新規湿潤紙力剤アラフィックス 255 について*

荒川化学工業株式会社 研究所 製紙薬品部 鍋 田 喜 守

Introduction of New Wet Strengthening Agent Arafix 255

Yoshimori Nabeta

Research & Development Center, Arakawa Chemical Industries, Ltd.

In recent years, the concerns toward environmental protection and public health have been enhanced. We, Arakawa Chemical Industries, Ltd., a manufacturer of paper chemicals, have been contributing to the paper industries by developing safer chemical products.

In this presentation, a newly developed wet-strength agent "Arafix 255 (AF-255)" is introduced. Wet-strength agents typically employ the thermal set mechanism to obtain the water-resistance and are classified into the following three categories: polyamide-polyamine-epichlorohydrin resins, melamine-formaldehyde resins, and urea-formaldehyde resins.

Throughout the categories, the polyamide-polyamine-epichlorohydrin type wet-strength agent (PAE) is mainly used in Japan because of its three excellent characteristics: 1) excellent wet-strength effect, 2) wide applicable pH range, and 3) formaldehyde free.

However, it is known that the PAE has mutagenicity due to by-products from epichlorohydrin. After the intensive investigation, we developed the new PAE wet-strength agent, which drastically reduced the amount of mutagen while keeping excellent wet-strength effect.

"AF-255", our new wet-strength agent, indicate negative mutagenicity in the Ames test. "AF-255" is now used for the paper products that require higher safety standards (e.g. food packaging, sanitary paper products), and is gaining good reputation due to negative mutagenicity and unchanged high performance.

分類: W₀ 紙力増強剤, S₁ 紙の性質一般, S₂ 板紙の性質一般

1. はじめに

近年、環境問題、安全性を改善していく気運が高まり、製紙業界も自主的にこの問題に取り組んでいる。これまでの主な対応を順を追って以下にまとめる。

①1990年には工場排水中のダイオキシン量を規制

すべく AOX (吸着性有機ハロゲン化合物) 量の自主規制開始

②1995年 PL 法の施行により、警告表示や安全面への対応強化

③1996年大気汚染防止法の改正により、自主管理計画の策定

④1997年 PRTR 制度を自主的に導入

⑤1999年 PRTR の法案成立

*平成 11 年度年次大会講演 (講演 No. B 18)

今後も更に、環境問題、安全性を重視していく方向にあり、法規制も進んでいくことが予想される。

今回紹介する新規湿潤紙力剤アラフィックス 255 は、製紙用薬品メーカーである当社が薬品の安全性に対して積極的に取り組んできた結果、完成したポリアミドポリアミン・エピクロロヒドリン系湿潤紙力剤である。従来のポリアミドポリアミン・エピクロロヒドリン系湿潤紙力剤の安全面での問題点と、アラフィックス 255 開発までの当社の安全性改善に対する取り組みを以下にまとめる。

1.1 問題点

従来のポリアミドポリアミン・エピクロロヒドリン系湿潤紙力剤は、エピクロロヒドリン由来の副生成物を製品中に数%含んでいる。この副生成物は低分子量有機塩素化合物であり、一般に、低分子量有機塩素化合物には毒性が高いものが多い。このため、製品としても変異原性が Ames テストにて陽性になることが確認されている。

1.2 対策方針

上記問題点を解決すべく、製品中の副生成物を削減し、且つ従来品の紙力効果を維持することを目標に開発検討する。

上記対策に取り組んできた結果、従来型湿潤紙力剤に比べて安全性を大幅に改良した湿潤紙力剤アラフィックス 255 を開発した。アラフィックス 255 について、詳しく説明していく。

2. 新規湿潤紙力剤アラフィックス 255 (=AF-255) について

2.1 湿潤紙力剤について

紙は、パルプ繊維の絡み合いにより形成されており、乾燥した状態では、このパルプ繊維の絡み合いにより強度を発現する。しかし、水にぬれた場合、パルプ繊維の絡み合いがほぐれ、紙としての強度が得られなくなる。

湿潤紙力剤は、紙が水に濡れてもある程度の強度を保つことを目的に、ティッシュペーパー、ペーパータ

オル、耐水ライナー、耐水中芯などに使用されている。

一般的に使用されている湿潤紙力剤は、樹脂の熱硬化性を利用したものである。湿潤紙力剤を添加して抄紙した紙を熱乾燥することで、パルプ繊維に吸着した湿潤紙力剤が熱硬化する。一度熱硬化した湿潤紙力剤は水に溶けないため、紙が水に濡れてもパルプ繊維の絡み合いがほぐれ難くなり、湿潤紙力効果を発現する。

このように、樹脂の熱硬化性を利用して湿潤紙力を発現するタイプの湿潤紙力剤は、表 1 に示す 3 種類のものが一般的である。

現在、国内で使用されている湿潤紙力剤の主流はポリアミドポリアミン・エピクロロヒドリン系（以後、ポリアミド系と略す）湿潤紙力剤である。その理由を以下にまとめる。

- I) 使用 pH 域が広い
- II) 紙力効果が大きく、添加量を少なくできる
- III) 製紙業界が大気汚染防止法による自主管理対象物質に指定しているホルムアルデヒドを使用していない

2.2 ポリアミド系湿潤紙力剤について

一般的に、ポリアミド系湿潤紙力剤の反応スキームは図 1 のように考えられている。

まず、ポリアミドポリアミン樹脂 (=PAA 樹脂) を合成し、エピクロロヒドリン (=ECH) を付加反応させる。付加反応させた後、ある程度架橋反応させる。このように架橋反応させることで、紙への吸着性及び紙力効果がアップする。

また、架橋反応によりアミノ基が 4 級化するため、アルカリ性でもカチオン性を示し、酸性からアルカリ性までパルプへの吸着が可能となる。

現在当社が上市している従来型ポリアミド系湿潤紙力剤を表 2 に紹介する。紙力効果は全て同程度であり、それぞれの特長を以下にまとめる。

AF-100：低濃度で安定性が良好

AF-251：製品安定性を改良した高濃度品

2.3 AF-255 の開発経緯

従来型ポリアミド系湿潤紙力剤の製品中には、残存

表 1 各種湿潤紙力剤について

種類	ポリアミドポリアミン・ エピクロロヒドリン	メラミン・ホルム アルデヒド	尿素・ホルム アルデヒド
抄紙 pH 域	酸性～アルカリ性	酸性	酸性
湿潤紙力効果	大	小	小
一般的添加量	0.1～0.5%	1～2%	1～2%

図 1 ポリアミド系湿潤紙力剤の反応スキーム

表 2 当社の従来型ポリアミド系湿潤紙力剤
アラフィックスシリーズ (=AF-シリーズ)

製品名	不揮発分 (%)	粘度 (mPa·s)	pH (原液)	イオン性
AF-100	10.5~11.5	20~40	3.5~4.5	カチオン
AF-251	25.0~26.0	100~300	2.5~4.0	

ECH 及び ECH 由来の副生成物として図 2 に示す 3-クロロ-1,2-プロパンジオール (=モノクロロヒドリン (以後 MCH と略す)) と 1,3-ジクロロ-2-プロパノール (=ジクロロヒドリン (以後 DCH と略す)) が存在し、これらを合計すると数%にも及ぶ。これらの低分子量有機塩素化合物は有害物質であり、環境上好ましくない。

ECH は変異原性物質であり、MCH、DCH も変異原性が疑われており、従来型ポリアミド系湿潤紙力剤は製品としても変異原性は Ames テストにて陽性である。安全性を考慮すると、変異原性が陽性というのは好ましくない。このため、目標を下記のように設定し、開発検討に着手した。アラフィックス 255 開発にあたっての課題は以下の通りである。

- 1) 製品中の副生成物を削減
 - 2) 変異原性を Ames にて陰性にする
 - 3) 従来品の紙力効果を確保
- 上記課題に取り組んできた結果、すべてを満足でき

図 2 副生成物の化学式

る AF-255 の製造処方を確立した。

2.4 AF-255 の製造方法について

従来の製造方法では PAA 樹脂への ECH の付加反応性が低く、副生成物を削減すべく ECH の使用量を減らしていくと湿潤紙力効果も低下し、また安定性も悪くなるという問題があった。

この問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、副反応の進行を抑制して ECH の PAA 樹脂への付加反応性を高めることができる新処方を確立した。

今回開発した AF-255 は、新しい反応工程及び設備にて、従来品と同じ紙力効果を有しながら且つ副生成

図 3 各製品の副生成物量

表 3 各製品の物性比較

製品名	外観	不揮発分 (%)	粘度 (mPa・s, 25℃)	pH (原液)	イオン性	変異原性 (Ames テスト)
AF-255	褐色透明液	25.0～26.0	100～300	2.5～4.0	カチオン	陰性
AF-251	褐色透明液	25.0～26.0	100～300	2.5～4.0	カチオン	陰性

物を大幅に削減することができ、その結果として変異原性も Ames テストにて陰性とすることができた。

2.5 AF-255 の物性について

コストダウンを図るため、製品濃度は 25% の高濃度品に設定している。以下に従来使用されている当社従来型ポリアミド系湿潤紙力剤 AF-251 と比較して示す (図 3, 表 3)。

以上のように、AF-255 の物性は、従来使用実績のある AF-251 と変わらず、製品中の副生成物量のみ大幅に削減し、変異原性は Ames テストにて陰性の結果を得ている。

2.6 AF-255 の紙力効果について

湿潤紙力剤はその独特の効果から、多種多様な紙に使用されている。その使用法は、ティッシュペーパー、ペーパータオル等の衛生紙関係と耐水ライナー、耐水中芯等の板紙関係の 2 通りに別けることができる。

それぞれの使用方法において、当社従来品の AF-251 と紙力効果を比較した結果、以下のように、衛生紙、板紙両評価とも、AF-255 は AF-251 と同等の紙力効果が得られた。

2.6.1 衛生紙向け評価 (図 4, 図 5, 表 4)

パルプ: L-BKP シートを離解、叩解して使用 (濾水: 603 ml)

抄紙水温: 25℃

抄紙 pH: 7.5

設定坪量: 20 g/m²

プレス: 0.05 MPa (ロールプレス)

乾燥: 110℃ × 2 分 (回転ドライヤー)

紙試験方法: JIS S-3104 に準じて測定

2.6.2 板紙向け評価 (図 6, 図 7, 表 5)

パルプ: 段ボール原紙を離解、叩解して使用 (濾水: 404 ml)

抄紙水温: 50℃

抄紙 pH: 5.2

Alum 添加率: 2.0%

アニオン紙力剤ポリストロン 117 (=PS-117) と湿潤紙力剤の併用処方

薬品添加順: Alum-(30 秒)→PS 117-(30 秒)→湿潤紙力剤

設定坪量: 200 g/m²

図 4 添加率と紙力効果の関係（衛生紙）

図 5 添加率と WET 強度残存率の関係（衛生紙）

表 4 衛生紙向け評価結果

* 平均坪量：20.8 g/m²，平均緊度：0.42 g/cm³，キュア条件：105℃×20 分

サンプル	0.2% 添加			0.4% 添加		
	裂断長 (km)		WET 強度 残存率 (%)	裂断長 (km)		WET 強度 残存率 (%)
	DRY	WET		DRY	WET	
ブランク	3.60	0.11	3.1	3.60	0.11	3.1
AF-255	4.34	1.02	23.5	4.64	1.36	29.3
AF-251	4.39	1.04	23.7	4.65	1.33	28.6

* WET 強度残存率 (%)：裂断長の WET/DRY 比×100

プレス：0.39 MPa×2 分を 2 回（自動プレス）

乾燥：105℃×4 分（回転ドライヤー）

紙試験方法：JIS P-8113 に準じて測定

2.7 AF-255 の採用実績について

従来より、使用されている湿潤紙力剤に対して安全性を大幅に改善した AF-255 への関心が高く、これまでに以下のような安全性が重要視される抄き物から順次採用されており、性能的にもこれまで使用していた従来品と変わらない評価を得ている。

- ・食品包装紙
- ・コーヒーフィルター
- ・ティッシュペーパー

・ペーパータオル

・ペーパーポット用紙

・紙バック原紙

2.8 ま と め

これまで述べてきた、新規湿潤紙力剤 AF-255 の特長を以下にまとめる。

- ・従来型ポリアミド系湿潤紙力剤対比、製品中の副生成物量を大幅に削減
- ・変異原性は Ames テストにて陰性
- ・従来型ポリアミド系湿潤紙力剤と同等の紙力効果
- ・酸性からアルカリ性のあらゆる抄紙 pH に使用可能

図 6 紙力剤添加率と紙力効果の関係 (板紙)

図 7 添加率と WET 強度残存率の関係 (板紙)

表 5 板紙向け評価結果

* 平均坪量：206.3 g/m²，平均緊度：0.60 g/cm³，キュア条件：105℃×10 分

処 方	サンプル	紙力剤添加率 (%)	裂断長 (km)		WET 強度 残存率(%)	比破裂強度 (kPa/g・m ²)	比圧縮強度 (N・m ² /g)
			DRY	WET			
ブランク	ブランク	—	4.00	0.41	10.3	2.74	181
PS-117/湿潤紙力剤 =0.4%/0.2%	AF-255	0.6	4.82	1.15	23.9	3.73	228
	AF-251	0.6	4.86	1.17	24.1	3.79	226
PS-117/湿潤紙力剤 =0.8%/0.4%	AF-255	1.2	5.72	1.74	30.4	4.03	244
	AF-251	1.2	5.79	1.77	30.6	4.07	239

* WET 強度残存率(%)：裂断長の WET/DRY 比×100

3. おわりに

製紙業界においても、安全性、環境保護への追求が今後更に高まっていくのは確実である。
今回紹介させて頂いた AF-255 はその一助となると

確信している。また、AF-255 は強カチオン性のポリマー水溶液であり、その特性を活かした新規用途についても開拓していきたいと考えている。今後とも、ご指導、ご鞭撻頂きますよう、よろしくお願い申し上げます。

Hi-Heat 洗浄ゾーンを蒸解ゾーンとして活用，操業することができるようになった。この結果，釜内洗浄の向上により，系内固形分の 5% の低下，酸素脱リグニンの向上（5 ポイント），漂白性の向上による漂白薬品の節減（30% 減），パルプ粘度，品質の向上等多くの効果が確認された。

（本文 39 ページ）

延長酸素脱リグニンプロセス—OxyTrac™ Process

Valmet Fibertech AB モニカ ボクストレーム
バルメット株式会社 小林 達

バルメット社は，環境に対する要求を満たす方法として，酸素脱リグニンプロセスを更に延長し，Δカッパが針葉樹で 70-75% で操業ができる OxyTrac プロセスを開発した。実機はすでに 10 プラント稼働されておりその効果・選択性について実機データを紹介する。

OxyTrac プロセスで得られる主なメリットは次のようなものである。

1. Δカッパは，針葉樹で 70-75% 得られる。
2. パルプ強度は，従来式酸脱後カッパ 14 と同等な強度をカッパ 9 で得ている。
3. OxyTrac 方式独特な反応として，循環 COD（酸化 COD）の量が多いほど反応の選択性が良いことが判った。現在その反応について究明が進められているが，OxyTrac 反応中に生成される過酸化水素の反応をキレート剤として助ける役目をしていると考えられる。
4. OxyTrac で処理されたパルプの漂白性・叩解性が向上している。

実機においては，針葉樹パルプのブローカッパを従来 23-24 であったものを 30 に上げ，11-12 であった酸脱後カッパを OxyTrac で 10 に処理して操業されている。これによりパルプ歩留の向上，漂白薬品消費量を低減が得られている。

（本文 50 ページ）

新規湿潤紙力剤アラフィックス 255 について

荒川化学工業株式会社 研究所 製紙薬品部 鍋田 喜守

近年，環境を保全し，安全性を改善していく気運が高まってきている。製紙用薬品メーカーである当社においても，より安全な薬品を開発すべく積極的に取り組んでいる。今回はその一環として開発した，新規湿潤紙力剤アラフィックス 255（=AF-255）を紹介する。

湿潤紙力剤は，一般的には樹脂が熱硬化して耐水化する機構を利用したものであり，主にポリアミドポリアミン・エピクロロヒドリン系，メラミン・ホルマリン系，尿素・ホルマリン系の 3 種類がある。

ポリアミドポリアミン・エピクロロヒドリン系湿潤紙力剤（=PAE）は，他の 2 つのタイプと比較して，次の 3 つの特徴があり，現在国内で使用されている湿潤紙力剤の主流になっている。①湿潤紙力効果が高い，②使用可能な抄紙 pH 域が広い，③ホルマリンを含有していない。

従来の PAE は，製品中に原料であるエピクロロヒドリン由来の副生成物を多量に含んでいるため，変異原性が陽性である。従来品の紙力効果を維持しつつ製品中の副生成物を大幅に削減する方法を検討した結果，Ames テストにて変異原性陰性の AF-255 を開発した。AF-255 は，安全性が重視される紙（食品包装紙，衛生用紙等）にて順次採用して頂いており，実機においても従来品と変わらない評価を得ている。

（本文 59 ページ）