

## 1983年 内添サイズ剤としてASA系中性サイズ剤を開発

1. 会社名 播磨化成工業株式会社  
現 ハリマ化成株式会社
2. 完成年 1983年
3. 技術標題 内添サイズ剤としてのASA系中性サイズ剤の開発
4. 技術概要

### 【技術の属する分野】

中性抄紙化にともなって、填料として炭酸カルシウムを使用し、紙力の向上や種々の経済性、使用水の減少、紙質面で紙の耐久性向上などのメリットがある。この様な中性抄紙で紙のサイズ性、操業性を向上させる内添用サイズ剤とそのサイズ剤の使用方法。

### 【従来の技術】

中性抄紙では抄紙系に炭酸カルシウムを入れ、抄紙pHが高くなることや硫酸アルミニウム使用量の減少または無添加により、従来の酸性抄紙用の内添サイズ剤では必要なサイズ性得られない。このため国内で用いられる中性抄紙用内添サイズ剤としてはアルキルケテンダイマー（以下AKDと略す）系サイズ剤が大部分であった。

AKD系内添サイズ剤を用いる場合、炭酸カルシウムを多量に用いる抄紙系ではAKD系が効果的であるが、1)サイズ剤コストが高い、2)サイズ効果の立ち上がりが遅く、サイズプレスでの吸液量が高い、3)強サイズ紙での紙の滑り、4)サイズ度のコントロールが難しい等の問題点が挙げられる。

### 【この技術が目的とした課題】

上記問題を解決するために中性内添サイズ剤としてアルケニルコハク酸無水物（以下ASAと略す）系サイズ剤の利用し、さらに国内での各種の抄造に適用しやすく分散性を容易にすることを目的とした。

### 【具体的な技術内容】

ASAサイズ剤は内部に二重結合のある長鎖オレフィンに無水マレイン酸を付加させてつられ、外観は黄乃至褐色の油状液体である。ASAサイズ剤は水と長時間接触すると加水分解が起こり性能が急激に低下するために、分散剤（カチオンデンプン水溶液や合成高分子水溶液）と共に使用直前に専用の乳化分散機で乳化して抄造系に添加する。開発したハーサイズAN-180は乳化しやすくしてあり、低シェアの乳化分散機でも性能を発揮するように調整している。また実際の抄造でのAKD系サイズ剤との効果、使用適性の違いを示した。

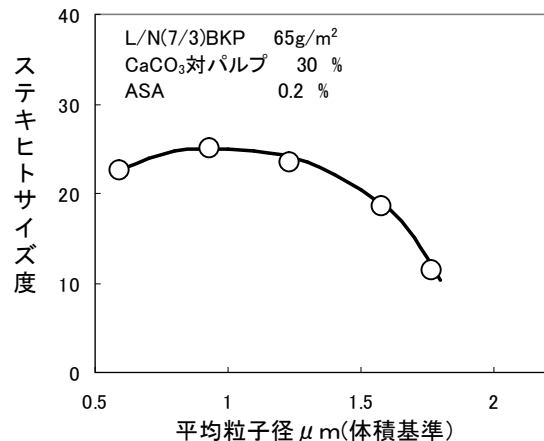


図1 ASA乳化粒子径とサイズ度

【実施の形態】

ASA系中性サイズ剤の加水分解物は中性抄紙条件ではサイズ性に寄与しないため、OPRを高く、汚れなどの原因となる加水分解物などを系中へ残さない工夫が大切である。

依然高シェアの乳化機で乳化する必要があったが、ハーサイズAN-180はASAそれ自体に乳化性を持たせたもので、比較的低いシェアで乳化可能になっている。

ASA系サイズ剤は条件が同じであれば、図1に示すように、乳化粒子径が小さく、1μm程度が比較的サイズ効果は高い。

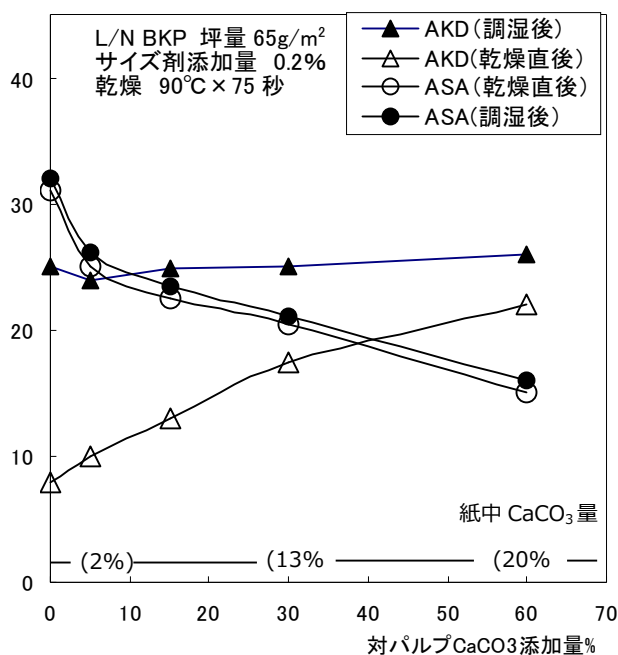


図2 立ち上がりサイズ度とCaCO<sub>3</sub>量

図2に示すようにAKDサイズ剤はサイズ性の立ち上がりが遅く、乾燥直後のサイズ性は低く調湿後のサイズ性と大きな差がある。ASA系サイズ剤はサイズ度の立ち上がりが良好である。填料の炭酸カルシウム添加量が多くなるに従ってAKD系サイズ剤のサイズ度の立ち上がりが良好になっている。一方、ASA系サイズ剤はサイズ性の低下が観察され、これはASAサイズ剤の加水分解の促進によるものと考えられる。ただ上質紙等を対象とした灰分域ではASA系サイズ剤の優位性がうかがえる。

ASAサイズ剤の適用では抄紙系pHのコントロールを十分行う必要がある。図3に示すようにASAサイズ剤の最適pH領域は7.5付近に存在する。

AKDサイズ剤の場合、アルミニウム塩による効果は見られないが、ASAサイズ剤の場合硫酸アルミニウムの添加による相乗効果が見られる。この場合の硫酸アルミニウムの作用機構は明確でないが、併用するカチオンデンプン、カチオン性合成高分子との相互作用でASAの歩留りを向上させるものと考えられる。アルミニウム塩の添加ということは中性化に逆行する面もあるが少量の添加効果について、系のアニオン種の封鎖という点で支持されている。

AKDサイズ剤で抄紙した場合に、外添工程のサイズプレスでの吸液量のコントロールは難しく、吸液量も多くなり、乾燥などに問題がある。ASAサイズ剤はロジン系サイズ剤のようにサイズ剤内添量によってコントロールが可能である。

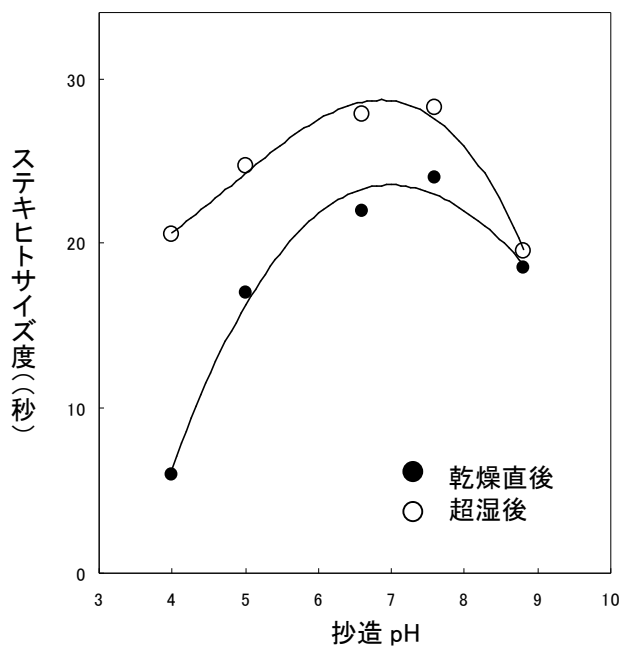


図3 抄造pHとサイズ効果

次にAKD系では紙の摩擦係数が30%程度減少するのに対しASA系ではこのような挙動を示さない。

ASA、AKDおよびカチオン性サイズ剤は耐アルカリ性サイズ度が良好であり、酸性サイズ剤（エマルジョン系ロジンサイズ、合成サイズ）は劣る。しかし、耐酸性サイズ度においてはASAは合成サイズとともに他のサイズ剤（AKDサイズ剤、エマルジョンサイズ剤（ロジン系））に比べ劣るという特異現象が見られる。

ASAサイズ剤の歩留り剤としてカチオンデンプンの他にカチオン性合成高分子として、ポリアミドポリアミンエビクロルヒドリン系、カチオン性ポリアクリルアミド系などがある。カチオンデンプンについてはASA系サイズ剤でも多く用いられている。これはカチオンデンプンが効果当りの価格で有利であることが大きく、スライムなどの不利を持ちながら主に用いられている。カチオンデンプンはASA系サイズ剤で特に乳化粒子のカチオン性付与と粒子の保護のために用いられ、別添加の他に乳化時に用いることができる。一方、カチオン性合成高分子では別添加では用いられているが、乳化時に用いる方法はとられていない。

ポリアミドポリアミンエビクロルヒドリン系は効果は高いが、損耗の再離解性の点からあまり多く用いることは好ましくない場合がある。

その他ASA系サイジングでカチオン性高分子の単独使用からカチオン性高分子のものとアニオン性高分子のものととのコンビネーションでたいへん効果を上げている例もある。

壤料歩留りについては高分子量のアニオン性ポリアクリルアミドが最も効果的であるが、実際にはカチオンデンプンとの併用が多い。

#### 【効果】

以上、中性抄紙の動向ならびに中性抄紙系薬品について報告したが、今後中性抄造が実用化されていく中で中性系薬品に対する品質面の要求度も今以上に高まってくることと思われる。ただ中性抄紙の場合、酸性抄紙で見られるようなサイズ剤、紙力増強剤、濾水歩留り剤の効果の加算性の傾向が少なく、使用原料および炭酸カルシウムを含めた総合処方への検討による中性抄紙技術の確立が必要となってくる。