★ 業 界 情 勢

わが国における製紙用サイズ剤の展望

中 村 喜 光*

Yoshimitsu NAKAMURA

I. 概 況

1. 紙の生産量および消費量の動向 昭和 38 年度に、わが国の製紙工業が生産した紙は実に 640 万 t にもおおよび、昭和 36 年度以降、アメリカ、カナダに次ぐ世界第三位の生産高を保持するに至った。また国民 1 人当りの消費高も 64 kg を上回り、生活文化の向上と共になお増加の一途をたどっている。参考までに、昭和 39 年 7 月 31 日に出版された、昭和 38 年紙パルプ統計年報（通産大臣官房調査統計部編）に掲載された、紙需給および国民 1 人当りの消費高の動向を示すと表 1 の通りである。

表 1 紙需給および国民 1 人当りの消費高
(数量：t
人口：千人)

	生産量	輸入量	輸出量	差引消費高	1 人当り消費高 (kg)	人口
昭和 23	428,494	6,163	2,254	432,403	5.39	80,217
28	1,761,440	13,221	17,727	1,756,934	20.15	87,190
33	2,989,582	5,310	101,825	2,893,067	31.45	92,000
38	6,379,960	3,826	195,427	6,188,359	64.35	96,160

2. 紙のサイズ 紙を構成する木材パルプ繊維は親水性であり、かつ繊維間の間隙は毛細管現象により水や油を吸収する。したがって紙の用途に応じて、適当にこれら液体の浸透に対して抵抗性を与えることが必要である。

この方法または工程を一般に“サイズ”といい、これに使用する薬品をサイズ剤または略してサイズという。

サイズには内面サイズと表面サイズの二種類の方法があるが、通常サイズといえば内面サイズのことを指す場合が多い。したがって本稿も内面サイズ剤を主に述べることにする。

従来のニカワによる表面サイズに代わって、ロジンを初めて内面サイズに使用したのは、ドイツの Moritz Friedrich Illig (1777~1845) で 1807 年のことであった。

* 荒川林産化学工業(株) (大阪市城東区今福南5~8)

そして製紙技術の進歩と共に、ロジンサイズ剤も進歩した。その間、ロジンサイズ剤の定着理論につき、遊離ロジン説、樹脂酸アルミニウム説、コロイド説、配位説などさまざまな議論が戦わされた。また製造方法についても、ロジンを完全ケン化した褐色サイズ（デルチルナ型）や、ほとんど遊離ロジンからなる白色サイズ（ベゴイド型）またはその中間のもの等、その他種々の提案がなされた。

しかしロジンサイズの原理、すなわち、ロジンをアルカリでケン化して紙料に添加し、これを硫酸バンドで定着させることは今も昔も変りがない。

結局 150 年間、幾多の新しいサイズ剤がつつぎつつぎに提案されたが、後述の強化ロジンサイズ剤以外、ロジンサイズ剤にとって代わるサイズ剤はついに現われなかった。

3. 製紙用サイズ剤工業 アメリカでは、モンサント、ハーキュレス、A.C.C. のような一流の化学会社が、早くから製紙用サイズ剤を商品化していたが、わが国では 10 年前までは、製紙会社自身がロジンサイズ剤を自家製造して用いてきた。しかし永年用いられてきたロジンサイズ剤も、品質面では未定着によるロジン粒子の損失が大きく、サイズ剤添加量とサイズ効果が比例せず、強サイズが得難いという問題点を抱え、他方製造面では、原料ロジンの成分の不均一とケン化工程管理のはん雑さから、均質なサイズ剤の製造がむづかしく、ひいては種々の抄紙上のトラブルの原因となるなどの問題点を包含していた。そしてサイズ剤製造の専門化が強く要望されるに至った。

かかる問題点の克服に努力して誕生したのが、強化ロジンサイズ剤である。この強化ロジンサイズ剤の発見により、わが国サイズ剤工業が誕生したといっても過言ではない。今から丁度 10 年前の昭和 29 年のことである。

かくの如く、紙の製造においてサイズ剤は必要欠くべからざるものであり、製紙工業の発展と共にサイズ剤の

需要も年々増加した。昭和 38 年には、年間 2 万 1 千 t のロジンがサイズ剤原料として消費されたものと推定される。

因みに、わが国のロジンの生産量と輸入量およびその合計で示される需要量の動向は表 2 の通りであり、昭和 38 年には 4 万 2 千 t 近いロジンを消費した。したがって全ロジン需要量の約 50% がサイズ剤原料として消費されたことになる。

表 2 わが国のロジン需要量（数量：t）

	生産量 ^{*1)}		輸入量 ^{*2)}	合 計
	ガムロジン	トール油ロジン		
昭和25	6,020	—	5,686	11,706
28	3,570	—	15,620	19,190
33	1,750	3,000	20,225	24,975
38	770	2,000	38,780	41,550

^{*1)} 荒川林産化学の調査資料に基づく。ただし、トール油ロジンの生産量は推定。

^{*2)} 大蔵省編輸入通関実績による。

現在、強化ロジンサイズ剤のメーカーは、荒川林産化学、播磨化成、星光化学、浜野繊維、近代化学の 5 社で、昭和 38 年には 30% 濃度の液状サイズ剤に換算して 7 万 t 以上を生産した。

特に昭和 33 年以来、海外でも強化ロジンサイズ剤の効果が大きい認められ、65～70% 濃度のペースト状サイズ剤が、昭和 38 年には数千 t、わが国から東南アジアおよびその他の地域へ向け輸出された。

内面サイズ剤として、現在使用されている最も代表的かつ普遍的なものは、強化ロジンサイズ剤であり、将来この強化ロジンサイズ剤にとって代わると予想されるのが、石油樹脂サイズ剤である。その他に、パラフィンワックス系サイズ剤、カチオン系サイズ剤、アルキルケテンダイマーなどがあるが、これらはいずれも特殊用途向けで量的には微々たるものである。

II. 強化ロジンサイズ剤

強化ロジンサイズ剤とは、一般にロジンに一部無水マレイン酸をジエン付加させた、部分マレイン化ロジンをアルカリで完全ケン化して製造したサイズ剤を指すと考えてよい。この強化ロジンサイズ剤が、わが国で商品化され初めて市販されたのは、先にも述べたように今から丁度 10 年前の昭和 29 年のことである。それ以後、しだいにマレイン化ロジンを主体とした強化ロジンサイズ剤の効用が認められ、昭和 33 年以降はほとんど全製紙会社がこの種のサイズ剤を採用するに至り、その普及率は世界一である。

因みに、アメリカ、ヨーロッパでは今なお普通のロジ

ンサイズ剤が使用されており、昨今、急速に強化ロジンサイズ剤に置換りつつある現状である。

1. 強化ロジンサイズ剤の特長 強化ロジンサイズ剤の特長としては、次の四点をあげることができる。

i) サイズ効果が優れ、特に低添加量でも安定した効果を発揮する。ii) 抄紙条件が変動してもサイズ効果が安定している。すなわち、夏期抄紙水温が上昇しても、ロジンサイズ剤に較べサイズ効果の低下が少なく、かつ乾燥温度の高低によってサイズ効果が左右されることも比較的少ない。iii) サイズ効果の経日変化が優れている。iv) 完全ケン化されており、抄紙機械を汚損することが少ない。

事実、普通のロジンサイズ剤が全面的に使用されていた昭和 25～28 年と、強化ロジンサイズが普及した昭和 33 年および昭和 38 年度の、紙の生産高とサイズ剤原料に使用されたと推定されるロジン需要量の関係を調べると、表 3 の通りである。表 3 より明らかなように、紙パルプ単位重量当りのロジン使用量は、昭和 25～28 年 0.54%、昭和 33 年 0.42%、昭和 38 年 0.33% と減少の一途をたどっている。

表 3 紙パルプ単位重量当りのロジン使用量（数量：t）

	紙の生産量	ロジン使用量 [*]	ロジン/紙 (%)
昭和25	870,972	4,682	0.54
28	1,761,440	9,595	0.54
33	2,989,582	12,488	0.42
38	6,379,960	20,775	0.33

^{*} 荒川林産化学の調査資料に基づき、昭和 25 年は全ロジン需要量の 40%、昭和 28 年以降は 50% がそれぞれサイズ剤原料として使用されたと推定した。

これは、製紙会社におけるサイズ剤使用の合理化、表面サイズ剤の併用および紙の品種構成の変化等が関係して明確にはいえないが、特に低添加量でも安定して優れたサイズ効果が得られるという、強化ロジンサイズ剤の功績も見逃す訳にはいかない。

2. 強化ロジンサイズ剤の問題点 しかしこの強化ロジンサイズ剤にも、依然としてロジン系サイズ剤共通の欠点といわれる問題点が若干残っている。すなわち、i) ロジンサイズ剤よりかなり改善されたとはいえ、矢張り抄紙水温の影響を受け易く、夏期サイズ効果が幾分低下する。ii) 添加量のある程度以上増やしてもサイズ効果は一定水準よりほとんど上がらないため、強サイズが得難い。iii) 硫酸バンド量が少ないとサイズ効果が十分発揮できない。

これらの問題点は現在までのところ、添加方法の改善とか、パラフィンワックス系サイズ剤の併用とかにより、ある程度補っているが、根本的な解決はさらに新し

いもの、たとえば次に述べる石油樹脂サイズ剤などに大きな期待がかけられる。

III. 石油樹脂サイズ剤

石油樹脂を使用したサイズ剤を石油樹脂サイズ剤といい、強化ロジンサイズ剤に代わる最大のボーブとして期待されている。現在開発されつつあるものは、石油樹脂をサイズ剤に適するよう変性して乳化した内面サイズ剤(ロジン系と同じアニオン系サイズ剤)であるが、カチオン系サイズ剤や表面サイズ剤としても今後の研究成果が期待される。

1. 石油樹脂 現在問題としてとり上げられている石油樹脂は、石油分解油中の C_6 以上の不飽和炭化水素系混合物を、ある条件下で共重合させて得られる炭化水素系樹脂である。

わが国の石油化学工業では、エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエンのようなオレフィンガスを得るために、石油中のナフサ留分を分解しているが、このナフサの熱分解により、上記のオレフィンガスの他に、液体留分として高級不飽和系炭化水素が生じてくる。これらは反応性に富み、重合反応などを起し易い。石油樹脂はこれら混合物を重合せしめたもので、その性状は原料油中の不飽和成分組成、分子量などによって異なる。原料油の沸点は普通 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 程度であって、その組成は種々異なるが、おおむね芳香族系 C_{9-11} のオレフィン $30\sim 40\%$ 、 C_{9-11} のアルキルベンゼン $40\sim 50\%$ 、ナフテンおよびパラフィン系炭化水素 10% からなっている。このような組成の原料油は、ナフサの熱分解により $5\sim 8\%$ 生成する。このような組成の原料油を、三フ化ホウ素、塩化アルミニウムなどの触媒を用い、カチオン重合させて得たのが石油樹脂である。外観はロジンやクマロン・インデン樹脂などに似た熱可塑性樹脂である。

現在わが国で本格的な石油樹脂製造設備を持っているのは、三井石油化学、三菱油化、ミクニ樹脂の3社で、その生産設備能力は表4の通りである。この中、三井石油化学と三菱油化は、いずれもサイズ剤メーカーと共同で、特に製紙用サイズ剤に適した樹脂の開発に努力を傾けている。

その他石油樹脂は、東燃石油化学、日本石油化学、住

表4 わが国の石油樹脂生産設備能力

	生産設備能力 (t/年)
三井石油化学	7,800
三菱油化	2,000
ミクニ樹脂	3,600

友化学などによって製造が企画されている。

2. 石油樹脂サイズ剤 石油樹脂サイズ剤が製紙工業の注目を浴びてからすでに5年近くなる。この5年間の顧みるに、最初はロジン価格の異常な高騰およびそれに伴う天産物に対する不安から、かなり積極的に採り上げられた。しかしその後ロジン価格の低落、安定と共に一時なりをひそめたかに見受けられた。

しかし最近ふたたび石油樹脂サイズ剤が大きくクローズアップされ始めた。これはサイズ剤メーカーと石油化学会社が、その間たゆまず地道に研究を続けてきた結果であり、他方強化ロジンサイズ剤が性能、価格共におおむね行きつくところへ落着いたため、これに代わって未だ大きく進歩する余地を持つと考えられる石油樹脂サイズ剤に、製紙会社が目を向けたためでもあろう。

すなわち、石油樹脂サイズ剤は強化ロジンサイズ剤にまさるとも劣らぬまでになり、高 pH の場合のサイズ効果や泡立ちの少ないことなど若干の特長を備えるに至っている。

しかし製紙会社の抄物、抄紙条件は全く各種各様であり、このあらゆる条件に対して適応するかどうかは、今後さらに慎重に検討しなければならない問題であろう。

IV. カチオン系サイズ剤

木材パルプ繊維もロジンも共に負電荷を有し、硫酸バンドの正電荷によって繊維上に定着するといわれている。

この場合、サイズ剤が正電荷であれば、硫酸バンドを必要とせず直接繊維上に定着でき、紙に酸性を与えることがないから、紙質が向上するはずである。

そういう考えに基づいて古くから研究されている。しかし使用する紙料の種類によって繊維の負電荷の程度がちがえば、定着率も変わってくる。またサイズ剤の正電荷が硫酸バンドに比し、ずっと弱く繊維への定着が不十分になる恐れもある。現在価格の安価なものが少ないので特殊の場合を除き、未だ一般に汎用されるまでには至っていない。

この種のサイズ剤の研究は、最近特に盛んのように、エピクロルヒドリンと脂肪酸アミンの縮合物やスチレンと dimethylaminoethyl methacrylate との共重合樹脂、その他多数の提案がある。しかし未だ決定版はなく、今後の研究が期待される。

またロジン系サイズ剤のようなアニオン系サイズ剤に対して、硫酸バンドの代わりにカチオン系定着剤、たとえばジアンジアミドとホルムアルデヒドの縮合物のようなものを使用しようという提案もある。

V. 反応性サイズ剤

ロジンサイズ剤の硫酸バンドによる沈殿物を、電子顕微鏡で見ると、直径 0.1μ 位の小粒子からなっていて、一つの粒子は 100 万位の分子からなっていることになる。

耐水性を与えるのは、その粒子の表面の分子だけが効果的に作用するのであるから、ロジンサイズ剤は必ずしも有効に作用しているとはいえない。

これに対して、繊維と化学的に反応しその表面に皮膜を生ずるものははるかに効果的である。また硫酸バンドを必要としないので中性でサイズが可能である。この種の反応性サイズ剤の最も代表的なものはアルキルケテンダイマーである。

しかし欠点として紙の加熱乾燥中に、繊維と反応する前に水と反応、すなわち加水分解を起して、サイズ効果を減殺させることである。このため、現在のところカチオン系サイズ剤同様、特殊用途を除いて未だ広く採用されるまでには至っていない。この他、同様の考えのもとに種々のサイズ剤が研究されているが、いずれも研究的興味の間階であって、実用化には至っていない。

V. む す び

以上述べたところで明かなように、わが国に製紙用サイズ剤工業が誕生してからわずか 10 年、その間、一貫して強化ロジンサイズ剤を製紙会社へ供給してきた。しかし需要の 93% 強を輸入に仰がねばならぬロジンを、主原料としているところに問題がある。サイズ剤メーカーは、このため早くから原料源の転換を石油樹脂に求めべく研究してきた。そして石油樹脂サイズ剤は、品質的には強化ロジンサイズと比肩できるところまで成長してきた。

また価格的には、量産によるコストダウンが当然のことながら期待できるので、両々相まってしだいに強化ロジンサイズ剤に置換ってゆくことは想像に難くない。その時期は、両者の性能、価格のバランス、がどう変わるかによって決定される訳であるが、恐らくそう遠くないものと思われる。その他、カチオン系サイズ剤とか反応性サイズ剤とか、新しい型式のサイズ剤も今後幾多の試練を受けながら登場してくるであろう。

(昭和 39 年 8 月 27 日受理)

「報文執筆に当って特に注意して頂きたいこと」

報文執筆に当っては本会の報文投稿規定をよく読んで頂きたい。

特に下記の点には十分注意されたい。

1. 印刷物として未発表（内外誌を問わず）であること。
2. 有機化成化学，有機合成化学工業およびそれらに関連する化学ないし技術に関する研究であること。
3. 独創的な内容，価値ある結論または新しい事実を含んでいること。
4. 論理，数式，実験記述および図表などに誤りがないこと。
5. 簡潔明瞭でありかつ機械的に分割されていないものであること。（機械的分割とはたとえば研究の対象，方法など大部分が共通の内容を別個の論文とすることである）。
6. 報文は総説のような緒言を省き，冗長にしないこと。
7. 和文要旨（英文要旨も添えること）は得られた新しい知見だけを簡潔明瞭に表わしたものであること。
8. 本文と実験，図表の記述などが重複してないこと。

以 上