(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
2008 年7 月31 日 (31.07.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/090787 A1

(51) 国際特許分類:
D21H 17/69 (2006.01) *D21H 17/41* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/050451

(22) 国際出願日: 2008 年1 月16 日 (16.01.2008)

(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2007-016602 2007 年1 月26 日 (26.01.2007) 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): 酒井 一成 (SAKAI, Kazunari) [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). 中田 智彦 (NAKATA, Tomohiko) [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). 橋口 芳春 (HASHIGUCHI, 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). 山口 崇 (YAMAGUCHI, Takashi) [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). 伊藤 真記 (ITO, Masaki) [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). 大岡 康伸 (OOKA, Yasunobu) [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).

(74) 代理人: 深井 敏和 (FUKAI, Toshikazu); 〒5406591 大阪府大阪市中央区大手前１丁目７番３１号ＯＭＭビル８階 Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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

(54) **Title:** ADDITIVE FOR PAPERMAKING AND PAPER CONTAINING FILLER

(54) **発明の名称:** 製紙用添加剤及び填料内添紙

(57) **Abstract:** Suitability for sizing is effectively imparted to paper while reducing the amounts of an internal sizing agent and aluminum sulfate to be used. An additive for papermaking is provided which is a mixture (pretreated filler) of a filler and either a cationic copolymer having hydrophobic groups having a degree of quaternization of 40 mol% or higher or an amphipathic copolymer having hydrophobic groups which have the same degree of quaternization and in which the proportion of the anion equivalent to the cation equivalent is 0.1-90%. This pretreated filler is one comprising a filler having moderate water repellency imparted thereto. When this pretreated filler is added to a pulp slurry and paper is formed therefrom by a wet process, the pretreated filler can be efficiently adsorbed onto pulp fibers anionically charged. Thus, suitability for sizing can be effectively imparted to the paper, while reducing the amounts of an internal sizing agent and aluminum sulfate to be used. A reduction in sizing agent amount can hence be attained.

(57) 要約: 内添サイズ剤や硫酸アルミニウムを少なく抑制しながら、紙にサイズ性を効果的に付与することを課題とする。かかる課題を解決する手段として、４級化率が４０モル%以上の疎水性基を有するカチオン性共重合体、または同様の４級化率でカチオン当量に対するアニオン当量の比率が０．１～９０%である疎水性基を有する両性共重合体と、填料との混合物（前処理填料）を製紙用添加剤として提供した。この前処理填料は、填料に適度の撥水性が付与されたものであるため、これをパルプスラリーに添加して湿式抄紙すると、アニオン性を帯びたパルプ繊維に前処理填料を効率良く吸着させて、内添サイズ剤や硫酸アルミニウムを少なく抑制しながら、同サイズ剤より少量にて紙に効果的なサイズ性を付与できる。

WO 2008/090787 A1

明 細 書

製紙用添加剤及び填料内添紙

技術分野

[0001] 本発明は、比較的少量の内添サイズ剤の使用で効果的にサイズ性を付与することができる、製紙用添加剤並びに当該添加剤を含有する填料内添紙に関する。

背景技術

[0002] 填料として汎用されているもののうち、中でも炭酸カルシウムは、光学的な特性を紙に付与できる点や、紙料と比較して安価である点などで有利である。そのため、中性抄造への移行が進んでいる現在、紙中における炭酸カルシウムの配合量は徐々に増加する傾向にある。しかし、紙中の炭酸カルシウム量の増加は、紙の強度やサイズ性の低下を招く。したがって、紙の強度やサイズ性の低下の問題を解消できれば、さらに炭酸カルシウムの利用拡大が期待できる。

[0003] また、填料、中でも炭酸カルシウムを多量に用いる最近の抄造方法では、内添サイズ剤としてAKD(アルキルケテンダイマー)やASA(アルケニルコハク酸無水物)などの反応性サイズ剤を用いると、サイズ剤の使用量が多いほど抄紙系の汚れが増し、逆に汚れを防止するためにサイズ剤の使用量を削減すると、高いサイズ性が望めない、という問題があった。さらに、内添サイズ剤としてロジン系エマルションサイズ剤を用いた場合、硫酸アルミニウムの添加量を増やしてサイズ性を高める必要があるが、この場合には抄紙系のpHが低下して炭酸カルシウムが溶解し、抄紙機の各部で石膏がカルシウムスケールとして析出して汚れを生じ易くなる。

[0004] そこで、紙の光学特性、填料自体の歩留まり、あるいは紙力などを改善することを目指し、炭酸カルシウムを各種ポリマーなどで前処理する技術が提案されている。例えば、次の通りである。

(1)特許文献1

カチオン性ポリマー又は両性ポリマーで被覆・吸着処理したカチオン性炭酸カルシウムをパルプスラリーに配合して、填料の歩留りや紙力低下を抑制することが記載されている(請求項1、段落[0007])。また、実施例1として、ジメチルアミノエチルアクリ

レートとアクリルアミドとの水溶性ポリマーで軽質炭酸カルシウムを被覆処理して、パルプスラリーに添加することが記載されている(段落[0017])。

[0005] (2)特許文献2

填料をデンプンと有機高分子物質(例えば、ポリアクリルアミド(PAM))で処理することが記載されている(特許請求の範囲)。

[0006] (3)特許文献3

AKD、ASAなどのセルロース反応性サイズ剤をカチオン澱粉などの分散剤で水中に分散させた液を、炭酸カルシウムなどの填料と接触させた充填剤によれば、高充填であってもサイズ性の低下を抑制できることが記載されている(請求項1、[段落0007]、[段落0011])。

[0007] (4)特許文献4

カチオン変性AKDで処理された填料(好ましくはPCC(沈降炭酸カルシウム);[段落0005])によれば、サイズ剤の必要使用量を減少できることが記載されている。

[0008] (5)特許文献5

金属イオン(アルミニウム、バリウム、リチウム、マグネシウムなどのイオン;請求項7、第7～9頁)の共存下で、C12～C22水溶性脂肪酸塩(好ましくはステアリン酸ナトリウム;請求項6、第8頁)により被覆した填料(炭酸カルシウム、白土、酸化チタンなど;請求項2)によれば、内添サイズ剤の吸着を抑制できることが記載されている(請求項1～6)。

[0009] 特許文献1:特開平4－281094号公報

特許文献2:特開昭56－49097号公報

特許文献3:特開平4－228697号公報

特許文献4:特開平5－247886号公報

特許文献5:特表平8－507837号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 上記特許文献1は、カチオン性もしくは両性ポリアクリルアミドを用いて前処理することで填料自体の歩留りや紙力を確保するものであり、親水性ポリマーであるため填料

および紙へ疎水性を付与する能力がなく、紙のサイズ性低下を抑制する効果は低い。上記特許文献2も、澱粉とカチオン性の有機高分子電解質を併用した前処理法であり、上記特許文献1と同様の効果を付与しようとするものである。

上記特許文献3～4は、AKDやASAなどの反応性サイズ剤、あるいはカチオン変性AKDで填料を前処理することで疎水性向上を図ろうとするものであるが、使用量が多い場合や処理温度が比較的高い場合には、紙の滑り問題や製紙工程内の汚れ問題を誘発する恐れが大きい。

また、上記特許文献5は、脂肪酸塩により填料を被覆するものであり、比表面積の大きい填料に対する内添サイズ剤の吸着を抑制する手法として効果的であるが、過剰の金属イオンの添加は製紙工程内の状態を変化させ、薬品の効果に影響を与える恐れがある。

さらには、上記技術において填料を前処理するための処理剤の分子量は比較的低い範囲にあるため、製紙工程内の電気伝導度が高く、アニオントラッシュ量が多いと、填料およびパルプ繊維と処理剤自体との相互作用を阻害し、性能を低下させる恐れもある。

[0011] したがって、本発明の主たる課題は、内添サイズ剤や硫酸アルミニウムの使用量を少なく抑制しながら、紙にサイズ性を効果的に付与することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、疎水性基含有モノマーを必須成分とするカチオン性又は両性共重合体を填料と混合（前処理）し、填料に適度の撥水性を付与すると、撥水性の付与された填料がアニオン性を帯びたパルプ繊維に効率良く吸着して、紙に効果的なサイズ性を付与できることを見出した。そして、この填料によれば、内添サイズ剤を用いないか、減量しつつ、充分なサイズ性を確保することができるので、抄紙機の汚れが発生しにくく、しかも、内添サイズ剤より比較的少量で高いサイズ度が得られることを突き止め、本発明を完成した。

[0013] 本発明にかかる第一の製紙用添加剤は、疎水性モノマー（A）およびカチオン性モノマー（B）を含むモノマー成分を重合して得られる4級化率が40モル％以上のカチオン性共重合体と、填料との混合物からなる。

[0014] 本発明にかかる第二の製紙用添加剤は、疎水性モノマー(A)、カチオン性モノマー(B)およびアニオン性モノマー(C)を含み、かつ前記カチオン性モノマー(B)のカチオン当量に対する前記アニオン性モノマー(C)のアニオン当量の比率が0．1～90％であるモノマー成分を重合して得られる4級化率が40モル％以上の両性共重合体と、填料との混合物からなる。

[0015] 本発明にかかる填料内添紙は、前記本発明の製紙用添加剤をパルプスラリーに添加し、湿式抄紙してなる。

[0016] なお、本明細書においては、便宜上、上記第一の製紙用添加剤にかかるカチオン性共重合体または上記第二の製紙用添加剤にかかる両性共重合体と填料とを予め混合することを「前処理」と称し、前記カチオン性共重合体または前記両性共重合体と填料との混合物を「前処理填料」と称することがある。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、填料(例えば炭酸カルシウム)と疎水性基含有のカチオン性又は両性共重合体とを予め混合(前処理)することにより、填料に適度の撥水性を具備させることができ、この撥水性を備えた填料がアニオン性を帯びたパルプ繊維に効率良く吸着して、紙に効果的なサイズ性を付与できる。例えば前記特許文献1では、疎水基を含有しない水溶性ポリマーで填料を予め処理するため、この水溶性ポリマー自体に填料および紙へ疎水性を付与する能力がなく、サイズ性の低下を抑制する効果は期待できない。

[0018] また、填料を増量した場合、従来の内添サイズ剤では、その多くが比表面積の大きい填料に吸着されてしまい、パルプ繊維への定着が妨げられて十分なサイズ性が得られなかったが、本発明の製紙用添加剤によれば、填料自身にあらかじめ撥水性を与えるため、填料の増量でサイズ性が低下するという従来の内添サイズ剤の問題点を解消できる。

[0019] しかも、本発明によれば、上述の通り、共重合体と予め混合すること(前処理すること)で撥水性を付与した填料を添加することによって、内添サイズ剤を用いないか少量に抑制できる。これにより、AKDやASAなどの反応性サイズ剤を大量に使用した場合に生じる抄紙機の汚れを防止でき、また、内添サイズ剤の減量により硫酸アルミ

ニウムを多く添加する必要もなくなるため、抄造系の炭酸カルシウムがカルシウムスケールとして析出して汚れを生じることも防止できる。

[0020] さらに、本発明の製紙用添加剤は、填料に特定の共重合体を混合で吸着したものであるため、低分子化合物よりも製造工程の条件変動に対して安定した効果を奏することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 本発明の第一の製紙用添加剤は、4級化率が特定以上のカチオン性共重合体で前処理した填料を有効成分とするものであり、本発明の第二の製紙用添加剤は、4級化率が特定以上で、アニオン当量とカチオン当量の比率が所定範囲にある両性共重合体で前処理した填料を有効成分とするものであり、本発明の填料内添紙は、これらの製紙用添加剤をパルプスラリーに添加して湿式抄造したものである。

[0022] 本発明の第一の製紙用添加剤において、前処理に使用するカチオン性共重合体は、疎水性モノマー(A)およびカチオン性モノマー(B)を必須とするモノマー成分を重合し、4級化率を40モル%以上としたものである。

上記疎水性モノマー(A)は、スチレンまたはその誘導体、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸のアルキルエステルなどであり、特に、スチレンまたはその誘導体、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸のC1～C12アルキルエステルが好ましい。

[0023] なお、本発明においては、「(メタ)アクリル」は「アクリル」または「メタクリル」を意味するものであり、同様に、「(メタ)アクリロ」は「アクリロ」または「メタクリロ」を、「(メタ)アクリレート」は「アクリレート」または「メタクリレート」を意味する。

[0024] 上記スチレンまたはその誘導体としては、スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルトルエン、クロロメチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられ、スチレンが好ましい。

上記(メタ)アクリル酸のC1～C12アルキルエステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n－ブチル(メタ)アクリレート、iso－ブチル(メタ)アクリレート、t－ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2－エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートなどの炭化水素エステルが挙げられ、脂肪族だけでなく、脂環系

や芳香族系の炭化水素基を含有する(メタ)アクリル酸エステルも使用できる。特に好ましくは、メチル(メタ)アクリレート、n－ブチル(メタ)アクリレート、iso－ブチル(メタ)アクリレート、2－エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートである。

[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、ジアリルジアルキルアンモニウムハライド等のように、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、特に、3級アミノ基含有(メタ)アクリルアミド、3級アミノ基含有(メタ)アクリレート、ジアリルジアルキルアンモニウムハライドが好ましい。

上記3級アミノ基含有(メタ)アクリルアミドとしては、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)アクリルアミド等が挙げられる。

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)アクリレート等が挙げられる。

[0026] また、上記1～2級アミノ基含有(メタ)アクリルアミドとしては、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)アクリルアミド等が挙げられる。

上記1～2級アミノ基含有(メタ)アクリレートとしては、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)アクリレート等が挙げられる。

上記4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリルアミドおよび4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレートとしては、3級アミノ基含有(メタ)アクリルアミド又は3級アミノ基含有(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などの4

級化剤で4級化したモノ4級塩基含有モノマーが挙げられる。具体的には、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、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、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。

[0027] 上記カチオン性共重合体を構成するモノマー成分としては、上記疎水性モノマー(A) および上記カチオン性モノマー(B)以外に、必要に応じて、アニオン性モノマーを除くその他のビニルモノマーを使用することができる。

上記その他のモノマーとしては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートのような水酸基含有(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、ジエチル(メタ)アクリルアミド、iso－プロピル(メタ)アクリルアミドのようなアミド基含有モノマー、酢酸ビニルなどが挙げられる。

[0028] 上記カチオン性共重合体を構成するモノマー成分は、単用又は併用できる。モノマー成分の組成比は、填料に適度の撥水性を付与できる範囲で任意に設定できるが、疎水性モノマー(A)の含有量は60～90重量%程度、カチオン性モノマー(B)の含有量は10～40重量%程度がそれぞれ好ましい。

[0029] 一方、本発明の第二の製紙用添加剤において、前処理に使用する両性共重合体は、疎水性モノマー(A)、カチオン性モノマー(B)およびアニオン性モノマー(C)を必須とし、かつ前記モノマー(B)のカチオン当量に対して前記モノマー(C)のアニオン当量の比率が所定範囲であるモノマー成分を重合し、4級化率を40モル%以上としたものである。

上記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などである。

上記α，β－不飽和カルボン酸類としては、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、(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が挙げられる。

上記α，β－不飽和スルホン酸類としては、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、その塩などが挙げられる。

上記両性共重合体を構成するモノマー成分のうち、疎水性モノマー(A)及びカチオン性モノマー(B)については、本発明の第一の製紙用添加剤におけるカチオン性共重合体を構成するモノマー成分として前述したものと同様である。また、必須モノマー以外のその他のビニルモノマーを使用することができる点も、第一の製紙用添加剤の場合と同様である。

上記両性共重合体を構成するモノマー成分の場合も、上記各モノマーは単用又は併用できる。モノマー成分の組成比は、填料に適度の撥水性を付与できる範囲で任意に設定できるが、疎水性モノマー(A)の含有量は60～90重量%程度、カチオン性モノマー(B)の含有量は20～40重量%程度、アニオン性モノマー(C)の含有量は1～10重量%程度がそれぞれ好ましい。

上記両性共重合体を構成するモノマー成分にあっては、カチオン性モノマー(B)のカチオン当量に対するアニオン性モノマー(C)のアニオン当量の比率が0．1～90%であることが必要である。好ましい当量比率は5～20%であり、より好ましくは5～15%である。すなわち、本発明における両性共重合体は、カチオン当量リツチでアニオン当量の少ない方がサイズ効果を発現し易い。カチオン当量に対するアニオン当量の比率が多すぎると、アニオン性モノマー(C)がカチオン部分とイオンコンプレックスを形成して、パルプ繊維へのカチオンの作用を低下させ、サイズ性が発現しない恐れがある。

[0030] 上記カチオン性共重合体または両性共重合体の4級化率は、いずれも40モル%以上であることが重要である。4級化率は、好ましくは50～100モル%である。4級化率が40モル%未満であると、填料及びパルプ繊維への有効な撥水性付与効果が得られにくくなる恐れがある。

上記カチオン性共重合体または両性共重合体の4級化に際しては、例えば、カチオン性モノマー(B)として3級アミノ基含有モノマーを含むモノマー成分を重合した後、得られた共重合体を4級化剤で4級化してもよいし、予め4級化して得られた4級ア

ンモニウム塩基含有モノマーをカチオン性モノマー(B)として用いて重合するようにしてもよい。4級化剤としては、塩化メチル、塩化ベンジル、エピクロルヒドリンなどを用いることができる。

[0031] 本発明の第一および第二の製紙用添加剤において、上記カチオン性共重合体または両性共重合体と混合(前処理)する填料としては、公知のものを任意で使用できる。例えば、炭酸カルシウム、クレー、シリカ、炭酸カルシウムーシリカ複合物(特開2003－212539号公報あるいは特開2005－219945号公報等に記載の軽質炭酸カルシウムーシリカ複合物)、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;を単用または併用することができる。好ましい填料は炭酸カルシウムである。

上記カチオン性共重合体または両性共重合体による前記填料の前処理は、通常、パルプスラリーに添加する前に、予め当該共重合体の水溶液と填料スラリーとを混合撹拌することにより行う。混合温度は10～50℃程度、混合時間は1～10分程度が好ましい。

上記カチオン性共重合体または両性共重合体と填料とを混合する際の、填料100重量部に対する共重合体の割合は0．1～10重量部が好ましく、より好ましくは0．2～5重量部であり、さらに好ましくは0．2～2重量部である。共重合体の割合が少なすぎると、充分なサイズ効果が得られないおそれがある。一方、共重合体の割合を前記範囲より多くしても、得られるサイズ性の向上効果にはあまり変化がなく、コストの無駄になる傾向がある。

本発明の製紙用添加剤は、以上のようにして前処理が施された前処理填料、すなわち上記カチオン性共重合体または両性共重合体と填料との混合物からなる。

[0032] 本発明の填料内添紙は、上述した本発明の製紙用添加剤、すなわち疎水性基を有する上記カチオン性共重合体または両性共重合体で前処理した前処理填料(混合物)を含む製紙用添加剤をパルプスラリーに添加し、湿式抄紙して得られる填料内添紙である。ここで、本発明の製紙用添加剤を用いることが重要となる。換言すれば、填料を予め上記カチオン性共重合体または両性共重合体と混合撹拌して前処理

填料としてから、この前処理填料をパルプスラリーに添加することが重要なのであり、例えば、上記カチオン性共重合体または両性共重合体で填料を前処理することなく、単に填料と当該共重合体を別々に大容量のパルプスラリーに併用添加するだけでは、紙に効果的なサイズ性を付与することはできないのである。

[0033] 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、あるい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。

本発明の填料内添紙の種類は、任意であって特段の制限はなく、例えば、上質または中質印刷用紙、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

[0034] 以下、本発明において用いられるカチオン性共重合体及び両性共重合体の合成例、本発明の製紙用添加剤および内添紙の実施例を順次説明する。以下の合成例、実施例中の「部」、「%」は、特に断りのない限り重量基準である。

尚、本発明は下記の合成例、実施例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。

[0035] 《カチオン性共重合体及び両性共重合体の合成》

下記の合成例1～9のうち、合成例2～5は本発明において用いられる両性共重合体の例であり、その他の合成例は本発明において用いられるカチオン性共重合体の例である。

一方、比較合成例1はカチオン性共重合体を4級化しなかった例であり、比較合成例2～3はカチオン性共重合体の4級化率が30モル%以下の例であり、比較合成例4～5は両性共重合体の4級化率は40モル%以上であるが、カチオン当量に対するアニオン当量の比率を90%より大きくした例である。比較合成例6は疎水性モノマーとアニオン性モノマーを重合したアニオン性共重合体の例である。

尚、表1に合成例1～9及び比較合成例1～6のモノマー組成、用いた4級化剤の

種類と量、4級化率、カチオン当量に対するアニオン当量の比率などをまとめた。

[0036] (1)合成例1

温度計、攪拌機、還流冷却管および窒素導入管を備えた0．5リットルの四つ口フラスコに、イソプロパノール30部、スチレン50部、メタクリル酸メチル20部、ブチルアクリレート10部、ジメチルアミノエチルメタクリレート20部、n－ドデシルメルカプタン1．5部を加え、攪拌しながら加熱し、温度を85℃まで上昇させた。

次いで、温度を85～90℃に保持しながら、t－ブチルパーオキシエチルヘキサネート1．5部とイソプロパノール3部からなる重合開始剤溶液を3時間で全量滴下し、1時間熟成させて、反応を完結させた。

その後、温度を80℃に保持してカチオン性共重合体中和用の90％酢酸8．5部と温水260部を30分かけて添加して1時間保持し、エピクロルヒドリン9．5部を添加して80℃で2時間保持し、完全に水溶化させた。

冷却後、水を添加して、固形分20％のカチオン性共重合体水溶液を得た。

[0037] (2)合成例2

温度計、攪拌機、還流冷却管および窒素導入管を備えた0．5リットルの四つ口フラスコに、イソプロパノール25部、90％酢酸7．6部を入れ、撹拌しながら温度を80℃まで加熱した。

次いで、スチレン50部、ブチルメタクリレート27部、メタクリル酸5部、ジメチルアミノエチルメタクリレート18部のモノマー混合物に、n－ドデシルメルカプタン1．5部とアゾビスイソブチロニトリル1部を溶解した混合液を、フラスコ内温を80～85℃に保ちながら3時間で全量滴下し、1時間熟成させて反応を完結させた。

その後、温度を80℃に保持して温水300部を添加して1時間保持し、エピクロルヒドリン6．4部を添加して80℃で2時間保持し、完全に水溶化させた。

冷却後、水を添加して、固形分20％の両性共重合体水溶液を得た。

[0038] (3)合成例3～9

疎水性モノマー、カチオン性モノマーおよびアニオン性モノマーの種類と量、4級化剤の種類と量を表1に示す通り変化させ、表1に示す4級化率、カチン当量に対するアニオン当量の比率となるようにしたこと以外は、上記合成例2と同様な重合方法

にて、固形分20％のカチオン性共重合体水溶液または両性共重合体水溶液を得た。

[0039] (4)比較合成例1～5

疎水性モノマー、カチオン性モノマーおよびアニオン性モノマーの種類と量、4級化剤の種類と量を表1に示す通り変化させ、表1に示す4級化率、カチン当量に対するアニオン当量の比率となるようにしたこと以外は、上記合成例2と同様な重合方法にて、固形分20％のカチオン性共重合体水溶液または両性共重合体水溶液を得た。

詳しくは、カチオン性共重合体においては、4級化を行わないか(比較合成例1)、4級化率を30モル％以下とし(比較合成例2～3)、両性共重合体においては、4級化率は40モル％以上であるが、カチオン当量に対するアニオン当量の比率を90％より大きくなるようにした(比較合成例4～5)。

[0040] (5)比較合成例6

温度計、攪拌機、還流冷却管および窒素導入管を備えた0．5リットルの四つ口フラスコに、イソプロパノール45部を入れ、撹拌しながら温度を82℃まで加熱した。

次いで、スチレン80部、アクリル酸20部、およびn－ドデシルメルカプタン2．5部とt－ブチルパーオキシエチルヘキサネート2部を溶解した混合液を、フラスコ内温を80～85℃に保ちながら2時間で全量滴下し、1時間熟成させて反応を完結させた。

そして、加熱蒸留してイソプロパノールを留去した後、温度80℃で25％アンモニア水22部と水300部を添加して80℃で1時間保持し、完全に水溶化させた。

冷却後、水を添加して、固形分20％のアニオン性共重合体水溶液を得た。

[0041] 表1においては、下記の略号を用いた。

ST:スチレン

MMA:メチルメタクリレート

BMA:ブチルメタクリレート

IBMA:イソブチルメタクリレート

BA:ブチルアクリレート

DM:ジメチルアミノエチルメタクリレート

DMAPMA:ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド

MAA:メタクリル酸

IA:イタコン酸

AA:アクリル酸

MA:無水マレイン酸

EPCl:エピクロルヒドリン

CTA: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

DMS:ジメチル硫酸

BCL:塩化ベンジル

[0042] [表1]

	モノマー成分(重量部)									アニオン当量比率(%)*	4級化剤		4級化率(モル%)
		疎水性モノマー				カチオン性モノマー		アニオン性モノマー					
	ST	MMA	BMA	IBMA	BA	DM	DMAPMA	MAA	IA	AA	MA		種類	使用量(重量部)	
合成例1	50	20			10	20						—	EPCl	9.5	80
合成例2	50		27			18		5				51	EPCl	6.4	60
合成例3	40		40			17			3			43	CTA	10.2	50
合成例4	50		30			16				4		55	EPCl	7.6	80
合成例5	30			50		19					1	17	EPCl	9	80
合成例6	50		28				22					—	EPCl	9.6	80
合成例7	70					30						—	EPCl	16.0	90
合成例8	78					22						—	DMS	10.6	60
合成例9	80					20						—	BCL	8.1	50
比較合成例1	50		30			20						—	—	—	—
比較合成例2	50			30		20						—	EPCl	1.8	15
比較合成例3	50		30			20						—	EPCl	3.6	30
比較合成例4	50			27		15		8				97	EPCl	6.2	70
比較合成例5	40		40			15			7			113	EPCl	7.1	80
比較合成例6	80									20		—	—	—	—

* カチオン当量に対するアニオン当量の比率(百分率):(アニオン当量/カチオン当量)×100

[0043] 《填料内添紙の製造および得られた内添紙の評価1》

上記合成例1～9および比較合成例1～6の各共重合体と炭酸カルシウムとを混合撹拌して本発明の製紙用添加剤(前処理した炭酸カルシウム;以下「前処理炭酸カ

ルシウム」と称する）を製造し、さらに、この前処理炭酸カルシウムをパルプスラリーに添加し、湿式抄紙して内添紙を製造した。

下記の実施例1～9は上記合成例1～9の各共重合体で炭酸カルシウムを前処理した例であり、比較例1～6は上記比較合成例1～6の各共重合体で炭酸カルシウムを前処理した例である。

一方、冒述の特許文献1に準拠して、疎水性基を含有しないカチオン性共重合体で炭酸カルシウムを前処理した例を比較例7とし、冒述の特許文献3に準拠して、AKDサイズ剤で炭酸カルシウムを前処理した例を比較例8とした。

また、上記合成例1～9および比較合成例1～6の各共重合体と炭酸カルシウムとを前処理することなく、単にパルプスラリーに併用添加した例を比較例9～23とした。

さらに、AKDサイズ剤と炭酸カルシウムをパルプスラリーに併用添加した例を比較例24とし、中性ロジンサイズ剤と炭酸カルシウムをパルプスラリーに併用添加した例を比較例25とした。

[0044] （1）実施例1～9

合成例1～9で得られた各カチオン性共重合体水溶液または両性共重合体水溶液を対パルプ固形分0．15％に相当する量と、対パルプ20％の炭酸カルシウム（奥多摩工業社製「TP－121」）の水分散物とを、40℃にて1分間攪拌する条件にて混合して前処理炭酸カルシウム水分散液を得、これを製紙用添加剤とした。

一方、フリーネスを420mLに調整した原料パルプ（LBKP100％）を用いて3％のパルプスラリーを調製し、40℃に保持した。

次いで、このパルプスラリー中に、対パルプ固形分1．5％の炭酸カルシウム（奥多摩工業社製「TP－121」）と、対パルプ固形分1％の硫酸バンドと、対パルプ固形分0．3％のカチオン変性澱粉（日本エヌエスシー社製「CATO308」）とを添加し、続いて、上記で得た製紙用添加剤（対パルプ20％の前処理炭酸カルシウムの水分散液）と、さらに対パルプ50ppmの歩留まり向上剤（ハイモ社製「DR－5700」）とを順次添加した後、このスラリーを1％まで希釈した。当該パルプスラリーのpHは7．8であった。

次いで、パルプスラリーを均一に攪拌した後、TAPPIスタンダード・シートマシーン

を用いて坪量70±1g／cm^2を目標とし、5kg／cm^2の圧力下で1分間脱水した後、ドラムドライヤーにて105℃で2．5分間乾燥して、実施例1～9の各成紙（内添紙）を得た。

[0045] （2）比較例1～6

カチオン性共重合体水溶液または両性共重合体水溶液として比較合成例1～6で得られた各共重合体水溶液を用いたこと以外は、実施例1～9と同様にして前処理炭酸カルシウム水分散液を得、これを製紙用添加剤として炭酸カルシウムを処理したこと以外は実施例1～9と同様に処理して、比較例1～6の各成紙（内添紙）を得た。

[0046] （3）比較例7

カチオン性共重合体水溶液または両性共重合体水溶液の代わりに、アクリルアミドとジメチルアミノエチルメタクリレートのベンジルクロライド4級塩との共重合体（特許文献1に準処した水溶性ポリマー）を用いたこと以外は、実施例1～9と同様にして前処理炭酸カルシウム水分散液を得、これを製紙用添加剤として炭酸カルシウムを処理したこと以外は実施例1～9と同様に処理して、比較例7の成紙（内添紙）を得た。

[0047] （4）比較例8

カチオン性共重合体水溶液または両性共重合体水溶液の代わりに、市販のAKD系内添サイズ剤（ハリマ化成（株）製「ハーサイズAK－720H」）を用いたこと以外は、実施例1～9と同様にして前処理炭酸カルシウム水分散液を得、これを製紙用添加剤として炭酸カルシウムを処理したこと以外は実施例1～9と同様に処理して、比較例8の成紙（内添紙）を得た。

[0048] （5）比較例9～23

炭酸カルシウムに前処理を施すことなく、以下の手法にて成紙（内添紙）を作成した。

すなわち、フリーネスを420mLに調整した原料パルプ（LBKP100％）を用いて3％のパルプスラリーを調製し、40℃に保持した。

次いで、このパルプスラリー中に、対パルプ固形分1．5％の炭酸カルシウム（奥多摩工業社製「TP－121」）と、対パルプ固形分1％の硫酸バンドと、対パルプ固形分0．3％のカチオン変性澱粉（日本エヌエスシー社製「CATO308」）と、合成例1～9

および比較合成例1～6で得られた各共重合体水溶液を対パルプ固形分0．15％に相当する量と、対パルプ20％の炭酸カルシウム（奥多摩工業社製「TP－121」）の水分散物と、さらに対パルプ50ppmの歩留まり向上剤（ハイモ社製「DR－5700」）とを順次添加した後、このスラリーを1％まで希釈した。当該パルプスラリーのpHは7．8であった。

次いで、このパルプスラリーを実施例1～9と同様に処理して、比較例9～23の各成紙（内添紙）を作成した。

[0049] （6）比較例24～25

合成例1～9および比較合成例1～6で得られた各共重合体水溶液の代わりに、比較例24では市販のAKD系内添サイズ剤（ハリマ化成（株）製「ハーサイズAK－720H」）を用い、比較例25では中性ロジンサイズ剤（ハリマ化成（株）製「ニューサイズ840」）を用いたこと以外は比較例9～23と同様に処理して（すなわち、サイズ剤と炭酸カルシウムをパルプスラリーに併用添加して）、比較例24～25の各成紙（内添紙）を作成した。

[0050] 上記実施例1～9および比較例1～25で得られた内添紙について、成紙を23℃、相対湿度50％の条件下で24時間調湿した後、JIS－P－8122に基づいてステキヒトサイズ度を測定した（紙中灰分13％）。表2は、その試験結果である。

[0051] [表2]

	内添剤として用いた剤	炭酸カルシウムの前処理に用いた剤	添加量 対パルプ(重量%)	成紙のサイズ度 ステキヒト(秒)
実施例1	なし	合成例1	0.15	4.5
実施例2	なし	合成例2	0.15	5.3
実施例3	なし	合成例3	0.15	5.1
実施例4	なし	合成例4	0.15	5
実施例5	なし	合成例5	0.15	5.5
実施例6	なし	合成例6	0.15	4.9
実施例7	なし	合成例7	0.15	4.7
実施例8	なし	合成例8	0.15	5.2
実施例9	なし	合成例9	0.15	5
比較例1	なし	比較合成例1	0.15	1>
比較例2	なし	比較合成例2	0.15	1>
比較例3	なし	比較合成例3	0.15	1.2
比較例4	なし	比較合成例4	0.15	1>
比較例5	なし	比較合成例5	0.15	1>
比較例6	なし	比較合成例6	0.15	1>
比較例7	なし	カチオンポリマー*	0.15	1>
比較例8	なし	AKDサイズ剤	0.15	3.9
比較例9	合成例1	なし	0.15	1>
比較例10	合成例2	なし	0.15	1>
比較例11	合成例3	なし	0.15	1>
比較例12	合成例4	なし	0.15	1>
比較例13	合成例5	なし	0.15	1>
比較例14	合成例6	なし	0.15	1>
比較例15	合成例7	なし	0.15	1>
比較例16	合成例8	なし	0.15	1>
比較例17	合成例9	なし	0.15	1>
比較例18	比較合成例1	なし	0.15	1>
比較例19	比較合成例2	なし	0.15	1>
比較例20	比較合成例3	なし	0.15	1>
比較例21	比較合成例4	なし	0.15	1>
比較例22	比較合成例5	なし	0.15	1>
比較例23	比較合成例6	なし	0.15	1>
比較例24	AKDサイズ剤	なし	0.15	3.5
比較例25	中性ロジンサイズ剤	なし	0.15	1>

*アクリルアミドとジメチルアミノエチルメタクリレートのベンジルクロライド四級塩の共重合物
(特開平4-281094に準拠した水溶性ポリマーの一種)

[0052] 本発明の製紙用添加剤(前処理炭酸カルシウム)を内添した実施例1～9では、高いサイズ効果が得られ、特に、カチオン当量に対するアニオン当量の比率が17%と低く、4級化率が80モル%と高い両性共重合体(合成例5)で炭酸カルシウムを前処理した実施例5では、優れたサイズ性を示した。

これに対して、4級化せず、あるいは4級化率が30モル%以下のカチオン性共重合体で炭酸カルシウムを前処理した比較例1～3、カチオン当量に対するアニオン当量

の比率が90％を超える両性共重合体で前処理した比較例4～5、アニオン性共重合体で前処理した比較例6、冒述の特許文献1に準拠したカチオン性共重合体で前処理した比較例7においてはいずれも、サイズ度が1秒未満か1秒強であり、冒述の特許文献3に準拠してAKDサイズ剤で炭酸カルシウムを前処理した比較例8においても、サイズ度は3．9秒と実施例より明らかに劣っており、良好なサイズ効果は得られなかった。特に、比較例7の水溶性カチオンポリマーは疎水性基を含有しないことから、炭酸カルシウムを前処理してもサイズ効果が得られないことが分かった。

[0053] また、比較例9～23から、パルプスラリーに合成例1～9および比較合成例1～6の各共重合体と炭酸カルシウムとを単に併用添加して紙を作成しても、サイズ効果は得られないことが分かった。

さらに、AKD系内添サイズ剤については、当該サイズ剤で炭酸カルシウムを前処理して内添した場合（比較例8）であっても、単にパルプスラリーに併用添加した場合（比較例24）であっても、ある程度のサイズ効果は得られるが、実施例と比較すると明らかに劣ることが分かった。他方、中性ロジンサイズ剤に関しては、比較例25から、実施例と同じ量（対パルプ固形分0．15％）の当該サイズ剤を炭酸カルシウムともにパルプスラリーに併用添加しただけでは、添加量が少なすぎて充分なサイズ効果が得られないことが分かった。

[0054] 以上の通り、疎水性基を有するカチオン性共重合体、あるいは両性共重合体で填料（炭酸カルシウム）を混合撹拌し、得られた前処理填料を紙に内添すると、内添紙に優れたサイズ性を付与できることが認められるが、填料（炭酸カルシウム）をアニオン性共重合体、あるいは疎水性基を有しないカチオン性共重合体で前処理しても、サイズ性は発現しないことが確認された（比較例6～7参照）。

また、疎水性基を含有しても4級化率が40モル％より少ないカチオン性共重合体では、サイズ性は得られないことが確認された（比較例2～3参照）。

さらに、実施例3（合成例3）と比較例5（比較合成例5）の対比からも分かる通り、疎水性基を含有した両性共重合体にあっては、4級化率が40モル％以上でもカチオン当量に対するアニオン当量の比率が90％を超えると、やはりサイズ性が発現しなかった。これは、比較例5では、イタコン酸量（アニオン当量）が過剰であるため、イタコ

ン酸がカチオン性モノマーとイオンコンプレックスを形成し、炭酸カルシウムへの前処理作用が阻害されたためと推定される。

一方、填料(炭酸カルシウム)を特定のカチオン性共重合体または両性共重合体で予め混合処理することなく、パルプスラリーにこれらの共重合体と填料を単に併用添加するだけでは、サイズ性が得られないことから(比較例9～23参照)、炭酸カルシウムを前処理することの重要性が確認できた。

[0055] 《填料内添紙の製造および得られた内添紙の評価2》

一般に、中性抄造では炭酸カルシウムの添加量が増すとサイズ性が損なわれ、また、ロジン系エマルションサイズ剤を用いる場合には、サイズ性を高めるために硫酸アルミニウムを増量する必要がある。そこで、本発明の製紙用添加剤(前処理炭酸カルシウム)を使用した場合において、その内添量とサイズ度の関係、内添サイズ剤を添加しない場合のサイズ度と硫酸アルミニウム量や紙力との関係などを調べた。

[0056] (1)実施例10～15

合成例5の両性共重合体水溶液を用いて実施例1～9と同様にして得た前処理炭酸カルシウム水分散液を製紙用添加剤として使用し、内添サイズ剤を添加せず、硫酸アルミニウム(硫酸バンド)、填料、および合成例5の共重合体の各添加量をそれぞれ下記に示す量のいずれかに設定したこと(具体的には、表3に示す)以外は、実施例1～9と同様に処理して、実施例10～15の各成紙(内添紙)を得た。

尚、実施例10～14では填料として炭酸カルシウムを用い、実施例15では填料として炭酸カルシウム－シリカ複合物を用いた。

(a)硫酸バンドの量:対パルプ固形分0．2%、0．5%、1．0%

(b)填料の量:対パルプ固形分10%、20%、30%

(c)合成例5の共重合体の量:対パルプ固形分0．15%

得られた紙について、サイズ度、裂断長、灰分をそれぞれ測定した。サイズ度はJIS－P－8122に基づいて、裂断長(km)はJIS－P－8113に基づいて、灰分(重量%)はJIS－P－8128に基づいて、それぞれ測定した。結果は表3に示す。

[0057] (2)比較例26～31

中性ロジンサイズ剤(ハリマ化成(株)製「ニューサイズ840」)を対パルプ固形分0．

4％で内添し、硫酸アルミニウム（硫酸バンド）、填料、および合成例5の共重合体の各添加量を実施例10～15と同様に設定した以外は、比較例9～23と同様に処理して、比較例26～31の各成紙（内添紙）を得た。

尚、比較例26～30では填料として炭酸カルシウムを用い、比較例31では填料として炭酸カルシウム－シリカ複合物を用いた。

得られた紙について、実施例10～15と同様にして、サイズ度、裂断長、灰分を測定した。結果を表3に示す。

[0058] [表3]

	抄紙薬品（対パルプ）			炭酸カルシウムの前処理に用いた剤	内添剤として用いた剤	添加量（対パルプ）(%)	成紙のサイズ度 ステキヒト（秒）	裂断長 (km)	灰分 (%)
	硫酸バンド (%)	炭酸カルシウム (%)	複合物＊ (%)						
実施例10	1.0	10	0	合成例5	なし	0.15	10.9	2.4	7
実施例11	1.0	20	0	合成例5	なし	0.15	5.6	2	13
実施例12	1.0	30	0	合成例5	なし	0.15	3.4	1.8	17
実施例13	0.5	20	0	合成例5	なし	0.15	5.8	2	13
実施例14	0.2	20	0	合成例5	なし	0.15	5.4	2	13
実施例15	1.0	0	20	合成例5	なし	0.15	5.6	2	13
比較例26	1.0	10	0	なし	中性ロジンサイズ剤	0.4	11.0	2.4	8
比較例27	1.0	20	0	なし	中性ロジンサイズ剤	0.4	7.2	1.8	13
比較例28	1.0	30	0	なし	中性ロジンサイズ剤	0.4	2.1	1.5	17
比較例29	0.5	20	0	なし	中性ロジンサイズ剤	0.4	3.8	1.9	13
比較例30	0.2	20	0	なし	中性ロジンサイズ剤	0.4	1.5	1.8	13
比較例31	1.0	0	20	なし	中性ロジンサイズ剤	0.4	5.1	2	13

＊：炭酸カルシウムーシリカ複合物

[0059] 比較例26～28から、中性ロジンサイズ剤を内添した場合、炭酸カルシウム量の増

加(10%→20%→30%)、つまり紙中灰分の増加に伴って(8%→13%→17%)、サイズ性の低下が確認された(11．0秒→7．2秒→2．1秒)。同様に、本発明の製紙用添加剤(前処理炭酸カルシウム)を内添した実施例10～12においても、炭酸カルシウム量、つまり紙中灰分の増加に伴って、サイズ性の低下が確認された(10．9秒→5．6秒→3．4秒)。しかしながら、比較例26～28ではサイズ剤の添加量が0．4%であるのに対して、実施例10～12では、内添剤は添加しておらず、この内添サイズ剤を添加しない条件であっても、比較例で使用したサイズ剤の半分弱の少ない量(0．15%)で合成例5の共重合体を使用して炭酸カルシウムを前処理することにより、サイズ効果を付与できることが分かった。

[0060] また、比較例27、29～30(いずれも炭酸カルシウム量は20%)を見ると、硫酸アルミニウム量の減少に従って(1．0%→0．5%→0．2%)、サイズ度も順次低下しているが(7．2秒→3．8秒→1．5秒)、実施例11、13～14では、硫酸アルミニウム量が減少しても(1．0%→0．5%→0．2%)、サイズ度は余り変化していない(5．6秒→5．8秒→5．4秒)。このことから、本発明の製紙用添加剤(前処理炭酸カルシウム)を内添した場合には、サイズ効果は硫酸バンド量に余り依存しないことが確認できた。

さらに、実施例10～12と比較例26～28を対比すると、灰分増加に伴う裂断長の低下は、実施例(2．4km→2．0km→1．8km)の方が比較例(2．4km→1．8km→1．5km)よりも低下率が小さく、紙力低下についても実施例の方が抑制効果が高いことが確認できた。

一方、合成例5の共重合体を使用して前処理した炭酸カルシウムーシリカ複合物を紙に内添した実施例15では、炭酸カルシウムーシリカ複合物を添加した比較例31に比べて、サイズ度が改善されることが認められた。

[0061] 以上、本発明にかかる製紙用添加剤及び填料内添紙について詳しく説明したが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更または改善しうるものである。

請求の範囲

[1] 疎水性モノマー(A)およびカチオン性モノマー(B)を含むモノマー成分を重合して得られる4級化率が40モル%以上のカチオン性共重合体と、填料との混合物からなる、ことを特徴とする製紙用添加剤。

[2] 疎水性モノマー(A)、カチオン性モノマー(B)およびアニオン性モノマー(C)を含み、かつ前記カチオン性モノマー(B)のカチオン当量に対する前記アニオン性モノマー(C)のアニオン当量の比率が0．1～90%であるモノマー成分を重合して得られる4級化率が40モル%以上の両性共重合体と、填料との混合物からなる、ことを特徴とする製紙用添加剤。

[3] 填料が炭酸カルシウムである、請求項1又は2に記載の製紙用添加剤。

[4] 疎水性モノマー(A)が、スチレン類、(メタ)アクリロニトリルおよび(メタ)アクリル酸のC1～C12アルキルエステルよりなる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項1～3のいずれかに記載の製紙用添加剤。

[5] カチオン性モノマー(B)が、3級アミノ基含有(メタ)アクリルアミド、3級アミノ基含有(メタ)アクリレートおよびジアリルジアルキルアンモニウムハライドよりなる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項1～4のいずれかに記載の製紙用添加剤。

[6] アニオン性モノマー(C)が、α，β－不飽和カルボン酸類およびα，β－不飽和スルホン酸類よりなる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項2～5のいずれかに記載の製紙用添加剤。

[7] 前記混合物においては、填料100重量部に対する前記カチオン性共重合体又は両性共重合体の割合が0．1～10重量部である、請求項1～6のいずれかに記載の製紙用添加剤。

[8] 請求項1～7のいずれかに記載の製紙用添加剤をパルプスラリーに添加し、湿式抄紙してなる、ことを特徴とする填料内添紙。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/050451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
D21H17/69(2006.01)i, *D21H17/41*(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)
D21H11/00-27/42(2006.01)i, *D21J1/00-7/00*(2006.01)i

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 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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.
X	JP 08-041798 A (Japan Pulp & Paper Research Institute, Inc.), 13 February, 1996 (13.02.96), Claims; Par. Nos. [0019], [0021] to [0025], [0028], [0029] (Family: none)	1-8
A	JP 2006-257606 A (Harima Chemicals, Inc.), 28 September, 2006 (28.09.06), Claims & WO 2006/100996 A1	1-8
A	JP 63-195115 A (Seika Sangyo Co., Ltd.), 12 August, 1988 (12.08.88), Claims (Family: none)	1-8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
22 April, 2008 (22.04.08)	13 May, 2008 (13.05.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/050451

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 10-505883 A (Minerals Technologies Inc.), 09 June, 1998 (09.06.98), Claims & WO 1995/032335 A1 & EP 0797704 A1	1-8
A	JP 04-281094 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 06 October, 1992 (06.10.92), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 01-097296 A (MD-Papierfabriken Heinrich Nicolaus GmbH), 14 April, 1989 (14.04.89), Claims & EP 0307795 A2	1-8
A	JP 63-235377 A (MD-Papierfabriken Heinrich Nicolaus GmbH), 30 September, 1988 (30.09.88), Claims & EP 0281134 A2	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０５０４５１

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)i, D21H17/41(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（ＩＰＣ））

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

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	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８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
X	JP 08-041798 A (株式会社日本紙パルプ研究所) 1996.02.13, 特許請求の範囲、【0019】、【0021】-【0025】、【0028】、【0029】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2006-257606 A (ハリマ化成株式会社) 2006.09.28, 特許請求の範囲 & WO 2006/100996 A1	1-8

☑　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 ２２．０４．２００８	国際調査報告の発送日 １３．０５．２００８
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）　４Ｓ　３３４０ 常見　優 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 63-195115 A (正華産業株式会社) 1988.08.12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
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	1-8
A	JP 04-281094 A (三菱製紙株式会社) 1992.10.06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 01-097296 A (エムデー　パピールフアブリケン　ハインリツヒ　ニコラウス　ゲーエムベーハー) 1989.04.14, 特許請求の範囲 & EP 0307795 A2	1-8
A	JP 63-235377 A (エムデー　パピエルフアブリーケン　ハインリツヒ　ニコラス　ゲーエムベーハー) 1988.09.30, 特許請求の範囲 & EP 0281134 A2	1-8