

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年9月28日 (28.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/100996 A1

- (51) 国際特許分類:
D21H 17/69 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/305210
- (22) 国際出願日: 2006年3月16日 (16.03.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-080365 2005年3月18日 (18.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ハリマ化成株式会社 (HARIMA CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 Hyogo (JP). 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子1-4-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木村 吉晴 (KIMURA, Yoshiharu) [JP/JP]; 〒6750019 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 Hyogo (JP). 瀬崎 崇生 (SEZAKI, Takao) [JP/JP]; 〒6750019 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 Hyogo (JP). 飯嶋 夕子 (IIJIMA, Yuko) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP). 久津輪 幸二 (KUTSUWA, Koji) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FILLED PAPER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 填料内添紙及びその製造方法

(57) Abstract: This invention provides a filled paper containing a coated filler prepared by coating a filler with a composite acrylamide copolymer (composite PAM) comprising (A) an anionic polysaccharide and (B) a cationic and/or amphoteric acrylamide copolymer. The composite PAM is prepared, for example, by mixing the component (A) with the component (B). Since the filler is treated with a combination of the components (A) and (B) different from each other in charge properties and structure, suitable coagulation effect can be attained and the coated filler has excellent affinity for pulp slurry. Therefore, even in the case of a highly filled paper, a large paper strengthening effect can be attained by using a small amount of the chemical.

(57) 要約:

(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 (複合化PAM) で填料を被覆処理した被覆化填料を含有する填料内添紙である。複合化PAMは、例えば、成分(A)と成分(B)を混合して調製される。電荷特性と構造の異なる成分(A)と(B)を組み合わせて填料を処理するため、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るため、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できる。

WO 2006/100996 A1

明 細 書

填料内添紙及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は填料内添紙及びその製造方法に関して、複合化アクリルアミド系共重合体で被覆処理した填料を内添することにより少ない薬品量で効率良く紙力を向上できるものを提供する。

背景技術

- [0002] 近年、環境保全、省資源、ゴミ減量などの見地から紙の軽量化、低坪量化が要望され、これに伴って紙の白色度、不透明性、印刷適性を向上するために、各種填料を高含有率で内添することが行われている。

しかしながら、填料を多く内添させた紙では、相対的にパルプ配合量が低下し、填料がパルプ繊維間の水素結合を阻害するため、紙力が急激に低下する。そこで、この紙力を維持するために、デンプンやポリアクリルアミド(以下、PAMという)等の紙力増強剤など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る、そのような条件では歩留まり低下、サイズ性の低下、或は汚れなどの問題が発生する。

- [0003] 紙力増強などを目的として、特定成分で凝集、吸着、或は被覆処理などを施した填料を紙に内添する従来技術として、下記のものが挙げられる。

(1)特許文献1

填料充填による紙力及び強度の低下が少ない填料内添紙を製造することなどを目的として、填料懸濁液にアクリル系ラテックスを添加し、予め填料の凝集体を形成させてからパルプ懸濁液に添加する(即ち、パルプと填料からなる懸濁液にアクリルラテックスを添加するのではない)ことが開示されている(請求項1、段落[0001]、段落[0004])。当該アクリル系ラテックスは(メタ)アクリル酸、アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシル基含有アルキル(メタ)アクリレートなどのアクリル系モノマー単独、或は、これらと共重合し得る他のモノマー(スチレン類、不飽和ジカルボン酸など)を加えて製造されるラテックスである(段落[0012]～[0014])。

[0004] (2)特許文献2

填料内添による紙力低下を少なくすることなどを目的として、軽質炭酸カルシウムを特定分子量の分岐状両性共重合体ポリアクリルアミド(PAM)で被覆処理した複合粒子を用いて湿式抄紙することで、高填料内添紙を製造することが開示されている(請求項1、段落[0001]、段落[0005]～[0006])。

[0005] (3)特許文献3

紙の強度を向上した、炭酸カルシウムを填料とする内添紙を得ることなどを目的として、両性PAMを炭酸カルシウムに吸着(塩形成、静電的結合、物理的吸着など)させたものを填料として使用することが記載されている(特許請求の範囲、第2頁右上欄～右下欄)。

[0006] (4)特許文献4

炭酸カルシウムなどの無機物質をナトリウムカルボキシメチルセルロース(CMC)などのセルロース誘導体で処理した無機充填剤(填料)を使用することで、白色度を有する紙を製造することが開示されている(請求項1～9、第5頁～第6頁、実施例1A～1H)。

[0007] (5)特許文献5

炭酸カルシウムを多量に内添しながら紙力を低下させないことを目的として、填料をカチオン化デンプン及びカチオン化グアーガムで凝集させ、この凝集処理した填料をパルプスラリーに添加して湿式抄紙することが開示されている(請求項1～2、段落[0004]、段落[0008]～[0013]、段落[0024])。

[0008] (6)特許文献6

填料としての重質炭酸カルシウムによるワイヤ摩耗性を低減する目的で、重質炭酸カルシウムを予めカチオン変性デンプン水溶液と混合した後、パルプスラリーに添加して湿式抄紙することが開示されている(特許請求の範囲、第2頁右上欄～右下欄)。また、この場合、カチオン変性デンプンの外に、ポリアクリル酸ナトリウムなどのアニオン性ポリマーを併用しても良いことが記載されている(第3頁左上欄)。

[0009] (7)特許文献7

予備凝集フィラー(填料)をパルプスラリーに添加することが記載され(請求項1、段

落8、15参照)、凝集剤としては水溶性ビニルポリマー、ガム、PAM、硫酸アルミニウム、アニオン系又はアニオン系デンプン誘導体などが列挙されている(段落[0016]～[0018])。

[0010] 特許文献1:特開2004-100119号公報

特許文献2:特開2004-18323号公報

特許文献3:特開昭59-26595号公報

特許文献4:特表平9-505099号公報

特許文献5:特開平10-60794号公報

特許文献6:特開昭60-119299号公報

特許文献7: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

[0011] 上記特許文献1、4～6では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ってしまう。特許文献2～3では、填料の処理に両性PAMを使用しているが、処理濃度が適正条件ではなくて、填料(炭酸カルシウム)の表面に吸着できない場合には、薬品は処理剤として有効に作用し難い。

また、上記特許文献2で使用する処理剤は両性の分岐状PAMであるが、当該ポリマーは、構造上、主鎖が柔軟であり、吸着時にはコンパクトな吸着形態となるため、分岐状PAMが作用する範囲には限界があり、紙力向上効果は充分とは言えない。

さらに、より高い紙力向上効果を得るために、上記特許文献1～7に列挙された処理剤を多量に用いると、紙力の伸びがなくなって灰分の低下などを引き起こすうえ、内添薬品(カチオン化デンプン、PAM系紙力剤)を添加して紙力を向上させる場合にも、添加量を増やすと灰分やサイズ性の低下を引き起こしてしまう(後述の試験例参照)。

[0012] 従って、本発明の課題は、填料を多く内添した紙において、紙力増強剤などの薬品の少量添加で効率良く紙力を向上させることである。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明者らは、上記特許文献に開示されたアクリル系ラテックスやCMCなどの単一的なイオン性処理剤ではなく、電荷バランスが取り易く、処理濃度範囲を広く設定できる処理剤の開発を鋭意研究した。その結果、(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(以下、複合化PAMという)は、異なる電荷特性と構造のポリマーの組み合わせから得られるポリイオンコンプレックスを形成して、各処理剤単独では得られない特性(凝集特性、紙力向上特性)が広い適用範囲で得られることを見出して、本発明を完成した。
- [0014] 即ち、本発明の填料内添紙は、(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PAMで填料を被覆処理した被覆化填料を含有する。
- [0015] 本発明において、複合化PAMは、成分(A)と成分(B)を混合した混合物であるか、あるいは成分(A)の存在下で成分(B)の構成モノマーを共重合反応させて得られた生成物である。
- [0016] アニオン性多糖類としては、カルボキシメチルセルロース類などのアニオン性セルロース、アルギン酸類、アニオン性デンプン、アニオン性ガム類などの少なくとも一種であるのがよい。
- [0017] 成分(A)と成分(B)の重量比率は、 $A/B=2\sim 45/98\sim 55$ であるのがよい。填料としては炭酸カルシウムを用いるのがよい。内添紙中の被覆化填料的含有量が5～40重量%であるのがよい。
- [0018] 本発明では、さらに、カチオン化デンプンおよびアクリルアミド系共重合体から選ばれる少なくとも一種を内添薬品として含有するのがよい。
- [0019] 本発明にかかる填料内添紙の製造方法は、(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PAMの水溶液を填料スラリーに添加して、複合化PAMで填料を被覆処理した被覆化填料を得る工程と、当該被覆化填料をパルプスラリーに添加して湿式抄紙する工程とからなる。
- [0020] 本発明にかかる填料内添紙の他の製造方法は、(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を別々に填料スラリーに添加して、複合化PAMで填料を被覆処理した被覆化填料を得る工程と、当該被覆化填料をパルプスラリーに添加して湿式抄紙する工程とからなる。

発明の効果

- [0021] 前記複合化PAMは、(A)アニオン性多糖類と、(B)カチオン性又は両性PAMとからなり、前記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オンコンプレックスを形成するため、炭酸カルシウムなど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できる。

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系の紙力増強剤などの内添薬品を添加する場合、填料と薬品の夫々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。

即ち、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で炭酸カルシウムなどの填料を処理した被覆化填料は適度の凝集効果があつて、パルプスラリーとの親和性に優れ、或はパルプスラリーに内添される薬品（紙力増強剤など）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できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0022] 本発明の填料内添紙は、複合化PAMで処理した填料を含有したものであり、アニオン性多糖類(A)とPAM系成分(B)からなる複合化PAMの液を填料スラリーに添加し、或は、成分(A)と(B)の2液を別々に填料スラリーに添加することで、填料を複合化PAMで被覆処理した後、被覆化填料をパルプスラリーに添加して湿式抄紙することによって製造される。

- [0023] 前記複合化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。

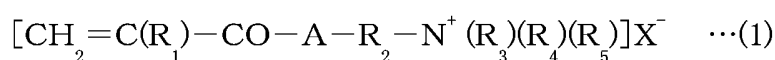
上記アニオン性多糖類(A)としては、酸置換基として、例えば、カルボキシル基、スルフェート基又はスルホネート基が導入されたデンプン類、アルギン酸類、セルロー

ス類、ガム類などの誘導体を単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。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などのアニオン化剤を作用させることで、カルボキシ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、リン酸デンプンなどがある。アニオン性多糖類としてはCMC、アルギン酸類が好ましい。

- [0024] 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。

- [0025] 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、ジアルリジアルキルアンモニウムハライドを初めとして、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。



(式中、 R_1 はH又は CH_3 ; R_2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキレン基; R_3 、 R_4 および R_5 は水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキル基、ベンジル基または $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 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などのアニオンを示す。)

- [0026] 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。

- [0027] 上記1～2級アミノ基含有(メタ)アクリルアミドとしては、例えば、アミノエチル(メタ)アクリルアミドなどの1級アミノ基含有(メタ)アクリルアミド、或は、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、*t*-ブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドなどの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DMPAAと略す)、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなど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。

[0028] 上記1～2級アミノ基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、アミノエチル(メタ)アクリレートなどの1級アミノ基含有(メタ)アクリレート、或は、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、*t*-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの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)アクリレートとしては、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、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレートなど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。

[0029] 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、エピクロロヒドリンなどの4級化剤を用いたモノ4級塩基含有モノマーであり、例えば、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、(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などが挙げられる。

[0030] 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、或はビス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、 $R_1 = H$ 、 $R_2 = \text{プロピレン基}$ 、 $A = NH$ 、 R_3 と R_4 は各メチル基、 $R_5 = CH_2CH(OH)CH_2N^+(CH_3)_3$ 、 $X = \text{塩素に相当する化合物である}$ 。

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リルジアルキルアンモニウムハライドは、例えば、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドである。

- [0031] 前記両性PAMの構成単位であるアニオン性モノマー(c)は、 α, β -不飽和カルボン酸類、 α, β -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、アンモニウム塩などである。

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、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、その塩などである。

- [0032] 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、製紙工程における填料の損失、特に脱水時におけるワイヤーの編み目から微細繊維や填料が流れ落ちるのを少なくし、紙中の填料量(灰分量)を高くする作用がある。架橋モノマー(d)としては、例えば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)アクリルアミドなどのビス(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)アクリレートなどのジ(メタ)アクリレート類、ジメチルアクリルアミド(DMAMと略す)、メタクリロニトリルなどが使用できる。

- [0033] 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有する。連鎖移動剤としては、例えば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、チオグリコール酸等のメルカプ

タン類など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、アクリロニトリルなどのノニオン系モノマーを使用しても差し支えない。

[0034] 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。

[0035] 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。

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、アクリロニトリルなど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。

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(a)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。

[0036] 複合化PAMは、成分(A)と成分(B)を混合するか、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

[0037] 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イオンコンプレックスが形成される。

[0038] 一方、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。

即ち、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、両者でポリイ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)の間でポリイオンコンプレックスを形成すれば良い。

[0039] 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、 $A/B=2\sim 45/98\sim 55$ が好ましく、 $4\sim 30/96\sim 70$ 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、被覆化填料の粒子径が適正に増大せず、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。

[0040] 填料は公知のものを任意で使用でき、例えば、炭酸カルシウム、クレー、シリカ、カオリン、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタンなどの無機填料、尿素－ホルマリン樹脂、メラミン系樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂などの有機填料を単用又は併用できる。好ましい填料は炭酸カルシウムである。

[0041] 前記複合化PAMによる当該填料の被覆化処理は、複合化PAMの水溶液を填料スラリーに添加することが好ましいが、成分(A)と(B)の2液を別々に填料スラリーに添加する方式でも良い。

[0042] 被覆化填料の平均粒子径は $10\sim 50\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $20\sim 40\mu\text{m}$ 程度である

のがよい。粒子径が適正範囲より小さくなり過ぎると白色度は上がるが、紙力が上がりにくい。粒子径が適正範囲より大きくなり過ぎると紙力は上がるが、白色度は著しく低下する。

被覆化填料を添加した後のパルプスラリー系の全量に対する被覆化填料の添加量は10～50重量%程度が好ましい。また、湿式抄紙で得られた填料内添紙中の被覆化填料の含有量は5～40重量%、好ましくは15～30重量%であるのがよい。

[0043] 一般に、填料のパルプスラリーへの添加方式としては、紙力剤やサイズ剤などの各種薬品をパルプスラリーに添加した後、当該パルプスラリーを水で希釈する工程の前に填料を一括添加する方式と、硫酸バンド(硫酸アルミニウム)を入れる前の最初の段階で添加し(損紙を還流させる場合を含む;例えば、填料全重量の30%程度)、さらに上記希釈工程の前にも添加する(例えば、填料全重量の70%前後)分割添加方式(後述の実施例1と10参照)との二つの方法がある。通常の填料を使用した場合には、添加量と同じ条件では分割添加方式は一括方式より紙力が低下してしまう。これに対して、本発明の被覆化填料を使用した場合には、分割と一括のいずれの添加方式でも紙力はあまり影響されないため、本発明では、添加方式を問わずに紙力のバラツキが少ない填料内添紙を容易に製造できる利点がある。

[0044] パルプスラリーには、カチオン化デンプン、アクリルアミド系共重合体(PAM系ポリマー)、PVA系ポリマーなどの紙力剤、硫酸アルミニウム、ロジン系樹脂などのサイズ剤、濾水剤、歩留り向上剤、耐水化剤、或は紫外線防止剤などの各種薬品を添加できることは言うまでもない。

パルプスラリーにはカチオン化デンプン、PAM系などの紙力剤を添加することが好ましい。即ち、本発明の被覆化填料と共に、カチオン化デンプン及び／又はPAM系紙力剤をパルプスラリーに添加することで、填料内添紙の紙力を一層向上することができる。

[0045] 次に填料内添紙の製造方法を説明する。本発明の製法の基本は、複合化PAMで填料を被覆処理した後、この被覆化填料をパルプスラリーに添加して湿式抄紙することである。

前述した通り、被覆化填料を製造する方法は、ポリイオンコンプレックスを効率良く

形成するために、既に調製済みの複合化PAMの液を填料スラリーに添加することが好ましいが、成分(A)と(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。

但し、後述の試験例にも示す通り、填料内添紙の製造に際しては、被覆化填料を調製した後にパルプスラリーに添加する必要がある、大容量のパルプスラリーの中に成分(A)と成分(B)と填料を単に添加して(同時又は時間差を設けて添加することを問わない)得られた内添紙では十分な紙力が確保できない。

- [0046] 本発明の内添紙の種類は任意であって特段の制限はなく、例えば、上質及び中質印刷用紙、新聞用紙、アート紙、キャストコート紙等の原紙、PPC用紙、インクジェット記録用紙、レーザープリンター用紙、感熱記録用紙、感圧記録用紙等の記録用紙などが挙げられる。

実施例

- [0047] 以下、本発明の複合化PAMの製造例、当該複合化PAMで被覆化した填料(炭酸カルシウム)の製造例、被覆化填料を含有する内添紙の製造実施例、実施例で得られた填料内添紙の紙力、白色度、サイズ度などの試験例を順次説明する。

本発明は下記の製造例、実施例、試験例などに拘束されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で任意の変形をなし得ることは勿論である。

- [0048] <各種アクリルアミド系共重合体の合成例>

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(便宜上、PAM-2~4という)、アニオン性アクリルアミド系共重合体(便宜上、PAM-5という)の合成例を述べ、併せて、アニオン性ポリマー(PAA-1)、填料の処理剤又は紙力剤(内添薬品)としてのPAM(PAM-1という)の合成例を述べる。

(1)合成例1(PAM-1:填料の処理用、或はパルプスラリーへの内添用薬品)

水670g、50%アクリルアミド水溶液262g、ジメチルアミノエチルメタクリレート6.1g、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド6.1g、イタコン酸3.8g、メチレンビスアクリルアミド0.1g、メタリルスルホン酸ソーダ0.5g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16g、2%亜硫酸ソ

ーダ水溶液4gを添加して、温度60～85℃で3時間反応させ、PAM-1(両性アクリルアミド系共重合体)を得た。

[0049] (2)合成例2～4(PAM-2～4:本発明の両性又はカチオン性PAM)

上記合成例1を基本として、モノマー成分を表1に示した組成比の仕込み量にて共重合し、PAM-2～3(両性PAM)、PAM-4(カチオン性PAM)を得た。

[0050] (3)比較合成例1(PAM-5:填料の処理用薬品)

前記合成例1を基本として、モノマー成分を表1に示した組成比の仕込み量にて共重合し、PAM-5(アニオン性PAM)を得た。

[0051] (4)比較合成例2(PAA-1:填料の処理用薬品)

水680g、98%アクリル酸103g、アリスルホン酸ソーダ0.8gの混合物を10%苛性ソーダを用いてpH3.5に調整した。

次いで、温度を50℃に昇温し、2%過硫酸アンモニウム水溶液20g、2%亜硫酸ソーダ水溶液6gを添加して、温度を50～85℃で3時間反応させた後、苛性ソーダでpHを中性付近に調整し、PAA-1(アニオン性ポリマー)を得た。

得られたPAM-1～5、PAA-1の構成モノマーの種類とモル比率(%)、共重合体の恒数は表1に示す。

[表1]

	モノマー組成のモル比率			その他	重合体恒数		
	AM	カチオン性 モノマー	アニオン性 モノマー		固形分 (%)	pH	粘度 (mPa・s)
内添用PAM							
PAM-1	94.5	DM=2 DMPAA=2	IA=1.5	SMAS MBAM	15.4	4.0	8,600
処理剤用PAM							
PAM-2	93.5	DMBQ=2 DMPAA=3	IA=1.5	SAS MBAM	15.9	4.2	7,800
PAM-3	86	DMBQ=4 DM=6	AA=4	SMAS	15.3	4.1	4,200
PAM-4	94	DMBQ=1 DM=5		SAS MBAM	15.7	4.5	7,300
PAM-5	80		AA=20	SAS	15.4	3.7	6,000
PAA-1			AA=100	SAS、NaOH	15.7	6.5	4,100
複合化PAM							
PAM-C15	89	DMBQ=8 DM=2	IA=2	CMC=20wt% SMAS	15.1	4.1	3,600

AM：アクリルアミド

DM：ジメチルアミノエチルメタクリレート

DMPAA：ジメチルアミノプロピルアクリルアミド

DMBQ：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

IA：イタコン酸

AA：アクリル酸

SMAS：メタリルスルホン酸ナトリウム

SAS：アリルスルホン酸ナトリウム

MBAM：メチレンビスアクリルアミド

CMC：カルボキシメチルセルロースナトリウム

Alg：アルギン酸ナトリウム

CS：カチオン化デンプン

PAA：ポリアクリル酸ナトリウム

[0052] ＜複合化PAMの製造例＞

上記合成例2～4及び比較合成例1で得られたPAM-2～5と、アニオン性多糖類（CMC又はアルギン酸塩）とを混合し、複合化PAM-C1～C11、C13を製造する例を述べる。即ち、PAM-C1～C11は本発明の成分(A)と(B)を予め混合して複合化PAMを調製した例であるが、PAM-C12はPAM-2とCMCとを予め混合することなく、填料スラリーに別々に添加するための調製物の組み合わせを示し、填料ス

ラリーに別々に添加した後に複合化PAMを形成する例である。

一方、アニオン性多糖類を使用せず、PAM-3(両性PAM)とPAM-5(アニオン性PAM)とを混合してPAM-C14を調製した例、上記比較合成例2のアニオン性ポリマーとカチオン化デンプンとを混合してPAA-C1を調製した例を述べる。

尚、CMCには置換度が0.75、粘度(1%液)が290mPa・sのものを使用した。

[0053] (1)製造例1(PAM-C1)

CMC(アニオン性多糖類:A成分)とPAM-2(B成分)を夫々1%水溶液として、A/B=4/96の重量比で混合し、PAM-C1(複合化PAM)を得た。PAM-C1はポリイオンコンプレックスを形成し、濁りが発生した。

[0054] (2)製造例2~11(PAM-C1~C11)

上記製造例1を基本として、表2に示したA成分とB成分の2液を所定の比率で混合して調製した。この場合、アニオン性多糖類は、製造例5(PAM-C5)だけがアルギン酸塩(Algと略す)であり、他の製造例ではCMCである。

[0055] (3)製造例12(PAM-C12)

PAM-2とCMCとを予め混合することなく、填料スラリーに別々に添加するために静置した状態の2液の組み合わせを示す。

[0056] (4)比較製造例1(PAM-C13)

上記製造例1を基本として、表2に示したアニオン性多糖類と上記比較合成例1のアニオン性PAM(PAM-5)の2液を所定の比率で混合して調製した。

[0057] (5)比較製造例2(PAM-C14)

上記製造例1を基本として、表2の通り、アニオン性多糖類(CMC)を使用せずに、上記合成例3の両性PAM(PAM-3)と比較合成例1のアニオン性PAM(PAM-5)を混合して調製した。

[0058] (6)比較製造例3(PAA-C1)

冒述の特許文献6に準拠した例であり、上記製造例1を基本として、表2の通り、カチオン化デンプンと上記比較合成例2のアニオン性ポリマー(PAA-1)を混合して調製した。

[0059] 表2にPAM-C1~C14、PAA-C1の組成内容及び混合比率を示す。

[表2]

複合化PAM	アニオン性 多糖類 (A)	PAM (B)	比率 (A/B)
PAM-C1	CMC	PAM-2	4/96
PAM-C2			10/90
PAM-C3			20/80
PAM-C4			30/70
PAM-C5	Alg	PAM-2	15/85
PAM-C6	CMC	PAM-3	15/85
PAM-C7			20/80
PAM-C8			30/70
PAM-C9	CMC	PAM-4	10/90
PAM-C10			20/80
PAM-C11	CMC	PAM-3	45/55
PAM-C12	CMC	PAM-2	15/85
PAM-C13	CMC	PAM-5	20/80
PAM-C14		PAM-5 PAM-3	15/85 (B/B')
PAA-C1	CS	PAA-1	90/10

[0060] 一方、アニオン性多糖類(CMC)の存在下で、アクリルアミド系共重合体のモノマー成分を重合反応して得られた生成物を複合化PAMとする製造例13を述べる。

(7)製造例13(PAM-C15)

水680g、50%アクリルアミド水溶液170g、ジメチルアミノエチルメタクリレート4g、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48g、イタコン酸3.4g、メタリルスルホン酸ソーダ0.3g、CMC30gの混合物を10%硫酸でpH3に調整した。

次いで、温度を62℃に昇温し、2%過硫酸アンモニウム水溶液12g、2%亜硫酸ソーダ水溶液2.5gを添加し、温度60～85℃で3時間反応させ、白濁化した複合化PAM-C15を得た。

尚、表1の最下欄にPAM-C15の組成内容と恒数を示した。

[0061] 次いで、上記製造例1～13で得られた複合化PAM(但し、製造例12は成分(A)と(

B)を未だ混合せず)、或は比較製造例1～3で得られた複合成分で填料(炭酸カルシウム)を処理した処理例を述べる。

[0062] <複合化PAMによる填料の被覆処理例>

下記の被覆処理例1～13のうち、被覆処理例12は成分(A)と成分(B)の2液を別々に填料スラリーに添加して、填料スラリー中で複合化PAMによる填料の被覆化処理を施した2段処理例、他の被覆処理例は全て予め成分(A)と成分(B)の2液を混合して複合化PAMを調製してから、填料スラリーに添加した一括処理例である。

[0063] (1)被覆処理例1～11、13

軽質炭酸カルシウム(TNC、東洋電化工業品、粒子径 $3.5\mu\text{m}$)4gを水46gに添加し、攪拌機で十分に分散化させた。

また、0.5%に希釈した製造例1～11と製造例13の各複合化PAMの所定量に水を加えて30gとし、この複合化PAMの希釈液を攪拌しながら上記炭酸カルシウムの分散液に加えて、5%濃度の被覆処理した炭酸カルシウム分散液を得た。

[0064] (2)被覆処理例12

上記処理例1～11、13(一括処理法)に代えて、0.5%に希釈したCMC及びPAM-2を2段階に分けて表2のPAM-C12に示した比率で炭酸カルシウムの分散液に別々に添加した以外は、一括処理法と同様に処理した。

[0065] (3)比較処理例1～3

上記被覆処理例1～11を基本として、複合化PAMに代えて、比較製造例1の複合成分(CMCとアニオン性PAMの組み合わせ)、比較製造例2の複合成分(両性PAMとアニオン性PAMの組み合わせ)、或は比較製造例3の複合成分(カチオン化デンプンとアニオン性ポリマーの組み合わせ)で填料を夫々処理して、炭酸カルシウムの分散液を得た。

[0066] そこで、上記被覆処理例1～13並びに比較処理例1～3で得られた処理済みの各炭酸カルシウム分散液をパルプスラリーに添加した内添紙の製造実施例を述べる。

《填料内添紙の製造実施例》

実施例1～9、比較例3～4は、表3に示すように、パルプスラリーに内添薬品としてPAM系紙力剤を添加しない例である。実施例10～20、比較例1～2、比較例5～1

4は、表4に示すように、PAM系紙力剤を添加した例である。全ての実施例、比較例において、内添薬品としてカチオン化デンプン（紙力剤又は歩留り剤）はパルプスラリーに添加した。

また、実施例1～9のうち、実施例1～3は炭酸カルシウムへの複合化PAM（PAM-C3）の処理量を変化させた例、実施例4～9は炭酸カルシウムへの処理量（0.2重量%）を固定して複合化PAMの種類を変化させた例である。同様に、実施例10～12は炭酸カルシウムへの複合化PAM（PAM-C2）の処理量を変化させた例、実施例13～20は填料への処理量（0.2重量%）を固定して複合化PAMの種類を変化させた例である。実施例18はアニオン性多糖類（CMC）が好ましい添加範囲の上限（45重量%）で含まれる複合化PAMの処理例である。実施例19は填料スラリーに成分（A）と（B）の2液を別々に添加した2段処理の例、他の全ての実施例は成分（A）と（B）の2液を予め混合してから填料スラリーに添加した一括処理の例である。

[0067] 一方、比較例1～14のうち、比較例1～2は表3に示すように、被覆化填料を使用せず、通常の填料（炭酸カルシウム）を使用したブランク例である。比較例13～14は同様に、表4に示すように、ブランク例であり、内添用のPAM系紙力剤の添加量を増量した例である。比較例3はアニオン性多糖類を使用せず、両性PAM（PAM-1）だけで填料を処理した例、比較例4は通常の填料を使用し、PAM系紙力剤を添加しない例である。

比較例5はアニオン性多糖類（CMC）とアニオン性PAM（PAM-5）からなる複合化PAM（PAM-C13）で処理した例、比較例6はアニオン性PAMと両性PAMの複合成分で処理した例である。比較例7はアニオン性多糖類を使用せず、両性PAM（PAM-1）だけで処理した填料を使用した例である。

比較例8～9は逆に両性又はカチオン性PAMを使用せず、アニオン性多糖類（CMC）だけで処理した填料を使用した例であり、比較例8はCMCの含有濃度が低い例、比較例9は同濃度を高めた例である。

比較例10～11は冒述の特許文献6に準拠した例であり、比較例10はカチオン化デンプン（CSと略す）で填料を処理した例、比較例11はカチオン化デンプンとアニオン性ポリマー（PAA-C1）の複合成分で填料を処理した例である。比較例12は填料

を予め複合化PAMで処理せずに、填料とアニオン性多糖類(CMC)と両性PAM(PAM-2)(但し、CMCと両性PAMの添加比率は、 $CMC/PAM-2=10/90$ である)を単にパルプスラリーに別々に添加した例である。

尚、各実施例、比較例では、処理済みの炭酸カルシウムは前述の分割方式で添加した。

表3および表4の左半部には、填料を処理した処理剤の種類、内添薬品(PAM系処理剤)の添加量をまとめた。

[0068] (1)実施例1

広葉樹晒パルプ(LBKP、CSF410ml)の2%スラリー170gに、PAM-C3(製造例3)で0.35重量%(対炭酸カルシウム重量、対乾燥紙料に対して0.1重量%に相当)処理した5%処理炭酸カルシウム分散液8g(全炭酸カルシウム量の29%分)を添加し、2分間攪拌した後、硫酸バンド1.5重量%(対乾燥紙料の重量当たり)を添加した。

さらに、30秒後に糊化した1%カチオン化デンプン水溶液0.8重量%(対乾燥紙料)を添加し、1分後にサイズ剤水溶液0.4重量%(対乾燥紙料)を添加し、1分15秒後に5%処理炭酸カルシウム分散液20g(全炭酸カルシウム量の71%分)と水150gを連続して添加し、1分30秒後に歩留まり剤100ppm(対乾燥紙料)を添加し、2分後に攪拌停止して調製した。

この調製したパルプスラリーを角型手抄き機(25cm×25cm、ワイヤー:80メッシュ)で抄造し、プレスで水分調節した後、ドラムドライヤーで乾燥させ、目標坪量72g/m²、紙中灰分24重量%となるように、シートサンプル(填料内添紙)を作成した。

このシートは23℃/50%RHの恒温室内で24時間放置後、紙質測定を行った(以下の実施例、比較例も同じ)。測定結果を表3に示す。

[0069] (2)実施例2～9

上記実施例1を基本として、複合化PAMの種類及び添加量を表3に示す通り変更した被覆化炭酸カルシウムを用いた以外は、実施例1と同様の操作によってシートサンプルを調製した。

[0070] (3)比較例1

広葉樹晒パルプ (LBKP、CSF410ml) の2%スラリー170gに、処理を行っていない5%炭酸カルシウム分散液8g (全炭酸カルシウム量の29%分) を添加し、2分間攪拌した後、5%硫酸バンド1.5重量% (対乾燥紙料) を添加した。

さらに、30秒後に糊化した1%カチオン化澱粉水溶液0.8重量% (対乾燥紙料) を添加し、45秒後に1%PAM-1水溶液0.1重量% (対乾燥紙料) を添加し、1分後にサイズ剤水溶液0.4重量% (対乾燥紙料) を添加し、1分15秒後に5%未処理炭酸カルシウム分散液20g (全炭カル量の71%分) と水150gを連続して添加し、1分30秒後に歩留まり剤100ppm (対乾燥紙料) を添加し、2分後に攪拌停止して調製した。

この調製したパルプスラリーを上記実施例1と同様の方法にて抄造し、シートサンプルを作成した。

[0071] (4)比較例2

比較例1を基本として、内添紙力剤PAM-1の添加量を0.1重量%から0.2重量%に増量した以外は、比較例1と同様の操作によってシートサンプルを調製した。

[0072] (5)比較例3

比較例1を基本として、内添紙力剤PAM-1を添加せず、未処理炭酸カルシウムに代えて前記PAM-1で0.7重量% (対炭酸カルシウム重量、対乾燥紙料に対して0.2重量%に相当) 処理した炭酸カルシウムを用いた以外は、比較例1と同様の操作によってシートサンプルを調製した。

[0073] (6)比較例4

比較例1を基本として、内添紙力剤PAM-1を添加しなかった以外は、比較例1と同様の操作によってシートサンプルを調製した。

[0074] (7)実施例10

広葉樹晒パルプ (LBKP、CSF410ml) の2%スラリー170gに、PAM-C2 (製造例2) で0.35重量% (対炭カル重量) 処理した5%濃度の処理炭酸カルシウム分散液8g (全炭カル量の29%分) を添加し、2分間攪拌した後、5%硫酸バンド1.5重量% (対乾燥紙料) を添加した。

さらに、30秒後に糊化した1%カチオン化澱粉水溶液0.8重量% (対乾燥紙料)、45秒後に1%PAM-1水溶液0.3重量% (対乾燥紙料)、1分後にサイズ剤水溶液を

0.4重量%(対乾燥紙料)、1分15秒後に5%処理炭カル水溶液20g(全炭カル量の71%分)と水150gを連続して添加し、1分30秒後に歩留まり剤100ppm(対乾燥紙料)を添加し、2分後に攪拌停止して調製した。

この調製したパルプスラリーを前記実施例1と同様の操作によって抄造し、シートサンプルを作成した。

[0075] (8)実施例11～20

上記実施例10を基本として、被覆化炭酸カルシウムの種類、添加量及び内添紙力剤量を表4の通り変更した以外は、上記実施例10と同様の操作によってシートサンプルを調製した。

[0076] (9)比較例5～11

前記実施例10を基本として、処理済み炭酸カルシウムの種類、添加量及び内添紙力剤量を表4の通り変更した以外は、前記実施例10と同様の操作によってシートサンプルを調製した。

[0077] (10)比較例12

前記比較例1を基本として、(未処理の)炭酸カルシウムとCMCとPAM-2の3成分をパルプスラリーに別々に添加した以外は、前記比較例1と同様の操作によってシートサンプルを調製した。

[0078] (11)比較例13～14

上記比較例1を基本として、内添紙力剤PAM-1の添加量を表4に示す通り増量した以外は、比較例1と同様の操作によってシートサンプルを調製した。

[0079] 《高填料内添紙の試験例》

上記実施例1～20並びに比較例1～14で得られた各填料内添紙について、下記の項目(1)～(6)について試験を行った。

(1)裂断長(km):JIS P 8113に基づき測定した。

(2)灰分(重量%):JIS P 8128に基づいて測定し、また、灰化は525℃、2時間で行った。

(3)白色度(%):JIS P 8123に基づき、ハンター白色度計(熊谷理機工業社製、自動式ハンター白色度光度計)で測定した。

(4)粒子径(μm):複合化PAMなどで処理し、或は未処理の填料について、レーザー一回折／散乱式粒度分布測定装置(堀場製作所製、LA-920)により、50%体積平均粒子径を測定した。

(5)ステキヒトサイズ度(秒):JIS P 8122に基づき測定した。

[0080] 表3の右寄り欄及び表4の右半部の欄はその測定結果である。

[表3]

	処理剤		内添薬品		裂断長 (km)	灰分 (%)
	薬品	添加量(%)	薬品	添加量(%)		
実施例-1	PAM-C3	0.1			2.13	24.3
実施例-2	PAM-C3	0.2			2.35	24.1
実施例-3	PAM-C3	0.3			2.45	23.8
実施例-4	PAM-C1	0.2			2.42	23.9
実施例-5	PAM-C2	0.2			2.44	24.3
実施例-6	PAM-C4	0.2			2.36	24.4
実施例-7	PAM-C7	0.2			2.39	24.0
実施例-8	PAM-C10	0.2			2.34	23.7
実施例-9	PAM-C15	0.2			2.41	23.9
比較例-1			PAM-1	0.1	2.02	23.6
比較例-2			PAM-1	0.2	2.10	23.9
比較例-3	PAM-1	0.2			2.18	23.2
比較例-4					1.82	23.6

* 炭カル=30%、硫酸バンド=1.5%、CS=0.8%、歩留まり剤=100ppm
の添加は全て共通

[表4]

	処理剤		内添薬品		裂断長 (km)	白色度 (%)	サイズ度 (秒)	粒子径 (μm)
	薬品	添加量(%)	薬品	添加量(%)				
実施例-10	PAM-C2	0.1	PAM-1	0.3	2.60	82.3	7.3	23.5
実施例-11	PAM-C2	0.2	PAM-1	0.2	3.00	81.5	8.2	34.9
実施例-12	PAM-C2	0.3	PAM-1	0.1	2.74	81.8	8.8	19.4
実施例-13	PAM-C3	0.2	PAM-1	0.2	2.66	82.0	8.1	32.4
実施例-14	PAM-C5	0.2	PAM-1	0.2	2.86	81.6	8.3	30.9
実施例-15	PAM-C6	0.2	PAM-1	0.2	2.91	81.3	8.5	31.4
実施例-16	PAM-C8	0.2	PAM-1	0.2	2.80	81.7	8.2	24.7
実施例-17	PAM-C9	0.2	PAM-1	0.2	2.74	82.1	7.8	32.1
実施例-18	PAM-C11	0.2	PAM-1	0.2	2.78	81.8	7.5	21.2
実施例-19	PAM-C12	0.2	PAM-1	0.2	2.89	82.0	7.9	31.7
実施例-20	PAM-C15	0.2	PAM-1	0.2	2.87	81.6	8.5	24.6
比較例-5	PAM-C13	0.2	PAM-1	0.2	2.16	81.8	7.6	12.1
比較例-6	PAM-C14	0.2	PAM-1	0.2	2.52	81.2	7.9	18.8
比較例-7	PAM-1	0.2	PAM-1	0.2	2.58	80.7	5.8	20.5
比較例-8	CMC	0.05	PAM-1	0.35	2.49	81.8	6.0	6.5
比較例-9	CMC	0.2	PAM-1	0.2	2.26	82.3	4.1	3.7
比較例-10	CS	0.2	PAM-1	0.2	1.98	82.8	4.9	28.5
比較例-11	PAA-C1	0.2	PAM-1	0.2	2.12	82.3	5.8	31.3
比較例-12			PAM-2 CMC PAM-1	0.18 0.02 0.2	2.08	82.7	7.4	3.5
比較例-13			PAM-1	0.4	2.38	82.2	6.2	3.5
比較例-14			PAM-1	0.6	2.72	82.0	4.5	3.5

* 炭カル＝30%、硫酸バンド＝1.5%、CS＝0.8%、歩留まり剤＝100ppm
の添加は全て共通

先ず、表4を見ると、複合化PAMで処理しない通常の填料(比較例13～14)の粒子径は $3.5\mu\text{m}$ であるが、処理填料(例えば、実施例10～11)の粒子径は23.5～34.9 μm を示し、填料の凝集により粒子径が適正に増大していることが判る。

尚、当該比較例13～14では、PAM-1(内添薬品)を多く添加(0.4重量%又は0.6重量%)したため、比較例5～6に比べてサイズ度は低下した。

[0081] 表3を見ると、比較例4は通常の填料(炭酸カルシウム)の外には、内添薬品としてカチオン化デンプンのみを添加し、PAM系紙力剤は添加しない例であり、比較例1～2はこの通常の填料を使用し、PAM系紙力剤を添加した例である(従って、比較例1～2は比較例4より紙力(裂断長)は増している)。

実施例1～9をこの比較例1～2及び比較例4に対比すると、実施例1～9(PAM系

紙力剤は添加せず)は裂断長が大きく、紙力が増大しており、また、灰分の歩留り率も概ね改善していた。特に、(PAM系紙力剤は添加せず)複合化PAMで処理した填料を添加した実施例1～9の方が、比較例4に比べて紙力は顕著に増大しているうえ、PAM系紙力剤を添加した比較例1～2よりも有効に紙力改善できることが明らかになった。

また、PAM-1だけで処理した填料を使用した比較例3に比べても実施例1～9の方が紙力、灰分ともに評価が優れており、本発明の複合化PAMで処理した填料が紙力などの向上に有効に寄与することが確認できた。

[0082] 表4の実施例及び比較例は、内添薬品としてPAM系紙力剤(とカチオン化デンプン)を用いたものである。

比較例5は填料をCMCとアニオン性PAMの複合成分で処理した例であり、比較例6はアニオン性PAMと両性PAMの複合成分で処理した例、比較例7は両性PAM(PAM-1)だけで処理した例、比較例8～9はCMCだけで処理した例である。これらの比較例に比べて、実施例10～18の紙力(裂断長)は顕著に改善しており、白色度、サイズ度も遜色がないことが判った。特に、紙力の改善は、実施例10～18の処理填料の粒子径が概ね適正に増大している(凝集している)ことから裏付けられる。

上記比較例8～9について見ると、比較例8ではCMCの濃度が0.05重量%と低濃度であるため、比較例8での紙力は比較例9(CMC濃度は0.2重量%)に比べて増しているが、実施例10～20に比べると著しく劣ることが判る。これは、CMCが高いアニオン電荷密度を有するため、単独で填料に使用すると、少量で系の電荷をアニオン過剰にしてしまい、高濃度時では填料表面へのCMCの吸着率を大きく低下させてしまうことから、処理剤としては極めて限られた低濃度の範囲内において、低めの紙力改善効果しか期待できないことを裏付けている。

また、比較例11は冒述の特許文献6に準拠して、カチオン性ポリマー(カチオン化デンプン)とアニオン性ポリマー(ポリアクリル酸ナトリウム)の複合成分で填料を処理した例であるが、実施例10～18に比べて紙力が著しく劣ることが判る。本発明は電荷特性の異なる特定の2種のポリマーで填料を複合処理することで、より少ない薬品

量での効果的な紙力向上を特徴とするが、この比較例11との対比に鑑みると、例えば、カチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーの任意の組み合わせを単に選択するだけでは上記効果に乏しく、本発明に示す通り、特定の2種のポリマーを組み合わせる必要があることが裏付けられる。尚、上記特許文献6に準拠して、カチオン性ポリマー(カチオン化デンプン)だけで填料を処理した比較例10の紙力(1.98km)は、上記比較例11(2.12km)よりさらに劣っていた。

一方、比較例12は本発明の(A)CMCと(B)PAM-2と填料を使用する点では本発明と同じであるが、本発明のように成分(A)と(B)からなる複合化PAMで予め填料を処理するのではなく、単に上記3成分を(大容量の)パルプスラリーに添加した例である。当該比較例12の紙力(2.08km)は、填料とPAM系紙力剤を添加した比較例2と同水準であり、実施例10~20のそれに比べて著しく劣ることが確認できた。従って、本発明の効果を発揮させるためには、パルプスラリーに添加する前に、予め成分(A)と(B)からなる複合化PAM(この調製方法は填料スラリーに複合化PAMの液を添加しても良いし、填料スラリーに成分(A)と(B)の2液を別々に添加しても良い)で、填料を処理する必要があることが裏付けられた。

[0083] 表4の実施例10~20を詳細に検討すると、成分(A)と(B)の混合比率は成分Aを指標とすれば5~30重量%がより好ましく、同比率に相当する複合化PAM(PAM-C2~10、12)を使用した例では、いずれも優れた紙力強度を示したが、この比率から外れた複合化PAM(特にPAM-C11; A/B=45/55)を使用した実施例18についても実用レベルの紙力強度を十分に維持していた。

填料を処理する複合化PAMの成分にあたっては、アニオン性多糖類とカチオン性PAMの組み合わせ(PAM-C9)である実施例17の紙力は、アニオン性多糖類と両性PAMの組み合わせは他の実施例に比べても遜色はなく、アニオン性多糖類がアルギン酸類であるPAM-C5を使用した実施例14の紙力も他の実施例(アニオン性多糖類はCMC)と遜色はなかった。

また、複合化PAMの製法にあたって、アニオン性多糖類の存在下で両性PAMの構成モノマーを重合反応した生成物であるPAM-C15を使用した実施例20の紙力は、他の実施例(成分(A)と(B)の混合調製)に比べてやはり遜色はなかった。

さらに、填料の被覆化処理にあたって、成分(A)と(B)の2液を填料スラリーに別々に添加した2段処理の実施例19(PAM-C12)の紙力は、成分(A)と(B)から予め調製した複合化PAMの液を填料スラリーに添加する一段処理の他の実施例に比べて、同様に遜色はなかった。

請求の範囲

- [1] (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で填料を被覆処理した被覆化填料を含有したことを特徴とする填料内添紙。
- [2] 複合化アクリルアミド系共重合体が、前記成分(A)と成分(B)を混合した混合物であることを特徴とする請求項1に記載の填料内添紙。
- [3] 複合化アクリルアミド系共重合体が、成分(A)の存在下で成分(B)の構成モノマーを共重合反応させて得られた生成物であることを特徴とする請求項1に記載の填料内添紙。
- [4] アニオン性多糖類が、カルボキシメチルセルロース類などのアニオン性セルロース、アルギン酸類、アニオン性デンプン、アニオン性ガム類などの少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の填料内添紙。
- [5] 成分(A)と成分(B)の重量比率が、 $A/B=2\sim 45/98\sim 55$ であることを特徴とする請求項1に記載の填料内添紙。
- [6] 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に記載の填料内添紙。
- [7] 内添紙中の被覆化填料の含有量が5～40重量％であることを特徴とする請求項1に記載の填料内添紙。
- [8] カチオン化デンプンおよびアクリルアミド系共重合体から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項1に記載の填料内添紙。
- [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の水溶液を填料スラリーに添加して、複合化アクリルアミド系共重合体で填料を被覆処理した被覆化填料を得る工程と、
当該被覆化填料をパルプスラリーに添加して湿式抄紙する工程とからなる填料内添紙の製造方法。
- [10] (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を別々に填料スラリーに添加して、複合化アクリルアミド系共重合体で填料を被覆処理した被覆化填料を得る工程と、
当該被覆化填料をパルプスラリーに添加して湿式抄紙する工程とからなる填料内

添紙の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D21H17/69 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D21H11/00-27/42 (2006.01), **D21J1/00-7/00** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-505883 A (Minerals Technologies Inc.), 09 June, 1998 (09.06.98), Claims & WO 1995/032335 A1 & EP 0797704 A1	1-10
A	JP 2001-081697 A (Japan PMC Corp.), 27 March, 2001 (27.03.01), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 2004-018323 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 22 January, 2004 (22.01.04), Claims (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 June, 2006 (20.06.06)

Date of mailing of the international search report
27 June, 2006 (27.06.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305210

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-026595 A (Kao Soap Co., Ltd.), 10 February, 1984 (10.02.84), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 9-505099 A (Minerals Technologies Inc.), 20 May, 1997 (20.05.97), Claims & WO 1995/013324 A1 & EP 0731826 A1	1-10
A	JP 10-060794 A (Oji Paper Co., Ltd.), 03 March, 1998 (03.03.98), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 55-163298 A (Kabushiki Kaisha Kyoritsu Yuki Kogyo Kenkyusho), 19 December, 1980 (19.12.80), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 56-020699 A (Olof Sunden), 26 February, 1981 (26.02.81), Claims & US 4294885 A & EP 0020316 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. D21H17/69 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. D21H11/00-27/42 (2006.01), D21J1/00-7/00 (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-505883 A (ミネラルス・テクノロジーズ・インコーポレーテッド) 1998.06.09, 特許請求の範囲 & WO 1995/032335 A1 & EP 0797704 A1	1-10
A	JP 2001-081697 A (日本ピー・エム・シー株式会社) 2001.03.27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2004-018323 A (日本製紙株式会社) 2004.01.22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.06.2006

国際調査報告の発送日

27.06.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩田 行剛

4S

3340

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 59-026595 A (花王石鹼株式会社) 1984. 02. 10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 9-505099 A (ミネラルス・テクノロジーズ・インコーポレーテッド) 1997. 05. 20, 特許請求の範囲 & WO 1995/013324 A1 & EP 0731826 A1	1-10
A	JP 10-060794 A (王子製紙株式会社) 1998. 03. 03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 55-163298 A (株式会社協立有機工業研究所) 1980. 12. 19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 56-020699 A (オロフ・スンデン) 1981. 02. 26, 特許請求の範囲 & US 4294885 A & EP 0020316 A1	1-10