(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-308095
(P2004-308095A)
(43)公開日　平成16年11月4日(2004.11.4)

(51)Int.Cl.[7]	F I	テーマコード（参考）
D21H 17/55	D21H 17/55	4L055
D21H 19/30	D21H 19/30	
// D21H 21/22	D21H 21/22	

審査請求 有　請求項の数 5　OL　（全 24 頁）

(21)出願番号　特願2003-423434(P2003-423434)
(22)出願日　平成15年12月19日(2003.12.19)
(31)優先権主張番号　特願2003-80113(P2003-80113)
(32)優先日　平成15年3月24日(2003.3.24)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

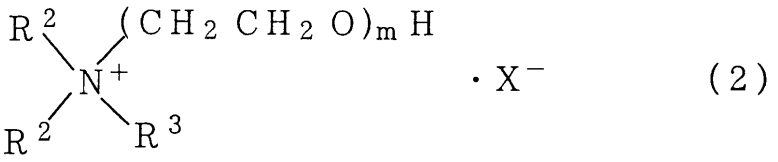
(71)出願人　000004341
日本油脂株式会社
東京都渋谷区恵比寿四丁目２０番３号
(74)代理人　100104673
弁理士　南條　博道
(72)発明者　中村　康行
兵庫県伊丹市池尻１－３２３－３
(72)発明者　玉井　哲也
兵庫県西宮市東鳴尾町１－１－１３－３０５
(72)発明者　浅倉　一厳
兵庫県西宮市東鳴尾町１－１－１３－５１０

最終頁に続く

(54)【発明の名称】紙用添加剤およびそれを用いた紙の製造方法

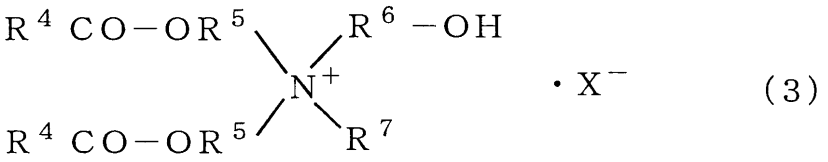
(57)【要約】
【課題】　嵩高く柔軟な紙を製造することが可能であり、抄紙工程において、パルプスラリー中で起泡性の低い紙用添加剤、およびそれを用いて嵩高く柔軟な紙を効率良く製造する方法を提供すること。
【解決手段】　ポリアルキレンポリアミンおよびカルボン酸を反応させて得られるアミド化合物またはその塩を含有する紙用添加剤であって、該ポリアルキレンポリアミンは、式（１）で示され：
$H_2N-(R^1-NH-)_n-R^1-NH_2$　　（１）
（ここで、R^1は各々独立して炭素数１～４のアルキレン基であり、ｎは１～３の整数である）、該カルボン酸の炭素数は１０～２４であり、該カルボン酸は不飽和結合および分岐鎖のうちの少なくとも一方を有するカルボン酸を少なくとも４０重量％の割合で含有し、該アミド化合物は、該ポリアルキレンポリアミン１モルに対して、該カルボン酸を１．５～２．５モルの割合で反応させることにより得られ、かつ三級アミン価／全アミン価比は０．６０～０．９９である。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリアルキレンポリアミンおよびカルボン酸を反応させて得られるアミド化合物またはその塩を含有する紙用添加剤であって、
該ポリアルキレンポリアミンが、式（１）で示され：
$H_2N-(R^1-NH-)_n-R^1-NH_2$ （１）
（ここで、R^1は各々独立して炭素数１～４のアルキレン基であり、ｎは１～３の整数である）、
該カルボン酸の炭素数が１０～２４であり、該カルボン酸が不飽和結合および分岐鎖のうちの少なくとも一方を有するカルボン酸を少なくとも４０重量％の割合で含有し、
該アミド化合物が、該ポリアルキレンポリアミン１モルに対して、該カルボン酸を１．５～２．５モルの割合で反応させることにより得られ、かつ三級アミン価／全アミン価比が０．６０～０．９９である、
紙用添加剤。
【請求項２】
さらに、式（２）で表される第４級アンモニウム塩：
【化１】



（２）

（ここで、R^2は各々独立して炭素数１０～２４の炭化水素基、R^3は炭素数１～３のアルキル基またはベンジル基であり、ｍは１～１０であり、そしてX^-は陰イオンである）および（３）で表される第４級アンモニウム塩：
【化２】



（３）

（ここで、R^4COは各々独立して炭素数１０～２４のアシル基、R^5は各々独立して炭素数２～４のアルキレン基、R^6は炭素数２～４のアルキレン基、R^7は炭素数１～３のアルキル基またはベンジル基であり、そしてX^-は陰イオンである）のうちの少なくとも一方でなるアンモニウム化合物を含有し、
該アミド化合物と該アンモニウム化合物との重量比が２５／７５～９９／１である、請求項１に記載の紙用添加剤。
【請求項３】
紙の製造において、パルプ１００重量部に対して、請求項１または２に記載の紙用添加剤を０．０３～８重量部の割合で添加する工程を包含する、紙の製造方法。
【請求項４】

前記添加する工程が、抄紙プロセスにおいて、パルプおよび水を含む混合物に該紙用添加剤を添加する工程である、請求項３に記載の製造方法。
【請求項５】
前記添加する工程が、抄紙プロセスにおいて得られたパルプシートの表面に、該紙用添加剤を付与する工程である、請求項３に記載の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、嵩高くかつ柔軟性に優れた紙を製造し得る紙用添加剤、およびそれを用いた紙の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、パルプ資源の不足およびこれに伴うパルプ価格の高騰、資源の有効利用や環境保護などの観点から、紙を製造する際の使用パルプ量を少なくし、種々の紙製品の坪量を減らす試みがなされている。これらに加え、紙製品の製造コストの低減や生産量の増大のため、さらには紙製品の運搬の際の過積載による車の横転、積荷落下などの事故防止のためにも、紙の坪量を下げ軽量化することは重要課題となっている。しかしながら、坪量を低下させた薄い紙では、印刷したインクが裏側へ抜けるなどの問題が生じる。このような理由から、少ない量のパルプを使用したときにも厚みのある嵩高な紙を得る方法が望まれている。紙を嵩高にする方法としては、特許文献１および特許文献２に、パルプに架橋剤を反応させる方法が、そして特許文献３には、合成繊維と混抄を行う方法が開示されている。しかしながら、このような架橋パルプや合成繊維などを使用しても十分に紙を嵩高にすることができず、かつ紙のリサイクルが困難となるなどの問題が生じる。
【０００３】
さらに、架橋剤などを使用しないで、特定の添加剤を用いることにより紙を嵩高にする方法が提案されている。例えば、特許文献４にはジ長鎖アルキル型四級アンモニウム塩を含有する添加剤を使用する方法；特許文献５には、ジアルキル型四級アンモニウム塩およびグリセリンと、水または炭素数４以下の脂肪族アルコールとを含有する添加剤を使用する方法；特許文献６には、ラノリンおよびラノリン誘導体を含有する添加剤を使用する方法；そして特許文献７には、ポリアミド誘導体を含有する添加剤を使用する方法が開示されている。さらに、特許文献８には、脂肪酸のポリオキシアルキレン付加物および脂肪酸エステルのポリオキシアルキレン付加物よりなる添加剤を使用する方法；特許文献９には、油脂または糖アルコール系非イオン性界面活性剤を含む添加剤を使用する方法；そして特許文献１０参照には、四級アンモニウム塩、アルキルアミン、ベタイン型両性界面活性剤、および非イオン性界面活性剤の組み合わせでなる添加剤を使用する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法を採用しても、十分な嵩高効果は得られていない。さらに、これらの添加剤は界面活性剤を含むため、抄紙の際の気泡性が高く、パルプスラリー中の泡が紙製品の穴になるなど、操業上に問題がある。このような気泡の問題に対しては１価アルコールにアルキレンオキシドを付加させたポリエーテル系消泡剤が使用されているが、消泡効果の持続性、廃水負荷の増大などの問題がある。他方、特許文献１１には、脂肪酸ポリアミドポリアミンよりなる添加剤を使用する方法が開示されている。この方法で得られた紙は嵩高性が向上するが、起泡性の問題は改善されていない。さらに、上記いずれの方法においても、抄紙工程中に、あるいは得られた紙に紙粉が発生しやすいという欠点がある。
【０００４】
また、昨今のコミック本やペーパーバックの急激な普及により紙の柔軟性が要求され、さらには最近の健康ブームも拍車をかけ、身近な衛生紙に対しても、柔軟性や肌触りの向上などが要求されている。紙の柔軟性は、原料パルプの種類、抄紙後の紙の密度、紙の含水率などの多くの因子が相互に関与して発現すると考えられている。一般に衛生紙といわれるトイレットペーパー、ティッシュペーパーなどは、その用途から適度な柔軟性が要求

されるため、これまでに多くの柔軟剤が開発されている。現在知られているものとしては、グリセリン、ポリエチレングリコール、尿素、パラフィン乳化物、第四級アンモニウム塩などが挙げられる。例えば、特許文献１２には、吸湿性を有する塩類、多価アルコールおよび糖類より得られる紙用吸湿剤；特許文献１３には、脂肪酸エステル系の薬剤としてオレイン酸ポリエチレングリコールエステルおよびフタル酸ジオレイルよりなる紙用柔軟剤；そして特許文献１４には、ポリヒドロキシ脂肪酸アミド化合物を使用した紙用柔軟剤が開示されている。しかしながら、これらの薬剤では充分な柔軟性の向上効果は得られておらず、抄紙工程における起泡性も高い。

【０００５】

以上のように、抄紙工程において起泡や紙粉の発生による操業性の低下を引き起こすことなく、嵩高くかつ柔軟性に優れた紙を製造することの可能な紙用添加剤は未だ得られていない。

【特許文献１】特開平４－１８５７９１号公報
【特許文献２】特開平４－１８５７９２号公報
【特許文献３】特開平３－２６９１９９号公報
【特許文献４】特開昭６３－１６５５９７号公報
【特許文献５】特開平４－１００９９５号公報
【特許文献６】特開昭５３－１４７８０３号公報
【特許文献７】特開昭５１－３８６００号公報
【特許文献８】特開平１１－２００２８４号公報
【特許文献９】特開平１１－２００２８３号公報
【特許文献１０】特開平１１－２６９７９９号公報
【特許文献１１】特開２００２－２７５７８６号公報
【特許文献１２】特開平５－１５６５９６号公報
【特許文献１３】特開昭６０－１３９８９７号公報
【特許文献１４】特表平９－５０６６８３号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、上記従来の課題を解決し、その目的は、嵩高く柔軟な紙を得ることが可能であり、紙の製造時において、パルプスラリーの起泡性が低く、抄紙工程中に、あるいは得られた紙が紙粉を発生することが極めて少ない紙用添加剤、およびそれを用いて嵩高く柔軟な紙を効率よく製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明者らは、上記従来の課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のカルボン酸と特定のポリアルキレンポリアミンを反応させて得られる、アミン価を制御したアミド化合物を用いると、従来に比べて嵩高く柔軟な紙を得ることが可能であり、しかも抄紙工程において、パルプ繊維が任意の割合で水中に分散したパルプスラリー中にこれを添加しても起泡が低く抑えられることを見出し、本発明を完成するに至った。

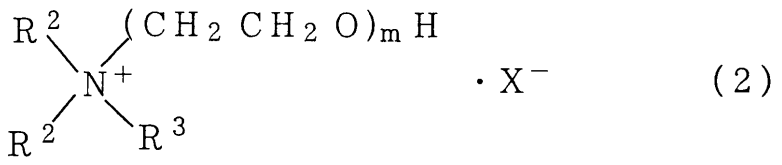
【０００８】

本発明の紙用添加剤は、ポリアルキレンポリアミンおよびカルボン酸を反応させて得られるアミド化合物またはその塩を含有し、該ポリアルキレンポリアミンが、式（１）で示され：

$$H_2N-(R^1-NH-)_n-R^1-NH_2 \qquad (1)$$

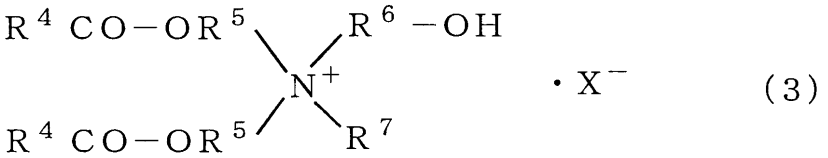
（ここで、R^1は各々独立して炭素数１～４のアルキレン基であり、ｎは１～３の整数である）、該カルボン酸の炭素数は１０～２４であり、該カルボン酸は不飽和結合および分岐鎖のうちの少なくとも一方を有するカルボン酸を少なくとも４０重量％の割合で含有し、該アミド化合物は、該ポリアルキレンポリアミン１モルに対して、該カルボン酸を１．５～２．５モルの割合で反応させることにより得られ、かつ三級アミン価／全アミン価比

は０．６０～０．９９である。
【０００９】
好適な実施態様においては、この紙用添加剤は、さらに、式（２）で表される第４級アンモニウム塩：
【００１０】
【化１】



（２）

【００１１】
（ここで、R^2は各々独立して炭素数１０～２４の炭化水素基、R^3は炭素数１～３のアルキル基またはベンジル基であり、ｍは１～１０であり、そしてX^-は陰イオンである）および（３）で表される第４級アンモニウム塩：
【００１２】
【化２】



（３）

【００１３】
（ここで、R^4 ＣＯは各々独立して炭素数１０～２４のアシル基、R^5は各々独立して炭素数２～４のアルキレン基、R^6は炭素数２～４のアルキレン基、R^7は炭素数１～３のアルキル基またはベンジル基であり、そしてX^-は陰イオンである）のうちの少なくとも一方でなるアンモニウム化合物を含有し、該アミド化合物と該アンモニウム化合物との重量比は２５／７５～９９／１である。
【００１４】
本発明の紙の製造方法は、紙の製造において、パルプ１００重量部に対して、上記紙用添加剤を０．０３～８重量部の割合で添加する工程を包含する。
【００１５】
好適な実施態様においては、上記添加する工程は、抄紙プロセスにおいて、パルプおよび水を含む混合物に該紙用添加剤を添加する工程である。
【００１６】
好適な実施態様においては、上記添加する工程は、抄紙プロセスにおいて得られたパルプシートの表面に、該紙用添加剤を付与する工程である。
【発明の効果】
【００１７】
本発明によれば、特定のアミド化合物を含み、嵩高く柔軟な紙を得ることが可能な紙用添加剤が提供される。この添加剤を用いた本発明の紙の製造方法によれば、抄紙工程にお

ける起泡の発生が抑制される。さらに添加剤が特定のアンモニウム化合物を含む場合には、嵩高くかつ柔軟であり、さらに紙粉の発生も極めて少ない紙を製造することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１８】

（Ｉ）アミド化合物

本発明の紙用添加剤の主成分であるアミド化合物は、ポリアルキレンポリアミンおよびカルボン酸を反応させて得られる。本明細書においてこの「アミド化合物」を「アミド化合物（ａ）」、あるいは単に「化合物（ａ）」という場合がある。

【００１９】

本発明に用いられるポリアルキレンポリアミンは、分子中に少なくとも３個のアミノ基を有し、下記の式（１）で示される：

$H_2N-(R^1-NH-)_n-R^1-NH_2$　　（１）

（ここで、R^1 は各々独立して炭素数１～４のアルキレン基であり、ｎは１～３の整数である）。

【００２０】

上記式（１）におけるR^1 の具体的としてはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、およびブチレン基が挙げられる。１分子中に異なるR^1 が存在していてもよく、２種以上のポリアルキレンポリアミンを用いることも可能である。好ましいR^1 はエチレン基である。アルキレン基の炭素数が４を超える場合は取り扱いが困難になる。このような化合物を用いて得られるアミド化合物を用いると、嵩高く柔軟な紙を調製することが可能となる。

【００２１】

アミド化合物の調製に用いられるカルボン酸としては、炭素数１０～２４のカルボン酸が用いられる。このカルボン酸は飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸のいずれであってもよいし、直鎖状カルボン酸、分岐鎖を有するカルボン酸のいずれであってもよい。但し、そのうちの少なくとも４０重量％は、不飽和結合および分岐鎖のうちの少なくとも一方を有するカルボン酸であることが必要である。

【００２２】

炭素数１０～２４のカルボン酸の例としては、次の化合物が挙げられる：カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、イソパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、エルカ酸、リグノセリン酸などの単独の脂肪酸；およびヤシ油脂肪酸、パーム油脂肪酸、牛脂脂肪酸、豚脂脂肪酸、大豆油脂肪酸、なたね油脂肪酸、トール油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、カカオ油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、トウモロコシ油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、綿実油脂肪酸などの天然油脂由来の混合脂肪酸、およびこれらの水素添加物など。これらは２種以上混合して用いられ得る。これらの中で炭素数１２～２２のカルボン酸が好ましく、特に炭素数１４～１８のカルボン酸が好ましい。炭素数が１０未満のカルボン酸では、得られるアミド化合物による嵩高性および柔軟性向上効果が低く、炭素数が２４を超えるカルボン酸では得られるアミド化合物の取り扱いが困難となる。

【００２３】

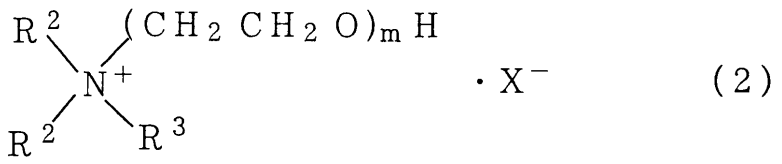
上記のうち、不飽和結合を有するカルボン酸（単独の脂肪酸）の例としては、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エルカ酸、およびパルミトレイン酸があり、分岐鎖を有するカルボン酸としては、イソパルミチン酸、およびイソステアリン酸がある。これらの脂肪酸が不純物として他の脂肪酸を含有する場合もあり、そのような脂肪酸も利用され得る。不飽和カルボン酸を４０～１００重量％含む天然の混合脂肪酸としては、大豆油脂肪酸、パーム油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、カカオ油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、トウモロコシ油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、牛脂脂肪酸、豚脂脂肪酸などが挙げられる。不飽和結合および分岐鎖のうちの少なくとも一方を有するカルボン酸または該カルボン酸の混合物のうち特に好ましいのは、大豆油脂肪酸、オレイン酸、およびエルカ酸である。

【００２４】
本発明の紙用添加剤に含有されるアミド化合物は、上記式（１）で示されるポリアルキレンポリアミンに上記カルボン酸を反応させて得られる。このカルボン酸は、ポリアルキレンポリアミン１モルに対して、１．５～２．５モル、好ましくは１．８～２．２モルの割合で使用される。この量が１．５モル未満の場合は、充分に嵩高く柔軟な紙が得られず、２．５モルを超える場合は得られるアミド化合物の取り扱いが困難になる。
【００２５】
上記式（１）で示されるポリアルキレンポリアミンにカルボン酸を反応させると、反応混合物の酸価が仕込み時の理論酸価の約１０％となるまではカルボン酸がアミノ基と反応するアミド化反応が優先的に進行し、全アミン価に対する三級アミン価の比率が０～０．４である化合物が生成する。しかし、酸価が仕込み時の理論酸価の１０％を下回ると、反応時間に対する酸価の減少が小さくなるため、通常のアミド化反応はこの段階で反応を終了させる。そしてこの段階から更に所定の条件で反応を進めると、生成したアミド化合物のアミド基とアミノ基とが脱水縮合し、三級アミンを有するアミド化合物が生成する。そのため、全アミン価に対する三級アミンの比率は０．４を超えるようになる。本発明においては、三級アミン価／全アミン価比が０．６０～０．９９であるアミド化合物（三級アミンを有するアミド化合物）が用いられる。このような化合物は、例えば、反応混合物の仕込み時の理論酸価の１０％以下になった段階の酸価を基準として、さらにその７５％以下にまで酸価が下がるまで反応を進めることによって得られる。このような反応（アミド化合物のアミド基とアミノ基とを脱水縮合させる反応）を進める方法は、特に限定されるものではないが、アミド化合物生成後に減圧反応を行う方法、あるいは更に高温での反応を行う方法などが挙げられる。得られたアミド化合物の三級アミン価／全アミン価比は、上述のように、０．６０～０．９９であり、好ましくは０．７０～０．９９である。この値が０．６０未満ではパルプスラリー中での起泡性が高くなり、また取り扱いが困難になる。
【００２６】
上記アミド化合物は、そのまま紙用添加剤として使用することができるが、無機酸あるいは有機酸で中和して塩として使用すると、取り扱いがさらに容易になる。上記無機酸としては、塩酸、硫酸、炭酸、硝酸、リン酸などが挙げられる。有機酸としては、次の化合物が挙げられる：蟻酸、酢酸、プロピオン酸、オクチル酸、酪酸、シュウ酸、マロン酸、イタコン酸、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、クエン酸、ヒドロキシ安息香酸、リンゴ酸、ヒドロキシマロン酸、乳酸、サリチル酸、ヒドロキシ吉草酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、タウリン、スルファミン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸など。これらの中では有機酸が好ましく、その中でも蟻酸、酢酸および乳酸が特に好ましい。
【００２７】
塩を形成させるために使用する酸の量は、上記反応により得られた生成物の全アミン価を測り、目的に応じて必要な量を決定する。全アミン価と当量の無機酸または有機酸を添加してアミド化合物の塩とすることが好ましい。
【００２８】
このようにして得られるアミド化合物またはその塩は取り扱いが容易であり、嵩高く柔軟な紙が製造可能である。さらに、この化合物をパルプ繊維が任意の割合で水中に分散してなるパルプスラリー中に添加しても、起泡が生じにくいという利点がある。
【００２９】
（ＩＩ）アンモニウム化合物
本発明の紙用添加剤は、さらに必要に応じて式（２）で表される第４級アンモニウム塩および式（３）で表される第４級アンモニウム塩の少なくとも一方でなるアンモニウム化合物を含有する。本明細書中において、このアンモニウム化合物を「アンモニウム化合物（ｂ）」あるいは、単に「化合物（ｂ）」という場合がある。このアンモニウム化合物（ｂ）を含有することにより、さらに柔軟性に優れる紙が製造可能であり、抄紙工程時およ

び得られた紙の紙粉の発生が効果的に抑制される。

【００３０】

【化３】

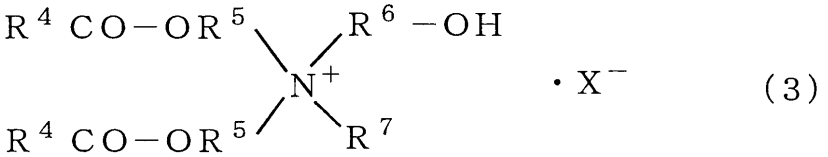


【００３１】

（ここで、R^2は各々独立して炭素数１０～２４の炭化水素基、R^3は炭素数１～３のアルキル基またはベンジル基であり、ｍは１～１０であり、そしてX^-は陰イオンである）。

【００３２】

【化４】



【００３３】

（ここで、R^4 ＣＯは各々独立して炭素数１０～２４のアシル基、R^5は各々独立して炭素数２～４のアルキレン基、R^6は炭素数２～４のアルキレン基、R^7は炭素数１～３のアルキル基またはベンジル基であり、そしてX^-は陰イオンである）。

【００３４】

上記アンモニウム化合物（ｂ）のうち、式（２）で示される第４級アンモニウム塩において、R^2の具体例としては、次の基が挙げられる：デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基などのアルキル基；およびテトラデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、ドコセニル基などのアルケニル基。R^2の炭素数は、好ましくは１２～２２であり、さらに好ましくは、存在するR^2のうちの少なくとも４０重量％が不飽和結合または分岐を有する。炭素数が１０未満の場合は、該第４級アンモニウム塩を含む添加剤を用いた場合に柔軟性の改善効果が不充分な場合があり、製造工程において紙粉の発生を抑える効果が乏しい。炭素数が２４を超える場合は取扱いが困難になる。

【００３５】

式（２）で示される第４級アンモニウム塩において、ｍは、上述のように１～１０であり、これはエチレンオキシドの付加モル数に相当する。ｍは好ましくは１～７である。ｍが０の場合には、紙粉の低減効果が得られない。ｍが１０を超える場合は、柔軟性の改善効果が得られにくい。

【００３６】

式（２）においてR^3のうち、炭素数１～３のアルキル基としては、メチル基、エチル

基、プロピル基、およびイソプロピル基が挙げられる。好ましくはメチル基またはエチル基である。X^-は陰イオンであり、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオンなどが挙げられる。好ましくは塩素イオンまたはメチル硫酸イオンである。

【００３７】

上記アンモニウム化合物（ｂ）のうち、式（３）で示される第４級アンモニウム塩において、R^4COは、具体的には炭素数１０～２４のカルボン酸由来のアシル基であり得る。このようなカルボン酸としては、次の化合物が挙げられる：カプリン酸、ラウリン酸、リンデル酸、ミリスチン酸、ミリストレイン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、アラキン酸、エイコセン酸、ベヘン酸、エルカ酸、リグノセリン酸、セラコレン酸などの単独の脂肪酸；ヤシ油脂肪酸、パーム油脂肪酸、牛脂脂肪酸、豚脂脂肪酸、大豆油脂肪酸、なたね油脂肪酸、トール油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、カカオ油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、トウモロコシ油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、綿実油脂肪酸などの天然油脂由来の混合脂肪酸、およびこれらの水素添加物など。１分子中に異なるR^4CO基が存在していてもよく、２種以上の式（３）で示される第４級アンモニウム塩を用いることも可能である。

【００３８】

R^4COの炭素数が１０未満の場合は柔軟性の改善効果が不充分な場合があり、紙粉の発生を抑える効果が乏しい。炭素数が２４を超える場合は取扱いが困難になる。

【００３９】

式（３）において、R^5およびR^6の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、およびブチレン基が挙げられる。好ましくはエチレン基である。

【００４０】

R^7のうち炭素数１～３のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などが挙げられる。好ましくはメチル基またはエチル基である。X^-の具体例としては、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオンなどが挙げられる。好ましくは塩素イオンまたはメチル硫酸イオンである。

【００４１】

これらのアンモニウム化合物（ｂ）は、いずれも公知の方法で製造することができる。

【００４２】

（ＩＩＩ）紙用添加剤およびそれを用いた紙の製造方法

本発明の紙用添加剤は、上記アミド化合物（ａ）、あるいは該アミド化合物（ａ）および上記アンモニウム化合物（ｂ）の組み合わせでなる。本発明の紙用添加剤がアンモニウム化合物（ｂ）を有する場合には、該アミド化合物（ａ）とアンモニウム化合物（ｂ）とは、２５／７５～９９／１の重量比であることが好ましい。このことにより、抄紙工程中における、および得られた紙の紙粉の発生の低減効果が得られやすい。

【００４３】

本発明の紙の製造方法は、パルプ１００重量部に対して、上記紙用添加剤を０．０３～８重量部の割合となるように添加する工程を包含する。本発明の方法においては、上記添加剤は、抄紙工程のいずれの段階においても使用され得、さらに抄紙工程により得られたパルプシートの表面に付与することも可能である。例えば、抄紙工程におけるミキシングチェスト、マシンチェスト、種箱などの工程でパルプスラリーに添加する内部添加法、あるいは、抄紙により得られたパルプシート表面に塗工するサイズプレス、ゲートロール、スプレーなどの外部添加法が採用される。特に、内部添加法が好適に採用され、パルプと水とを含む混合物（例えば、パルプスラリー）に上記紙用添加剤および必要に応じて他の添加剤（後述）を添加し、得られた混合物を用いて通常の方法により抄造を行なうことにより紙が得られる。

【００４４】

上記パルプ（原料パルプ）としては、例えば化学パルプ（針葉樹若しくは広葉樹の晒し

または未晒しクラフトパルプなど）、機械パルプ（グランドパルプ、サーモメカニカルパルプ、ケミサーモメカニカルパルプなど）、脱墨パルプ（新聞、雑誌古紙など）などが用いられる。これらは単独で、または任意の割合で混合して利用することができる。

【００４５】

上記抄紙工程において、本発明の紙用添加剤を添加する際には、該紙用添加剤の各成分（化合物（ａ）、ならびに必要に応じてアンモニウム化合物（ｂ）およびその他の添加剤）を予め水溶性の１～３価アルコールに加えて混合しておくと、該添加剤の粘度が低減し、取扱いが容易になり好ましい。水溶性の１～３価アルコールとしてはエタノール、１－プロパノール、イソプロパノール、１－ブタノール、ｔ－ブタノール、３－メトキシ－３－メチル－ブタノール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、３－メチル－１，３－ブタンジオール、グリセリンおよび分子量１５０～６００のポリエチレングリコールなどが挙げられる。これらのうち、３－メトキシ－３－メチル－ブタノール、プロピレングリコール、分子量１５０～６００のポリエチレングリコールなどが好適である。これらのアルコールは２種以上混合して用いられ得る。

【００４６】

上記添加剤の量が、０．０３重量部未満では嵩高く柔軟な紙が得られない場合があり、８重量部を超えても、使用量に見合った効果が得られず、むしろ紙のコストアップにつながり経済的に不利となる。好ましい量は０．１～４重量部の範囲である。

【００４７】

抄紙工程においては、上述のように、紙用添加剤と共に、製紙工程において一般的に使用される各種添加剤が用いられ得る。添加剤としては、紙力増強剤（ポリアクリルアミド、植物グァムなど）；サイズ剤（アルキルケテンダイマー、ロジンなど）；濾水性・歩留り向上剤（ポリエチレンイミン、カチオン化ポリマーなど）；内添助剤（硫酸バンド、塩化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ラテックスなど）があり、さらに、目的に応じてその他の添加剤（ピッチコントロール剤、スライムコントロール剤など）も用いられ得る。

【００４８】

本発明の紙の製造方法においては、一般に紙の抄造に用いられる長網抄紙機、ツインワイヤー機、ヤンキー機などのあらゆる抄紙機を使用することが可能である。

【実施例】

【００４９】

本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【００５０】

本実施例において、合成に用いた大豆油脂肪酸、オレイン酸α、エルカ酸α、混合脂肪酸Ａ、混合脂肪酸Ｂの脂肪酸組成（重量％）は、下記の通りである。

【００５１】

大豆油脂肪酸：パルミチン酸（１１．６％）、ステアリン酸（４．２％）、オレイン酸（３３．３％）、リノール酸（４２．２％）、リノレン酸（７．２％）、その他（１．５％）；

オレイン酸α：パルミチン酸（２．０％）、ステアリン酸（１．５％）、パルミトレイン酸（２．０％）、オレイン酸（９１．０％）、リノール酸（２．０％）、その他（１．５％）；

エルカ酸α：ステアリン酸（０．４％）、リノール酸（０．４％）、リノレン酸（２．７％）、アラキン酸（０．４％）、ベヘン酸（１．０％）、エルカ酸（９０．４％）、リグノセリン酸（２．０％）、その他（２．７％）；

混合脂肪酸Ａ：ラウリン酸（１０．３％）、ミリスチン酸（７．５％）、パルミチン酸（１０．２％）、ステアリン酸（３．０％）、オレイン酸（２６．４％）、リノール酸（３４．２％）、リノレン酸（５．８％）、その他（２．６％）；

混合脂肪酸Ｂ：パルミチン酸（９．８％）、ステアリン酸（３９．８％）、オレイン酸（４５．６％）、リノール酸（３．２％）、その他（１．６％）。

【００５２】

（ｉ）化合物（ａ）を含む分散液の調製

実施例１．１

攪拌機、冷却管、温度計および窒素導入管を備えた５００ｍＬ容量の４つ口フラスコに、大豆油脂肪酸２８３．０ｇ（１モル）を仕込み（第１段階）、窒素雰囲気下、９０℃まで攪拌しながら昇温し、ジエチレントリアミン５１．５ｇ（０．５モル）を仕込み、水を系外へ除去しながら１８０℃で２時間反応を行った（第２段階）。さらに、１８０℃、１０ｔｏｒｒの減圧条件下、５時間の脱水反応を行い、ポリアミンポリアミド化合物を得た（第３段階）。

【００５３】

上記反応において、第２段階および第３段階のそれぞれの酸価を測定した。第２段階における反応生成物の酸価は６．６、全アミン価は９２．１、３級アミン価は２９．６（全アミン価に対する３級アミン価の比率０．３２）であり、留出水の量は１７．８ｇ（理論留出水量は用いた脂肪酸と等モルの１８．０ｇ）であった。第３段階におけるポリアミンポリアミド化合物（ａ－１）の酸価は３．２、全アミン価は９１．１、３級アミン価は８２．１（全アミン価に対する３級アミン価の比率０．９０）であった。このとき留出水の量は２５．１ｇであった。

【００５４】

次に１Ｌ容量のビーカーに、得られた化合物（ａ－１）を６０ｇ、該化合物（ａ－１）の全アミン価に対応するモル量の酢酸５．９ｇおよびイオン交換水５３４．１ｇを仕込み、攪拌して分散させ、表１に示す紙用添加剤分散液Ａ（濃度１０重量％）６００ｇを得た。

【００５５】

表１に、合成に使用したポリアルキレンポリアミンおよびカルボン酸の種類およびモル比、ならびに第１段階、第２段階、および第３段階の酸価を示す（第１段階の酸価は、仕込み原料から算出した理論値である）。さらに、得られた化合物（ａ）の全アミン価、３級アミン価、および３級アミン価／全アミン価比、そして、該化合物（ａ）の塩の種類を表１に示す。後述の実施例１．２～１．１２、および比較例１．１～１．１０についても同様に表１に示す。

【００５６】

実施例１．２

酢酸を加えず、イオン交換水の量を５４０ｇとしたこと以外は、実施例１．１と同様に操作し、紙用添加剤分散液Ｂを得た。

【００５７】

実施例１．３～１．９

表１に示す化合物を表１で示す割合で用いて実施例１．１と同様に操作し、紙用添加剤分散液Ｃ～Ｉを得た。実施例１．５においては、酢酸の代わりに蟻酸を用いた。

【００５８】

実施例１．１０～１．１２

表１に示す化合物を表１で示す割合で用いて実施例１．１と同様に合成を行い、添加剤分散液Ｊ～Ｌを得た。但し、これらの実施例では減圧による脱水反応を１時間とした。

【００５９】

比較例１．１～１．３

表１に示す化合物を表１で示す割合で用いて実施例１．１と同様に操作し、紙用添加剤分散液Ｍ～Ｏを得た。

【００６０】

比較例１．４

表１に示す化合物を表１で示す割合で用い、さらに酢酸を加えず、イオン交換水の量を

５４０ｇとしたこと以外は実施例１．１と同様に操作し、紙用添加剤分散液Ｐを得た。

【００６１】

比較例１．５

表１に示す化合物を表１で示す割合で用いて実施例１．１と同様に操作し、紙用添加剤分散液Ｑを得た。

【００６２】

比較例１．６

表１に示す化合物を表１で示す割合で用いて実施例１．１と同様に合成を行い、添加剤分散液Ｒを得た。但し、本実施例では減圧による脱水反応を１時間とした。

【００６３】

比較例１．７～１．１０

表１に示す化合物を表１で示す割合で用いて実施例１．１と同様に合成を行い、添加剤分散液Ｔ～Ｖを得た。但し、これらの実施例では減圧による脱水反応を行わなかった。

【００６４】

【表１】

		ポリアルキレンポリアミン	カルボン酸	モル比[i]	化合物(a)	塩	酸価			全アミン価	3級アミン価	3級アミン価/全アミン価	分散液
							第1段階	第2段階	第3段階				
実施例	1.1	ジエチレントリアミン	大豆油脂肪酸	2.0	a-1	酢酸	167.7	6.6	3.2	91.1	82.1	0.90	A
	1.2	ジエチレントリアミン	大豆油脂肪酸	2.0	a-1	—	167.7	6.6	3.2	91.1	82.1	0.90	B
	1.3	ジエチレントリアミン	大豆油脂肪酸	1.7	a-2	酢酸	163.2	3.8	1.8	127.6	78.1	0.61	C
	1.4	ジエチレントリアミン	大豆油脂肪酸	2.4	a-3	酢酸	172.1	12.3	6.8	52.6	46.4	0.88	D
	1.5	トリエチレンテトラミン	オレイン酸α	2.0	a-4	蟻酸	159.9	6.0	3.6	149.7	94.3	0.63	E
	1.6	テトラエチレンペンタミン	エルカ酸α	2.0	a-5	酢酸	128.7	5.3	2.7	213.3	140.8	0.66	F
	1.7	ジエチレントリアミン	イソステアリン酸	2.0	a-6	酢酸	173.0	6.5	3.2	93.6	87.0	0.93	G
	1.8	ジエチレントリアミン	リシノール酸	2.0	a-7	酢酸	156.7	5.9	3.5	90.9	82.7	0.91	H
	1.9	ジエチレントリアミン	大豆油脂肪酸/ステアリン酸(5/5)[ii]	2.0	a-8	酢酸	169.9	6.9	3.1	83.2	79.1	0.95	I
	1.10	ジエチレントリアミン	大豆油脂肪酸	2.0	a-9	酢酸	167.7	6.6	4.5	93.2	59.6	0.64	J
	1.11	ジエチレントリアミン	イソステアリン酸	2.0	a-10	酢酸	173.0	6.5	4.3	94.1	61.2	0.65	K
	1.12	ジエチレントリアミン	リシノール酸	2.0	a-11	酢酸	156.7	5.9	4.3	92.3	59.1	0.64	L
比較例	1.1	ジエチレントリアミン	オクチル酸	2.0	a-12	酢酸	301.7	23.6	18.8	179.7	152.7	0.85	M
	1.2	ジエチレントリアミン	ステアリン酸	2.0	a-13	酢酸	172.2	6.8	3.5	88.5	78.6	0.89	N
	1.3	ジエチレントリアミン	大豆油脂肪酸/ステアリン酸(3/7)[iii]	2.0	a-14	酢酸	169.0	6.7	3.7	89.5	75.7	0.85	O
	1.4	エチレンジアミン	大豆油脂肪酸	2.0	a-15	—	179.2	6.5	3.4	8.6	5.4	0.63	P
	1.5	ジエチレントリアミン	大豆油脂肪酸	1.3	a-16	酢酸	154.8	2.1	1.2	147.8	77.4	0.52	Q
	1.6	ジエチレントリアミン	ステアリン酸	2.0	a-17	酢酸	172.2	6.8	4.6	90.9	59.1	0.65	R
	1.7	ジエチレントリアミン	大豆油脂肪酸	2.0	a-18	酢酸	167.7	6.4	-	94.5	40.2	0.43	S
	1.8	ジエチレントリアミン	イソステアリン酸	2.0	a-19	酢酸	173.0	6.5	-	95.9	33.6	0.35	T
	1.9	ジエチレントリアミン	リシノール酸	2.0	a-20	酢酸	156.7	5.9	-	93.1	38.2	0.41	U
	1.10	ジエチレントリアミン	ステアリン酸	2.0	a-21	酢酸	172.2	6.8	-	92.1	38.0	0.41	V

i)カルボン酸の式(1)で示されるポリアルキレンポリアミンに対するモル比

ii), iii)カルボン酸の重量比

10 20 30 40 50

【００６５】
（ｉｉ）アンモニウム化合物（ｂ）の調製
後述の実施例で用いられるアンモニウム化合物（ｂ）のうち、式（３）で示される第４級アンモニウム塩（アンモニウム化合物（ｂ－２）～（ｂ－７））の合成例を以下に示す。
【００６６】
合成例１．１
攪拌機、冷却管、温度計および窒素導入管を備えた４つ口フラスコに、オレイン酸メチル２９８．５ｇ（１．０モル）およびトリエタノールアミン７４．５ｇ（０．５モル）を仕込み、窒素雰囲気下、１８０℃まで昇温し、メタノールを系外へ除去しながら１８０℃で１５時間反応を行い、水酸基価８４．１、全アミン価８０．３のエステル化合物を得た。このエステル化合物３１４．４ｇ（０．４５モル）とエタノール３３０．０ｇとを、攪拌機および温度計を備えた耐圧反応装置に仕込み、６０℃にて気相部を窒素置換した後に、撹拌しながら９０℃でメチルクロリド４８．１ｇ（０．９５モル）を添加し、４時間攪拌を行った。次いで、減圧下でメチルクロリドを除去し、全アミン価が０．１未満である第４級アンモニウム塩（アンモニウム化合物（ｂ－２））を得た。この化合物の式（３）に対応する各基の名称を表２に示す。
【００６７】
合成例１．２
オレイン酸メチルの代わりにイソステアリン酸メチルを用い、合成例１．１と同様の操作を行い、表２に示す第４級アンモニウム塩（ｂ－３）を得た。
【００６８】
合成例１．３
攪拌機、冷却管、温度計および窒素導入管を備えた４つ口フラスコに、エルカ酸α３４０．０ｇ（１．０モル）およびトリエタノールアミン７４．５ｇ（０．５モル）を仕込み、窒素雰囲気下、１８０℃まで昇温し、水を系外へ除去しながら１８０℃で１５時間反応を行い、水酸基価７１．５、全アミン価６９．４のエステル化合物を得た。このエステル化合物３２３．３ｇ（０．４モル）とエタノール３７０．０ｇを攪拌機および温度計を備えた反応容器に仕込み、６０℃にて気相部を窒素置換した後に、撹拌しながら７０℃でジメチル硫酸５０．１ｇ（０．４モル）を添加し、２時間反応させた。その結果、全アミン価が０．１未満である第４級アンモニウム塩（アンモニウム化合物（ｂ－４））を得た。
【００６９】
合成例１．４～１．５
エルカ酸αの代わりに、混合脂肪酸Ａまたは混合脂肪酸Ｂを用い、合成例１．４と同様の操作を行い、表２に示す第４級アンモニウム塩（アンモニウム化合物（ｂ－５）～（ｂ－６）を得た。
【００７０】
比較合成例１．１
エルカ酸αの代わりに、オクチル酸を用い、合成例１．４と同様の操作を行い、表２に示す第４級アンモニウム塩（アンモニウム化合物（ｂ－７）を得た。
【００７１】

【表２】

	アンモニウム化合物	R^2	R^3	R^4CO-	R^5	R^6	m	R^7	X^-
カチオン20L-205	b-1	オクタデセニル基	メチル基	—	—	—	5	—	塩素イオン
合成例1.1	b-2	—	—	オレイン酸α由来アシル基	エチレン基	エチレン基	—	メチル基	塩素イオン
合成例1.2	b-3	—	—	イソステアリン酸由来アシル基	エチレン基	エチレン基	—	メチル基	塩素イオン
合成例1.3	b-4	—	—	エルカ酸α由来アシル基	エチレン基	エチレン基	—	メチル基	メチル硫酸イオン
合成例1.4	b-5	—	—	混合脂肪酸A由来アシル基	エチレン基	エチレン基	—	メチル基	メチル硫酸イオン
合成例1.5	b-6	—	—	混合脂肪酸B由来アシル基	エチレン基	エチレン基	—	メチル基	メチル硫酸イオン
比較合成例1.1	b-7	—	—	オクチル酸由来アシル基	エチレン基	エチレン基	—	メチル基	メチル硫酸イオン

【００７２】

（ｉｉｉ）紙用添加剤の調製

実施例２．１

撹拌機、冷却管、および温度計を備えた４つ口フラスコに、化合物（ａ）として、化合物（ａ－１）２４４．４ｇ、酢酸２３．８ｇ、アンモニウム化合物（ｂ）として、アンモ

ニウム化合物（ｂ－１）（日本油脂（株）製カチオン２ＯＬ－２０５；式（２）で示される第４級アンモニウム塩；式（２）の各基に該当する基の名称を表２に示す）８．４ｇ、プロピレングリコール６０ｇ、および３－メトキシ－３－メチル－ブタノール６０ｇを仕込み、５０℃で３０分間撹拌して紙用添加剤Ｘ－１を得た。化合物（ａ）およびアンモニウム化合物（ｂ）の種類および重量比を表３に示す。後述の実施例２．２～２．１０および比較例２．１～２．４についても併せて表３に示す。

【００７３】

実施例２．２

撹拌機、冷却管、および温度計を備えた４つ口フラスコに、化合物（ａ）として、化合物（ａ－１）を３１４．６ｇ、酢酸２１．９ｇ、アンモニウム化合物（ｂ）として、アンモニウム化合物（ｂ－２）３０．４ｇおよびポリエチレングリコール（平均分子量２００）２０ｇを仕込み、５０℃で３０分間撹拌して紙用添加剤Ｘ－２を得た。

【００７４】

実施例２．３～２．１０

表３に示す化合物（ａ）およびアンモニウム化合物（ｂ）を、表３に示す割合で用い、実施例２．２に順じて操作を行ない、紙用添加剤Ｘ－３～Ｘ－１０を得た。実施例２．７においては、アンモニウム化合物（ｂ）を用いなかった。

【００７５】

比較例２．１

表３に示すアンモニウム化合物（ｂ）のみを用い、実施例２．２に順じて操作を行ない、紙用添加剤Ｘ－１１を得た。

【００７６】

比較例２．２～２．４

表３に示す化合物（ａ）およびアンモニウム化合物（ｂ）を、表３に示す割合で用い、実施例２．２に順じて操作を行ない、紙用添加剤Ｘ－１２～Ｘ－１４を得た。

【００７７】

【表３】

	紙用添加剤	化合物(a)	アンモニウム化合物(b)	(a)／(b)
実施例2.1	Ｘ－１	a-1	b-1	97/3
実施例2.2	Ｘ－２	a-1	b-6	92/8
実施例2.3	Ｘ－３	a-7	b-3	50/50
実施例2.4	Ｘ－４	a-6	b-4	75/25
実施例2.5	Ｘ－５	a-8	b-5	88/12
実施例2.6	Ｘ－６	a-9	b-2	30/70
実施例2.7	Ｘ－７	a-1	－	100/0
実施例2.8	Ｘ－８	a-1	b-7	50/50
実施例2.9	Ｘ－９	a-6	ジ牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロリド	30/70
実施例2.10	Ｘ－１０	a-9	N,N-ジポリオキシエチレン(5モル)-ステアリル-メチルアンモニウムクロリド	90/10
比較例2.1	Ｘ－１１	－	b-1	0/100
比較例2.2	Ｘ－１２	a-12	b-2	82/18
比較例2.3	Ｘ－１３	a-16	b-3	88/12
比較例2.4	Ｘ－１４	a-17	b-4	78/22

【００７８】

（ｉｖ）紙用添加剤の評価

実施例３．１

（１）紙の調製および嵩高さの評価

水道水１ＬとＬＢＫＰ（広葉樹晒パルプ）５０．０ｇとを２Ｌ容量の離解機（熊谷理研（株）製パルパー）中に仕込み、１５分間離解を行い、ＬＢＫＰパルプスラリーを得た。これのスラリーの一部をとり、３００ｍＬ容量のビーカーに入れ、水道水で希釈し、１．５重量％のＬＢＫＰパルプスラリー８０ｇを得た。このパルプスラリー８０ｇに対して、表１に示す添加剤分散液Ａを０．１２ｇ（パルプ１００重量部に対して添加剤１．０重量部）を添加し、３００ｍＬ容量のビーカー中、径４．５ｃｍのタービン羽根により、２５０ｒｐｍ×２分間攪拌した。その後、シートマシン（安田精機(株)製ＴＡＰＰＩスタンダードシートマシン）により坪量約６０ｇ／ｍ^{2}となるように抄紙し、プレス機（安田精機(株)製ドライヤー）により１０５℃で８０秒間乾燥し、試験紙を得た。

【００７９】

この試験紙の坪量と厚さとを測定し、密度を算出した。坪量はＪＩＳ　Ｐ　８１２４に従って求め、厚さは得られた試験紙を４枚重ね合わせ、ＪＩＳ式紙厚測定機（シチズン時計(株)製　ＭＥＩ－１０）により異なる１０箇所の厚さを測定し、その平均値により求めた。後述の比較例３．１１（添加剤分散液を使用しない）で得られた試験紙の密度を１０

０％（ブランク値）としたときの％を算出し、次のように評価した。

【００８０】

密度がブランク値の９５．０％未満：嵩高さが充分であり、添加剤の効果が認められる；表において○で示す

密度がブランク値の９５．０％以上：嵩高さが不充分であり、添加剤の効果が認められない；表において×で示す。

【００８１】

上記結果を表４に示す。

【００８２】

（２）紙の調製および柔軟性の評価

添加剤分散液を添加しなかったこと以外は上記（１）項と同様の方法で紙の調製を行ない、坪量２０ｇ／ｍ^{2}の紙を得た。この紙の表面に、該紙のパルプ１００重量部に対して、乾燥重量が１．０重量部に相当する量の添加剤分散液Ａをハンドスプレーにて均一に噴霧した。これを１０５℃にて１２０秒間でドラムドライヤー乾燥し、試験紙を得た。この試験紙を５枚一組とし、充分に石鹸洗浄した両手で触ることによって、柔軟性の官能評価を行った。その結果を表４に示す。評価は次の５段階で行い、評価者１０人の平均値を評価値とした。

【００８３】

評価	柔軟性
1	硬い
2	柔軟剤を使用しない場合と同程度
3	やや柔らかい
4	柔らかい
5	非常に柔らかい

【００８４】

（３）紙の白色度の評価

上記（１）項と同様の方法で調製した坪量６０ｇ／ｍ^{2}の試験紙を測色色差計（日本電色工業（株）製ＺＥ－２０００）にかけて白色度（ＷＢ）を測定した。白色度の評価は下記の基準で行った。

【００８５】

白色度８１．０以上：白色度が充分である；表４において○で示す

白色度８１．０未満：白色度が不充分である；表４において×で示す

その結果を表４に示す。

【００８６】

（４）剥離性の評価

ろ紙（アドバンテック東洋（株）製５Ａ）およびアルミホイルを１０ｃｍ×９ｃｍ角に切り、ろ紙の１０ｃｍ×６ｃｍの部分に市販の液状のり（不易糊工業(株)製オーグルーＧＦ５）と添加剤分散液Ａとが９／１の重量比となるように混合し、得られた混合物約１ｇを均一に塗りつけ、アルミホイルを裏側を接着面として貼り付けた。これをクロームメッキ銅版製プレート（円形、直径１６cm）で挟み込み、０．３５ＭＰａで５分間プレスした後、１０５℃で１時間乾燥させた。これを引張試験機（(株)今田製作所製　引張圧縮試験機ＳＶ－２０１－０－ＳＨ）で接着面に対して１８０°の方向に引張り、紙を引き離すときの力を剥離強度を測定した。剥離性の評価は下記の基準で行った。

【００８７】

剥離強度２．０Ｎ未満：剥離強度は低く、剥離性の効果が良好である；表中において○で示す

剥離強度２．０以上：剥離強度は強く、剥離性の効果は不充分である；表中において×で示す。

その結果を表４に示す。

【００８８】

（５）起泡性の評価
起泡性試験：フローテーターを用いた試験
ＬＢＫＰ　１０．５ｇを水道水２０８９．５ｇに加えて離解させ、０．５重量％パルプスラリー２１００ｇを調製し、浴中で２５℃に保温した。これに１０％炭酸カルシウムを、パルプ１００重量部に対して５０重量部、および紙用添加剤分散液Ａをパルプ１００重量部に対して１．０重量部となるように添加して均一になるまで攪拌した。これを泡掻き取り用の邪魔板をはずした京大式フローテーター（(有)太田機械製作所製　浮選試験機）中で５分間攪拌し、このときに発生する泡の高さを測定した。その結果を表４に示す。泡の高さが７０ｍｍ以下の場合を起泡性が低い（表４において○で示す）、７０ｍｍを超える場合を起泡性が高い（表４において×で示す）と判定した。

【００８９】
実施例３．２
嵩高さ、柔軟性、白色度、および起泡性の各評価について、添加剤分散液Ａの添加量を、パルプ１００重量部に対して添加剤０．５重量部となるように変更したこと以外は実施例３．１と同様に行った。剥離性については実施例３．１と同一条件で試験を行った。その結果を表４に示す。

【００９０】
実施例３．３
嵩高さ、柔軟性、白色度、および起泡性の各評価について、添加剤分散液Ａの添加量を、パルプ１００重量部に対して添加剤５．０重量部となるように変更したこと以外は実施例３．１と同様に行った。剥離性については実施例３．１と同一条件で試験を行った。その結果を表４に示す。

【００９１】
実施例３．４～３．１４
添加剤分散液を表１の分散液Ｂ～Ｌとしたこと以外は実施例３．１と同様に行った。その結果を表４に示す。

【００９２】
比較例３．１～３．１０
添加剤分散液を表１の分散液Ｍ～Ｖとしたこと以外は実施例３．１と同様に行った。その結果を表４に示す。

【００９３】
比較例３．１１
添加剤分散液を添加しなかったこと以外は実施例３．１と同様に行った。その結果を表４に示す。

【００９４】

【表４】

		分散液	添加剤（重量部）i)	嵩高さ			柔軟性	白色度		剥離性		起泡性試験	
				紙の密度（g/cm^3）	紙の密度の対ブランク値（%）	評価		白色度	評価	剥離強度（N）	評価	泡高さ（mm）	評価
実施例	3.1	A	1.0	0.374	85.7	○	5	82.3	○	0.3	○	15	○
	3.2	A	0.5	0.400	91.7	○	4	81.6	○	0.3	○	10	○
	3.3	A	5.0	0.371	85.2	○	5	83.1	○	0.3	○	45	○
	3.4	B	1.0	0.391	89.7	○	5	81.6	○	0.4	○	10	○
	3.5	C	1.0	0.402	92.2	○	4	81.6	○	0.3	○	50	○
	3.6	D	1.0	0.379	87.0	○	5	81.6	○	0.3	○	40	○
	3.7	E	1.0	0.375	86.1	○	4	82.0	○	0.3	○	10	○
	3.8	F	1.0	0.385	88.4	○	5	82.0	○	0.5	○	25	○
	3.9	G	1.0	0.372	85.4	○	5	82.9	○	0.3	○	5	○
	3.10	H	1.0	0.378	86.7	○	5	82.6	○	0.2	○	5	○
	3.11	I	1.0	0.379	87.0	○	4	82.2	○	0.5	○	40	○
	3.12	J	1.0	0.377	86.5	○	5	82.0	○	0.3	○	60	○
	3.13	K	1.0	0.383	87.9	○	5	81.8	○	0.3	○	50	○
	3.14	L	1.0	0.387	88.8	○	5	81.9	○	0.2	○	55	○
比較例	3.1	M	1.0	0.425	97.4	×	2	79.3	×	4.5	×	45	○
	3.2	N	1.0	0.386	91.5	○	3	79.9	×	3.3	×	150	×
	3.3	O	1.0	0.396	90.8	○	3	79.9	×	3.6	×	80	×
	3.4	P	1.0	0.416	95.3	×	3	79.4	×	4.3	×	55	○
	3.5	Q	1.0	0.424	97.2	×	3	79.6	×	3.8	×	95	×
	3.6	R	1.0	0.384	90.8	○	3	79.5	×	3.0	×	140	×
	3.7	S	1.0	0.386	88.6	○	5	79.8	×	2.5	×	90	×
	3.8	T	1.0	0.392	89.9	○	5	76.7	×	2.6	×	95	×
	3.9	U	1.0	0.383	87.8	○	5	79.7	×	2.6	×	75	×
	3.10	V	1.0	0.404	92.6	○	3	79.2	×	2.8	×	155	×
	3.11	–	–	0.436	100	×	2	79.4	×	5.1	×	0	○

i) パルプ100重量部に対する重量

【００９５】
表４の実施例３．１～３．１４の結果を参照すると、本発明の紙用添加剤を含有する分散液を用いた場合には、抄紙工程における起泡が少なく、嵩高く柔軟な紙が得られることがわかる。得られる紙の白色度および剥離性も良好である。
【００９６】
これに対して、比較例３．１で用いられた添加剤のアミド化合物を構成する原料カルボン酸は、アルキル鎖長が短いために、得られる紙の嵩高さおよび柔軟性は充分ではない。比較例３．２、３．３および３．６では、上記原料カルボン酸中の不飽和または分岐のカルボン酸の含有率が低いために、得られる紙の柔軟性が充分ではなく、かつ起泡性が高い。比較例３．４では、アミド化合物を構成するポリアルキレンポリアミンとしてエチレンジアミンを使用しているため、得られる紙の嵩高さおよび柔軟性が充分ではない。比較例３．５では、アミド化合物を構成するカルボン酸の、式（１）で示されるポリアルキレンポリアミンに対するモル比が小さいために得られる紙の嵩高さおよび柔軟性が不充分である。比較例３．７～３．９は、アミド化合物の全アミン価に対する３級アミン価の比率が小さいために起泡性が高い。比較例３．１０では、原料カルボン酸中の不飽和または分岐のカルボン酸の含有率が低く、かつ全アミン価に対する３級アミン価の比率が小さいために、得られる紙の柔軟性が充分ではなく、かつ起泡性が高い。さらに、比較例３．１～３．１０はいずれも白色度および剥離性が不良であった。
【００９７】
実施例４．１
紙用添加剤として、実施例２．１で得られた紙用添加剤Ｘ－１を用い、実施例３．１に準じて、（１）項の紙の調製および嵩高さの評価、（２）項の紙の調製および柔軟性の評価、および（５）項の起泡性試験を行った。さらに、次の（６）項に示す紙粉発生についての評価も併せて行った。
【００９８】
（６）紙粉発生の評価
実施例３．１の（１）項の方法に準じて調製した坪量６０ｇ／ｍ^{2}の試験紙の表面に黒色粘着テープを貼り付けた後に、これをはがし、画像解析装置（オリンパス（株）製ＳＰ５００Ｆ）にて黒色粘着テープに付着したパルプ繊維の面積率を測定した。紙粉発生の評価は、下記の基準で行った。
【００９９】
付着パルプの面積率が１０％未満：紙粉の発生が少ない；表中に○で示す
付着パルプの面積率が１０％以上：紙粉の発生が多い；表中に×で示す
これらの結果を併せて表５に示す。後述の実施例４．２～４．１０および比較例４．１～４．５に結果も併せて表５に示す。
【０１００】
実施例４．２～４．１０
紙用添加剤として、実施例２．２～２．１０で得られた紙用添加剤Ｘ－２～Ｘ１０を用いたこと以外は実施例４．１と同様である。
【０１０１】
比較例４．１
紙用添加剤を全く使用しなかったこと以外は、実施例４．１と同様である。
【０１０２】
比較例４．２～４．５
紙用添加剤として、比較例２．１～２．４で得られた紙用添加剤Ｘ－１１～Ｘ１４を用いたこと以外は実施例４．１と同様である。
【０１０３】

【表５】

		紙用添加剤	添加剤量[i]	嵩高さ			柔軟性	紙粉発生		起泡性試験	
				紙の密度 (g/cm^3)	紙の密度の対ブランク値	評価		面積率	評価	泡高さ (mm)	評価
実施例	4.1	X－1	1.0	0.399	91.6%	○	4	7.8%	○	33	○
	4.2	X－2	0.5	0.402	92.2%	○	5	7.5%	○	14	○
	4.3	X－3	0.8	0.403	92.4%	○	5	7.3%	○	7	○
	4.4	X－4	0.6	0.400	91.8%	○	5	7.2%	○	35	○
	4.5	X－5	0.3	0.411	94.2%	○	4	6.9%	○	26	○
	4.6	X－6	2.2	0.409	93.7%	○	5	8.4%	○	40	○
	4.7	X－7	0.3	0.411	94.2%	○	4	11.1%	×	45	○
	4.8	X－8	1.2	0.403	92.5%	○	4	10.8%	×	38	○
	4.9	X－9	0.5	0.409	93.8%	○	4	12.8%	×	12	○
	4.10	X－10	0.8	0.402	92.3%	○	4	15.1%	×	42	○
比較例	4.1	－	－	0.436	100.0%	×	2	10.3%	×	5	○
	4.2	X－11	0.8	0.429	98.5%	×	3	14.6%	×	122	×
	4.3	X－12	1.0	0.432	99.1%	×	2	12.1%	×	60	○
	4.4	X－13	0.6	0.426	97.8%	×	2	17.1%	×	155	×
	4.5	X－14	0.7	0.412	94.4%	○	2	25.2%	×	143	×

i) パルプ100重量部に対する添加剤（化合物（A）およびアンモニウム化合物（B）の合計）の重量

【０１０４】

表５から明らかなように、実施例４．１～４．６の本発明の紙用添加剤を用いると、抄

紙工程における起泡が少なく、嵩高く柔軟な紙が得られ、さらに紙粉の発生が極めて少ないことがわかる。実施例４．７～４．１０においては、得られる紙の紙粉の発生が比較的多いが、嵩高さおよび柔軟性は充分である。

【０１０５】

これに対して比較例４．１では紙用添加剤を添加していないため、嵩高く柔軟な紙が得られず、紙粉の発生も多い。比較例４．２では化合物（ａ）を用いていないために、嵩高く柔軟な紙が得られず、紙粉の発生および泡立ちも多い。比較例４．３では化合物（ａ）の原料脂肪酸の炭素数が本発明の範囲より小さいために、嵩高く柔軟な紙が得られず、紙粉の発生も多い。比較例４．４では化合物（ａ）における原料脂肪酸と式（１）で示されるポリアルキレンポリアミンのモル比が本発明の範囲を外れるために、嵩高く柔軟な紙が得られず、紙粉の発生および泡立ちも多い。比較例４．５では化合物（ａ）の原料脂肪酸中の不飽和結合または分岐の割合が本発明の範囲を外れるために、柔軟効果および風合いの向上が不十分であり、紙粉の発生および泡立ちも多い。

【産業上の利用可能性】

【０１０６】

本発明によれば嵩高く柔軟な紙を得ることが可能な紙用添加剤が提供される。この添加剤を用いると、抄紙工程における起泡の発生が抑制され、嵩高くかつ柔軟な紙を得ることができ、得られる紙は、紙粉の発生も極めて少ない。このような紙は、衛生紙、製本用紙、新聞用紙、印刷・情報用紙、ダンボール原紙、板紙など各種分野の紙に広く利用され得る。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4L055 AG34 AG35 AG70 AG77 AG84 AH50 BD10 BE08 EA29 EA30
EA32 FA08 FA11 FA16 FA22 GA05 GA06 GA08 GA16 GA17
GA18 GA29