脱墨条件における有色染料の脱色性*

日本化薬株式会社 色材研究所 菅 谷 邦 夫

Decolouration of Dye in Deinking Treatment

Kunio Sugaya

Nippon Kayaku Co., Ltd. Color Chemicals Research Laboratory

Recently environmental problems have been noticed globally. In paper industries recycling of used paper becomes more important year after year for the protection of environment. Consequently the number of deinking facilities keeps increasing. Fluorescent whitening agents (for white paper) or paper dyes (for coloured paper) are widely used for paper. These dyes or agents sometimes influence in recycling. As of now recycled paper mainly comes from newspaper including advertising paper and magazines.

Although colored wood-free paper which is tinted with paper dye are not so often recycled now, decolouration of paper dyes will be important. We previously studied decolouration by oxidizing or reducing method. This paper reports on decolouration of anionic direct dyes under deinking treatment conditions.

分類：G₃ 脱インキ，W₈ 染料・顔料

1. はじめに

染色の歴史は紀元前数千年にさかのぼり、当時の染料は草木などの天然色素であったが1856年に初めて合成染料が開発され、以後約150年経過した今日までに多くの染料が開発されてきた。染料の開発は被色物へ効率良く、無駄なく染色させることと染色した染料が化学的、物理的な過酷な条件にも充分耐え得る高堅牢性を持つ事、そして色相が鮮やかである事などを目標として進められてきている。

近年、世界的に環境問題がクローズアップされ、その意識が高まる中で製紙業界に於いても自然保護や地球温暖化改善を推進する上で、紙のリサイクルへの気

運はますます高まっているのが現状であり、脱墨設備も多くの製紙メーカーに設置されている。

紙の製品には増白を目的にした蛍光染料やカラフルさを目的にした有色染料等が広範囲に使用されているが高堅牢性をポイントに開発されてきた染料をリサイクルという観点から脱色→再生を如何にして可能にするかというテーマの中から今回は一般的な脱墨処理条

C.I. Direct Yellow 86

図1 アニオン性直接染料基本構造

*平成12年度年次大会講演（講演No. C 5）

Methyl Violet

图 2 盐基性染料基本构造

表 1 薬品配合

	処方-1	処方-2	処方-3	処方-4
脱 墨 剤：	0.3%	0.6%	0.3 %	0.6%
過酸化水素：	0.0%	0.0%	0.05%	2.0%
苛性ソーダ：	1.0%	1.0%	1.0 %	1.0%
珪酸ソーダ：	1.0%	1.0%	1.0 %	1.0%

表 2 Yellow-1 の結果

処 方	温 度	時 間	脱色率 (%)	
			酸性紙	無サイズ紙
未処理			基 準	基 準
処方-1	40℃	20 分	60	53
		10 分	60	63
	60℃	20 分	65	63
		10 分	60	72
		20 分	69	72
処方-2	40℃	20 分	59	50
		10 分	60	62
	60℃	20 分	65	63
		10 分	60	72
		20 分	64	71
処方-3	40℃	20 分	54	55
		10 分	65	64
	60℃	20 分	70	65
		10 分	76	76
		20 分	78	74
処方-4	40℃	20 分	43	55
		10 分	63	63
	60℃	20 分	70	65
		10 分	75	76
		20 分	78	78

図 3 添加時間

表 3 Yellow-2 の結果

処 方	温 度	時 間	脱色率（％）	
			酸性紙	無サイズ紙
未処理			基 準	基 準
処方-3	40℃	20 分	2	15
		10 分	9	16
	60℃	20 分	4	10
		10 分	17	20
	80℃	20 分	11	17
		10 分		
処方-4	40℃	20 分	2	17
		10 分	5	13
	60℃	20 分	14	14
		10 分	16	17
	80℃	20 分	16	17
		10 分		

件において直接性アニオン染料がどの程度脱色するかについて検討した。

2. アニオン性直接染料の構造

基本的な構造は図1に示したように、直線状であることが特徴でしかも他種属の染料に較べ比較的大きな分子量を持っている。比較参考までに紙着色用として今でも使用されている塩基性染料の代表的な構造を図2に示す。

3. 検 討 条 件

3.1 試験の手順

1) 酸性紙，無サイズ紙を必要枚数染色。その中の1枚は乾燥まで行い脱色率測定基準用の未処理紙とす

る。
2) その他の染色紙は乾燥せず湿润状態で薬品処理を行う。
3) 薬品処理した染色紙は抄紙→乾燥後未処理紙を含め測色機による濃度測定にて脱色率を算定する。

3.2 染色紙作成

3.2.1 供試染料，及び染色濃度

- ・ KAYAKU Yellow-1 1.0%
- ・ KAYAKU Red-1 2.5%
- ・ KAYAKU Blue-1 1.5%

3.2.2 染色条件

- ・ パ ル プ：LBKP（フリーネス 300 ml）
- ・ 坪 量：100 g/m²
- ・ パルプ濃度：3 %

表 4 Red-1 の結果

処 方	温 度	時 間	脱色率 (%)	
			酸性紙	無サイズ紙
未処理			基 準	基 準
処方-1	40℃	20 分	68	35
	60℃	10 分	64	59
		20 分	69	59
	80℃	10 分	73	69
		20 分	79	70
処方-2	40℃	20 分	68	35
	60℃	10 分	67	55
		20 分	73	52
	80℃	10 分	73	63
		20 分	79	71
処方-3	40℃	20 分	67	45
	60℃	10 分	76	56
		20 分	81	60
	80℃	10 分	85	76
		20 分	87	74
処方-4	40℃	20 分	69	45
	60℃	10 分	75	55
		20 分	81	58
	80℃	10 分	86	75
		20 分	88	75

- ・サイズ剤：1%（ロジン 対乾燥パルプ重量）
…酸性紙のみ添加
- ・硫酸バンド：3%（対乾燥パルプ重量）…酸性紙のみ添加
- ・時 間：図3参照。

3.3 脱墨条件

3.3.1 使用薬品

- ・脱 墨 剤：0.3%, 0.6%…リプトールS450-ライオン㈱
- ・過酸化水素：0.0%, 0.05%, 2.0%
- ・苛性ソーダ：1.0%
- ・珪酸ソーダ：1.0%
- ・pH : 10.5~11.0

3.3.2 薬品配合

薬品配合を表1に示す。処方-1,2：染料を分解・脱色させる作用を持つ過酸化水素を除き脱墨剤の添加量を変えその染料脱色性を観る。処方-3,4：脱墨処理における一般的な薬品添加量において脱墨剤、及び過酸化水素のそれぞれ最小、最大添加における脱色性を観る。

3.3.3 処理温度及び時間

処理温度は40℃,60℃,80℃, 処理時間は10分,20分（但し40℃は20分のみ）である。

3.3.4 脱色率算出

- 1) 未処理紙を100とした時の処理紙の濃度を測色機にて測定

表 5 Blue-1 の結果

処 方	温 度	時 間	脱色率 (%)	
			酸性紙	無サイズ紙
未処理			基 準	基 準
処方-1	40℃	20 分	22	12
		10 分	20	15
	60℃	20 分	25	13
		10 分	28	18
	80℃	20 分	40	26
		10 分		
処方-2	40℃	20 分	22	13
		10 分	27	16
	60℃	20 分	25	12
		10 分	25	19
	80℃	20 分	37	30
		10 分		
処方-3	40℃	20 分	27	20
		10 分	38	20
	60℃	20 分	47	23
		10 分	68	33
	80℃	20 分	65	33
		10 分		
処方-4	40℃	20 分	27	21
		10 分	39	22
	60℃	20 分	50	20
		10 分	83	36
	80℃	20 分	88	40
		10 分		

2) 脱色率 = 未処理紙の濃度 (100%) - 処理紙の濃度 (X%)

3) 測色機は Macbeth COLOR-EYE 3000

4. 検 討 結 果

4.1 Yellow-1 (染色濃度：1.0%)

Yellow-1 による結果を表 2 に示す。

酸性紙、無サイズ紙の何れも 40℃ にて 50%～60% の脱色率を示し 80℃ まで温度を上げると脱色率は更に 20～30 ポイント上がる。脱墨剤、過酸化水素の添加量の関係はあまり出ていない。

予備的な試験として供試した同種属の Yellow 染料の中には表 3 の如く過酸化水素併用でも脱色率が非常

に低い染料もあり参考までに記載した (Yellow-2 の染色濃度：2.5%)。

4.2 Red-1 (染色濃度：2.5%)

Red-1 の結果を表 4 に示す。条件依存性が比較的大きく、特に酸性紙において温度と過酸化水素の両方の影響を受けており、処方-4 の 80℃, 20 分では約 90% の脱色率を示している。

4.3 Blue-1 (染色濃度：1.5%)

Blue-1 の結果を表 5 に示す。条件依存性が比較的大きく、特に酸性紙における過酸化水素の添加量に大きな影響を受けおり、処方-4 の 80℃, 20 分では約 90% の脱色率を示している。

Yellow-1 や Red-1 に比べ無サイズ紙より酸性紙で

表 6 Blue-2 の結果

処 方	温 度	時 間	脱色率 (%)	
			酸性紙	無サイズ紙
未処理			基 準	基 準
処方-3	40℃	20 分	55	27
	60℃	10 分	86	36
		20 分	86	38
	80℃	10 分	90	62
		20 分	92	59
処方-4	40℃	20 分	55	26
	60℃	10 分	89	38
		20 分	87	35
	80℃	10 分	85	71
		20 分	92	83

の脱色率が高くなっているがこれは染料のパルプへの親和性が若干低い事に起因しているものと思われる未染色染料が硫酸バンドによって顔料化されてパルプに染色せずそのままパルプに抄き込まれ、一見濃度感を得られるものの、脱墨処理によってその顔料化されたものが取り除かれるためと推測される。

予備的な試験として供試した同種属の Blue 染料の中には表 6 の如く酸性紙ではほぼ完全に脱色可能な染料もあり参考までに記載した (Blue-2 の染色濃度: 2.0%)。

5. ま と め

(1) 同じ種属、また同じ色相でも染料によってかなり大きな品質差がある。

(2) 脱色の要因としては温度が最も影響を受ける。

(3) 酸性紙と中性紙では酸性紙の方が脱色はし易い。

6. む す び

今回の試験条件は対象とした銘柄数、脱墨処理の薬品添加量、温度や時間ごく限られた範囲でのものであり実用性という点では内容的にまだまだ不十分である。

従来、染料メーカーにおける新製品開発はより高い染色性とより高い堅牢性を目指して行われてきており、染色したものをいかにして再加工が可能な形にするかは極めて難しい課題ではあるが、環境改善やリサイクルの推進という観点から、染料メーカーとして“染色と脱色”を一体として考えることは今後避けては通れない重要なテーマであると考え検討を深めていきたい。

省エネ機器の採用による DIP 設備と最近の省エネ事例

中越パルプ工業株式会社 能町工場施設部電気計装課 芳野 知樹

当工場ではインバータ化を積極的に進めて実績をあげてきましたが、平成 10 年 7 月より塗工設備（実負荷 3,600 kW）、平成 11 年 10 月より DIP 設備（実負荷 2,000 kW）が相次いで稼動しました。これにより当工場の使用電力量が月当たり 35,300 MWh から 37,600 MWh、月間最大電力が 57,000 kW から 61,500 kW に増加しました。また品質向上や環境関係設備で逆に増エネになる可能性もあるので、新設備設置段階より回転数制御可能機器の検討・調査をし、さらに省エネ型高効率のモーター及び機器を導入する事を提案してきました。今回は、その計画と効果の確認と既設設備の省エネ実績をテーマに選定しました。

（本文 89 ページ）

脱墨条件における有色染料の脱色性

日本化薬株式会社 色材研究所 菅谷 邦夫

近年、環境問題が世界的にも大きくクローズアップされている中で、製紙業界に於いても自然保護を推進する上で、古紙のリサイクルへの気運は年々高まっており脱墨処理設備の建設も積極的に行われている。

紙製品には増白用の蛍光染料や色上質紙の着色用に有色染料が広範囲で使用されており、リサイクルする上で、これらの染料が少なからず影響を与えていることは事実である。

現状、リサイクル古紙として対象となる原料古紙は新聞紙、雑誌等が主体であり有色染料が関わる色上質紙等の分野は比較的少ないと思われるが、有色染料の脱色性についても一つのテーマであると考えられる。

過去にも酸化法、還元法での検討はされているが、今回、脱墨処理条件におけるアニオン性直接染料の脱色性について検討してみた。

（本文 96 ページ）

超音波顕微鏡を用いたパルプ繊維壁の弾性係数測定

東京大学大学院 農学生命研究科生物材料科学専攻製紙科学研究室 カンタヤーヌウオン ソムワン、
江前敏晴、尾鍋史彦

走査型超音波顕微鏡（SAM）を用いてパルプ繊維壁の弾性係数を測定した。超音波材料シグニチャ（AMS）と呼ばれる、材料に特有の超音波の干渉図からこの計算が可能となる。熱処理した繊維及び未処理の繊維の横断面を調製し、この断面の表面を走るレイリー波の速度を測定すると、それぞれ $3,520 \pm 170$ m/s 及び $3,240 \pm 180$ m/s であった。これは、レイリー波の速度が速いほど弾性係数（ C_u ）が大きくなることから考えて、熱処理した繊維の繊維壁は未処理の繊維に比べて堅くなったことを意味する。さらに、繊維は放射方向に等方体と考えられる S_2 層が主成分であると考え、レイリー波の速度は、剪断波の速度の 0.93 倍に相当し、セルロースの真密度が 1.5 g/cm³ であるという条件を適用することができる。すると、熱処理した繊維及び未処理の繊維の繊維壁弾性係数（ C_u ）は、それぞれ 22 ± 2 GPa 及び 18 ± 2 GPa であることがわかった。これは熱処理によって弾性率が增加することを意味するが、未