

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3648735号
(P3648735)

(45) 発行日 平成17年5月18日(2005.5.18)

(24) 登録日 平成17年2月25日(2005.2.25)

(51) Int.Cl.⁷

D21H 17/41

F I

D21H 17/41

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平8-297614	(73) 特許権者	000168414
(22) 出願日	平成8年10月18日(1996.10.18)		荒川化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開平10-131085		大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号
(43) 公開日	平成10年5月19日(1998.5.19)	(72) 発明者	平野 靖彦
審査請求日	平成15年9月25日(2003.9.25)		大阪市中央平野町1丁目3番7号荒川化学工業株式会社本社内
		(72) 発明者	西海 広朗
			大阪市城東区今福3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内
		(72) 発明者	府内 聡生
			大阪市城東区今福3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内
		審査官	澤村 茂実
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 製紙用添加剤および紙の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 一般式(1) : $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CONR}^2(\text{R}^3)(\text{R}^1)$ は水素原子またはメチル基、 R^2 は水素原子または炭素数1~4の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、 R^3 は炭素数1~4の直鎖または分岐鎖のアルキル基)で表されるN-置換(メタ)アクリルアミド類およびアニオン成分として、(メタ)アリルスルホン酸またはその塩を構成モノマーとして含むイオン性ポリアクリルアミドであって、イオン性官能基の当量比(カチオン性基/アニオン性基)が0~1未満の範囲にある重量平均分子量30万~400万のイオン性ポリアクリルアミドと、(B)イオン性ポリアクリルアミドであって、イオン性官能基の当量比(アニオン性基/カチオン性基)が0~1未満の範囲にある重量平均分子量10万~500万のイオン性ポリアクリルアミド(ただし、カチオン変性アクリルアミド系重合体を除く)を含有する水性混合物からなる製紙用添加剤。

【請求項2】

(A)イオン性ポリアクリルアミドのイオン性官能基の当量比(カチオン性基/アニオン性基)が0~0.8の範囲にある請求項1記載の製紙用添加剤。

【請求項3】

(B)イオン性ポリアクリルアミドのイオン性官能基の当量比(アニオン性基/カチオン性基)が0~0.8の範囲にある請求項1または2に記載の製紙用添加剤。

【請求項4】

(B)イオン性ポリアクリルアミドが、一般式(1) : $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CO}$

10

20

NR^2 (R^3) (R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は水素原子または炭素数 1 ~ 4 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、 R^3 は炭素数 1 ~ 4 の直鎖または分岐鎖のアルキル基) で表される N - 置換 (メタ) アクリルアミド類および / または多官能性モノマーを含有することを特徴とする請求項 1、2 または 3 記載の製紙用添加剤

【請求項 5】

pH 4.5 ~ 7.0 のパルプスラリーに、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製紙用添加剤を添加し、抄造することを特徴とする紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、抄紙用瀘水剤、紙力増強剤、填料歩留剤、サイズ定着剤等として利用できる製紙用添加剤、および当該製紙用添加剤を用いた紙の製造方法に関する。特に、本発明の製紙用添加剤は、抄紙用瀘水剤、紙力増強剤として有用である。

【0002】

【従来の技術】

従来より、製紙用添加剤としては、アニオン性ポリアクリルアミド、カチオン性ポリアクリルアミドまたは両性ポリアクリルアミドが知られており、これら製紙用添加剤を用いて紙を製造する方法としては、製紙用添加剤の 1 種を単独で用いる処方、または 2 種以上を別々に添加する併用処方が採用されている。また、ポリアクリルアミドは、通常、分子量が大きい程良好な瀘水性や紙力増強効果等の製紙用添加剤としての効果を示すことが知られている。しかし、高分子量型のポリアクリルアミドを用いた製紙用添加剤は、非常に高粘度になるために、低分子量型のポリアクリルアミドに比べて作業性が劣っている。一方、低分子量型のものは、作業能率の点では問題はないが、高分子量型と比較して製紙用添加剤としての効果の点で十分でない。

【0003】

また、比較的分子量のアニオン性ポリアクリルアミドとカチオン性ポリアクリルアミドを予め混合してなる安定な水性混合物による処方も検討されている。かかる混合処方によれば、pH 4.5 ~ 5.5 の範囲で作業能率を低下させることなく、製紙用添加剤としての効果のある程度は発現できる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、かかる混合処方によっても、製紙用添加剤としての効果、特に瀘水性、紙力強度が十分とはいえなかった。また、かかる混合処方により製紙用添加剤としての効果を向上すべくポリアクリルアミドの分子量を高めた場合には、瀘水性は向上するが地合乱れを誘発し、十分な紙力効果が得られない。さらには、近年、古紙の使用比率が増加していることや、環境対策の一環で紙の製造プロセスにおけるクローズド化などにより、抄紙 pH が高くなる傾向があり、原料に起因する抄紙 pH の変動が大きく、前記混合処方では安定な操業が困難であった。

【0005】

本発明は、瀘水性、紙力強度等の製紙用添加剤としての諸効果に優れ、しかも抄紙 pH の範囲が広く、操業性に優れる製紙用添加剤および当該製紙用添加剤を用いた紙の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記課題を解決すべく、アニオン性ポリアクリルアミドとカチオン性ポリアクリルアミドを用いた混合処方について鋭意検討を重ねた。その結果、特定の N - 置換 (メタ) アクリルアミド類を構成モノマーとして含有し、イオン性官能基の比率が相対的にアニオン性基の多い特定分子量のイオン性ポリアクリルアミドと、イオン性官能基の比率が相対的にカチオン性基の多い特定分子量のイオン性ポリアクリルアミドとを予め混合してなる製紙用添加剤により前記目的を達成できることを見出し、本発明を解決するに至

10

20

30

40

50

った。

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、(A)一般式(1)： $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CONR}^2$ (R^3) (R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は水素原子または炭素数1～4の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、 R^3 は炭素数1～4の直鎖または分岐鎖のアルキル基)で表されるN-置換(メタ)アクリルアミド類およびアニオン成分として、(メタ)アリルスルホン酸またはその塩を構成モノマーとして含むイオン性ポリアクリルアミドであって、イオン性官能基の当量比(カチオン性基/アニオン性基)が0～1未満の範囲にある重量平均分子量30万～400万のイオン性ポリアクリルアミドと、(B)イオン性ポリアクリルアミドであって、イオン性官能基の当量比(アニオン性基/カチオン性基)が0～1未満の範囲にある重量平均分子量10万～500万のイオン性ポリアクリルアミド(ただし、カチオン変性アクリルアミド系重合体を除く)を含有する水性混合物からなる製紙用添加剤、さらにはpH4.5～7.0のパルプスラリーに、前記製紙用添加剤を添加し、抄造することを特徴とする紙の製造方法に関する。

10

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

本発明において用いる(A)イオン性ポリアクリルアミドは、たとえば、(a)(メタ)アクリルアミド、イオン性官能基の当量比(カチオン性基/アニオン性基)が0～1未満の範囲となる(b)イオン性ビニルモノマーおよび(c)一般式(1)： $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CONR}^2$ (R^3) (R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は水素原子または炭素数1～4の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、 R^3 は炭素数1～4の直鎖または分岐鎖のアルキル基)で表されるN-置換(メタ)アクリルアミド類を共重合することにより得られる。

20

【 0 0 0 9 】

(a)(メタ)アクリルアミドとは、アクリルアミドまたはメタクリルアミドのことをいい、これらは単独使用または併用できる。経済性の面からはアクリルアミドを単独使用するのがよい。なお、以下本発明において(メタ)とは同様の意味である。(a)成分の使用量は、(A)イオン性ポリアクリルアミドを構成するモノマーの総モル和に対し、通常、50～98.9モル%程度、好ましくは50～96.5モル%、より好ましくは65～96.5モル%である。なお、(a)成分が50モル%に満たない場合には、製紙用添加剤としての十分な紙力効果等を得難い。

30

【 0 0 1 0 】

(b)イオン性ビニルモノマーとはアニオン性ビニルモノマーおよびカチオン性ビニルモノマーをいう。

【 0 0 1 1 】

アニオン性ビニルモノマーとしては、たとえば(メタ)アクリル酸、クロトン酸、(メタ)アリルカルボン酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ムコン酸等のジカルボン酸；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸などの有機スルホン酸；またはこれら各種有機酸のナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等があげられる。これらアニオン性ビニルモノマーは1種または2種以上を特に制限なく使用できるが、アニオン性ビニルモノマーの1種として、イオン性ポリアクリルアミドを高分子量化させるために、(メタ)アリルスルホン酸またはその塩を使用する。特に、(メタ)アクリル酸および/またはイタコン酸と(メタ)アリルスルホン酸またはその塩を組み合わせる場合が好ましい。

40

【 0 0 1 2 】

カチオン性ビニルモノマーとしては、たとえばジメチルアミノエチル(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、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどの第三級アミノ基を有するビニルモノマーまたはそれらの塩酸、硫酸、酢酸などの無機酸もしくは有機酸の塩類

50

、または該第三級アミノ基含有ビニルモノマーとメチルククロライド、ベンジルククロライド、ジメチル硫酸、エピクロルヒドリンなどの四級化剤との反応によって得られる第四級アンモニウム塩を含有するビニルモノマー等があげられる。

【0013】

(b) イオン性ビニルモノマー（アニオン性ビニルモノマーおよびカチオン性ビニルモノマーの合計）の使用量は、(A) イオン性ポリアクリルアミドを構成するモノマーの総モル和に対し、通常、1～40モル％程度、好ましくは3～40モル％、より好ましくは3～30モル％である。ただし、(b) イオン性ビニルモノマーは、(A) イオン性ポリアクリルアミド中のイオン性官能基の当量比（カチオン性基／アニオン性基）が0～1未満となるような割合で用いる。すなわち、本発明の(A) イオン性ポリアクリルアミドは、イオン性ビニルモノマーとしてアニオン性ビニルモノマーのみを用いたアニオン性ポリアクリルアミド、または相対的にアニオン性基が多くなるようにアニオン性ビニルモノマーおよびカチオン性ビニルモノマーを用いたアニオンリッチな両性ポリアクリルアミドである。特に(A) イオン性ポリアクリルアミドに用いるイオン性ビニルモノマーは、イオン性官能基の当量比（カチオン性基／アニオン性基）が0～0.8の範囲になるような割合で用いるのが好ましい。

10

【0014】

なお、(A) イオン性ポリアクリルアミドへ、カチオン性基を付与する手段は、前記のようにカチオン性ビニルモノマーを共重合することができる他に、ポリアクリルアミドまたはアニオン性ポリアクリルアミドにホルマリン及び第2級アミンを反応させるマンニッヒ変性や、次亜ハロゲン酸塩を反応させるホフマン反応によっても、カチオン性基を導入することができる。このような変性によりカチオン性基を導入する場合にも、(A) イオン性ポリアクリルアミド中の、マンニッヒ変性等に基づくカチオン性モノマー単位を含むイオン性ビニルモノマーの使用量およびイオン性官能基の当量比（カチオン性基／アニオン性基）の範囲は前記と同様である。

20

【0015】

上記においてイオン性官能基の当量比（カチオン性基／アニオン性基）が前記範囲にない場合は、得られるイオン性ポリアクリルアミドがカチオンリッチになるため、後述する(B) イオン性ポリアクリルアミドとの水性混合物を調製しても本発明の主目的である製紙用添加剤としての効果を発現しない。

30

【0016】

(c) 一般式(1)： $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CONR}^2(\text{R}^3)$ （ R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は水素原子または炭素数1～4の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、 R^3 は炭素数1～4の直鎖または分岐鎖のアルキル基）で表されるN-置換（メタ）アクリルアミド類は、N-アルキル基中のメチル基またはメチレン性基が連鎖移動点として作用することを利用して、ポリマーに多くの分岐構造を導入し、ゲル化を伴わない分岐ポリマーを得るために用いる。前記一般式(1)中の R^2 または R^3 における炭素数1～4の直鎖または分岐鎖のアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基等があげられ、N-置換（メタ）アクリルアミド類の具体例としては、N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミドおよびN-t-ブチル（メタ）アクリルアミドがあげられる。これらのなかでも共重合性、連鎖移動性の点でN、N-ジメチルアクリルアミドが好ましい。

40

【0017】

(c) 一般式(1)で表されるN-置換（メタ）アクリルアミド類の使用量は、(A) イオン性ポリアクリルアミドを構成するモノマーの総モル和に対し、通常、0.1～10モル％程度、好ましくは0.5～10モル％、より好ましくは0.5～5モル％である。

【0018】

また、(A) イオン性ポリアクリルアミドには、疎水性を付与するために、前記アニオン

50

性ビニルモノマーのアルキルエステル（アルキル基の炭素数1～8）、アクリロニトリル、スチレン類、酢酸ビニル、メチルビニルエーテルなどのノニオン性ビニルモノマーを使用することもできる。ノニオン性ビニルモノマーを使用する場合、その使用量は、（A）イオン性ポリアクリルアミドを構成するモノマーの総モル和に対し、通常、30モル％程度以下、好ましくは20モル％以下である。

【0019】

（A）イオン性ポリアクリルアミドの合成は、従来公知の各種方法により行うことができる。例えば、所定の反応容器に前記各種モノマーおよび水を仕込み、ラジカル重合開始剤を加え、攪拌下、加温することにより目的とする水溶性の（A）イオン性ポリアクリルアミドを得ることができる。反応温度は、通常50～100 程度、反応時間は1～5時間程度である。反応濃度（モノマー濃度）は、通常10～40重量％程度で行うことができ、高濃度においても重合できる。なお、得られたイオン性ポリアクリルアミドの水溶液は、高濃度の場合にも希釈することなく使用、保存できる。その他、モノマーの仕込み方法は同時重合、連続滴下重合等の従来公知の各種方法により行うことができる。ラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、またはこれらと亜硫酸水素ナトリウムのごとき還元剤とを組み合わせた形のレドックス系重合開始剤等の通常のラジカル重合開始剤を使用できる。また、前記ラジカル重合開始剤には、アゾ系開始剤を用いてもよい。ラジカル重合開始剤の使用量は、モノマーの総重量和の0.05～2.0重量％程度、好ましくは0.1～0.5重量％である。なお、マンニッヒ変性、ホフマン反応等は、ポリアクリルアミドまたはアニオン性ポリアクリルアミドを製造した後

10

20

【0020】

（A）イオン性ポリアクリルアミドの重量平均分子量は、作業性及び経済性を考慮して30万～400万である。好ましくは、100万～400万である。重量平均分子量が30万未満では瀟水性および紙力効果が不十分であり、他方、400万を超えときは作業性の点で好ましくない。また、（A）イオン性ポリアクリルアミドの粘度は、取扱性の点から、通常、10000cps程度（25 ）以下の性状で使用するのがよい。なお、本発明の製紙用添加剤は、固形分濃度10～40重量％に調整されるが、固形分濃度を40重量％の場合においても、粘度を10000cps程度（25 ）以下に調整できる。通常は、固形分濃度を30重量％以下とするのが好ましい。このような本発明の（A）イオン性ポリアクリルアミドは、高分子量であるにもかかわらず、低粘度であり、高固形分濃度で使用できる。

30

【0021】

一方、本発明において用いる（B）イオン性ポリアクリルアミド（ただし、カチオン変性アクリルアミド系重合体を除く）は、たとえば、（a）（メタ）アクリルアミド、およびイオン性官能基の当量比（アニオン性基／カチオン性基）が0～1未満の範囲となる（b）イオン性ビニルモノマーを共重合することにより得られる。

【0022】

（a）（メタ）アクリルアミドは前記と同様であり、その使用量は、（B）イオン性ポリアクリルアミドを構成するモノマーの総モル和に対し、通常、30～99モル％程度、好ましくは30～97モル％、より好ましくは40～97モル％である。なお、（a）成分が30モル％に満たない場合には、製紙用添加剤としての十分な紙力効果等を得難い。

40

【0023】

（b）イオン性ビニルモノマーも前記と同様のものを使用できる。（b）イオン性ビニルモノマー（アニオン性ビニルモノマーおよびカチオン性ビニルモノマーの合計）の使用量は、（B）イオン性ポリアクリルアミドを構成するモノマーの総モル和に対し、通常、1～70モル％程度、好ましくは3～70モル％、より好ましくは3～60モル％である。ただし、（b）イオン性ビニルモノマーは、（B）イオン性ポリアクリルアミド中のイオン性官能基の当量比（アニオン性基／カチオン性基）が0～1未満となるような割合で用いる。すなわち、本発明の（B）イオン性ポリアクリルアミドは、イオン性ビニルモノマ

50

ーとしてカチオン性ビニルモノマーのみを用いたカチオン性ポリアクリルアミド、または相対的にカチオン性基が多くなるようにアニオン性ビニルモノマーおよびカチオン性ビニルモノマーを用いたカチオンリッチな両性ポリアクリルアミドである。特に(B)イオン性ポリアクリルアミドに用いるイオン性ビニルモノマーは、イオン性官能基の当量比(アニオン性基/カチオン性基)が0~0.8の範囲になるような割合で用いるのが好ましい。

【0025】

上記においてイオン性官能基の当量比(アニオン性基/カチオン性基)が前記範囲にない場合は、得られるイオン性ポリアクリルアミドがアニオンリッチなポリマーになるため、前述の(A)イオン性ポリアクリルアミドとの水性混合物を調製しても本発明の主目的である製紙用添加剤としての効果を発現しない。

10

【0026】

(B)イオン性ポリアクリルアミドとしては、前記モノマーを共重合した直鎖状のポリマーを使用できる他に、前記モノマーに加えて、さらに、前記一般式(1)で表されるN-置換(メタ)アクリルアミド類や前記ノニオン性ビニルモノマーを共重合したもの、さらには多官能性モノマーを共重合したものを使用することもできる。前記一般式(1)で表されるN-置換(メタ)アクリルアミド類、前記ノニオン性ビニルモノマーの使用量は前記と同じであり、多官能性モノマーの使用量は、前記一般式(1)で表されるN-置換(メタ)アクリルアミド類と同様である。なお、多官能性モノマーとしては、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、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート類、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミド、ヘキサメチレンビス(メタ)アクリルアミド等のビス(メタ)アクリルアミド類、アジピン酸ジビニル、セバシン酸ジビニル等のジビニルエステル類、アリルメタクリレート、ジアリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウム、ジアリルフタレート、ジアリルククロレンデート、ジビニルベンゼン、N,N-ジアリルアクリルアミド等の2官能性ビニルモノマー、1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルアミン、トリアリルトリメリテート等の3官能性ビニルモノマー、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラアリルピロメリテート、N,N,N',N'-テトラアリル-1,4-ジアミノブタン、テトラアリルアミン塩、テトラアリルオキシエタン等の4官能性ビニルモノマー、その他にN-メチロールアクリルアミド等があげられる。これら多官能性モノマーのなかでも1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン、トリアリルイソシアヌレート等が好ましい。

20

30

【0027】

(B)イオン性ポリアクリルアミドの合成は、(A)イオン性ポリアクリルアミドの合成と同様の方法を採用できる。また、(B)イオン性ポリアクリルの重量平均分子量は、作業性及び経済性を考慮して10万~500万である。好ましくは50万~300万である。重量平均分子量が10万未満のときは瀧水性および紙力効果が不十分であり、他方、500万を超えると作業性の点で好ましくない。また、(B)イオン性ポリアクリルアミドの粘度は、取扱性の点から、通常、10000cps程度(25℃)以下の性状で使用するのがよい。

40

【0028】

本発明の製紙用添加剤は前記特定のイオン性官能基の比率が相対的にアニオン性基の多い(A)イオン性ポリアクリルアミドとイオン性官能基の比率が相対的にカチオン性基の多い(B)イオン性ポリアクリルアミドを含有する水性混合物からなり、これらを予め混合して用いることにより、作業性を低下させることなく、瀧水性および紙力効果等の製紙用添加剤としての効果を向上できる。これらの一方のみを用いた場合や、両者を別々にパルプスラリーに添加した場合にはかかる効果は得られない。その理由は明確ではないが、(A)イオン性ポリアクリルアミドとして、分岐させたポリマーを用いたことによって、パルプへの定着性が向上するとともに、(A)イオン性ポリアクリルアミドと(B)イオン

50

性ポリアクリルアミドを予め混合することにより、両者が何らかの相互作用を起こし、より高い瀘水性および紙力効果等を発現したものと考えられる。

【0029】

(A)イオン性ポリアクリルアミドと(B)イオン性ポリアクリルアミドを含有する水性混合物の調製は、これらを予め混合することにより行う。必要により水、アルコール類等により適宜に希釈してもよい。なお、混合は、抄紙系への添加の直前に行ってもよく、別途混合しておいたものを抄紙系に添加してもよい。また、調製した水性混合物はそのまま流通過程においてもさしつかえない。

【0030】

(A)イオン性ポリアクリルアミドと(B)イオン性ポリアクリルアミドの混合割合は、
広い範囲から選択でき、通常は、固形分重量比で、(A)/(B)が95/5~5/95、
好ましくは90/10~30/70の範囲とするのがよい。

10

【0031】

前記水性混合物からなる製紙用添加剤は、通常的使用方法により、パルプスラリーに添加して、抄造し、紙を製造する。好ましい添加時期はパルプスラリーに硫酸バンドを添加した後であり、硫酸バンドの添加からある程度時間をあけて添加するのがより好ましい。また生じたフロックに無用のシェアーをかけることなく、直ちに抄造するするのが望ましいため、抄紙用ワイヤー部に近い場所で添加するのが好ましい。特に、ファンポンプサクシオン口で添加するのが瀘水性および紙力効果等が向上するので好ましい。パルプスラリーのpHは4.5~7.0の幅広い範囲から選択できる。

20

【0032】

製紙用添加剤の使用量は、通常と同様でよく、固形分重量比で、パルプに対して、0.005~3重量%程度、好ましくは0.01~1重量%程度とするのがよい。また、硫酸バンドは、パルプ固形分に対し通常、0.5~10重量%である。

【0033】

【発明の効果】

本発明の製紙用添加剤は、瀘水性、紙力強度等の製紙用添加剤としての諸効果に優れ、しかも抄紙pHの範囲が広く、操業性に優れる。

【0034】

【実施例】

30

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら各例に限定されるものではない。尚、各例中、部及び%は特記しない限りすべて重量基準である。

【0035】

製造例1

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、粉末アクリルアミド271.5部(モノマーの総モル和に対し、83モル%、以下同様)、62.5%硫酸9.7部、ジメチルアミノエチルメタクリレート21.7部(3モル%)、80%アクリル酸水溶液42.6部(10モル%)、メタアリルスルホン酸ソーダ14.6部(2モル%)、ジメチルアクリルアミド9.1部(2モル%)およびイオン交換水1300部(モノマー濃度21%)を仕込み、窒素ガスを通じて反応系の酸素を除去した。系内を40にし攪拌下に重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.35部および亜硫酸水素ナトリウム0.15部を投入した。90まで昇温した後、2時間保温した。重合終了後、イオン交換水110部(固形分濃度20%に調整)を投入し、pH4.1、固形分20.1%、粘度(25)が8500cps、重量平均分子量が280万の共重合体水溶液を得た。以下、この水溶液を「A-1」とする。なお、重量平均分子量の測定は、低角度光散乱法(GPC-LALLS(東ソー(株)製))により、pH4.2の酢酸と酢酸ソーダを含む水溶液を移動層として用い、試料濃度0.0125%で測定した。

40

【0036】

製造例2

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、粉末アク

50

リルアミド 283.6 部 (モノマーの総モル和に対し、87.5 モル%、以下同様)、62.5 % 硫酸 6.4 部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 14.3 部 (2 モル%)、80 % アクリル酸水溶液 16.4 部 (4 モル%)、イタコン酸 11.9 部 (2 モル%)、メタアリルスルホン酸ソーダ 18 部 (2.5 モル%)、ジメチルアクリルアミド 9 部 (2 モル%) およびイオン交換水 1300 部 (モノマー濃度 21 %) を仕込み、窒素ガスを通じて反応系の酸素を除去した。系内を 40 にし攪拌下に重合開始剤として過硫酸アンモニウム 0.49 部および亜硫酸水素ナトリウム 0.2 部を投入した。90 まで昇温した後、2 時間保温した。重合終了後、イオン交換水 110 部 (固形分濃度 20 % に調整) を投入し、pH 3.9、固形分 20.1 %、粘度 (25) が 7100 cps、重量平均分子量が 300 万の共重合体水溶液を得た。以下、この水溶液を「A - 2」とする。

10

【0037】

製造例 3

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、粉末アクリルアミド 291.2 部 (モノマーの総モル和に対し、86 モル%、以下同様)、80 % アクリル酸水溶液 42.9 部 (10 モル%)、メタアリルスルホン酸ソーダ 15.1 部 (2 モル%)、ジメチルアクリルアミド 9.4 部 (2 モル%) およびイオン交換水 1300 部 (モノマー濃度 21 %) を仕込み、窒素ガスを通じて反応系の酸素を除去した。系内を 40 にし攪拌下に重合開始剤として過硫酸アンモニウム 0.35 部および亜硫酸水素ナトリウム 0.15 部を投入した。90 まで昇温した後、2 時間保温した。重合終了後、イオン交換水 80 部 (固形分濃度 20 % に調整) を投入し、pH 4.0、固形分 20.2 %、粘度 (25) が 9800 cps、重量平均分子量が 290 万の共重合体水溶液を得た。以下、この水溶液を「A - 3」とする。

20

【0038】

製造例 4

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、50 % アクリルアミド 162 部 (モノマーの総モル和に対し、95 モル%、以下同様)、80 % アクリル酸水溶液 5.4 部 (5 モル%)、イオン交換水 737 部およびイソプロピルアルコール 2.5 部を仕込み、48 % カセイソーダで pH を 5 ~ 5.5 に調整し、窒素ガスを通じて反応系の酸素を除去した。攪拌下に重合開始剤として 5 % 過硫酸アンモニウム水溶液 2.6 部および 5 % 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 1.1 部を投入した後、室温から 80 まで昇温し、3 時間保温した。これを 50 まで冷却した後、50 % ジメチルアミン水溶液 25.9 部と 37 % ホルマリン 19.5 部 (アクリルアミド 95 モル% の 20 モル% 分をマンニヒ変性) を順に投入し、同温度で 1 時間保持して、pH 10.8、固形分 10.5 %、粘度 (25) が 5300 cps の重量平均分子量が 100 万の両性マンニヒ変性共重合体の水溶液を得た。以下、この水溶液を「B - 1」とする。

30

【0039】

製造例 5

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、粉末アクリルアミド 75.8 部 (モノマーの総モル和に対し、85 モル%、以下同様)、62.5 % 硫酸 5 部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 19.7 部 (10 モル%)、80 % アクリル酸水溶液 5.6 部 (5 モル%) およびイオン交換水 565 部を仕込み、窒素ガスを通じて系内の酸素を除去した。系内を 50 にし、攪拌下に重合開始剤として 5 % 過硫酸アンモニウム水溶液 2.5 部および 5 % 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 1.1 部を投入した後、室温から 80 まで昇温し、3 時間保温した。その後、イオン交換水 333 部を加え、pH 4.4、固形分 10.0 %、粘度 (25) が 6300 cps、重量平均分子量が 110 万の両性共重合体水溶液を得た。以下、この水溶液を「B - 2」とする。

40

【0042】

製造例 7

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、粉末アクリルアミド 219.8 部 (モノマーの総モル和に対し、83.5 モル%、以下同様)、

50

62.5%硫酸26.1部、ジメチルアミノエチルメタクリレート58.2部(10モル%)、80%アクリル酸水溶液13.4部(4モル%)、メタアリルスルホン酸ソーダ5.9部(1モル%)、ジメチルアクリルアミド5.5部(1.5モル%)、およびイオン交換水1540部(モノマー濃度16%)を仕込み、窒素ガスを通じて反応系の酸素を除去した。系内を40℃にし攪拌下に重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.36部および亜硫酸水素ナトリウム0.15部を投入した。90℃まで昇温した後、2時間保温した。重合終了後、イオン交換水240部(固形分濃度15%に調整)を投入し、pH4.8、固形分15.1%、粘度(25℃)が10300cP、重量平均分子量が260万の共重合体水溶液を得た。以下、この水溶液を「B-3」とする。

【0043】

10

比較製造例1

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、粉末アクリルアミド128部(モノマーの総モル和に対し、90モル%、以下同様)、80%アクリル酸水溶液18部(10モル%)、イオン交換水440部、およびイソプロピルアルコール4部を仕込み、48%カセイソーダでpHを5~5.5に調整し、窒素ガスで反応系内の酸素を除去した。次いで、攪拌下、重合開始剤として5%過硫酸アンモニウム水溶液11部および5%亜硫酸水素ナトリウム4.5部を投入した後、室温から80℃まで昇温し、3時間保温した。その後、イオン交換水230部を加え、pH5.0、固形分15.2%、粘度(25℃)が5500cPのアニオン性共重合体水溶液を得た。以下、この水溶液を「C-1」とする。

20

【0044】

実施例1

段ボール古紙をナイアガラ式ピーターにて叩解し、カナディアン・スタンダード・フリーネス(C.S.F)400mlに調整したパルプスラリーに、硫酸バンド(Alum)を対パルプ固形分比1.5%添加してpH5.5とし、次いで表1記載のポリマー混合物(対パルプ固形分比0.4%)を加えた。こうして得られたパルプスラリーについて、タッピー・シートマシンにて坪量150g/m²となるように抄紙し、4kg/cm²で4分プレス脱水した。次いで、回転型乾燥機で105℃において3分間乾燥し、20、65%RHの条件下に24時間調湿したのち、JIS P8121、JIS P8131に準じて、濾水性および破裂強度を測定した。また、地合を確認するため、シートを透過して

30

【0045】

【表1】

No.	ポリマー混合物		濾水性 (ml)	破裂強度 (比BS)	地合 変動係数
	種類	重量比			
1	—	—	419	3.00	21.0
2	C-1/B-1 (比較例)	1/1	485	3.51	27.3
3	A-1/B-2	1/1	510	3.67	24.2
4	A-1/B-3	1/1	501	3.70	22.8

40

【0046】

表1中のポリマー混合物は、各々のポリマーの希釈液(この場合は1%)を予め混合して調製した。また、表1中の変動係数とあるのは、輝度のバラツキ度合い(シート中のパルプ繊維の濃淡差)を示すもので、上述の地合測定法により得られたデータに基づき、(式): 偏差/平均輝度×100で算出した値であり、数値が小さい程、地合いが良好と判断できる(以下、同様)。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09 - 296388 (JP, A)
特開平09 - 078486 (JP, A)
特開平04 - 057992 (JP, A)
特開平05 - 140893 (JP, A)
特開昭63 - 012792 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
D21H 11/00-27/42