新規澱粉グラフト紙力剤について*

星光化学工業株式会社 研究開発本部開発1部 馬場 勇 治

New Paper Strength Agent from Grafted Starch

Yuji Baba

Research & Development Division, Seiko Chemical Industries Co., Ltd.

In paper making process, Starches and Polyacrylamides (PAM) are widely used as paper strength agent. Various kinds of PAM have been effectively utilized, particularly in Japanese paper industry.

In this paper, we introduce newly developed hybrid type of paper strength agents, which have both features of Starch and PAM. The hybrid agents composed of PAM grafted starch show excellent paper strengthening effect in wide pH range up to neutral with reduced alum usage. The hybrid agents can give enhanced strength for both dry and wet sheet and also can improve convertability of paper sheet.

In addition, the hybrid agents can improve cost performance and environmental load in paper making process.

分類：W. 紙力増強剤, Y. 高分子化学

1. はじめに

澱粉類は製紙用の紙力増強剤として、古くから用いられてきた。内添用の紙力剤としては、カチオン変性された澱粉が主として用いられ、表面塗工用の表面紙力、印刷適性向上剤としては、酸化澱粉が主として用いられている。

澱粉は植物が水と空気とを原料として、太陽エネルギーにより作り出すものであり、その意味では再生可能な資源であり、生分解性に優れ、生物にとって安全な物質である。また、経済面においても、澱粉は現在最も安価な農業製品のひとつである。

一方、合成ポリマー系紙力剤は1960年代のACC社の開発に端を発し、石油化学製品のアクリルアミド

系の紙力剤が広範囲に用いられてきた。

当初は硫酸バンドを定着助剤とする、アニオン変性品が主体であったが、カチオン変性、両イオン変性の製品が開発され、高pH抄造にも対応できるようになり、さらに使用範囲が広がってきた。近年、製紙業界では、両イオン性で架橋タイプのポリアクリルアミド系紙力剤が「共重合紙力剤」と称され、内添用紙力剤の主流になりつつある。表1に澱粉系紙力剤とポリアクリルアミド(PAM)系紙力剤の比較をまとめる。

当社においては、澱粉、ポリマーの両者の長所を兼ね備え、欠点を補った紙力剤として澱粉とポリマーとのグラフト紙力剤の開発に力を入れ製品群を上市してきた。

グラフトとは接ぎ木を意味する言葉であり、文字通り幹となるポリマーに枝となるポリマーを接ぎ木した構造をとると考えられる(図1)。

*平成12年度年次大会講演(講演No.C14)

表 1 内添用紙力剤の比較

	長 所	短 所
澱粉系紙力剤	<ul style="list-style-type: none">・繊維素との親和性に優れる・再生可能な資源である・生物に対し安全性が高い・生分解性に優れる・マシン汚れの心配が少ない・古紙、損紙の離解性に優れる・安価である・サイズ剤の定着に優れる・紙の地合が良好である	<ul style="list-style-type: none">・同一添加量での比較において紙力の増強効果が弱い・使用量が多いと廃水負荷を高める
PAM 系紙力剤	<ul style="list-style-type: none">・少量で紙力増強効果が大きい・印刷適性、内部強度増強効果が大きい・紙の固さ（剛度）増強効果に優れる	<ul style="list-style-type: none">・限りある石油資源に依存している・マシンを汚す傾向が強い・高価である・損紙、古紙の離解性に劣る・紙が固くなり過ぎ、加工性に劣る場合がある・モノマーには毒性がある・生分解性に劣る

— : 幹ポリマー（澱粉）
- - : 枝ポリマー（PAM）

図 1 澱粉グラフト紙力剤モデル

得られたグラフトポリマーは枝ポリマーの性状をかなり強く表すが、幹ポリマーの性質もある程度受け継ぐと考えられる。この点は、樹木の接ぎ木とよく相似している。

従来の澱粉グラフト紙力剤は糊液の老化という澱粉の持つ欠点を払拭し切れず、高濃度の製品を得ることが困難であった。新規グラフト紙力剤は原料澱粉の変性により、この点を解決したものである。

2. 新規澱粉グラフト紙力剤 フィクスター AGB, CGB について

本報告では、澱粉グラフト紙力剤として、アニオンタイプのフィクスター AGB と、カチオンタイプのフィクスター CGB について、製紙用紙力剤としての効果について報告する（表 2）。

表 2 新規澱粉グラフト紙力剤の性状

	フィクスター AGB	フィクスター CGB
外観	淡黄色半透明粘液	淡黄色半透明粘液
イオン性	アニオン	カチオン
濃度	15%	15%
粘度	3,000～10,000 cps	3,000～10,000 cps
pH	4～5	3～4

3. フィクスター AGB の内添試験評価

3.1 酸性上質紙条件でのアニオン性 PAM との効果比較試験

試験条件

- ・パ ル プ：L-BKP CSF=450 mL
- ・抄紙米坪量：60 g/m²
- ・硫酸バンド：0.5%, 0.75%, 1.0%, 1.8% (対パ
ルプ) (抄紙 pH は 4.5 に硫酸で調
整)
- ・紙 力 剤：アニオン性 PAM (A-PAM) 0.5%
(対パルプ)
AGB 0.5% (対パルプ)
- ・サ イ ズ 剤：ロジンエマルジョンサイズ剤 0.3%
(対パルプ)

アニオン性 PAM 紙力剤は十分な紙力増強効果を得るのに多くの硫酸バンド量を必要とするが、AGB は少量の硫酸バンドでその効果を発揮する (図 2)。

アニオン性 PAM は硫酸バンド量が少ないとサイズ効果の低下をきたすが、AGB では硫酸バンド量が少なくても安定したサイズ効果を発揮する (図 3)。

3.2 上質抄合わせ紙における効果試験

試験条件

- ・パ ル プ：L-BKP：N-BKP=1：1
CSF=400 mL
- ・抄紙米坪量：80 g/m²×2 枚の抄合わせ
- ・硫酸バンド：1.0%, 1.9% (対パルプ)

図 2 内部強度

図 3 ステキヒトサイズ度

- ・紙 力 剤：アニオン性 PAM (A-PAM) 0.5%
(対パルプ)
AGB 0.5% (対パルプ)
- ・サ イ ズ 剤：ロジンエマルジョンサイズ剤 0.5%
(対パルプ)

AGB はアニオン性 PAM に比べ、少ない硫酸バンド量、高 pH で効果が優れ、準中性抄造に適していることがわかる (図 4, 5, 6)。

図 4 層間強度

図 5 ステキヒトサイズ度

図 6 耐折強度

3.3 カチオン性湿潤紙力剤との併用効果

試験条件

- ・パ ル プ：L-BKP CSF=400 mL
- ・抄紙米坪量：60 g/m²
- ・紙 力 剤：カチオン性湿潤紙力剤 1.0% (対パルプ)

アニオン性PAM (A-PAM)

0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8% (対パルプ)

AGB 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8% (対パルプ)

AGBはアニオン性PAMの場合のように併用比率に制限を受けず、湿潤強度紙力剤と併用して、乾湿強度を大幅に向上させる (図7, 8)。

参考値) 湿潤紙力剤 2% 添加で乾燥裂断長 5.53km

図 7 乾燥裂断長

参考値) 湿潤紙力剤 2% 添加で湿潤断長 1.10km

図 8 浸潤断長

3.4 ホフマン系紙力剤との併用効果

試験条件

- ・パ ル プ：段ボール古紙/雑古紙=95/5
CSF=400 mL
- ・抄紙米坪量：150 g/m²
- ・硫酸バンド：1.0% (対パルプ)
- ・紙 力 剤：アニオン性PAM (A-PAM)
0.15%, 0.5% (対パルプ)
AGB 0.15%, 0.5% (対パルプ)
ホフマン系紙力剤 0.15%, 0.5% (対パルプ)

AGBはホフマン系紙力剤との併用効果がアニオン性PAMに比べ優れている。さらに、加熱により紙中水分を少なくした場合の紙力効果も優れている結果もあり、ライナー、中芯原紙における熱加工時の割れ対策としても期待できる (図9, 10, 11, 12)。図中の紙力添加率はアニオン性PAMあるいはAGBとホフマン系紙力剤を1:1の割合で併用添加。

図 9 比圧縮強度

図 10 比破裂強度

図 11 裂断長

図 12 耐折強度

4. フィクスター CGB の内添試験評価

4.1 カチオン澱粉及び中性抄紙用両性 PAM との効果比較試験

試験条件

- ・パルプ：L-BKP CSF = 350 mL
- ・抄紙米坪量：60 g/m²

図 13 裂断長

- ・軽質炭酸カルシウム：0.6% (対パルプ)
- ・紙力剤：カチオン澱粉 0.5%, 1.0%, 1.5% (対パルプ)
- ・両性 PAM 0.15%, 0.3%, 0.6% (対パルプ)
- ・CGB 0.15%, 0.3%, 0.6% (対パルプ)

CGB は特に紙の内部強度において、両性 PAM を凌ぐ効果が得られた (図 13, 14)。

4.2 アルカリ抄造における填料歩留効果

試験条件

- ・パルプ：L-BKP CSF = 350 mL
- ・抄紙米坪量：60 g/m²
- ・軽質炭酸カルシウム：20% (対パルプ)
- ・紙力剤：カチオン澱粉 0.75%, 1.0% (対パルプ)
- ・両性 PAM 0.25%, 0.35% (対パルプ)
- ・CGB 0.25%, 0.35% (対パルプ)

- ・歩留剤：コロイダルシリカ 0.1%
- 結果を図 15 に示す。

図 14 内部強度

図 15 填料歩留効果

- ・良好な地合を形成する。
 - ・ドライヤーの離型性が良い。
 - ・プレスの搾水性が良い。
- B. 成紙特性
- ・引裂強度の低下が少ない。
 - ・湿度低下による成紙水分の減少を抑える。
 - ・紙の伸び強度が改善される。
 - ・成紙の縦横強度の差が圧縮される。
 - ・密度の上昇を抑える。
 - ・紙にソフト感を与える。

C. 加工工程

- ・過乾燥下で紙の折れ割れの防止効果がある。
- ・摩擦係数が上昇する。
- ・ポリラミ接着性が向上する。
- ・インキ接着性が向上する。

6. おわりに

新規澱粉グラフト紙力剤は、PAM系紙力剤と澱粉系紙力剤の特長を兼ね備えた紙力剤であり、環境に優しいハイブリット紙力剤として、今後の展開が期待される。

5. その他、澱粉グラフト紙力剤の特性

各所におけるマシン抄造試験の結果、下記のような特性が認められている。

A. 抄紙工程

- ・紙力剤に起因するマシン汚れが少ない。
- ・損紙、耳部の離解性がよく、未離解によるトラブルの発生を軽減する。

顔料塗工紙のピッキング現象の解析（第2報） —ラテックスとデンプンの強度発現機構の相違点について—

日本エイアンドエル株式会社 ラテックス研究所 西岡 利恭

塗工紙用の塗料に顔料接着剤として常用されるデンプンとラテックスについて、ドライピック発現機構の相違を明らかにするため、基礎的検討を行った。バインダーとしてデンプンのみを用いたモデル塗料とラテックスのみを用いたモデル塗料を作製し、塗工後の乾燥条件やカレンダー処理条件によってドライピック強度がどう変化するかを調べた。

塗工紙作製条件によるドライピック強度の変化を理解するために、乾燥初期のバインダーマイグレーションによって変化する巨視的バインダー効率 β とその後の乾燥負荷やカレンダー処理によって変化する微視的バインダー効率 α の概念を導入した。

デンプンのみを用いた塗料の場合、バインダーマイグレーションによる巨視的バインダー効率 β の変化でドライピック強度も大きく変化した。微視的バインダー効率 α が変化しないため乾燥負荷やカレンダー処理条件が大きく変化してもドライピック強度は殆ど変化しなかった。

一方、ラテックスのみを用いた塗料の場合、乾燥条件を変えても巨視的バインダー効率 β と微視的バインダー効率 α は殆ど変化せず、安定したドライピック強度を示した。

一般的なデンプンとラテックスの併用系塗料では、マイグレーションによってドライピック強度が変化した場合はデンプンが、カレンダー処理条件によりドライピック強度が変化した場合はラテックスがそれぞれ関与していると考えられ、ラテックスとデンプンの強度発現機構についての基本的な相違点が明らかになった。

（本文1ページ）

新規澱粉グラフト紙力剤について

星光化学工業株式会社 研究開発本部開発1部 馬場 勇治

製紙業界においては、澱粉類やポリアクリルアミド（PAM）が、紙力増強剤として広く用いられている。製紙用内添紙力剤としてカチオン化澱粉を用いた場合、マシン汚れの心配が少なく、古紙、損紙の離解性に優れ、多く用いても製品原価への負担が少なく、また、環境面で安全な紙製品が得られる点が長所として挙げられる。

PAM系紙力剤は少量添加で劇的に紙力を増強する効果があり、印刷適性、内部強度増強効果に優れており、紙の固さを向上する効果にも優れており、特に、日本においては数種類のPAM系紙力剤が製紙工程で有効に使用されている。

我々は、澱粉とPAM系紙力剤の特徴を併せ持つハイブリッドタイプの紙力増強剤を開発した。

この新しい紙力増強剤は、澱粉とPAM系紙力剤のグラフトポリマーからなり、経済性に優れ、環境に優しく、成紙に高い乾燥と湿潤の紙力と加工適性を与え、中性域までの広いpH域で優れた効果を発揮する。本報では、澱粉—ポリマーグラフト紙力剤の特性とその応用分野についての概略を紹介する。

（本文11ページ）