

## ロジンサイズ剤の改良と FCN 承認「FA シリーズ」の紹介

Improvement of Rosin Sizing Agent and Introduction of FCN Approved "FA Series"

星光 P M C 株式会社  
製紙用薬品事業部 白石 誠  
田宮 光一

### 1. はじめに

当社は「エコテクノロジーで未来を創る」を経営ビジョンに定め、持続可能社会に貢献すべく、高性能なスペシャリティケミカルズの提供、環境に優しい素材の開発、および省資源、リサイクルの推進等に取り組んでいる<sup>1)</sup>。当社が製造販売する製紙用薬品においては、紙への機能付与や再生古紙原料の使用、紙製造時の水資源使用量抑制、製造エネルギー削減、排水負荷の低減等に寄与する薬品や薬品処方の開発に取り組んでいる。

2015年に国連で採択されたSDGs(持続可能な開発目標)<sup>2)</sup>には、種々の目標が掲げられており、再生可能資源であるセルロースを使用する紙への期待は大きく、紙に関わる薬品や技術は益々重要となっている。特に紙に「サイズ効果」(紙への液体の浸透を抑制する性質)を付与する「サイズ剤」は紙への機能を付与する重要な製紙用薬品の一つであり、昨今、プラスチック代替等で需要が増している紙容器にも欠かせない薬品である。

サイズ剤は種々のタイプがあるが、中でも松脂(まつやに)抽出物であるロジンを主原料としたロジンサイズ剤は古くから使用されている。ロジンは再生可能なバイオマス原料としての価値に改めて注目されている物質でもあり、その有効活用が期待されている。

当社はいち早く合成ポリマータイプの乳化剤を使用したロジンエマルジョンサイズ剤の開発に取り組み、ロジンのもつ能力を最大限引き出すべく、様々な改良を施してきた。現在広く使用されているロジンエマルジョンサイズ剤は、サイズ効果を効率的に発現す

るロジン樹脂の変性技術、乳化剤となるポリマーの合成技術およびエマルジョン化するための乳化技術を基盤として成り立っているが、当社ではこれらの技術をコア技術の一つと位置づけ、多様な製品への水平展開を図っている。

本報告ではサイズ剤およびロジンサイズ剤の一般的な機能・役割を振り返りながら、当社ロジンエマルジョンサイズ剤の改良で得られた知見と、これらの知見を結集して新たに開発した米国 FDA(Food and Drug Administration)による FCN(Food Contact Notification)承認済みの新規ロジンサイズ剤「FA シリーズ」の特徴について述べる。

### 2. サイズ剤とは

サイズ剤とは、紙にサイズ効果を付与する薬品のことであり、サイズ効果とは、紙への液体の浸透を抑制する(浸透速度が低下する)効果のことである。紙に求められる液体の浸透速度は用途・目的によって異なり、適切な浸透速度に制御することがサイズ剤の重要な役割である。図1はサイズ剤の添加により、筆記用紙のインキ浸透速度が適切に制御され、インキのにじみが抑えられている様子を示す。

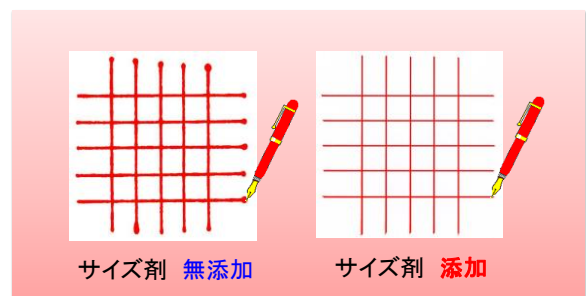


図1 筆記用紙におけるサイズ剤の効果

サイズ効果は、紙の主成分であるセルロース繊維表面にサイズ剤成分の親水部が定着するとともに、疎水部が反対側に配向することで、セルロース繊維表面と液体との接触角が高まることによって発現する(図 2)。

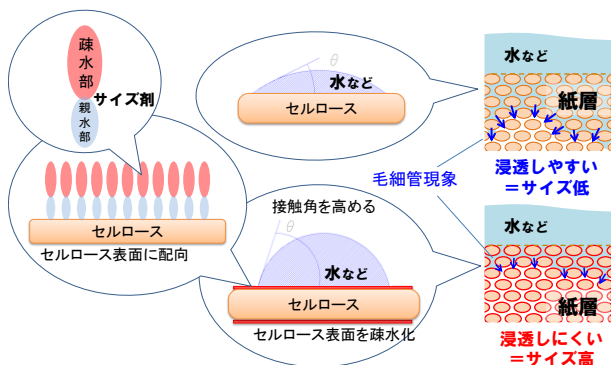


図 2 サイズ剤によるサイズ発現イメージ

そのため、サイズ剤成分は、セルロースに定着する親水部と、接触角を高める疎水部の 2 つの部位を持つものが選択されてきた。図 3 に代表的なものを示すが、いずれも分子中に疎水部と親水部を持ち、疎水部の占める割合が大きいことと、親水部がセルロースと相互作用することが特徴である。セルロースとの相互作用のメカニズムは議論されているが、ロジンサイズ剤においては、サイズ発現に硫酸バンド(硫酸アルミニウム)が必須であることから、硫酸バンド由来のアルミニウムイオン( $Al^{3+}$ )によりロジン分子とセルロース間で塩を形成し配向するためと考えられている(図 4)<sup>3)</sup>。

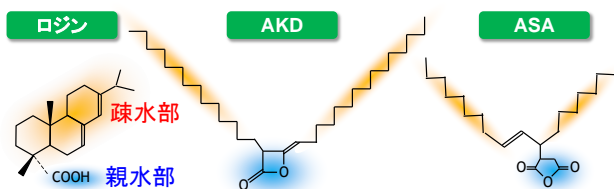


図 3 代表的なサイズ剤成分

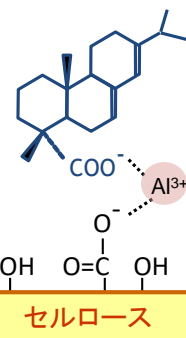


図 4 ロジンサイズ剤成分とセルロースの相互作用 (アビエチン酸を例として記載)

サイズ剤成分は成分全体としては疎水性が強く水とは馴染み難いため、そのままでは親水性であるセルロース表面に相互作用(定着)させることができないばかりか、抄紙系に添加することさえできない。現在広く使用されているエマルジョンサイズ剤はその解決策の一つであり、疎水性で水になじみにくいサイズ剤成分をエマルジョンの形態で水に分散させたものである(図 5)。

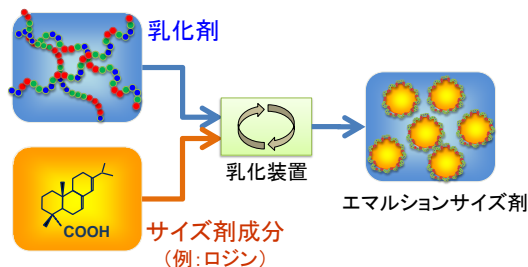


図 5 エマルジョンサイズ剤

エマルジョンサイズ剤は 3 段階のメカニズムでサイズを発現すると考えられている。即ち、①水媒体中でセルロースに定着する段階、②熱により溶融し溶け広がる段階、③セルロースと相互作用しセルロース表面を疎水化する段階、である。ロジンエマルジョンサイズ剤には表面電荷がマイナスであるアニオンサイズ剤とプラスであるカチオンサイズ剤があるが、これらを例として下図にそのメカニズムを示す(図 6)<sup>4)</sup>。

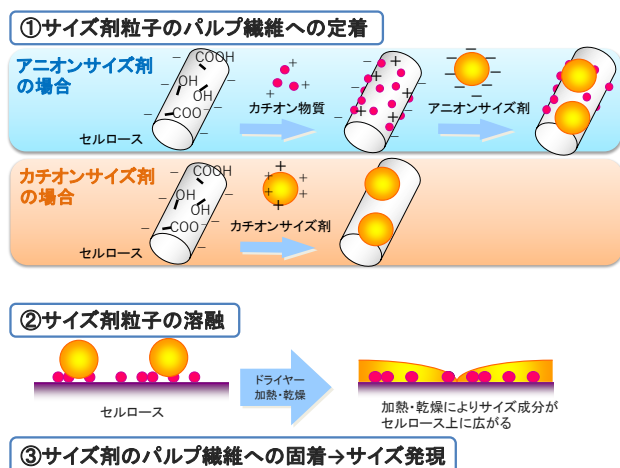


図 6 エマルジョンサイズ剤のサイズ発現機構

いずれも製紙マシンの製紙工程、即ちパルプスラリーの調製工程、ワイヤー、プレスパートでの湿紙の調製、ドライヤーパートでの乾燥工程、サイズプレス・アフタードライヤーによる表面塗工工程などの各々でのセルロース集合体であるパルプに加えらる熱力学的作用を利用してサイズが発現するよう発展、確立してきたものである。

### 3. ロジンエマルジョンサイズ剤

ロジンは古くからサイズ剤として使用されてきたが、長らく「溶液ロジンサイズ剤(ロジンソーブサイズ剤)」と呼ばれる、ロジンのアルカリ塩(ロジン石鹼)の形態で使用されてきた。この溶液ロジンサイズ剤は、パルプスラリーに添加された後、さらに硫酸バンドを添加することでサイズを発現するが、メカニズムとしてはスラリー中でロジン-アルミニウム塩(アルミニウムロジネート)が生成し、この塩がセルロースに定着した後、乾燥工程でロジンの疎水部が配向することでサイズを発現すると考えられている<sup>5)</sup>。

しかし、上記溶液ロジンサイズによるロジン-アルミニウム塩の形成は抄紙用水の pH や夾雑物の影響を大きく受けるため、例えば pH は 4~4.5 付近に制限されることや、用水中のカルシウムイオンなどにより水不溶性の塩を形成し汚れを生成する問題があった<sup>6)</sup>。

このような背景から 1930 年代には上記溶液ロジン

サイズ剤で見られるような使用条件の影響を受け難いロジンサイズ剤としてロジンを少量のアルカリを用いて乳化したロジンエマルジョンサイズ剤が開発された<sup>7)</sup>。溶液ロジンサイズ剤と異なり、ロジンエマルジョンサイズ剤は、ロジン-アルミニウム塩がスラリー中ではなく、乾燥工程中のセルロース表面にて形成されるため、用水の影響を受け難いと考えられている。

その後、カゼイン等の天然高分子を安定化剤として併用する改良が進み<sup>8)</sup>、1970 年代には低分子界面活性剤を使用したロジンエマルジョンサイズ剤が使用されるようになったが、製品のハンドリングの面では溶液ロジンサイズ剤に劣り、普及が進まなかった。そこで当社は、1980 年代に合成ポリマータイプの乳化剤が低分子タイプと比較し安定性と機能制御に優れていることを見出し、合成ポリマータイプの乳化剤を使用したロジンエマルジョンサイズ剤を上市している<sup>9)</sup>。現在では AKD や ASA を使用したサイズ剤と比較し、常温で安定的に貯蔵でき、添加設備も比較的制限がなく、さらにロジン樹脂の組成改良により弱酸性~中性条件でも使用可能となったことから、日本では広く使用されている。当社では、継続してロジンエマルジョンサイズ剤の改良に取り組んできたが、以下にその一部を紹介する。

### 4. 乳化方法と乳化剤の改良

ロジンは常温で固体の樹脂であり、エマルジョンとするために種々の方法が提案されてきた。特にロジンは比重が 1 よりも大きく、沈降して分離しやすい問題があることから、微細化して比表面積を増やし、エマルジョン界面の静電反発力を高めて分散状態を保持する必要がある。

現在広く行われている乳化方法は、油状物質の乳化のように、ロジンを液状にした上で乳化剤を用いて乳化する方法である。ロジンを液状化する方法としては溶剤を使用して液状化させる「溶剤法」、ロジンを加熱溶解して液状化する「無溶剤法」に大別されるが、前者は乳化後に蒸留して溶剤を留去する工程を経るものの微量の溶剤が残存し環境への影響や健康を

損なう恐れがあるため、一般的には後者の無溶剤法が採用されている。

ロジンエマルション用乳化剤は、日本国内ではアニオン性が一般的である。理由としては、抄紙工程中の水中ではロジンの酸の解離が進むことでアニオン性が強まり、カチオン性乳化剤を使用した場合、電荷が中和されてエマルションが不安定化する問題などがある。

乳化剤は合成ポリマータイプが現在の主流となっているが、乳化時のエマルション形成に寄与するだけでなく、乳化後もエマルション表面に留まり、エマルションの安定性やパルプスラリー中での挙動をコントロールする重要な役割を持っている。これらは乳化剤のモノマー組成(量、種類)、分子量、ポリマー中の疎水性基やイオン性基の分布により制御することができる。

そこで当社では乳化装置の改良とともに、ポリマー乳化剤の組成等の見直しを行い、①水媒体中でのセルロースへの定着、②熱による溶け広がり、③セルロースとの相互作用によるセルロース表面の疎水化がより効率良く進むロジンエマルションサイズ剤の改良品の開発を行った。

下図(図 7)に改良品の効果を示すが、コブ吸水度(所定時間の単位面積当たりの水の吸水量を表した値)の比較において、改良品は従来品の 2 割少ない量で同等の値であり、サイズ効果が向上していることが判る。この改良品の開発には乳化機の改良に伴う

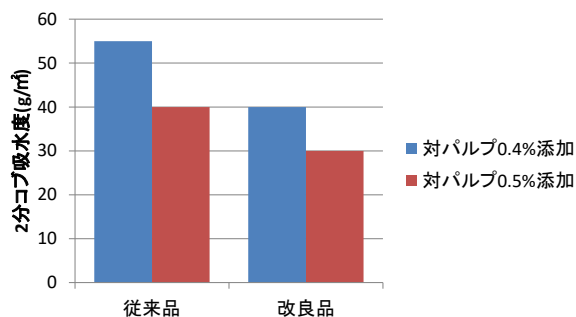


図 7 改良品のサイズ効果改善結果

パルプ: 段ボール古紙、抄紙 pH6.5、30°C、坪量 80g/m<sup>2</sup>  
薬品: バンド 1% → PAM(0.1%) → サイズ剤

乳化力の向上により、ポリマー乳化剤の設計を従来の乳化力重視から機能性重視に転換できたことも大きく寄与している。

同時に、この新規ポリマー乳化剤を使用することにより、エマルションの硬水における安定性も向上した。一般的に硬水中のカルシウムイオン(Ca<sup>2+</sup>)やマグネシウムイオン(Mg<sup>2+</sup>)等の多価金属イオンはアニオンエマルション表面のアニオン性基と相互作用して電荷を中和してしまうため、凝集や沈降を引き起こし汚れやサイズ悪化の要因となる。下図(図 8)は硬度 3000ppm の水でエマルションを希釈した場合の顕微鏡写真であるが、新規ポリマー乳化剤を使用した改良品は凝集が抑制されていることが判る。近年、抄紙用水のリサイクル使用が進み硬度が高まる傾向にあるが、このような条件下においてもサイズ剤エマルションの凝集が抑制されることでセルロース上により均一に定着し、より効果的にサイズを発現させると共に、汚れ抑制にも寄与することが期待される。

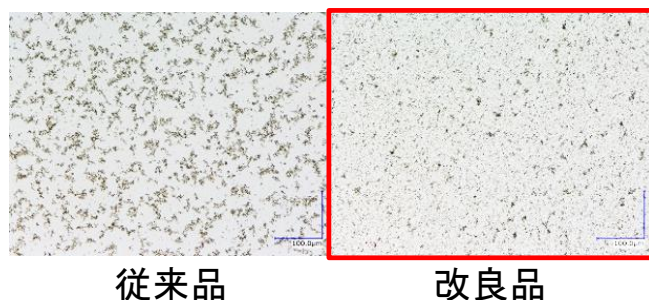


図 8 新規ポリマー乳化剤による凝集抑制

## 5. サイズ発現成分(ロジン)の改良

古くから、ロジン分子の共役ジエンにフマル酸・マレイン酸等の不飽和カルボン酸を Diels-Alder 反応で付加させカルボキシル基を増やした「強化ロジン」(図 9)はサイズが向上することが知られており、そのメカニズムとしてはセルロース～ロジン間のアルミニウム相互作用点が増えるためと考えられている(図 10)。



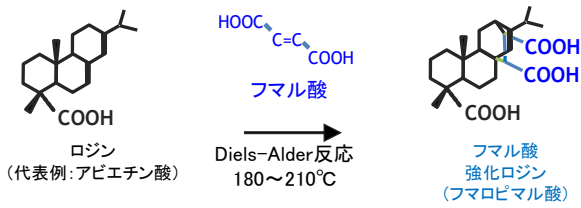


図 9 ロジンの強化反応

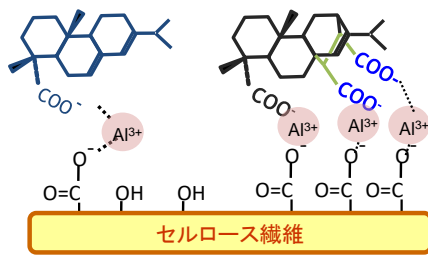


図 10 強化ロジンによるサイズ改善

一方、図 11 に示すように、ロジン、強化ロジンは経時的な酸解離により水中に溶解する。この現象を「溶出」と呼ぶ。溶出が起こるとサイズ発現成分の減少、ロジン石鹸生成による発泡やスカムによる汚れトラブルになる。そのため、特に酸解離が進みやすい pH が高い条件ではこのロジン・強化ロジンのみを使用する従来型ロジンサイズ剤の使用に難があった。

本課題に対しては日本国内では対策が進んでおり、弱酸性～中性条件でも溶出が起こりにくいロジンサイズ剤が製造販売されている。これらのサイズ剤はロジンと多価アルコールを反応させて得られた疎水化ロジン(ロジンエステル)を強化ロジンに混合することにより、溶出を抑制したもので(図 12)、AKD、ASA

が適用されるような高 pH 条件でもサイズ効果を発現する特長をもつ(図 13)ことから、日本国内では ASA、AKD サイズ剤使用銘柄での各種トラブル(ASA 由来の汚れ、AKD 由来の滑り・サイズ立ち上がり)の対策として使用されている場合が多い。

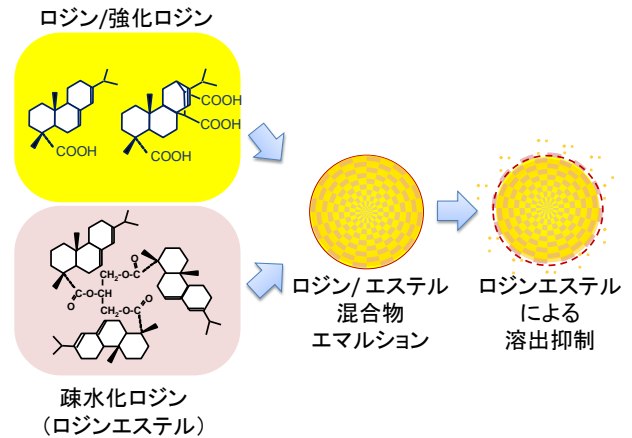


図 12 ロジンエステルによる溶出抑制

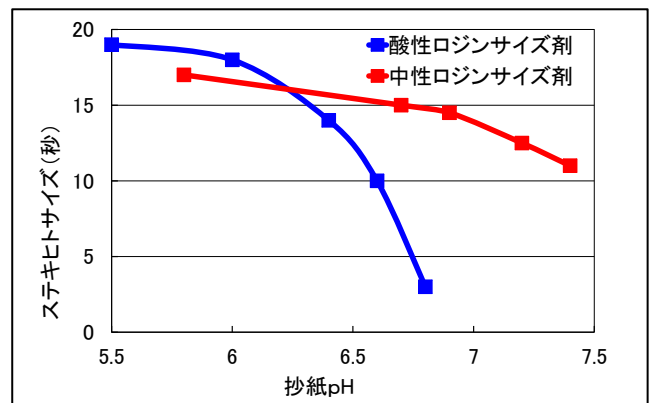


図 13 酸性・中性ロジンサイズ剤の比較

パルプ: BKP、坪量 70g/m<sup>2</sup>、  
硫酸バンド 1.5%、サイズ剤 0.3%、歩留まり剤 100ppm

この溶出抑制メカニズムは定かではないが、エマルジョン表面のカルボキシル基の露出面積を減らす効果や、不溶性のロジンエステルの物理的な絡み合いによってエマルジョン表面からのロジンの脱離を抑制していることなどが考えられる。

## 6. 抄紙マシンに応じた最適化

前述のように、ロジンエマルジョンサイズ剤がウエットエンドにてセルロースに定着した後、プレス工程、

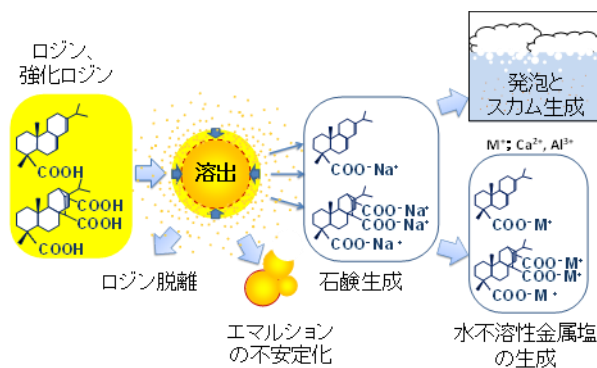


図 11 ロジンの「溶出」に伴う種々の問題

ドライヤー工程を経て紙が完成するが、このドライヤー工程においてロジンサイズ剤は熱溶融し、セルロースとロジン分子間でアルミニウムイオンを介した相互作用が起きサイズを発現する。

従って、より多くのロジン分子がアルミニウムイオンおよびセルロースと相互作用するためには、ロジンはセルロース表面で薄く溶け拡がる必要があるため、ロジンの熱溶融性は重要な因子である。一般的に強化ロジンはセルロースとのアルミニウムを介した相互作用点が増えることによるサイズ向上を目的として使用されるが、強化ロジンは分子間での水素結合が強く、強化ロジンを多く含有するほど熱溶融し難くなる（＝同一乾燥条件ではサイズが発現し難くなる）というトレードオフの関係にあり、抄紙マシンや抄紙条件に応じて配合量を最適化する必要がある。

当社では抄紙マシンの特性について、事前調査やテーブル試験によって可能な限り把握し、最適なサイズ剤を提案している。

## 7. 米国 FCN 承認サイズ剤「FA シリーズ」

近年、SDGs の観点からプラスチック代替としての紙への期待が高まっている。特にサイズ剤は紙器として使用される際、液体の浸透抑制として重要な役割を担うことから、食品接触用途で使用される機会が増えることが予想され、高い安全性が求められている。当社ではこのような状況を鑑み、現行のロジンサイズ剤 AL シリーズ、CC シリーズの全品番と同等の効果を持つロジンサイズ剤について、米国食品医薬品局 (FDA) による間接食品添加物の米国届出制度 (FCN) の承認を取得し「FA シリーズ」(表1)を上市した。FA シリーズは、FCN にて承認された添加率上限が対紙重量あたり約 3%と、一般的な紙・板紙の 10 倍程度の高添加率での使用が可能であり、より強い耐水性能を必要とする用途にも適応している。

なお、ドイツ BfR Recommendation XXXVI、中国 GB9685 については現在申請準備中である。

表 1 新規ロジンサイズ剤「FA シリーズ」

	FA1140 シリーズ 酸性 ロジンサイズ剤	FA1160 シリーズ 弱酸性 ロジンサイズ剤	FA1170 シリーズ 中性 ロジンサイズ剤
適用pH	4.0～5.5	5.5～6.5	6.5～8.0
従来該当品番	AL1200 シリーズ	AL1300 シリーズ	CC1400 シリーズ
不揮発分(%)	50	50	50
粘度(mPa・s)	<100	<100	<100
pH	約5～7	約5～7	約4～6
備考	FCN(米国)承認済、Chemi-net(日本)収載、BfR(ドイツ)・GB(中国)申請準備中		

## 8. 海外での展開

当社は昨年、ベトナムに工場を新設、稼働開始させた(図 14)。ロジンエマルジョンサイズ剤においては従来品番に加え、今後上記「FA シリーズ」を、東南アジアを中心に供給開始予定である。



図 14 SEIKO PMC VIETNAM Co., Ltd.

## 9. おわりに

ロジンサイズ剤、特にロジンエマルジョンサイズ剤は種々のユーザー、紙種および使用条件で長年使用実績のあるバイオマス由来の製品であり、ロジンエマルジョンサイズ剤ならびにその関連技術は、今後益々重要な役割を担うことが期待される。

当社は引き続きロジンエマルジョンサイズ剤の改良に取り組み、より高性能化を進めるとともに、得られた技術を他製品へ応用展開し持続可能な社会の実現に向けて貢献していく所存である。

<参考文献>

- 1) 星光 PMC 株式会社, 新中期経営計画「OPEN 2024」説明資料, 2022/2/14.
- 2) Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development, Resolutions adopted by the General Assembly A/RES/70/1, 2015.
- 3) J. M. Gess, Tappi, 72, 77, 1989.
- 4) E. Strazdins, Tappi, 64(1), 31, 1981.
- 5) R. W. Davison, Tappi, 58(3), 48, 1975.
- 6) D. W. Meaker, Tappi, 67(4), 102, 1984.
- 7) J. M. Gess, "Soap Size vs. Dispersed Size," The Sizing of Paper Third Edition, TAPPI PRESS, 2005, p. 137.
- 8) J. P. Casey, Pulp and Paper 2nd.Ed Vol.2, Interscience Publishers Inc., New York, 1960, p. 1051.
- 9) 中村・池田・高橋・太田, 紙パ技協誌, 43(12), 1229, 1989.

研究者プロフィール



星光 PMC 株式会社  
製紙用薬品事業部  
技術統括部  
千葉研究所  
課長 白石 誠  
(Makoto Shiraishi)



星光 PMC 株式会社  
製紙用薬品事業部  
技術統括部  
千葉研究所  
課長 田宮 光一  
(Koichi Tamiya)