

●新規製紙用歩留向上剤

高分子材料研究所 稲葉孝文 李 巍

1 はじめに

中国等の紙生産量の増加により、世界的に原料パルプ価格が高騰している。また環境保護意識の高まりもあって、DIP(古紙再生・脱墨パルプ)の利用率も上昇傾向にある¹⁾²⁾。高価な原料パルプの歩留率を高めることはもとより、歩留性の悪いDIPや高い添加率の各種充填剤等を効率よく歩留らせることはコストダウンのために必須の事項である。製紙用歩留向上剤への期待は益々高まって来ているといえよう。

製紙用歩留向上剤は、無機成分を主体とするものから種々の高分子化合物まで数多くの種類がある。そのうち高性能型として近年多く使用されているものは、ポリアクリルアミド系(以下PAMと表記する；アクリルアミドとイオン性モノマーの共重合体)等の水溶性高分子と、アニオン系微粒子等を併用するものであり、二剤以上で供給する工程負荷の大きい形態のものである(表1参照)。

表1 高性能型製紙用歩留向上剤(システム)の例

名称等	特徴等
ハイドロコールシステム	カチオンPAM+ベントナイト
コンボジルシステム	カチオンPAM+コロイダルシリカ
テリフォームシステム	PAM 類+無機微粒子+有機微粒子ポリマー
ツインズシステム	カチオンPAM+アニオンPAM
非イオン性歩留システム	PEO+ 促進剤 (ビスフェノール系)

筆者らは上記歩留向上剤に比し、高機能かつ他社に類を見ない特徴を持つ歩留向上剤 SR-38377 を開発、上市した。これは、両性PAM(一分子中にカチオン性基とアニオン性基の両方を持つポリマー)ブレンド技術をベースとして一剤型とし、相反する特性である歩留性と地合性を高い次元で両立させたものである。また、使用されるPAM等は、分子量が数百万以上とされる超高分子量ポリマーであるが、水処理に使用される高分子凝集剤と基本的な構成は類似している。当社は長年培われた高分子凝集剤の開発、製造技術、あるいは、原料、設備を有しており、この優位性を最大限に生かすことが可能である。

また、大需要国である中国に向け、歩留性重視型のR-38AH3を開発した。これは同時に、多くの溶解性塩類を含んでいる現地の用水への対応も可能としたものであり、実際に現地にて他社品より高い歩留性の実績を上げている。

今般、この歩留性重視型歩留向上剤に対し、溶解性塩類濃度の高い用水(以下、便宜上「鉍水」と表現する)への耐性をさらに高めたグレードを開発した。また、歩留性と地合性の両立を

図った両性ブレンド型にも同様の技術を適用したグレードを開発した。

本稿では、これまでに展開してきた歩留向上剤および新たに機能を付与した新規開発製品について紹介する。

2 歩留向上剤にもとめられる機能

2.1 歩留性と地合性の高バランス性³⁾

製紙用歩留向上剤に求められる主な特性は、

- ①歩留性の向上
- ②良好な地合性の維持
- ③ろ水性の向上

である。①歩留性は原料の損失を少なくするだけでなく、抄紙系内に滞留する「デポジット」を減らすためにも重要な因子である。③ろ水性は紙料(パルプや充填剤類)が漉き取られた後の水切れの良さの事であり、抄紙速度や乾燥工程のスチーム負荷量に大きく影響する。

歩留まり性能の主たる発現機構は、歩留向上剤による紙料表面の電荷の中和や橋架け作用によるフロック形成(凝集体形成)によるものと考えられる。したがって①歩留性と③ろ水性は、ほぼ両立できるといえる。

他方、②地合性とは紙の密度分布の均一性のことであり、紙の見た目ばかりでなく、紙力や印刷適性にも影響する。図1に示すように、フロックを形成させて歩留性やろ水性を向上させようとする働きに対して相反する結果となりがちである。よって、①歩留性と②地合性を両立させることが、高性能型の歩留向上剤に求められる最も重要な特性といえるであろう。

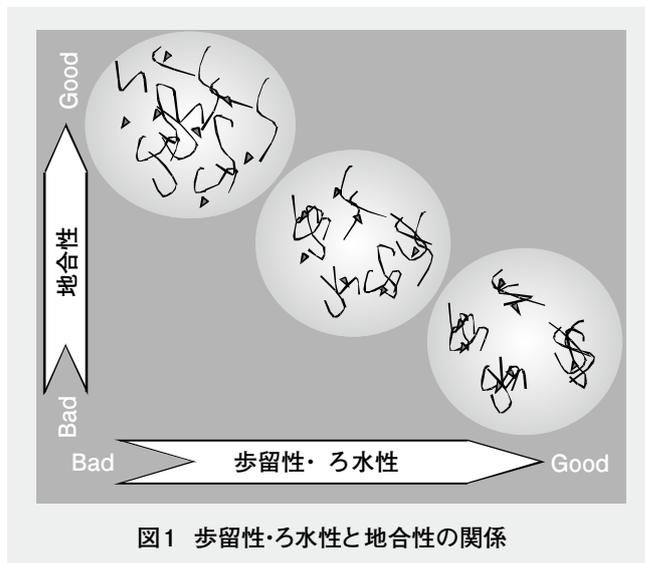


図1 歩留性・ろ水性と地合性の関係

2.2 用水水質に対する汎用性 — 耐鈹水性 —

歩留向上剤のような高分子電解質からなる水溶性高分子は、溶解水やパルプスラリーに含まれる溶解性塩類の影響を強く受ける。これは溶解性塩類の共存により、分子内の静電反発が弱まってポリマー鎖(糸まり)がシュリンク(縮退)するためであり、ポリマーによる架橋力が弱まり、よって歩留性能の低下につながる。

溶解性塩類の影響は、塩濃度として数十ppm程度でも発生するとされるが、一般的な日本の工業用水レベル(硬度 $\leq 100\text{mgCaCO}_3/\text{l}$)であれば、実用上大きな問題はない。しかしながら、大陸性の河川水や地下水を水源としたものでは、硬度として $600\text{mgCaCO}_3/\text{l}$ 以上を示す場合もあり、歩留向上剤に与える影響も看過できない。

このような塩類濃度の高い溶解水中、あるいはパルプスラリー中においても、高分子液滴のシュリンクが抑制され、本来期待される歩留り機能を発現できることが好ましい。

3 当社の歩留向上剤

上記の要求に応えるべく開発した、現在保有する当社の歩留向上剤のラインナップを表2に示す。

表2 当社の歩留向上剤ラインナップ

グレード名	機能等
SR-38377	歩留性+地合性両立型
R-38AH3	歩留性重視型
R-43AH5	耐鈹水性-歩留性重視型
R-44457	耐鈹水性-歩留性+地合性両立型
C-510P	汎用型カチオンPAM

注)MTアックアポリマー(株)(2006年10月に当社と三井化学(株)の合併により設立)が保有するエマルジョン型歩留向上剤は除く。

3.1 歩留性・地合性両立型歩留向上剤 SR-38377

3.1.1 歩留向上剤 SR-38377の特徴

両性PAMブレンド技術をベースとして地合性を損なうことなく高い歩留性を達成し、さらにノニオン変性による地合維持技術を駆使した高機能粉末一剤型歩留向上剤である。図2に、各種歩留向上剤を使用した場合の歩留性と地合性関係を示した⁴⁾。概して歩留性と地合性がトレードオフの関係にあるのに対し、SR-38377は高いバランス性を示している。

また、表3に国内製紙メーカーの実機抄紙ラインにおける評価結果を示した。先行する他社の二剤型歩留向上剤に対し、同等以上の歩留性・地合性の高バランス性を達成している。顧客には紙質の向上メリットともに、二剤使用していたところを一剤とできる作業負荷低減メリットも提供できた。

表3 国内製紙工場におけるの実機評価結果

評価項目	SR-38377	当社開発段階品	他社歩留システム
全歩留性	1	1	1
灰分歩留性	1	1	1
地合性	1	2	3
操作性*	1	2	3

数値は、比較した試料間における相対順位で、1が最も良いことを示す。
*操作性:抄紙系の汚れ、粘性等の評価

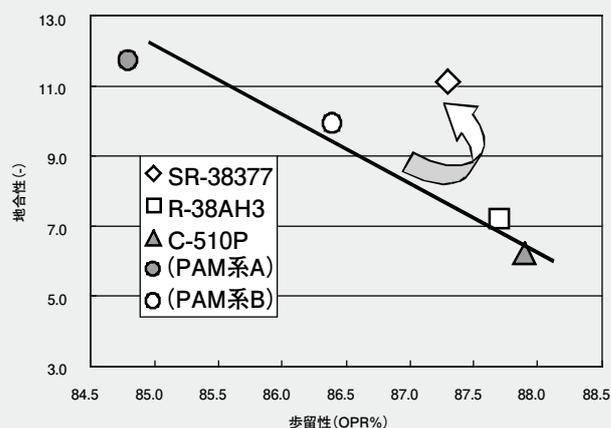


図2 各種歩留向上剤における歩留性と地合性の関係

紙料: LBKP (CSF=380~420ml), PCC=+10wt%pulp, Aulm=+1.5wt%pulp
歩留向上剤添加量: 250ppm-pulp, Britt-DDJ:360rpm (8cm翼)
地合性評価: 10秒後の攪拌液の均一性を画像処理により評価した)

3.1.2 歩留向上剤 SR-38377の両性PAMブレンド技術⁵⁾⁶⁾

市場に見られる歩留性と地合性の両立をうたった高機能型歩留向上剤は、表1に示されるような二剤型が主流である。これらは、一旦何らかのポリマーでフロックを形成させ、これを抄紙ライン中のせん断力で破壊した後、アニオン系微粒子で微細なフロックとするものである。

これに対し、筆者らは独自のコンセプトに基づく両性ブレンド型の歩留向上剤を提案した。これは、モル組成比としてカチオン性モノマーがアニオン性モノマーより多い「カチオンリッチ両性ポリマー」と、逆にアニオン性モノマーの方が多い「アニオンリッチ両性ポリマー」を、特定の比率でブレンドした粉末一剤型のものである。

この作用モデルは、

- 1) カチオンリッチ体とアニオンリッチ体が水中に溶解し、ポリマー鎖(糸まり状)となる。カチオンリッチポリマーとアニオンリッチポリマーは、それぞれに正負両方の電荷を持っているため吸引と反発が同時に起こり、比較的穏やかな静電引力で結合し、いわゆるポリイオンコンプレックスを形成する。
- 2) パルプスラリー中に投入され、擬似的な超高分子量体となったイオンコンプレックスがフロックを形成する。ポリイオンコンプレックス体は緩やかな結合であるため、分離と再結合が繰り返されながら抄紙スクリーン上に供給される。というものである。この分離と再結合を繰り返す過程で微細

かつ粒度の揃ったフロックが形成されるため、歩留性と地合性を両立させることができるものと考えている。

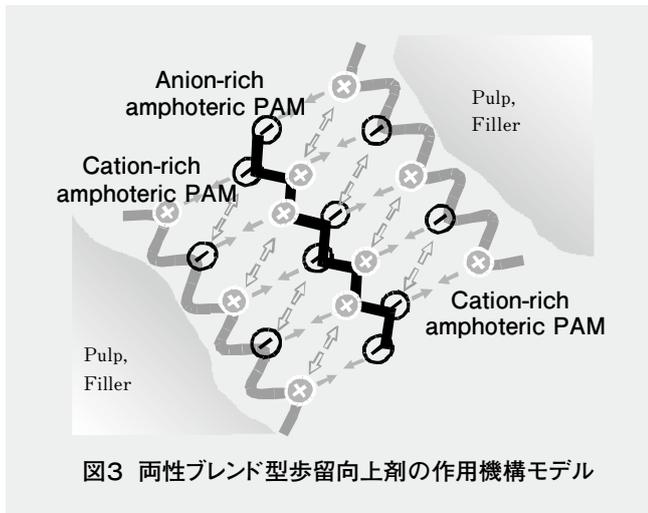


図3 両性ブレンド型歩留向上剤の作用機構モデル

また、ブレンドを基本型としているため、多様化する顧客の要望に対しても、ブレンド比を変更することで一定の対応が可能となるメリットがある。

3.1.3 特殊ノニオン変性による地合性向上

筆者らはポリマーの強固なフロック形成による地合性の低下を抑制するために、ある種のノニオン性成分をポリマー鎖に取り入れることが有効であることを見出した。表3におけるSR-38377と当社開発品の差異は、ノニオン変性の有無である。

この作用機構はいまだ明らかではないが、ノニオン成分のバルブとの親和性の違い、あるいはノニオン体が分子鎖に組み込まれることによる高分子の分岐構造の変化によるものと考えている。

3.2 歩留性重視型歩留向上剤 R-38AH3

歩留性と地合性のバランスにおいて、顧客要望に応じて歩留性に重点をおいた両性ブレンド型である。また、中国の溶解塩類濃度の高い鉱水での使用を想定し、溶解不良を起こしにくい配合とした。

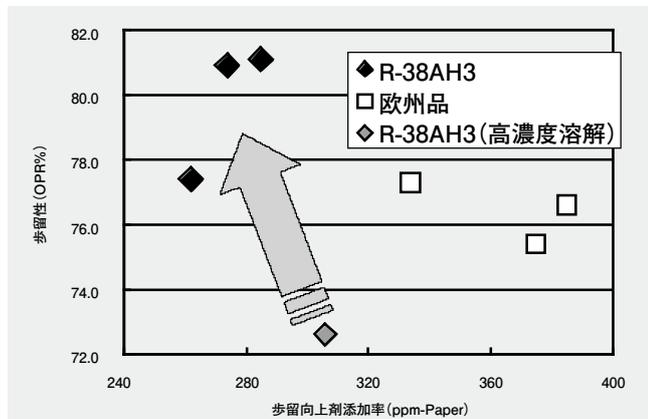


図4 実機試験における添加率と歩留性の関係

紙種：オフセット印刷用紙(充填剤:炭酸カルシウム, 坪量70~75g/m²)
抄紙機：長網型約2m幅, 抄速約290m/min

中国山東省のオフセット印刷用紙ラインでの実機試験における歩留性の評価結果を図4に示す。

R-38AH3は、既存の他社品(欧州メーカー)に比べ低添加率で高い歩留性能を示している。一点、歩留性(OPR)が低いデータがあるが、意図して溶解液濃度を高くしたものである。溶解液濃度をコントロールすることでOPRを改善できることを例示できた。

また、実際に製造された紙の地合性を評価した結果を図5に示す。

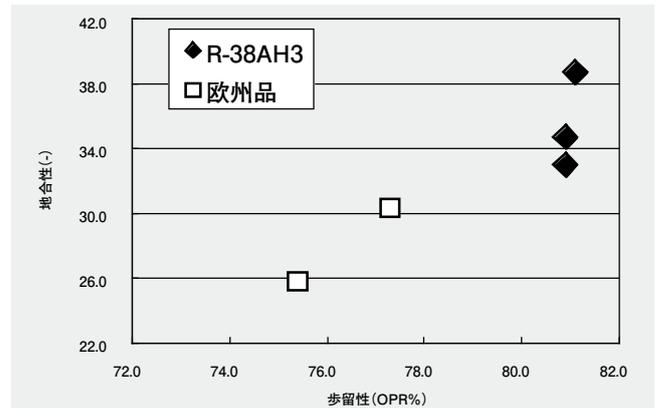


図5 実機抄紙機における歩留性と地合性のバランス

地合性評価：当社所有の地合計(M/K Systems製)にて測定

R-38AH3は歩留性重視型として開発したものであるが、既存の他社品(欧州メーカー)に比して高い歩留性を示すのみならず、良好な地合性をも示すことができた。

3.3 耐鉱水性-歩留性重視型歩留向上剤 R-43AH5

3.3.1 歩留向上剤 R-43AH5の特徴

より高い歩留性への要求と、中国における用水の水質の多様性に対応できるよう、特殊変性技術により鉱水への耐性を高めた新開発品である。前述の歩留性重視型のR-38AH3の、耐鉱水性グレードである。

中国東北部の製紙会社において、5日間に渡って実施された実機試験の結果を図6に示す。

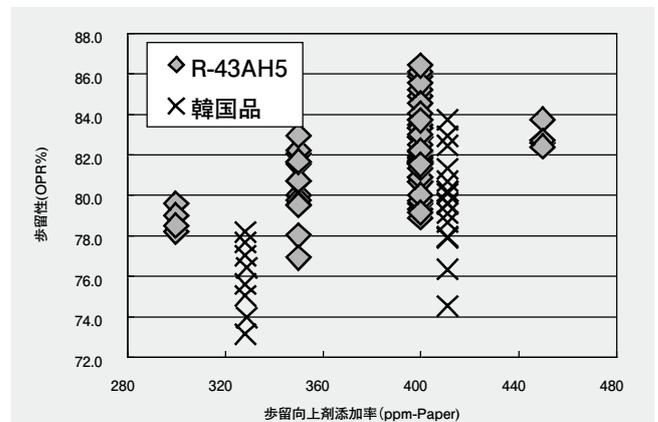


図6 実機試験における添加率と歩留性の関係

紙種:コート原紙(充填剤:タルク, 坪量117g/m²)
韓国品歩留向上剤(エマルジョン型)の有効固形分濃度は30%とした
抄紙機:長網型約2.8m幅, 抄速約470m/min

歩留向上剤R-43AH5は、既存の他社品(韓国製エマルジョン型)に比べ、平均的に低添加率で高い歩留性を示した。

4 今後の展開

歩留向上剤を顧客に展開していくに当たっては、製品の特質上、顧客の実ライン抄紙機での実機試験を求められることが多い。これに柔軟に対応できるように、今般中国において実機試験用の移動可能な歩留向上剤-溶解・供給装置(写真1)を作成した。これにより顧客の設備事情にとらわれることなく試験が可能となる。

歩留向上剤は、複雑な抄紙ラインの、どのポイントでどういった濃度で添加するかといった種々の添加条件の違いによって、その性能が大きく左右される。本溶解・供給装置はこういった条件変更にも容易に対応が可能であり、顧客に最適な使用条件を提示するための強力な武器となると期待している。

3.3.2 特殊変性による溶解塩類耐性(耐鉍水性)付与技術

筆者らはポリマーを特殊な成分で変性することにより、ポリマー鎖のシュリンクを抑制することに成功した。シュリンクの抑制は、歩留向上剤の溶解液の粘度変化の大きさを確認した。図7に、特殊変性の有無の溶解塩類濃度(電気伝導度)に対する溶解液粘度(比粘度)の違いを示した⁷⁾。

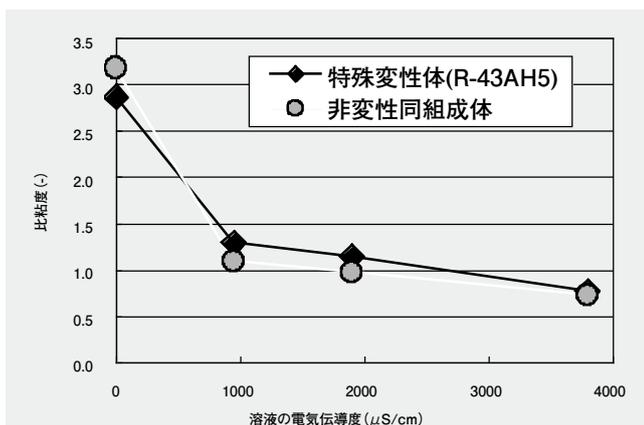


図7 溶解水電気伝導度と還元粘度の関係

粘度測定:キャノンフェンスケ(75), 30°C, 歩留向上剤=0.05wt%
比粘度(ηsp)=(サンプル粘度-溶媒粘度)/溶媒粘度

グラフより、純水中では非変性体の方が粘度(比粘度)が高いにもかかわらず、溶媒の電気伝導度の上昇により特殊変性体の粘度(比粘度)が上回っている。このことから、特殊変性体が塩類濃度が高い状態となっても、相対的にシュリンクしにくくなっていることがうかがえる。

なおこの特殊変性技術には、溶解性の改善効果も見られた。

3.4 耐鉍水性・歩留性・地合性両立型歩留向上剤 R-44457

耐鉍水性付与技術を歩留性・地合性両立型SR-38377に適用したのがR-44457である。国内の大型・高速抄紙機における汎用紙の実機試験結果を表4に示す。

表4 国内大型汎用紙ラインにおける実機評価結果

評価項目	R-44457	他社二剤型歩留システム
歩留率(OPR%)	80.9	80.4
地合性(-)	61.1	63.9

SR-38377では、現行他社品である二剤型歩留システムに今一步及ばなかったが、R-44457は同等以上の歩留性能を、一剤型で示すことができています。

このように、この鉍水耐性付与技術は、日本の工業用水のような比較的軟水においてもより良い方向に作用することが判ってきており、国内展開拡大への寄与も期待している。



写真1 移動式溶解・希釈装置

また、これまで中国等の高濃度の鉍水には適用不可能と考えられていたブレンド配合においても、耐鉍水性付与技術とプロセスエンジニアリングの手法を併用することで、これらの配合が使用できることが判った。本装置はこのプロセスにも対応しており、実機試験での効果実証に期待がもたれる。

当社では上記のような歩留向上剤システムとしての提案はもとより、引き続きより高性能な歩留向上剤の開発に向け、イオンバランスの調整、耐鉍水性能の向上、新規要素技術の探索による歩留性能向上を推進してゆく所存である。

引用文献

- 1) Jim Kenny, *Solutions!*, Jan, 25 (2006)
- 2) 胡開堂, *紙パルプ技術タイムズ*, Mar, 9 (2006)
顧民達, 同誌, Feb, 29 (2006) 他
- 3) 尾鍋史彦監修, “ウエットエンド化学と製紙薬品の最先端技術”, シーエムシー出版(2004), pp.139～.
- 4) 稲葉孝文, 足立幸一, 都築哲也, 森嘉男, 第73回紙パルプ研究発表会講演要旨集, 2005, pp.18～21.
- 5) 森嘉男, 足立幸一, 都築哲也, 竹田健, 松永守功, 第72回紙パルプ研究発表会講演要旨集, 2004, pp.28～31.
- 6) 森嘉男, *東亜合成研究年報*, 10, 21 (2007)
- 7) 高分子学会編, “高分子科学の基礎”, 化学同人(1978), pp.87～.