

紙の高灰分化に向けた 炭酸カルシウム処理剤の開発

Solution by Novel Chemical for Increasing Ash in Paper

畠中宏道 / 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
Hiromichi Hatakenaka Paper Chemicals Development, R&D Center, R&D Company



1 はじめに

日本国内における紙・板紙の生産量は、リーマン・ショック後の2009年に大きく数量を落としている。また梱包材として段ボールに加工される板紙に対し、チラシやカタログ、書籍等に使用される紙はICT化にともなう電子チラシやネット広告といった電子媒体へのシフトの影響もあり、生産量が大きく減少している。しかし、このようなIT化が進む現在にあっても、塗工印刷用紙や情報用紙は情報記録媒体として揺るぎない地位を保っている。

製紙産業は、パルプ生成時に発生する副産物をバイオマスエネルギーとして利用することや古紙を原料として再利用する環境対応型産業でもある。さらに近年では、環境保全や省資源などの見地から、パルプ使用量や物流コストの削減に向けた紙の軽量化が要望されている。この紙の軽量化への取り組みのひとつとして、紙の白色度、不透明性、印刷適性を向上する目的で填料と呼ばれる無機粒子（タルク、カオリン、炭酸カルシウムなど）の含有率を高めるいわゆる“高灰分化”が進められている。中でも炭酸カルシウム（炭カル）は、製紙だけでなく、塗料、ゴム、食品など多くの産業で使用されており、各種コーティング顔料や填料としての使用比率も年々上昇傾向にある。図1には、各種コーティング顔料・填料の使用比率について、2000年以降の推移を示した。また図2には軽質炭酸カルシウム（軽質炭カル）について、製紙会社での購入分（内添用）と自製分の使用量を紙の生産量と比較して示した。これらから、紙の生産量は減少傾向にあるものの、軽質炭カルの使用量は年々増加傾向を示していることが分かる。

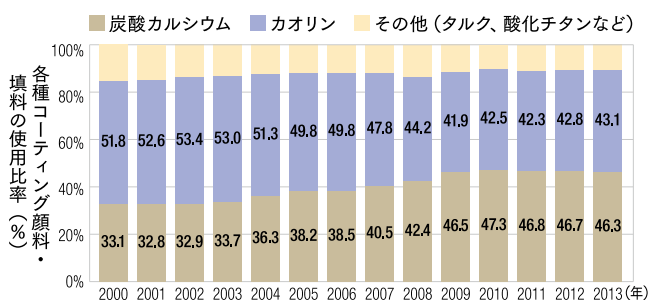


図1 各種コーティング顔料・填料の使用比率（紙パルプ産業白書より）

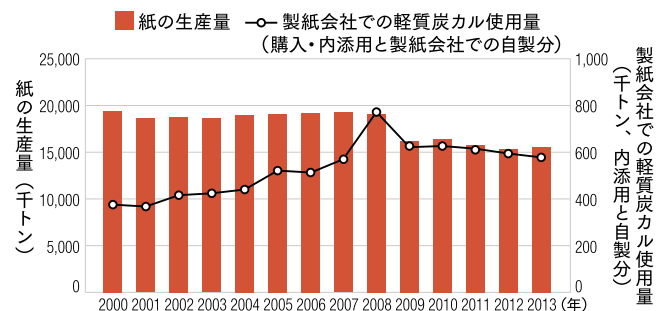


図2 紙の生産量と製紙会社での軽質炭カル使用量（紙パルプ産業白書より）

このように使用比率が増加している炭カルであるが、製紙産業での使用においては、タルクやカオリンといった他の填料に比べてサイズ剤による効果が得られ難くなることや^{1) 2)}、填料を多く含有する高灰分紙では乾燥紙力（紙力）が低下する、といった課題がある。紙力を維持するためにはデンプンやポリアクリルアミド（PAM）等の紙力増強剤が使用されており、これら薬品の改良も検討されている^{3) 4)}。しかし填料が多く使用される条件下で損なわれる紙力を補うためには、これら薬品の添加量を大幅に増加する必要がある。また抄紙系での歩留りによっては、サイズ性の低下や系内での汚れの発生といった問題にも繋がる。

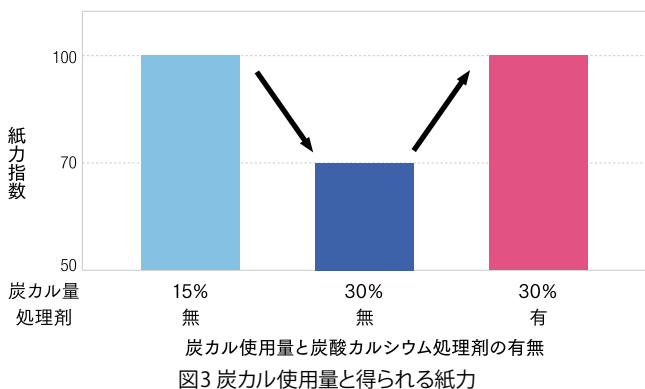
このため当社では、炭カルの有効利用に貢献する技術を検討し、炭カルの粒子表面を改質することのできる薬品として「炭酸カルシウム処理剤」を開発した。本薬品は当社で長年培われたPAM系紙力増強剤の合成技術と新素材を融合した新規な薬品であり、炭カルスラリーに添加することにより、紙の高灰分化で損なわれる紙力や灰分歩留りに対して、大きな改善効果を発揮することが確認されている。

本稿では、新規薬品である「炭酸カルシウム処理剤」の特徴と、本薬品を用いた紙の高灰分化に向けての薬品処方について、実機での適用結果と併せて紹介する。

2 紙力の発現と「炭酸カルシウム処理剤」の開発コンセプト

炭カル使用量の増加は、紙中におけるパルプ繊維間の結合点を減少させ、紙の総表面積を増加させる。特にワンパ

スリテンションの低い抄紙系では、炭カルと内添薬品との相互作用により、薬品の歩留りや均一な分布が損なわれ、得られる紙力やサイズ性の低下に繋がる。このような場合、サイズ性は表面サイズ剤の適用で対応できる⁵⁾ことが多いものの、内部紙力については紙力増強剤使用量を大幅に増やさなければならない。図3には、炭カル使用量と得られる紙力について、処理剤適用の有無によるモデル図を示した。たとえば、パルプに対して通常の炭カルを30%使用した紙では、15%使用した紙に比べて紙力が3割程度低下する。しかし処理剤を適用した炭カルを30%使用する場合には、通常の炭カルを15%使用した紙と同等の紙力を維持することができる。「炭酸カルシウム処理剤」はこのような条件下での適用を想定し、“炭カル使用量増加にともなう紙力の低下を抑制すること”を開発コンセプトとした。



本薬品の開発ポイントは次の3つである。

まず第一に、処理剤と炭カルの相互作用により、炭カル粒子を凝集させて二次粒子を形成させる。これにより、炭カルの表面積を小さくし、炭カルとパルプとの接触面積を減少させる手法である。これによりパルプ繊維間の結合点の減少にともなう紙力の低下を抑制することが可能となる。このモデル図を図4に示した。

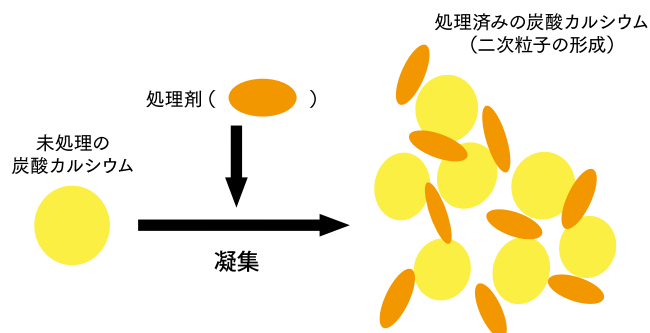


図4 処理剤による二次粒子の形成

第二に、処理剤に使用する原料として、パルプへの親和性の高い素材を選定する。これにより、処理剤を介して炭カルとパルプとの結合力を高めることができる。

また炭カルは、購入品から製紙会社の自製品までさまざまな構造や表面特性を持っている。さまざまな炭カルに対

して安定した効果を発現させるためには、単一の素材やイオン性の処理剤では不十分である。このため、第三として、電荷バランスが取り易く、処理濃度範囲を広く設定できるよう、PAM系共重合体と新素材から構成される両イオン性の複合化アクリルアミド系共重合体（複合化PAM）とした。

開発に至った「炭酸カルシウム処理剤」は、異なる電荷特性と構造のポリマーがポリイオンコンプレックスを形成することにより、炭カルへの適度な凝集効果とパルプ繊維への高い親和性を発揮する。また、処理した填料を含有するパルプスラリーにカチオン化澱粉やPAM系紙力増強剤といった内添薬品を添加した場合にも、これらの薬品効果を阻害せず、効率的な効果の発現に寄与することも確認している。

3 炭酸カルシウム処理剤による効果

開発した炭酸カルシウム処理剤の効果を確認するため、炭カルスラリーに処理剤を添加し、よく攪拌することで処理済みの炭酸カルシウム（処理炭カル）を調製した。この処理炭カルをLBKP/NBKP混合パルプスラリーに添加し、液体硫酸バンド（Alum）、カチオン化澱粉（CS）やPAM等の紙力増強剤、歩留り剤（RA）といった内添薬品を必要に応じて使用し、手抄き紙を作製した。なお薬品は、パルプに対する添加量として、Alumは液体硫酸バンド（ Al_2O_3 : 8%）、他の薬品は固形換算の添加量を表記している。また手抄き紙の評価としては、紙中の灰分量と引っ張り強さや裂断長との関係を調べた。

3-1 手抄き紙の灰分量と紙力（引っ張り強さ）

表1に示した条件1から6にて手抄き紙を作製し、炭酸カルシウム処理剤の適用の有無による灰分量と紙力を測定した。また炭酸カルシウム処理剤の適用時は、炭カルに対して0.5%（パルプに対して0.125%）添加し、歩留り剤（RA）はすべての条件にて添加（100ppm）した。

表1 手抄き紙の作製条件

使用原料	原料の添加条件と添加量（%、対パルプ）					
	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5	条件6
炭カル	-	25	25	25	25	25
Alum	-	-	1.5	-	-	1.5
CS	-	-	-	0.8	-	0.8
内添PAM	-	-	-	-	0.2	0.2

それぞれの作製条件にて、炭酸カルシウム処理剤を適用した場合（処理炭カル）と適用しなかった場合（未処理炭カル）の紙中灰分量の測定結果を図5に示した。また紙力の測定結果を図6に示した。

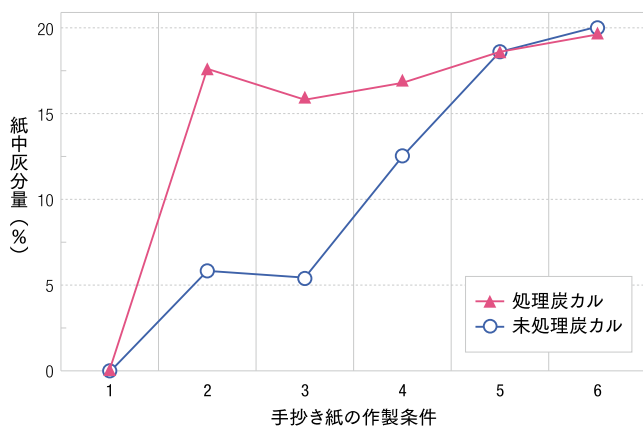


図5 手抄き紙の紙中灰分量

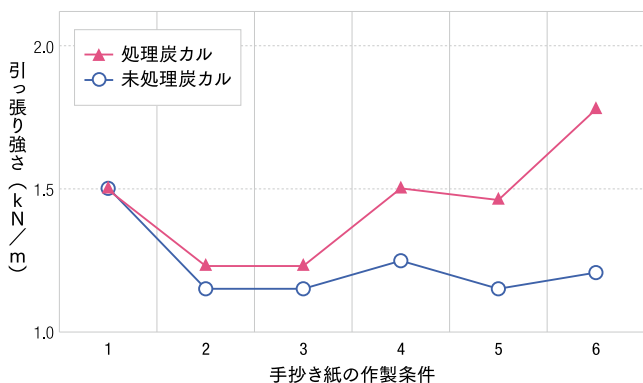


図6 手抄き紙の紙力(引っ張り強さ)

紙中灰分量（図5）は、未処理炭カルの場合でもCSや内添PAMの使用によって上昇することが分かる。しかし処理炭カルを使用した場合は、Alum、CSや内添PAMを使用しない場合（条件2）でも、これらの薬品を使用した場合（条件3～5）に近い灰分歩留りが得られた。また併用される内添薬品によって、灰分歩留りが低下するような現象はみられなかった。

引っ張り強さ（図6）では、処理炭カルを使用することにより、Alum、CSや内添PAMを使用しない場合（条件2）においても、未処理炭カルを使用した手抄き紙よりも高い値が得られた。また条件1や条件2では、図5に示したように処理炭カルと未処理炭カルを使用した際の紙中灰分量が大きく異なっているにもかかわらず、処理炭カルを使用した手抄き紙の紙力が勝った。これらの結果より、開発した炭酸カルシウム処理剤は、コンセプトに掲げた通り、優れた効果が発揮できていると言える。

さらに図5や図6から、処理炭カルを使用した場合には、CSや内添PAMといった紙力増強剤の使用による紙力の上昇も顕著であることが読み取れる。この現象については、図7に作用機構を示した。未処理炭カルの場合、炭カル粒

子は小さくて表面積が大きく、灰分歩留りが低くなっている。また内添薬品は炭カルと接触する機会が多いため、炭カルとの相互作用の影響を強く受けると考えられる。一方、処理炭カルでは、二次粒子の形成による物理的な効果と処理剤によるパルプとの親和性向上によって、灰分歩留りが上昇する。炭カルとの相互作用が抑制された内添薬品はパルプへ効率よく吸着することができ、薬品本来の機能を発現できたと考えている。

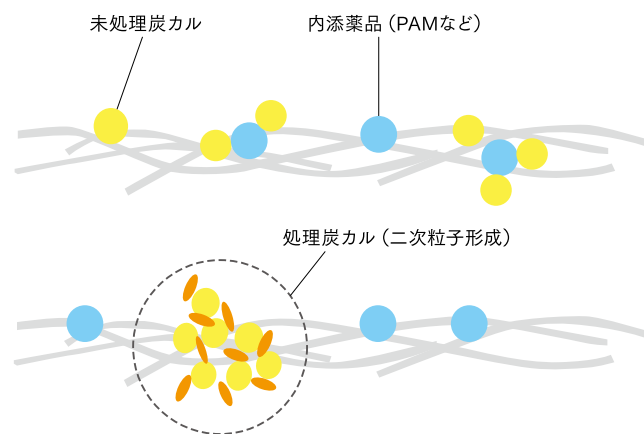


図7 未処理炭カル（上）と処理炭カル（下）を使用した紙中の薬剤分布

3-2 炭カルの使用量と紙力（裂断長）

次に、炭カルの使用量による炭酸カルシウム処理剤の効果を確認するため、炭カル添加量をパルプに対して6.5%から20%とした場合の手抄き紙を作製し、紙力（裂断長）を測定した。内添薬品としては、Alum（1.5%）とCS（0.8%）およびRA（100ppm）を使用した。得られた結果を図8に示した。

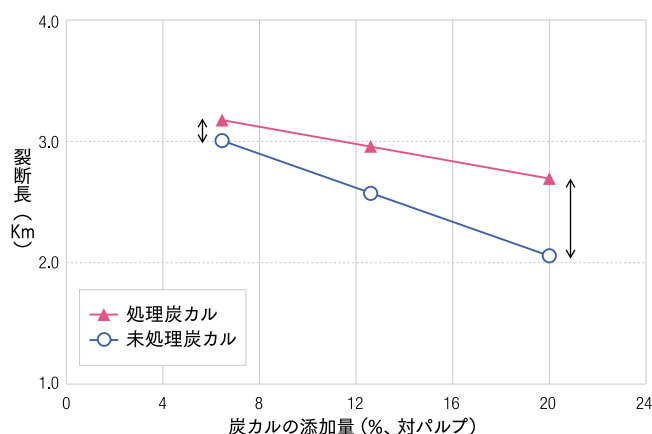


図8 炭カルの添加量と紙力(裂断長)

炭カル添加量の増加にともない、処理炭カルと未処理炭カルで、いずれも紙力の低下が確認された。しかし処理炭カルでは、未処理炭カルに対して、炭カル添加量の増加にともなう紙力の低下率が小さく、紙力の改善効果が確認された。また炭カル添加量が多いほど、この傾向は顕著となった。本結果より、炭酸カルシウム処理剤の適用は、今後

の炭カル高配合化における紙力低下への有効な対策になり得ると考えられる。

3-3 炭酸カルシウム処理剤と内添薬品（内添PAM）による効果

炭カル添加量の増加にともなう紙力低下に対して最適な薬品処方を検討するため、内添PAM単独、内添PAMと炭酸カルシウム処理剤（処理剤）を併用した際の紙力への影響を確認した。内添薬品は、Alum（1.5%）とCS（0.8%）およびRA（100ppm）をすべての条件にて使用し、表2に示した条件にて、炭カル、内添PAMおよび処理剤を使用した。作製した手抄き紙より得られた結果を図9に示した。

表2 手抄き紙の作製条件

使用原料	原料の添加条件と添加量（%、対パルプ）					
	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5	条件6
炭カル	15	30	30	30	30	30
内添PAM	-	0.2	0.5	1.0	-	0.2
処理剤	-	-	-	-	0.2	0.2

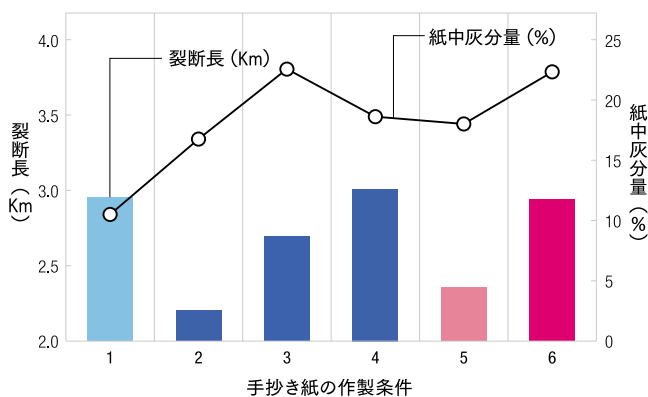


図9 処理剤と内添PAMによる紙力と灰分量

まず炭カル添加量を15%から30%へ増加させた場合、紙力（裂断長）の大幅な低下が確認された。この紙力低下に対し、内添PAMのみで対応した場合の結果が条件2から4である。結果、紙力の低下を抑制するためには、内添PAM 1.0%を必要とした（条件4）。また条件4では、条件3に対して紙中灰分量が低下しているが、これは抄紙系の電荷バランスが崩れたことが要因と考えられる。

一方、パルプに対して0.2%の炭酸カルシウム処理剤を用いて、処理した炭カルを使用する場合には、内添PAMを0.2%添加するだけで、紙中灰分量の上昇と紙力効果の維持を両立することができた（条件6）。炭カル高配合化においては、炭カル処理剤を適用することで、トータル薬品使用量を大幅に抑えることが可能と考えられる。

4

実機における炭酸カルシウム処理剤のテスト結果

炭酸カルシウム処理剤を適用した際の効果が手抄き紙にて確認できたため、製紙会社にて薬品の効果を確認するための実機テストを実施した。

実機テストでは、紙中灰分量10%前後の銘柄にて、炭酸カルシウム処理剤を炭カルに対して0.5%添加し、紙力（引っ張り強さ）への影響を調べた。図10にテスト結果を示す。

2回の実機テストを行った結果、いずれも紙力の上昇が観察され、操業性にも問題を生じないことが確認された。この実機テストは、紙中灰分量が薬品開発時の想定よりも少ない条件であったが、処理剤の効果やマシンの操業性への影響を確認することができた。今後、炭カル添加量が多い銘柄にて効果を確認していきたいと考えている。

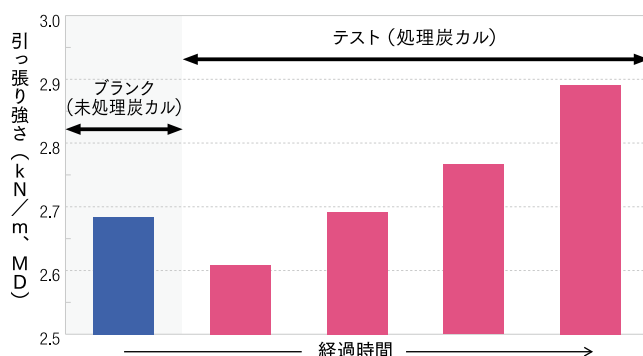


図10 実機における処理剤のテスト結果

5

おわりに

今後、填料として炭カルの使用量が増加するとともに、紙の高灰分化も進んでいくものと考えられる。この場合、紙の白化度や不透明度、印刷適性の向上が期待できる一方で、紙力の低下や使用される内添薬品の効果の低下は避けられない状況にある。

新たに開発した炭酸カルシウム処理剤は、炭カルの使用量を増加させた場合でも、その歩留り向上と紙の品質保持（紙力）の両立を可能とする薬品である。また安価な天然素材である炭酸カルシウムの有効利用は「自然の恵みを暮らしに生かす」という当社の理念とも合致する。

今回紹介した炭酸カルシウム処理剤と、従来の内添薬品や外添薬品を活用することで、高灰分化に向けた処方を確立していく所存である。

<参考文献>

- 1) T.Nakata, R.Itose, K.Sakai, JAPAN TAPPI Annual Meeting Proceedings, 35 (2003)
- 2) R.Itose, K.Sakai, S.Uchida, JAPAN TAPPI Annual Meeting Proceedings, 154(2011)
- 3) K.Tanaka, JAPAN TAPPI Annual Meeting Proceedings, 156(2008)
- 4) T.Shimoyoshi, T.Sekiguchi, S.Iida, T.Oguni, JAPAN TAPPI Annual Meeting Proceedings, 238(2009)
- 5) K.Sakai, JAPAN TAPPI Annual Meeting Proceedings, 217(2009)