

博士論文（要約）

高品質多孔性填料の開発

山本学

目 次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 軽量化について	2
1.3 嵩高技術(軽量化技術)の近年の動向について	3
1.4 本研究の目的	4
第2章 粒子物性が嵩高性、不透明度および紙力に与える基礎検討	6
2.1 緒言	6
2.2 実験	6
2.2.1 試料	6
2.2.2 多孔性填料の合成および実験条件	6
2.2.3 多孔性填料の物性評価	7
2.2.3.1 一次粒子径測定	
2.2.3.2 二次凝集粒子径測定	
2.2.3.3 細孔表面積と細孔体積測定	
2.2.3.4 比重測定	
2.2.3.5 光散乱度測定	
2.2.3.6 手抄き試験	
2.2.4 多孔性填料の収率	8
2.3 結果および考察	8
2.3.1 一次粒子径と二次凝集粒子物性(細孔表面積, 細孔体積)の関係	8
2.3.2 一次粒子径が嵩高性に与える影響	11
2.3.3 一次粒子径が二次凝集粒子径の光散乱度および不透明性に与える影響	13
2.3.4 一次粒子径が紙力に与える影響	14
2.3.5 二次凝集粒子径が嵩高性, 不透明性および紙力に与える影響	17
2.4 結論	19
第3章 耐アルカリ性微粒子が粒子物性および紙質へ与える基礎検討	21
3.1 緒言	21
3.2 実験	21
3.2.1 試料	21
3.2.2 多孔性填料の合成および実験条件	21
3.2.3 多孔性填料の物性評価	22
3.2.3.1 一次粒子径測定	
3.2.3.2 二次凝集粒子径と粒度分布測定	
3.2.3.3 細孔表面積と細孔体積測定	

3. 2. 3. 4	比重測定	
3. 2. 3. 5	光散乱度測定	
3. 2. 3. 6	手抄き試験	
3. 2. 4	多孔性填料の収率	23
3. 3	結果および考察	23
3. 3. 1	耐アルカリ性微小粒子が一次粒子径と二次凝集粒子径に与える影響	23
3. 3. 2	耐アルカリ性微小粒子が細孔表面積および細孔体積に与える影響	24
3. 3. 3	耐アルカリ性微小粒子が粒度分布に与える影響	25
3. 3. 4	耐アルカリ性微小粒子が紙質に与える影響	27
3. 4	結論	30
第4章	耐アルカリ性微小粒子存在化で合成した多孔性填料のスケールアップ	31
4. 1	緒言	31
4. 2	実験	31
4. 2. 1	反応装置	31
4. 2. 1. 1	実験室スケール	
4. 2. 1. 2	パイロットスケール	
4. 2. 1. 3	工場スケール	
4. 2. 2	製造条件	33
4. 2. 2. 1	実験室スケール	
4. 2. 2. 2	パイロットスケール	
4. 2. 2. 3	工場スケール	
4. 2. 3	多孔性填料の物性評価	33
4. 2. 3. 1	一次粒子径測定	
4. 2. 3. 2	二次凝集粒子径と粒度分布測定	
4. 2. 3. 3	細孔表面積と細孔体積測定	
4. 2. 3. 4	比重測定	
4. 2. 3. 5	光散乱度測定	
4. 2. 3. 6	手抄き試験	
4. 2. 4	多孔性填料の収率	34
4. 3	結果および考察	34
4. 3. 1	パイロットスケールでの検討	34
4. 3. 1. 1	パイロットスケールでの製造	
4. 3. 1. 2	珪酸ナトリウムが粒子物性に与える影響	
4. 3. 1. 3	硫酸ナトリウムが粒子物性に与える影響	
4. 3. 1. 4	反応温度が粒子物性に与える影響	
4. 3. 1. 5	粒子物性の最適化	
4. 3. 2	工場スケールでの検討	43

4.4 結論	46
第5章 酸性金属塩が粒子物性および紙質へ与える基礎検討	47
第6章 酸性金属塩にて合成した多孔性填料のスケールアップ	48
第7章 高品質多孔性填料のスケールアップ	49
第8章 多孔性填料の紙中含量率が紙質に与える影響および歩留まり向上の検討	50
第9章 総括	51
参考文献	56
投稿論文一覧	60
謝辞	

第1章 序論

1.1 研究の背景

紙・板紙の多様性は、大きく広がっており、これまで以上に、人類の生活に必要な不可欠なものとなっている。紙・板紙の原料であるパルプを再生可能な資源と考え、紙・板紙を永続的に供給できるよう努力していかなければならない。さらには、パルプの原料である木材を大きくセルロース¹⁾³⁾、ヘミセルロース、リグニンに分け、それらを有効な素材と考え分子レベルでの新しい活かし方についても模索していかなければならない。

紙は紀元前2世紀に中国で発明され、「紙は文化のバロメーター」と称されるように、生活が豊かになるにつれて、一人当たりの消費量は増加する。紙・板紙の生産量について、世界の主要国と日本を比較すると、2014年における世界の紙・板紙消費量⁴⁾407,483千tのうち、第1位は中国103,291千t、第2位は米国の71,428千t、3位が日本で27,345千tとなる。日本を含むアジアで、全世界の生産量の約4割を占め、特に経済成長の著しい中国が大幅な伸びを示しており、2001年には日本を抜いて2位に躍進し、すでに日本の倍以上の消費量となっている。これを一人当たりの量で見るともっとも多いのベルギーの317kg、第2位がオーストリアの255kg、第3位がドイツの246kgで、ヨーロッパ、北米、日本でベスト10を占める。日本は215kgで第7位となる。世界の平均が約57kgとなるため、上位の国がいかにかにたくさんの紙・板紙を使っているかがわかる。消費量が第1位の中国は、1人当たりでは73kgと世界の先進国を下回っており、BRICsと呼ばれるブラジル・ロシア・インド・中国の経済成長が進み、それに対応して紙・板紙の消費もますます増加してくることが予想される。

紙は「記録する(W r i t e)」「包む(W r a p)」「拭き取る(W i p e)」といった3Wの機能を有し、身近で欠かすことのできない素材としてさまざまな場面で長年にわたり活用されてきた。紀元前2世紀前に中国で発明された最初の紙は包装材料だったと言われている。いまでは3Wの機能を超え、不燃性や絶縁性などさまざまな機能をもった紙⁵⁾が現れ、我々の暮らしの中で活躍している。

「記録する」といった機能には、デジタルデータの記憶媒体やコンピューターディスプレイが登場したことでペーパーレスが昨今取り上げられる。しかし、紙の有する記録物の保存性は、コンピューターの比ではなく、どうしても置き換えの進まないものが残り一定量の使用は続くと考えられる。また、「包む」といった機能では、ダンボールだけではなく、手提げ袋から米袋、セメント袋まで幅広く使用されるようになってきている。ペーパーレスの原動力ともなっているインターネットによる通信販売が増えるに伴いダンボールの使用量が一段と増加していることもペーパーレスと逆行して紙・板紙の可能性を示す興味ある事例である。さらに「拭き取る」といった機能でも、ティッシュ、オムツ、クッキングペーパーと衛生面からも使い捨てとして位置付けられ消費量増加の紙への置き換えが進んでいる。さらには、「記録する」「包む」「拭き取る」といった機能以外に、例えば、半導体ウエハのダイシング工程、抵抗・コンデンサーチップの携帯電話・パソコンへの組み込み工程で運搬支持体とした工程紙⁶⁾⁷⁾としての使用も増加している。よく目に留まるものとしては、家具・壁の化粧板として使用される木目調に印刷

した化粧板紙・壁紙⁸⁾⁹⁾なども存在し、現存製品の置き換えから新たな分野へと広がっている。

紙とは、「食物繊維を取り出し、これを水に分散させてから水をこし、薄く平に絡み合わせたもの」と一般的に言われており、紙の主原料である食物繊維であるパルプは、主に木材の中から取り出した、長さが1～数mmの細い繊維からなり、場合によっては、木材以外の草・野菜・竹から取り出すこともあり、現に日本ではむかしはワラで紙を作った時代もあった。東南アジアには今でも竹を原料としてパルプを取り出し紙としている製紙工場も存在する。

木材から取り出すパルプとしては、木材中で繊維を互いに接着させているリグニンを化学的に分解して製造した化学パルプ（以下、CP）、丸太をすりつぶし製造した機械パルプ（以下、MP）、使用済みの紙を水で離解して製造した古紙パルプ（以下、DIP）に大きく大別される。

CP、MP、DIPは、幅0.4nm長さ約500nmのセルロース分子30～40本が束になった幅約3nm長さ2μm弱のセルロースマイクロフィブリルがさらに束になり幅20～30μm長さ1～3mmの繊維である。パルプ繊維の最小構成単位であるセルロースは、光合成によって直物が炭酸ガスと水から生産する多糖類で、地球上で年間約2000億トンともっとも多量に生産されている「再生可能な材料」である。しかしそのセルロースを生み出す森林資源に目を向けると、植林などによる森林面積の増加を試みてはいるが途上国での伐採問題など経済・環境にまつわる複雑な問題が絡み減少傾向にある。そのうえ、BRICsと呼ばれるブラジル・ロシア・インド・中国の経済成長が進み、個人の紙・板紙の消費が欧米諸国並に増加すると、その需要バランスの破綻が考えられる。しかし、前述したように紙は「記録する」「包む」「拭き取る」といった機能以外にも多様性に富み、生活および産業活動に深く浸透しており、「紙は文化のバロメーター」として、人類の生活の向上あるいは進歩の過程として、必要不可欠なものとなっている。紙・板紙を永続的に使い続けるために、紙・板紙の原料であるパルプ繊維、突き詰めればセルロースを、再生可能な資源をして地球上で循環させるためにあらゆる手段にて需要バランスを維持できるよう検討していかなければならないと考える。

1.2 軽量化について

これまで、紙の永続的な使用について、原料となるパルプを再生可能な資源として考え、需要バランスを維持することの重要性を述べてきた。供給側の役割として、使用パルプの節減を考え、製紙工程において紙の軽量化を中心にみていく。

同面積で使用パルプ量を減少することができれば、パルプ量の節減による需要バランスの維持の向上ばかりでなく、抄紙工程での乾燥エネルギーの節減、さらには搬送エネルギーの節減など製造コスト、物流コストを低減することもできる。さらには、エンドユーザーの利便性も向上できる。

紙の軽量化は、新聞用紙では大きく進んでいる。新聞は社会の出来事やニュースを伝えるなど他の情報端末が発達した現在でも重要な位置を占めている。ページ数も40ページとなり、日本での発行部数は約4700万部/日（2013年発行実績）で、1世帯あたり0.86部の普及率をなっており、使用量は350万t/年で1世帯あたり約70kg/年の新聞用紙を使用している。これだけの使用量があるため、紙を軽量化することは、パルプ使用量削減による資源有効活用のみならず搬送コスト低減、宅配する作業性、エンド

ユーザーの利便性を大きく向上できる。新聞用紙の重さは1980年以前では49 g/m²であったが1985年ごろには46 g/m²、1988年以降は現在の43 g/m²へと軽量化を実施し、一部では40 g/m²も実用化されている。ただし、単に軽量化しただけではなく、紙の強度低下を防ぐ対策や印刷時のインキの裏抜け（裏面の印刷が表面から透けて見える状態）を防止する新技術¹⁰を開発した結果である。雑誌、チラシ等の印刷用紙においても、面積単位あたりの重量が低いものへと移行が進んでいる。また、ダンボールを構成しているライナーおよび中芯においても160 g/m²から120 g/m²への軽量化の検討がはじまっている。さらに、書籍用紙の世界では、パルプの節減およびコストのみならず、同じ重量で紙を嵩高くすることでボリュームによる高級感を演出した嵩高紙が2009年の出版全体の1/3を占め、新刊本では90%以上までその比率が高まっていると言われている。

1.3 嵩高化技術(軽量化技術)の近年の動向について

現状適用されている軽量化技術、つまり嵩高化技術としては、リグニンを多く含有した機械パルプの使用¹¹、抄紙機におけるプレスおよびカレンダー処理線圧の低減など操業条件の調整、シューカランダの設置¹²、有機系薬品である嵩高剤あるいは無機系填料である多孔性填料の使用と、繊維間結合を抑制する方法が挙げられる。以下でそれぞれの嵩高化技術の利点と課題について述べる。

機械パルプの使用は、漂白工程の削減により安価で製造できるうえ、リグニンの繊維間結合抑制効力は高く嵩高化効果は高い。しかし、嵩高化効果を発現させているリグニンの経時での変色で長期保存性を必要とするコピー用紙、書籍用紙等では利用できず、長期保存を目的としない新聞用紙で多く使用されている。つまり用途が限定されるといった問題が発生する。

また、抄紙工程で紙の水分を低減するために使用するプレス工程でのロール間の圧力の低減は、新規な設備の導入、薬品の使用、使用原料の束縛もなく、シートを潰すことがなくふんわりとした嵩高なシートを形成できる。ただし、プレス工程は紙の品質を低下させない範囲での最大限の脱水を行い次工程のドライヤ工程に送ることを目的としており、プレス圧力を弱くすればその分、次工程のドライヤ工程に負荷がかかる。よってドライヤ工程の脱水に時間を要してしまい、製造速度を低下させ、生産性を低下させるといった問題が発生する。

紙表面を平滑にすることを目的に設置されているカレンダー工程でのロール間の圧力を低下させればふんわりとした嵩高な紙を形成できるが本工程目的の平滑性が低下し印刷後の見栄えが低下するといった問題が発生する。

また、シューカランダといわれる圧力をかける面積を広く保ち紙を潰さず平滑処理を行うといった新たな表面処理機も開発されているが、投資費用がかかるといった問題が発生する。

次に一般的に用いられる嵩高剤あるいは無機系填料である多孔性填料について述べる。嵩高剤とはいわゆる親水基と疎水基の両方を有する界面活性剤のことであり、作用としては親水基がパルプ繊維に作用し外に出た疎水基がパルプ繊維同士の繊維間結合を阻害しふんわりした紙を形成させている。ただし均一に繊維間結合を阻害するため紙力が著しく低下する、また添加した嵩高剤の全てがパルプ繊維に結合することができず、一定量の嵩高剤が製造装置を循環す

ることとなる。嵩高剤は循環している間に各タンクの壁面に付着することが多く、それが溜まると循環して紙の中に混入し汚れの原因となり生産性を低下させるといった問題が発生する。

無機系填料である多孔性填料は比重が小さい沈降性シリカのことであり、作用としては繊維同士の間物理的に存在し繊維間結合を阻害し嵩高効果を発現させている。ただしシリカは繊維間でのろ過補足として定着しスペーサーとして存在することで嵩高効果を発現するため、嵩高剤と比べ均一に存在しないことから繊維間にできる空隙が粗く光散乱性が劣り不透明性が低くなるといった問題が発生する。また嵩高剤ほどではないが紙力も低下する。

以上から、嵩高剤および多孔性填料にも紙力低下を中心とした種々の課題はあるが、大きな初期投資をせずに現設備で対応でき、経時での褪色がなく、生産性や平滑性低下のないことを利点に多くの研究が行われたきた。

例えば、嵩高剤では、カチオン化度、融点、接触角をパラメーターとして、嵩高性および紙力への影響が報告されている¹³⁾⁻⁶⁶⁾。多孔性填料では、填料中の空隙量を増加させることで低比重とし、嵩高性を改善した報告がなされている。また、金属塩を複合させることで、嵩高性と不透明性を両立させた報告およびその他機能を付加した報告もなされている⁶⁷⁾⁻⁹⁷⁾。

1.4 本研究の目的

以上のことから、軽量化技術、つまり嵩高化技術とは、上述のようにパルプ繊維同士の結合を阻害することで同じ繊維本数、言い換えれば同じ質量で形成するシート体積を大きくするものである。しかし単にパルプ繊維間の結合を阻害し軽量化したシートでは結合を阻害している分、紙力も低下してしまう。

そこで、本研究では、紙力の低下が小さく、嵩高性能、不透明性に優れた新規な高品質多孔性填料の開発を試みた。

第2章では、多孔性填料の粒子物性が嵩高性、不透明性および紙力に与える影響について検証した。

第3章では、珪酸ナトリウムと鉍酸を直接反応させる直接酸分解法を基本原理として、反応時に耐アルカリ性微小粒子を用いて、粒子物性として、特に一次粒子径、二次凝集粒子径および粒度分布に与える影響を調査し、得られた多孔性填料を紙に含有させ、嵩高性、不透明性、および紙力に与える影響について検証した。

第4章では、第3章にて報告した、反応時に耐アルカリ性微小粒子を用いて製造した多孔性填料について、実験室スケールからパイロットスケール、工場スケールとスケールアップを試み、工業レベルでの有用性を検証した。

第5章では、鉍酸の一部を酸性金属塩に代替して、粒子物性として、特に一次粒子径、二次凝集粒子径、粒度分布、スラリー粘度に与える影響を検討し、得られた多孔性填料を紙に含有させ、嵩高性、不透明性に与える影響について検証した。

第6章では、第5章にて報告した、反応時に鉍酸の一部を酸性金属塩に代替して製造した多孔性填料について、実験室スケールからパイロットスケール、工場スケールとスケールアップを試み、工業レベルでの有用性を検証した。

第7章では、第2章にて報告した、珪酸ナトリウムと鉍酸を直接反応させるシンプルな直接

分解法で検討した最適な粒子物性となるように製造した多孔性填料について、実験室スケールからパイロットスケール、工場スケールとスケールアップを試み、工業レベルでの有用性を検証した。

第8章では、二次凝集粒子径および多孔性填料の紙中含量が紙質に与える影響および二次凝集粒子径の紙中への歩留まりに与える影響について検証した。また、多孔性填料の紙中への歩留まり向上を検討し、それら多孔性填料の紙質に与える影響について検証した。

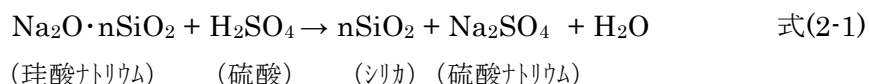
第2章 粒子物性が嵩高性、不透明性および紙力に与える基礎検討

2.1 緒言

多孔性填料（沈降性シリカ）は、その吸油性（油性液体を吸収する能力）の高さを特徴として新聞用紙のインク裏抜け防止剤として広く使われてきた。また、近年では、その比重の低さを特徴として紙の嵩高化（軽量化）を目的とした充填剤（填料）としての使用量が一段と増加してきている。

本章では、紙力の低下が小さく、さらなる嵩高性能の付与、かつ不透明性に優れた新規な高品質多孔性填料の開発を試みた。具体的には、珪酸ナトリウムと硫酸を直接反応させる直接酸分解法(式 2-1)を基本原理として、多孔性填料の粒子物性が紙力、嵩高性および不透明性に与える影響について述べ、本多孔性填料の有用性を明らかにする。

【直接分解法】



2.2 実験

2.2.1 試料

多孔性填料の合成に使用した試薬類として、3号珪酸ナトリウム T2（東曹産業株式会社製）、硫酸ナトリウム（関東化学株式会社，鹿 1 級），硫酸（関東化学株式会社，特級）は市販品をそのまま使用した。手抄き紙作製には、CSF350ml に調整した工場製の広葉樹晒クラフトパルプ（BHKP）を使用した。

2.2.2 多孔性填料の合成および実験条件

Fig.2-1 に示したように 2L のステンレス製容器に、所定量の 3 号珪酸ナトリウム，硫酸ナトリウム，水道水を加え，400rpm の攪拌下，50℃に加熱した。次に 1,500rpm の攪拌下で，1 段目として，濃度 20%に希釈した硫酸を一定流量で所定量を添加して中和反応を行った。次に，90℃まで加熱し，2 段目として，濃度 20%に希釈した硫酸を一定流量にて所定量を添加して中和反応を完了させた。実験条件を Table 2-1 に示した。反応完了後，反応スラリーから多孔性填料をろ紙にて分別し，水道水で洗浄後，分析・測定に用いた。

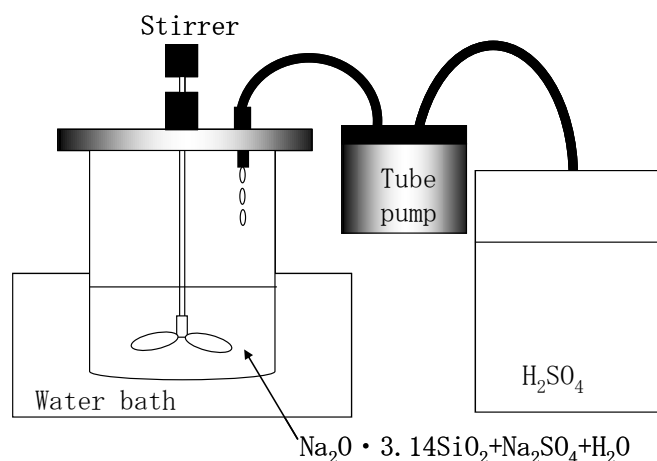


Fig.2-1 Experimental apparatus.

Table 2-1 Experimental conditions.

Start condition	Temperature	(°C)	Room temperature
	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.14\text{SiO}_2$ concentration	(g/L)	99.0~130.0
	(SiO_2 concentration)	(g/L)	(74.5~97.8)
	Na_2SO_4 concentration	(g/L)	0.05~45.5
	Agitation rate	(rpm)	400
First stage neutralization	Temperature	(°C)	50
	Neutralization reagent		H_2SO_4
	Neutralization rate	(%)	20.5~39.0
	Agitation rate	(rpm)	1,500~2,500
Secondary stage neutralization	Temperature	(°C)	90
	Neutralization reagent		H_2SO_4
	Neutralization rate	(%)	59~77.5
	Agitation rate	(rpm)	1,500~2,500

2. 2. 3 多孔性填料の物性評価

2. 2. 3. 1 一次粒子径測定

洗浄後の多孔性填料を 105°C の恒温乾燥機にて一昼夜乾燥させた。乾燥後のサンプルを乳鉢で粉碎し、粉碎サンプルを作製した。次に、粉碎サンプルをアルコール中で超音波分散し、カーボン支持膜付き Cu メッシュに載せ、透過型電子顕微鏡 (JEM-2010F : 日本電子製) にて 40 万倍で観察し、10 点測定平均値を一次粒子径とした。

2. 2. 3. 2 二次凝集粒子径測定

レーザー回折式粒度分布測定装置 (Microtrac MT3000 II : Microtrac 社製) を用いた。

2. 2. 3. 3 細孔表面積と細孔体積測定

水銀圧入法細孔分布測定装置 (AutoPore IV : Micromeritics 社製) を用いた。

2. 2. 3. 4 比重測定

粉碎サンプルを高さ 225mm に固定した目開き 32 メッシュの篩から容量 26ml の秤量ビンに目盛まで自然落下させ、重量を測定し、比重を計算した。

2. 2. 3. 5 光散乱度測定

洗浄後の多孔性填料のサンプルを用いて濃度 0.01%, 0.05%, 0.1% のスラリーを調製し、吸光度計 (U-3300 Spectrophotometer : 日立製作所社製) で、波長 572~640nm にてランベールトーベールの法則によって定式化される透過率を測定し、その透過率の対数値を Y, スラリー濃度を X とし、線形近似式で $Y = -kX + A$ を表し、 $| -k |$ を光散乱度とした (数値が高いほど光散乱レベルが高いことを示す)。

2. 2. 3. 6 手抄き試験

LBKP (CSF390ml) と洗浄後の多孔性填料スラリーを用いて、多孔性填料の含有量が固形分換算で 5% となるよう 60g/m² の手抄きシートを作製し、ISO 187 に規定する標準条件下で、調湿後紙質試験を行った。また、手抄きシートは、紙力剤としてカチオン化デンプンを固形分換算で 1.0% を添加したシートと、添加していないシートの 2 種類を作製した。カチオン化デンプンを添加したシートの作製方法としては、LBKP にカチオン化デンプンを添加した後、多孔性填料を添加した。作製した手抄きシートは、蒸着せずに走査型電子顕微鏡 (SEM) (S-3600N、日立ハイテクノロジー社製) を使用し、シート表面を観察した

2. 2. 4 多孔性填料の収率

反応完了後のスラリーを濾紙 (FILTER PAPER 5C : ADVANTEC 社製) にて濾過して多孔性填料を回収した。次に副生成物としてスラリー中に残留する硫酸ナトリウムを除去するために 60°C に加温したイオン交換水にて分散し、再び、濾紙 (FILTER PAPER 5C : ADVANTEC 社製) で濾過し、多孔性填料を回収した。濾過水の電気伝導度がイオン交換水と同等の数値となるまで 60°C に加温したイオン交換水での分散および回収を繰り返した。濾過水がイオン交換水と同じ電気伝導度になると、前もって 105°C の恒温乾燥機で 24h 乾燥し乾燥重量 (W_P) を測定した濾紙 (FILTER PAPER 5C : ADVANTEC 社製) にて多孔性填料を回収した。回収した多孔性填料は濾紙ごと 105°C の恒温乾燥機に 24h 乾燥させ乾燥重量 (W_S) を測定した。収率は W_S から濾紙乾燥重量 W_P を差し引いた $W_S - W_P$ と反応に使用した珪酸ナトリウム量を SiO_2 に換算した理論重量 (W) から、収率 (%) = $(W_S - W_P) / W \times 100$ で算出した。

2. 3. 結果および考察

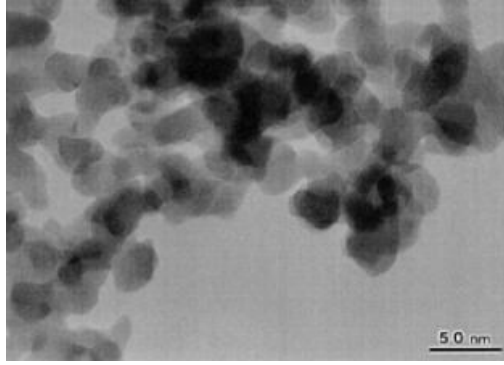
2. 3. 1 一次粒子径と二次凝集粒子物性(細孔表面積, 細孔体積)の関係

多孔性填料は、非晶質シリカの一次粒子が凝集し、構造的な二次凝集粒子を形成してい

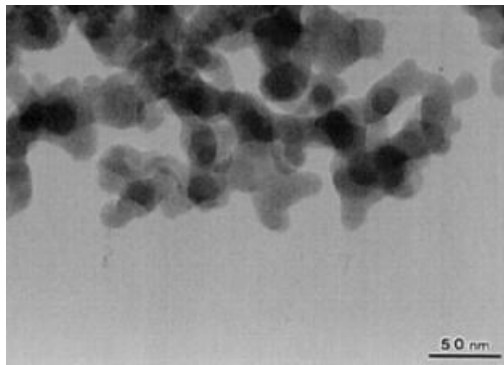
るため、二次凝集粒子は大量の細孔（空隙）を包含し、細孔表面積および細孔体積の大きい填料となっている。

本研究に先立ち、最小単位である一次粒子の粒子径（一次粒子径）と、その構成体である二次凝集粒子の細孔表面積および細孔体積との関係について検討した。

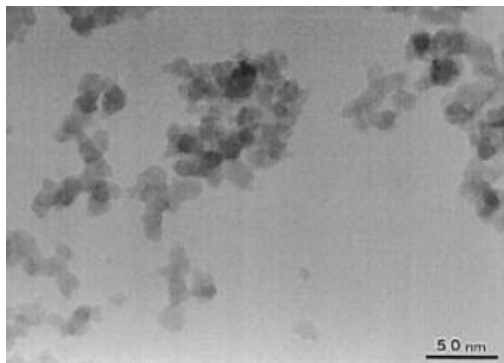
一次粒子の透過型電子顕微鏡（TEM）による観察結果を Photo.2-1 に、水銀圧入式測定装置で測定した二次凝集粒子の細孔表面積と細孔体積を Table 2-2 に示す。このように、一次粒子径が小さくなるに従い二次凝集粒子の細孔表面積が大きくなること、また、同様に細孔体積が大きくなることを確認できた。つまり、一次粒子径が小さくなるに従い二次凝集粒子が包含する細孔量が増加するためである。なお、同様の結果が Akasaki らによって報告されている⁹⁸⁾。



(A)



(B)



(C)

Photo.2-1 TEM observation images of porous filler with various average primary particle diameters.

Table 2-2 Primary particle diameter, pore surface area and pore volume of secondary aggregated particles.

Sample	A	B	C
Average primary particle diameter of fillers(nm)*	23±1.8	19±1.7	15±1.5
Pore surface area(m ² /g)	122	157	220
Pore volume(cm ³ /g)	4.1	4.2	4.4

* Primary particle diameter was measured by TEM observation image.

2.3.2 一次粒子径が嵩高性に与える影響

二次凝集粒子径を一定とし、一次粒子径を変更した Table 2-3 の多孔性填料を作製し、紙に固形分換算で 5% 含有した際の嵩高性への影響を検討した。一次粒子径が、嵩高性に及ぼす影響を Fig.2-2 に示す。一次粒子径が大きくなるに従い嵩高性は増加するが、40nm 付近を頂点として次第に嵩高性が減少した。このように、嵩高性は一次粒子径に大きく影響を受け、最適な一次粒子径があることが示された。ここで、本検討に用いた多孔性填料の一次粒子径と細孔体積の関係を Fig.2-3 に示す。

先にも述べたが、一次粒子径が小さくなるに従い二次凝集粒子中の細孔体積が大きくなる。つまり、一次粒子径が 40nm より小さい場合は、二次凝集粒子に占める細孔体積量が大きく、粒子は脆く壊れやすくなってしまふ。このため、抄紙の際のパルプとの混合工程での攪拌や脱水工程でのプレス圧力などによるシェアで二次凝集粒子が破壊されてしまい、一次粒子径が小さくなるに従い嵩高性が低下すると考えられる。

次に、細孔体積と二次凝集粒子の比重の関係を Fig.2-4 に示す。細孔体積が減少するに従い比重が大きくなる。つまり、Fig.2-3 に示したように、一次粒子径が大きくなるに従い細孔体積は減少し、二次凝集粒子の比重も大きくなる。よって、一次粒子径が 40nm より大きい場合は、二次凝集粒子の細孔体積（空隙）が小さくなり、抄紙の際に破壊されることはないが、紙に含有させる二次凝集粒子の比重が大きくなり、嵩高性が低下すると考えられる。

Table 2-3 Particle properties of porous fillers I
(Secondary coagulated particle diameter is fixed at 20 μ m).

Average primary particle diameter (nm)	Secondary coagulated particle diameter (μ m)		Pore surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Light scattering degree	Specific gravity (g/cm^3)	Yeild (%)
	Average	Standard deviation ¹⁾					
97 \pm 7.9	20.0	0.38	16	1.9	19.78	0.22	100
39 \pm 3.8	20.5	0.39	59	2.4	8.58	0.16	100
23 \pm 1.8	19.5	0.40	122	4.1	5.51	0.09	100
19 \pm 1.7	20.4	0.41	157	4.2	4.52	0.08	100
15 \pm 1.5	20.3	0.42	220	4.4	3.53	0.07	100

1) Standard deviations were calculated based on the logarithm of particle diameters.

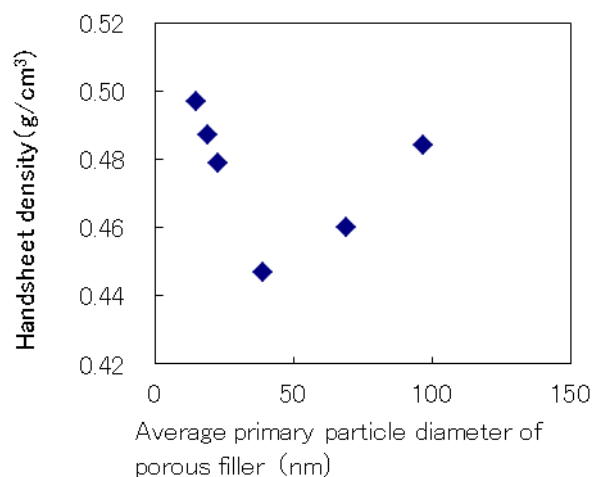


Fig.2-2 Effect of average primary particle diameter in preparation of porous fillers on densities of the filler-containing handsheets.

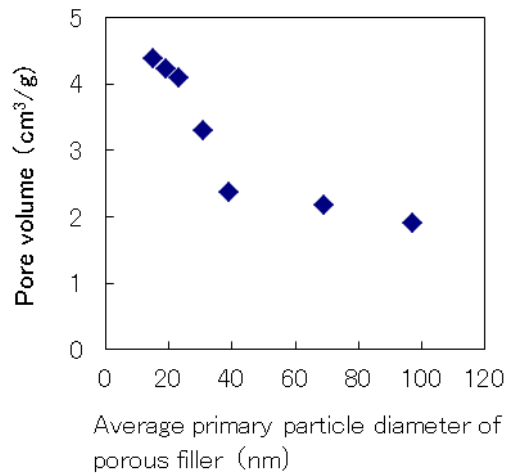


Fig.2-3 Effect of primary particle diameter in preparation of porous fillers on pore volume of the obtained fillers.

2. 3. 3 一次粒子径が二次凝集粒子の光散乱度および不透明度に与える影響

Table 2-3 の多孔性填料を用いて、一次粒子径が二次凝集粒子の光散乱度および紙に固形分換算で5%含有した際の不透明度に与える影響を検討した。結果を Fig.2-5 に示す。一次粒子径が大きくなるに従い二次凝集粒子の光散乱度は高くなり、同様に紙に含有した場合の不透明度も高くなった。粒子が光を散乱させる効果は、可視光線の半波長である 200~400nm までは、粒子径の増加に伴い強くなり、さらに増加すると弱くなるとされている⁹⁹⁾。このため、一次粒子径が 200~400nm に近づくほど粒子の持つ光散乱度が高くなり、紙に含有した場合の不透明度も高くなると考えられる。

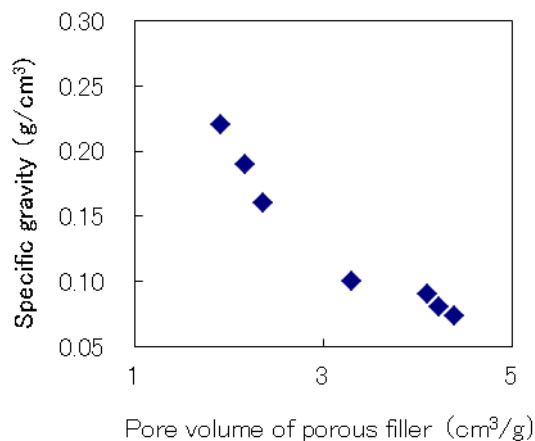


Fig.2-4 Effect of pore volume in preparation of porous fillers on specific gravity of the obtained fillers.

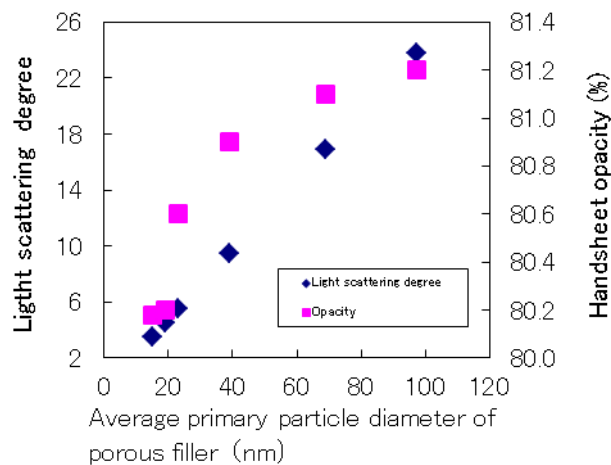


Fig.2-5 Effect of average primary particle diameter in preparation of porous fillers on light scattering of the obtained fillers and opacities of the filler-containing handsheets.

2. 3. 4 一次粒子径が紙力に与える影響

一次粒子径が紙力に与える影響を、Table 2-3 の多孔性填料を固形分換算で 5% 含有した手抄き紙にて検討した。結果を Fig.2-6 に示す。紙力剤を添加した手抄き紙では、一次粒子径が大きくなるに従い紙力は大きく増加した。これに対し、紙力剤を添加していない手抄き紙では、紙力への影響は確認できなかった。ここで、二次凝集粒子の細孔表面積と紙力との関係を Fig.2-7 に示す。紙力剤を添加した手抄き紙では、細孔表面積が大きくなるに従い紙力は大きく低下した。これに対し紙力剤を添加していない手抄き紙では、紙力への影響は確認できなかった。このように、紙力は、紙力剤を添加しない手抄き紙では、一次粒子径、二次凝集粒子の細孔表面積の影響を受けず、紙力剤を添加した手抄き紙では、影響を受けることが明らかになった。つまり、一次粒子径が小さくなり、二次凝集粒子の細孔表面積が大きくなることで、紙力剤の多くが二次凝集粒子に吸着され、パルプ繊維間の結合に寄与する紙力剤が減少してしまう。このため、紙力が低下すると考えられる。したがって、一次粒子径を大きくすることで、細孔表面積を小さくできるため、粒子への紙力剤の吸着を抑制でき、紙力を強くすることができると考えられる。

また、紙力剤有無での上記同様、多孔性填料の紙中含有率を 5% と一定とした手抄き紙中の多孔性填料の凝集状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。観察結果を Photo.2-2, 2-3, 2-4, 2-5 に示す。紙力剤有無での凝集状態に差はなく紙力剤を添加した手抄き紙では、一次粒子径が大きくなるに従い紙力が大きく増加する現象は紙力剤による凝集状態の影響ではなく上記のように一次粒子径に起因すると考えられる。

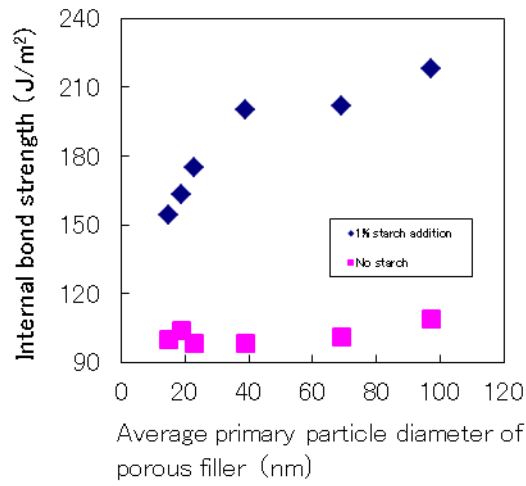


Fig.2-6 Effect of average primary particle diameter in preparation of porous fillers on internal bond strengths of the filler-containing handsheets.

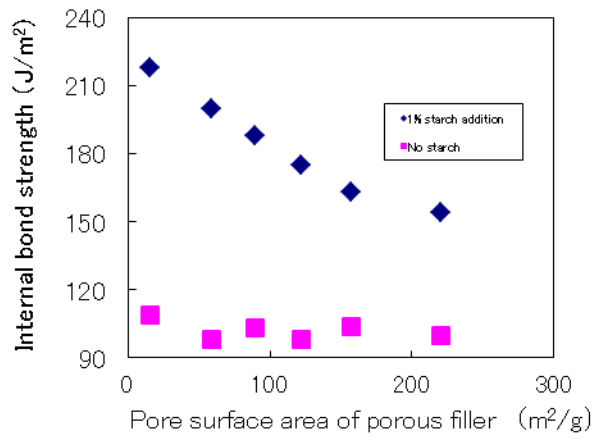


Fig.2-7 Effect of pore surface area in preparation of porous fillers on internal bond strengths of the filler-containing handsheets.

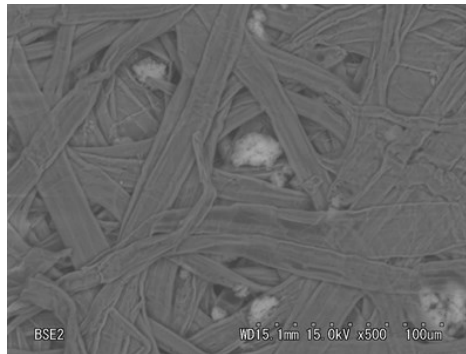


Photo.2-2 SEM observation images of porous filler inside handsheet with dry strength agent (average primary particle diameter : 15 nm ; average secondary coagulated particle diameter : 20.3 μm) .

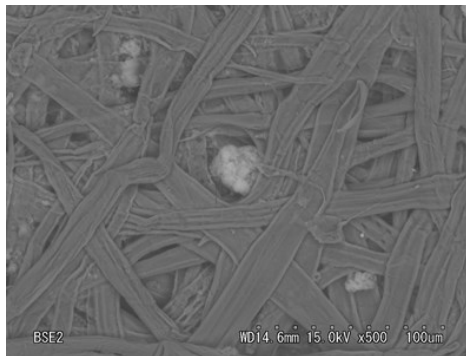


Photo.2-3 SEM observation images of porous filler inside handsheet without dry strength agent (average primary particle diameter : 15 nm ; average secondary coagulated particle diameter : 20.3 μm) .

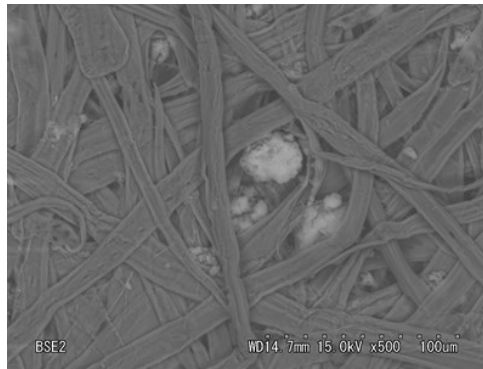


Photo.2-4 SEM observation images of porous filler inside handsheet with dry strength agent (average primary particle diameter : 39 nm ; average secondary coagulated particle diameter : 20.5 μm) .

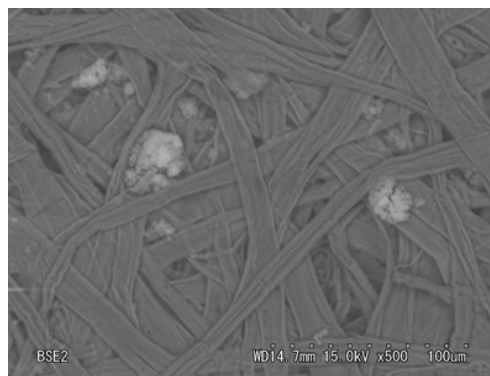


Photo.2-5 SEM observation images of porous filler inside handsheet without dry strength agent (average primary particle diameter : 39 nm ; average secondary coagulated particle diameter : 20.5 μm) .

2. 3. 5 二次凝集粒子径が嵩高性、不透明度および紙力に与える影響

一次粒子径を一定にコントロールし、二次凝集粒子径を変更した Table 2-4 の多孔性填料を作製し、二次凝集粒子径が、粒子の光散乱度および紙に固形分換算で5%含有した際の嵩高性、不透明性、紙力に与える影響を検討した。二次凝集粒子径が嵩高性に及ぼす影響を Fig.2-8 に示す。二次凝集粒子径が大きくなるに従い嵩高性は増加した。このように嵩高性は二次凝集粒子径に大きく影響を受けることが示された。

次に、二次凝集粒子径が粒子の光散乱度および紙に含有した際の不透明度に及ぼす影響を Fig.2-9 に示す。二次凝集粒子径が小さくなり、200~400nm（可視光波長の1/2）に近づくほど光散乱度は向上した。紙に含有した際の不透明度も粒子の光散乱度と同様に向上した。

続いて、二次凝集粒子径の紙力への影響を Fig.2-10 に示す。紙力剤添加の有無ともに二次凝集粒子径が紙力に及ぼす影響を確認できなかった。紙力剤の多孔性填料への吸着による紙力の低下は、二次凝集粒子径には影響を受けず、先に述べた一次粒子径（二次凝集粒子の細孔表面

積) に大きく影響を受けることが確認された。

以上の検討より、一次粒子径および二次凝集粒子径を調整することで、求められる紙質に適合した各種高品質多孔性填料を製造できることが示された。

Table 2-4 Particle properties of porous fillers II

(Average primary particle diameter is controlled to approximately 40nm).

Average primary particle diameter (nm)	Secondary coagulated particle diameter (μm)		Pore surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Light scattering degree	Specific gravity (g/cm^3)	Yield (%)
	Average	Standard deviation ¹⁾					
43 \pm 3.9	12.1	0.37	50	3.2	10.44	0.09	100
39 \pm 3.8	20.5	0.39	59	2.4	9.41	0.16	100
40 \pm 3.7	32.3	0.44	56	3.2	10.11	0.11	100
44 \pm 3.9	82.5	0.47	47	2.6	9.99	0.13	100

1) Standard deviations were calculated based on the logarithm of particle diameters.

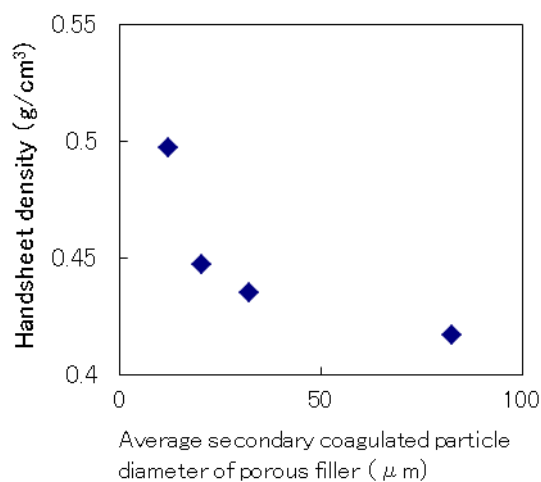


Fig.2-8 Effect of average secondary coagulated particle diameter in preparation of porous fillers on densities of the filler-containing handsheets.

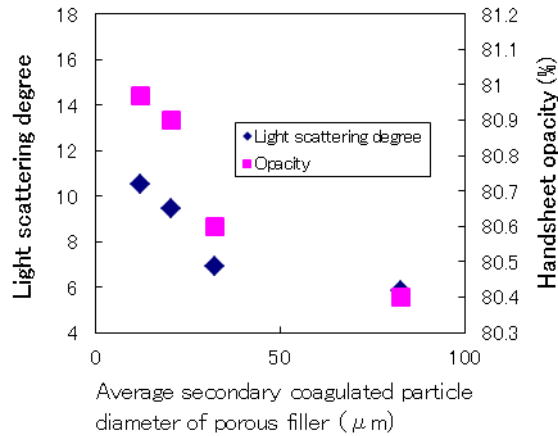


Fig.2-9 Effect of average secondary coagulated particle diameter in preparation of porous fillers on light scattering of porous fillers and opacities of the filler-containing handsheets.

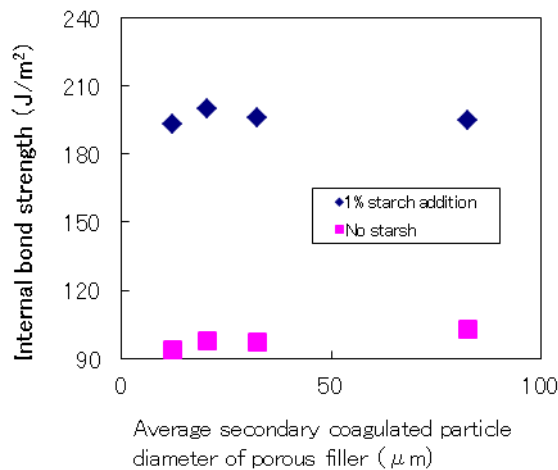


Fig.2-10 Effect of average secondary coagulated particle diameter in preparation of porous fillers on internal bond strengths of the filler-containing handsheets.

2.4 結論

- 1) 珪酸ナトリウム濃度，硫酸ナトリウム濃度，温度，中和比率，攪拌速度の反応条件を制御した結果，様々な粒子物性の多孔性填料(沈降性シリカ)が収率 100%で製造できる。
- 2) 嵩高性に最適な一次粒子径が存在することがわかった。また，一次粒子径を大きくし，可視光の半波長である 200~400nm に近づくことで，二次凝集粒子の光散乱度が高くなり，紙に含有した際の不透明度も向上する。
- 3) 一次粒子径を調整し，二次凝集粒子の細孔表面積を小さくすることにより，紙力剤の多孔性填料への吸着を抑制でき，紙力の低下を防止することができる。

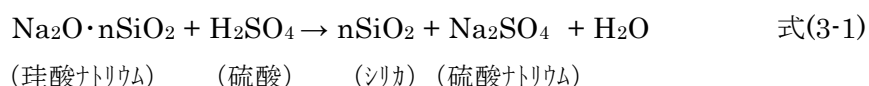
- 4) 二次凝集粒子径を大きくすることにより嵩高性は向上するが、光散乱度は低くなり、不透明性は低下した。
- 5) 一次粒子径および二次凝集粒子径を調整することで、求める紙質に適合した高品質な多孔性填料を製造できる。

第3章 耐アルカリ性微小粒子が粒子物性および紙質へ与える基礎検討

3.1 緒言

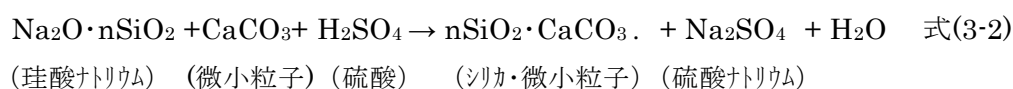
珪酸ナトリウムと硫酸を直接反応させる直接分解法(式 3-1)⁵⁾を基本原理として、珪酸ナトリウム濃度、硫酸ナトリウム濃度、反応温度、中和方法、攪拌速度を調整し、多孔性填料の粒子物性である一次粒子径および二次凝集粒子径を最適化することで、嵩高性および不透明性に優れ、紙力低下の少ない多孔性填料を得られたことを第2章にて報告した⁶⁾。

【直接分解法】



本章では、多孔性填料合成反応時に微小粒子を用いて、一次粒子径、二次凝集粒子径、および粒度分布への影響を調査し、嵩高性および不透明性に優れ、紙力低下の少ない高品質多孔性填料の開発を試みた。具体的には、合成反応開始時に耐アルカリ性の微小粒子を存在させることにより(式 3-2)、これまででない粒子物性制御方法の検討、および得られた多孔性填料の、嵩高性、不透明性および紙力に与える影響について述べ、本多孔性填料の有用性を明らかにする。

【耐アルカリ性微小粒子存在化での直接分解法】



3.2 実験

3.2.1 試料

多孔性填料の合成に使用した試薬類として、3号珪酸ナトリウム T2(東曹産業株式会社製)、硫酸ナトリウム(関東化学株式会社, 鹿1級)、硫酸(関東化学株式会社, 特級)、カオリン(商品名: ハイドラグロス 90, J. M. ヒューバー社製, 平均粒子径 0.42 μm)、タルク(商品名: NK-CW, 兼松ケミカル社製, 平均粒子径 6.0 μm)は市販品をそのまま使用した。炭酸カルシウムには、工場製の平均粒子径 0.6 μm の水分散液を使用した。手抄き紙作製には、CSF350mlに調整した工場製の広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)を使用した。

3.2.2 多孔性填料の合成および実験条件

Fig.3-1に示したように2Lのステンレス製容器に、所定量の耐アルカリ性微小粒子(炭酸カルシウム, カオリン, タルク)、3号珪酸ナトリウム, 硫酸ナトリウム, 水道水を加え、400rpmの攪拌下、35 $^{\circ}\text{C}$ に加温した。次に所定の攪拌下で、1段目として、濃度20%に希釈した硫酸を一定流量で所定量を添加して中和反応を行わせた。次に、90 $^{\circ}\text{C}$ まで加温し、2段目として、濃度20%に希釈した硫酸を一定流量にて所定量を添加して中和反応を完了させた。実験条件を

Table 3-1 に示した。反応完了後、反応スラリーから多孔性填料をろ紙にて分別し、水道水で洗浄後、分析・測定に用いた。

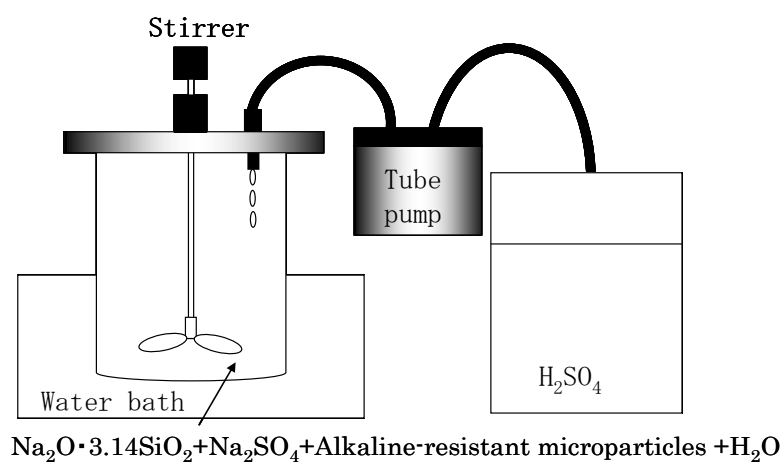


Fig.3-1 Experimental apparatus.

Table 3-1 Experimental conditions.

Start condition	Temperature	°C	Room temture
	Na ₂ O · 3.14SiO ₂ concentration	g/L	96.3
	(SiO ₂ concentration)	g/L	(72.4)
	Na ₂ SO ₄ concentration	g/L	28.8
	Alkaline-resistant microparticles concentration	g/L	0~29.0
	(SiO ₂ / Alkaline-resistant microparticles)	parts	(100/0~40)
	Agitation rate	rpm	400
First stage neutralization	Temperature	°C	35
	Neutralization reagent		H ₂ SO ₄
	Neutralization rate	%	30.0
	Agitation rate	rpm	1,000~2,500
Secondary stage neutralization	Temperature	°C	90
	Neutralization reagent		H ₂ SO ₄
	Neutralization rate	%	70.0
	Agitation rate	rpm	1,000~2,500

3. 2. 3 多孔性填料の物性評価

3. 2. 3. 1 一次粒子径測定

2. 2. 3. 1に記載

3. 2. 3. 2 二次凝集粒子径と粒度分布測定

2. 2. 3. 2に記載

3. 2. 3. 3 細孔表面積と細孔体積測定

2. 2. 3. 3に記載

3. 2. 3. 4 比重測定

2. 2. 3. 4に記載

3. 2. 3. 5 光散乱度測定

2. 2. 3. 5に記載

3. 2. 3. 6 手抄き試験

LBKP (CSF350ml) と洗浄後の多孔性填料スラリーを用いて、多孔性填料の含有量が固形分換算で5%、カチオン化デンプンの添加量が固形分換算で1%となるように添加して60g/m²の手抄きシートを作製し、ISO 187に規定する標準条件下で、調湿後紙質試験を行った。内部結合強度は、JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法 No. 18-2:2000 に準じて測定した。表面強度は、巾2cmの試料を切り取り、これをサンプル台紙(王子製紙製、OK特アートポスト 256 g/m²)に貼り付け、RI印刷試験機(明製作所製)にて、墨インキ(News Webmaster 墨、サカタインクス株式会社製)を0.4cc使用して印刷を行い、印刷面のピッキングの程度を目視評価した。評価は5段階評価で実施した。

3. 2. 4 多孔性填料の収率

2. 2. 4に記載

3. 3 結果および考察

3. 3. 1 耐アルカリ性微小粒子が一次粒子径および二次凝集粒子径に与える影響

多孔性填料は、非晶質シリカの一次粒子が凝集し、多数の細孔を有した構造的な二次凝集粒子を形成している。珪酸ナトリウムと鈹酸を直接反応させる直接分解法にて、反応開始時に、微小粒子を存在させ、粒子物性に与える影響を検討した。反応開始時の系内は強いアルカリ性を示すため、添加する微小粒子としては耐アルカリ性の粒子径0.60 μ mの炭酸カルシウムを使用した。炭酸カルシウムの添加量は、珪酸ナトリウム中のSiO₂成分100質量部に対しての添加質量部で示した。炭酸カルシウム添加量が多孔性填料の一次粒子径および二次凝集粒子径に及ぼす影響をFig.3-2に示す。添加量が多くなるに従い一次粒子径は小さくなり、二次凝集粒子径は大きくなった。ここで、炭酸カルシウム添加量と、非晶質シリカの凝集が進むことにより起こるゾルからゲルに転移する温度、つまり反応時の多孔性填料の析出温度との関係をFig.3-3に示す。炭酸カルシウム添加量が増加するに従いゾルからゲルへの転移温度、つまり反応時の多孔性填料の析出温度が低下した。このように、炭酸カルシウム添加量が増加するに従

い一次粒子の凝集が促進されることが示された。つまり、非晶質シリカの一次粒子の凝集が開始され、さらなる凝集を繰り返し、二次凝集粒子を形成していく過程において、耐アルカリ性開始微粒子である炭酸カルシウムが、核粒子として作用し、凝集を促進させることで、炭酸カルシウム量の増加に従い二次凝集粒子径が大きくなったと考えられる。また、一方で、添加量の増加に従い凝集が促進されるため、一次粒子径の成長は抑制され、一次粒子径は小さくなったと考えられる。

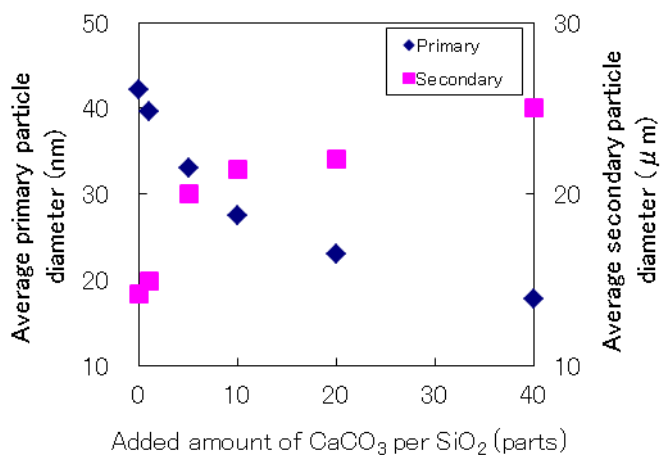


Fig3-2 Effect of the amount of CaCO₃ added in preparation of porous fillers on average particle diameter of the obtained fillers.

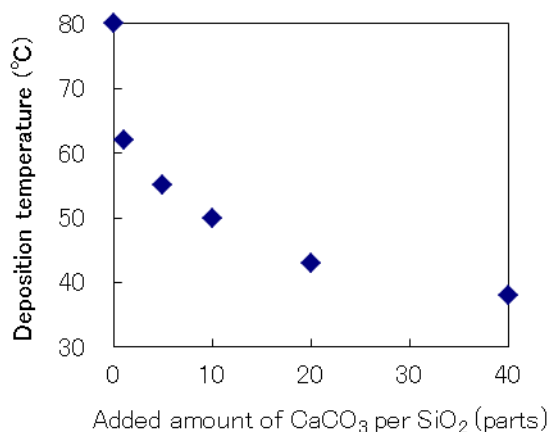


Fig.3-3 Effect of the amount of CaCO₃ added in preparation of porous fillers on deposition temperature of the obtained fillers.

3. 3. 2 耐アルカリ性微小粒子が細孔表面積および細孔体積に与える影響

炭酸カルシウム添加量が二次凝集粒子の細孔表面積および細孔体積に及ぼす影響を Fig.3-4

に示す。炭酸カルシウム添加量が増加するに従い細孔表面積および細孔体積は大きくなった。これは第2章で述べたとおり、一次粒子径が小さくなるに伴い二次凝集粒子の細孔表面積および細孔体積は大きくなることがわかっている。したがって、Fig.3-2に示したように、炭酸カルシウム添加量が増加するに伴い一次粒子径が小さくなることにより、細孔表面積および細孔体積は大きくなったと考えられる。

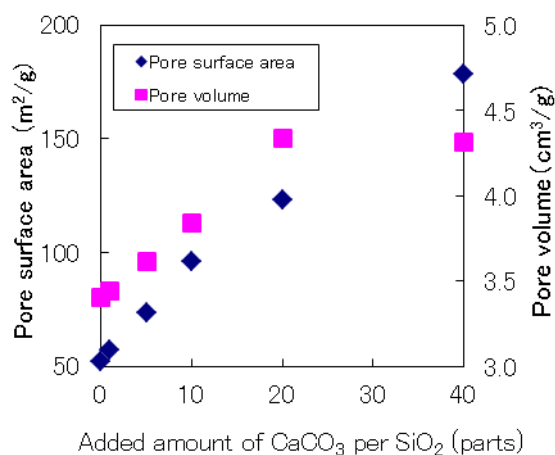


Fig.3-4 Effect of the amount of CaCO₃ added in preparation of porous fillers on pore surface area and pore volume of the obtained fillers.

3. 3. 3 耐アルカリ性微小粒子が粒度分布に与える影響

炭酸カルシウム添加量が粒度分布に及ぼす影響を Fig.3-5 に示す。炭酸カルシウム添加量が増加するに従い粒度分布はシャープとなるが、添加量 5 質量部を頂点として次第にブロードとなった。このように、炭酸カルシウムの添加によって粒度分布はシャープとなり、最適な添加量があることが示された。つまり、炭酸カルシウムが一次粒子の凝集時に核粒子として作用することで、反応系内の凝集レベルが均一化されるため、粒度分布がシャープになるものと考えられる。一方、添加量が一定量を超えると、先述したように凝集が促進されることで均一化が難しくなり、粒度分布がブロードになると考えられる。

次に、耐アルカリ性微粒子として、タルク、カオリンを使用し、粒度分布に与える影響を Fig.3-6 に示す。このように耐アルカリ性微粒子の種類に関わらず、タルクおよびカオリンにおいても、炭酸カルシウムと同様に粒度分布をシャープにする効果があることが示された。

次に、耐アルカリ性微粒子として、炭酸カルシウムを二酸化ケイ素 100 質量部に対して 5 質量部添加した系で、攪拌力が粒度分布に及ぼす影響を Fig.3-7 に示す。耐アルカリ性微粒子存在下においても、粒度分布は、攪拌力の影響を大きく受けることが示された。つまり、耐アルカリ性微粒子を核として凝集構造を形成していく過程で、一定以上の分散力を受けることによって凝集レベルの均一化が保持され、粒度分布がシャープになると考えられる。

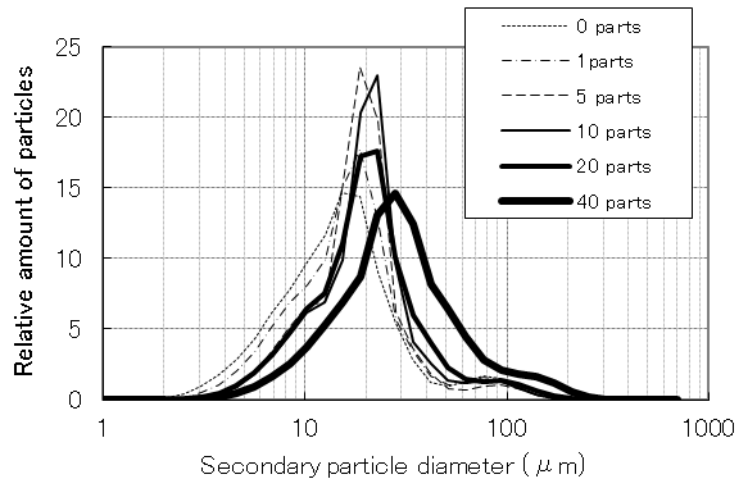


Fig.3-5 Effect of the amount of CaCO_3 added in preparation of porous fillers on particle size distribution of the obtained fillers.

Each number is a part of CaCO_3 per 100 parts of SiO_2 .

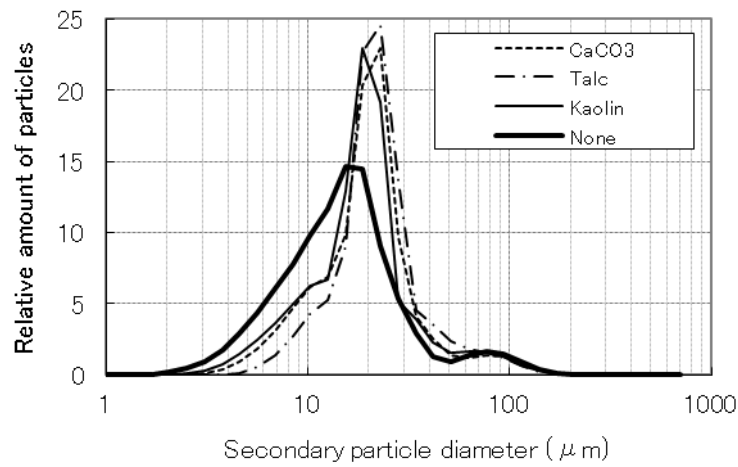


Fig.3-6 Effect of talc or kaolin addition in preparation of porous fillers on particle size distribution of the obtained fillers.

5 parts of each filler were added per 100 parts of SiO_2 .

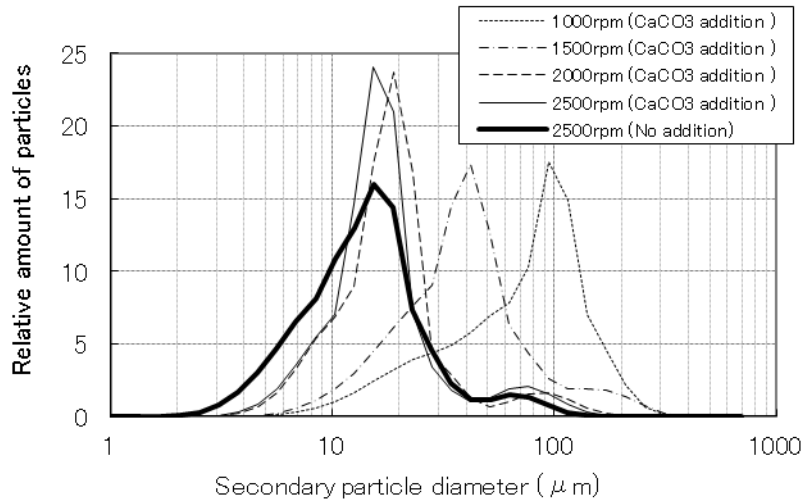


Fig.3-7 Effect of stirring force of mixtures in preparation of porous fillers on particle size distribution of the obtained fillers.

5 parts of CaCO_3 were added per 100parts of SiO_2 .

3. 3. 4 耐アルカリ性微小粒子が紙質に与える影響

耐アルカリ性微小粒子として炭酸カルシウムを使用して、添加量を変更して作製した Table 3-2 の多孔性填料を、紙に固形分換算で 5% 含有させた際の嵩高性および不透明度に与える影響を検討した。嵩高性に及ぼす影響を Fig.3-8 に示す。炭酸カルシウム添加量が多くなるに従い多孔性填料の嵩高性は増加するが、添加量 5~10 質量部を頂点として次第に嵩高性が減少した。嵩高性は炭酸カルシウム添加量に大きく影響を受け、最適な添加量があることが示された。第 2 章で述べたとおり、二次凝集粒子の細孔体積が大きいほど多孔性填料の比重が小さくなり嵩高性は増加するが、細孔体積が $4.0\text{cm}^3/\text{g}$ 以上になると、多孔性填料は脆くなり、抄紙の際に受けるシェアにより破壊され、嵩高性が低下すると考えられる。また、二次凝集粒子径が大きくなるに伴い嵩高性は増加するが、粒子径 $20\mu\text{m}$ 以上では飽和することがわかっている。つまり、炭酸カルシウム添加量 5 質量部あるいは 10 質量部で合成した多孔性填料(C), (D)は、細孔体積および二次凝集粒子径が、前述した最適な粒子物性値となるため、嵩高性に優れると考えられる。

次に多孔性填料の光散乱度と紙に含有した際の不透明度に及ぼす影響を Fig.3-9 に示す。炭酸カルシウム量が多くなるに従い光散乱度は低くなり不透明度も低下した。第 2 章で述べたとおり、一次粒子の光を散乱させる効果は、一次粒子径が可視光線の半波長である $200\sim 400\text{nm}$ に近づくほど高くなることがわかっている。したがって、Table 3-2 の多孔性填料では、炭酸カルシウムを添加せずに合成した多孔性填料(A)が、一次粒子径は $200\sim 400\text{nm}$ に最も近く、光散乱度および不透明度が最も高くなったと考えられる。

Table 3-2 Particle properties of porous fillers.

	Added amount of calcium carbonate (parts)	Average primary particle diameter (nm)	Secondary coagulated particle diameter (μm)		Pore surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Light scattering degree	Specific gravity (g/cm^3)
			Average	Standard deviation ¹⁾				
(A)	0	42 ± 3.9	14.2	0.31	52	3.3	10.20	0.108
(B)	1	40 ± 3.7	14.9	0.29	57	3.4	9.70	0.106
(C)	5	33 ± 3.3	20.0	0.25	74	3.6	7.90	0.101
(D)	10	27 ± 2.2	21.4	0.27	96	3.8	6.47	0.098
(E)	20	23 ± 2.0	22.0	0.28	123	4.3	5.51	0.092
(F)	40	18 ± 1.7	25.0	0.31	178	4.2	4.27	0.094

Reaction conditions : agitation rate of the first and secondary stages are 2,500 rpm.

The yields of porous fillers (A)~(F) were all approximately 100%.

1) Standard deviations were calculated based on the logarithm of particle diameters.

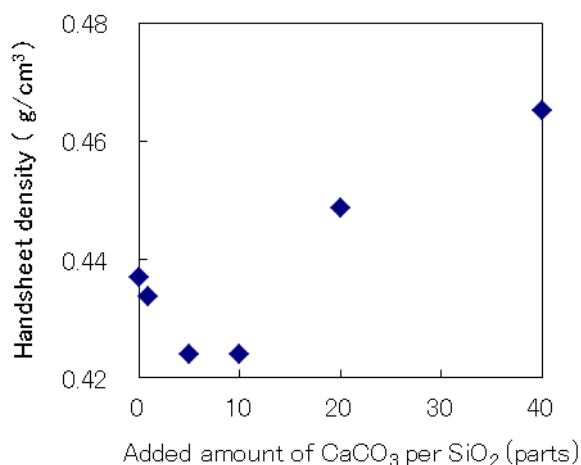


Fig.3-8 Effect of the amount of CaCO₃ addition in preparation of porous fillers on densities of the filler-containing handsheets.

(As the handsheet test is described, the porous fillers content in paper is constant at 5% per solids.)

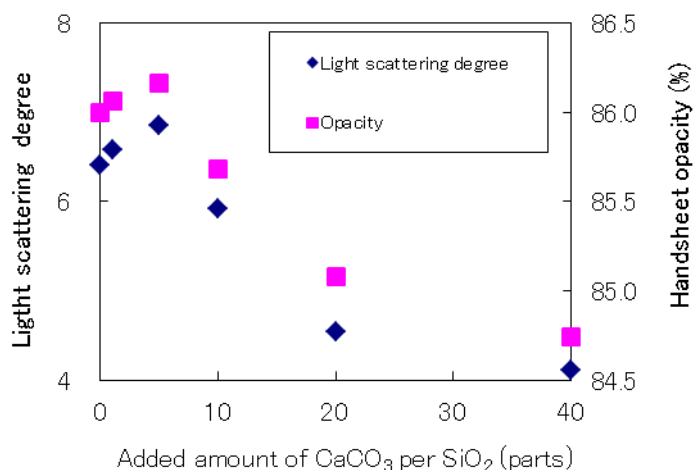


Fig.3-9 Effect of the amount of CaCO₃ addition in preparation of porous fillers on light scattering of the obtained fillers and opacities of the filler-containing handsheets.

次に、Table3-2 の多孔性填料を紙に固形分換算で同一の 5%含有させた際の紙力に及ぼす影響を Fig.3-10 に示す。炭酸カルシウムを二酸化ケイ素 100 質量部に対して 5 質量部を添加して作製した多孔性填料(C)の紙力発現効果が最も高いことが示された。多孔性填料(C)は、粒度分布が最もシャープであるため、繊維間結合を阻害する細かい粒子が少なくなり、紙層間強度の低下を抑制できること、また、表面に存在し脱落し易い粗大粒子が少なくなり、表面強度の低下を抑制できることにより、紙力発現効果に優れると考えられる。

以上の検討より、耐アルカリ微小粒子を多孔性填料合成反応時に存在させることで、一次粒子径、二次凝集粒子径および粒度分布を調整できることが示された。また、耐アルカリ性微小粒子量および反応時の攪拌力にて、凝集レベルを調整することで、一次粒子径、二次凝集粒子径および粒度分布を最適化することが可能となり、嵩高性および不透明性に優れ、紙力低下の少ない高品質多孔性填料を製造できることが示された。

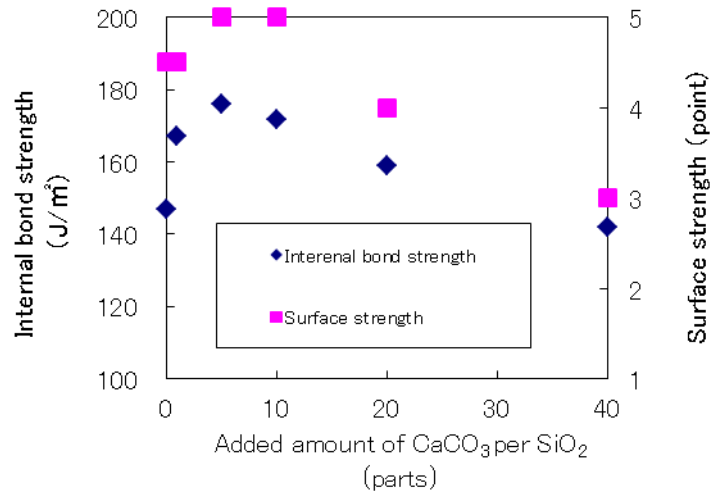


Fig.3-10 Effect of the amount of CaCO₃ addition in preparation of porous fillers on internal bond strengths and surface strengths of the the filler-containing handsheets.

3.4 結論

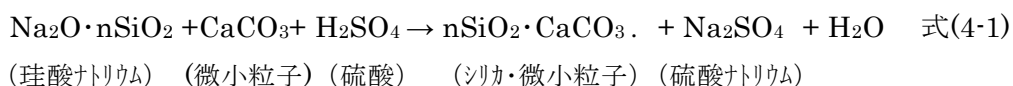
- 1) 耐アルカリ性微小粒子を合成反応時に存在させることで、様々な粒子物性の多孔性填料を製造できる。なお、いずれの条件でも多孔性填料の収率は100%であった。
- 2) 耐アルカリ性微小粒子の添加量および攪拌力を調整することで、一次粒子径、二次凝集粒子径および粒度分布を最適化することが可能となり、嵩高性および不透明性に優れ、紙力低下の少ない多孔性填料を製造できる。

第4章 耐アルカリ性微小粒子存在下で合成した多孔性填料のスケールアップ

4.1 緒言

珪酸ナトリウムと硫酸を直接反応させる直接分解法を基本原理として、反応時に耐アルカリ性微小粒子を用いて、多孔性填料の粒子物性である一次粒子径、二次凝集粒子径および粒度分布を最適化することで、嵩高性および不透明性に優れ、紙力低下の小さい多孔性填料が得られたことを第3章にて報告した(式4-1)。

【耐アルカリ性微小粒子存在化での直接分解法】



本章では、反応時に耐アルカリ性微小粒子を用いて製造した多孔性填料について、実験室スケールからパイロットスケール、工場スケールとスケールアップを試み、工業レベルでの有用性を明らかにする。

4.2 実験

4.2.1 反応装置

4.2.1.1 実験室スケール

Fig.4-1に示したように実験室用機械装置を設置した。攪拌機、ウォーターバスをセットした2Lスケールの反応槽を用いた。硫酸の添加はチューブポンプを用いた。また、反応液の加温はウォーターバスによって行った。

4.2.1.2 パイロットスケール

Fig.4-2に示したようにパイロットプラントを設置した。攪拌機、蒸気投入用配管をセットした200Lスケールの反応槽を用いた。珪酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸カルシウム、水は、手仕込みで反応槽に供給した。硫酸の添加はダイヤフラムポンプを用いた。また、反応液の加温は、反応槽に直接、蒸気を通気することによって行った。

4.2.1.3 工場スケール

Fig.4-3に示したように工場プラントを設置した。攪拌機、蒸気投入用配管および各種薬品投入用配管をセットした17m³スケールの反応槽を用いた。珪酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムは水溶液として、炭酸カルシウムは水分散液として、それぞれのストレージタンクに貯蔵し、遠心式ポンプを用いて反応槽に供給した。硫酸の添加も遠心式ポンプを用いた。反応液の加温は、反応槽に直接、蒸気を通気することによって行った。

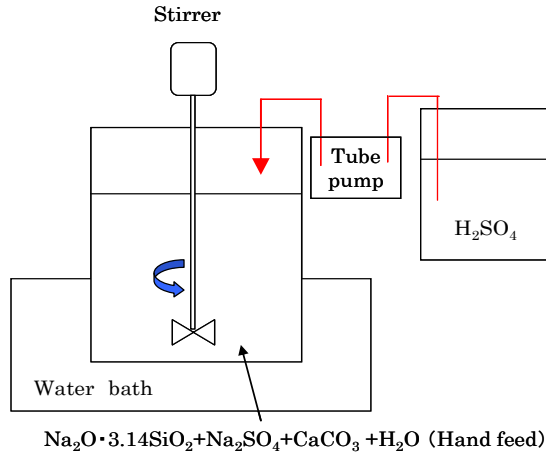


Fig.4-1 Laboratory scale apparatus (Reaction vessel is 2L).

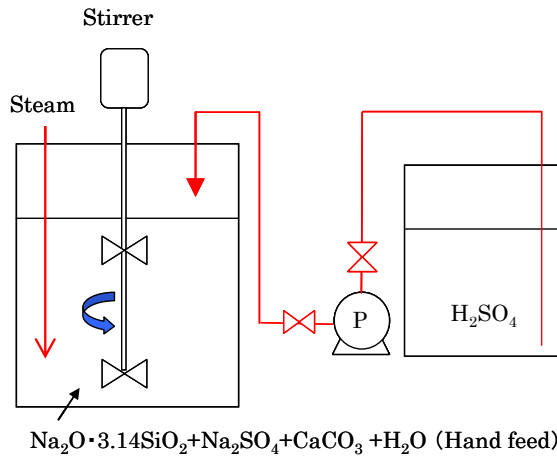


Fig.4-2 Pilot scale apparatus (Reaction vessel is 200L).

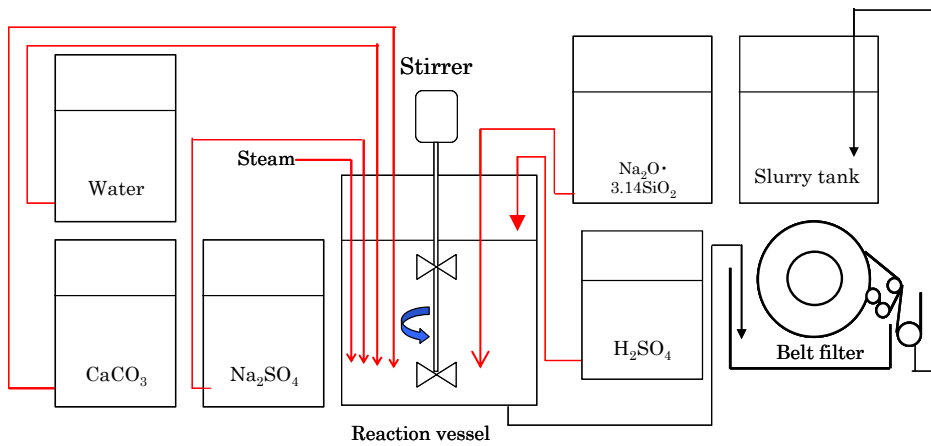


Fig.4-3 Plant scale apparatus (Reaction vessel is 17m³).

4. 2. 2 製造条件

4. 2. 2. 1 実験室スケール

2L スケールの反応槽に、硫酸ナトリウム（関東化学株式会社製，鹿 1 級）を 28.8g/L，水道水，SiO₂ 濃度 28.9 質量%の 3 号珪酸ナトリウム（東曹産業株式会社製）を SiO₂ 成分として 72.5g/L，濃度 67%の平均粒子径 0.6 μ m の炭酸カルシウム（工場から採取）を 10 質量%に希釈したスラリーを SiO₂ 成分 100 質量部に対して 5 質量部となるよう，攪拌翼の周速 1.5m/s で攪拌しながら，順次添加し，反応液総量を 1,300mL とした。次に周速 1.5m/s で攪拌しながら，10 分間で 50°C に加温した。次に周速 9.2m/s の攪拌下で，1 段目として，濃度 20%に希釈した硫酸を一定流量で，先に添加した珪酸ナトリウムを中和する必要量の中和比率 30%を添加して中和反応を行わせた。次に，90°C まで加温し，2 段目として，濃度 20%に希釈した硫酸を一定流量で，珪酸ナトリウムを中和する必要量の 70%を添加して中和反応を完了させた。反応完了後，反応スラリーから多孔性填料を濾過分別し，水道水で洗浄後，分析・測定に用いた。

4. 2. 2. 2 パイロットスケール

200L スケールの反応槽に，硫酸ナトリウム（関東化学株式会社製，鹿 1 級），水道水、SiO₂ 濃度 28.5 質量%の 3 号珪酸ナトリウム（工場から採取），濃度 67%の平均粒子径 0.6 μ m の炭酸カルシウム（工場から採取）を所定量，攪拌翼の周速 1.5m/s で攪拌しながら，順次添加し，反応液総量を 140L とした。次に周速 1.5m/s で攪拌しながら，10 分間で 50°C に加温した。次に周速 9.2m/s の攪拌下で，1 段目として，濃度 20%に希釈した硫酸を一定流量で，先に添加した珪酸ナトリウムを中和する必要量の 30%を添加して中和反応を行わせた。次に，90°C まで加温し，2 段目として，濃度 20%に希釈した硫酸を一定流量で，珪酸ナトリウムを中和する必要量の 70%を添加して中和反応を完了させた。反応完了後，反応スラリーから多孔性填料を濾過分別し，水道水で洗浄後，分析・測定に用いた。

4. 2. 2. 3 工場スケール

17m³ スケールの反応槽に，濃度 6.0 質量%の硫酸ナトリウム（工場より採取），水道水，SiO₂ 濃度 28.9 質量%の 3 号珪酸ナトリウム（工場から採取），濃度 67%の平均粒子径 0.6 μ m の炭酸カルシウム（工場から採取）を所定量，攪拌翼の周速 1.5m/s で攪拌しながら，順次添加し，反応液総量を 13m³ とした。次に周速 1.5m/s で攪拌しながら，10 分間で 50°C に加温した。次に周速 10.5m/s の攪拌下で，1 段目として，濃度 20%に希釈した硫酸を一定流量で，先に添加した珪酸ナトリウムを中和する必要量の 30%を添加して中和反応を行わせた。次に，90°C まで加温し，2 段目として，濃度 20%に希釈した硫酸を一定流量で，珪酸ナトリウムを中和する必要量の 70%を添加して中和反応を完了させた。反応完了後，反応スラリーから多孔性填料を濾過分別し，水道水で洗浄後，分析・測定に用いた。

4. 2. 3 多孔性填料の物性評価

4. 2. 3. 1 一次粒子径測定

2. 2. 3. 1 に記載

4. 2. 3. 2 二次凝集粒子径と粒度分布測定

2. 2. 3. 2に記載

4. 2. 3. 3 細孔表面積と細孔体積測定

2. 2. 3. 3に記載

4. 2. 3. 4 比重測定

2. 2. 3. 4に記載

4. 2. 3. 5 光散乱度測定

2. 2. 3. 5に記載

4. 2. 3. 6 手抄き試験

3. 2. 3. 6に記載

4. 2. 4 多孔性填料の収率

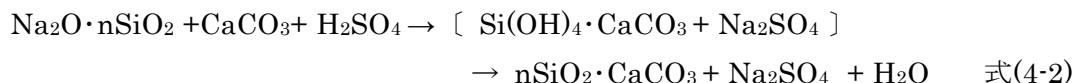
2. 2. 4に記載

4. 3 結果および考察

4. 3. 1 パイロットスケールでの検討

4. 3. 1. 1 パイロットスケールでの製造

多孔性填料は、式(4-2)に示したように、珪酸ナトリウムと硫酸によって珪酸 (Si(OH)₄) を生成し、これを核として重合を繰り返し生長して一次粒子を形成する。次に、この一次粒子が相互に衝突し、凝集することで、多数の細孔を有した構造的なある二次凝集粒子を形成している。



第3章で述べたとおり、粒子物性として、一次粒子径を 30～50nm、二次凝集粒子径を 20μm 程度、粒度分布の標準偏差を 0.27 以下に制御することで、嵩高性および不透明性に優れ、紙力低下の小さい多孔性填料を製造できたことから、実験室スケールからパイロットスケールでの製造について検討した。実験室スケールにおいて、Table4-1 に示した反応条件(I)にて製造した多孔性填料(A)に比べ、パイロットスケールにおいて、実験室スケールと同反応条件(I)で製造した多孔性填料(B)は、Fig.4-4 に示したように、粒度分布がブロードとなった。設備上攪拌力の増強は難しいため、実験室スケールにおいて、反応条件が粒子物性へ及ぼす影響を調査し、粒子物性の最適化を検討した。

Table 4-1 Reaction conditions and particle properties.

Porous fillers			(C)	(D)	(B)	(A)	
Scale			Pilot	Pilot	Pilot	Lab ²⁾	
Reaction condition			(II)	(III)	(I)	(I)	
Start condition	Temperature	°C	R.T. ¹⁾	R.T.	R.T.	R.T.	
	Na ₂ O · 3.14SiO ₂ concentration (SiO ₂ concentration)	g/L	83.2	96.3	96.3	96.3	
		g/L	(62.6)	(72.5)	(72.5)	(72.5)	
	Na ₂ SO ₄ concentration	g/L	28.8	28.8	28.8	28.8	
	CaCO ₃ concentration (SiO ₂ / CaCO ₃)	g/L	3.13	3.62	3.62	3.62	
		parts	(100/5)	(100/5)	(100/5)	(100/5)	
Circumferential velocity	m/s	1.5	1.5	1.5	1.5		
First stage neutralization	Temperature	°C	50	40	50	50	
	Neutralization reagent		H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	
	Neutralization rate	%	30	30	30	30	
	Circumferential velocity	m/s	9.2	9.2	9.2	9.2	
Particle properties	Average primary particle diameter		nm	26±1.9	27±1.9	34±3.1	33±3.0
	Secondary coagulated particle diameter	Average	µm	18.7	18.5	24.5	20.0
		Standard deviation ³⁾		0.24	0.24	0.29	0.25
	Pore surface area		m ² /g	105	99	72	74
	Pore volume		cm ³ /g	4.0	3.9	3.6	3.6
	Light scattering degree			6.25	6.49	8.22	7.97
	Specific gravity		g/cm ³	0.095	0.098	0.102	0.101

1) R.T. : room temperature. 2) Lab : laboratory.

3) Standard deviations were calculated based on the logarithm of particle diameters.

Secondary stage neutralization condition: temperature 90°C, neutralization reagent H₂SO₄, neutralization rate 70%, and circumferential velocity 9.2 m/s

The yields of porous fillers (B), (C), and (D) were all approximately 100%.

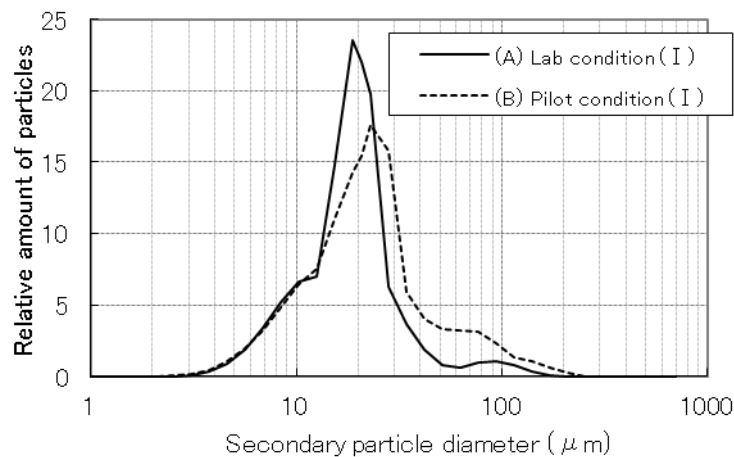


Fig.4-4 Effect of scale-up production of porous filler on average secondary coagulated particle size distribution.

4. 3. 1. 2 珪酸ナトリウムが粒子物性に与える影響

珪酸ナトリウム濃度が粒度分布に及ぼす影響を Fig.4-5 に、一次粒子径および二次凝集粒子径に及ぼす影響を Fig.4-6 に示す。珪酸ナトリウム濃度が低くなるに従い粒度分布はシャープになり、一次粒子径および二次凝集粒子径ともに小さくなった。これは系内の珪酸ナトリウム濃度が低下することで、一次粒子の核となる珪酸（シリシクアシッド）の生成量が少なくなり、この珪酸が重合して形成される一次粒子はこの重合反応が抑制されるため小さくなったと考えられる。また、珪酸の生成が抑制されることで、一次粒子数が減少するため、一次粒子が凝集することで構成される二次凝集粒子径も小さくなったと考えられる。また、反応系内の固形分量が少なくなることで分散性が向上するとともに、一次粒子数の減少で凝集が抑制されることで、ゾルからゲル化して二次凝集粒子となるゲルへの転移温度が上昇し、攪拌力が粒度分布に影響を及ぼすゾル状態が長くなるため、粒度分布がシャープになったと考えられる。

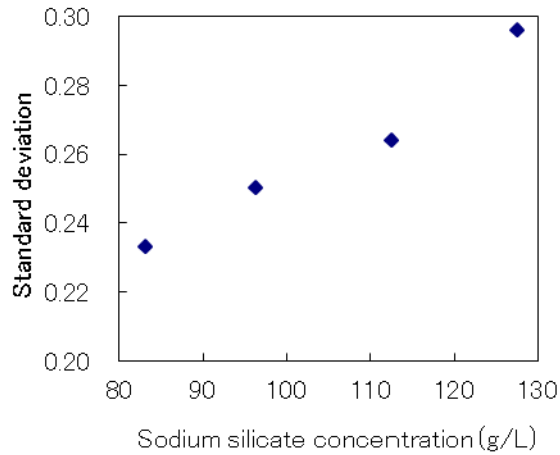


Fig.4-5 Effect of the initial sodium silicate concentration in preparation of porous fillers on standard deviation of secondary coagulated particle diameter of the obtained fillers.

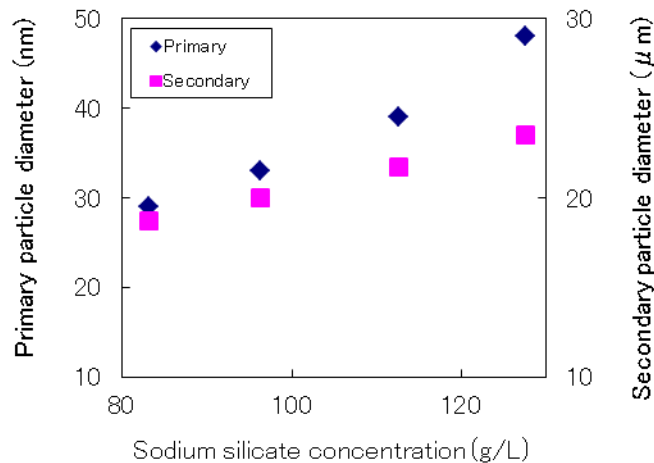


Fig.4-6 Effect of the initial sodium silicate concentration in preparation of porous fillers on average particle diameter of the obtained fillers.

4. 3. 1. 3 硫酸ナトリウムが粒子物性に与える影響

硫酸ナトリウム濃度が粒度分布に及ぼす影響を Fig.4-7 に、一次粒子径および二次凝集粒子径に及ぼす影響を Fig.4-8 に示す。硫酸ナトリウム濃度が低くなるに従い一次粒子径および二次凝集粒子径ともに小さくなったが、粒度分布への影響は小さかった。これは、pH が 7~10 の領域では、珪酸および珪酸の重合により形成される一次粒子は、負の電荷を帯びており、硫酸ナトリウム濃度が低下するに従い表面電荷が中和されにくくなることで珪酸同士が反発し、

重合反応が抑制されるため、一次粒子径は小さくなったと考えられる。また、表面電荷が中和されにくくなることで、負に帯電した一次粒子同士も反発し、凝集が抑制されるため、二次凝集粒子径も小さくなったと考えられる。表面電荷が中和されにくくなることで、粒子同士の反発力で分散性が向上し、粒度分布はシャープになると予測されたが、一次粒子径が小さくなることで、粒子の比表面積が大きくなりファンデルワールス力による凝集力が強くなるため、反発力と凝集力が打ち消し合い、粒度分布への影響が小さくなったと考えられる。

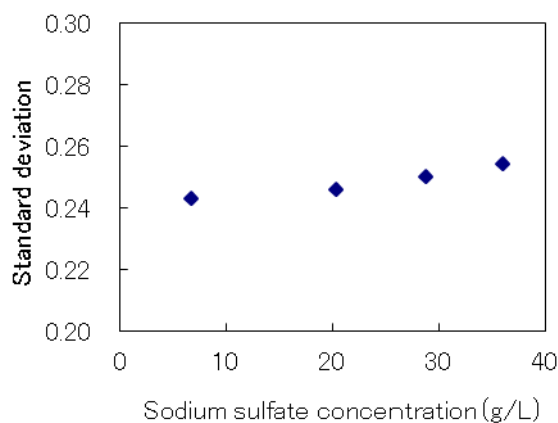


Fig.4-7 Effect of the initial sodium sulfate concentration in preparation of porous fillers on standard deviation of secondary coagulated particle diameter of the obtained fillers.

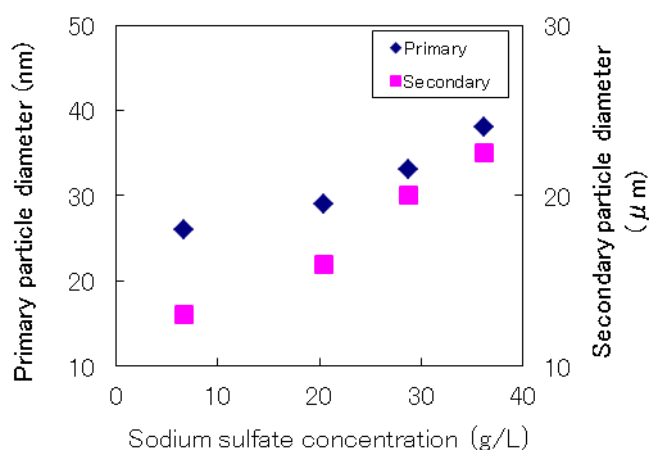


Fig.4-8 Effect of the initial sodium sulfate concentration in preparation of porous fillers on average particle diameter of the obtained fillers.

4. 3. 1. 4 反応温度が粒子物性に与える影響

一段目の反応温度が粒度分布に及ぼす影響を Fig.4-9 に、一次粒子径および二次凝集粒子径に及ぼす影響を Fig.4-10 に示す。反応温度が低くなるに従い粒度分布はシャープとなり、一次粒子径および二次凝集粒子径ともに小さくなった。これは系の温度が低くなることで、一次粒子を形成する珪酸の重合反応が抑制されたため、一次粒子径は小さくなったと考えられる。また、一次粒子の核となる珪酸の生成も抑制されることで、一次粒子数が減少するため、一次粒子が凝集することで構成される二次凝集粒子径も小さくなったと考えられる。また、一次粒子数の減少で凝集が抑制されることで、分散性が向上するとともに、ゾルからゲルへの転移温度が上昇し、攪拌力が粒度分布に影響を及ぼすゾル状態が長くなるため、粒度分布がシャープになったと考えられる。

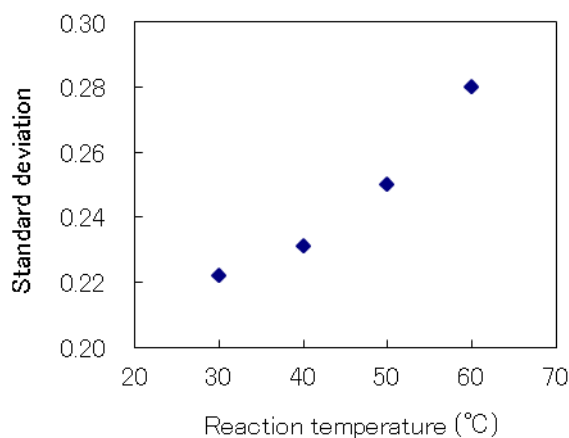


Fig.4-9 Effect of reaction temperature in preparation of porous fillers on standard deviation of secondary coagulated particle diameter of the obtained fillers.

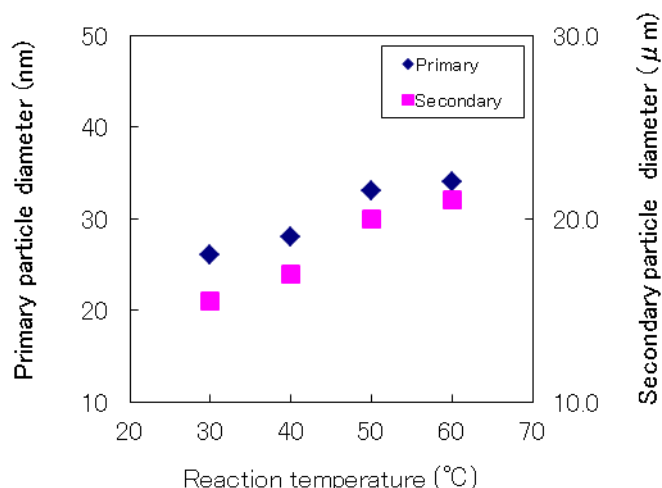


Fig.4-10 Effect of reaction temperature in preparation of porous fillers on average particle diameter of the obtained fillers.

4. 3. 1. 5 粒子物性の最適化

前述した検討結果より，パイロットスケールにおいて，粒度分布をシャープにするために，珪酸ナトリウム濃度を低下させた反応条件(Ⅱ)，反応温度を低下させた反応条件(Ⅲ)にて，多孔性填料(C)，(D)の製造を試みた。反応条件および製造した多孔性填料的粒子物性を Table 4-1 に，粒度分布を Fig.4-11 に示す。粒度分布はシャープになったが，一次粒子径および二次凝集粒子径が小粒径化した。これまでの検討で，粒子径が小さくなると嵩高性が低下することが考えられるため，粒度分布をシャープな状態に維持し，一次粒子径および二次凝集粒子径の最適化を検討した。Fig.4-7，Fig.4-8 に示すとおり，硫酸ナトリウム濃度は粒度分布に及ぼす影響が小さく，一次粒子径および二次凝集粒子径に及ぼす影響が大きいことより，粒度分布をシャープにするために珪酸ナトリウム濃度を低下させ，珪酸ナトリウム濃度を低下させることで発生する一次粒子径および二次凝集粒子径の小粒径化の対応として，硫酸ナトリウム濃度を高くした反応条件(Ⅳ)，同様の考えで，中和温度を低下させ，硫酸ナトリウム濃度を高くした反応条件 (Ⅴ)にて，多孔性填料(E)，(F)の製造を試みた。反応条件および製造した多孔性填料的粒子物性を Table 4-2 に，粒度分布を Fig.4-12 に示す。このように，粒度分布はシャープな状態に維持され，一次粒子径および二次凝集粒子径も最適化されたことが示された。

ここで，目的の粒子物性が得られたことから，紙に含有させ，紙質に及ぼす影響について確認した。結果を Table 4-3 に示す。多孔性填料(B)は，粒度分布がブロードとなったため，紙力および不透明度が低下した。多孔性填料(C)，(D)は，粒度分布がシャープなため，紙力の低下はなかったが，粒子径が小さくなったため，嵩高性が低下した(密度が高くなった)。多孔性填料(E)，(F)は，粒度分布がシャープであり，粒子径も最適化されたため，紙力，嵩高性，不透明性ともに，実験室スケールで製造した多孔性填料(A)と同様の品質を得られたことが示された。

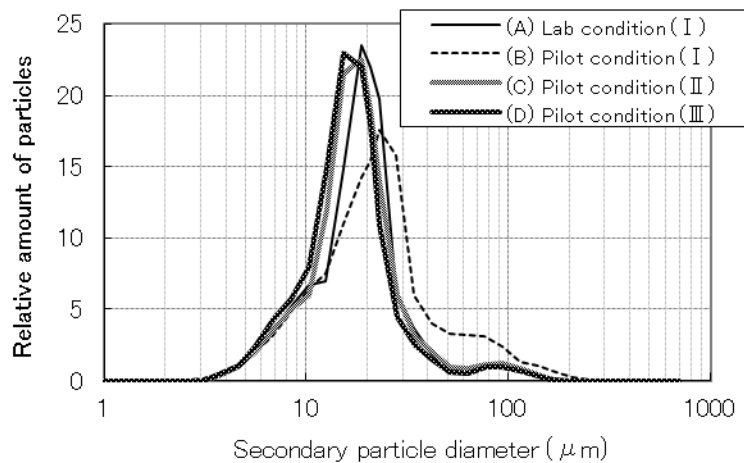


Fig.4-11 Effect of reaction condition on particle size distribution of porous fillers prepared.

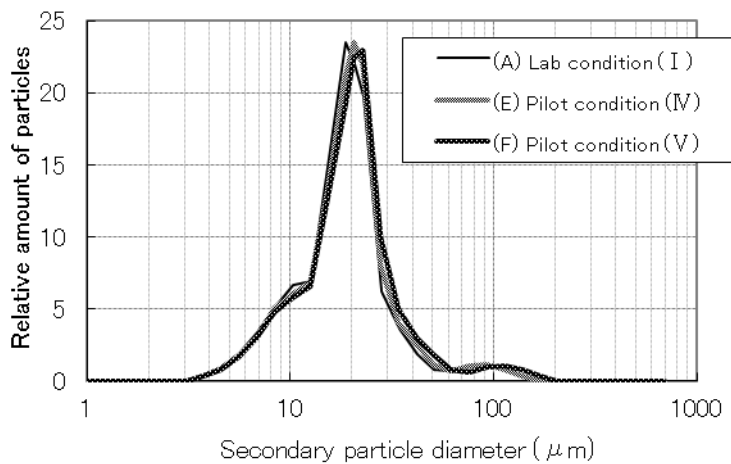


Fig.4-12 Effect of reaction condition on particle size distribution of porous fillers prepared.

Table 4-2 Reaction conditions and particle properties.

Porous fillers			(E)	(F)	(A)	
Scale			Pilot	Pilot	Lab	
Reaction condition			(IV)	(V)	(I)	
Start condition	Temperature	°C	R.T.	R.T.	R.T.	
	Na ₂ O · 3.14SiO ₂ concentration	g/L	83.2	96.3	96.3	
	(SiO ₂ concentration)	g/L	(62.6)	(72.5)	(72.5)	
	Na ₂ SO ₄ concentration	g/L	36.1	36.1	28.8	
	CaCO ₃ concentration	g/L	3.13	3.62	3.62	
	(SiO ₂ / CaCO ₃)	parts	(100/5)	(100/5)	(100/5)	
	Circumferential velocity	m/s	1.5	1.5	1.5	
First stage neutralization	Temperature	°C	50	40	50	
	Neutralization reagent		H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	
	Neutralization rate	%	30	30	30	
	Circumferential velocity	m/s	9.2	9.2	9.2	
Particle properties	Average primary particle diameter		nm	36 ± 3.7	35 ± 3.6	33 ± 3.5
	Secondary coagulated particle diameter	Average	µm	20.2	20.4	20.0
		Standard deviation ¹⁾		0.25	0.25	0.25
	Pore surface area		m ² /g	64	67	74
	Pore volume		cm ³ /g	3.4	3.4	3.6
	Light scattering degree			8.72	8.47	7.97
	Specific gravity		g/cm ³	0.103	0.102	0.101

Secondary stage neutralization condition: temperature 90°C, neutralization reagent H₂SO₄, neutralization rate 70%, and circumferential velocity 9.2 m/s.

The yields of porous fillers (E) and (F) were all approximately 100%.

1) Standard deviations were calculated based on the logarithm of particle diameters.

Table 4-3 Paper properties.

Porous fillers		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	
Scale		Lab	Pilot	Pilot	Pilot	Pilot	Pilot	
Reaction condition		(I)	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	
Particle properties	Average primary particle diameter (nm)	33 ±3.0	34 ±3.1	26 ±1.9	27 ±1.9	36 ±3.7	35 ±3.6	
	Secondary coagulated particle diameter	Average (μm)	20.0	24.5	18.7	18.5	20.2	20.4
		Standard deviation ¹⁾	0.25	0.29	0.24	0.24	0.25	0.25
	Light scattering degree	7.97	8.22	6.25	6.49	8.72	8.47	
Paper properties	Density (g/cm ³)	0.425	0.423	0.435	0.436	0.424	0.423	
	Opacity (%)	86.3	85.2	86.3	86.3	86.5	86.4	
	Internal bond strength (J/ m ²)	180	157	182	182	182	180	
	Surface strength (point)	5	4	5	5	5	5	

1) Standard deviations were calculated based on the logarithm of particle diameters.

4. 3. 2 工場スケールでの検討

パイロットスケールにおいて、反応条件を調整することで、実験室スケールと同様の粒子物性および紙に含有した際に要求される品質を満足する多孔性填料を製造できたことから、工場スケールでの製造について検討した。パイロットスケールで目的の粒子物性および品質を得た多孔性填料(E)、(F)のうち、(E)は原料となる珪酸ナトリウムの濃度を低下させることから、単位時間あたりの製造量が低くなり生産効率を低下させるため、多孔性填料(F)と同反応条件(V)にて、多孔性填料(G)の製造を試みた。Fig.4-13に示したように、実験室スケールからパイロットスケールへのスケールアップの際と同様に、粒度分布がややブロードとなった。このため、同様の対応として、1段目の反応温度を低下させ、硫酸ナトリウム濃度を高くした反応条件(VI)にて多孔性填料(H)の製造を試みた。反応条件および製造した多孔性填料の粒子物性を Table 4-4に、粒度分布を Fig.4-14に示す。このように、多孔性填料(H)は、実験室スケールで製造した多孔性填料(A)と同様に、粒度分布をシャープにすることができ、一次粒子径および二次凝集粒子径も最適化されたことが示された。

つぎに、紙に含有させて嵩高性、不透明度、紙力を確認した。Table 4-5に示したように、多孔性填料(H)は、紙質においても、多孔性填料(A)と同様の品質を得られたことが示された。

以上の検討より、工場スケールにおいて、嵩高性および不透明性に優れ、紙力低下の小さい多孔性填料を製造できることが示された。

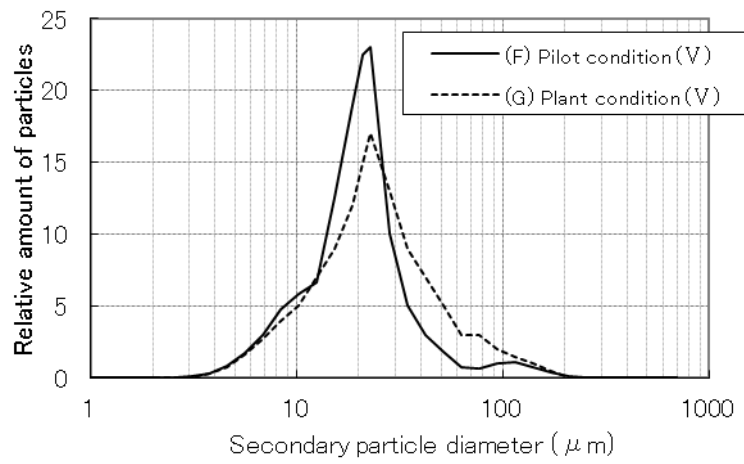


Fig.4-13 Effect of scale-up production on particle size distribution of porous fillers prepared.

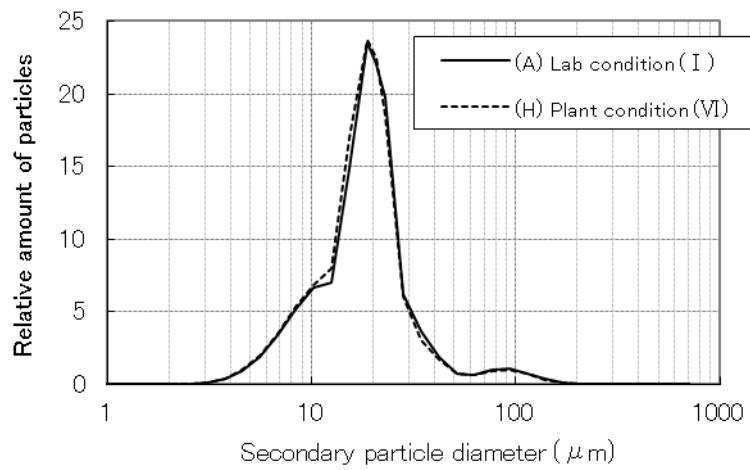


Fig.4-14 Effect of reaction condition on particle size distribution of porous fillers prepared

Table 4-4 Reaction conditions and particle properties.

Porous fillers			(G)	(H)	(A)	
Scale			Plant	Plant	Labo	
Reaction condition			(V)	(VI)	(I)	
Start condition	Temperature	°C	R.T.	R.T.	R.T.	
	Na ₂ O · 3.14SiO ₂ concentration	g/L	96.3	96.3	96.3	
	(SiO ₂ concentration)	g/L	(72.5)	(72.5)	(72.5)	
	Na ₂ SO ₄ concentration	g/L	36.1	43.0	28.8	
	CaCO ₃ concentration	g/L	3.62	3.62	3.62	
	(SiO ₂ / CaCO ₃)	parts	(100/5)	(100/5)	(100/5)	
	Circumferential velocity	m/s	1.5	1.5	1.5	
First stage neutralization	Temperature	°C	40	35	50	
	Neutralization reagent		H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	
	Neutralization rate	%	30	30	30	
	Circumferential velocity	m/s	9.2	9.2	9.2	
Particle properties	Average primary particle diameter		nm	31±2.8	34±3.0	33±3.0
	Secondary coagulated particle diameter	Average	µm	22.5	20.2	20.0
		Standard deviation ¹⁾		0.28	0.25	0.25
	Pore surface area		m ² /g	84	72	74
	Pore volume		cm ³ /g	3.8	3.5	3.6
	Light scattering degree			7.48	8.22	7.97
	Specific gravity		g/cm ³	0.100	0.103	0.101

Secondary stage neutralization condition: temperature 90°C, neutralization reagent H₂SO₄, neutralization rate 70%, and circumferential velocity 9.2 m/s.

The yields of porous fillers (G) and (H) were all approximately 100%.

1) Standard deviations were calculated based on the logarithm of particle diameters.

Table 4-5 Paper properties.

Porous fillers		(A)	(G)	(H)	
Scale		Lab	Plant	Plant	
Reaction condition		(I)	(IV)	(V)	
Particle properties	Average primary particle diameter (nm)	33±3.0	31±2.8	34±3.0	
	Secondary coagulated particle diameter	Average (µm)	20.0	22.5	20.2
		Standard deviation ¹⁾	0.25	0.28	0.25
	Light scattering degree		7.97	7.48	8.22
Paper properties	Density (g/cm ³)	0.425	0.425	0.421	
	Opacity (%)	86.3	85.4	86.4	
	Internal bond strength (J/ m ²)	180	160	182	
	Surface strength (point)	5	4	5	

The yield of porous filler (H) was all approximately 100%.

1) Standard deviations were calculated based on the logarithm of particle diameters.

4.4 結論

- 1) 実験室およびパイロットスケールの検討により、珪酸ナトリウム濃度および反応温度を調整することで、粒度分布をシャープにすることができる。
- 2) 硫酸ナトリウムの濃度を調整することで粒度分布に影響を与えずに一次粒子径および二次凝集粒子径を調節することができる。
- 3) 反応温度および硫酸ナトリウム濃度を調整することで、一次粒子径、二次凝集粒子径および粒度分布を最適化することが可能となり、パイロットスケール、工場スケールにおいて嵩高性および不透明性に優れ、紙力低下の小さい多孔性填料を製造できる。
- 4) なお、いずれの調整条件でも多孔性填料の収率は100%であった。

第5章 酸性金属塩が粒子物性および紙質へ与える基礎検討

本章の内容は学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。5年以内に出版予定。

第6章 酸性金属塩にて合成した多孔性填料のスケールアップ

本章の内容は学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。5年以内に出版予定。

第7章 高品質多孔性填料のスケールアップ

本章の内容は学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。5年以内に出版予定。

第8章 多孔性填料の紙中含量が紙質に与える影響および歩留まり向上の検討

本章の内容は学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。5年以内に出版予定。

第9章 総括

紙の原料となる木材から取り出すパルプ繊維の最小構成単位であるセルロースは、光合成によって直物が炭酸ガスと水から生産する多糖類で、地球上で年間約2000億トンと最も多量に生産されている「再生可能な材料」である。しかしそのセルロースを生み出す森林資源に目を向けると、植林などによる森林面積の増加を試みてはいるが途上国での伐採問題など経済・環境にまつわる複雑な問題が絡み減少傾向にある。そのうえ、BRICsと呼ばれるブラジル・ロシア・インド・中国の経済成長が進み、個人の紙の消費が欧米諸国並に増加すると、その需要バランスの破綻が考えられる。また、セルロースを紙として、「記録する」「包む」「拭き取る」といった機能以外に、昨今、ナノスケールまで解繊したナノファイバーセルロースの研究および用途展開がはじまり、近いうちに、生活および産業活動に深く浸透していき、「紙は文化のバロメーター」から「セルロースは文化のバロメーター」となり、人類の生活の向上あるいは進歩の過程として必要不可欠なものになると思われる。セルロースを永続的に使い続けるために、現在もっともセルロースが消費されている紙を有効利用することで、セルロースを再生可能な資源として地球上で循環させ、需要バランスを維持できるよう検討していかなければならない。

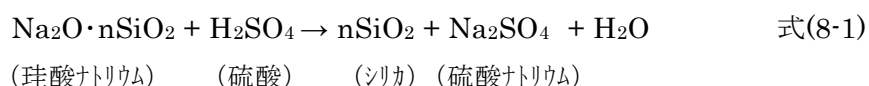
紙の有効利用として、同一体積で使用するパルプ繊維を減少させる技術、つまり軽量化技術、言い換えれば同パルプ繊維本数で体積を増大させる嵩高化技術が求められている。

そこで、嵩高化技術として、繊維同士の間にはスペーサーとして存在させ、繊維間結合を阻害でき、かつ比重が小さい多孔性填料（沈降性シリカ）の高品質化に着目した。はじめに、その粒子物性が、嵩高性、不透明性、紙力などの紙の重要品質に及ぼす影響を研究した。次に、粒子物性の制御方法について研究を進め、そこで見出した制御方法にて有用な多孔性填料の製造が工業レベルで可能かを検証した。また多孔性填料の紙中含率が紙質に与える影響を検証し、最後に紙中への歩留まり向上について検討した。以下に総括する。

粒子物性が嵩高性、不透明性および紙力に与える影響

第2章では、珪酸ナトリウムと硫酸を直接反応させる直接酸分解法(式8-1)を基本原理として、珪酸ナトリウム濃度、硫酸ナトリウム濃度、温度、中和比率、攪拌速度の反応条件を制御し、様々な粒子物性の多孔性填料(沈降性シリカ)を製造し、粒子物性が、嵩高性、不透明性および紙力に及ぼす影響について検討した。

【直接分解法】



多孔性填料は、非晶質シリカの一次粒子が凝集し、構造的な二次凝集粒子を形成しているため、二次凝集粒子は大量の細孔（空隙）を包含し、細孔表面積および細孔体積の大きい填料となっている。

本研究に先立ち、最小単位である一次粒子の粒子径（一次粒子径）と、その構成体である二次凝集粒子の細孔表面積および細孔体積との関係について検討した。一次粒子径の透過型電子

顕微鏡 (TEM) による観察結果と水銀圧入式測定装置で測定した二次凝集粒子の細孔表面積と細孔体積より、一次粒子径が小さくなるに従い二次凝集粒子の細孔表面積が大きくなること、また同時に細孔体積が大きくなることを確認した。これは一次粒子径が小さくなるに従い二次凝集粒子が包含する細孔量が増加するためと考えられる。

次に、二次凝集粒子径を一定にして一次粒子径を変更したもの、一次粒子径を一定にして二次凝集粒子径を変更したものを作成した。それらを用いて一次粒子、二次凝集粒子が嵩高性、不透明性および紙力に与える影響について検討した。

はじめに一次粒子径が嵩高性に与える影響について述べる。一次粒子径が大きくなるに従い嵩高性は増加するが、40 nm 付近を頂点として嵩高性が低下することが認められた。これは一次粒子径が二次凝集粒子の細孔体積を決定しており、一次粒子径が 40 nm より小さいと二次凝集粒子の細孔体積が大きくなり脆く潰れやすい二次凝集粒子となってしまう、紙を製造する際の各種シェアによって破壊され紙に含有した際にはスペーサーとして作用しなくなるためと考えられる。また一次粒子径が 40 nm より大きくなると細孔体積が小さくなり各種シェアに強く破壊されにくくなるものの粒子の比重が上がってしまい嵩高性が低下すると考えられる。

次に一次粒子径が不透明性に与える影響について述べる。一次粒子径が大きくなるに従い二次凝集粒子の光散乱度は強くなり、紙に含有した場合の不透明性も高くなることが認められた。粒子が光を散乱させる効果は、可視光線の半波長である 200~400nm までは、粒子径の増加に伴い強くなり、さらに増加すると弱くなるとされている。このため、一次粒子径が 200~400nm に近づくほど粒子の持つ光散乱度が高くなり、紙に含有した場合の不透明性も高くなると考えられる。

一次粒子径が紙力に与える影響について述べる。紙力剤を添加した手抄き紙では、一次粒子径が大きくなるに従い紙力は大きく増加した。これに対し、紙力剤を添加していない手抄き紙では、紙力への影響は確認できなかった。そこで、二次凝集粒子の細孔表面積と紙力との関係を調査したところ、紙力剤を添加した手抄き紙では、細孔表面積が大きくなるに従い紙力は大きく低下した。これに対し紙力剤を添加していない手抄き紙では、紙力への影響は確認できなかった。このように、紙力は、紙力剤を添加しない手抄き紙では、細孔表面積の影響を受けず、紙力剤を添加した手抄き紙では、影響を受けることが明らかになった。つまり、一次粒子径が小さくなり、二次凝集粒子の細孔表面積が大きくなることで、紙力剤の多くが二次凝集粒子に吸着され、パルプ繊維間の結合に寄与する紙力剤が減少することで紙力が低下すると考えられる。したがって、一次粒子径を大きくすることで細孔表面積を小さくでき紙力剤の吸着を抑制できるため紙力を強くできることが示された。

二次凝集粒子径が嵩高性に与える影響について述べる。二次凝集粒子径が大きくなるに従い嵩高性は増加する。多孔性填料の嵩高性はスペーサーとして発現していることからスペーサーが大きくなるだけ嵩高性は向上するものと思われる。

次に、二次凝集粒子径が不透明性に与える影響について述べる。二次凝集粒子径が小さくなるほど 200~400nm (可視光波長の 1/2) に近づき光散乱度は向上した。紙に含有した際の不透明度も粒子の光散乱度と同様に向上した。

続いて、二次凝集粒子径が紙力に与える影響について述べる。紙力剤添加の有無ともに二次

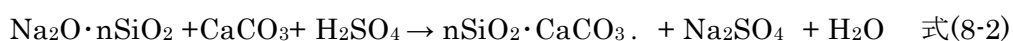
凝集粒子径が紙力に及ぼす影響を確認できなかった。紙力剤の多孔性填料への吸着による紙力の低下は、二次凝集粒子径には影響を受けず、先に述べた一次粒子径（二次凝集粒子の細孔表面積）に大きく影響を受けることが示唆された。

以上の検討より、一次粒子径および二次凝集粒子径を調整することで、求められる紙質に適合した高品質多孔性填料を製造できることが示唆された。

耐アルカリ性微小粒子が粒子物性および紙質に与える影響

第3章では、粒子物性の制御方法として合成反応時に微小粒子を用いて、一次粒子径、二次凝集粒子径および粒度分布に与える影響について検討した。また、この微小粒子を用いて嵩高性、不透明性に優れ、紙力低下の少ない多孔性填料の開発についても検討した。具体的には、合成反応開始時に耐アルカリ性の微小粒子として炭酸カルシウムを存在させることにより（式8-2）、粒子物性の制御方法を検討し、得られた多孔性填料が嵩高性、不透明性および紙力に与える影響について検証した。

【耐アルカリ性微小粒子存在化での直接分解法】



(珪酸ナトリウム) (微小粒子) (硫酸) (シカ・微小粒子) (硫酸ナトリウム)

炭酸カルシウムの添加量が多くなるに従い一次粒子径は小さくなり、二次凝集粒子径は大きくなることが認められた。これは一次粒子の凝集が開始され二次凝集粒子を形成していく過程において、炭酸カルシウムが核粒子として作用し凝集を促進させることで二次凝集粒子径が大きくなったと考えられる。一方で、添加量の増加で核粒子が増えることにより凝集が促進されるため一次粒子径の成長は抑制され、一次粒子径は小さくなったと考えられる。

炭酸カルシウムの添加量が多くなるに従い二次凝集粒子の細孔表面積および細孔体積は大きくなることが認められた。これは第2章で述べたとおり、一次粒子径が小さくなるに伴い細孔表面積および細孔体積は大きくなるためと考えられる。

炭酸カルシウムの添加量が多くなるに従い粒度分布はシャープとなるが、添加量5質量部を頂点として次第にブロードとなることが認められた。これは、炭酸カルシウムが一次粒子の凝集時に核粒子として作用することで、反応系内の凝集レベルが均一化され、粒度分布がシャープになるものと考えられる。一方で添加量が一定量を超えると凝集が過度に促進されるため付与する攪拌力では均一化が難しくなり、粒度分布がブロードになると考えられる。

耐アルカリ性微粒子として、炭酸カルシウム以外にタルク、カオリンを使用し、粒度分布に与える影響を調査したところ、微小粒子の種類に関わらず、粒度分布をシャープにさせる効果があることが認められた。

攪拌力の粒度分布への影響を調査する目的で、炭酸カルシウムを5質量部添加した系で攪拌力を変更して粒度分布に及ぼす影響を調査したところ、耐アルカリ性微小粒子存在下においても、攪拌力の影響を大きく受けることが認められた。これは、耐アルカリ性微小粒子を核として凝集構造を形成していく過程で、一定以上の分散力を受けることによって凝集レベルの均一

化が保持され、粒度分布がシャープになると考えられる。

次に耐アルカリ性微小粒子存在下で得られた多孔性填料が嵩高性に与える影響について述べる。炭酸カルシウムの添加量が多くなるに従い多孔性填料の嵩高性は向上するが、炭酸カルシウム添加量 5~10 質量部を頂点として次第に嵩高性が低下することが認められた。第 2 章で述べたとおり、二次凝集粒子の細孔体積が大きいほど多孔性填料の比重が小さくなり嵩高性は向上するが、細孔体積が 4.0cm³/g を超えると二次凝集粒子は脆くなり抄紙の際に受けるシエアにより破壊され嵩高性が低下することがわかっている。つまり、炭酸カルシウム添加量 5 質量部あるいは 10 質量部で合成した多孔性填料は、細孔体積および二次凝集粒子径が、前述した最適な粒子物性となるため嵩高性に優れると考えられる。

次に耐アルカリ性微小粒子存在下で得られた多孔性填料が不透明性に与える影響について述べる。炭酸カルシウムの添加量が多くなるに従い粒子の持つ光散乱度は低くなり、紙に含有した場合の不透明性も低下することが認められた。第 2 章で述べたとおり、一次粒子の光を散乱させる効果は一次粒子径が可視光線の半波長である 200~400nm に近づくほど高くなることわかっている。つまり、炭酸カルシウムの添加量が多くなるに伴い多孔性填料の一次粒子径が 200~400nm と乖離して小さくなっていくためと考えられる。

次に、紙力に与える影響について述べる。炭酸カルシウム 5 質量部を添加して作製した多孔性填料の紙力発現効果が最も高いことが認められた。この多孔性填料は、粒度分布が最もシャープであるため繊維間結合を阻害する細かい粒子が少なくなり紙層間強度の低下を抑制できること、また表面に存在し脱落し易い粗大粒子が少なくなり表面強度の低下を抑制できることにより紙力発現効果に優れると考えられる。

以上の検討より、耐アルカリ微小粒子を多孔性填料合成反応時に存在させることで、一次粒子径、二次凝集粒子径および粒度分布を調整できることが示唆された。また、耐アルカリ性微小粒子量および反応時の攪拌力にて凝集レベルを調整することで、粒度分布を大きく改善でき、一次粒子、二次凝集粒子の最適化にて、嵩高性、不透明性に優れ、紙力低下の少ない多孔性填料を製造できることが示された。

耐アルカリ性微小粒子存在下で合成した多孔性填料のスケールアップ

第 4 章では、反応時に耐アルカリ性微小粒子を用いて製造した多孔性填料について、実験室スケールからパイロットスケール、工場スケールとスケールアップを試み、工業レベルでの有用性について検証した。

実験室スケールにて製造した有用な多孔性填料を同反応条件にてパイロットスケールで製造したところ、粒度分布がブロードとなった。これは攪拌羽の周速は合わせているものの、スケールが大きくなることでの系内での攪拌力不足が影響していると考えられたが設備の増強には多額の費用が発生するため実験室スケールにおいて反応条件が粒子物性へ及ぼす影響を調査し粒子物性の最適化を検討した。反応開始時の珪酸ナトリウム濃度を低くすること、あるいは中和反応温度を低くすることで粒度分布が改善されることが示された。しかしこれらの対応は一次粒子径、二次凝集粒子径の小粒径化を招いてしまい粒子の光散乱度低下による不透明性の低下、細孔体積増加による嵩高性の低下を発生させてしまう。そこで一次粒子径、二次凝集粒子

径の小粒径化の対応として、反応開始時の硫酸ナトリウム濃度を高くすることで粒度分布を悪化させずに一次粒子径、二次凝集粒子径ともに大きくでき嵩高性、不透明性の低下を抑制できることが認められた。パイロットスケールから工場スケールでのスケールアップでも同様の粒度分布の悪化が見られたため、ラボスケールからパイロットスケールと同様の対策にて工場スケールにおいてもラボスケールと同様の嵩高性、不透明性に優れ、紙力低下の少ない多孔性填料を製造できることが認められた。

以上の検討より、珪酸ナトリウム濃度および反応温度を調整することで、粒度分布をシャープにすることができ、その対応で発生する一次粒子径および二次凝集粒子径の小粒径化には硫酸ナトリウム濃度を高くすることで工場スケールにおいても嵩高性、不透明性に優れ、紙力低下の小さい多孔性填料を製造できることが示された。

酸性金属塩が粒子物性および紙質に与える影響

本項の内容は学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。5年以内に出版予定。

酸性金属塩で合成した多孔性填料のスケールアップ

本項の内容は学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。5年以内に出版予定。

高品質多孔性填料のスケールアップ

本項の内容は学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。5年以内に出版予定。

多孔性填料の紙中含量率が紙質に与える影響および歩留り率向上の検討

本項の内容は学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。5年以内に出版予定。

参考文献

- 1) 磯貝明, セルロースの材料科学, 東京大学出版(2001)
- 2) 磯貝明ら, セルロースの科学, 朝倉書店(2011)
- 3) セルロース学会編集, セルロースの辞典, 朝倉書店(2000)
- 4) 矢野経済研究所編, 紙パルプ産業白書 2014 年版:927-930
- 5) 王子製紙編著, 紙の知識100, 東京書籍(2009)
- 6) 有満幸生ほか (日東電工), 半導体装置製造用耐熱性粘着テープ及びそのテープを用いた半導体装置の製造方法:特開 2012-62372 号公報
- 7) 中島剛介ほか (電気化学工業), 半導体検査用の耐熱性粘着シート:W02014199993A1 公報
- 8) 川浪悠生ほか (王子ホールディングス), 壁紙用裏打ち紙:特開 2015-124448 号公報
- 9) 秋川英雄ほか (王子ホールディングス), 壁紙用裏打ち紙:特開 2015-180784 号公報
- 10) 飯田清昭ら, 紙パ技協誌 63 (6) 695 (2009)
- 11) 荒木孝ほか (王子製紙), 嵩高なオフセット印刷用中質紙:特開平 5-98593 号公報
- 12) 鈴木節夫, 紙パ技協誌 60 (2) 164 (2006)
- 13) 境健自ほか (ハイモ), 紙用嵩高剤:特開 2007-204885 号公報
- 14) 関口由希子 (ハイモ), 紙用添加剤、その製造方法、およびそれを含む紙:特開 2008-280654 号公報
- 15) 田中朝海ほか (ミヨシ油脂), 紙密度調整剤組成物:特開 2009-102762 号公報
- 16) 新井厚ほか (ミヨシ油脂), 紙密度調整剤:特開 2007-254900 号公報
- 17) 新井厚ほか (ミヨシ油脂), 紙類用嵩高剤及び低密度紙類の製造方法:特開 2005-325492 号公報
- 18) 山口正芳ほか (ライオン), 紙用嵩高剤:特開 2004-076244 号公報
- 19) 田所敬章ほか (花王), 紙用嵩高剤:特開 1999-063156 号公報
- 20) 濱田義人ほか (花王), 紙用液体嵩高剤:特開 2015-045106 号公報
- 21) 濱田義人ほか (花王), 製紙用薬剤組成物の製造方法:特開 2010-144304 号公報
- 22) 矢部憲一郎ほか (花王), 液体紙用嵩高剤:特開 2009-155784 号公報
- 23) 池田康司ほか (花王), 紙質向上剤:特開 2009-155768 号公報
- 24) 池田康司ほか (花王), 紙質向上剤:特開 2008-297651 号公報
- 25) 池田康司ほか (花王), 紙質向上剤の製造方法:特開 2008-184726 号公報
- 26) 矢部憲一郎ほか (花王), 液状紙用嵩高剤:特開 2008-163499 号公報
- 27) 平石篤司ほか (花王), 紙質向上剤:特開 2007-009393 号公報
- 28) 鈴木真彦ほか (花王), 紙質向上剤:特開 2006-083503 号公報
- 29) 池田康司ほか (花王), 紙用嵩高剤:特開 1999-269799 号公報
- 30) 田所敬章ほか (花王), 紙用嵩高剤:特開 1999-350380 号公報
- 31) 石橋洋一ほか (花王), 紙用嵩高剤:特開 1999-200285 号公報
- 32) 石橋洋一ほか (花王), 紙用嵩高剤:特開 1999-200283 号公報
- 33) 池田康司ほか (花王), 紙用嵩高剤:特開 1999-200284 号公報

- 34) 鍋田喜守ほか (荒川化学), 嵩高紙の製造方法と紙用嵩高剤:特開 2009-270237 号公報
- 35) 鍋田喜守ほか (荒川化学), 嵩高紙の製造方法および嵩高紙:特開 2008-255556 号公報
- 36) 大塚洋平ほか (荒川化学), 製紙用嵩高剤:特開 2008-081915 号公報
- 37) 鍋田喜守ほか (荒川化学), 嵩高紙の製造方法および嵩高紙:特開 2008-179910 号公報
- 38) 橋本賀之ほか (第一工業製薬), 製紙用嵩高剤:特開 2007-204906 号公報
- 39) 橋本賀之ほか (第一工業製薬), 製紙用嵩高剤:特開 2007-191831 号公報
- 40) 土居猛ほか (第一工業製薬), 紙用嵩高剤:特開 2003-253590 号公報
- 41) 土居猛ほか (第一工業製薬), 紙用嵩高剤:特開 2003-253589 号公報
- 42) 武田啓太ほか (第一工業製薬), 製紙用嵩高剤:特開 2005-060891 号公報
- 43) 田中多加志ほか (日華化学), 紙用低密度化紙及び低密度紙の製造方法:特開 2010-144284 号公報
- 44) 田中多加志ほか (日華化学), 紙用低密度化紙及び低密度紙の製造方法:特開 2010-065351 号公報
- 45) 田中多加志ほか (日華化学), 紙用低密度化紙及び低密度紙の製造方法:特開 2010-065350 号公報
- 46) 田中多加志ほか (日華化学), 紙用低密度化紙及び低密度紙の製造方法:特開 2008-285774 号公報
- 47) 田中多加志ほか (日華化学), 紙用低密度化紙及び低密度紙の製造方法:特開 2006-316388 号公報
- 48) 田中多加志ほか (日華化学), 紙用低密度化紙及び低密度紙の製造方法:特開 2004-115935 号公報
- 49) 田中多加志ほか (日華化学), 紙用低密度化紙及び低密度紙の製造方法:特開 2003-328297 号公報
- 50) 田中多加志ほか (日華化学), 紙用低密度化紙及び低密度紙の製造方法:特開 2003-313799 号公報
- 51) 田中多加志ほか (日華化学), 紙用低密度化紙及び低密度紙の製造方法:特開 2003-247197 号公報
- 52) 中野朋之ほか (日本製紙), 製紙用嵩高剤及びそれを含有する紙:特開 2004-285490 号公報
- 53) 宮脇正一ほか (日本製紙), 紙用嵩高剤及びそれを含有する紙:特開 2004-115929 号公報
- 54) 大橋玲二ほか (日本製紙), 紙用嵩高剤及びそれを含有する紙:特開 2003-286692 号公報
- 55) 久津輪幸二ほか (日本製紙, 日本乳化剤), ロジンエステル系紙用嵩高剤及びそれを含有する嵩高紙:特開 2004-339629 号公報
- 56) 中村康行ほか (日本油脂), 紙用添加剤およびそれを用いた紙の製造方法:特開 2004-308095 号公報
- 57) 内藤勉ほか (日本製紙), 填料内添紙の製造方法:特開平 09-176985 号公報
- 58) 越智隆ほか (日本製紙), 低密度印刷用紙:特開平 10-226982 号公報
- 59) 大籠幸治ほか (日本製紙), 艶消し塗工紙の製造方法:特開平 11-279988 号公報
- 60) 越智隆ほか (日本製紙), 低密度紙:特開 2000-282392 号公報

- 61) 大籠幸治ほか（日本製紙），艶消し塗工紙：特開 2000-345493 号公報
- 62) 大籠幸治ほか（日本製紙），印刷用塗工紙：特開 2001-214395 号公報
- 63) 越智隆ほか（日本製紙），水和珪酸塩：特開 2002-274837 号公報
- 64) 中村充利ほか（日本製紙），製紙用填料およびこれを充填した紙：特開 2004-91952 号公報
- 65) 藤田一之ほか（日本製紙），軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物：特開 2005-219945 号公報
- 66) 曾我一成ほか（日本製紙），シリカ粒子及びシリカ粒子内添紙：特開 2005-272155 号公報
- 67) 赤崎忠行ほか（日本シリカ工業），インクジェット記録シート用非晶質シリカ：特開 2002-087811 号公報
- 68) 渡辺正介ほか（王子ホールディングス），シリカ系填料的製造方法：特開 2000-096487 号公報
- 69) 松田仁ほか（王子ホールディングス），シリカ粒子、その製造方法及びシリカ粒子内添紙：特開 2000-007320 号公報
- 70) 岡田比斗志ほか（王子ホールディングス），複合粒子の製造方法：特開平 11-107189 号公報
- 71) 原田敦ほか（東ソー），無定形アルミノシリケート及びその製造方法：特開平 08-119622 号公報
- 72) 原田敦ほか（東ソー），無定形アルミノシリケートの製造方法：特開平 08-026719 号公報
- 73) 前島邦明ほか（日本化学工業、日本製紙），水和珪酸とその製造方法：特開平 08-091820 号公報
- 74) 柏瀬弘之ほか（日本化学工業），高純度シリカの製造方法：特開平 07-165416 号公報
- 75) 鐘尾浩一ほか（日鉄鉱業），大粒子径シリカの製造方法：特開平 07-126009 号公報
- 76) 大高聡ほか（宇部興産），珪酸カルシウム水和物およびその製造方法：特開平 06-128412 号公報
- 77) 古賀義明ほか（トクヤマ），含水ケイ酸及びその製造方法：特開平 05-301707 号公報
- 78) 古賀義明ほか（トクヤマ），複合酸化物の製造方法：特開平 05-221626 号公報
- 79) 古賀義明ほか（トクヤマ），複合酸化物及びその製造方法：特開平 05-221627 号公報
- 80) 栄前田茂ほか（王子ホールディングス），製紙用水和ケイ酸の製造方法：特開平 05-178606 号公報
- 81) 栄前田茂ほか（王子ホールディングス），製紙用水和ケイ酸填料的製造方法：特開昭 60-065713 号公報
- 82) 阿部潔ほか（水澤化学工業），粒状非晶質シリカの製造方法及び非晶質シリカ球状粒子：特開平 05-193927 号公報
- 83) 藤田一之ほか（日本製紙），軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物：特開 2005-219945 号公報
- 84) 曾我一成ほか（日本製紙），シリカ粒子及びシリカ粒子内添紙：特開 2005-272155 号公報
- 85) 永原大ほか（日本製紙），電子写真用転写紙：特開 2006-48022 号公報
- 86) 田中高秀ほか（日本製紙），低密度紙：特開 2006-214018 号公報
- 87) 曾我一成ほか（日本製紙），低密度印刷用紙：特開 2005-281915 号公報
- 88) 茶谷明伸ほか（日本製紙），印刷用塗工紙：特開 2006-70413 号公報
- 89) 茶谷明伸ほか（日本製紙），印刷用塗工紙：特開 2006-97138 号公報
- 90) 茶谷明伸ほか（日本製紙），印刷用塗工紙：特開 2006-97162 号公報
- 91) 小熊朗裕ほか（日本製紙），連続記録用紙：特開 2006-276478 号公報

- 92) 南敏明ほか（日本製紙），複合粒子の製造方法並びに填料内添紙の製造方法：特開 2003-49389 号公報
- 93) 明城敦ほか（王子ホールディングス），中性紙：特開 2003-020592 号公報
- 94) 岡田比斗志ほか（王子ホールディングス），複合粒子の製造方法：特開平 11-107189 号公報
- 95) 今村裕ほか（花王），アモルファスアルミノシリケート及びその製造方法：特開平 07-187654 号公報
- 96) 今村裕ほか（花王），アモルファスアルミノシリケート及びその製造方法：特開平 05-201720 号公報
- 97) 原田敦ほか（東ソー），無定形アルミノシリケートの製造方法：特開平 06-206721 号公報
- 98) 赤崎忠行ほか（東ソー）：研究・技術レポート 45 9(巻 65-62001)
- 99) 久保輝一郎：紛体：理論と応用，丸善，1968，247-248
- 100) 越智隆ほか（日本製紙），水和珪酸塩：特開 2002-274837 号公報
- 101) 山本学ほか（王子ホールディングス），低密度上質印刷用紙：特開 2008-106413 号公報
- 102) 山本学ほか（王子ホールディングス），低密度印刷用塗被紙：特開 2008-133581 号公報
- 103) 山本学ほか（王子ホールディングス），印刷用塗被紙：特開 2009-035825 号公報
- 104) 山本学ほか（王子ホールディングス），印刷用塗被紙：特開 2009-001953 号公報
- 105) 山本学ほか（王子ホールディングス），印刷用塗被紙：特開 2008-255552 号公報
- 106) 山本学ほか（王子ホールディングス），多孔性填料とその製造方法ならび多孔性填料スラリーおよび紙：特開 2007-217267 号公報
- 107) 山本学ほか（王子ホールディングス），低密度印刷用紙：特開 2008-115517 号公報
- 108) 山本学ほか（王子ホールディングス），低密度上質印刷用紙：特開 2008-106413 号公報
- 109) 山本学ほか（王子ホールディングス），多孔性填料ならびにその製造方法、多孔性填料スラリーおよび紙：特開 2007-284822 号公報
- 110) 山本学ほか（王子ホールディングス），オフセット印刷用新聞用紙およびその製造方法：特開 2007-107170 号公報

投稿論文一覧

- (1) “Development of High Quality Porous Fillers(Part I)”
JAPAN TAPPI JOURNAL VoL.67,No.2,73-79.(2013)
Yamamoto M, Wakasa H, Okada H.
- (2) “Development of High Quality Porous Fillers(Part II)”
JAPAN TAPPI JOURNAL VoL.67,No.4,91-103.(2013)
Yamamoto M, Wakasa H, Okada H.
- (3) “Development of High Quality Porous Fillers(Part III)”
JAPAN TAPPI JOURNAL VoL.67,No.7,78-87.(2013)
Yamamoto M, Wakasa H, Okada H.
- (4) “Fundamental properties of handsheets containing TEMPO-oxidized pulp in various weight ratios”
NORDIC PULP & PAPER RESEARCH JOURNAL Vo.31, 248-254.(2016)
Kobayashi Y, Gondo T, Yamamoto M, Saito T, Isogai A.
- (5) “Characterization of TEMPO-Oxidized and Refined Pulps”
JAPAN TAPPI JOURNAL (accepted in press)
Kobayashi Y, Noishiki Y, Yamamoto M, Saito T, Isogai A.

謝 辞

本論文は、私が王子ホールディングス、イノベーション推進本部員として取り組んだ2005年4月から2010年3月までの5年間の研究成果をまとめたものです。本研究を進めるにあたり、多くの方々から、ご指導、ご鞭撻、ご協力を賜りました。ここに感謝の意を表し、御礼申し上げます。

本論文の作成にあたり、多くのご指導、ご鞭撻をいただきました磯貝明教授には心より感謝申し上げます。

論文作成へのご理解をいただきました王子ホールディングス株式会社常務取締役 小関良樹様、常務グループ経営委員 横山勝様に心より感謝申し上げます。本研究を進めるにあたり、数々のご理解、ご協力をいただきました王子製紙株式会社 富岡工場、米子工場、春日井工場、苫小牧工場の皆様に感謝いたします。