

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6090657号
(P6090657)

(45) 発行日 平成29年3月8日(2017.3.8)

(24) 登録日 平成29年2月17日(2017.2.17)

(51) Int.Cl.	F I
D 2 1 H 21/16 (2006.01)	D 2 1 H 21/16
D 2 1 H 19/10 (2006.01)	D 2 1 H 19/10 B
D 2 1 H 19/22 (2006.01)	D 2 1 H 19/22
D 2 1 H 19/20 (2006.01)	D 2 1 H 19/20 A
C O 8 F 220/10 (2006.01)	C O 8 F 220/10

請求項の数 9 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2013-32686 (P2013-32686)	(73) 特許権者	000168414 荒川化学工業株式会社
(22) 出願日	平成25年2月22日(2013.2.22)		大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号
(65) 公開番号	特開2014-163002 (P2014-163002A)	(72) 発明者	原口剛士 大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学工業株式会社研究所内
(43) 公開日	平成26年9月8日(2014.9.8)	(72) 発明者	佐藤輝彰 大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学工業株式会社研究所内
審査請求日	平成28年1月14日(2016.1.14)	(72) 発明者	須田 雅彦 大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学工業株式会社研究所内
		(72) 発明者	大野 健一 大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学工業株式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 製紙用表面サイズ剤および該サイズ剤を塗工してなる紙

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

澱粉、重合開始剤および連鎖移動剤の存在下に不飽和単量体を乳化重合させて得られる水性重合体エマルジョンを含有する製紙用表面サイズ剤であって、該澱粉が無機過酸化物を用いて固有粘度が0.1~0.9に調製された澱粉(A)であり、該不飽和単量体がスチレン類3~30重量%(不飽和単量体混合物(B)の全量を100重量%とする)および(メタ)アクリル酸エステル類70~97重量%からなる不飽和単量体混合物(B)であり、該重合開始剤が過酸化水素および重金属塩からなる重合開始剤(C)であり、かつ前記澱粉(A)が不飽和単量体混合物(B)の全量100重量部に対して80~200重量部を用いて乳化重合して得られる水性重合体エマルジョンを含有することを特徴とする製紙用表面サイズ剤。

10

【請求項2】

前記の無機過酸化物が、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムおよび過硫酸ナトリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の製紙用表面サイズ剤。

【請求項3】

前記の連鎖移動剤が、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンである請求項1または2に記載の製紙用表面サイズ剤。

【請求項4】

重合開始剤(C)が過酸化水素と、硫酸鉄および硫酸銅のうちの少なくとも1種の水溶性重金属塩とからなり、かつ過酸化水素の使用割合が95~99重量%であるものである、

20

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製紙用表面サイズ剤。

【請求項 5】

前記の水性重合体エマルジョンが粒子径 40 ~ 100 nm のものである、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製紙用表面サイズ剤。

【請求項 6】

前記の(メタ)アクリル酸エステル類が、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製紙用表面サイズ剤。

【請求項 7】

前記の製紙用表面サイズ剤が、ブルックフィールド粘度(固形分濃度 25 重量%、温度 25 にて測定) 3 ~ 100 mPa・s 以下のものである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製紙用表面サイズ剤。

【請求項 8】

水溶性アルミニウム系化合物を含み、かつ製紙用表面サイズ剤/水溶性アルミニウム系化合物の割合(各固形分比)が 5/95 ~ 95/5 である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の製紙用表面サイズ剤。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 の製紙用表面サイズ剤を原紙に塗工してなる紙。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、製紙用表面サイズ剤および該サイズ剤を塗工してなる紙に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の製紙用表面サイズ剤として、例えばデンプンとカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体との水溶性グラフト重合体を使用できることが知られている(特許文献1参照)。また、紙用表面処理剤として、スチレン類およびカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体からなる単量体混合物、ならびに水分散性多糖類からなる水溶性グラフト重合体

【0003】

従来、製紙用表面サイズ剤として、例えばデンプンとカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体との水溶性グラフト重合体を使用できることが知られている(特許文献1参照)。また、紙用表面処理剤として、スチレン類およびカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体からなる単量体混合物、ならびに水分散性多糖類からなる水溶性グラフト重合体

【0004】

このように、高速マシンにおける機械的安定性の確保や、さらには化学素材に対する近時の環境配慮要請や低価格志向の観点から、安価な天然素材である澱粉の使用比率を高める必要が生じつつある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特公昭61-56359号公報

【特許文献2】特開平10-158993号公報

【特許文献3】特許第4202600号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、高速マシンに適用される高剪断力の塗工方式（ゲートロールやサイズプレス等による）における機械的安定性が良好であり該塗工時の発泡も少なく、製品の取り扱い作業性に優れ、かつ得られる成紙のサイズ効果に優れる製紙用表面サイズ剤を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、前記の諸特性に鑑み、使用する澱粉の種類、その使用割合、不飽和単量体の組成などに着目して鋭意検討を重ねた結果、所定条件下に得られる水性重合体エマルジョンを用いてなる製紙用表面サイズ剤が、かかる課題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち本発明は、澱粉、重合開始剤および連鎖移動剤の存在下に不飽和単量体を乳化重合させて得られる水性重合体エマルジョンを含有する製紙用表面サイズ剤であって、該澱粉が無機過酸化物を用いて固有粘度が0.1～0.9に調製された澱粉（A）であり、該不飽和単量体がスチレン類3～30重量%（不飽和単量体混合物（B）の全量を100重量%とする）および（メタ）アクリル酸エステル類70～97重量%からなる不飽和単量体混合物（B）であり、該重合開始剤が過酸化水素および重金属塩からなる重合開始剤（C）であり、かつ前記澱粉（A）が不飽和単量体混合物（B）の全量100重量部に対して80～200重量部を用いて乳化重合して得られる水性重合体エマルジョンを含有することを特徴とする製紙用表面サイズ剤に係る。また本発明は、該製紙用表面サイズ剤を原紙に塗工してなる紙に関する。

20

【発明の効果】

【0009】

本発明により、高剪断力の塗工方式（ゲートロールやサイズプレス等による）における機械的安定性が良好であり該塗工時の発泡も少なく、製品の取り扱い作業性に優れ、かつサイズ効果に優れる製紙用表面サイズ剤を提供できる。また、本発明は、澱粉使用割合が高いため、近時の環境配慮要請や低価格志向の観点からも好適である。

30

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の製紙用表面サイズ剤は、特定の水性重合体エマルジョンを含有することに特徴がある。該水性重合体エマルジョンは、（1）無機過酸化物を用いて固有粘度が0.1～0.9に調製された澱粉（A）を用いること（以下、要件（1）という）、（2）スチレン類3～30重量%（不飽和単量体（B）の全量を100重量%とする）および（メタ）アクリル酸エステル類70～97重量%からなる不飽和単量体混合物（B）を用いること（以下、要件（2）という）、（3）過酸化水素および重金属塩からなる重合開始剤（C）を用いること（以下、要件（3）という）、ならびに（4）澱粉（A）の使用割合が不飽和単量体混合物（B）の全量100重量部に対して80～200重量部であること（以下、要件（4）という）、の諸要件を同時に充足するよう乳化重合させて得られるものである。

40

【0011】

本発明において、要件（1）として、前記澱粉（A）を必須使用する理由は、乳化重合時の系内の重合安定性に優れ、しかも低粘度であり、製品の取り扱い性（特にポンプ移送時）の機械的安定性に優れる水性重合体エマルジョンが得られるためである。澱粉（A）の固有粘度としては、0.1～0.6であることがより好ましい。

50

【0012】

澱粉(A)を得るために用いられる原料澱粉としては、格別限定されず各種公知のものを使用でき、例えば、とうもろこし、馬鈴薯、タピオカ、小麦、米、サゴヤシ、ワクシメイズから得られる各種の澱粉類の他、カチオン化澱粉、酸化澱粉、リン酸変性澱粉、カルボキシメチル化澱粉、ヒドロキシエチル化澱粉、カルバミルエチル化澱粉、ジアルデヒド化澱粉、酢酸変性澱粉等の澱粉誘導体などが挙げられる。

【0013】

前記の原料澱粉から澱粉(A)を調製するためには、原料澱粉に無機過酸化物を作用させ、前記の固有粘度範囲内になるように該分子量を酸化的に低下させることにより行われる。前記の無機過酸化物としては、特に限定されないが、例えば次亜塩素酸塩、ペルオキソ二硫酸塩(過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなど)、過酸化水素またはこれらの組み合わせの如き酸化剤を使用でき、さらには過酸化水素と、硫酸鉄および硫酸銅のうちの少なくとも1種の水溶性重金属塩との組み合わせも使用できる。これらの中でも過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムおよび過硫酸ナトリウムのうちのいずれか少なくとも1種を好ましく使用できる。澱粉(A)としては、市販品を使用しても差支えなく、例えば、王子コーンスターチ(株)製、商品名「王子エースA」などが入手できる。なお、前記原料澱粉をアミラーゼなどの酵素で処理してなる澱粉は、得られる水性重合体エマルジョンのブルックフィールド粘度が高くなるため、要件(1)の澱粉としては不適である。

【0014】

要件(2)として、不飽和単量体混合物(B)を必須使用する理由は、サイズ効果に優れた水性重合体エマルジョンが得られるためである。サイズ効果が優れる理由は必ずしも定かでないが、不飽和単量体混合物(B)からなる共重合体は疎水性が高く、さらには該表面サイズ剤を塗布した後のドライヤー乾燥において該共重合体が溶け広がり易くなるためと推定される。

【0015】

不飽和単量体混合物(B)の構成単量体であるスチレン類としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンが挙げられるが、価格面でスチレンを好ましく使用できる。また不飽和単量体混合物(B)の構成単量体である(メタ)アクリル酸エステル類としては、格別限定されず各種公知のものを使用できる。該エステル類としては、例えば、アルキル基の炭素数が1~18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルなどが該当するが、得られる水性重合体エマルジョンのサイズ効果の点から、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが好ましく、これらの中でもイソブチル(メタ)アクリレートが最も好ましい。

【0016】

本発明の共重合体は、本発明の目的を損なわない範囲で、前記共重合体を構成する不飽和単量体混合物(B)と共重合可能なその他の任意の不飽和単量体を併用することができる。このような任意の不飽和単量体としては、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリルアミド、炭素数6~22の α -オレフィン、ビニルピロリドンなどが挙げられる。また、該不飽和単量体の使用割合は、前記共重合体中、通常20重量%未満、好ましくは10重量%未満である。

【0017】

なお、本発明では不飽和単量体混合物(B)の構成単量体としては、イオン性不飽和単量体は除外される。例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのアニオン性不飽和単量体；(メタ)アクリル酸N,N-ジアルキルアミノアルキルエステル、(メタ)アクリル酸N,N-ジアルキルアミノアルキルエステルの4級化物(ベンジルクロライドなどの4級化剤による変性物)などのカチオン性不飽和単量体の使用は不適である。その理由は、共重合体の疎水性が低下し、サイズ効果が低下するためである。

【0018】

要件2では、前記した不飽和単量体混合物(B)の構成単量体の種類のみならず、それらの使用割合についても特定範囲とされる。すなわち、不飽和単量体混合物(B)の全量を100重量%として、スチレン類の使用割合は3~30重量%、より好ましくは3~10重量%とされ、また(メタ)アクリル酸エステル類は70~97重量%、より好ましくは90~97重量%とされる。これら使用割合を逸脱すると、得られる水性重合体エマルジョンのサイズ効果が所望の水準に達しない。

【0019】

要件(3)として、過酸化水素および重金属塩からなる重合開始剤(C)を必須使用する理由は、求める製品の原価が低くなり、かつサイズ効果や分散安定性に優れるためである。重合開始剤(C)が該諸性能に優れる理由は必ずしも定かでないが、不飽和単量体混合物(B)の反応が速やかに進行し、製造時間が短縮されるとともに、水性重合体エマルジョン中の未反応の不飽和単量体の量が減少するためと思料される。

10

【0020】

前記重金属塩としては、セリウム、マンガン、鉄、銅等の硫酸塩等が挙げられる。重合開始剤(C)の使用量は、特に限定されず、不飽和単量体混合物(B)における該単量体組成に応じて適宜に決定でき、通常は、不飽和単量体混合物(B)100重量部に対し、0.1~10重量部程度である。重合開始剤(C)における過酸化酸素の使用割合は、通常95~99重量%程度である。

【0021】

本発明では、前記重合時に、本発明の目的を損なわない程度にその他公知の重合開始剤を重合開始剤(C)と併用することができる。また、後重合工程においても、その他公知の重合開始剤を使用できる。その他公知の重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の無機過酸化物、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウリルパーオキシド等の有機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート等が挙げられる。なお、ラジカル重合開始剤の場合は亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム等の還元剤を併用して反応系をレッドクス系としてもよい。

20

【0022】

本発明では、乳化重合に際して重合度を調節して所望の粘度とするために、連鎖移動剤を用いることが必要である。連鎖移動剤としては、特に限定されず公知のものを用いることができ、例えば、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸ドデシルエステル、クメン、四塩化炭素、ターピノーレン等、メルカプトエタノール、チオグリコール酸、及びその塩、ペンタノール等のアルコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリグリセリン、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合化合物等のポリエーテル類等が挙げられる。これらの中でも水性重合体エマルジョンの分散安定性の観点から、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが好適である。連鎖移動剤の使用量としては、不飽和単量体(B)の全量100部に対して通常は0.01~3重量部程度である。

30

【0023】

要件(4)として、不飽和単量体混合物(B)の全量100重量部に対して澱粉(A)の使用割合を80~200重量部とする理由は、得られる製品の原価や環境負荷を低く抑え、かつ機械的安定性に優れた水性重合体エマルジョンが得られるためである。不飽和単量体混合物(B)の全量100重量部に対する澱粉(A)の使用割合が80重量部に満たない場合は、得られる水性重合体エマルジョンの機械的安定性が不十分であり、また200重量部を超える場合には、サイズ効果が低下する。

40

【0024】

本発明に係る水性重合体エマルジョンは、各種公知の方法で製造できる。例えば、適当な加熱装置と攪拌機を備えた反応容器に澱粉(A)を仕込んだ後、不飽和単量体混合物(B)

50

B)、重合開始剤(C)、水、連鎖移動剤ならびに必要な応じて後述の乳化剤を仕込み、攪拌下に通常40~150程度、2~12時間程度、乳化重合反応を行うことにより、該水性重合体エマルジョンを製造できる。なお、前記単量体混合物(B)の仕込み方法は、一括仕込み、分割滴下などいずれの方法でもよく、また重合開始剤(C)や連鎖移動剤とともに滴下する方法であってもよい。

【0025】

なお、乳化重合に際しては、本発明の目的を損なわない範囲において、各種公知のノニオン性もしくはアニオン性やカチオン性の界面活性剤や反応性乳化剤を単独で又は混合して使用することもできる。該界面活性剤の使用量は、単量体混合物(B)の全量に対して通常は10重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。該使用量が10重量%を越える場合は、得られるエマルジョンの泡立ち性が強くなり、塗布液とした時に泡によるトラブルを引き起こすことがある。ノニオン性界面活性剤としては、例えばポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等があげられる。アニオン性界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルスルホコハク酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩エステル、 α -オレフィンスルホン酸塩、ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩等があげられる。カチオン性界面活性剤としては、例えば塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム(セトリモニウムクロリド)、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム(ステアルトリモニウムクロリド)、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアルミニウム(ベヘントリモニウムクロリド)、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム(ジステアリルジモニウムクロリド)、臭化セチルトリメチルアンモニウム、臭化ステアリルトリメチルアンモニウム、エチル硫酸ラノリン脂肪酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウム、ステアリルトリメチルアンモニウムサッカリン、セチルトリメチルアンモニウムサッカリン、塩化メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム、メチル硫酸ベヘニルトリメチルアンモニウム、及びクオタニウム-91が挙げられる。また、反応性乳化剤としては、例えば、特開2003-293288号公報に記載の分子内に重合性官能基を有するものが挙げられる。

【0026】

こうして得られる水性重合体エマルジョンは、微白濁状の外観を呈し、濃度25重量%においてpHが1~8、ブルックフィールド粘度(25で測定)が3~100mPa·s、および粒子径が40~100nmの性状を有する。当該粒子径は、機械的安定性、低発泡性、サイズ効果等のバランスを考慮して、40~80nmであることがより好ましい。なお、「粒子径」とは、該エマルジョン粒子の平均一次粒子径をいい、例えば、動的光散乱法により測定できる。また、該粒子径の測定機器としては特に限定されず、例えば光散乱粒径解析装置(製品名「ELS Z-2」、大塚電子(株)製)を用いることができる。

【0027】

本発明の製紙用表面サイズ剤は、前記の水性重合体エマルジョンに、必要な応じて、各種添加剤を配合して調製できる。該添加剤としては、例えば、消泡剤、防腐剤、キレート剤、水溶性アルミニウム系化合物等が挙げられる。

【0028】

水溶性アルミニウム化合物を添加することにより、サイズ効果を一層高めることができる。該水溶性アルミニウム化合物としては、特に限定されず公知のものを用いることができ

10

20

30

40

50

る。例えば、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム、硫酸珪酸アルミニウムおよびそれらの重合体から選ばれる少なくとも1種を使用するのが好ましい。これらの中でも、コスト面から硫酸アルミニウムが特に好ましい。

【0029】

製紙用表面サイズ剤 / 水溶性アルミニウム系化合物の割合（各固形分比）としては、特に制限されないが、サイズ効果の観点から5 / 95 ~ 95 / 5が好ましい。なお、水溶性アルミニウム系化合物は、製紙用表面サイズ剤に混合添加してもよいし、製紙用表面サイズ剤を含有する塗工液とは別に添加してもよい。

【0030】

本発明の製紙用表面サイズ剤を含有する塗工液としては、該製紙用表面サイズ剤をそのまま、又は希釈して使用してもよいが、必要に応じて、各種添加剤を配合できる。該添加剤としては、例えば、酸化澱粉、リン酸エステル化澱粉、自家変性澱粉、カチオン化澱粉、両性澱粉などの澱粉類、カルボキシメチルセルロース等のセルロース類、ポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド類、アルギン酸ソーダ等の水溶性高分子等の紙力増強剤や、防滑剤、防腐剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、増粘剤、充填剤、酸化防止剤、耐水化剤、造膜助剤、顔料、染料等が挙げられる。

【0031】

本発明の製紙用表面サイズ剤は、塗工液中の固形分濃度として通常0.001 ~ 2重量%程度、好ましくは0.05 ~ 0.5重量%の範囲において実用に供される。

【0032】

本発明の紙は、本発明の製紙表面サイズ剤を含む塗工液を、各種公知の手段により、原紙に塗工してなるものである。

【0033】

該原紙としては、特に制限されないが、通常は木材セルロース繊維を原料とする未塗工の紙および板紙を用いることができる。なお、当該原紙は、抄紙用パルプから得られるものであり、該抄紙用パルプとしてはLBKP、NBKP等の化学パルプや、GP、TMP等の機械パルプ、古紙パルプ等が挙げられる。また、当該原紙中に内添する填料やサイズ剤、紙力増強剤等の各種内添薬品についても特に限定されない。

【0034】

本発明の表面サイズ剤を前記原紙に塗工してなる紙の種類としては、フォーム用紙、PPC用紙、感熱記録紙などの記録用紙；アート紙、キャストコート紙、上質コート紙などのコート紙；クラフト紙、純白ロール紙などの包装用紙、その他、ノート用紙、書籍用紙、印刷用紙、新聞用紙等の各種紙（洋紙）；マニラボール、白ボール、チップボール等の紙器用板紙及びライナーや中芯などの板紙があげられる。

【0035】

また、本発明の製紙用表面サイズ剤は、前記各種の原紙に対して従来公知の塗布方法、例えば含浸法、サイズプレス法、ゲートロール法、バーコーター法、カレンダー法、スプレー法等を、格別限定なく適用することができる。本発明の製紙用表面サイズ剤は前記のように機械的安定性に優れるので、高速マシンのような高剪断力を有する塗工方式（ロッドメタリングサイズプレス塗工方式やゲートロール塗工方式などの転写型マシン塗工手段）においても好適に使用できる。

【実施例】

【0036】

以下に製造例、実施例および比較例をあげて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、部および%は特記しない限り重量基準である。

【0037】

また、各例中、ブルックフィールド粘度はサンプルを25 に調整した後の液のB型粘度計（東機産業（株）製）による測定値を、固有粘度は毛細管粘度計（ウベローデ）による

10

20

30

40

50

測定値を、粒子径は光散乱粒径解析装置（製品名「E L S Z - 2」、大塚電子（株）製）による測定値をそれぞれ意味する。

【0038】

合成例1（澱粉水溶液（A）の合成）

攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水400部、88%カチオン化澱粉（商品名「HI-CAT260」日本NSC（株）製）114部、過硫酸アンモニウム10部を仕込み、窒素気流下に攪拌しながら80～85℃で1時間保温を行った。さらに所定量の水を加えて固形分濃度を20%に調整し、澱粉水溶液（A1）を得た。澱粉水溶液（A1）の25℃のブルックフィールド粘度、固有粘度およびpHを表1に示す。

10

【0039】

合成例2～5

合成例1において、減粘剤である無機過酸化物の種類とその使用量を表1に示すように変化させた他は、合成例1と同様にして反応を行ない、固形分濃度20%の各種の澱粉水溶液（A2）～（A5）を得た。これら澱粉水溶液の25℃のブルックフィールド粘度、固有粘度およびpHを表1に示す。なお、表1中のFeとは硫酸鉄（II）七水和物をいう。

【0040】

【表1】

	無機過酸化物		B型粘度 mPa·s	固有粘度 dL/g	pH
	種類	重量部 (対澱粉固形)			
合成例1	過硫酸アンモニウム	10	13	0.16	1.2
合成例2	過硫酸アンモニウム	5	5	0.36	1.5
合成例3	過硫酸アンモニウム	0.2	26	0.85	2.3
合成例4	過硫酸アンモニウム	0.01	30	1.5	3.1
合成例5	過酸化水素/Fe	5/0.08	22	0.35	3.5

20

【0041】

製造例1（水性重合体エマルジョン（製紙用表面サイズ剤）の合成）

30

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計および滴下ロートを備えた反応容器に、澱粉水溶液（A1）500部、イオン交換水80部、硫酸鉄（II）七水和物0.08重量部を仕込み、反応容器内の酸素を窒素で十分に置換した後、攪拌しながら系内を80℃まで昇温した。次いで、スチレン20部、イソブチルメタクリレート80部を混合した不飽和単量体混合物と、35%濃度の過酸化水素水10部（不飽和単量体に対して3.5重量部）を水100部に溶解した重合開始剤水溶液とを約2時間かけて系内に滴下し、更に2時間保温して反応を完結させた。次いで、冷却後、32%水酸化ナトリウム水溶液14部を加え、水で希釈して製紙用表面サイズ剤を得た。こうして得られた製紙用表面サイズ剤は、濃度が25%、25℃でのブルックフィールド粘度が5mPa·s、pHが3.3、粒子径が75nmであった。

40

【0042】

製造例2～11および比較製造例1～10

表2に示す澱粉水溶液の種類と使用量、およびノ又は不飽和単量体の種類と使用量、及びノ又は開始剤の種類を用いた以外は製造例1と同様にして、各種の製紙用表面サイズ剤を得た。得られた各製紙用表面サイズ剤の物性（不揮発分、粘度、pH、粒子径）を表2に示す。

【0043】

製造例12

1Lビーカーに、製造例1で得た製紙用表面サイズ剤100部に50%液体硫酸アルミニウム50部（製紙用表面サイズ剤/硫酸アルミニウムの固形分比率=50/50）を混

50

合した後、所定量の水で希釈して、水溶性重合体エマルジョンと硫酸バンド中の合計固形分の濃度が25%、25のブルックフィールド粘度が5 mPa・s、pHが2.2、粒子径78 nmである製紙用表面サイズ剤を得た。

【0044】

【表2】

	澱粉 (重量%)	連鎖移動剤 (重量%)	不飽和単量体(B) 重量%	開始剤 対モ/マ=3.5%	還元剤 対モ/マ=0.08%	サイズ/ 硫酸Al	固形分 %	粘度 mPa・s	pH	粒子径 nm
製造例1	A1(100)	AMSD(1.0)	St:20 IBMA:80	過酸化水素	Fe	100/0	25	5	3.3	75
製造例2	A2(100)	AMSD(1.0)	St:20 IBMA:80	過酸化水素	Fe	100/0	25	10	3.1	75
製造例3	A3(100)	AMSD(1.0)	St:20 IBMA:80	過酸化水素	Fe	100/0	25	66	3.6	88
製造例4	A5(100)	AMSD(1.0)	St:20 IBMA:80	過酸化水素	Fe	100/0	25	85	4.0	92
製造例5	A2(80)	AMSD(1.0)	St:20 IBMA:80	過酸化水素	Fe	100/0	25	5	3.0	92
製造例6	A2(200)	AMSD(1.0)	St:20 IBMA:80	過酸化水素	Fe	100/0	25	30	3.0	73
製造例7	A2(100)	AMSD(1.0)	St:5 IBMA:95	過酸化水素	Fe	100/0	25	12	3.2	77
製造例8	A2(100)	AMSD(1.0)	St:20 BA:80	過酸化水素	Fe	100/0	25	9	3.2	95
製造例9	A2(100)	AMSD(1.0)	St:20 2-EHA:80	過酸化水素	Fe	100/0	25	12	3.1	95
製造例10	A2(100)	AMSD(1.0)	St:10 AN:10 IBMA:80	過酸化水素	Fe	100/0	25	16	3.3	95
製造例11	A(100)	NDM(1.0)	St:20 IBMA:80	過酸化水素	Fe	100/0	25	12	3.3	88
製造例12	A1(100)	AMSD(1.0)	St:20 IBMA:80	過酸化水素	Fe	50/50	25	5	2.2	78
比較製造例1	A4(100)	AMSD(1.0)	St:20 IBMA:80	過酸化水素	Fe	100/0	25	2,400	4.2	450
比較製造例2	A2(25)	AMSD(1.0)	St:20 IBMA:80	過酸化水素	Fe	100/0	25	5	3.3	134
比較製造例3	A2(250)	AMSD(1.0)	St:20 IBMA:80	過酸化水素	Fe	100/0	25	72	3.3	69
比較製造例4	A2(100)	AMSD(1.0)	St:1 IBMA:99	過酸化水素	Fe	100/0	25	8	3.1	78
比較製造例5	A2(100)	AMSD(1.0)	St:80 IBMA:20	過酸化水素	Fe	100/0	25	10	3.3	166
比較製造例6	A2(100)	AMSD(1.0)	St:20 IBMA:75 DM:5	過酸化水素	Fe	100/0	25	33	3.5	190
比較製造例7	A2(100)	AMSD(1.0)	St:20 IBMA:75 AA:5	過酸化水素	Fe	100/0	25	18	3.0	202
比較製造例8	A2(100)	AMSD(1.0)	St:20 IBMA:80	APS	-	100/0	25	10	3.0	333

【0045】

表2中、AMSDは2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを、NDMはノルマルドデシルメルカプタンを、Stはスチレンを、IBMAはイソブチルメタクリレート
を、BAはブチルアクリレート
を、2EHAは2-エチルヘキシルアクリレート
を、ANはアクリロニトリルを、DMはジメチルアミノエチルメタクリレート
を、AAはアクリル酸を、APSは過硫酸アンモニウムを、Feは硫酸鉄(II)七水和物を、硫酸Alは硫酸アルミニウム・16水和物をそれぞれ表す。

【0046】

<塗工液の調製>

酸化デンプン(王子コーンスターチ(株)製、商品名「王子エースA」)を固形分濃度15%で糊化を行い、これを用いて固形分濃度で酸化デンプン5%、製紙用表面サイズ剤0.2%を含有する各種塗工液を調製した。

【0047】

<試験用紙の作成>

ゲートロールコーター((株)エスエムテ)を用いて、前記塗工液をそれぞれ、中性上質用紙(坪量60g/m²、1μLドロップサイズ度5秒)に塗工した。次いで、各塗工紙を回転式ドライヤーにて乾燥(105、1分間)し、試験用紙を得た。

【0048】

<ドロップサイズ度の測定>

前記方法で得られた各試験用紙を用い、Japan TAPPI No.33に準拠した方法に基づき、試験用紙表面に水1μLを滴下し、水滴が紙面に吸収されるまでの時間を測定し、ドロップサイズ(秒)を測定した。数字が大きいくほど当該サイズ効果に優れることを意味する。結果を表3に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

< 発泡性の試験 >

前記塗工液を 5 0 に加温し、家庭用ミキサーで 2 分間処理した後に、処理直後の液面の高さを測定した（初期の液面高さは 6 0 mm である）。結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 0 】

< 機械安定性の測定（硬水系） >

前記塗工液の硬度を 3 0 ° d H に調整し、5 0 に加温し、その温度を維持しながら 2 本ロールのラボサイズプレスを用いて一時間循環し、凝集物の発生および 2 本のロールの汚れを以下の規準にて目視評価した。結果を表 3 に示す。

：機械的安定性に極めて優れる（凝集物は確認できず、ロールの汚れもない）

：機械的安定性に優れる（凝集物は確認できないが、ロールがかすかに汚れる）

：機械的安定性がやや劣る（少量の凝集物が確認でき、ロールが汚れる）

×：機械的安定性が劣る（多量の凝集物が確認でき、ロールが著しく汚れる）

【 0 0 5 1 】

【表 3】

		ト*ロップサイズ*	塗布液の発泡	機械安定性
		(秒)	(mm)	
実施例1	製造例1	45	69	◎
実施例2	製造例2	45	69	◎
実施例3	製造例3	40	69	◎
実施例4	製造例4	36	70	◎
実施例5	製造例5	48	72	◎
実施例6	製造例6	35	66	◎
実施例7	製造例7	49	69	○
実施例8	製造例8	36	70	◎
実施例9	製造例9	40	70	◎
実施例10	製造例10	40	70	◎
実施例11	製造例11	44	69	◎
実施例12	製造例12	52	73	◎
比較例1	比較製造例1	22	72	○
比較例2	比較製造例2	33	79	×
比較例3	比較製造例3	26	66	◎
比較例4	比較製造例4	35	69	△
比較例5	比較製造例5	25	74	◎
比較例6	比較製造例6	22	80	△
比較例7	比較製造例7	20	81	○
比較例8	比較製造例8	26	74	△

【 0 0 5 2 】

表 3 から、本発明の製紙用表面サイズ剤は、比較用製紙用サイズ剤に比べて高剪断力の塗工方式（ゲートロールやサイズプレス等による）における機械的安定性が良好であり、該塗工時の発泡も少なく、かつサイズ効果に優れることが明らかである。

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 長谷川 大輔

(56)参考文献 特表2002-527643(JP,A)
特表2002-504563(JP,A)
特開2010-196237(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08C19/00-19/44

C08F6/00-246/00

301/00

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