

# 内添サイズ剤と内添紙力剤の変遷

星光PMC株式会社 研究開発本部

原 哲也

	頁
1. 内添サイズ剤	2
1.1 内添サイズ剤概説	2
1.2 ロジンサイズ剤	4
1.3 AKDサイズ剤	6
1.4 ASAサイズ剤	7
2. 乾燥紙力剤	8
2.1 乾燥紙力剤概説	8
2.2 PAM紙力剤	10
3. 湿潤紙力剤	13

この資料は、平成20年10月7日に開催された紙パルプ技術協会年次大会前日講演会「製紙産業技術30年の変遷」での講演記録を基にまとめたものである。資料中のすべての図の著作権は講演者に属し、無断使用・複製等をご遠慮ください。

## 講師略歴

1980年 デイック・ハーキュレス株式会社（現 星光PMC株式会社）入社。  
以来、製紙用薬品の研究開発に携わる。主に内添サイズ剤の開発を担当する。  
現職 星光PMC株式会社 研究開発本部 千葉研究所長

星光PMCの原です。本日は「内添サイズ剤と内添紙力剤の変遷」について説明します。私は28年前に入社して以来、ずっと研究部門で、主にサイズ剤を担当してきました。

製紙用薬品、すなわちペーパーメーカーケミカルズは大きく二つに分類できます。一つは紙に新たな機能を増やす薬品、いわゆるファンクショナルケミカルズといわれるもの、もう一つは紙を抄造する際の操作性を高める薬品、プロセスケミカルズといわれるものです。ファンクショナルケミカルズはその使用方法によって、内添薬品と表面塗工薬品に分かれます。本日は、このファンクショナルケミカルズのうちの代表的な内添サイズ剤と内添紙力剤という二つの薬品について説明します。

まず内添サイズ剤として、ロジンサイズ剤、AKDアルキルケテンダイマーサイズ剤、ASAアルケニル無水コハク酸サイズ剤の三つを説明します。内添紙力剤は、乾燥紙力剤として代表的なPAM（ポリアクリルアミド）、また湿潤紙力剤としてPAE（ポリアミドエピクロロヒドリン）を説明します。いずれも、まず各薬品の基本的なことを話し、次にその技術的変遷を話します。

## 1. 内添サイズ

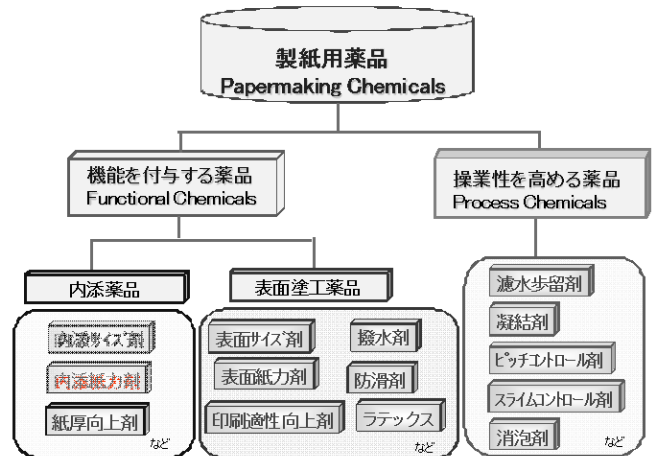
### 1.1 内添サイズ概説

まず内添サイズ剤です。ここにペン書き試験結果を示しました。紙にサイズ剤を使用されていない場合、水性インキがにじんでしまいます。一方サイズ剤が使用されると、にじみは認められません。このことから、サイズ剤というのは紙に適度な疎水性を付与し、水や水性液体の浸透を制御する、いわゆるサイジングする薬品と定義することができます。ここで注意がいるのは、適度な疎水性と言いましたが、水性液体の浸透を完全に防ぐわけではありません。また、水蒸気の通過を防ぐ効果もありません。これらの点で、紙にポリエチレン樹脂をラミネートする場合とは異なります。

サイズ剤はいろいろな紙に使われています。オフセット印刷用紙、筆記用紙、情報用紙、さらに包装紙、印画紙等、板紙、白板、ライナー等にも使用されていますし、また石膏ボード、カップ原紙、ミルクカートンにも使用されています。さらに、最終用途ではな

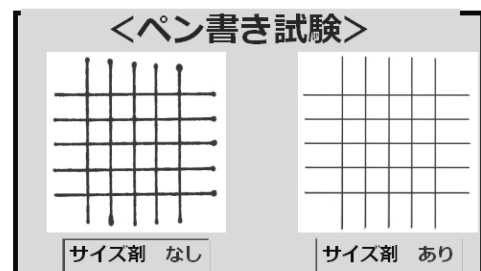
# 内添サイズ剤と内添紙力剤の変遷

星光PMC株式会社  
研究開発本部 原 哲也



## サイズ剤の定義

紙に適度な疎水性を付与し、水や水性液体の浸透を制御（サイジング）する薬品



## サイジングの必要性

### 主な用途

オフセット印刷用紙、筆記用紙、情報用紙  
包装用紙、印画紙、白板紙、ライナー  
石膏ボード原紙  
カップ原紙、ミルクカートン

### 抄造時の必要性

サイズプレス液の浸透制御  
コーティングカラーの浸透制御

いのですが、サイズプレス液の浸透制御およびコーティングカラーの浸透制御という目的でも使用されます。

サイズ剤は紙が液滴に濡れにくくするという効果があります。サイズ剤を使用しない紙では、水滴をたらしめると接触角が低く、紙層内部に水が浸透していきます。一方サイズ剤を使用した紙は接触角が高く、浸透も抑えられています。このことを物理化学的に説明しますと、サイズ剤は紙の表面自由エネルギーを下げ、液滴との接触角を高めることができます。この接触角を高める効果は、サイズ剤によって初めて成し遂げられる効果です。また、この接触角の測定は、サイズ剤の評価方法としても使われています。

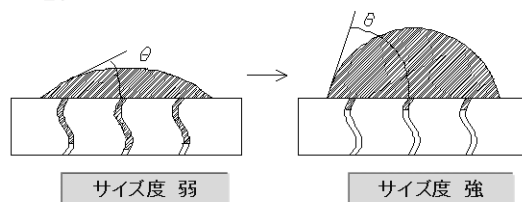
内添サイズ剤が、サイズを発現するための必要条件は四つあります。第一に、サイズ剤は疎水性であること、第二にはパルプ繊維に定着すること、第三に繊維表面に均一に分布すること、最後に繊維表面に強固に固着して、疎水基を空気側に向けて配向することです。これらの条件を満たすことでサイズが発現します。また、実際の使用面での必要条件は、浸透液に対して不活性であること、紙質や抄紙工程に悪影響を与えないことです。例えば、紙に欠点を発生させるとか、抄紙工程の発泡、抄紙用具の汚れ等の問題を起ささないことが必要になります。これらの条件を満たすものとして、ロジン、AKD、ASA等が、広く使用されています。

ここで、内添サイズ剤の最適抄紙 pH について説明します。右図で濃く塗ってあるところが最適使用 pH で、ロジン系の溶液ロジン、酸性ロジンエマルジョン、弱酸性ロジンエマルジョンは、大体4・7付近の酸性、弱酸性領域です。さらに7を超える中性からアルカリでは、中性ロジンサイズ剤、さらに高 pH 対応のAKD、ASAというサイズ剤が使用されます。このように、それぞれの抄紙 pH に応じて最適なサイズ剤を選択することが必要です。

次に、内添サイズ剤の変遷の大きな流れを説明します。1970年代まで主に酸性抄造が行なわれていて、溶液ロジンサイズ剤が使用されていました。その後、70年代以降、酸性、弱酸性域で使用可能なロジンエマルジョンが出現しました。その次に中性アルカリ域で使用可能なAKD、ASAが出現しました。近年、中性域で使用可能な中性ロジンエマルジョンが出てきまし

## サイズ剤の働き

サイズ剤は、紙に疎水性を付与することで液滴に濡れ難くする  
→紙の表面自由エネルギーを下げ、液滴との接触角  $\theta$  を高める



## 内添サイズ剤の必要条件

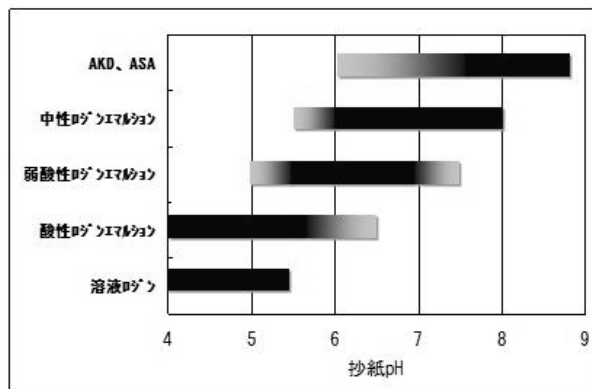
### サイズ発現の必要条件

- ・疎水性である
- ・パルプ繊維に定着する
- ・繊維表面に均一に分布する
- ・繊維表面に強固に固着する  
(疎水基を空気側に配向する)

### 実際の使用面での必要条件

- ・浸透液に対して不活性である
- ・紙質や抄紙工程に悪影響を与えない

## 内添サイズ剤の最適抄紙pH



## 内添サイズ剤の大きな流れ

- ★1970年代まで  
酸性抄造で溶液ロジンサイズ剤のみが使用されていた
- ★1970年代以降
  - ・酸性、弱酸性域で使用可能なロジンエマルジョンサイズ剤の出現
  - ・中性、アルカリ域での使用可能なAKD、ASAサイズ剤の出現
  - ・中性域で使用可能な中性ロジンエマルジョンの出現

た。これらの内容について、もっと詳しく説明します。

## 1.2 ロジンサイズ剤

まず1807年、ドイツでロジンナトリウム塩、いわゆる溶液ロジンとアルミニウム塩でサイジングする方法が発見されました。この時期は、ちょうどフォードリアの長網抄紙機が発明されたころです。それ以降、溶液ロジンと硫酸バンドのようなアルミニウム塩によるサイジングが行なわれてきました。その後ロジンをマレイン酸で強化した溶液ロジンサイズが開発されました。これによって、ロジンサイズ剤の効果は飛躍的に向上しました。また50年代後半に、AKDサイズ剤が開発されました。60年代にASAサイズ剤が開発されました。70年にロジンエマルジョンサイズ剤が開発されました。日本では、70年代以降AKDサイズ剤、ロジンエマルジョンの使用が始まり、さらにASAサイズ剤の使用が開始されました。80年代以降、日本ではサイズ剤の改良研究が進み、高分子乳化剤を用いたロジンエマルジョンサイズ剤が上市されました。さらに高融点AKDサイズ剤が上市されました。90年代初め、中性ロジンエマルジョンサイズ剤が上市されました。その次に液状AKDサイズ剤が上市されました。これらのサイズ剤について、詳しく説明します。

まずロジンサイズ剤です。ロジンはマツ科の植物に含まれる松脂を原料とするアビエチエン酸を主成分として、複数の異性体からなる、褐色透明な固体です。このロジンを変性してロジンサイズ剤が作られます。変性方法の一つは、ロジンにフマル酸もしくはマレイン酸を付加させることです。右図はフマル酸の例ですが、ロジンにフマル酸が付加して、カルボキシル基が三つついた強化ロジンになります。このカルボキシル基が増加することで、アルミニウム塩との反応性が高まって、サイズ性能がよくなると言われています。この強化技術は、すべてのロジンサイズ剤に応用されています。

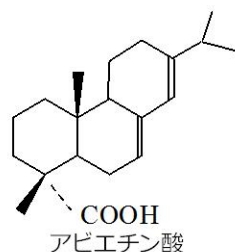
もう一つの変性は、ロジンを疎水変性することです。具体的には、グリセリン等の高級アルコールを反応させます。ここではグリセリンの例を示しますが、脱水縮合することで、ロジングリセリンエステルを作ります。カルボキシル基がすべて封鎖されますので、アルカリに対して不溶化する、つまり不活性になります。

## 内添サイズ剤の変遷

1807	ロジンナトリウム塩(溶液ロジン)とアルミニウム塩でサイジングされる(ドイツ)
1950	ロジンをマレイン酸で強化した溶液ロジンサイズ剤が開発される(米国)
1960	AKDサイズ剤が開発される(米国) ASAサイズ剤が開発される(米国)
1970	ロジンエマルジョンサイズ剤が開発される(米国) AKDサイズ剤、ロジンエマルジョンが使用開始
1980	ASAサイズ剤が使用開始 高分子乳化剤を用いたロジンエマルジョンサイズ剤の上市 高融点AKDサイズ剤の上市
1990	中性ロジンエマルジョンサイズ剤の上市 液状AKDサイズ剤の上市
2000	

## ロジンサイズ剤

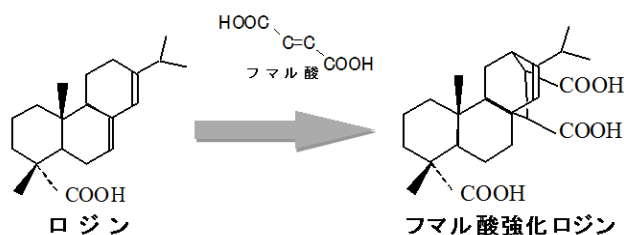
ロジンは松科の植物に含まれる「松脂」を原料とするアビエチン酸を主成分とし、複数の異性体からなる褐色透明の固体



## 強化ロジン

ロジンにフマル酸またはマレイン酸を付加させる

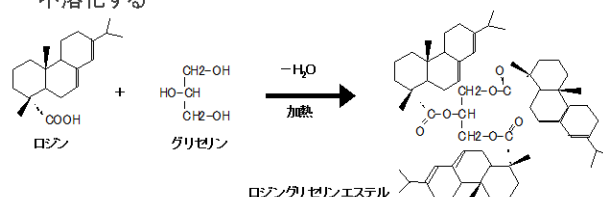
カルボキシル基が増加することでアルミニウム塩との反応性が高まる



## 疎水変性ロジン

ロジンにグリセリンなどの多価アルコールを反応させ、エステル化する

ロジンのカルボキシル基が封鎖され、アルカリに対して不溶化する



この技術は、中性ロジンエマルジョンに利用されています。

溶液ロジンサイズ剤は、強化ロジンをアルカリ、具体的に言いますと水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムで中和し、ロジン塩としたサイズ剤です。外観は褐色液体です。構造的には右図のように、カルボキシル基をケン化した石けん、いわゆるロジンソープとなっています。

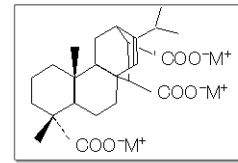
ロジンエマルジョンは、溶液ロジンに比べてサイズ性能は優れますが、当初は界面活性剤を用いて乳化されていたため、エマルジョンから脱離した界面活性剤による抄紙系での発泡が問題になりました。これに対して、高分子分散剤による乳化が、80年代後半に行なわれました。元々このアイデアは、ミルクカゼインのようなタンパク質で欧米でも行なわれていたのですが、最初に日本で高分子合成ポリマーを使って行なわれました。高分子分散剤では、ロジン粒子表面に対する吸着点が、低分子の分散剤に比べて増えますので、脱着しにくく、そのため発泡を減少できます。これは80年代後半に開発されましたが、この時期、新聞印刷の凸版からオフセット化が進みまして、耐水性付与のためサイズ剤が新聞用紙にも初めて使われるようになりました。新聞の抄造では発泡が問題になりやすいのですが、このサイズ剤の出現によって新聞でも使用できるようになりました。またこの高分子分散剤の技術は、その後中性ロジンエマルジョンにも使用されています。

ロジンエマルジョンの特徴は、溶液ロジンと比較して、サイズ効果が優れていることです。さらにバンド必要量が少なく、広いpHでサイズ効果を発揮します。サイズ発現を模式図で示しますと、先ずロジンエマルジョンがバンドのアルミニウムイオンを介してパルプ表面に定着します。次にドライヤーでロジンが溶け、広く繊維表面を覆います。この広がりの方が溶液ロジンより優れ、そのためにサイズ効果が優れると考えられています。

次に、中性ロジンエマルジョンについて説明します。これは、強化ロジンに疎水変性ロジンを配合したエマルジョンのサイズ剤です。弱酸性からアルカリ領域で、エマルジョン粒子がロジンの溶出を防いで、サイズ効果の低下や発泡を改善しています。サイズ効果を右図に示します。縦軸のステキヒトサイズ度は、この値が

## 溶液ロジンサイズ剤

強化ロジンをアルカリ(KOHまたはNaOH)で中和し、ロジン塩としたサイズ剤  
外観は褐色液体である

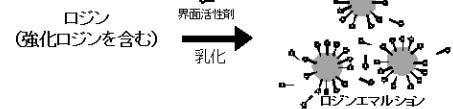


M: KまたはNa

## ロジンエマルジョン

### 界面活性剤による乳化

エマルジョンから脱離した界面活性剤による発泡が問題



### 高分子型分散剤による乳化

エマルジョンへの吸着性能が優れ、分散剤による発泡が低減

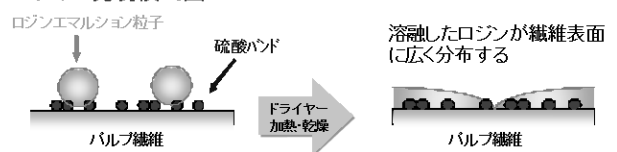


## ロジンエマルジョンの特長

### 【特長】

- 溶液ロジンと比較して、
- ・サイズ効果が優れる
- ・バンド必要量が少ない
- ・広いpH領域でサイズ効果を発揮する

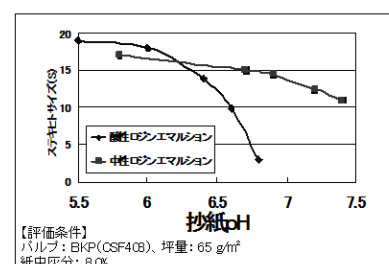
### サイズ発現模式図



## 中性ロジンエマルジョンサイズ剤

強化ロジンに疎水変性ロジンを配合したエマルジョンサイズ剤  
弱酸性～アルカリ条件でエマルジョン粒子からのロジンの溶出を防ぎ、サイズ効果低下や抄紙系の発泡を改善

ロジンエマルジョンのサイズ効果比較



高いほうがサイズ性能が優れています。抄紙 pH が 5.5-6 のとき、酸性ロジンエマルションは、中性ロジンエマルションよりもサイズ効果が優れますが、その後 pH が上がりますと、大幅にサイズ効果が低下します。一方、中性ロジンはその低下が少なく、pH7.5 を越える条件でも使用されています。この技術は、日本で特に進化した技術です。

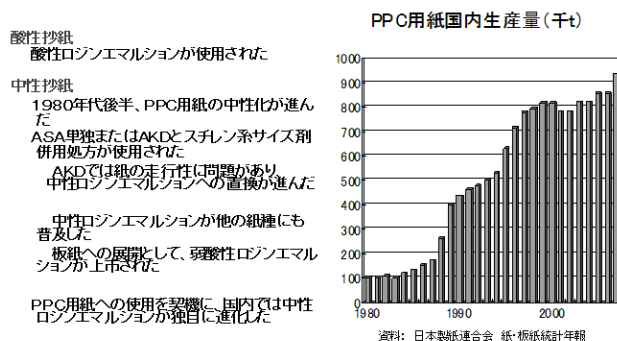
ここで、PPC用紙向けサイズ剤の変遷を説明します。日本の中性サイズ剤の変遷にはPPCが非常に影響を与えたと考えています。PPC用紙の国内生産量は、1980年当時の10万トンから2007年は93万トンまで増えていますが、特に1988年から1989年にかけて年間50%ほど増加し、その後も増加傾向です。一時的に輸入紙の攻勢で落ち込んだ時期もありますが、右図のような発展を遂げています。

1980年代初めまで、PPC用紙は酸性ロジンを使用し、酸性抄造が行われていました。80年代になり、図書館の書籍がぼろぼろになるなど紙の保存性が問題となり、PPC用紙も中性抄造しようという動きが生まれ、80年代後半にかけてPPC用紙の中性化が進みました。当初は中性サイジング処方としてASA単独もしくはAKDとスチレン系サイズ剤の併用が行われました。AKDは紙の走行性に問題があり、それを防ぐ目的でスチレン系サイズ剤が併用されました。この当時、ASAは抄紙系の汚れ問題があり、一方、AKDとスチレン系サイズ剤併用処方も紙の走行性にまだ問題がありました。90年代になり、中性ロジンエマルションが開発され、これらの問題が改善され、このサイズ剤への置換が進みました。その後、PPC用紙以外の抄物、例えば一般上質紙にも中性ロジンエマルションが普及しました。さらに板紙への展開として、中性ロジンの技術を生かした弱酸性ロジンエマルションが上市されました。このように、PPC用紙への使用を契機に国内では中性ロジンエマルションが独自に発展しました。

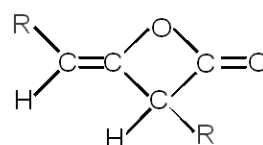
### 1.3 AKD サイズ剤

AKDサイズ剤であるアルキルケテンダイマーの化学構造は右図に示します。動植物油の脂肪酸を原料とするオキセタン構造を持つ物質です。融点は40℃から60℃です。一般に上市されているのは50℃付近のもの

## PPC用紙向けサイズ剤の変遷



### AKD (アルキルケテンダイマー) の化学構造



原料：動植物油の脂肪酸  
融点：40～60℃  
一般的にRはC14～C16のアルキル基

のと、それより高融点の60°Cのものがあります。高融点のものは、80年代後半にAKDのプレスおよびスムーザーロール汚れ問題の対策として開発されたものです。AKDサイズ剤の形態はエマルジョンで、AKDを高分子分散剤であるカチオンデンプンまたは合成ポリマーで、乳化分散して作られます。

AKDサイズ剤の発現機構について説明します。当初AKDは右図の化学式で示したように、セルロースの水酸基と反応し、βケトエステルを作るというように考えられていました。ところが近年、このような化学結合ではなく、分子の集合体によって繊維表面が疎水化しているという説が有力になってきています。

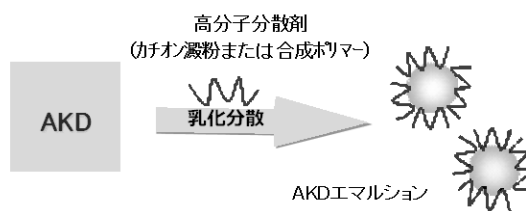
AKDサイズ剤の特徴は、まず強サイズ度が得られることです。このため、カップ原紙、印画紙等で使用されています。さらに、酸性からアルカリ性の幅広いpHに対して優れたサイズ効果を示します。また、製品がエマルジョンですので、取り扱いが容易です。ASAに比べて加水分解が遅いです。問題点は、サイズの立ち上がりが遅いこと、それから紙が滑りやすい、熱水に対するサイズ性が弱いことです。

液状AKDサイズ剤は、近年開発されましたが、常温で液状のAKDをエマルジョン化したものです。従来のAKDに比べて、弱サイズのコントロールが容易である、サイズ紙が滑りにくい、AKDに起因する抄紙系の汚れが発生しにくい特徴があります。問題点は、従来のAKDに比べてややサイズ効果が劣るのですが、前述の特徴から徐々に使用が増えています。

#### 1.4 ASA サイズ剤

ASAサイズ剤は右図の化学構造を持っており、エチレンオリゴマー由来のオレフィンが原料です。合成方法は、末端に二重結合を有するオレフィンを内部異性化（二重結合部位を内部に異性化させる）させます。その後無水マレイン酸を付加させてASAが合成されます。当初はこの異性化が十分ではなかったのです

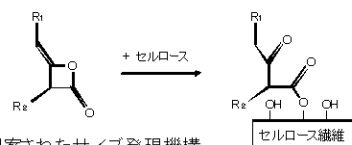
## AKDエマルジョン



## AKDサイズ剤のサイズ発現機構

従来提案されてきたサイズ発現機構

サイズ剤分子とセルロースのOH(水酸)基とのエステル結合



近年提案されたサイズ発現機構

分子の集合体による繊維表面の疎水化

セルロースのOH基とエステル結合を作らない

## AKDサイズ剤

【特長】

- ・強サイズ度が得られる
- ・酸性からアルカリ性の幅広い浸透液に対して、優れたサイズ性能を示す
- ・製品がエマルジョンであるため、取り扱いが容易である
- ・ASAに比べ、加水分解が遅い

【問題点】

- ・サイズ度の立ち上がりが遅い
- ・サイズ紙が滑りやすい
- ・熱水に対するサイズ性が弱い

## 液状AKDサイズ剤

常温で液状のAKDからなるエマルジョンサイズ剤

特長

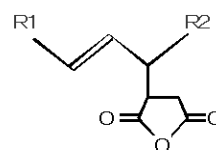
従来のAKDに比べ

- ・弱サイズ度のコントロールが容易
- ・サイズ紙が滑りにくい
- ・抄紙系での汚れが発生し難い

問題点

- ・従来のAKDに比べてサイズ効果がやや劣る。

## ASA(アルケニル無水コハク酸)の化学構造



原料:石油化学系炭化水素  
融点:0°C以下  
(室温で油状)

一般的にR1+R2はC13~C15のアルキル基

が、最近では内部異性化が十分行なわれており、サイズ性能がよくなっています。

ASAエマルションは、ASAの加水分解が速いため、マシンサイトで乳化して使われます。当初は、抄紙系で添加されるカチオン化デンプンで乳化、分散する方法でした。これは、装置自体は簡単なのですが、乳化のために多量の界面活性剤が必要とします(右図)。

一方、近年開発された高剪断乳化システムでは、ASAと専用のポリマーを使用して、高剪断力の乳化機で乳化します。ASAにあらかじめ添加する活性剤が不要ですので、界面活性剤によるサイズへの悪影響がなく、サイズ性能に優れることから、このタイプに切り替わった例があります。

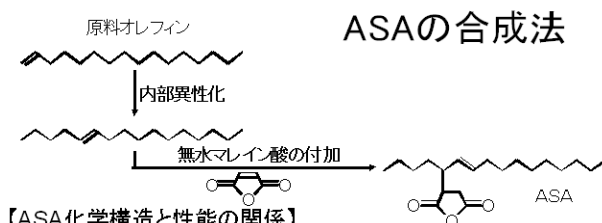
ASAのサイズ発現機構は、AKDと同様に、従来はセルロースと反応すると考えられ、右図のエステル結合が提案されていました。しかし近年は、先ほどのAKDと同じように反応説ではなく、繊維表面の疎水化という説が有力になってきています。

ASAサイズ剤の特徴は、サイズの立ち上がりが速いこと。これはAKDに比べて特に強調できる特徴です。熱水に対するサイズ性にも優れます。紙のすべりトラブルがなく、低コストです。問題点は、加水分解が速く、マシンサイトの乳化処理が必要になる、また、高填料の際、抄紙系内の汚れを起こしやすことです。国内においては、マシンサイト乳化の必要性、また、汚れの問題から、まだまだ普及しておりません。しかし、欧米では、近年、AKDからASAへの転換が進んでおり、今後国内においても低コストの利点を生かして普及すると考えられます。

## 2. 乾燥紙力剤

### 2.1 乾燥紙力剤概説

次に乾燥紙力剤について説明します。紙力に影響する強度因子として、パルプ単繊維の強度、繊維間の結



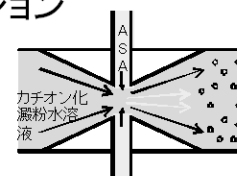
#### 【ASA化学構造と性能の関係】

内部異性化が進んだオレフィンから製造されたASAは、加水分解が遅く、サイズ性能が優れる

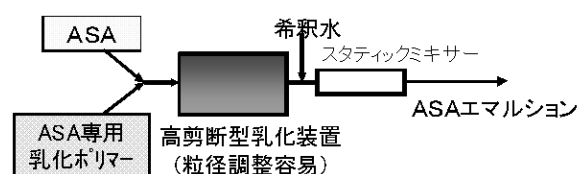
### ASAエマルション

#### ●ベンチュリー乳化

カチオン化澱粉水溶液の流路にASA(界面活性剤を含む)を吐出。



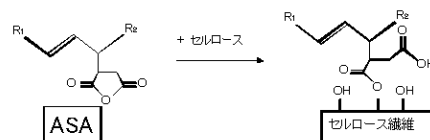
#### ●高剪断乳化システム



## ASAサイズ剤のサイズ発現機構

従来提案されてきたサイズ発現機構

サイズ剤分子とセルロースのOH(水酸)基とのエステル結合



近年提案されているサイズ発現機構

分子の集合体による繊維表面の疎水化

セルロースのOH基とエステル結合を作らない

## ASAサイズ剤

#### 【特長】

- ・サイズの立ち上がりが速い
- ・熱水に対するサイズ性能が優れる
- ・紙の滑りトラブルがない
- ・低コストである

#### 【問題点】

- ・マシンサイトで乳化処理する
- ・加水分解が速い
- ・ASA高添加時、抄紙系内の汚れを起こし易い



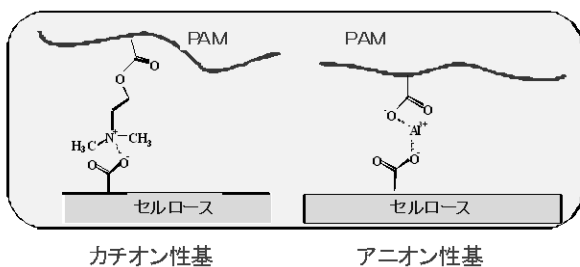
合強度、そして繊維の絡みによる摩擦強度の三つが提示されています。特に繊維間結合の強度が、紙力に重要であり、それは主に繊維間の水素結合によると言われています。紙が製造される段階で、繊維間で脱水が進行します。そして、パルプ繊維同士がある程度近づいた段階で水の表面張力によって、パルプ繊維間に引力が働きます（いわゆるキャンベル効果）。それによって繊維が相互に密着し、水素結合によって繊維間結合が完成し、そして紙力が発現すると考えられています。

これを分子レベルで見ますと、セルロースの間に水が介在する状況から、だんだん脱水が進行し、結果的にセルロース間の距離が縮まって、水素結合により乾燥紙力が発現します。ただこれで不十分な場合に、紙力剤が使用されます。セルロースに、PAMが添加された場合、PAMのカルバモイル基（CONH2）が水素結合を補強すると考えられています。デンプンの場合は、カルバモイル基ではなくて水酸基によって水素結合が補強されます。

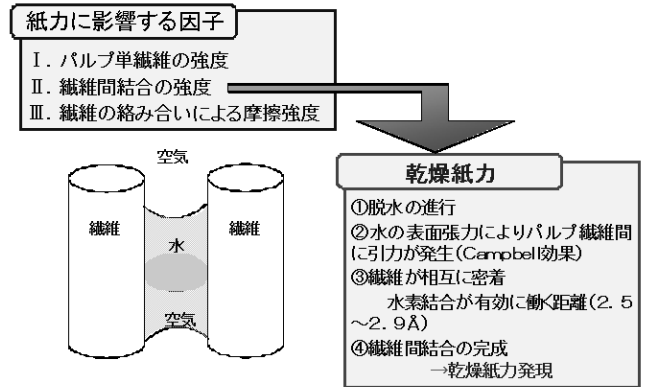
PAMが紙力を発揮するためには、PAMが効率よくパルプに吸着する必要があります。まず、カチオンPAMはセルロースのアニオン基と反応して、自己定着することができます。また、アニオンPAMはバンド、つまりアルミニウムカチオンを介して、セルロースに定着することができます。抄紙系での紙力剤の定着を模式的に示します。長繊維、それから微細繊維、填料、バンドが存在する系でPAMを添加しますと、バンドを介して、もしくはそれ自体で、填料や、微細繊維、長繊維に吸着します。これによって微細繊維や填料の歩留まりを高める効果があります。また、繊維同士を凝集させ、繊維間の結合距離を縮めて、紙力発現にも効果的です。

### PAMの定着機構

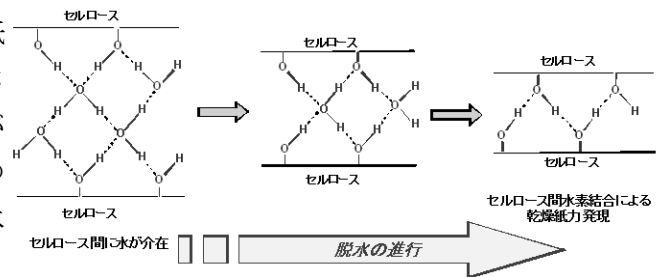
◎PAMは、パルプスラリーに添加して使用するため、パルプに効率良く吸着するようにイオン性が付与されている



### 乾燥紙力の発現機構



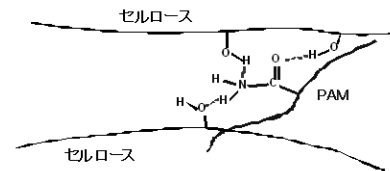
### 水素結合の形成過程



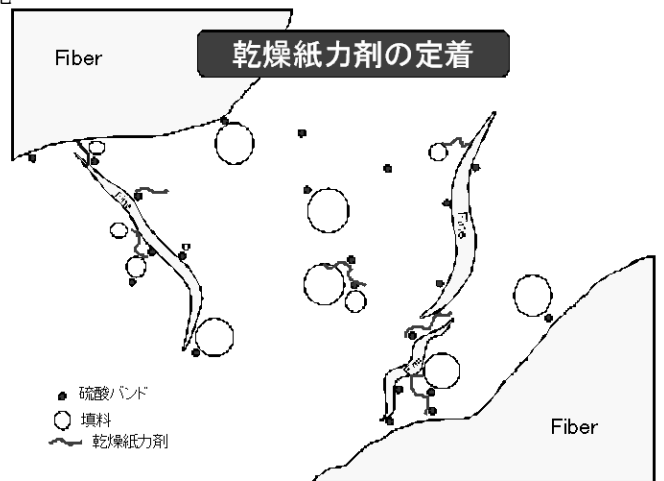
### 乾燥紙力剤の働き

セルロース分子間の水素結合を補強し、乾燥時の紙力を増強する

PAMの場合、カルバモイル基(-CONH2)が水素結合補強に関与  
澱粉の場合、水酸基(-OH)が関与



### 乾燥紙力剤の定着

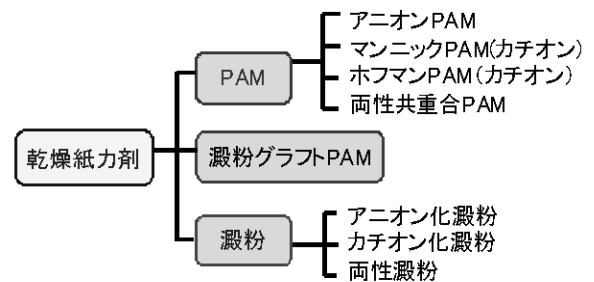


乾燥紙力剤は、PAM、デンプンおよびデンプングラフトPAMの三つに分けることができます。PAMは、そのイオン性および製造方法によって、アニオンPAM、マンニックPAM(カチオン)、ホフマンPAM(カチオン)、および両性共重PAMの四つに分けることができます。デンプンについては、アニオン化デンプン、カチオン化デンプン、両性デンプン等があります。デンプングラフトPAMとは、デンプンとPAMをグラフトしたPAMで、その両方の特徴をある程度有し、例えば紙がしなやかになるという特徴があり、一部の抄き物で使用されています。

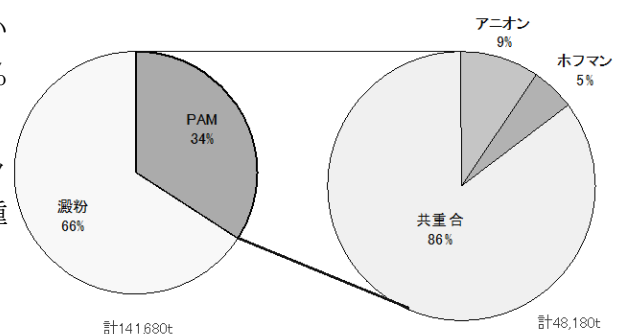
内添乾燥紙力剤の使用規模は、昨年の実績で14万1,680トンで、全体の66%が内添用のデンプンであり、内添のPAMは34%で、大体2対1の割合になっています。PAMの構成を見ますと、共重合PAMは86%で、アニオンは9%、ホフマンは5%です。

主な用途は、コート紙、新聞用紙、包装用紙、カップ用紙等、ライナー、中芯、紙管原紙等、多くの紙種に使用されています。

## 乾燥紙力剤の分類



## 内添乾燥紙力剤の市場規模



資料: (株)矢野経済研究所 紙・パルプ産業白書2008年版

## 2.2 PAM 紙力剤

PAMは、日本で特に広く普及しましたので、日本での状況を説明します。60年代にアニオンPAMが上市されました。次に、70年代にアニオンPAM/PAM/E(ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂:先ほど湿潤紙力剤と説明)併用処方が普及しました。その後ホフマンPAM、マンニックPAMが上市されました。そして80年代になりますと、アニオンとマンニック、アニオンとホフマンの併用処方が普及しました。そして80年代前半に、両性共重合PAMが上市されました。その後アニオンと両性共重合の別添加および混合添加が普及しました。特に80年代以降は、両性共重合PAMが技術的に進化し、分岐構造の導入が行なわれました。分岐構造を導入することで、高性能化が図られ、製品粘度を低く抑えることで高濃度化が実現しています。

90年代に、さらに高性能化が進んで、イオン性基の偏在化という技術的な改良がなされました。さらに共重合PAMの使用方法として、二液別添加処方が普及しました。2000年代は分子量分布の制御という形で、高性能化が図られました。これらPAMについて詳し

## PAM紙力剤の変遷

- 1960年代 アニオンPAMの上市
- 1970年代 アニオンPAM/ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂併用処方  
ホフマンPAMの上市  
マンニックPAMの上市
- 1980年代 アニオンPAM/マンニックPAM併用処方  
アニオンPAM/ホフマンPAM併用処方  
両性共重合PAMの上市  
アニオンPAM/両性共重合PAM併用処方  
(別添加、混合添加)  
両性共重合PAMの高性能化、高濃度化(分岐構造の導入)
- 1990年代 両性共重合PAMの高性能化(イオン性基の偏在化)  
両性共重合PAM2液別添加処方
- 2000年代 両性共重合PAMの高性能化(分子量分布の制御)

く説明します。

アニオンPAMは、ポリアクリルアミドの加水分解もしくはアクリルアミドとアニオンモノマーを共重合することで合成されます。これは主に酸性抄紙で使用され、抄紙系内の硫酸バンド（アルミニウムカチオン）と反応して効果を示しますが、抄紙系のイオンバランスを調整するという効果も有します。弱酸性から中性領域では、PAEやマンニックPAM、もしくは両性共重合PAMというようなカチオン性を持ったポリマーと併用されます。

マンニックPAMは、マンニック変性によってカチオン基（3級アミノ基）を導入したものです。pH5-6で紙力、濾水歩留まりが優れます。酸性または弱酸性領域でアニオンPAMと併用されました。以前、この領域はアニオンPAMとPAEの併用だったのですが、PAEよりも離解性がよいため、アニオンとマンニックの併用処方が普及しました。ただし、中性域ではカチオン性を失うため適しません。またホルマリンを含む臭気強いこと、保存性に乏しいことから共重合PAMに置換され、現在マンニックPAMは使用されていません。

ホフマンPAMは、ホフマン変性によってカチオン基（1級アミノ基）を導入したPAMです。カチオン基を多く含んでおり、パルプへの自己定着性がよいという性質があります。バンドの少ない系や中性抄紙系でパルプへの定着が優れる、紙力、濾水やサイズの向上効果があるという特徴があります。アニオンや両性共重合PAMと併用する場合があります。

両性共重合PAMは、現在一番普及しているPAMであり、カチオンモノマー、アニオンモノマーをアクリルアミドと共重合したものです。右図では、3級カチオン基とカルボキシル酸基を導入した例を示しています。共重合PAMは刺激臭がない、保存安定性に優れ、経時的な性能劣化が極めて少ないという特徴があり、さらに、分子構造、分子量をコントロールでき、抄紙系に合った設計ができることも特徴です。

ここでは共重合PAMの分子量制御について説明します（次頁図）。共重合PAMは分子量が異なるポリマーの混合物ですが、特に低分子量域を減らすことで紙力の改善がなされました。共重合PAMで紙力を出すのは高分子量の成分です。分子量の低い、具体的に言

## アニオンPAM

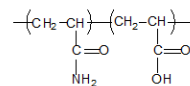
◎ポリアクリルアミドの加水分解、または、アクリルアミドとアニオンモノマーとの共重合により製造

◎酸性抄紙で使用

抄紙系内で硫酸バンドが蓄積し易い系で、イオンバランスを調節すると共に紙力効果を発揮

◎弱酸性から中性抄紙で、湿潤紙力剤PAEとの併用、マンニックPAMとの併用、両性共重合PAMとの併用として使用される

アニオンPAM



## マンニックPAM

◎ポリアクリルアミドのマンニック変性により、カチオン性基(3級アミノ基)を導入

◎pH5から6の範囲で紙力や濾水性、歩留りに優れる

◎酸性～弱酸性抄紙でアニオンPAMとの併用で使用された

アニオンPAMとPAE併用処方より離解性が優れ、普及した

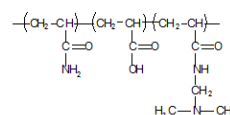
◎中性域ではカチオン性を失い、定着能力低下

◎ホルマリン含有、アミン臭が強い→作業環境の悪化

◎保存安定性に乏しい

共重合PAM  
に置換された

マンニックPAM



## ホフマンPAM

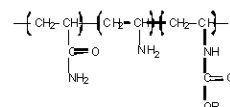
◎ポリアクリルアミドのホフマン変性により、カチオン性基(1級アミノ基)を導入

◎カチオン性基を多く有しており、パルプ繊維に自己定着し易い

◎バンドのより少ない抄紙系、中性抄紙系でパルプへの定着に優れ、紙力、濾水、搾水やサイズ度の向上効果に優れる

◎アニオンPAMや両性共重合PAMと併用する場合もある

ホフマンPAM



## 両性共重合PAM

◎アクリルアミドとカチオンモノマーおよびアニオンモノマーを共重合

◎刺激臭がない

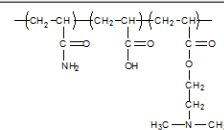
◎保存安定性に優れる

経時的な性能劣化が極めて少ない

◎分子構造、分子量、イオン性基をコントロール可能

→抄紙系に最も適した構造を設計できる

両性共重合PAM



いますと数十万というレベルでは、定着不良や繊維細孔への浸透のため紙力には貢献しません。そこで、この領域を減らした改良品が上市されています。

デンプンについて、簡単に説明します。原料デンプンは、タピオカ、コーンが使用され、日本では例が少ないですがポテトが使用される場合もあります。パルプへの定着向上のためにカチオン基もしくは両性の変性が行なわれます。カチオンデンプンでは4級カチオン基が、両性デンプンは4級カチオン基とリン酸エステル化したアニオン基が導入されています。

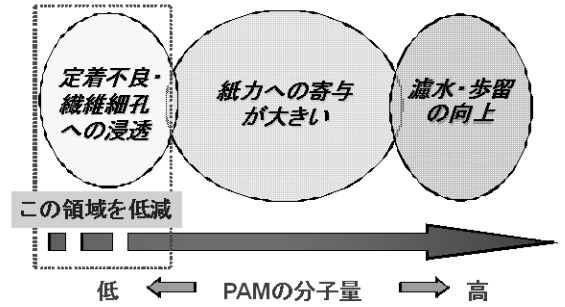
デンプンと両性共重合PAMを比較します。まず価格はデンプンのほうが安い。ただ同一紙力を得るに必要な添加率はどうしてもデンプンが高い。PAMはデンプンの5分の1から5分の2で、同等の紙力を与えます。特に共重合PAMは、高強度が要求される紙に使用されます。濾水性についてはPAMが優れています。デンプンの場合は、高添加にすると濾水が悪化する問題があります。作業性はPAMが優れています。デンプンは蒸煮が必要です。CODに関しては、デンプンのほうが高いと言われていまして、古紙からの微細繊維が多い板紙分野ではPAMが主に使用されています。

欧米では、紙および板紙でデンプンが主に使用されています。日本では、紙分野でデンプン単独、もしくはデンプンとPAMの併用（PAM単独の例もあり）ですが、板紙は、PAMが圧倒的に多く使用されています。これは、微細繊維を多く含む古紙に対し、PAMが優れた効果を発揮するためです。古紙利用率の高い日本では、PAMは独自の技術的進化を遂げました。

PAMは、乾燥紙力を高めるだけでなく、濾水性および搾水性を向上させます。具体的にはワイヤーパートでの水切れが良くなる、プレス後の湿紙水分率が低下する、その結果、ドローの向上、断紙の抑制、ドライヤー蒸気量の減少という効果があります。さらに歩留まりが向上することで、紙力の向上、白水濃度の低下、プレスロールおよびフェルト汚れの減少という効果があります。また、サイズ剤の歩留まりが高まると、

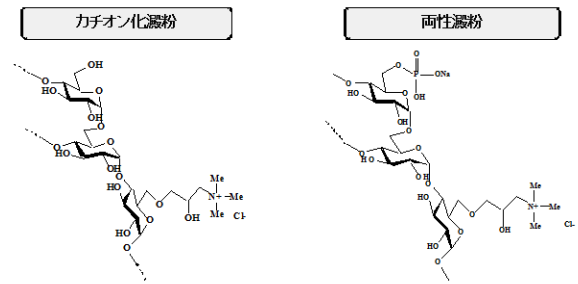
## PAM分子量分布の制御

PAMは、分子量の異なるポリマーの混合物であり、低分子量領域のポリマーを削減することで紙力が向上する



## 澱粉

原料澱粉として、主にタピオカ、コーン、(ポテト)が使用される定着性向上のため、カチオンおよび両性の変性が行われる

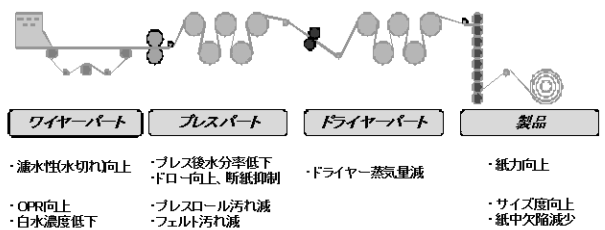


## 澱粉と両性共重合PAMの比較

	澱粉	両性共重合PAM
価格	低	高
同一紙力効果に必要な添加率	高	低
紙力レベル	高強度が得られ難い	高強度が得られる
濾水性	劣 (高添加で濾水悪化)	優
作業性	劣 (糊化処理必要)	優
排水中のCOD、BOD	高	低

## PAM系紙力剤の使用によるメリット

- 乾燥紙力向上
- 濾水性および搾水性向上
- 歩留まり向上(微細繊維、灰分、サイズ剤)



サイズ度が向上します。サイズ剤に起因する紙中欠陥も減少します。

現在、古紙配合比率の増加、さらに古紙原料品質の劣化が問題になっています。抄紙機の高速度化、抄紙系のクローズ化が今後ますます進みます。さらに、紙、板紙の薄物化、品質要求の多様化の流れがあります。この中で、PAM紙力剤のさらなる改良、および、PAM使用法の開発が今後ますます進むと考えられます。

### 3. 湿潤紙力剤

最後に、湿潤紙力剤について説明します。パルプは水素結合によって、紙力を発現しますが、水が浸入しますと、水素結合が切断されて紙力が低下します。一般に水が浸入しても強度が15%以上残っている場合は湿潤強度紙、さらにその薬品を湿潤強度剤と呼んでいます。その発現機構は、二つ考えられています。一つは、紙力剤樹脂の自己架橋によってパルプ繊維間の結合を保護する。繊維間の結合をネット状に樹脂で覆うというイメージで、保護説と言われています。もう一つは、樹脂が繊維と架橋によって結合し、樹脂自体がこの繊維間結合を強化するという強化説があります。

湿潤紙力剤の用途として、ティッシュ、タオル用紙、オムツ用紙等が挙げられます。さらにカップ原紙、ミルクカートン、印画紙等、耐水ダンボール、オフセット新聞用紙（湿し水対策）です。日本においては、PAEが、70年代にティッシュが普及したと同時に、広くこの分野で使用されました。

50年代以前、尿素ホルマリン(UF)とメラミンホルマリン(MF)が使用されていました。1957年にPAEが開発され、1965年に日本でも上市されました。79年には、もう一つの湿潤紙力剤であるポリアミンエピクロロヒドリンが上市されています。90年代にはPAEの高濃度化(具体的には12.5%から25%へ)が進んでいます。さらに、有機塩素化合物の少ないタイプであるPAEへの置換が進んでいます。90年代にPRTR法が施行され、DCP1%未満のPAEが上市され、現在はすべてこのタイプになっています。DCPは、1,3-ジクロロ-2-プロパノールという副生成物です。2006年には、DCPの少ない0.1%未満のものが開発されています。さらに2007年に、ポリアミンエピクロロヒドリンに関しましても、PRTR対応

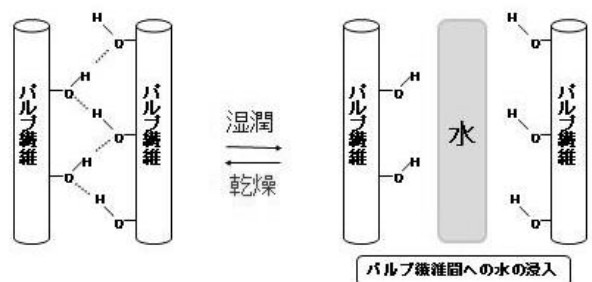
## PAM系紙力剤の今後

古紙配合比率の増加  
古紙原料品質の劣悪化  
抄紙機の高速度化  
抄紙系のクローズ化  
紙、板紙の薄物化、品質要求の多様化



PAM系紙力剤の更なる改良、新しい紙力剤処方の開発が進む

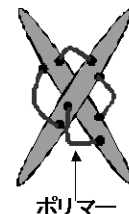
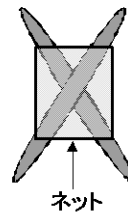
## 紙の湿潤による水素結合の破壊



## 湿潤紙力の発現機構

①樹脂の自己架橋による繊維-繊維間結合(水素結合)の水からの保護(保護説)

②樹脂-繊維間の架橋による耐水性結合の形成(強化説)



## 湿潤紙力剤の変遷

- 1950年代以前 尿素ホルマリン(UF)樹脂、メラミンホルマリン(MF)樹脂が使用された。
- 1957年 ポリアミドエピクロロヒドリン(PAE)樹脂開発(米国)
- 1965年 PAE上市
- 1979年 ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂上市
- 1990年代 PAE製品の高濃度化が進む(12.5%→25%)  
有機塩素化合物の少ない(低AOX)PAEへの置換が進む  
PRTR対応; DCP 1%未満
- 2006年 DCP 0.1%未満の高濃度PAE(25%品)上市
- 2007年 低AOXのポリアミンエピクロロヒドリン樹脂(PRTR対応)上市

AOX: Adsorbable Organic Halogen  
DCP: 1,3-ジクロロ-2-プロパノール

品が上市されています。

PAEは、カルボン酸とアミンの縮合物にエピクロロヒドリンが付加した、右図のような四員環のアゼチジニウム基といわれる反応性基を有しています。この反応性基が、樹脂間で自己架橋もしくは繊維と結合し、湿潤紙力を発現します。

メラミンホルマリンとPAEの湿潤紙力を右図で比較しています。抄紙 pH を変えたときの湿潤裂断長を示しています。この値が高いほど強度が優れています。酸性領域ではメラミンのほうがややよい結果が出ていますが、メラミンの場合、pH が上がりますと急速に紙力が低下します。一方PAEは、むしろアルカリ側のほうで紙力が優れるという性質があります。この酸性領域でもメラミンとほぼ同等の効果、さらにアルカリでは優れるということから、MFからPAEへの置換が進みました。また、MFはホルマリンを含むということからもPAEに置換されました。

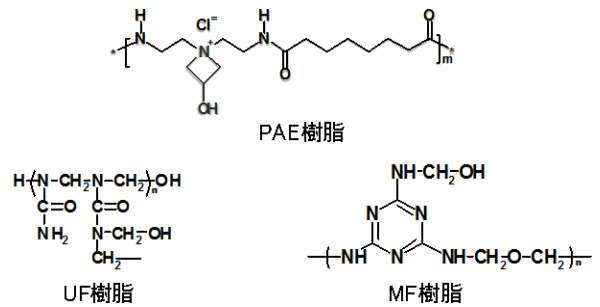
PAEの低AOXタイプについて説明します。従来品はDCPが非常に多いものでした。それがPRTR対応になり5,000ppm以下のレベルまで減っています。また、その他の有機塩素化合物であるCPDやエピクロロヒドリンも減少しています。

もう一つの紙力剤でありますポリアミンエピクロロヒドリン樹脂は、使用時にアルカリで活性化して(クロロヒドリン部分をエポキシにして)使われます。これはPAEよりも高い湿潤強度を示す特徴があります。実際には果実袋紙やクリーニングタグのような高強度の要求される紙で使用されています。

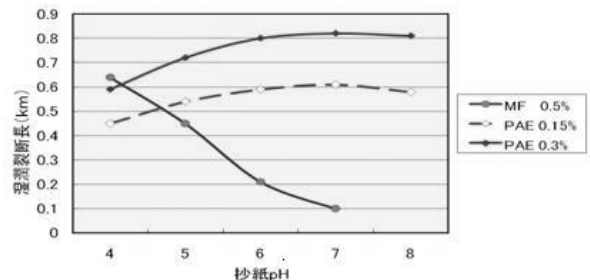
以上、内添サイズ剤および紙力剤の変遷について説明しました。ロジンエマルジョンサイズ剤やPAMに見られますように、日本の製紙用薬品は諸外国とは異なる発展を遂げたものがあります。薬品メーカーとして、今後も日本の製紙メーカーのニーズにこたえる製品開発を行なっていきたいと考えています。本日はご清聴ありがとうございました。

質問1：ご講演を大変興味深く聴かせていただきました。原料で古紙がメインに使われるようになり、今後、水のクロード化が進むにつれて、サイズ薬品の定着機構に大きく影響するのではないかと思います。それについて考えを聞かせてください。

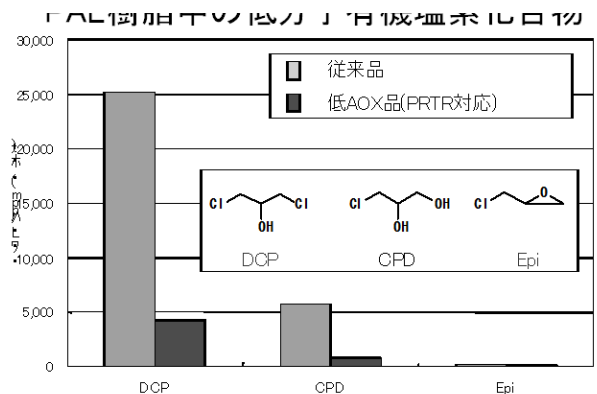
## 代表的な湿潤紙力剤の化学構造



## MF樹脂とPAEの湿潤紙力の比較

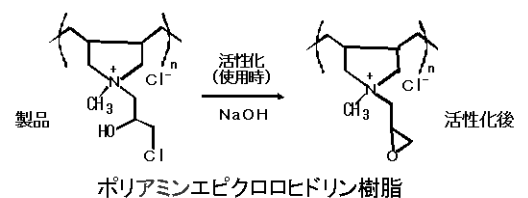


MF樹脂は、中性～アルカリ域での湿潤紙力に劣る  
またホルマリンを含むため、PAEに置換された



DCP: 1,3-ジクロロ-2-プロパノール、CPD: 3-クロロ-1,2-プロパンジオール  
Epi: エピクロロヒドリン

## その他の湿潤紙力剤の化学構造



特徴: PAEよりも高い湿潤強度を示す  
用途: 果実袋紙、クリーニングタグ

原：パルプ事情の変化や抄紙系の変化に対して、サイズ剤の場合はリテンションが重要になります。サイズ剤そのものの改良が一つありますが、サイズ剤を使う使用条件、薬品システムに関する研究が必要だと思っています。そのような点で、サイズ剤を定着させる助剤の使用が必要になると考えています。今日は説明していませんが、AKDやASAに良い助剤、ロジンに良い助剤が開発されており、そのようなものを使うのが一つの方法です。さらに、サイズ剤粒子の表面を覆っている乳化剤によってもサイズの定着が変わりますので、その研究も行なっています。

質問2：AKDやASAが、化学反応で結合していないとすると、やはり水素結合なのですか。

原：サイズ剤の極性基が関与する結合ではないかと思っています。どのサイズ剤も極性基を持っています。例えばカルボニル基です。

質問3：では、パルプ中のOHの水素と結合するのであるから、水素結合ではないですか。

原：サイズ剤の極性基とパルプの水酸基との水素結合です。しかし、そのような説もありますが、わたくしはそれがすべてとは思っていません。といいますのは、いくつかのサイズの出やすい条件を考えますと、結構反応説で考えた方が理解しやすい点があります。例えば、AKDではpHが高いほうがサイズ効果が良い。それはAKDが反応しやすい条件なのです。実際のところ、サイズの良い条件を見つかるときは、反応説で考えたほうが、最適条件が見つかると言えます。

質問4：きちんと反応しているというのをつかまえられるものですか。

原：モデル的な実験でしたら可能なのですが、抄紙系のような多量の水がある系で、本当に反応が起きているのかということを実証するのはなかなか難しいと思っています。

質問5：エピクロロヒドリン樹脂の中の、1,3-ジクロロ-2-プロパノール(DCP)は環境ホルモンの認定されているのですか。

原：環境ホルモンではなかったと思います。(註1)

質問6：DCPは環境ホルモンと聞いたことがあるのです。それで、劇的にAOXを減らされたのは、後の精製工程で減らされているのですか。

原：精製工程で減らす方法と合成段階で減らす方法があり、私どもはどちらかというと、合成段階で減らす手法をとっています。

質問7：それでも5,000ppmあるわけですね。

原：はい。最近では1,000ppm以下のものもできました。

質問8：1,000以下で、限りなくゼロに近づけることはできるのですか。

原：基本的にはエピフリーといいますか、クロロ化合物は使わない研究も行なっています。その場合、アゼチニウム基ではなくて、別な官能基で湿潤紙力を出すという考えです。この場合、コスト的な問題があります。

(註1) 1,3-ジクロロ-2-プロパノール(DCP)は、環境ホルモンと疑われる物質ではありません。同じDCPと略される物質に、除草剤等で使用される2,4-ジクロロフェノールがあり、これは環境ホルモンと疑われる物質です。(以上)