

# 表面サイズ剤の技術動向

Recent Technical Trends and Applications for Surface Sizing Agents

酒井一成 / 製紙用薬品事業部 技術開発部 開発課第1チーム

Kazunari Sakai Research & Development Department, Paper Chemicals Division

(2009年10月7日に仙台市で開催された第52回 2009年度紙パルプ技術協会年次大会での講演内容の概略を示す)



## 1 はじめに

製紙業界では、環境保護、省資源、省エネルギーの観点から、古紙使用比率の上昇、軽量化、中性化、クローズド化がますます進んでいる<sup>1-2)</sup>。同時に、紙に対する要求品質も高まっており、紙への直接塗工によって機能を付与する表面塗工薬品へのシフトが進んでいる<sup>3)</sup>。

表面塗工薬品の一つである表面サイズ剤は、紙へのサイズ性付与を目的に使用され、紙の要求品質や使用環境によってさまざまな種類が適用されている。表面サイズ剤の効果的なサイズ発現には、サイズ剤を紙表層部に均一に分布させることが重要であり、そのサイズ効果は塗工液中での安定性や他薬品との相溶性、原紙特性などによって影響を受ける。

近年の中性化および抄紙系のクローズド化の進行によって、塗工液中の電気伝導度やカルシウム濃度が上昇してきており<sup>4)</sup>、表面サイズ剤にはサイズ性能だけでなく塗工液中での安定性も要求されるようになってきている。

本報では、国内における当社の表面サイズ剤に関する技術的な取り組みと考え方を述べるとともに、内添薬品から表面塗工薬品への移行が急速に進んでいる中国での表面サイズ剤の技術動向について紹介する。

## 2 表面サイズ剤の種類と特徴

表1に、成分、形態、イオン性に基づいて分類した表面サイズ剤の種類と特徴をまとめた。現在使用されている表面サイズ剤はポリマー系が大半を占めており、性能、コスト、他薬品との相溶性からアニオン性ポリマーが主流となっている。

ポリマー系の溶液タイプは、サイズ性、機上安定性に優れるが、発泡性と硬水安定性に課題がある。一方、ポリマー系のエマルジョンタイプは、低発泡性で硬水安定性に優れるが、機械的なシエアによって樹脂が析出し、塗工機の各部材に付着して問題を起す場合もあり、機上安定性では溶液タイプに劣っている。表面サイズ剤のタイプによって長所と短所が存在し、紙の要求品質や適用条件に応じて最適な表面サイズ剤を選定することが重要である。

表1：代表的な表面サイズ剤の種類と特徴

成分	形態	イオン性	特徴
ポリマー系 (スチレン- アクリル等)	溶液	アニオン カチオン	長所) サイズ性、機上安定性 短所) 発泡性、硬水安定性(アニオン)
	エマルジョン	アニオン カチオン ノニオン	長所) 低発泡性、硬水安定性 短所) 機上安定性
アルキルケテン ダイマー	エマルジョン	カチオン	長所) サイズ性 短所) 汚れ、滑り

## 3 表面サイズ剤のサイズ発現と影響因子

表面サイズ剤のサイズ発現機構を考察するには、塗工された表面サイズ剤の紙中での存在位置を確認することが非常に重要である。図1に蛍光ラベルした溶液タイプの表面サイズ剤を塗工した紙の断面(Z軸方向)での蛍光強度観察結果を示した。図1のa) b)の違いは、塗工に使用した表面サイズ剤のイオン性が異なっている点であり、原紙は同一条件で作製した中性無サイズ紙(硫酸バンド1.5%、炭酸カルシウム20%)を使用している。

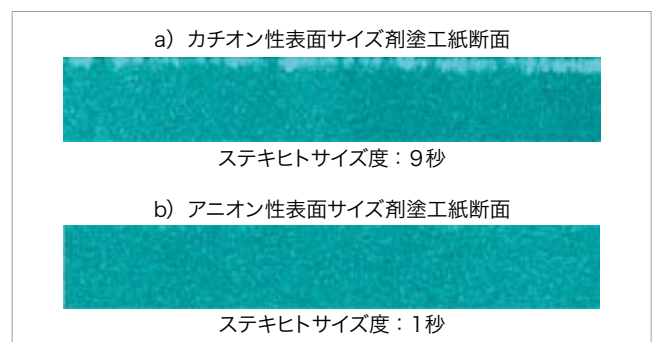


図1：蛍光ラベル表面サイズ剤塗工紙のセクションング蛍光顕微鏡画像

サイズ性の良好な紙(図1-a)では、表層部(上部)に蛍光の強い部分(白い局在部)が存在しているのに対し、サイズ性の低い紙(図1-b)では、紙表層部に蛍光の強い部分が存在していない。この蛍光の強い部分が蛍光ラベルした表面サイズ剤の存在位置であり、本結果は、表面サイズ剤を塗工して効果的にサイズ発現させるには、紙中への浸透を抑制して紙表層部へ分布させることが重要であること

とを実証している<sup>5)</sup>。

紙中での表面サイズ剤の分布、つまりサイズ発現に影響する主因子は次の通りであり、各因子を考慮した表面サイズ剤の設計と適用がポイントとなる。

#### 1) 塗工液

- ① 配合（澱粉種、濃度、蛍光染料など）
- ② 温度、pH、金属イオン量
- ③ 用水（電気伝導度、硬度）
- ④ 表面サイズ剤の形態（溶液、エマルジョン）
- ⑤ 表面サイズ剤のイオン性（アニオン、カチオン、ノニオン）

#### 2) 原紙

- ① 物性（サイズ性、灰分、平滑性など）
- ② 薬品種、量（硫酸バンド、内添サイズ剤など）
- ③ 填料種、量（カオリン、炭酸カルシウムなど）

## 4

### 中性化およびクローズド化に対する技術的な取り組み

#### 4.1 中性化およびクローズド化の影響

抄紙条件の中性化およびクローズド化によって、塗工液、原紙の各因子が変化し、表面サイズ剤が使用される環境、表面サイズ剤の性能に影響を及ぼすこととなる。

塗工液に関する因子としては、温度、pH、電気伝導度の上昇がある。これらの変化に対しては、塗工液粘度が低下することに対する対策、表面サイズ剤のpHおよび電解質に対する安定性が要求される。また、印刷用紙を抄造する系においては、紙の光学特性や印刷適性を向上させるために填料として炭酸カルシウムが多く使用されるようになってきている。このような条件では、紙面から塗工液中への炭酸カルシウムの脱落などにより、塗工液中のカルシウムイオン量が増加するため、表面サイズ剤の硬水安定性が必要となる。

一方、原紙に関する因子としては、紙中アルミニウム量の減少、紙中炭酸カルシウム量の増加がある。これらの変化は、表面サイズ剤のサイズ付与効果に影響するだけでなく、内添サイズ剤の一つである中性ロジンサイズ剤の効果も得られにくくする。この場合、表面サイズ剤によるサイズ付与の方が効率的であることから、原紙のサイズ度は低くして表面サイズ剤でサイズ度を補うという考え方も合理的であるといえる。

以降では、中性化およびクローズド化によって引き起こされる塗工液中のカルシウム濃度の上昇、原紙の中性化や低（無）サイズ化に焦点を絞り、各々の技術課題に対する取り組みや考え方を述べる。

#### 4.2 塗工液中での硬水安定性の改善

溶液タイプのアニオン性表面サイズ剤は、塗工液中のカ

ルシウム濃度の上昇によってサイズ剤樹脂が不溶化し、析出物の発生による汚れやサイズ度の低下を招く場合がある。近年、塗工液中のカルシウム濃度が高い製紙工場も増えているため、硬水安定性の改善を試みた。

硬水安定性を改善するには、溶液タイプでの改良と、エマルジョンタイプ適用の2方向が考えられる。しかし、エマルジョンタイプは硬水安定性に優れている反面、機上安定性で問題となるケースが多いため、溶液タイプへの硬水安定性付与を検討した。

図2に、表面サイズ剤希釈液のモデル図を用いて、新規品の設計コンセプトを示した。従来品は、ポリマー単体レベルで見た場合、親水基がカルシウムイオンによって封鎖されて水溶化できなくなり、希釈液全体として各ポリマーが凝集した形態となって白濁し、サイズ性が大幅に低下する。そこで新規品では、ポリマーの親水基がカルシウムイオンによって封鎖されにくいような設計とすることで、希釈液全体としても安定に溶液形態を維持できると考えた。

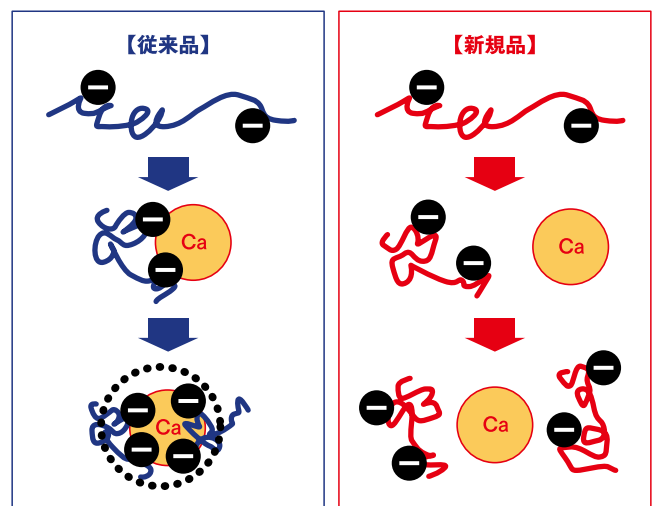


図2：新規品の設計コンセプト

本コンセプトに基づき開発した新規アニオン性表面サイズ剤「ハーサイズLX-300」の硬水安定性およびサイズ性について紹介する。

図3、図4には、従来および新規アニオン性表面サイズ剤（以下、従来品、新規品）の硬水安定性、サイズ性に関する試験結果を示した。図3では、カルシウム濃度が異なる用水にて表面サイズ剤を0.3%に希釈した希釈液のカルシウム濃度と透過率の関係をプロットした。従来品、新規品ともに、カルシウムを含有しない水で希釈した場合の透過率は100%でほぼ透明である。従来品では、希釈液中のカルシウム濃度を上昇させると、希釈液の透過率は顕著に低下し、カルシウム濃度300ppmにて完全に白濁した。一方、新規品は、カルシウム濃度500ppmにおいても透過率100%を維持しており、外観に変化が見られず優れた安定性を示した。

図4では、硬水安定性試験と同様、カルシウム濃度の異

なる塗工液を作製し、ステキヒトサイズ度8秒の原紙へ塗工した際のサイズ性能の比較を行った。従来品では、透過率と同様、塗工液中のカルシウム濃度上昇に伴ってステキヒトサイズ度も顕著に低下した。一方、新規品は、塗工液中のカルシウム濃度に関係なく、サイズ度はほぼ一定で安定していることがわかる。塗工液中での発泡性に関しても従来品より改善されていることが確認されている。

新規品LX-300は、塗工液中のカルシウム濃度が上昇する条件においても安定で、今後更なる中性化やクロード化が進んでも高いサイズ性を付与できるアニオン性表面サイズ剤といえる。

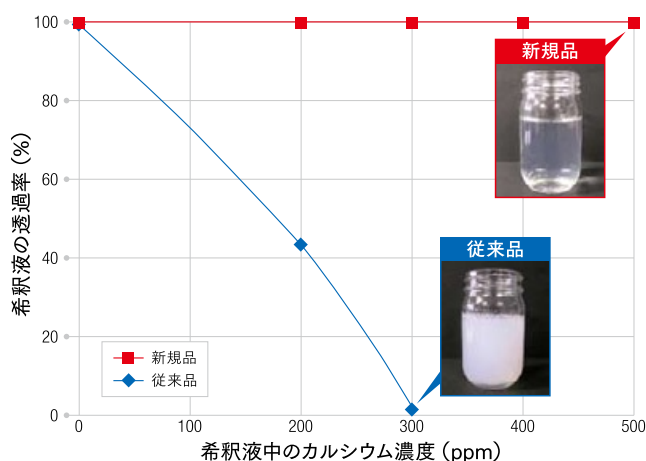


図3：硬水安定性試験結果

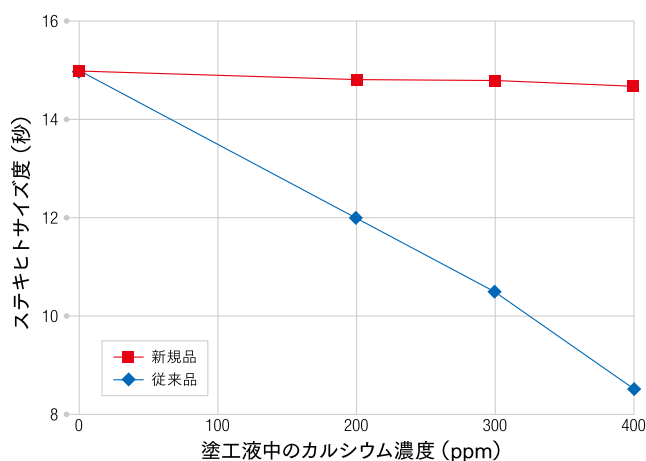


図4：サイズ性試験結果

#### 4.3 中性無サイズ原紙へのサイズ性付与

原紙のサイズ度が低い場合、または内添サイズ剤を使用しない無サイズ原紙の場合、塗工液の原紙への浸透性は極めて高い。つまり、表面サイズ剤は紙表層部へ分布しにくくなり、効果的なサイズ発現は困難になると考えられる。また、原紙の中性化により、紙中アルミニウム量が少なく炭酸カルシウム量が多い原紙では、アルミニウムを介してサイズ性を発現するとされているアニオン性表面サイズ剤のサイズ効果は得られにくくなる。

このような原紙に対して効率良くサイズ発現させるには、

①表面サイズ剤の紙中への浸透を抑制する、②表面サイズ剤に繊維と直接定着する部位を導入する、③根本的なサイズ能力を引き上げるなどの対策が必要となる。従来のポリマー系のアニオン性溶液タイプ、繊維との直接定着部位をもつポリマー系のカチオン性溶液タイプ、および高撥水性を付与できるアルキルケテンダイマー (AKD) 系のカチオン性エマルジョンタイプの表面サイズ剤を中性無サイズ紙へ塗工して、サイズ効果を比較した。

図5に結果を示すが、アニオン性表面サイズ剤は塗工量を増加させてもサイズ度の上昇が緩やかであるのに対し、カチオン性のポリマー系、AKD系表面サイズ剤は低塗工量から高塗工量まで極めて高いサイズ性を発揮した。これは、カチオン性表面サイズ剤の方がアニオン性表面サイズ剤よりも中性無サイズ紙に対して浸透しにくい<sup>5)</sup>、高いサイズ性を付与できたものと考察される。

図6に、内添の硫酸バンド量を変化させた原紙へ各表面サイズ剤を塗工した際のサイズ性を示した。硫酸バンド量の減少にともない、アニオン性表面サイズ剤のサイズ効果は低下、カチオン性表面サイズ剤のサイズ効果は向上した。これは、紙中のアルミニウム量が、イオン性の異なる表面サイズ剤のサイズ効果に影響を与えたことを示唆している。また、AKD系表面サイズ剤のサイズ性は、硫酸バンド量に依存しなかった。これらの結果より、原紙の中性化に対

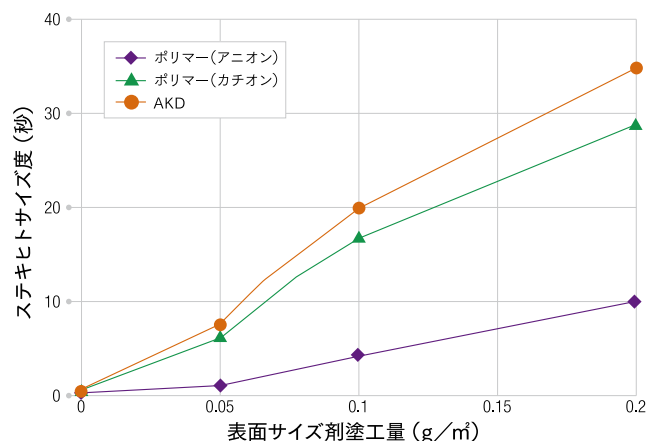


図5：中性無サイズ原紙への含浸試験結果

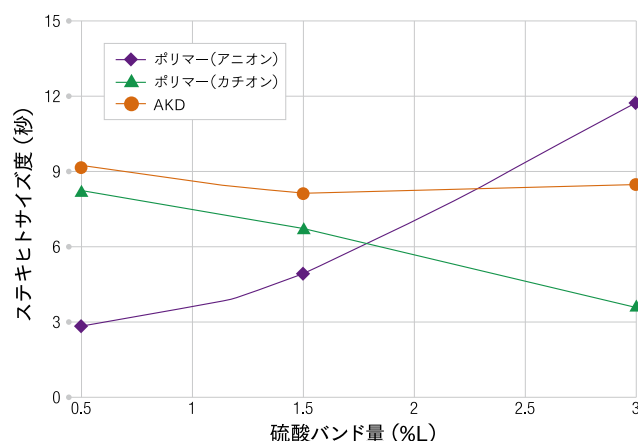


図6：硫酸バンド量とサイズ性

しては、AKD系およびポリマー系のカチオン性表面サイズ剤が有利であることがわかる。

表2に、アニオン性表面サイズ剤と比較した場合のポリマー系およびAKD系カチオン性表面サイズ剤の特徴についてまとめた。両者とも、無サイズ原紙や紙中アルミニウム量の少ない中性紙へのサイズ付与効果が高いという長所を有している。しかしながら、ポリマー系はアニオン性物質との相溶性が悪く、塗工液に酸化澱粉や蛍光染料が使用される銘柄へ適用した場合に互いの効果を相殺することになる。また、AKD系は低塗工量で高サイズ性を付与できる反面、サイズ度のコントロールが難しいという短所を有している。さらに融点が低いことから高温条件では汚れを引き起こす可能性がある点、紙の摩擦係数が低くなるという点も短所として挙げられる。

現状は、アニオン性表面サイズ剤が主流となっているが、内添される硫酸バンド量の低減をはじめとする製紙業界の中性化が進行すると、カチオン性表面サイズ剤が優位性を発揮する塗工条件が増加していくと予想している。

表2：カチオン性表面サイズ剤の特徴

	ポリマー系	AKD系
長所	<ul style="list-style-type: none"> <li>・無サイズ原紙へのサイズ付与効果高い</li> <li>・硫酸バンド無添加、低添加量でもサイズ性良好</li> <li>・塗工液pHの影響は軽微</li> </ul>	
短所	<ul style="list-style-type: none"> <li>・アニオン物質との相性悪い（澱粉、蛍光染料等）</li> <li>・アニオン性に比べ高価</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・サイズ度の制御が困難</li> <li>・汚れ、紙の滑り</li> <li>・アニオン性に比べ高価</li> </ul>

この状況変化に備え、表2に示した短所を克服しつつ、さらなる製品の性能向上に取り組んでいる。

## 5 日本と中国の技術動向比較

近年の中国における製紙用薬品に関する動向は、日本同様、内添薬品から表面薬品への移行が進んでおり、年々表面サイズ剤の使用量は増えている。表3に日本と中国の塗工条件の違いを示した。日本の場合、塗工機はサイズプレス、ゲートロールコーターなど多岐に渡っており、塗工濃度は各塗工機に依存し様々である。一方、中国の場合、塗工機はサイズプレスが主流となっており、表面薬品への依存度が高いため塗工濃度は一般的に高くなっている。日本と中国の塗工条件で大きく異なる点としては、用水中の硬度、塗工液中の夾雑物量、塗工温度が挙げられる。これらが異なる要因としては、工場の立地条件や澱粉の変性方法等の差異が挙げられるが、中国の方が表面サイズ剤の塗工液中での安定性がより厳しく要求される。そのため、用水中の硬度や夾雑物の影響を受けにくいエマルジョンタイプが主に使用されている。

表3：日本と中国の塗工条件比較

	日本	中国
塗工機	サイズプレス、ゲートロール、メタリングロッド他	サイズプレスが主流
塗工濃度	塗工機に依存	高濃度が主流
澱粉	自家変性+購入	自家変性が主流
用水(硬度)	低い	高い
塗工液	夾雑物が少ない	夾雑物が多い
塗工温度	60以下	60~80

次に、中国での紙品種毎のサイズ剤処方と表面サイズ剤に対する要求品質を比較する。

上質紙、PPCなどの印刷用紙は、内添サイズ剤のみでサイズ度をカバーしているが、一部ノニオン性エマルジョンタイプの表面サイズ剤を併用する処方となっている。ただし、使用目的はサイズ度の付与ではなく、表面強度、トナー定着性の向上にある。また、上質紙メーカーは華北地方に集中しているが、ここでは地下水の硬度が非常に高いため、表面サイズ剤には優れた硬水安定性が要求される。

ライナー、中芯、白板に代表される板紙に関しては、大半のマシンに塗工機が設置されており、表面サイズ剤重視の薬品処方が採用されている。使用される表面サイズ剤種は、ポリマー系とAKD系の2種のカチオン性エマルジョンタイプに大別できる。使用目的は耐水性の付与であり、一般的な中芯銘柄においても表面サイズ剤が使用されている点は日本と異なる。これは、中国では夏場の湿度が非常に高いことから、高湿度時の強度確保を目的に使用されている。最近では、古紙の品質低下、排水規制によるクローズド化の進行から塗工液の電気伝導度が上昇しており、さらなる塗工液中での安定性や発泡性に関する品質が重要視されている。

## 6 おわりに

製紙業界の動向変化、特に抄紙条件の中性化とクローズド化に着目し、表面サイズ剤のサイズ発現にとって重要な因子である塗工液や原紙の変化に対する当社の技術的な取り組みと考え方を述べた。また、中国における表面サイズ剤の技術動向について、日本と対比させる形で紹介した。

今後、益々表面サイズ剤が使用される環境は変化していくことが予想されるが、あらゆる変化や要求に対応できるように製品開発に努めていく所存である。

### <参考文献>

- 1) 日本製紙連合会, <http://www.jpa.gr.jp/states/used-paper/index.html#topic01>
- 2) 日本製紙連合会, <http://www.jpa.gr.jp/env/environment/equipment/index.html>
- 3) 若佐哲, Harima quarterly 100, Technology Report, P.10 (2009)
- 4) 林田裕一, 平成13年度紙パルプ技術協会 年次大会講演要旨集, P.531 (2001)
- 5) 藤原崇弘, 平成18年度紙パルプ技術協会 年次大会講演要旨集, P.225 (2006)