

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4854341号  
(P4854341)

(45) 発行日 平成24年1月18日(2012.1.18)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int.Cl.		F I	
D 2 1 H 17/67	(2006.01)	D 2 1 H 17/67	
D 2 1 H 17/24	(2006.01)	D 2 1 H 17/24	
D 2 1 H 17/36	(2006.01)	D 2 1 H 17/36	
D 2 1 H 19/36	(2006.01)	D 2 1 H 19/36	Z

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-64981 (P2006-64981)	(73) 特許権者	000183484
(22) 出願日	平成18年3月10日 (2006.3.10)		日本製紙株式会社
(65) 公開番号	特開2007-239150 (P2007-239150A)		東京都北区王子1丁目4番1号
(43) 公開日	平成19年9月20日 (2007.9.20)	(73) 特許権者	000233860
審査請求日	平成21年1月16日 (2009.1.16)		ハリマ化成株式会社
			兵庫県加古川市野口町水足671番地の4
		(74) 代理人	100122954
			弁理士 長谷部 善太郎
		(74) 代理人	100150681
			弁理士 佐藤 莊助
		(74) 代理人	100162396
			弁理士 山田 泰之
		(74) 代理人	100105061
			弁理士 児玉 喜博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷用塗工紙

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

原紙に顔料及び接着剤を含有する塗工層を設けてなる印刷用塗工紙において、(A)アニオン性多糖類と、(B)カチオン性及び/又は両性アクリルアミド系共重合体とからなる複合化アクリルアミド系共重合体を用いて填料を処理して得られた、レーザー回折法による平均粒子径が10~80µmの予備凝集填料を、紙中灰分として3~40固形分重量%含有する原紙であり、上記成分(A)と成分(B)の重量比率が、 $A/B = 2/98 \sim 45/55$ であることを特徴とする印刷用塗工紙。

【請求項2】

成分(A)と成分(B)からなる複合化アクリルアミド系共重合体の添加量が、填料に対して0.1~3.0固形分重量%であることを特徴とする請求項1に記載の印刷用塗工紙。

10

【請求項3】

填料が、炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項1又は2に記載の印刷用塗工紙。

【請求項4】

塗工紙の密度が、 $0.4 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の印刷用塗工紙。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

## 【0001】

本発明は、オフセット印刷機での印刷において紙粉やプリスター（層間剥離）のトラブルがなく印刷走行性に優れ、さらに印面品質に優れる印刷用塗工紙に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

オフセット印刷機で使用される塗工印刷用紙は、オフセット印刷機での使用に耐え得ることが最重要品質であり、プリスターや紙粉のトラブルに関係する層間強度や表面強度に対する要求は極めて厳しい。そのうえ、近年の高填料化、古紙パルプ高配合化により、紙の強度は低下する傾向にある。

印刷用塗工紙の印面を向上させるためには、紙中灰分を上昇させることが有効である。紙中灰分の上昇は、原紙の平滑性を向上させることによる塗工層の均一性を生みだすが、塗工印刷用紙では、原紙の紙中灰分を上昇させると、高灰分化によってオフセット印刷機内でブランケットに堆積する紙粉が多くなってしまったり、層間強度の低下により、熱による乾燥によってインキを乾燥するヒートセット型オフセット輪転機において、プリスターのトラブルが多くなる問題点がある。

10

## 【0003】

填料を紙中に多く留ませ、かつ紙力の低下を少なく抑える技術として、填料を予備凝集させ、この凝集物を紙料へ添加する次のような技術がある。例えば、安価な一般の粒度の細かい白色顔料を用いて、比散乱係数の増加を効率良く行わせ、しかも紙層への歩留が良好で紙力や剛度低下の少ない紙の製造方法の提供を課題として、屈折率1.45~1.65の顔料の基本粒子を凝集させて、内部空隙を多数形成するようにした前記顔料の凝集粒子をパルプスラリーに添加して、抄造することを特徴とする紙の製造方法が開示されており、該顔料として炭酸カルシウム、カオリン、無水硫酸カルシウム、石膏、亜硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、珪藻土が例示され、凝集方法として酸、塩基によるpH調整、硫酸アルミニウム等の無機凝集剤、有機高分子凝集剤の添加が示されている。

20

## 【0004】

しかし、この技術は内部空隙の孔径が $0.1\mu\text{m}$ 以上で、かつできるだけ $0.1\mu\text{m}$ に近い大きさの内部空隙を多数形成するように調整するものであり、この調整は難しい（特許文献1参照）。次に安価な炭酸カルシウムを使用し、不透明度を効率よく向上させ、しかも紙層への歩留が良好で、紙力や剛度の低下が少ない填料入り紙製品及びその製造法の提供を課題として、主としてパルプ及び炭酸カルシウムからなる紙製品において、前記炭酸カルシウム粒子直径 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ の粒子を凝集させ、凝集粒子を乾燥パルプに対して5~80重量%含有する填料入り紙製品とその製造方法が開示され、凝集方法として酸、塩基によるpH調整、硫酸アルミニウム等の無機凝集剤、有機高分子凝集剤の添加が示されている。しかし、この技術では凝集粒子径を安定化させるために脱水乾燥を行う必要があり、実用的ではない（特許文献2参照）。

30

## 【0005】

重質炭酸カルシウムを抄紙用填料として用いる際に生じる抄紙機のワイヤー摩耗を大幅に改善した抄紙法の提供を課題として、抄紙用填料として重質炭酸カルシウムも用いる抄紙方法において、該重質炭酸カルシウムを予めカチオン変性澱粉水溶液と混合した後、紙料中に添加する抄紙方法が開示されている（特許文献3参照）。主としてパルプ及び炭酸カルシウム填料からなる紙を製造する方法において、凝集剤としてカチオン化澱粉及びカチオン化グアーガムを使用して該填料を凝集させ、あるいは硫酸アルミニウムやポリ塩化アルミニウム等の無機凝集剤を使用して該填料を凝集させた後にカチオン化澱粉及びカチオン化グアーガムを使用してさらに凝集させ、該凝集粒子を紙中に1~50重量%添加する填料内添紙の製造方法が開示されている。しかし、単一のイオン性薬剤を用いるため、処理系の電荷バランスが処理剤量のみで決まり、電荷バランス的に処理の最適条件の範囲は狭くなり、その条件から外れた場合には、処理剤の填料への吸着効率が悪くなる問題がある（特許文献4参照）。

40

50

## 【 0 0 0 6 】

また、碎木パルプや再生パルプ等の低等級パルプを全パルプ中に30%以上含む完成紙料（特に新聞用紙用完成紙料）に予備凝集填料を添加する紙の製造方法が開示されている。填料としてはクレイ、チャイナクレイ、リトポン、硫酸塩フィラー、チタン顔料、二酸化チタン、サチンホワイト、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、石膏、白亜等が挙げられており、凝集剤としては水溶性ビニルポリマー、ガム、硫酸アルミニウム、マンノガラクトン、アニオン系澱粉誘導体、カチオン系澱粉誘導体が挙げられている。しかし、紙の強度を十分に満たす手段や、填料凝集による表面強度低下に対する有効な手段の記述がない（特許文献5参照）。

また、高填料化による紙力低下を抑制するために、澱粉やポリアクリルアミド（以下、PAMと略す）等の紙力増強剤等の薬品が使用されるが、大きな紙力向上効果を得るためには薬品の添加量を多くする必要があり、汚れ等の問題が発生する。

10

## 【 0 0 0 7 】

【特許文献1】特開昭54-50605号公報

【特許文献2】特開昭54-116405号公報

【特許文献3】特開昭60-119299号公報

【特許文献4】特開平10-60794号公報

【特許文献5】特開2000-129589号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

## 【 0 0 0 8 】

本発明が解決しようとする課題は、オフセット印刷時にプリスターや紙粉発生が少なく、かつ平滑度が高いため印刷品質に優れる印刷用塗工紙を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 9 】

(A)アニオン性多糖類と、(B)カチオン性及び/又は両性アクリルアミド系共重合体とからなる複合化アクリルアミド系共重合体を用いて填料を処理して得られた、レーザー回折法による平均粒子径が10~80 $\mu$ mの予備凝集填料を、紙中灰分として3~40固形分重量%含有する原紙に、主に顔料と接着剤からなる塗工層を設けることにより印刷用塗工紙を得ることができる。

30

上記複合化アクリルアミド系共重合体における成分(A)と成分(B)の重量比率がA/B=2/98~45/55であることが好ましい。成分(A)と成分(B)からなる複合化アクリルアミド系共重合体の添加量が、填料に対して0.1~3.0固形分重量%であることが好ましい。また、塗工紙の密度は、0.4~1.3g/cm<sup>3</sup>が好ましい。

【発明の効果】

## 【 0 0 1 0 】

原紙が(A)アニオン性多糖類と、(B)カチオン性及び/又は両性アクリルアミド系共重合体とからなる複合化アクリルアミド系共重合体を用いて填料を処理して得られた、レーザー回折法による平均粒子径が10~80 $\mu$ mの予備凝集填料を添加し、紙中灰分が3~40固形分重量%含有する原紙を用いて、これに顔料及び接着剤を含有する塗工層を設けてなる印刷用塗工紙を使用して、オフセット印刷機で印刷すると、印刷時にプリスターや紙粉発生が少なく、さらに平滑度が高く印刷品質の良好な印刷用塗工紙を提供できる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 1 1 】

本発明で製造される印刷用塗工紙のパルプ原料としては、特に限定されるものではなく、広葉樹クラフトパルプ(LKP)、針葉樹クラフトパルプ(NKP)、脱墨パルプ(DIP)、グランドパルプ(GP)、サーモメカニカルパルプ(TMP)、ケミサーモメカニカルパルプ(CTMP)等の塗工印刷用紙の抄紙原料として一般的に使用されているものであればよい。

## 【 0 0 1 2 】

50

本発明者らは、填料と凝集剤との組み合わせについて検討した結果、填料と組み合わせる処理剤は（A）アニオン性多糖類と、（B）カチオン性及び／又は両性アクリルアミド系共重合体とからなる複合化アクリルアミド系共重合体が最適であることを見出した。

複合化アクリルアミド系共重合体が最適である理由としては、複合化PAMは、イオン性及びポリマー構造面で異なる特性を有する（A）アニオン性多糖類と、（B）カチオン性又は両性PAMからなり、当該多糖類のアニオン性で高分子量の広がり構造と、PAMのカチオン性及び親水的な特性によって、両者の特性を併せ持つポリイオンコンプレックスを形成するため、炭酸カルシウム等の填料粒子に対する適度な凝集効果とパルプスラリーへの高い親和性を発揮することがきるためであると考えられる。また、予備凝集填料を紙料に添加することによって、予め填料を凝集させているので、紙料中のアニオン性物質の影響を受けにくく、填料の歩留が大きく改善される。

10

#### 【0013】

また、複合化PAMで処理した填料を含有するパルプスラリーにカチオン化澱粉やPAM系の紙力増強剤等の内添薬品を添加する場合、填料と薬品のそれぞれの効果を阻害することなく相乗的な効果が働くため、より少ない薬品量で大きな紙力向上効果が得られる。

すなわち、電荷特性の異なる特定の2成分を組み合わせた複合化PAMで炭酸カルシウム等の填料を処理した被覆化填料は適度の凝集効果があって、パルプスラリーとの親和性に優れ、あるいはパルプスラリーに内添される薬品との相性が良いため、高填料内添紙においても、少ない薬品量で大きな紙力増強効果を発揮することが可能である。

#### 【0014】

20

予備凝集填料を製造する方法は、成分（A）と成分（B）によって予め調整した複合化PAMの液を填料スラリーに添加することが望ましいが、成分（A）と成分（B）の2液を別々に填料スラリーに添加しても差し支えない。

予備凝集用の填料は、公知のものを任意で使用でき、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、クレー、焼成クレー、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、デラミカオリン、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、非晶質シリカ、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛等の無機填料、尿素・ホルマリン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂又は微小中空粒子等を1種類以上使用することができ、好ましくは炭酸カルシウム、さらに好ましくは軽質炭酸カルシウムである。

30

#### 【0015】

さらに、軽質炭酸カルシウムの形状は、ロゼッタ型、紡錘型又は柱状型が好ましい。填料の平均粒子径は0.1～20 $\mu\text{m}$ 、比表面積は3～20 $\text{m}^2$ が好ましい。予備凝集填料の平均粒子径は特に紙の強度と紙粉量に影響する。好適な平均粒子径は10～80 $\mu\text{m}$ である。凝集の程度が弱く平均粒子径が10 $\mu\text{m}$ 未満のときには、紙の強度は低くなり、反対に凝集の程度が強く平均粒子径が80 $\mu\text{m}$ を越えるときには、紙の強度は問題ないが、白色度が低下したり、紙粉量が多くなる。

#### 【0016】

本発明の複合化PAMは、（A）アニオン性多糖類と、（B）カチオン性及び／又は両性PAMとからなる。この場合、成分（B）からアニオン性PAMは排除される。

40

上記アニオン性多糖類（A）としては、酸置換基として、例えば、カルボキシル基、スルフェート基又はスルホネート基が導入されたデンプン類、アルギン酸類、セルロース類、ガム類等の誘導体を単用又は併用できる。

アニオン性多糖類の具体的な製造方法としては、各種多糖類にクロロ酢酸等のアニオン化剤を作用させることで、カルボキシル基を有する多糖類を製造できる。アニオン性多糖類の市販品としては、カルボキシメチルセルロース類（カルボキシメチルセルロース及びその塩；以下、CMCという）、アルギン酸類（アルギン酸及びその塩）、キサンタンガム、カルボキシメチルグアーガム、リン酸化グアーガム、カルボキシメチルデンプン又はリン酸デンプン等がある。本発明においては、当該アニオン性多糖類としては、CMC又はアルギン酸類が好ましい。

50

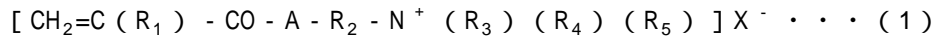
## 【 0 0 1 7 】

上記成分 ( B ) のうちの両性アクリルアミド系共重合体 ( 便宜上、両性PAMという ) は、 ( a ) ( メタ ) アクリルアミドと、 ( b ) カチオン性モノマーと、 ( c ) アニオン性モノマーを構成成分とする。

上記 ( メタ ) アクリルアミド ( a ) としては、アクリルアミド ( AM と略す ) 及び / 又はメタクリルアミドが挙げられる。

上記カチオン性モノマー ( b ) は、 1 ~ 3 級アミノ基含有 ( メタ ) アクリルアミド、 1 ~ 3 級アミノ基含有 ( メタ ) アクリレート、 4 級アンモニウム塩基含有 ( メタ ) アクリルアミド、 4 級アンモニウム塩基含有 ( メタ ) アクリレート、 ジアルキルジアルキルアンモニウムハライドを始めとして、分子内にカチオン性基を 1 個乃至複数個有するものであり、例えば、 4 級アンモニウム塩基含有モノマーでは、下記の一般式 ( 1 ) で示される化合物が代表例である。

## 【 0 0 1 8 】



( 式 ( 1 ) 中、 $\text{R}_1$  は H 又は  $\text{CH}_3$  ;  $\text{R}_2$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$  アルキレン基 ;  $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  は H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$  アルキル基、ベンジル基、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{X}^-$  であり、夫々同一又は異なっても良い ; A は O 又は NH である。 ; X はハロゲン、アルキルスルフェート等のアニオン )

## 【 0 0 1 9 】

このカチオン性モノマー ( b ) としては、 1 ~ 3 級アミノ基含有 ( メタ ) アクリルアミド、 1 ~ 3 級アミノ基含有 ( メタ ) アクリレート、 4 級アンモニウム塩基含有 ( メタ ) アクリルアミド、 4 級アンモニウム塩基含有 ( メタ ) アクリレートが好ましい。

上記 1 ~ 2 級アミノ基含有 ( メタ ) アクリルアミドは、アミノエチル ( メタ ) アクリルアミド等の 1 級アミノ基含有 ( メタ ) アクリルアミド、又は、メチルアミノエチル ( メタ ) アクリルアミド、エチルアミノエチル ( メタ ) アクリルアミド又は t - ブチルアミノエチル ( メタ ) アクリルアミド等の 2 級アミノ基含有 ( メタ ) アクリルアミドである。また、上記 3 級アミノ基含有 ( メタ ) アクリルアミドは、ジメチルアミノエチル ( メタ ) アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル ( メタ ) アクリルアミド ( ジメチルアミノプロピルアクリルアミドは DMAPAA と略す )、ジエチルアミノエチル ( メタ ) アクリルアミド又はジエチルアミノプロピル ( メタ ) アクリルアミド等のジアルキルアミノアルキル ( メタ ) アクリルアミドを代表例とする。

## 【 0 0 2 0 】

上記 1 ~ 2 級アミノ基含有 ( メタ ) アクリレートは、アミノエチル ( メタ ) アクリレート等の 1 級アミノ基含有 ( メタ ) アクリレートもしくはメチルアミノエチル ( メタ ) アクリレート、エチルアミノエチル ( メタ ) アクリレート又は t - ブチルアミノエチル ( メタ ) アクリレート等の 2 級アミノ基含有 ( メタ ) アクリレートである。また、上記 3 級アミノ基含有 ( メタ ) アクリレートは、ジメチルアミノエチル ( メタ ) アクリレート ( ジメチルアミノエチルメタクリレートは DM と略す )、ジメチルアミノプロピル ( メタ ) アクリレート、ジエチルアミノエチル ( メタ ) アクリレート又はジエチルアミノプロピル ( メタ ) アクリレート等のジアルキルアミノアルキル ( メタ ) アクリレートを代表例とする。

上記 4 級アンモニウム塩基含有 ( メタ ) アクリルアミド、又は 4 級アンモニウム塩基含有 ( メタ ) アクリレートは、 3 級アンモニウム塩基含有 ( メタ ) アクリルアミド又は 3 級アンモニウム塩基含有 ( メタ ) アクリレートを塩化メチル、塩化ベンジル、硫酸メチル、エピクロルヒドリン等の 4 級化剤を用いたモノ 4 級塩基含有モノマーであり、アクリルアミドプロピルベンジルジメチルアンモニウムクロリド、メタクリロイロキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロリド ( DMBQ と略す )、アクリロイロキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、 ( メタ ) アクリロイルアミノエチルトリメチルアンモニウムクロリド、 ( メタ ) アクリロイルアミノエチルトリエチルアンモニウムクロリド、 ( メタ ) アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド又は ( メタ ) アクリロイロキシエチルトリエチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。

## 【 0 0 2 1 】

10

20

30

40

50

また、カチオン性モノマーとしては、高分子量化を図る見地から、分子内に2個の4級アンモニウム塩基を有するビス4級塩基含有モノマーを使用できる。具体的には、2個の4級アンモニウム塩基を有するビス4級塩基含有(メタ)アクリルアミド、又はビス4級塩基含有(メタ)アクリレートが挙げられる。ビス4級塩基含有(メタ)アクリルアミドの例としては、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドに、1-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドを反応させて得られるビス4級塩基含有(メタ)アクリルアミド(DMAPAA-Q2と略す)がある。このDMAPAA-Q2は、上記カチオン性モノマーの一般式(1)において、 $R_1=H$ 、 $R_2=$ プロピレン基、 $A=NH$ 、 $R_3$ と $R_4$ は各メチル基、 $R_5=CH_2CH(OH)CH_2N^+(CH_3)_3C^-$ 、 $X=$ 塩素に相当する化合物である。

#### 【0022】

一方、上記4級アンモニウム塩基含有のカチオンモノマーに属するジアルキルジアルキルアンモニウムハライドは、例えば、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリドである。

前記両性PAMの構成単位であるアニオン性モノマー(c)は、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸類、 $\beta$ -不飽和スルホン酸類である。

上記不飽和カルボン酸類は(メタ)アクリル酸(アクリル酸はAAと略す)、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸(IAと略す)、(無水)シトラコン酸、そのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩等である。

上記不飽和スルホン酸類は、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホプロピル(メタ)アクリレート又は2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、その塩等である。

#### 【0023】

また、両性PAMにおいては、上記成分(a)~(c)に、さらに架橋性モノマー(d)及び/又は連鎖移動剤(e)を使用して、共重合体に分岐架橋構造を持たせることができる。

上記架橋モノマー(d)は共重合体の分子量を増し、灰分を歩留らせる活性点を増大させるために寄与し、メチレンビスアクリルアミド(MBAMと略す)、エチレンビス(メタ)アクリルアミド等のビス(メタ)アクリルアミド類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート類、ジメチルアクリルアミド(DMAMと略す)又はメタクリロニトリル等が使用できる。

#### 【0024】

上記連鎖移動剤は、共重合体の粘度の増大を抑制し、分岐構造を増して分子量を調整する作用をし、イソプロピルアルコール(IPAと略す)、メタリルスルホン酸ナトリウム(SMSと略す)、アリルスルホン酸ナトリウム(SASと略す)、n-ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール又はチオグリコール酸等のメルカプタン類等の公知の連鎖移動剤が使用できる。

さらに、上記両性PAMでは必要に応じて、他のモノマーとして、アクリロニトリル等のノニオン系モノマーを使用しても差し支えない。

#### 【0025】

両性PAM(A)の構成成分(a)~(c)は夫々単用又は併用できる。

上記両性PAM(A)における成分(a)~(c)の含有量は任意であって、特には制限されないが、共重合体に対する(メタ)アクリルアミド(a)の含有量は65~98.8モル%、カチオン性モノマー(b)は1~20モル%、アニオン性モノマー(c)は0.2~15モル%が好ましい。

一方、成分(B)のうちのカチオン性アクリルアミド系共重合体(便宜上、カチオン性PAMという)は、(メタ)アクリルアミド(a)とカチオン性モノマー(b)を構成成分とする。

これらの(メタ)アクリルアミド(a)とカチオン性モノマー(b)は、上記両性PAMの構成モノマー成分として列挙した該当成分が使用できることはいうまでもない。

#### 【0026】

また、当該カチオン性PAMにおいても、上記成分(a)と(b)に、さらに、上記架橋性モノマー(d)及び/又は上記連鎖移動剤(e)を使用して、共重合体に分岐架橋構造を持

10

20

30

40

50

たせるようにしても良い。さらに、このカチオン性PAMでは必要に応じて、他のモノマーとして、アクリロニトリル等のノニオン系モノマーを使用しても差し支えない。

さらに、当該カチオン性PAMの構成成分(a)と(b)を夫々単用又は併用できる点は、前記両性PAMの場合と同じである。

#### 【0027】

上記カチオン性PAMにおける成分(a)と(b)の含有量は任意であって、特に制限されないが、共重合体に対する(メタ)アクリルアミドの含有量は85~99モル%、カチオン性モノマー(b)は1~15モル%が好ましい。

複合化PAMは、成分(A)と(B)を混合して調製するか、成分(A)の存在下で成分(B)の構成モノマーを重合反応させて製造する。

上記混合方式での成分の組み合わせは次の(1)~(3)の通りである。

- (1) アニオン性多糖類と両性PAM
- (2) アニオン性多糖類とカチオン性PAM
- (3) アニオン性多糖類と両性PAMとカチオン性PAM

#### 【0028】

上記成分(A)と成分(B)を混合することで、多糖類の有するアニオン性で高分子量の広がり構造と、アクリルアミド系共重合体のカチオン性及び親水的な特性とを兼備するポリオンコンプレックスが形成される。

一方、上記重合方式のように、構成モノマーを共重合反応して成分(B)を製造する際に成分(A)を共存させて複合化PAMを製造することもできる。

すなわち、両性又はカチオン性PAMを製造する際の構成モノマーは、前述した通り、(a)アクリルアミド、(b)カチオン性モノマー、(c)アニオン性モノマーであるが、これらの構成モノマーをアニオン性多糖類の存在下で共重合反応させると、生成した両性又はカチオン性PAMの中にアニオン性多糖類が混在した状態になり、両者でポリオンコンプレックスを形成することになる。

換言すると、本発明の複合化PAMは、カチオン性又は両性PAMを共重合反応して製造するに際して、アニオン性多糖類(A)を共重合反応前に添加しても良いし、共重合反応の後で添加しても差し支えなく、成分(A)と(B)の間でポリオンコンプレックスを形成すれば良い。

#### 【0029】

本発明の複合化PAMを製造するに際して、成分(A)と成分(B)の混合比率(重量比)は、 $A/B=2/98 \sim 45/55$ が好ましく、 $4/96 \sim 30/70$ がより好ましい。

アニオン性多糖類(A)が45重量%より多くなると、アニオンが過剰になって填料への吸着率が低下して、被覆化填料の粒子系が適正に増大せず、歩留りも低下する恐れがある。

電荷特性の異なる2種の複合が本発明の特徴であるため、アニオン性多糖類(A)が2重量%より少なくなると、この複合化の効果が低減する。

#### 【0030】

処理剤の量は、凝集される填料に対して0.1~3.0固形分重量%とすることで、凝集填料の粒径を10~80 $\mu\text{m}$ に調整しやすく、また凝集填料が抄紙機内で壊れ難くその形状を維持しやすい。凝集剤の量が填料の0.1固形分重量%以下であると、凝集填料の平均粒子径は10 $\mu\text{m}$ より小さくなりやすく、紙力向上効果が得られない。

一方、3.0固形分重量%以上添加してもそれ以上の紙力向上効果が得られず、薬品使用コストが増加するのみであり、実用的ではない。

予備凝集物は、印刷用塗工紙の混合パルプ原料に添加される。抄紙工程では各種のパルプが混合されるミキサー以後、ヘッドボックス以前に添加されることが好ましい。ヘッドボックスへ添加することが最適である。

#### 【0031】

本発明の印刷用塗工紙の該予備凝集填料率は、3~40固形分重量%である。好ましくは5~30固形分重量%、さらに好ましくは7~25固形分重量%である。3固形分重量

10

20

30

40

50

%未満では、填料の歩留まりは良好でオフセット印刷機でのプリスターや紙粉の問題はないが、平滑度が低いため印面は優れないという問題がある。40固形分重量%を越えると、パルプ繊維分が少ないため填料の歩留まりが低下してしまい、また紙粉量も多く問題となる。

**【0032】**

本発明においては、パルプや填料以外の内添薬品としては、ポリアクリルアミド、カチオン化澱粉等の乾燥紙力剤、ポリアミドアミンエピクロロヒドリン等の湿潤紙力剤を添加することができる。また、填料の歩留まりをさらに高める目的で、公知の無機凝集剤（硫酸バンド等）や有機高分子系凝集剤を添加することもでき、公知の高歩留まりシステム（例えば、ハイドロコールシステム、コンポジットシステム等）を併用することもできる。

10

**【0033】**

本発明の印刷用塗工紙では、前述の内添薬品の他に、紙用嵩高剤を内添し紙中に含有させることができる。この紙用嵩高剤を具体的に化合物で例示すると、油脂系非イオン界面活性剤、糖アルコール系非イオン活性剤、糖系非イオン界面活性剤、多価アルコール型非イオン界面活性剤、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物、高級アルコールあるいは高級脂肪酸のポリオキシアルキレン付加物、高級脂肪酸エステルのポリオキシアルキレン付加物、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物のポリオキシアルキレン付加物、脂肪酸ポリアミドアミン、直鎖状脂肪酸モノアミド、不飽和脂肪酸モノアミド又は不飽和脂肪酸ジアミドアミン等が挙げられる。

**【0034】**

20

この紙用嵩高剤を特許文献で例示すると、次の通りである。特許第3128248号公報記載の紙用嵩高剤、特許第3453505号公報記載の紙用嵩高剤、特許第3482336号公報記載の紙用嵩高剤、特許第3537692号公報記載の紙用嵩高剤、特許第3482337号公報記載の紙用嵩高剤、特許第2971447号公報記載の紙用嵩高剤、特許第3283248号公報記載の抄紙用紙質向上剤、特許第3387033号公報記載の乾燥効率向上剤、特許第3387036号公報記載の平滑性及び透気性向上剤、特許第3517200号公報記載の抄紙用添加剤、特開2001-248100号公報記載の抄紙用紙質向上剤、特開2003-336196号公報記載の紙質向上剤、特開2000-273792号公報記載の紙用不透明化剤、特開2002-129497号公報記載の古紙再生用添加剤、特開2002-275786号公報記載の古紙再生用添加剤、特開2002-294586号公報記載の古紙再生用添加剤、特開2002-294594号公報記載の嵩高剤、特開2003-96692号公報記載の紙用嵩高剤、特開2003-96693号記載の嵩高剤、特開2003-96694号公報記載の古紙再生用添加剤、特開2003-96695号公報記載の古紙再生用添加剤、特開2003-171897号公報記載の紙厚向上剤、特開2003-247197号公報記載の紙用嵩高剤、特開2003-253588号公報記載の紙用嵩高剤、特開2003-253589号公報記載の紙用嵩高剤、特開2003-253590号公報の紙用嵩高剤、特開2003-328297号公報記載の紙用低密度化剤、特開2003-313799号公報記載の紙用低密度化剤、特開2004-11058号公報記載の抄紙用添加剤、特開2004-27401号公報記載の紙用低密度化剤、特開2004-115935号公報記載の紙用低密度化剤、特開2004-76244号公報記載の紙用嵩高剤、特開2004-176213号公報記載の紙用改質剤、特許第3521422号公報記載の紙用柔軟化剤、特開2002-275792号公報記載の嵩高柔軟化剤、特開2003-286692号公報記載の紙用嵩高剤、特開2004-270074号公報記載の製紙用嵩高剤組成物、特開2004-285490号公報記載の製紙用嵩高剤。

30

40

**【0035】**

本発明の印刷用塗工紙を抄造するために用いられる抄紙機は、紙の2面性を抑制する意味で、両面脱水機構を有している、オントップフォーマー、ギャップフォーマ等が望ましいが、これに限定されるものではない。プレス、カレンダー等は通常の操業範囲内の条件で処理を行えば良い。

また、本発明においては、原紙上に塗工層を設ける前に、塗工層の原紙への浸透を抑制するため、表面処理剤を塗工しても良い。

**【0036】**

本発明で塗工する薬剤は、生澱粉、酸化澱粉、エステル化澱粉、カチオン化澱粉、熱変性澱粉、酵素変性澱粉、アルデヒド化澱粉、ヒドロキシエチル化澱粉等の変性澱粉、カル

50

ボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール等の変性アルコール、スチレンブタジエン共重合体、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルアミド等を単独又は併用する。その中でも表面強度向上効果にすぐれるヒドロキシエチル化澱粉の塗工が最も好ましい。

#### 【0037】

また、表面処理剤として塗工する薬剤は前記の薬剤以外に、スチレンアクリル酸、スチレンマレイン酸、オレフィン系化合物等一般的な表面サイズ剤を併用塗工することができるが、サイズ剤のイオン性がカチオン性であることで非常に良好な表面強度を得られることを見出した。その理由は、本発明での予備凝集填料はカチオン性であるので、カチオン性の表面サイズ剤の方がより表面にサイズ剤が留まって塗工され、紙のサイズ性が向上する。サイズ性が向上すれば、原紙への塗工層の浸透がより抑制される。

表面紙力剤と表面サイズ剤からなる表面塗工剤を原紙に塗工する場合、表面紙力剤と表面サイズ剤との混合比率は公知の範囲で行えば良く、特に限定はない。

塗工原紙に表面塗工剤を塗工する装置はブレードコーター、ゲートロールコーター、サイズプレスコーター等公用のものであれば良く、特に限定はない。

#### 【0038】

本発明は、上記の方法で得られた原紙に、主に顔料と接着剤からなる塗工層を設ける。塗工層に用いる顔料としては、従来から紙の塗工顔料として用いられるものを使用することができる。これらの顔料の種類としては、クレー、カオリン、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、珪酸、珪酸塩、コロイダルシリカ、サチンホワイト等の無機顔料又はプラスチックpigメント等の有機顔料が挙げられる。これらの顔料は、必要に応じて単独又は2種類以上併用して使用できる。

#### 【0039】

本発明において用いる接着剤は、塗工紙用に従来から用いられている、スチレン・ブタジエン系、スチレン・アクリル系、エチレン・酢酸ビニル系、ブタジエン・メチルメタクリレート系、酢酸ビニル・ブチルアクリレート系等の各種共重合体、あるいはポリビニルアルコール、無水マレイン酸共重合体、アクリル酸・メチルメタクリレート系共重合体等の合成接着剤、カゼイン、大豆タンパク、合成タンパク等のタンパク質類、酸化澱粉、カチオン化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉又はヒドロキシエチルエーテル化澱粉等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース又はヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体等のから、1種類以上を適宜選択して使用することができる。

これらの接着剤は、顔料100重量部に対して、5~35重量部の範囲で使用されることが好ましい。35重量部を越える場合は、塗料の粘度が高くなり、配管やスクリーンを通過しづらくなるといった操作性の問題が生じる等のデメリットが生じ好ましくない。また、5重量部未満の場合は、十分な表面強度が得られず好ましくない。

本発明の塗工液には、助剤として分散剤、増粘剤、保水剤、消泡剤、耐水化剤、染料、蛍光染料等の通常使用される各種助剤を使用することができる。

#### 【0040】

本発明において、調整された塗工液を原紙に塗工する方法については、特に限定される物ではなく、公知の塗工装置を用いることができる。例えばブレードコーター、バーコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、リバーロールコーター、カーテンコーターサイズプレスコーター又はゲートロールコーター等が挙げられる。これらを用いて、一層もしくは二層以上を原紙上に片面あるいは両面塗工する。片面あたりの塗工量は3g/m<sup>2</sup>~25g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは5g/m<sup>2</sup>~15g/m<sup>2</sup>である。片面あたりの塗工量が3g/m<sup>2</sup>より少ない場合、十分な原紙被覆性が得られず、インキ着肉性に劣る。

10

20

30

40

50

湿潤塗工層を乾燥させる手法としては、例えば、蒸気加熱ヒーター、ガスヒーター、赤外線ヒーター、電気ヒーター、熱風加熱ヒーター、マイクロウェーブ又はシリンダードライヤー等の通常の方法が用いられる。

【0041】

本発明における印刷用塗工紙は、乾燥後、必要に応じて、後加工であるスーパーカレンダー、高温ソフトカレンダー等の仕上げ工程によって平滑性を付与することが可能である。

得られる印刷用塗工紙の密度は、 $0.4 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ の範囲であれば良く、通常の塗工印刷用紙の摩擦係数等を有するレベルであれば良い。

【実施例】

【0042】

以下、本発明を実施例及び比較例をあげてより具体的に説明するが、当然のことながら、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例、比較例中の%は特に断りのない限り重量%を示す。

【0043】

(1) 予備凝集填料調整方法

予備凝集填料はスタティックミキサーを用いて処理剤と填料を混合することで得た。

なお、填料及び予備凝集填料の平均粒子径はマルバーン(Malvern Instruments)社製マスターサイザー2000によって測定した。測定原理はレーザー回折法である。

以下では、本発明の複合化PAMの原材料としての両性又はカチオン性アクリルアミド系共重合体(PAM-1、PAM-2)、アニオン性アクリルアミド系共重合体(PAM-3)の合成例を述べる。

【0044】

[PAM-1]

水670部、50%アクリルアミド水溶液262部、60%メタクリロイロキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド18.6部、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド9.2部、イタコン酸3.9部、メチレンビスアクリルアミド0.1部、アリルスルホン酸ナトリウム0.5部の混合物を10%硫酸を用いてpH3に調整した。

次いで、温度を60に昇温し、2%過硫酸アンモニウム水溶液16部、2%亜硫酸ソーダ水溶液4部を添加して、温度60~85で3時間反応させ、PAM-1を得た。

【0045】

[PAM-2]

水670部、50%アクリルアミド水溶液262部、60%メタクリロイロキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド40.5部、ジメチルアミノエチルメタクリレート18.9部、98%アクリル酸6.2部、メタリルスルホン酸ナトリウム0.5部の混合物を10%硫酸を用いてpH3に調整した。

次いで、温度を60に昇温し、2%過硫酸アンモニウム水溶液16部、2%亜硫酸ソーダ水溶液4部を添加して、温度60~85で3時間反応させ、PAM-2を得た。

【0046】

[PAM-3]

水670部、50%アクリルアミド水溶液262部、98%アクリル酸33.2部、アリルスルホン酸ナトリウム0.5部の混合物を10%硫酸を用いてpH3に調整した。

次いで、温度を60に昇温し、2%過硫酸アンモニウム水溶液16部、2%亜硫酸ソーダ水溶液4部を添加して、温度60~85で3時間反応させ、PAM-3を得た。

次に、上記合成例1、2で得られたPAM-1とアニオン性多糖類(CMC)とを混合調整し、複合化PAM-C1を製造する例を述べる。

また、アニオン性多糖類を使用せず、上記合成例3で得られたPAM-2(両性PAM)とPAM-3(アニオン性PAM)とを混合調整し、複合化PAM-C2を製造する例を述べる。

【0047】

[複合化PAM1 (PAM-C1)]

10

20

30

40

50

CMC (アニオン性多糖類: A成分) とPAM-1 (B成分) をそれぞれ1%溶液としてA/B = 15/85の重量比で混合し、PAM-C1 (複合化PAM) を得た。

[複合化PAM2 (PAM-C2)]

アニオン性多糖類 (CMC) を使用せずに、両性PAM (PAM-2: B成分) とアニオン性PAM (PAM-3: B成分) をPAM-2/PAM-3 = 85/15の重量比で混合し、PAM-C2を得た。

【0048】

次に複合化PAMと填料を混合した予備凝集填料の調整方法を示す。

[予備凝集填料1]

填料を重質炭酸カルシウム (平均粒子径 $1.5\mu\text{m}$ )、処理剤を複合化PAM-C1とし、重質炭酸カルシウム/PAM-C1 = 100/0.7の混合比で予備凝集させ、平均粒子径 $27\mu\text{m}$ の予備凝集填料を得た。

10

【0049】

[予備凝集填料2]

填料を軽質炭酸カルシウム (ロゼッタ型、平均粒子径 $3\mu\text{m}$ )、処理剤を複合化PAM-C1とし、重質炭酸カルシウム/PAM-C1 = 100/0.7の混合比で予備凝集させ、平均粒子径 $38\mu\text{m}$ の予備凝集填料を得た。

【0050】

[予備凝集填料3]

填料を軽質炭酸カルシウム (ロゼッタ型、平均粒子径 $3\mu\text{m}$ )、処理剤を複合化PAM-C1とし、軽質炭酸カルシウム/PAM-C1 = 100/0.2の混合比で予備凝集させ、平均粒子径 $14\mu\text{m}$ の予備凝集填料を得た。

20

【0051】

[予備凝集填料4]

填料を軽質炭酸カルシウム (ロゼッタ型、平均粒子径 $3\mu\text{m}$ )、処理剤を複合化PAM-C1とし、軽質炭酸カルシウム/PAM-C1 = 100/2.5の混合比で予備凝集させ、平均粒子径 $41\mu\text{m}$ の予備凝集填料を得た。

【0052】

[予備凝集填料5]

填料を軽質炭酸カルシウム (ロゼッタ型、平均粒子径 $3\mu\text{m}$ )、処理剤を複合化PAM-C1とし、軽質炭酸カルシウム/PAM-C1 = 100/0.05の混合比で予備凝集させ、平均粒子径 $8\mu\text{m}$ の予備凝集填料を得た。

30

【0053】

[予備凝集填料6]

填料を軽質炭酸カルシウム (ロゼッタ型、平均粒子径 $3\mu\text{m}$ )、処理剤を複合化PAM-C2とし、軽質炭酸カルシウム/PAM-C2 = 100/0.7の混合比で予備凝集させ、平均粒子径 $8\mu\text{m}$ の予備凝集填料を得た。

【0054】

[予備凝集填料7]

填料を軽質炭酸カルシウム (ロゼッタ型、平均粒子径 $3\mu\text{m}$ )、処理剤をCMCとし、軽質炭酸カルシウム/CMC = 100/0.7の混合比で予備凝集させ、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ の予備凝集填料を得た。

40

【0055】

原料パルプのスラリー (LKP/NKP/DIP=75/15/10、カチオン要求量  $14\mu\text{eq/l}$ ) に予備凝集填料を添加し、オントップ型抄紙機にて抄速 $1,000\text{m/分}$ で坪量 $50.0\text{g/m}^2$ の塗工原紙を抄造し、オンマシンのゲートロールコーターで塗工液1を両面で $6\text{g/m}^2$ 塗工し乾燥した後、オフマシンのブレードコーターで塗工液2を両面で $16\text{g/m}^2$ 塗工し乾燥し印刷用塗工紙を得た。実施例1~5、比較例1~6。この印刷用塗工紙について、オフセット印刷機による印刷試験で、層間剥離回数、紙粉量の測定を行った。

【0056】

(1) 層間剥離、紙粉量、印刷面感の評価方法

50

オフセット輪転機（東芝社B2T-600）を用い、880mm幅の巻取りを600rpmの速度で、両面カラー印刷を行い、ヒートセット方式で2万部印刷し、100部当たりのブリストー発生回数を測定した。また、印刷終了後のブランケット堆積紙粉をブランケット10cm×10cm四方あたりの紙粉採取量を測定した。さらに、印刷面感を目視で評価した（優：○、良：△、やや劣：◇、×：劣）。評価結果は表1に示す。

【0057】

（塗工液1）

微粒重質炭酸カルシウム（ファイマテック社製FMT-90）100部からなる顔料スラリーに、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉（ペンフォード社製PG295）を25部添加後、さらに水を加えて固形分50%の塗工液1を得た。

10

【0058】

（塗工液2）

微粒カオリン（J.M.Huber社製Japangloss）40部、微粒重質炭酸カルシウム（ファイマテック社製FMT-90）60部からなる顔料100部に、分散剤としてポリアクリル酸ソーダを添加して（対無機顔料0.2部）セリエミキサーで分散し、固形分濃度70%の顔料スラリーを調整した。このようにして得られた顔料スラリーに、スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス（ガラス転移点温度20℃、ゲル含量85%）10部、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉（ペンフォード社製PG295）6部を加えた後、さらに水を加えて固形分濃度60%の塗工液1を得た。

20

【0059】

〔実施例1〕

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、紙中灰分が15%の塗工原紙を得た。この塗工原紙に塗工液1を両面塗工量が6g/m<sup>2</sup>となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液2を両面塗工量16g/m<sup>2</sup>となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。

【0060】

〔実施例2〕

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料2をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、紙中灰分が30%の塗工原紙を得た。この塗工原紙に塗工液1を両面塗工量が6g/m<sup>2</sup>となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液2を両面塗工量16g/m<sup>2</sup>となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。

30

【0061】

〔実施例3〕

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料1をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、紙中填料率が15%の塗工原紙を得た。この塗工原紙に塗工液1を両面塗工量が6g/m<sup>2</sup>となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液2を両面塗工量16g/m<sup>2</sup>となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。

【0062】

〔実施例4〕

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料4をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、紙中灰分が15%の塗工原紙を得た。この塗工原紙に塗工液1を両面塗工量が6g/m<sup>2</sup>となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液2を両面塗工量16g/m<sup>2</sup>となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。

40

【0063】

〔実施例5〕

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料3をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、紙中灰分が15%の塗工原紙を得た。この塗工原紙に塗工液1を両面塗工量が6g/m<sup>2</sup>となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液2を両面塗工量16g/m<sup>2</sup>となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。

【0064】

50

## 〔比較例 1〕

原料パルプのスラリーに、前記の予備凝集填料 2 用の軽質炭酸カルシウムと複合化PAMとをヘッドボックスで別々に添加した紙料を抄紙し、紙中灰分が15%の塗工原紙を得た。この塗工原紙に塗工液 1 を両面塗工量が  $6 \text{ g/m}^2$  となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液 2 を両面塗工量  $16 \text{ g/m}^2$  となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。なお、軽質炭酸カルシウムと複合化PAMの比率は予備凝集填料 2 の比率と同じとした。

【0065】

## 〔比較例 2〕

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料 2 をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、紙中灰分が2%の塗工原紙を得た。この塗工原紙に塗工液 1 を両面塗工量が  $6 \text{ g/m}^2$  となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液 2 を両面塗工量  $16 \text{ g/m}^2$  となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。

【0066】

## 〔比較例 3〕

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料 2 をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、紙中灰分が50%の塗工原紙を得た。この塗工原紙に塗工液 1 を両面塗工量が  $6 \text{ g/m}^2$  となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液 2 を両面塗工量  $16 \text{ g/m}^2$  となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。

【0067】

## 〔比較例 4〕

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料 6 をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、紙中灰分が15%の塗工原紙を得た。この塗工原紙に塗工液 1 を両面塗工量が  $6 \text{ g/m}^2$  となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液 2 を両面塗工量  $16 \text{ g/m}^2$  となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。

【0068】

## 〔比較例 5〕

原料パルプのスラリーに前記の予備凝集填料 7 をヘッドボックスで添加した紙料を抄紙し、紙中灰分が15%の塗工原紙を得た。この印刷用原紙に塗工液 1 を両面塗工量が  $6 \text{ g/m}^2$  となるようにゲートロールコーターで塗工し乾燥した後、塗工液 2 を両面塗工量  $16 \text{ g/m}^2$  となるようにブレードコーターで塗工・乾燥し印刷用塗工紙を得た。

【0069】

10

20

30

【表 1】

	原料 バルブ	種類 No	粒径 μm	予備凝集填料			オフセット印刷機印刷結果			原紙 紙中灰分 %	
				填料	処理剤 複合化PAM (A)/(B)比	固形分重量比 填料/処理剤	プラスチック 部/100部	紙粉量 mg/100cm <sup>2</sup>	印面評価		
実施例1	LKP/NKP/DIP =75/15/10 力オン 要求量 14 μeq/l	2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15 / 85	100 / 0.7	0	16	○	15
実施例2		2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15 / 85	100 / 0.7	0	24	◎	30
実施例3		1	27	重質炭酸カルシウム	PAM-C1	15 / 85	100 / 0.7	0	15	○	15
実施例4		4	41	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15 / 85	100 / 2.5	0	22	◎	15
実施例5		3	14	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15 / 85	100 / 0.2	0	39	○	15
比較例1		2	-	軽質炭酸カルシウムとPAM-C1を別添加		15 / 85	100 / 0.7	13	87	○	15
比較例2		2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15 / 85	100 / 0.7	0	7	×	2
比較例3		2	38	軽質炭酸カルシウム	PAM-C1	15 / 85	100 / 0.7	75	195	○	50
比較例4		6	8	軽質炭酸カルシウム	PAM-C2	0 / 100	100 / 0.7	10	51	○	15
比較例5		7	5	軽質炭酸カルシウム	CMC	100 / 0	100 / 0.7	8	48	○	15

実施例及び比較例の結果からみて、実施例 1～5 では、層間剥離回数、紙粉、印刷面感がいずれも良好であることがわかる。実施例 1 と比較例 1 との比較から、凝集填料を添加した方が填料と凝集剤とを別添加する方法よりも紙の強度及び耐プリスター性が向上することがわかる。実施例 1、2 と比較例 2、3 との比較から、印刷用塗工紙の紙中灰分が 3 % 未満では裏抜けが大きく、平滑が低いために印面が優れないことや、紙中灰分 40 % を越えると、紙粉量も多く、いずれも実用できないことがわかる。比較例 4、5 の結果から、複合化PAMを成分(A)あるいは成分(B)のみで調整することによって、強度の向上効果が小さく、いずれも印刷適性に劣ることがわかる。

## フロントページの続き

- (72)発明者 久津輪 幸二  
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内
- (72)発明者 紺屋本 博  
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内
- (72)発明者 茶谷 明伸  
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内
- (72)発明者 小野 克正  
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内
- (72)発明者 木村 吉晴  
兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 ハリマ化成株式会社内
- (72)発明者 瀬崎 崇生  
兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 ハリマ化成株式会社内

審査官 長谷川 大輔

- (56)参考文献 特開2004-100119(JP,A)  
特開昭56-049097(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D 2 1 B	1 / 0 0 - 1 / 3 8
D 2 1 C	1 / 0 0 - 1 1 / 1 4
D 2 1 D	1 / 0 0 - 9 9 / 0 0
D 2 1 F	1 / 0 0 - 1 3 / 1 2
D 2 1 G	1 / 0 0 - 9 / 0 0
D 2 1 H	1 1 / 0 0 - 2 7 / 4 2
D 2 1 J	1 / 0 0 - 7 / 0 0