製紙用タルク系ピッチコントロール剤

日本タルク株式会社 林 順之助

Talc as a Pitch Control Agent in the Paper Industry

Junnosuke Hayashi
NIPPON TALC CO., LTD.

In the paper industry, the pitch removal technology is important. There are some methods for the pitch removal. In this report, the method using talc is described which is applied generally in the world. Molecular structure, morphology and basic properties of talc are indicated. And it is shown how to manufacture talc powders from raw material. This report also contains production quantity of talc in the world, import quantity to Japan, estimated consumption of talc in the world and Japan, and consumption of talc in the paper industry.

Talc is consumed in large quantities as a filler and a pitch control agent in the paper industry. The data of contact angle between talc and several liquids are quoted in connection with the pitch control ability of talc. Not all of the talc powders may be effective for the pitch control agent. Properties of talc are dependent on the production place of raw material and the condition of grinding by mill. Anyway it is indicated that the pitch control ability depends on the specific surface area of the talc.

1. はじめに

製紙工程において、ピッチの除去は重要課題である。ピッチの除去方法として、無機系、有機系、酵素系などがある。無機系ではタルク使用が主であり、他にベントナイト系や合成マイカ系がある。また、硫酸バンドや他の製紙用添加剤を調整することにより、ピッチによるトラブルを少なくしている。

本報では無機系の代表であるタルクについて、どんなものか、原料産地や製造法、タルクの用途、使用量、なぜピッチコントロール剤として使用されるか、またタルクの種類とピッチ吸着能との関係などについて紹介する。

2. タルクの概要

タルクについての概要を表1に示す。タルクの構造・形態写真を図1および図2に示す。

SiO層とSiO層との間是一次結合がなく、弱い結合しかないので、劈開されやすく、板状形態となる。

3. タルクの物性

タルクの赤外吸収スペクトルを図3に、示差熱特性を図4に示す。タルクのX線回折図を図5に示す。以上は典型的なタルクについてのデータである。

現実のタルクは表2に示すように、種々の成分を含んでいる。製紙分野で使用される数種のタルクのX線回折図を図6~8に示す。図6がピッチコントロール用に使用されているタルクの例である。

表 1 タルクの概要

化学組成は、含水珪酸マグネシウム ($\text{Mg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ or $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) で表され、理論的組成値は、 SiO_2 63.5%, MgO 31.7%, Ig. Loss 4.8%, 真比重 2.7~2.8, モース硬度 1.0 である。天産品の通例として純粋なもの無く、酸化鉄やアルミナ等を多少含んでいる。原鉱石は淡紅色、白色、淡緑色、灰色などをしていいる。マグネサイト、ドロマイト、蛇紋岩、緑泥岩を母岩として、マグマの熱水変性作用によって生成した変性岩である。

原鉱石のもつ色調は、元々の色は白色であるが、成分中の Mg が Mn や Fe に置換されると着色することがある。

(主な特徴)

- ①極めて軟らかく潤滑性のある顔料・充填材である。
- ②電気絶縁性に優れる。
- ③化学的に安定している。即ち耐アルカリ性、耐酸性に優れている。

タルク、滑石 (含水珪酸マグネシウム)

図 1 純粋なタルク鉱物の分子構造

4. タルクの生産

タルクの製造工程の概略は図9の通りである。世界の主な滑石産出国と日本の年生産量を表3に示す。国産原料の品質はあまり良くない。

タルク原料輸入量を表4に示す。中国品とオーストラリア品が主である。

図 2 タルクの顕微鏡写真

図 3 FTIR spectra of TALC

図 4 タルクの示差熱特性

表 2 輸入及び国産タルクの組成 (例)

産 地	主 成 分	副 成 分
中国 遼寧省	1 タルク	マグネサイト, ドロマイト
	2 タルク, クロライト	マグネサイト, ドロマイト
山東省	タルク, クロライト	マグネサイト, ドロマイト
広西	タルク	クロライト, ドロマイト
豪州	タルク	クロライト, ドロマイト
米国	タルク	ドロマイト
日本	タルク	マグネサイト, クロライト ドロマイト

図 5 タルクのX線回折図 (1)

図 7 タルクのX線回折図 (3)

図 6 タルクのX線回折図 (2)

図 8 タルクのX線回折図 (4)

5. タルクの用途

世界におけるタルクの用途と、地域別・用途別使用量を表5に示す。日本における用途別使用量・比率の推定値を表6に示す。製紙用が主であり樹脂用や塗料用も多い。製紙分野においてタルクは、カオリンや炭

酸カルシウムに次いで、使用量が多い。
製紙分野におけるタルクの使用分野は内填剤、ピッチ吸着剤、コーティング剤に分類される(表7、表8)。アジアにおけるタルクのピッチ吸着剤への使用比率は低い、最近の日本における使用比率はもっと大きいと推定される。

6. 脱ピッチ剤としてのタルクの利用

6.1 タルクの特性

タルクの特性と紙の特性との関係を表9に示す。ピッチ吸着能に関係するのは、粒子の大きさ、比表面積、吸油量などである。ピッチ吸着剤は内填剤と同様に製紙工程で添加されるため、白色度、粒子の形、硬さ、化学的安定性なども重要となる。
次に、タルクがなぜピッチ吸着剤として適しているかについて示す。表10に示されるように、各種の物質のタルクに対する接触角は、水・グリセロール・アニリンなど表面張力の大きい物質を除いて、いずれも0である。接触角が0ということは濡れやすいこと、従って吸着しやすいことを示している。また、DIPの粘着性成分に関係あると思われる酢酸ビニルやSBRゴムについても、SP(Solubility Parameter)から見て、芳香族炭化水素に近く、接着剤や粘着剤に使用される酢酸ビニルやSBRゴムもタルクと親和性があること

図9 タルクの製造工程

表3 世界の主な滑石産出国と日本の年生産量(万トン)

	1988	1989	1990	1991	1992	1997
中国	163.0	205.0	220.0	230.0	265.0	250
米国	113.6	117.2	118.5	103.7	99.7	99
インド	41.8	41.4	39.0	40.0	42.5	37
ロシア	53.0	53.0	50.0	45.0	40.0	40
フィンランド	37.9	39.8	38.5	37.5	35.0	40
フランス	32.0	33.0	28.4	30.0	30.0	35
ブラジル	37.9	43.3	33.0	33.0	29.3	25
豪州	20.2	20.9	23.5	17.4	21.0	23
北朝鮮	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17
韓国	14.7	16.2	18.2	18.0	16.0	3
日本	5.0	5.6	6.2	6.6	5.9	5
その他	90.6	87.9	86.6	86.5	82.9	80
合計	626.7	680.3	678.9	664.7	684.3	654

北原；エネルギー・資源，15，(6) 67 (94)．

1997は推定

表 4 タルク原料輸入量

トン/年

	1993 年	1994 年	1995 年	1996 年	1997 年
中 国	508,917	517,857	642,562	469,988	466,306
オーストラリア	70,231	74,849	68,779	89,757	102,782
韓 国	0	0	0	70	0
北 朝 鮮	1,350	1,228	903	1,330	1,524
北 ア メ リ カ	8,242	7,185	8,398	7,167	9,112
そ の 他	37	674	261	409	206
合 計	588,777	601,793	720,901	568,721	579,930

大蔵省関税局統計

表 5 Estimated consumption of talc products by end-use, 1994 ('000 s tonnes)

Application	North America	South America	Western Europe	Eastern Europe	Africa & Oceania	Asia	Total
Paper	150	100	375	300	20	1,800	2,745
Plastics	65	30	150	50	15	280	590
Paint	150	50	140	50	5	150	545
Ceramics	265	470	75	60	10	475	1,355
Cosmetics	45	10	30	10	2	25	122
Agrochemicals	13	10	30	20	3	45	121
Roofing	60	55	80	65	6	85	351
Other	117	50	105	35	4	270	531
Total	865	775	985	590	85	3,130	6,410

Industrial Minerals, May 1997

表 6 タルクの用途別使用量（推定）
1997 年国内

用 途	概 数 トン/年	比 率 %
製 紙	384,000	60
樹 脂	128,000	20
塗 料	90,000	14
そ の 他	38,000	6
合 計	640,000	100

を示している（図 10）。

6.2 タルクの品質

タルクはピッチ吸着剤として適しているが、全てのタルクが同程度に効果があるのではない。タルクの種類により、効果が異なる。その要因を表 11 に示す。

タルクの産地により、成分・純度が異なり、ピッチ吸着能も異なる。また同じ原料であっても、粉碎の程度により平均粒子径が異なり、比表面積や吸油量が異なる。また製造条件により、平均粒子径が同じでも比表面積の異なるタルクが得られる。タルク表面をカチオン化することにより、吸着力を改善するとの報告もある。

表 7 製紙分野での消費量

	トン/年				
	1993 年	1994 年	1995 年	1996 年	1997 年
タ ル ク	358,134	353,051	383,656	390,778	384,070
炭酸カルシウム	444,316	451,906	484,574	521,243	504,040
カ オ リ ン	675,963	694,096	741,253	745,115	757,850

通産省統計

表 8 タルクの紙分野への応用

	トン/年		
	ヨーロッパ 1990	アジア 1989	アメリカ 1989
内填剤*	300,000	850,000	5,000
ビッチ吸着剤**	165,000	100,000	140,000
コーティング剤***	90,000	0	0

T. BAAK, G. J. GILL, PAPER OCH TRA, NO 8,449 (1991)

* 内填剤：白色度，磨耗度，平滑性，吸油性，印刷特性

** ビッチ吸着剤：比表面積，吸油性

*** コーティング剤：平滑性，粘度，水への分散

表 9 紙分野におけるタルク特性

1) 白さ	： 色
2) 粒子の大きさ	： ビッチ吸着能，磨耗度
3) 粒子の形	： 平滑性
4) 粒子の硬さ	： 磨耗度
5) 化学反応性	： 酸性紙，中性紙
6) 粒子の比表面積，吸油量	： ビッチ吸着能，印刷特性
7) 隠蔽力，屈折率	： S 値，不透明度
8) 比重	： 坪量

次にビッチ吸着能の評価方法を表 12 に示す。ビッチ数を顕微鏡で観察しカウントするヘマストメーター法，ビッチを溶剤で抽出して効果を比較する方法，ビッチの色や濁度を比較する吸光度法などがあるが，モデルサンプルについての実験方法としては吸光度法が適している。

産地の異なる各種タルクについて，同条件で実機粉碎したものからサンプリングして，人工ビッチに添加し十分に接触させた後，濾過した液について透過率を比較することにより（吸光度法）タルクのビッチ吸着

能を比較した。その結果を図 11 に示す。

図 11 のサンプルについて，タルクのレーザー一回折法による平均粒子径 D_{50} と BET 法による比表面積との関係を図 12 に示す。平均粒子径が小さいもの程，当然比表面積は大きい。この傾向は産地により二分されるようである。この差の原因は明らかではない。実用的には，このデータ以外に粉碎効率の差も重要である。

次に図 12 の比表面積値とビッチ吸着能との関係をプロットしたのが図 13 である。図 12 では二分されるようであるが，図 13 では一部のデータを除いて，ほぼ 1 本の曲線で近似されるようである。即ち，タルクのビッチ吸着能は主として比表面積により決まるようである。なお，本データでは比表面積の大きい領域でビッチ吸着能（透過率）が頭打ちになっているが，これは実験条件の設定が必ずしも適切でなかったことによる。

次に，同じ原料を用いて，製造条件を変更した場合のデータ比較を示す。製造条件 A, B, C で平均粒子径を変化させたものについて，平均粒子径 D_{50} と比表面積との関係を図 14 に示す。平均粒子径が同じでも，製造条件により比表面積の異なるタルクを得ることができ。図 14 に他社品についても，比較のためプロット

表 10 Contact angles on talc (25℃)

Liquid		Surface tensions dynes cm ⁻¹	Contact angle
	water	72.8	88°
	methanol	26.6	0
	ethanol	22.3	0
	propanol	—	0
	amyl alcohol	25.7	0
	glycerol	63.4	56
	formic acid	37.6	22
	acetic acid	27.6	0
	benzene	28.9	0
	toluene	28.5	0
	cyclohexane	25.5	0
	triethylamine	—	0
	aniline	44.1	40
pitch compo- nents	tall oils	32.5—35.8	0
	D-limonene	—	0
	D-pinene	—	0
	bornyl acetate	—	0
	mercury	484	146

W. SCHÖBER, PULP&PAPER, MAY, 117 (1991)

表 11 タルクのピッチ吸着能についての要因

1. 産地、純度
2. 比表面積・吸油量
 - 平均粒子径
 - 細孔分布
 - 製造条件
3. 表面処理

表 12 ピッチ吸着能の評価方法

1. ヘマストメーター法
 - ピッチ数を顕微鏡で観察しカウント
2. 吸光度法
 - 着色ピッチについて、色の濃さで比較
3. 溶剤抽出法
 - 吸着ピッチを溶剤で抽出して重量比較
4. 紙面の汚点をカウント
5. その他

図 10 溶剤とゴム高分子の SP の関係

図 11 タルクの産地とピッチ吸着能

図 13 比表面積とピッチ吸着能
(吸光度法) 図 12 平均粒子径と比表面積
(タルク原料産地比較) 図 14 平均粒子径と比表面積
(製造条件による相違)

した。

図 14 のサンプルについて、比表面積と吸光度法によるピッチ吸着能比との関係を図 15 にプロットした。先の図 13 と同様にピッチ吸着能は主としてタルクの比表面積により決まるようである。

以上のようにタルクのピッチ吸着能は、タルクの原料産地や製造条件の違いによる平均粒子径や、特に比表面積により、決まるようである。弊社は、これらの要因および製造条件とコストならびにユーザーニーズを考慮しつつ、ピッチコントロール用タルクの改善・開発を進めている。

図 15 比表面積とピッチ吸着能比
(吸光度法)

図 16 新聞系 DIP でのピッチ吸着

図 17 SBR ラテックス系

なお、製造工程におけるピッチトラブルは KP 系よりも、DIP 系において問題になっている。即ち古紙を使用する場合、粘着テープからの粘着物や、本の背貼りからのホットメルト接着剤（温度の高い工程で容易に軟化する）などが製紙工程中で粘着性物質としてトラブルの元になっている。このような粘着物の大きいものは、通常機械的にスクリーンなどで分離されている。

一方、これらの粘着物質が微細な状態で分散しておれば、従来のパルプ液中のピッチと同様に、ピッチ吸着剤により除去できることが期待される。先ず新聞系 DIP について、比表面積の異なるタルクによるピッチ除去率をヘマストメーター法で調べた結果を図 16 に示す。先と同様にタルクの比表面積が大きい程、除去率が高いことを示している。

次に粘着性物質のモデルとして、SBR ゴムラテックスと酢酸ビニルエマルジョンについて、タルクによる吸着・除去テストを行った。タルクにより、ラテックスやエマルジョンの濁度が小さくなる。即ち透過率が

図 18 酢酸ビニルエマルジョン系

大きくなる。この結果を図 17, 18 に示す。

SBR ラテックスや酢酸ビニルエマルジョンにおいても、ポリマーの微細な粒子（ピッチ）がタルクにより吸着・除去されることがわかる。また、この場合もタルクの比表面積に依存している。

以上、タルクによるピッチ吸着効果について説明してきたが、参考にしていただきたい。

製紙用タルク系ピッチコントロール剤

日本タルク株式会社 林 順之助

製紙工程において、ピッチの除去は重要課題である。ピッチの除去方法として各種の方法があるが、本報では広く一般的に利用されているタルクによるピッチ除去について記述する。

先ずタルクとはどんなものか。分子構造、形態、基本特性および一般特性などを示した。原料の滑石から粉体タルクの製造法の概略も示した。世界における原料滑石の産出量、日本への輸入量、世界および日本における用途別使用量を示した。製紙工業においてタルクは内填剤として、またピッチコントロール剤他として多量に使用されている。

ピッチコントロール性能に関連し、タルクと各種物質との接触角データを引用した。なお、全てのタルクがピッチコントロール剤として有効とは限らない。タルク原料の産地との関係、また製造条件によって異なることを示した。いずれにせよピッチ吸着能はタルクの比表面積に依存していることを示した。

(本文 31 ページ)

有機系ピッチコントロール剤『MRT シリーズ』

株式会社日新化学研究所 中島 克明

ピッチを構成する成分は、工程全般にわたって存在しており、最初は無害な状態にあったものが、ある種の条件下で結合し集塊化することによりピッチトラブルを引き起こす。

ピッチコントロール剤は、ピッチ粒子の表面に作用する界面化学的アプローチであり、各種の界面活性剤が用いられている。製紙工業に於いても、多くの各種界面活性剤が使用されているため、電荷による挙動を良く理解し、適切に処理することが、ピッチ問題を解くカギとなる。

有機系ピッチコントロール剤は、分散、溶解タイプから吸着タイプの考え方にかわりつつあり、添加方法についても内添から外添にかわってきている。しかし、古紙の再利用、白水のクローズド化に伴いピッチの粘着性を低下させた状態で紙に抄き込むことが最も重要なことと考え MRT シリーズを開発した。MRT シリーズの最大の特徴は、ステアリン酸亜鉛を特殊カチオン界面活性剤で、微粒子の状態に分散したエマルジョンである。MRT シリーズの使用により、ピッチ粘着性軽減効果、異物隠蔽性効果等、様々な効果をもたらす。

(本文 40 ページ)

酵素による紙パルプ製造工程のピッチコントロール

ノボ ノルディスク バイオインダストリー株式会社 応用技術部 下戸 秀聡

日本製紙株式会社(当時 十条製紙株式会社)が、リパーゼによるピッチコントロールについて発表してから今年で 10 年になる。この間日本製紙㈱を始め、各社の工場でリパーゼによるピッチコントロールが導入されている。

本講演では、リパーゼ(商品名、レジナーゼ A 2 X)を使用した GP (Groundwood Pulp) 及び TMP (Thermo Mechanical Pulp) 製造ラインで、ピッチコントロールの工場実験を行った例を紹介した。従来からリパーゼが使用されている GP 製造工程だけではなく、TMP 製造工程での効果が確認されたこ