(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3608650号
(P3608650)
(45)発行日　平成17年1月12日(2005.1.12)　(24)登録日　平成16年10月22日(2004.10.22)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08B 3/04	C08B 3/04
D21H 17/28	D21H 17/28

請求項の数 3　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平11-191055
(22)出願日　平成11年7月5日(1999.7.5)
(65)公開番号　特開2001-19701(P2001-19701A)
(43)公開日　平成13年1月23日(2001.1.23)
審査請求日　平成13年7月5日(2001.7.5)

(73)特許権者　000231453
日本食品化工株式会社
東京都渋谷区千駄ヶ谷５丁目３３番８号
(74)代理人　100070792
弁理士　内田　幸男
(72)発明者　田口　俊久
静岡県富士市今泉２９５４
(72)発明者　糠塚　保二
千葉県浦安市東野２－２２
(72)発明者　芦川　正高
静岡県富士市松岡３３９－１

審査官　田名部　拓也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】両性澱粉、その製造方法および紙または板紙の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
カチオン澱粉に燐酸基を導入して製紙用両性澱粉を製造するに際し、置換度０．０２～０．０５の三級アミンまたは四級アンモニウム塩を有するカチオン澱粉に、尿素と正燐酸塩を添加し、次いで、乾式で１１０～１６０℃において加熱反応させ、対澱粉固形分あたり結合燐として０．１～０．７重量％の燐酸基を導入することを特徴とする製紙用両性澱粉の製造方法。
【請求項２】
請求項１に記載の製造方法によって得られる製紙用両性澱粉。
【請求項３】
請求項２に記載の製紙用両性澱粉を添加したパルプスラリーを抄紙することを特徴とする紙または板紙の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、カチオン澱粉に尿素と正燐酸を添加して乾式で加熱反応させることによって両性澱粉を製造する方法、該製造方法によって得られる両性澱粉、および、該両性澱粉を紙料に添加して抄紙する方法に関する。
本発明の製造方法により得られる両性澱粉は、抄紙工程において紙料に添加することにより、与えられた紙料の濾水性を従来から使用されていた澱粉に比べ著しく向上させると共

に、濾水性の面より従来制限されていた澱粉の添加量を増大させることによって紙強度を飛躍的に改善することができる。

【０００２】

【従来の技術】

紙または板紙の抄造において、ワイヤーパートにおける紙料の濾水性を増すこと、ワイヤーパートで形成されるシート中の填料や微細繊維のリテンションを向上させること、または抄造した紙または板紙の強度を上昇させることなどを目的として、パルプスラリーには、填料、サイズ剤や硫酸バンドをはじめとする内添用薬品と共に、カチオン澱粉または両性澱粉の糊液を内添することは、公知の技術である。

【０００３】

近年の抄紙速度の上昇に伴い、澱粉糊液をパルプスラリーに内添することによって期待される効果の中でも、特に、抄紙速度に直接影響を与える紙料の濾水性に対する効果に関心が注がれている。内添用澱粉の中でも、特開昭６３－４８３０１号公報に公開されている方法によって製造された両性澱粉、すなわち、原材料となる澱粉に三級アミンまたは四級アンモニウム塩を導入した後、引き続きトリポリ燐酸ナトリウムを添加し加熱反応させて、澱粉分子中に燐酸基を導入した両性澱粉は、中性抄紙系および酸性抄紙系の双方において内添用澱粉として優れた濾水性を示すことが知られている。

しかしながら、この両性澱粉においても内添する際の澱粉糊液の添加率は、対パルプ固形分あたり固形分として１．０重量％程度までが適量であり、それを超える量の添加は、ワイヤーパートにおいて形成されるシートの濾水性の著しい低下をもたらす。

【０００４】

他方、近年では、古紙パルプの配合率の増加による原料パルプの品質の低下（微細繊維、灰分の増加）に伴ない紙または板紙の生産性や紙力の低下が余儀なくされ、これを解決することが課題となっている。

従って、抄造時に、高い濾水性を与えて生産性を上げることができる、または、ほどほどの濾水性を維持しつつ添加量を増やして紙力を高めることができる添加物の開発が強く望まれている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

上記のような従来技術の現況に鑑み、本発明の目的は、紙料に添加した際に、優れた濾水性を示すと共に、優れた紙力増強効果が得られる製紙用両性澱粉を提供することにある。

本発明の他の目的は、そのような製紙用両性澱粉を工業的有利に製造する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、そのような製紙用両性澱粉を用いることによって、良好な濾水性をもって抄紙することができ、かつ紙力の高い紙または板紙を得ることができる抄紙方法を提供することにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、三級アミンまたは四級アンモニウム塩を導入したカチオン性澱粉に尿素リン酸化反応を施すことにより、高い濾水性の付与と紙力向上に寄与する両性澱粉を安価に製造し得ることを見出し、本発明の完成に至った。

かくして、本発明によれば、カチオン澱粉に燐酸基を導入して製紙用両性澱粉を製造するに際し、置換度０．０２～０．０５の三級アミンまたは四級アンモニウム塩を有するカチオン澱粉に、尿素と正燐酸塩を添加し、次いで、乾式で１１０～１６０℃において０．２～数時間加熱反応させて、対澱粉固形分あたり結合燐として０．１～０．７重量％の燐酸基を導入することを特徴とする製紙用両性澱粉の製造方法が提供される。

【０００７】

さらに、本発明によれば、上記の製造方法によって得られる製紙用両性澱粉が提供される。

さらに、本発明によれば、上記の製造方法によって得られる製紙用両性澱粉を添加したパ

ルプスラリーを抄紙することを特徴とする紙または板紙の製造方法が提供される。

【０００８】

【発明の実施の形態】

本発明で用いるカチオン性澱粉の製造に用いる原料澱粉は格別限定されることはなく、タピオカ澱粉、コーン・スターチ、ワキシーコーンスターチ、ハイアミロースコーンスターチ、馬鈴薯澱粉または甘藷澱粉などの未加工澱粉、これらの未加工澱粉に公知の方法によって置換基を導入したアセチル化澱粉、ヒドロキシエチル化澱粉、ヒドロキシルプロピル化澱粉などを用いることができる。これらの原料澱粉は単独でまたは２種類以上を組み合わせて用いることができる。

【０００９】

本発明における原料澱粉のカチオン化は、三級アミンまたは四級アンモニウム塩が導入される限り、公知の如何なる技術を用いて行ってもよい。

カチオン化剤の具体例としては、ジエチルアミノエチルクロライド塩酸塩などの三級アミン導入剤、および３－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ライド塩酸塩および２，３－エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド塩酸塩などの四級アンモニウム塩導入剤が挙げられる。これらのカチオン化剤は単独でまたは２種類以上を組み合わせて用いることができる。

【００１０】

カチオン澱粉の置換度（澱粉を構成する無水グルコース単位１個あたりの三級アミンおよび／または四級アンモニウム塩の個数）は０．０２～０．０５の範囲であることが好ましい。置換度が０．０２未満では本発明の効果を十分に得ることが難しく、逆に、０．０５を超えると製造コストが増大して実用的ではなくなる。

【００１１】

本発明においては、三級アミンまたは四級アンモニウム塩が導入されたカチオン澱粉に、引き続き尿素燐酸化反応を施し、両性澱粉とする。

従来、澱粉に燐酸基を導入する方法として、主に燐酸化反応と尿素燐酸化反応の２つがよく知られている。燐酸化反応の代表的な方法としては、澱粉にトリポリ燐酸ナトリウムなどをｐＨ４～８．５の条件下で含浸させ、乾式で１１０～１４０℃で加熱する方法が挙げられ、この方法によれば、燐酸基がエステル結合した澱粉を得ることができる。一方、尿素燐酸化反応では、原料となる澱粉に尿素と正燐酸および／またはその塩を添加し、乾式で１１０～１６０℃で加熱反応させる方法が一般的である。この方法では、エステル結合した燐酸基に加えて、カルバミン酸エステル基も導入される。また、正燐酸を中和せずに用いることは、加熱反応中に澱粉の酸加水分解による低粘度化を惹起するので、本発明の目的には適さない。

【００１２】

本発明の方法において、カチオン澱粉の尿素燐酸化反応に際しては、尿素と燐酸第一ナトリウム、燐酸第二ナトリウムなどの正燐酸塩を組み合わせて用いてもよいが、溶解作業性の面より次のように行うことがより好ましい。すなわち、尿素と正燐酸を対澱粉固形分あたり１５～３０重量％程度の量の水に溶解し、高濃度溶液を調製する。この溶液を、水酸化ナトリウムなどのアルカリを用いてｐＨ６．０～１０．０に調節（この段階で正燐酸塩となる）したうえ、カチオン澱粉に均一に添加する。高濃度溶液のｐＨが６．０未満であると、尿素燐酸化反応時、澱粉の加水分解が進み低粘度化した両性澱粉が生成し、本発明の目的には不適なものとなる。また、ｐＨが１０．０を超えると得られた両性澱粉の着色が著しくなり、商品価値が失われる。

【００１３】

澱粉への尿素と正燐酸の添加率は、尿素が対澱粉固形分あたり５．０～１５．０重量％であるのに対し、正燐酸塩が対澱粉固形分あたり正燐酸として１．０～８．０重量％であることが好ましい。

尿素と正燐酸塩を含浸させたカチオン澱粉は、例えばフラッシュドライヤーを用い、水分が通常１２重量％以下、好ましくは７重量％以下となるまで乾燥させる。乾燥方法として

、その他のあらゆる公知の方法を用いることができる。尿素と正燐酸を含浸させたカチオン澱粉を乾燥させた後に１２重量％を超える水分を含有すると、加熱反応させる際に、澱粉の部分的糊化の恐れが強くなる。

【００１４】

正燐酸と共に添加する尿素は、加熱反応の際に、澱粉と燐酸との反応速度を上げる触媒として作用する。尿素は、高温での加熱によってアンモニアとイソシアン酸に分解される。イソシアン酸は澱粉分子中の水酸基と容易に反応してカルバミン酸エステルを形成し、また一部は尿素や水と反応して副産物のビウレット、アンモニア、二酸化炭素を生じる。一方、尿素の分解で生じたアンモニアは、一部が未反応の燐酸塩や澱粉に結合した燐酸基の水素と置換して、アンモニウムイオンとして定着するが、大部分は空気中に飛散する。

【００１５】

乾燥させて水分を１２重量％以下とした後に、カチオン澱粉を加熱して尿素燐酸化反応を施す。すなわち、正燐酸塩と尿素を含浸させたカチオン澱粉を、１１０～１６０℃に保持した反応器に入れ、５分間ないし数時間攪拌する。加熱温度が低すぎると十分な量の燐酸基を導入することができず、また、加熱温度が高すぎると澱粉分子の加水分解が進み低粘度化した両性澱粉が生成し、本発明の目的には不適なものとなる。この際、反応時間は反応温度、用いる反応器の種類、薬品添加量および要求する結合燐に依存して適宜調節する。尿素燐酸化反応によって対澱粉固形分当たり結合燐として０．１～０．７重量％の燐酸基が導入される。燐酸基導入量が少なすぎると、それを内添した紙料の高い濾水性および紙または板紙の高い紙力が得られず、高すぎるとその強い凝集効果のため、地合いの悪い紙または板紙をもたらす。また、燐酸基に基づくアニオンと三級アミンまたは四級アンモニウム塩に基づくカチオンの比は、モル比として０．２５～０．７５：１であることが望ましい。

【００１６】

本発明の両性澱粉は、糊化された形態でパルプスラリーに添加する。使用するパルプの種類は目的とする紙または板紙および抄紙条件に依存して適宜選択することができる。両性澱粉の糊化は、澱粉スラリーに３～１０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の圧力を保持する蒸気を吹き込み、瞬時に澱粉を糊化させる形式の連続糊化方式によることが好ましいが、バッチ式の糊化方式でもかまわない。糊化された両性澱粉を紙料に内添する位置は、パルプスラリー中に通常の添加剤を添加する場合と同様な位置でよいが、その添加には通常マシンチェストやヘッドボックスなどが使用される。その際、両性澱粉の添加量は、原料パルプ固形分に対して固形分として０．５～３．０重量％が好ましい。

【００１７】

本発明の両性澱粉を添加したパルプスラリーは、一般的な紙または板紙の製造方法と同様の条件で抄造、脱水、乾燥して紙または板紙を得る。本発明の両性澱粉を内添する抄紙系のｐＨは、酸性からアルカリ性の広範囲にわたり採用することができる。本発明の両性澱粉は、必要に応じて他種澱粉、填料、サイズ剤、硫酸バンド、紙力増強剤などと組み合わせてパルプスラリーに内添することができ、それらの種類は抄紙条件に応じて適宜選択すればよい。

【００１８】

【実施例】

以下に本発明の具体的な実施例を示すが、もちろん、本発明は以下に記載の事項に限定されるものではない。以下の実施例および具体例において、％は重量基準である。

【００１９】

実施例１（両性澱粉の製造）

タピオカ澱粉１，０００ｇを、１，５００ｍｌの水に溶解し、ＮａＯＨを対澱粉２．８％、Na_2SO_4を対澱粉１０％添加した。４５℃に維持した澱粉スラリー中に、カチオン化剤として四級アンモニウム塩導入剤である３－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ライド塩酸塩を対澱粉４．５％添加した後、７時間攪拌下でカチオン化反応を行った。反応は、澱粉スラリーを１０％ＨＣｌでｐＨ７．０に下げることで停

止させた。反応停止後のスラリーは、常法により精製、脱水した後、室温で乾燥させた。得られたカチオン澱粉は、湿式分解の後、ケルダール法で窒素量を測定することにより、四級アンモニウム塩の置換度を算出した。

【００２０】

対澱粉９．５％の尿素と、対澱粉２．５％の正燐酸を少量の水に溶解し、１０％ＮａＯＨでｐＨ８．０に調整して得た溶液を上記のカチオン澱粉に攪拌しながら添加して十分に混合した。次いで熱風循環乾燥機中で５０℃で乾燥させ、水分を４．０％に調節した。尿素と正燐酸塩を含浸、乾燥させたカチオン澱粉を固形分重量にして３８０ｇをナス型フラスコに採り、１４０℃に加熱したオイルバス中で５～９０分間加熱させて尿素燐酸化反応を施し、次いで室温まで冷却させた。得られた両性澱粉の結合燐含量は、メタノールで精製した後、モリブデン比色定量法で定量した。また、澱粉分子に結合したカルバミン酸エステル基は、予め塩酸／メタノール／水混合溶液で遊離のアンモニアを除去した澱粉について、全窒素分をケルダール法で定量した後に、四級アンモニウム塩に由来する窒素分を差し引き、カルバミン酸エステルの重量％で示した。Ｂ型粘度は、蒸留水中に固形分濃度２．０％になるよう両性澱粉を採り、攪拌しながら９５℃で２０分間加熱糊化した後、冷却してブルックフィールド型粘度計で５０℃のときの粘度（Ｂ型粘度）を６０ｒｐｍで測定した。対照として、尿素燐酸化反応の原料として用いたカチオン澱粉について同様の測定を行った。表１に、測定した結合燐、カルバミン酸エステル基、およびＢ型粘度を示す。

【００２１】

【表１】

名　称	四級アンモニウム塩置換度	尿素燐酸化反応 反応時間(分)	結合燐 (%)	カルバミン酸エステル基 (%)	Ｂ型粘度 (ｃＰ)
カチオン澱粉１(対照)	0.030	－	0	0	143.0
両性澱粉Ａ	0.030	5	0.07	0.05	102.0
両性澱粉Ｂ	0.030	20	0.20	0.10	73.1
両性澱粉Ｃ	0.030	30	0.25	0.17	73.8
両性澱粉Ｄ	0.030	60	0.30	0.27	72.7
両性澱粉Ｅ	0.030	90	0.38	0.56	83.9

【００２２】

実施例２

カチオン化反応に際し、カチオン化剤を対澱粉６．５％、ＮａＯＨを対澱粉３．２％とした他は上記実施例１の方法に従って両性澱粉を製造した。得られたカチオン化澱粉と両性澱粉の四級アンモニウム塩の置換度、結合燐、カルバミン酸エステル基、Ｂ型粘度を実施例１と同様の方法に従い測定した。その結果を表２に示す。

【００２３】

【表２】

名称	四級ｱﾝﾓﾆｳﾑ塩置換度	尿素燐酸化反応反応時間(分)	結合燐(%)	カルバミン酸エステル基(%)	B型粘度(cP)
ｶﾁｵﾝ澱粉2	0.042	-	0	0	149.0
両性澱粉F	0.042	30	0.25	0.16	81.2
両性澱粉G	0.042	60	0.32	0.26	75.6

【００２４】
実施例３
タピオカ澱粉１，０００ｇを、１，５００ｍｌの水に溶解し、ＮａＯＨを対澱粉２．５％、Na_2SO_4を対澱粉９．０％添加した。４５℃に維持した澱粉スラリー中に、カチオン化剤として、三級アミン導入剤のジエチルアミノエチルクロライド塩酸塩を対澱粉４．０％添加した後、４時間攪拌下でカチオン化反応を行った。反応は、澱粉スラリーを１０％ＨＣｌでｐＨ４．０に下げることで停止し、以下は、上記実施例１と同様に両性澱粉の製造を試みた。得られたカチオン澱粉と両性澱粉の結合燐、カルバミン酸エステル基とＢ型粘度は、実施例１と同様の方法で測定した。その結果を表３に示す。
【００２５】
【表３】

名称	三級アミン置換度	尿素燐酸化反応反応時間(分)	結合燐(%)	カルバミン酸エステル基(%)	B型粘度(cP)
カチオン澱粉3	0.029	-	0	0	88.0
両性澱粉H	0.029	20	0.21	0.09	76.2
両性澱粉I	0.029	30	0.26	0.17	74.8
両性澱粉J	0.029	60	0.32	0.29	71.6

【００２６】
比較例１
本項では、実施例１または実施例２で得た両性澱粉との内添用両性澱粉としての性能の比較を行うため、特開昭６３－４８３０１号の方法に従ってトリポリ燐酸塩を用いた燐酸化反応をカチオン澱粉に施して両性澱粉を製造した。
実施例１により得たカチオン澱粉５００ｇを秤量し、３０ｇのトリポリ燐酸ナトリウムを含む８００ｍｌの水に溶解し、１０％ＨＣｌでｐＨ６．５に調節した。このスラリーを２時間攪拌した後、濾過した。濾過ケーキを熱風循環乾燥機中で乾燥させ、水分を４．０％に調節した。得られたトリポリ燐酸ナトリウム含有カチオン澱粉を固形分重量にして３８０ｇをナス型フラスコに採り、１４０℃に加熱されたオイルバス中で２０～４０分間加熱して燐酸化反応を施した。得られた両性澱粉の結合燐とＢ型粘度を、実施例１と同様の方法で測定した。その結果を表４に示す。当然ながらここで得られた両性澱粉はカルバミン酸エステル基を有しない。
【００２７】
【表４】

名称	四級アンモニウム塩置換度	燐酸化反応反応時間(分)	結合燐(%)	B型粘度(cP)
両性澱粉a	0.030	20	0.27	123.0
両性澱粉b	0.030	40	0.30	129.5

【００２８】

比較例２

実施例３によって得たカチオン澱粉を用い、それ以外は上記比較例１と同様の方法で両性澱粉の製造を試みた。得られた両性澱粉の三級アミン置換度、結合燐とＢ型粘度を実施例１と同様の方法で測定した。その結果を表５に示す。ここで得られた両性澱粉もカルバミン酸エステル基を有しない。

【００２９】

【表５】

名称	三級アミン置換度	燐酸化反応反応時間(分)	結合燐(%)	B型粘度(cP)
両性澱粉c	0.029	20	0.26	124.0
両性澱粉d	0.029	40	0.32	135.8

【００３０】

抄造例

実施例１～３、比較例１、２により得られた両性澱粉、これら両性澱粉の原料として使用したカチオン澱粉（内添用カチオン澱粉として代表的なもの）、および市販の両性澱粉を用い、紙の抄造試験を行った。用いた材料、機器および試験内容と試験方法は以下のとおりである。なお、材料に用いた澱粉のアルファベット記号および番号は、表１～５で示した両性澱粉のアルファベット記号およびカチオン澱粉の番号と一致する。

【００３１】

材料

パルプ	ＬＢＫＰ
硫酸バンド	酸化アルミニウムとして８．０％の液状品
サイズ剤	ハーサイズNES 405(ハリマ化成（株）製)
澱粉	カチオン澱粉１～３
	両性澱粉Ａ～Ｊ
	両性澱粉ａ～ｄ
	Cato3210(日本NSC（株）製両性澱粉 ※四級アンモニウム塩置換度０．０３０結合燐０．２９％、Ｂ型粘度１１０cP、カルバミン酸エステル基無し)
抄造	角型シートマシン（熊谷理機工業（株）製)
脱水	自動シートプレス（熊谷理機工業（株）製)
乾燥	回転式乾燥機（熊谷理機工業（株）製)

【００３２】

市販のシート状ＬＢＫＰをナイアガラ式ビーターで叩解し、カナディアン・スタンダード・フリーネス３６０ｍｌに調整した。

使用する澱粉は全て、固形分濃度２．０％のスラリーとし、９５℃で３０分間加熱糊化して、澱粉糊液を調製した。

【００３３】

固形分濃度２．０％に調整したパルプスラリーを攪拌しながら、澱粉糊液を、固形分として対パルプ固形分当たり０．５、１．０または２．０％、サイズ剤を固形分として０．１５％、そして硫酸バンドを有姿として３．０％をそれぞれ順次添加したのち、水を加えて１．０％に希釈した。調製された紙料を角型シートマシンで坪量８０ｇ／ｍ^2 になるように抄紙した。ブランクとして、澱粉のみを添加しない手抄き紙も抄造した。ウェットシートは、自動シートプレスを用いて３．５ｋｇｆ／ｃｍ^2 で２分間、濾紙を替えて引き続き３．５ｋｇｆ／ｃｍ^2 で１分間プレスし、次いで、回転式乾燥機を用い、１０３℃で２分間乾燥した後、２０℃、６５％Ｒ．Ｈ．で一晩調湿した。

【００３４】

調成した紙料の濾水性及び抄造した手抄き紙の物性は、以下の方法で測定した。

濾水度　　ＪＩＳ　Ｐ　８１２１に準じて測定した。（高いものほど濾水性が優れている。）

坪量　　ＪＩＳ　Ｐ　８１２４に準じて測定した。

裂断長　　ＪＩＳ　Ｐ　８１１３に準じて測定した。

比破裂強さ　ＪＩＳ　Ｐ　８１１２に準じて測定した。

得られた結果を表６および表７に示す。

【００３５】

【表６】

澱粉		澱粉添加率（％）	濾水度（ｍｌ）	坪量（ｇ／ｍ²）	比破裂強さ	裂断長（ｋｍ）
無し（ブランク）		0	380	79.6	4.13	5.60
実施例	カチオン澱粉1	0.5	385	79.9	4.72	5.98
		1.0	370	80.4	5.12	6.04
		2.0	340	79.8	5.25	6.88
	両性澱粉Ａ	0.5	395	80.4	4.62	5.92
		1.0	385	80.1	5.06	6.01
		2.0	385	80.7	5.28	6.72
	両性澱粉Ｂ	0.5	405	79.7	4.68	6.10
		1.0	425	80.6	5.22	6.35
		2.0	420	80.4	5.86	6.84
	両性澱粉Ｃ	0.5	405	80.2	4.57	6.05
		1.0	435	81.0	5.28	6.62
		2.0	430	80.3	5.97	6.81
	両性澱粉Ｄ	0.5	440	80.6	4.59	6.00
		1.0	465	80.7	5.51	6.47
		2.0	465	80.8	5.91	6.86
	両性澱粉Ｅ	0.5	445	80.9	4.61	6.15
		1.0	480	80.6	5.71	6.29
		2.0	475	80.6	6.08	6.87
比較例	両性澱粉ａ	0.5	395	79.8	4.61	6.10
		1.0	410	80.2	5.12	6.40
		2.0	370	8.06	5.66	6.62
	両性澱粉ｂ	0.5	400	80.1	4.59	6.07
		1.0	410	80.4	5.20	6.37
		2.0	380	80.8	5.71	6.63
	Cato3210	0.5	400	80.4	4.55	6.01
		1.0	405	80.6	4.66	6.34
		2.0	370	80.9	4.75	6.73

【００３６】
【表７】

澱粉		澱粉添加率（％）	濾水度 ｍｌ	坪量（ｇ／ｍ²）	比破裂強さ	裂断長（ｋｍ）
実施例	カチオン澱粉２	0.5	390	80.2	4.75	5.76
		1.0	360	80.4	5.06	6.03
		2.0	340	80.3	5.18	6.79
	両性澱粉Ｆ	0.5	410	80.6	4.61	6.05
		1.0	425	80.9	5.35	6.54
		2.0	425	80.7	6.00	6.72
	両性澱粉Ｇ	0.5	435	80.6	4.52	6.03
		1.0	455	80.7	5.47	6.52
		2.0	450	80.7	5.89	6.90
	カチオン澱粉３	0.5	385	80.1	4.64	5.92
		1.0	360	80.1	5.12	6.11
		2.0	340	79.7	5.24	6.69
	両性澱粉Ｈ	0.5	400	80.1	4.61	6.00
		1.0	425	80.6	5.40	6.25
		2.0	425	80.5	5.73	6.75
	両性澱粉Ｉ	0.5	410	80.6	4.62	5.91
		1.0	440	80.7	5.41	6.57
		2.0	445	80.7	5.88	6.74
	両性澱粉Ｊ	0.5	450	80.2	4.50	5.96
		1.0	470	80.4	5.35	6.53
		2.0	460	80.2	5.84	6.75
比較例	両性澱粉ｃ	0.5	400	80.3	4.46	6.02
		1.0	405	80.4	5.05	6.10
		2.0	380	80.1	5.51	6.50
	両性澱粉ｄ	0.5	410	80.6	4.55	5.94
		1.0	425	80.4	5.18	6.18
		2.0	390	80.6	5.70	6.63

【００３７】
本発明による両性澱粉Ｂ～Ｊは、カチオン澱粉１～３に比べて著しく、また本発明によらない両性澱粉ａ～ｄ、市販の両性澱粉「Ｃａｔｏ３２１０」に比べてかなり濾水性が向上した。従って、内添される澱粉の量が同じであれば、本発明による両性澱粉を用いれば、従来のカチオン澱粉や両性澱粉に比べて抄造速度の向上が達成されることは疑いない。
【００３８】
また、濾水性の向上に従って澱粉の添加率を上げることが可能となるので、澱粉の添加率に制限のある従来のカチオン澱粉や両性澱粉に比べて紙力の向上が期待できる。
なお、両性澱粉Ａは、結合燐が本発明の範囲に到達していないため、十分な濾水性向上効果が得られていない。
【００３９】
【発明の効果】
本発明の方法により得られる両性澱粉は、加熱糊化して紙料に内添し、抄造すると、著しく濾水性が向上し、強度が増大した紙または板紙が得られる。澱粉添加率が２．０％に至っても、濾水性の低下は見られず、従って、抄造速度を下げずに、より強度の高い紙又は板紙の抄造が可能である。
【００４０】
このような本発明の効果、すなわち従来の両性澱粉（特開昭６３－４８３０１号に基づくカチオン澱粉をトリポリ燐酸塩により燐酸化したもの）に比べて著しく濾水性が向上する機構は明らかではないが、燐酸基と共に導入されたカルバミン酸エステルとパルプの主成

分であるセルロースとの水素結合の形成、トリポリ燐酸塩に比べて正燐酸塩の分子量が低いことによる澱粉粒内への易浸透性（燐酸基のより均一な分布）、トリポリ燐酸塩に比べて正燐酸塩の溶解度が高く、乾燥中、もしくは加熱反応中に析出することがないこと（燐酸基のより均一な分布および高い反応効率）、未反応の塩による悪影響が分子量が小さい分正燐酸塩の方が少ないことなどが考えられる。

【００４１】

本発明の別の効果は、尿素燐酸化に使用する尿素、正燐酸、および水酸化ナトリウムなどのアルカリがトリポリ燐酸に比べて低価格のため、比較的安価に両性澱粉を提供できることにある。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０８－２９６１９３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０４８３０１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１１６６０２（ＪＰ，Ａ）
特公昭４５－０２０５１２（ＪＰ，Ｂ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08B 3/04
D21H 17/28