報告年月日　2004 年 12 月

1972 年　　内添，表面両用サイズ剤としてカチオン系ポリマーが登場

１．会社名　　荒川林産化学工業株式会社
現 荒川化学工業株式会社

２．完成年　　1972 年

３．技術標題　　中性域で良好なサイズ効果を示す合成高分子系カチオンサイズ剤

４．技術概要

【この技術が利用されている分野】

紙は親水性の木材パルプ繊維が重なり合いシート状になったもので，パルプ繊維が重なり合った部分には多数の間隙があるため毛細管現象により水や油を吸収しやすい構造になっています。そのような紙に水の浸透に対する適当な抵抗性を与え，筆記適性などの紙の性能を向上させる薬品がサイズ剤です。紙にサイズ剤を添加することにより水の吸収性を制御することができるため，一般には「インクの滲み止め」としてよく知られています。

サイズ剤は大きく分類すると使用する場所により区別されており，パルプスラリーに添加するサイズ剤を内添サイズ剤，成紙に塗工するサイズ剤を表面サイズ剤と呼んでいます。

【従来の技術】

1970 年頃までの紙の製造は硫酸バンドを使用し，酸性条件下で抄造を行う酸性抄紙が主流であり，サイズ効果を付与するサイズ剤としてはマレイン化ロジンを主原料にしたロジンサイズ剤が内添サイズ剤として使用されていました。このロジンサイズ剤のサイズ効果発現のメカニズムは，ロジンサイズ剤のもつアニオン部が硫酸バンドを介在してパルプに定着し，アルミニウム塩となったロジンサイズ剤がいっそう疎水化するため高いサイズ効果を発揮すると言われています。具体的には，ロジンサイズ剤をパルプスラリーに混合した後，硫酸バンドを加えパルプスラリーのｐＨを 4～5 に調整して硫酸バンドを活性化することで，ロジンサイズ剤が硫酸バンドを介在しパルプ繊維に定着し高いサイズ効果が得られるということです。

【この技術が解決しようとした課題】

しかし，産業が発達し紙に対する要求が多様化するに従い，紙の加工技術も高度化し品質に対してもより高いレベルのものが要求されるようになってきました。一方，環境破壊の防止の観点からの広葉樹の配合比率の増加，または，故紙の利用によるパルプ原料事情の悪化，公害問題，オイルショックなどの世情の変化は，製紙業界に生産性の向上・コストダウンなどの改革を求めるようになり，新たな対応が必要になってきました。

このような状況の中で強い関心を集めたのが中性抄紙です。中性抄紙は，パルプ繊維間の結合が改善されること，紙の経時劣化が少ないこと，抄紙器具の腐食による劣化を防止できること，填料として高白色度と不透明性を向上することができる安価な炭酸カルシウムを使用できること，および，抄紙排水が清浄化することなど多くの利点があり，非常に注目されるようになってきました。しかし，填料に炭酸カルシウムを使用する条件では抄紙系のｐＨが中性付近になり硫酸バンドが活性化しないため，従来のロジンサイズ剤はパルプに定着せず内添サイズ剤として使用できませんでした。また，表面サイズ剤についても，中性条件では紙中の硫酸バンドが活性化されないため，表面サイズ剤が硫酸バンドと相互作用することによって得

られる疎水化が達成されず，これまで酸性抄紙の塗工で使用されていたアルキッド系，スチレン・マレイン酸系，または，アクリル系表面サイズ剤では十分なサイズ効果を得ることはできませんでした。中性抄紙のニーズが高まる中で，中性抄紙用の新たな内添・表面サイズ剤が求められていました。

【技術内容】

中性抄紙でサイズ効果を発揮する素材について，鋭意研究を行った結果，カチオン系の合成高分子を素材にしたスチレンアクリル系のサイズ剤“ポリマロン 360”を開発することができました。ポリマロン 360 はそれ自体がパルプ繊維と化学的に結合しサイズ効果を発揮するもので，従来，必須とされた硫酸バンドのような定着剤を使用しない条件でも素材自身が強い自己定着性を示すため強サイズ性を得ることができました。そのためロジンサイズ剤ではサイズ効果が発揮することができなかった炭酸カルシウムを使用する中性抄紙でも良好なサイズ効果を示し，酸性紙，または，中性紙用と限定されることなく，上質紙を始めとして，印刷用紙，加工原紙など幅広い用途に万能の内添サイズ剤として利用することができました。

また，表面処理剤の分野においてもポリマロン 360 は広く使用されるようになりました。それは，ポリマロン 360 が紙中に硫酸バンドが含まれない条件でもパルプとの配向性が良好であり，ポリマーがもつ疎水基を外側に向け撥水性を高め良好なサイズ効果を示すという特長をもつためでした。また，サイズプレスなどで塗工した時の操業性についても凝集物の発生などなく優れた塗工適性を示しました。このため，ポリマロン 360 は表面処理剤として中性紙に限定されることなく，一般の表面サイズ剤として適用されるようになりました。

【中性抄紙以外での応用】

ポリマロン 360 は各種特殊用途の分野でも広く使用されています。自己定着性をもち硫酸バンドやカチオン化澱粉などの定着剤を必要としないという特長は，洋紙以外の硫酸バンドを嫌う和紙，つまり，奉書紙や和服包装紙などで好評を受けました。また，紙力を落とさないこと，高率添加ではサイズ度に加え湿潤強度が出ること，および，ヤンキードライヤーへの適度な密着性を示す特長は，医療機具包装用滅菌紙，スピーカー用コーン原紙，生理用ナプキンの防水紙，冷凍食品包装用紙箱原紙などの強サイズや湿潤強度を必要とする用途で利用されています。また，表面サイズ剤としても，摩擦係数を上げるという観点から，防滑剤としても使用されるようになりました。

以下に，ポリマロン 360 の一般性状と特長を示しました。

ａ）ポリマロン 360 の性状

- 不揮発分　　20%以上
- pH（1%液）　4.5～5.5
- 粘度（25℃）　10～20mPa・s
- 外観　　淡黄色微濁液

ｂ）特長

- 幅広い pH 域（pH4～9）で優れたサイズ効果を発揮します。
- 自己定着能があり，定着剤を必要としません（併用は差し支えない）
- 内添・表面でのサイズ剤として使用することができます。
- 紙の耐アルカリ性が優れます。
- 炭カルなどの塩基性填料が使用できます。
- 強サイズ紙が得られます。
- 紙力増強効果があります。

５．参考資料　　　・荒川ニュース Vol. 15 №. 2（昭和 48 年 4 月発行）
・紙のサイズ　中村長一　北尾書籍貿易（株）
・荒川化学 120 年史