

新規ロジン系エマルジョンサイズ剤と 混合添加法 “Co-mingle™”

New application method "Co-mingle™" for dispersed rosin sizes



中田智彦 / 研究開発カンパニー 研究開発センター 製紙用薬品開発室
Tomohiko Nakata Paper Chemicals Development, R&D Center, R&D Company

1 はじめに

ロジン系サイズ剤は、紙に耐水性を付与する薬剤で、松から得られるロジン（松やに）を原料としている。枯渇するおそれがある石油や石炭のような化石資源とは異なり、松は植林により20～30年のサイクルで再生可能（リニューアブル）な資源である。このロジンは、中国、北南米、欧州を中心に生産されており、近年の世界市場におけるロジン販売数量は約120万トンと報告されている。2012年のメーカー別ロジン販売数量を図1に示した¹⁾。ハリマ化成グループは、国内で唯一トルロジンを生産しており、世界11カ国に製造拠点を有している。さらにロジン販売数量で世界2位というスケールメリットを活かし、ロジン系サイズ剤やインキ用樹脂といったパインケミカル事業を展開している。

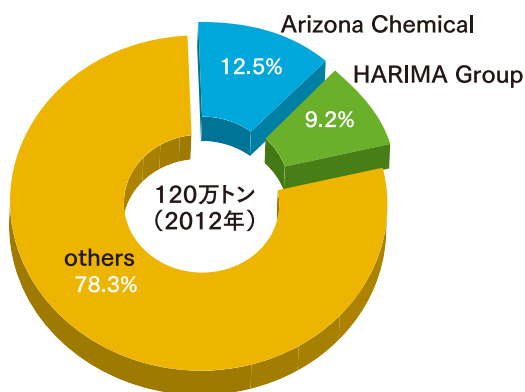


図1 世界のロジン販売数量

またロジン系サイズ剤は、世界各国にて使用されている主要な製紙用薬品のひとつである²⁾。ロジン系サイズ剤と硫酸バンド（Alum）とを組み合わせさせたサイジングシステムは、酸性から弱酸性領域での抄紙条件において効率よく紙へサイズ性を付与することができる。

本報告では、これまでのロジン系エマルジョンサイズ剤のサイズ発現機構に関する検討を基にして開発した、より経済的かつ効率的なサイズ効果が得られる新規なロジン系エマルジョンサイズ剤とそれを用いた混合添加法“Co-mingle™”について紹介する。

2 ロジン系サイズ剤の市場

日本国内のサイズ剤市場は、AKDサイズ剤やASAサイズ剤に対して、ロジン系サイズ剤の比率が極めて高い（図2）。またロジン系サイズ剤には、ロジンを金属石鹸にした液体サイズ剤やロジン類を乳化分散させたエマルジョンサイズ剤があるものの、Alum使用量の低減にともなう抄紙pHの上昇や抄紙系のクローズド化、系内での発泡への対応から、現在ではエマルジョンサイズ剤が主流となっている。

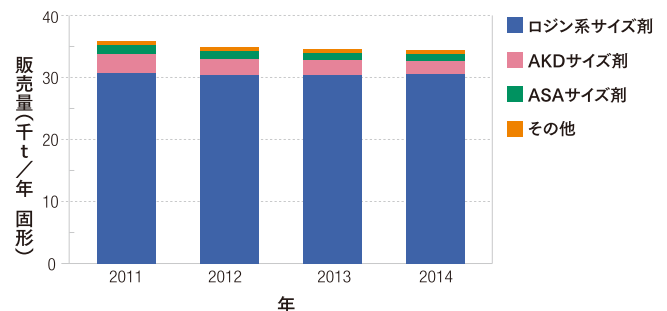


図2 日本のサイズ剤市場 (2015年ヤノレポートより)

一方、海外のサイズ剤市場を見ると、米国ではロジン系サイズ剤、AKDサイズ剤、ASAサイズ剤の市場がほぼ拮抗しているが、中国ではAKDサイズ剤、ブラジルではロジン系エマルジョンサイズ剤が主流となっている（いずれも当社調べ）。また、ロジン系エマルジョンサイズ剤においても、米国、中国、ブラジルではカチオン性の乳化剤で分散させたカチオン性ロジン系エマルジョンサイズ剤が主流となっている。

各国で主流となっているサイズ剤種が異なるのは、各国でのサイズ剤に要求される品質が異なるためと考えられる。抄紙系の安定化のためにAlumの有効性を重視してきた日本では、強度付与の目的で使用されるPAM系紙力増強剤による歩留り効果の影響もあり、AKDサイズ剤やASAサイズ剤に対して取り扱いの容易さや抄紙系における汚れの発生が少ないロジン系エマルジョンサイズ剤が大きな市場を形成していると考えられる。またAKDやASAに対して高い軟化点を有するロジン系樹脂は、海外においても、加

熱食品向けの包装用紙やホットドリンク用の紙コップなど、熱水サイズ度を必要とする用途にて必要不可欠なサイズ剤となっている。

3 ロジン系エマルジョンサイズ剤のサイズ発現機構

日本で主流となっているロジン系エマルジョンサイズ剤は、Alumを組み合わせたサイジングシステムを含め、サイズ発現機構に関するさまざまな研究がされている³⁾。

ロジン系エマルジョンサイズ剤におけるサイズ効果の発現は、添加剤として使用されるAlumと密接な関わりがあることが分かっている。アニオン性のロジン系エマルジョンサイズ剤は、同じアニオン性であるパルプ繊維へ静電的に定着することはできず、パルプ繊維上に定着したカチオン性物質を介して定着する。このパルプ繊維上へのエマルジョンサイズ剤の定着に関して、Alumを使用した場合の定着状態を図3に、カチオン性歩留り剤を使用した場合の定着状態を図4に示した。いずれも、エマルジョンサイズ剤の歩留り率は約60%である。Alumで定着させることにより、エマルジョンサイズ剤がパルプ繊維上に均一に存在していることが分かる。サイズ効果に影響するエマルジョンサイズ剤の均一な定着には、Alumの使用が重要であると考えられる。

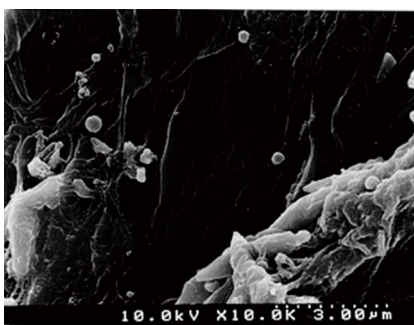


図3 Alumによるサイズ剤の定着 (サイズ剤歩留り率66%)



図4 歩留り剤によるサイズ剤の定着 (サイズ剤歩留り率61%)

またサイズ効果に関しては、パルプ繊維上に定着したサイズ剤成分が持つ撥水性（疎水性）が重要となる。ロジン系サイズ剤の場合、樹脂の持つ疎水性や、アルミニウム化合物とのアルミニウム塩（アルミニウムロジネート）の形

成によるパルプ繊維への配向が重要と考えられる⁴⁾⁵⁾⁶⁾。このアルミニウムロジネートは、抄紙工程における乾燥工程にて、ロジン樹脂の溶融やマイグレーションによって形成されると考えられる（図5）。

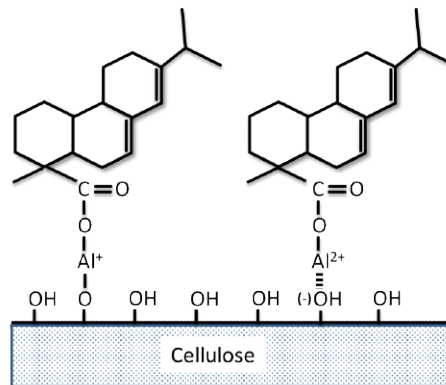


図5 ロジン-アルミニウム化合物の繊維への結合イメージ図

次にアルミニウムロジネートの形成によるサイズ効果への影響を確認するため、ロジン類（ロジン単体、強化ロジン、ロジングリセリンエステル）とアルミニウムロジネートについて、水との接触角を測定し、樹脂の疎水性を評価した。結果を表1に示した。

表1 樹脂と水との接触角

樹脂種	水との接触角(度)
パラフィンワックス(比較用)	105
ロジン(単体)	70
Alロジネート(ロジン-Al塩)	85
強化ロジン(二塩基酸による変性)	52
強化ロジンのAlロジネート	112
ロジングリセリンエステル	81

各ロジン類の接触角は、ロジングリセリンエステルが最も高く、次いで、ロジン、強化変性ロジンという順になった。ロジン単体に対してカルボン酸を付加した強化ロジンの接触角は低い値となり、樹脂の極性の上昇による水との親和性が向上したためと考えられる。またロジン類のアルミニウムロジネート（Alロジネート）はロジン類よりも接触角が上昇していることが分かる。特に強化ロジンについては、アルミニウムロジネートの形成による接触角の上昇度が大きく、ロジングリセリンエステルや極性基を持たないパラフィンワックスよりも疎水性が高い。この強化ロジンのアルミニウムロジネートが高い接触角を示す理由としては、ロジンへのカルボン酸の付加によってアルミニウムロジネートが形成される部位が増加したことによるものと考えている。なおアルミニウムロジネートの形成は、赤外吸収スペクトルの測定により確認した（図6）。

これらのことより、サイズ効果に影響するエマルジョン

サイズ剤のパルプ繊維への定着状態と、定着後のサイズ剤成分が示す疎水性には、添加剤として使用されるAlumが重要な役割を担っていることが分かった。言い換えると、パルプ繊維上に定着したサイズ剤成分については、いかに効率的にアルミニウムロジネートを形成させるか、という点、サイズ効果を得るための重要な因子と考えられる。

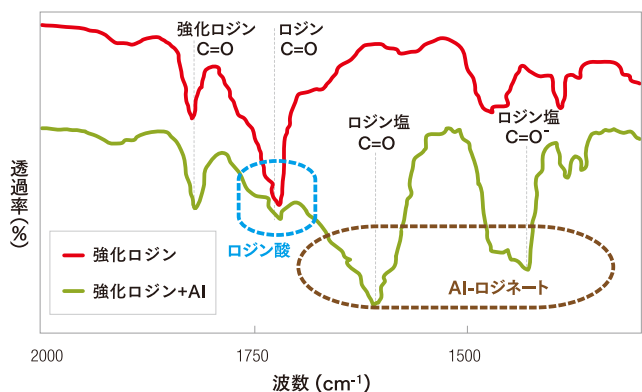


図6 アルミニウムロジネートの形成 (赤外吸収スペクトル)

4 新規ロジン系エマルジョンサイズ剤とその添加方法“Co-mingle™”

ロジン系エマルジョンサイズ剤を使用する場合、一般的には、パルプスラリーにAlumを添加し、パルプ繊維上にカチオン性部位を形成させた後、サイズ剤を添加する。これは、パルプ繊維上に定着したAlumとエマルジョンサイズ剤とのイオニックな相互作用を利用するためである。しかし近年では、古紙配合率の増加による抄紙pHの上昇や抄紙系のクローズ化による電気伝導度の上昇により、Alumを介したサイズ剤の定着が困難になってきている。さらにパルプ繊維上に定着したAlumも水不溶性の水酸化アルミニウムに変化することにより、ロジン類とのアルミニウムロジネートの形成も減少する。このような状況の中、ロジン系エマルジョンサイズ剤のパルプ繊維への定着や、パルプ繊維上でのアルミニウムロジネートの形成を効率的に達成させる手法として検討したのが、新規ロジン系エマルジョンサイズ剤とアルミニウム化合物の混合添加法“Co-mingle™”である。

米国や中国では、パルプ繊維への自己定着機能を有するカチオン性ロジン系エマルジョンサイズ剤が使用され、効率的なアルミニウムロジネートの形成を目的として、製品中へのアルミニウム化合物の混合や、抄紙系へ添加する際に混合添加する手法が適用されている。しかしPAM系紙力増強剤や歩留り剤が一般的に使用される日本では、抄紙系内での発泡問題もあり、海外のカチオン性ロジン系エマルジョンサイズ剤が使用できる条件は少ない。また日本国内で使用されているアニオン性ロジン系エマルジョンサイズ剤は、アルミニウムロジネートの形成を目的として、

Alum等のカチオン性のアルミニウム化合物と接触させると凝集し、エマルジョン粒子の合一や破壊が生じる。このため、カチオン性のアルミニウム化合物との過剰な静電的相互作用を抑制できるアニオン性新規ロジン系エマルジョンサイズ剤（新規開発品）を開発するに至った。また新規開発品としては、酸性抄紙用と弱酸性抄紙用の2種類をラインアップしている。

まず、ロジン系エマルジョンサイズ剤とAlumとの混合前後の粒度分布（光回折法）を測定した。従来のアニオン性ロジン系エマルジョンサイズ剤（従来品）を図7に、新規開発品（酸性抄紙用）を図8に示した。また、青い線がAlum混合前、赤い線がAlum混合後の粒度分布である。新規開発品では、Alumとの接触後も、ほとんど粒度分布に変化が見られていないことが分かる。

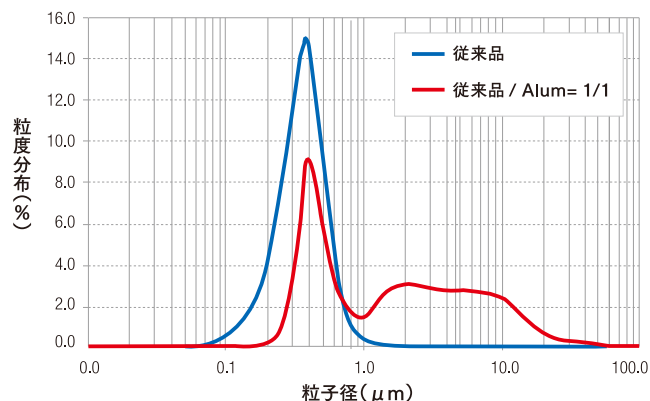


図7 従来品の粒度分布変化

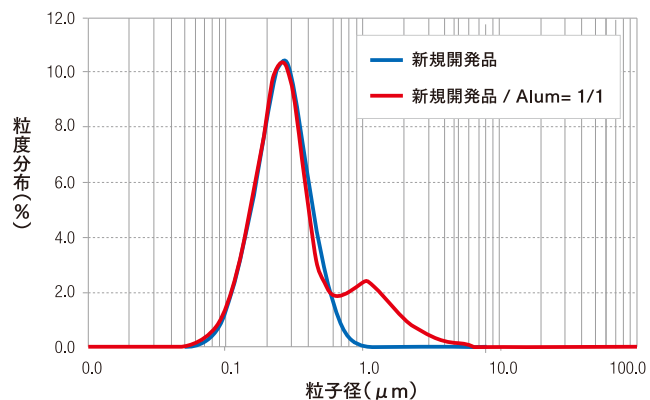


図8 新規開発品の粒度分布変化

次に、酸性抄紙用と弱酸性抄紙用の新規開発品について、2種類のアルミニウム化合物（Al化合物A、Al化合物B）と混合し、エマルジョン粒子の表面電位（ζ電位、電気泳動法）を測定した。結果を図9に示す。混合前の粒子表面の電位はマイナスを示すが、アルミニウム化合物との混合後は、いずれもプラスを示した。新規開発品は、アルミニウム化合物との混合によってエマルジョン粒子の表面電位が陽転していることが分かった。また陽転の程度は、酸性抄紙用よりも弱酸性抄紙用が大きく、これは変性ロジンの組成に影響していると考えられる。

このため新規開発品では、アルミニウム化合物との混合によって、エマルジョン粒子の安定性を損なうことなく、パルプ繊維への自己定着能力を有することができ、パルプ繊維への定着後のアルミニウムロジネート形成も促進されるものとする。

以上の結果から、新規ロジン系エマルジョンサイズ剤とアルミニウム化合物の混合添加法“Co-mingle™”により、以下の効果が期待でき、優れたサイズ効果を得られると考えられた。

- ①エマルジョンサイズ剤粒子の表面電荷を正電荷（カチオン性）とすることができ、パルプ繊維への自己定着が可能となる。
- ②サイズ剤にアルミニウム化合物を直接作用させることができ、パルプ繊維へのサイズ剤の定着に必要なアルミニウム化合物量を最小限に抑えることができる。
- ③パルプ繊維上でのサイズ剤成分とアルミニウム化合物との相互作用が促進され、アルミニウムロジネートの形成を促進することができる。

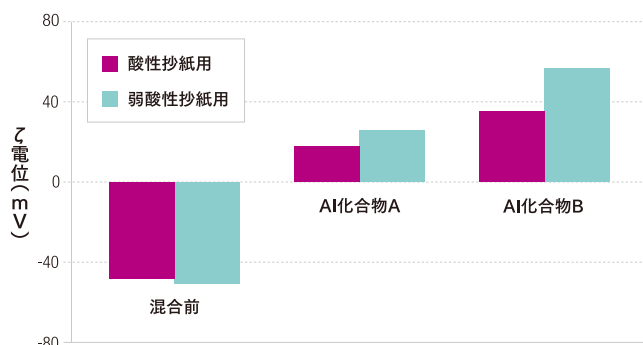


図9 エマルジョン粒子の表面電位

5 混合添加法“Co-mingle™”によるサイズ効果

新規ロジン系エマルジョンサイズ剤と混合添加法“Co-mingle™”によるサイズ効果への影響を手抄き紙にて確認した。手抄き紙は、LBKP/NBKP混合パルプを用いて、填料（タルク、対パルプ5%）、Alum（対パルプ2%）、サイズ剤（新規開発品・酸性抄紙用、対パルプ0.12%、0.2%）を添加し、抄紙pH5にて、坪量65g/m²とした。なお薬品の添加量として、Alumは液体硫酸バンド（Al₂O₃：8%）、他の薬品は固形換算の値で示した。

まず従来のサイズ剤の添加法（従来添加法）では、パルプスラリーにAlumを添加した後、所定濃度に希釈したサイズ剤を添加した。次に、混合添加法“Co-mingle™”としては、所定濃度に希釈したサイズ剤とAlumを所定時間混合した後、パルプスラリーに添加した。

得られた手抄き紙のステキヒトサイズ度、サイズ効果に影響する紙中サイズ剤量を測定した結果を図10に示す。紙中サイズ剤量については、従来添加法にて得た分析値（サ

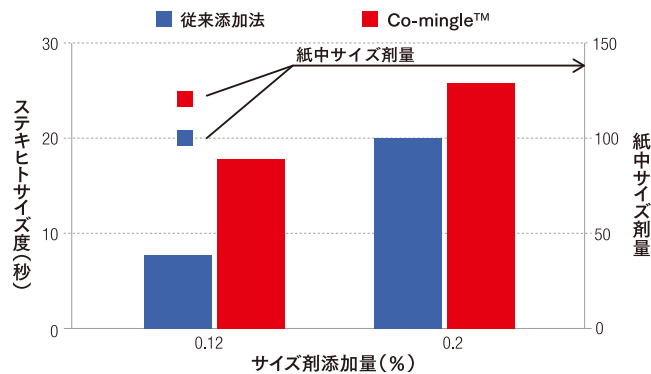


図10 サイズ剤添加法とサイズ効果

イズ剤量)を100とした場合の指数とした。従来添加法にて得られたステキヒトサイズ度は、サイズ剤添加量0.12%と0.2%で、8秒と20秒であった。一方、混合添加法“Co-mingle™”では、それぞれ18秒と26秒となり、サイズ度が大きく上昇した。また同等のサイズ度を得るためのサイズ剤添加量としては、“Co-mingle™”の適用により従来添加法に対して約3割の低減が可能と考えられた。さらに紙中サイズ剤量を分析した結果、従来添加法100に対して、“Co-mingle™”では124となった。これは、サイズ剤の歩留り量として20%以上の改善ができていることになり、サイズ度の上昇に寄与していると考えられた。なお本実験では確認できていないが、混合添加法“Co-mingle™”では、サイズ剤の歩留り量に加えて、アルミニウムロジネートの形成が促進されたことも、サイズ度の大幅な上昇に繋がったと考えている。

6 おわりに

本報告では、新規ロジン系エマルジョンサイズ剤と本サイズ剤を用いた混合添加法“Co-mingle™”を紹介した。近年は、世界各国にて、化学物質の安全性への関心が高くなってきているが、ロジンは食品に接触する紙・板紙製の包装容器にも使用できる優れた素材である。紹介した新規ロジン系エマルジョンサイズ剤は、これら各国の法的規制にも対応できるように設計しており、優れたサイズ効果だけでなく、ひとの健康や環境にも配慮した製品となっている。

ハリマ化成グループの「自然の恵みを、くらしに活かす」の理念の下、今後も松を原料とするロジンの有効利用を通じて、社会に貢献できる製品の開発に努めていく所存である。

<参考文献>

- 1) 富士経済, 2014年 液状樹脂市場の展望とグローバル戦略, 2013年
- 2) 糸瀬龍次, 酒井一成, 内田貞幸, ロジン系サイズ剤とその技術動向, 紙パ技協誌, 第66巻 (第11号), 39-44, 2012年
- 3) 磯貝明, サイズ性発現機構, 紙パ技協誌, 第52巻 (第12号), 24-32, 1998年
- 4) 磯貝明, 紙のサイズ発現に関する考察 (II), 紙パ技協誌, 第48巻 (第3号), 20-32, 1994年
- 5) William E. Scott, Ph.D. Principles of Wet End Chemistry, Chapter 13 pp.91-98
- 6) Davison R.W., J.Pulp Pap.Sci.,14(6),J151-J159(1988)