

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年9月22日(22.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/147469 A1

- (51) 国際特許分類:
D21H 17/41 (2006.01) *D21H 21/14* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/081046
- (22) 国際出願日: 2015年11月4日(04.11.2015)
- (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 2015-052290 2015年3月16日(16.03.2015) JP
- (71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田口 千草(TAGUCHI, Chigusa); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門Eビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: AGENT FOR DIMINISHING PAPER DUST, METHOD FOR DIMINISHING PAPER DUST, AND PROCESS FOR PRODUCING PAPER

(54) 発明の名称: 紙粉低減剤、紙粉低減方法及び紙製造方法

(57) Abstract: Provided are an agent for diminishing paper dust, the agent being capable of diminishing paper dust without lowering the paper strength, a method for diminishing paper dust, and a process for producing paper. The agent for diminishing paper dust comprises an amphoteric polymer which comprises, as structural units constituting the polymer, a structural unit derived from a cationic monomer and a structural unit derived from an anionic monomer and for which the proportion of the cationic monomer to the total amount of the monomers giving all the structural units of the polymer is less than 50 mol% and the blending ratio of the cationic monomer to the anionic monomer, represented by the following expression (1), is 1.5 or higher. [Proportion (mol%) of the cationic monomer to the total amount of the monomers giving all the structural units of the amphoteric polymer]/[proportion (mol%) of the anionic monomer to the total amount of the monomers giving all the structural units of the amphoteric polymer] (1)

(57) 要約: 紙力を低下させることなく紙粉を低減し得る紙粉低減剤、紙粉低減方法及び紙製造方法を提供する。ポリマーを構成する構造単位として、カチオン性モノマーに由来する構造単位及びアニオン性モノマーに由来する構造単位を含み、該ポリマーの全構造単位の由来となるモノマーの全量に対するカチオン性モノマーの配合割合が50mol%未満であり、かつ下記式(1)で表されるカチオン性モノマーとアニオン性モノマーとの配合比が1.5以上である両性ポリマーを含む紙粉低減剤。両性ポリマーの全構造単位の由来となるモノマーの全量に対するカチオン性モノマーの配合割合(mol%) / 両性ポリマーの全構造単位の由来となるモノマーの全量に対するアニオン性モノマーの配合割合(mol%) (1)

WO 2016/147469 A1

明 細 書

発明の名称：紙粉低減剤、紙粉低減方法及び紙製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、紙粉低減剤、紙粉低減方法及び紙製造方法に関する。

背景技術

[0002] 紙は繊維や填料等の紙構成材料からなる。紙の製造段階や、製造後の加工段階において、これら紙構成材料の一部が剥離し、紙表面に粉体となって付着する場合がある。このように、紙表面に付着した紙構成材料に由来する粉体を「紙粉」という。

[0003] 紙粉が紙表面に存在すると、印刷時にヒッキーと呼ばれるインキの穴抜け障害を引き起こすという問題がある。

そこで、紙粉を低減する方法として、紙表面を塗工液や表面サイズ剤、もしくは澱粉等で塗工する方法が提案されている（例えば非特許文献1）。塗工液は一般的に炭酸カルシウム、澱粉、ラテックス等の混合物が用いられている。表面サイズ剤としてはポリアクリルアミド系合成ポリマーやアルキルケテンダイマー、ポリビニルアルコール等が用いられている。

[0004] しかし、非特許文献1のように紙表面に塗工する手段だけでは、紙力が弱いこと、並びに、微細繊維及び填料の定着が弱いことに起因する紙粉を十分に低減することができない。

そのため、凝結剤や紙力剤としてポリアミドーエピクロルヒドリン等のカチオンポリマーや両性ポリマーを添加する手段が一般的に用いられている。（例えば非特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 非特許文献1：ポリアクリルアミド系表面紙力剤について－ポリアクリルアミド系表面紙力剤のキャラクタリゼーションについて－（星光化学工業株式会社 紙パ技協誌 第56巻第8号）

非特許文献2：紙の抄造（紙パルプ技術協会編）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 非特許文献2等では、炭酸カルシウム等の填料やアニオントラッシュを長繊維へ定着させること、あるいは、繊維間結合力を強化させることにより、紙粉の低減を狙っている。

しかし、非特許文献2で用いられているカチオンポリマーや両性ポリマーでは、紙力を低下させることなく紙粉を低減する効果が十分ではなかった。具体的には、炭酸カルシウム等の填料を定着させることによって紙力を発現することが困難な灰分が紙製品中に多くなり、紙力が低下してしまう。また、繊維間結合を強化させても未定着の炭酸カルシウムが紙表面に存在することで、紙粉は発生してしまう。

[0007] 本発明は、紙力を低下させることなく紙粉を低減し得る紙粉低減剤、紙粉低減方法及び紙製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するため、本発明は、次の〔1〕～〔5〕を提供する。

〔1〕ポリマーを構成する構造単位として、カチオン性モノマーに由来する構造単位及びアニオン性モノマーに由来する構造単位を含み、該ポリマーの全構造単位の由来となるモノマーの全量に対するカチオン性モノマーの配合割合が50mol%未満であり、かつ下記式（1）で表されるカチオン性モノマーとアニオン性モノマーとの配合比が1.5以上である両性ポリマーを含む紙粉低減剤。

両性ポリマーの全構造単位の由来となるモノマーの全量に対するカチオン性モノマーの配合割合（mol%）／両性ポリマーの全構造単位の由来となるモノマーの全量に対するアニオン性モノマーの配合割合（mol%） （1）

〔2〕前記配合比が1.5以上7以下である上記〔1〕に記載の紙粉低減剤。

〔３〕前記両性ポリマーの塩粘度が $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満である上記〔１〕又は〔２〕に記載の紙粉低減剤。

〔４〕紙製造工程において、上記〔１〕～〔３〕の何れかに記載の紙粉低減剤を添加する紙粉低減方法。

〔５〕紙製造工程において、上記〔１〕～〔３〕の何れかに記載の紙粉低減剤を添加する紙製造方法。

発明の効果

〔０００９〕 本発明の紙粉低減剤及び紙粉低減方法は、未定着の微細繊維、填料等の紙粉原因物質を紙製品へ定着させながら、繊維間結合の低下を抑制できるため、紙粉を低減することができる。さらに、本発明の紙粉低減剤及び紙粉低減方法は、紙力の低下を防止しつつ、前述の紙粉低減効果を発揮することができる。また、本発明の紙製造方法は、紙力を低下させることなく紙粉が低減された紙を簡易に製造することができる。

発明を実施するための形態

〔００１０〕〔紙粉低減剤〕

まず、本発明の紙粉低減剤の実施の形態について説明する。

本発明の紙粉低減剤は、ポリマーを構成する構造単位として、カチオン性モノマーに由来する構造単位及びアニオン性モノマーに由来する構造単位を含み、該ポリマーの全構造単位の由来となるモノマーの全量に対するカチオン性モノマーの配合割合が $50\text{ mol}\%$ 未満であり、かつ下記式（１）で表されるカチオン性モノマーとアニオン性モノマーとの配合比が 1.5 以上である両性ポリマーを含むものである。

両性ポリマーの全構造単位の由来となるモノマーの全量に対するカチオン性モノマーの配合割合（ $\text{mol}\%$ ）／両性ポリマーの全構造単位の由来となるモノマーの全量に対するアニオン性モノマーの配合割合（ $\text{mol}\%$ ） （１）

〔００１１〕 本発明の紙粉低減剤は、両性ポリマーを含む。両性ポリマーとは、ポリマーを構成する構造単位として、カチオン性モノマーに由来する構造単位及び

アニオン性モノマーに由来する構造単位を含むものである。言い換えると、両性ポリマーは、カチオン性モノマーとアニオン性モノマーとの共重合体である。

[0012] 本発明の紙粉低減剤で用いる両性ポリマーは、ポリマーの全構造単位の由来となるモノマーの全量に対するカチオン性モノマーの配合割合が50mol%未満であり（条件1）、かつ上記式（1）で表される該カチオン性モノマーと該アニオン性モノマーとの配合比が1.5以上である（条件2）。

[0013] カチオン性モノマーの配合割合が50mol%以上の場合、紙粉を低減する効果が劣る。

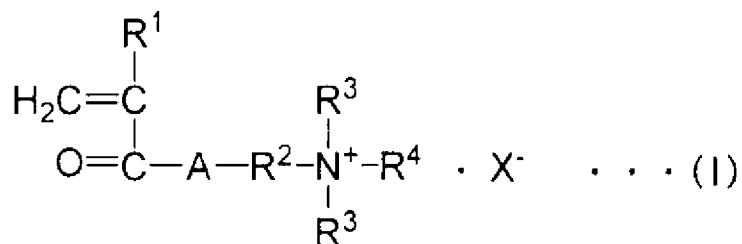
なお、カチオン性モノマーの配合割合が少なすぎる場合、炭酸カルシウム等のアニオン性物質との反応性に劣る。このため、カチオン性モノマーの配合割合は、2mol%以上50mol%未満であることが好ましく、5mol%以上30mol%以下であることがより好ましい。

[0014] また、カチオン性モノマーとアニオン性モノマーとの配合比が1.5未満の場合、地合い指数や比破裂強度が低くなり、紙力が不十分となる。なお、地合い指数とは、紙の面内における光学的性質（光透過率、光反射率面等）のバラツキを示す指数であり、地合い指数が高いことは、紙の面内の光学的性質のバラツキが少ないこと（言い換えると、紙の面内に強度が劣る箇所が多く含まれないため紙の強度を高くできる）を意味している。

上記配合比は、1.7以上であることが好ましく、1.8以上であることがより好ましい。なお、条件1を満たす限りにおいて、上記配合比の上限は特に制限されないが、上限は7であることが好ましく、5であることがより好ましい。

[0015] カチオン性モノマーは、カチオン性を示し、両性ポリマーを構成する他のモノマーと共重合可能なモノマーであれば特に制限されることなく使用できる。このようなカチオン性モノマーとしては、カチオン基を有し、かつ重合性不飽和二重結合を有するものが挙げられ、具体的には、下記一般式（1）で表されるものが挙げられる。

[0016] [化1]



上記一般式（1）において、 R^1 は水素原子又は CH_3 であり、 A は酸素原子又は NH であり、 R^2 はヒドロキシル基を置換基として有していてもよい炭素数2～4のアルキル基であり、 R^3 は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、 R^4 は水素原子、ヒドロキシル基を置換基として有していてもよい炭素数1～3のアルキル基又はベンジル基であり、 X^- はハロゲンイオン、スルホン酸イオン、メチル硫酸イオン又は水酸化物イオンである。

[0017] 上記一般式（1）において、 A としては酸素原子がより好ましい。また、 R^2 としては、置換基を有さない炭素数2～4のアルキル基がより好ましく、エチル基がさらに好ましい。 R^3 としては、炭素数1～3のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。 R^4 としては、水素原子又は置換基を有さない炭素数1～3のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。 X^- としては、ハロゲンイオンがより好ましく、塩化物イオンがさらに好ましい。

[0018] 上記一般式（1）で表されるカチオン性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルのような（メタ）アクリル酸ジアルキルアミノアルキル、その4級塩及び酸塩、並びに、ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド、その4級塩及び酸塩が挙げられる。

（メタ）アクリル酸ジアルキルアミノアルキル並びにその4級塩及び酸塩としては、特に限定されないが、例えば、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル4級塩、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩酸塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル4級塩、及びメタクリル酸ジメチルアミノエチル塩酸塩等が挙げられる。

ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド並びにそれらの4級塩及び酸塩としては、特に限定されないが、例えば、塩化アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩酸塩、塩化メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム、及びジメチルアミノプロピルメタクリルアミド塩酸塩等が挙げられる。

これらのカチオン性モノマーは、1種又は2種以上を用いることができる。

上述のカチオン性モノマーの中では、（メタ）アクリル酸ジアルキルアミノアルキル4級塩が好適であり、このうち、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩が好ましく、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド（DAA）の単独、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド（DAM）の単独、あるいはアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド及びメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの組み合わせがさらに好ましい。

[0019] アニオン性モノマーは、アニオン性を示し、両性ポリマーを構成する他のモノマーと共重合可能なモノマーであれば特に制限されることなく使用できる。このようなアニオン性モノマーとしては、アニオン性基を有し、かつ重合性不飽和二重結合を有するものが挙げられ、具体的には、不飽和酸またはその塩類等が挙げられる。

[0020] 不飽和酸またはその塩類としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、スチレンスルホン酸、メチルプロペンスルホン酸、これらの酸の塩が挙げられる。塩は、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。これらの中でもアクリル酸が好適である。

[0021] ポリマーの全構造単位の由来となるモノマーの全量に対するアニオン性モノマーの配合割合は、上記条件1及び2を満たす限り特に制限されないが、1～25mol%であることが好ましく、2～15mol%であることがより好ましい。

アニオン性モノマーの配合割合を1mol%以上とすることにより、密な

繊維フロックを形成するため地合いを低下させにくく、25m o l %以下とすることにより、填料や微細繊維の凝集を抑制し、紙力の低下を防止しやすくなる。

[0022] また、両性ポリマーは、繊維間の水素結合を行う観点から、ポリマーを構成する構造単位として、さらにノニオン性モノマーに由来する構造単位を含むことが好ましい。

[0023] ノニオン性モノマーは、両性ポリマーを構成する他のモノマーと共重合可能なモノマーであれば特に制限されることなく使用できる。

このようなノニオン性モノマーとしては、カチオン性基及びアニオン性基を有さず、かつ重合性不飽和二重結合を有するものが挙げられ、例えば、（メタ）アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、及びダイアセトンアクリルアミド等のN置換低級アルキルアクリルアミド等が挙げられる。これらのノニオン性モノマーは1種又は2種以上を用いることができる。

上記のノニオン性モノマーの中では、（メタ）アクリルアミドが好ましい。

[0024] 両性ポリマーの全構造単位の由来となるモノマーの全量に対するノニオン性モノマーの配合割合は、45～95m o l %であることが好ましく、65～90m o l %であることがより好ましい。

[0025] 上記両性ポリマーは、公知の重合方法を適用すればよく、例えば各種モノマーを反応容器に仕込み、窒素ガス雰囲気下、過硫酸アンモニウム等の重合開始剤を使用し、加熱することにより得ることができる。

[0026] 両性ポリマーは、形成する繊維フロックの大きさの観点から、塩粘度が50m P a · s未満であることが好ましく、20～40m P · sであることがより好ましい。

なお、塩粘度とは、4質量%NaCl溶液中に両性ポリマーを0.5質量%溶解させた試料の25℃での粘度をいう。

[0027] 紙粉低減剤は、本発明の効果を阻害しない範囲で、上記両性ポリマー以外のポリマーを含有していてもよい。ただし、本発明の効果を発揮しやすくする観点から、紙粉低減剤の全ポリマー成分に占める上記両性ポリマーの割合は80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、99質量%以上であることがさらに好ましく、100質量%であることがよりさらに好ましい。

[0028] [紙粉低減方法]

次に、本発明の紙粉低減方法の実施形態について説明する。

本発明の紙粉低減方法は、紙製造工程において、上述した本発明の紙粉低減剤を添加するものである。

[0029] 本発明の紙粉低減方法における上記紙粉低減剤の添加箇所は特に制限はないが、例えば、化学パルプ、機械パルプ、古紙パルプ、ブロークパルプ等のパルプ製造工程、および抄紙工程で用いられる何れかの機器に添加することが好ましい。具体的には、パルプ製造工程、および抄紙工程で用いられる、ミキシングチェスト、マシンチェスト、種箱及びインレットのうち、少なくとも一つへ添加することが好ましい。また、インレットのファンポンプの前に添加しても良く、ファンポンプの後に添加しても良い。

[0030] 上記紙粉低減剤は、紙力を低下させずに紙粉を低減する観点から、パルプ1,000kgに対し、有効成分である上記両性ポリマーの量が10～10000gとなるように添加することが好ましく、50～1000gとなるように添加することがより好ましい。

[0031] 本発明の紙粉低減方法は、上記紙粉低減剤とともに、硫酸バンド、紙力増強剤、サイズ剤、填料及び染料等の添加剤を添加してもよい。

[0032] [紙製造方法]

次に、本発明の紙製造方法の実施形態について説明する。

本発明の紙製造方法は、紙製造工程において、上述した本発明の紙粉低減剤を添加するものである。

本発明の紙製造方法における紙粉低減剤の添加場所、添加量等の実施の形

態は、上述した本発明の紙粉低減方法における紙粉低減剤の実施の形態と同様である。

実施例

[0033] 次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0034] 1. 試験用パルプスラリーの調製

市販の段ボールを、株式会社東洋精機製作所製の商品名ナイアガラビータ L 2 3 を用いて、CSF（カナダ標準濾水度）450 ml となるように叩解したパルプスラリーを作製し、さらに炭酸カルシウム（キシダ化学株式会社製）を0.1質量%加え、乾燥質量が1.0質量%の試験用パルプスラリーを作製した。

[0035] 2. 評価（実施例1～5、比較例1～10）

薬剤として、表1の組成比で作製したポリマーを用いて以下の評価を行った（実施例1～5、及び比較例3～10）。また、薬剤を用いずに以下の評価を行った（比較例1）。また、薬剤として硫酸バンドを用いて以下の評価を行った（比較例2）。それぞれの結果を表2に示す。

なお、表1の塩粘度は、4質量%NaCl溶液中に薬剤を0.5質量%溶解させた試料を、試料温度を25℃としてB型粘度計で測定したものである。

[0036] 2-1. 紙粉量

試験用パルプスラリー160 ml に対し、表2の濃度で薬剤を添加した後、800 rpmで20秒間攪拌を行った。その後丸型シートマシン（熊谷理機工業株式会社製）を用いて坪量80 g/m²になるよう試験紙を作製した。シートマシン用プレス（熊谷理機工業株式会社製）及び大型回転乾燥機（熊谷理機工業株式会社製）を用いて試験紙を乾燥させた後、温度23℃、湿度50%条件下で一晩調湿した。調湿した試験紙を、テーバー式アブレーションテスター（株式会社安田精機製作所製）を用いて重り1000 g、回転数50回転の条件下で紙粉量の測定を行った。TAPPI T476に準拠し

、下式を用いて紙粉量を算出した。比較例 2 は薬剤を添加しない以外は上記と同様に紙粉量を算出した。

$$\text{紙粉量 (mg / 1000 回転)} = 1000 L / R$$

L = こすり取られた風乾物質の mg 数

R = 回転テーブルの回転数

[0037] 2-2. 灰分歩留率

絶乾質量が 0.7 % になるよう水道水で希釈した試験用パルプスラリー 1 L に対し、表 2 の濃度で薬剤を添加し、ミュートック社製の濾水歩留試験機 D F S (ダイナミックフィルトレーションシステム) を用いて濾液を回収し、J I S K 0 1 0 2 に準拠して、試験用パルプスラリー及び試験後の濾液中の灰分量を測定した。灰分歩留率は下式を用いて算出した。比較例 2 は薬剤を添加しない以外は上記と同様に灰分歩留率を算出した。灰分歩留率が高いほど、炭酸カルシウムの紙への定着率が高いことを意味している。

$$\text{灰分歩留率 (\%)} = (\text{試験用パルプスラリー中の灰分質量} - \text{試験後の濾液中の灰分質量}) / \text{試験用パルプスラリー中の灰分質量}$$

[0038] 2-3. 地合い

試験用パルプスラリー 450 ml に対し、表 2 の濃度で薬剤を添加した後、800 rpm で 20 秒間攪拌を行った。その後角型シートマシン (熊谷理機工業株式会社製) を用いて坪量 80 g / m² になるよう試験紙を作製した。シートマシン用プレス (熊谷理機工業株式会社製) 及び大型回転乾燥機 (熊谷理機工業株式会社製) を用いて試験紙を乾燥させた後、温度 23 °C、湿度 50 % 条件下で一晩調湿した。3D シートアナライザー (株式会社マツボー製) を用いて、調湿した試験紙の地合い指数 (透過式) を測定した。比較例 2 は薬剤を添加しない以外は上記と同様に地合い指数を算出した。地合い指数が高いほど地合いが良好なことを表している。

[0039] 2-4. 比破裂強度

試験用パルプスラリー 160 ml に対し、表 2 の濃度で薬剤を添加した後、800 rpm で 20 秒間攪拌を行った。その後丸型シートマシン (熊谷理

機工業株式会社製)を用いて坪量 80 g/m^2 になるよう試験紙を作製した。シートマシン用プレス(熊谷理機工業株式会社製)及び大型回転乾燥機(熊谷理機工業株式会社製)を用いて試験紙を乾燥させた後、温度 23°C 、湿度 50% 条件下で一晩調湿した。ミューレン低圧型破裂度試験機(熊谷理機工業株式会社製)を用いてJIS Z1516に準拠して、調湿した試験紙の比破裂強度を測定した。比較例2は薬剤を添加しない以外は上記と同様に比破裂強度を算出した。比破裂強度が高いほど、紙力が強いことを意味している。

[0040] [表1]

表1

薬剤	組成比(モル%)				カチオン配合率 (モル%)	カチオン配合率/ アニオン配合率	塩粘度 ($\text{mP}\cdot\text{s}$)
	i	ii	iii	iv			
A	10	0	5	85	10	2	25.3
B	20	0	5	75	20	4	34.7
C	20	0	10	70	20	2	32.5
D	18	2	5	75	20	4	34.7
E	18	2	10	70	20	2	32.5
F	10	0	10	80	10	1	29.4
G	20	0	20	60	20	1	32.2
H	50	0	0	50	50	∞	28.6
I	50	0	5	45	50	10	31.1
J	50	0	10	40	50	5	37.6
K	50	0	20	30	50	2.5	38.1
L	0	95	0	5	95	∞	11.5
M	0	0	60	40	0	0	4.9

表1中、i～ivは以下のモノマーを示す。

i: 2-(メタクロイルオキシ)エチル(トリメチル)アンモニウムクロリド

ii: 2-(アクロイルオキシ)エチル(トリメチル)アンモニウムクロリド

iii: アクリル酸

iv: アクリルアミド

[0041]

[表2]

表2

試験例	薬剤	濃度 g/t(純分)	紙粉量 (mg/1000回転)	灰分歩留率 (%)	地合い指数	比破裂強度 (kPa・m ² /g)
実施例1-1	A	300	504	43.3	11.7	2.50
実施例1-2		600	502	52.0	8.6	2.45
実施例1-3		1000	427	56.0	6.3	2.58
実施例2-1	B	300	530	45.1	10.5	2.61
実施例2-2		600	443	50.9	8.1	2.47
実施例2-3		1000	422	58.8	6.8	2.53
実施例3-1	C	300	548	46.2	10.9	2.48
実施例3-2		600	495	58.5	7.4	2.39
実施例3-3		1000	431	66.1	6.7	2.40
実施例4-1	D	300	531	40.8	11.6	2.45
実施例4-2		600	464	52.0	10.6	2.54
実施例4-3		1000	419	59.6	7.1	2.55
実施例5-1	E	300	626	44.4	12.9	2.48
実施例5-2		600	511	52.0	10.3	2.56
実施例5-3		1000	464	60.3	4.5	2.53
比較例1	—	—	702	32.1	16.1	2.49
比較例2	硫酸バンド	1000	670	32.5	14.7	2.39
比較例3-1	F	300	534	49.1	7.0	2.42
比較例3-2		600	546	60.3	3.7	2.27
比較例3-3		1000	506	71.1	3.3	2.08
比較例4-1	G	300	632	46.6	5.7	2.45
比較例4-2		600	621	53.8	3.3	2.07
比較例4-3		1000	587	62.1	1.5	1.81
比較例5-1	H	300	664	39.4	13.1	2.48
比較例5-2		600	555	49.8	9.8	2.44
比較例5-3		1000	518	61.4	6.6	2.50
比較例6-1	I	300	641	41.5	12.3	2.45
比較例6-2		600	573	52.7	10.9	2.46
比較例6-3		1000	536	60.3	7.0	2.39
比較例7-1	J	300	590	45.8	9.9	2.56
比較例7-2		600	580	61.4	8.4	2.33
比較例7-3		1000	582	70.8	5.5	2.28
比較例8-1	K	300	610	46.6	8.3	2.46
比較例8-2		600	548	60.3	5.5	2.43
比較例8-3		1000	571	72.2	3.4	2.15
比較例9-1	L	300	788	35.3	13.0	2.42
比較例9-2		600	818	44.1	10.0	2.25
比較例9-3		1000	755	47.9	9.7	2.26
比較例10-1	M	300	788	43.7	8.7	2.27
比較例10-2		600	738	56.6	6.4	2.22
比較例10-3		1000	750	66.4	4.8	1.98

表2中、濃度の単位「g／t」は、パルプ1000kgあたりの薬剤の添加量（g）を示す。

[0042] 表2の結果から、ブランクの比較例1に対して、いずれの薬剤も灰分歩留

を高めることはできるが、紙粉量、地合い指数及び比破裂強度は異なる傾向を示すことが分かる。

具体的には、薬剤として、カチオン性モノマーの配合割合が50mol%未満であり、かつカチオン性モノマーとアニオン性モノマーとの配合比が1.5以上である両性ポリマーを用いた実施例1～5は、地合い指数及び比破裂強度が良好であり、紙力の低下を抑制していることが分かる。さらに、実施例1～5は、紙粉量も少ないことから、紙力の低下を抑制しつつ、紙粉を低減していることが分かる。

また、カチオン性モノマーの配合割合が50mol%以上、あるいはカチオン性モノマーとアニオン性モノマーとの配合比が1.5未満のポリマーは、紙力の低下の抑制と、紙粉の低減とを同時に満足できないことが分かる。

例えば、比較例3及び4は、カチオン性モノマーとアニオン性モノマーとの配合比が1.5以上である両性ポリマーを用いたものである。比較例3及び4では、地合い指数及び比破裂強度が低く、紙力が不十分であることが分かる。また、比較例3及び4は紙粉量も大きく低減できていない。

また、比較例5～9は、カチオン性モノマーの配合割合が50mol%以上のポリマーを用いたものである。比較例5～9のものは、凝集時に形成したフロック（凝集体）中に微細繊維や填料を含んでいるため灰分歩留が向上していると考えられる。しかし、このことは、比較例5～9においては、微細繊維や填料は紙製品中に十分に定着されていないことを意味し、そのため紙粉量が多くなっている。

また、カチオン性モノマーを含まず、アニオン性モノマーを多く含む比較例10は、強い凝集が起きることによって地合い指数が大きく低下し、その結果比破裂強度が低下していることが分かる。

産業上の利用可能性

[0043] 本発明の紙粉低減剤、紙粉低減方法及び紙製造方法は、紙力を低下させることなく紙粉を低減し得る点で有用である。

請求の範囲

- [請求項1] ポリマーを構成する構造単位として、カチオン性モノマーに由来する構造単位及びアニオン性モノマーに由来する構造単位を含み、該ポリマーの全構造単位の由来となるモノマーの全量に対するカチオン性モノマーの配合割合が50mol%未満であり、かつ下記式(1)で表されるカチオン性モノマーとアニオン性モノマーとの配合比が1.5以上である両性ポリマーを含む紙粉低減剤。
- 両性ポリマーの全構造単位の由来となるモノマーの全量に対するカチオン性モノマーの配合割合(mol%) / 両性ポリマーの全構造単位の由来となるモノマーの全量に対するアニオン性モノマーの配合割合(mol%) (1)
- [請求項2] 前記配合比が1.5以上7以下である請求項1に記載の紙粉低減剤。
- [請求項3] 前記両性ポリマーの塩粘度が50mPa・s未満である請求項1又は2に記載の紙粉低減剤。
- [請求項4] 紙製造工程において、請求項1～3の何れか1項に記載の紙粉低減剤を添加する紙粉低減方法。
- [請求項5] 紙製造工程において、請求項1～3の何れか1項に記載の紙粉低減剤を添加する紙製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/081046

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D21H17/41(2006.01)i, D21H21/14(2006.01)i

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)

D21B1/00-1/38, D21C1/00-11/14, D21D1/00-99/00, D21F1/00-13/12, D21G1/00-9/00, D21H11/00-27/42, D21J1/00-7/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-31390 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 12 February 2010 (12.02.2010), paragraphs [0013], [0054] (Family: none)	1-5
X	JP 2014-196588 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 16 October 2014 (16.10.2014), claims 1, 2, 9; tables 5, 7 & CN 104032621 A	1-5
X	JP 2006-348421 A (Harima Chemicals, Inc.), 28 December 2006 (28.12.2006), claim 1; paragraphs [0002] to [0011]; fig. 1 (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 November 2015 (19.11.15)

Date of mailing of the international search report
01 December 2015 (01.12.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. D21H17/41 (2006.01)i, D21H21/14 (2006.01)i			
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（I P C）） Int.Cl. D21B1/00-1/38, D21C1/00-11/14, D21D1/00-99/00, D21F1/00-13/12, D21G1/00-9/00, D21H11/00-27/42, D21J1/00-7/00			
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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）			
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 請求項の番号	
X	JP 2010-31390 A（日本製紙株式会社）2010.02.12, [0013]、[0054]（ファミリーなし）	1-5	
X	JP 2014-196588 A（荒川化学工業株式会社）2014.10.16, 請求項1、2、9、表5、7 & CN 104032621 A	1-5	
X	JP 2006-348421 A（ハリマ化成株式会社）2006.12.28, 請求項1、[0002]-[0011]、図1（ファミリーなし）	1-5	
☐ 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、国際出願日以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 19.11.2015		国際調査報告の発送日 01.12.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 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） 松岡 美和 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4 S 6290