

(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
2017年9月28日(28.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/163461 A1

- (51) 国際特許分類:
A01N 25/00 (2006.01) A01N 43/80 (2006.01)
A01N 37/34 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01)
A01N 41/08 (2006.01) D21H 19/36 (2006.01)
A01N 43/64 (2006.01) D21H 21/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/077326
- (22) 国際出願日: 2016年9月15日(15.09.2016)
- (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 2016-062583 2016年3月25日(25.03.2016) 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: 日▲高▼ 勝彦(HIDAKA, Katsuhiko); 〒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). 赤塚 達也(AKATSUKA, Tatsuya); 〒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 S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, KW, 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: METHOD OF PRESERVING PAPER PROCESSING AGENT

(54) 発明の名称: 紙加工剤の防腐方法

(57) Abstract: Provided is a method of preserving paper processing agents which is capable of demonstrating excellent antimicrobial preservative effects for paper processing agents such as high pH coating, and which does not adversely affect properties of the paper processing agents such as color and viscosity. This method is for preserving a paper processing agent used during paper production or paper processing by adding an antimicrobial preservative to the paper processing agent, the paper processing agent having a pH of 9.0 or higher and being a coating, a calcium carbonate slurry, latex, or starch, and the antimicrobial preservative including a component (A) which is at least one of chlorosulfamate and a salt thereof.

(57) 要約: 高pHである塗料等の紙加工剤に対して優れた殺菌防腐効果を発揮することができ、かつ、色や粘度等の紙加工剤の各特性に悪影響を及ぼしたりすることのない、紙加工剤の防腐方法を提供する。紙製造又は紙加工時に用いられる紙加工剤に殺菌防腐剤を添加して、紙加工剤を防腐する方法であって、前記紙加工剤が、pH9.0以上である、塗料、炭酸カルシウムスラリー、ラテックス又は澱粉であり、前記殺菌防腐剤が、クロロスルファミン酸及びその塩のうちの少なくともいずれか1種である成分(A)を含む、紙加工剤の防腐方法。

WO 2017/163461 A1

明 細 書

発明の名称：紙加工剤の防腐方法

技術分野

[0001] 本発明は、紙製造又は紙加工時に用いられる塗料等の紙加工剤の防腐方法に関する。

背景技術

[0002] 紙は、様々な種類に分類される。中でも、塗工紙や白板紙は、紙の白色度や平滑性、光沢性を高めたものであり、原紙の表面に塗料の塗布加工が施されている。紙加工に用いられる塗料は、一般に、顔料である炭酸カルシウムやカオリンが成分のほとんどであり、これに接着剤としてラテックスや澱粉、その他の助剤として染料や分散剤等が添加されており、 $\text{pH } 9 \sim 12$ の高 pH （アルカリ性）のディスパージョンである。

[0003] 前記塗料は、紙製造の最終段階でほぼ完成した状態の紙の表面に塗布されるため、その品質が紙製品の品質に及ぼす影響は大きい。塗料が腐敗すると、発泡や臭気の発生、また、炭酸カルシウムが溶解して生じるカルシウムイオンとラテックスが結合して凝集物を生成する等により、塗工工程の操業に悪影響を及ぼし、さらには紙製品の品質低下を招くことにもなる。

したがって、塗料の防腐は必須であり、そのために、塗料には、通常、防腐剤が添加される。

[0004] 例えば、特許文献1に、紙塗工液に対して、防腐剤として2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン（以下、「MIT」と略称する。）を用いることにより、2週間～4か月間の長時間にわたって防腐効果を示すことが記載されている。

しかしながら、特許文献1では、初発細菌数が明らかでなく、数時間及び数日間程度での防腐効果は開示されておらず、通常の高 pH の塗工液において、ほぼ100%の殺菌率となることは考え難い。この点については、特許文献2において、MIT等の従来の殺菌剤は、塗料等のアルカリ性域では、

分解して長期の殺菌防腐効果が望めないことが記載されている。

[0005] これに対して、特許文献2には、MIT及び2，2-ジブロモ-2-ニトロエタノール（以下、「DBNE」と略称する。）を所定の配合比で使用するにより、殺菌活性を長期間にわたって維持することができることが記載されている。

[0006] また、複数種の化合物を組み合わせた防腐剤としては、特許文献3に、製紙設備の水系において、クロロスルファミン酸（以下、「CSA」と略称する場合がある。）と2-ブロモ-2-ニトロ-1，3-プロパンジオール（以下、「BNP」と略称する場合がある。）等のスライムコントロール剤とを併用することにより、効率的に防腐効果が得られることが記載されている。

[0007] さらに、特許文献4には、安定化された次亜塩素酸塩と臭化物の組成物と、MIT等の殺菌剤との組み合わせにより、殺菌剤の相乗作用が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第3449696号公報

特許文献2：特開2002-201103号公報

特許文献3：特開2015-226905号公報

特許文献4：特開2006-22097号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記特許文献2においては、殺菌防腐剤としてMITとDBNEを組み合わせ使用することとしているが、DBNEは、欧州連合（EU）における発がん性の可能性があるとの評価により、安全性や環境の観点から、近年、使用を控える傾向にあり、また、このような化合物を使用することは好ましくない。また、MITは高価であり、添加量を多くすることは、コスト面で

も問題がある。

[0010] 一方、上記特許文献3では、CSA単独では、殺菌防腐効果は十分でない
とされている。また、上述したように、塗料は高pHであり、さらに、塗料
以外にも、その原料となる炭酸カルシウムスラリーやラテックス、紙加工時
に紙同士を貼り合わせるために用いられる貼合澱粉等の一部の澱粉も、pH
9.0以上のアルカリ性であるが、これらの高pHの水系に対する検討はな
されていない。

[0011] また、上記特許文献4には、殺菌剤と組み合わせて用いられる、安定化さ
れた次亜塩素酸塩と臭化物の組成物としては、具体的には、次亜塩素酸ナト
リウムと臭化ナトリウムとスルファミン酸からなる組成物、すなわち、ブロ
モスルファミン酸ナトリウム（塩）（以下、「BSAS」と略称する。）が
記載されているにすぎない。ブロモスルファミン酸塩は、殺菌力が高いもの
の、その構造から酸化力が高いと考えられる。そのため、塗料中の染料の退
色や、塗料中の澱粉や炭酸カルシウム等の分散剤として用いられるポリアク
リルアミド等のポリマーを酸化分解して粘度を低下させることも懸念される
。

すなわち、殺菌剤は、その適用対象によっては必ずしも適正に作用すると
は言えず、場合によっては悪影響を及ぼすことがある。特許文献4では、高
pHである塗料等に対して、ブロモスルファミン酸塩を用いて殺菌すること
についての具体的な検討はなされていない。

[0012] 上記のように、紙製造時や紙製品の使用時における安全性や環境保全性の
観点から、使用可能な防腐剤の種類は、その制限が厳しくなっている。

また、高pHである塗料等の紙加工剤に対しても、十分な殺菌防腐効果を
発揮し、かつ、色や粘度等の紙加工剤の各特性を低下させることのない殺菌
防腐剤が求められている。

[0013] 本発明は、このような状況下でなされたものであり、高pHである塗料等
の紙加工剤に対して優れた殺菌防腐効果を発揮することができ、かつ、色や
粘度等の紙加工剤の各特性に悪影響を及ぼしたりすることのない、紙加工剤

の防腐方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明は、C S A又はその塩が、高p Hである塗料等の紙加工剤に対して、他の一般的な殺菌防腐剤と比較して、より高い殺菌防腐効果を発揮すること、さらに、所定の化合物と組み合わせることにより、紙加工剤の特性に悪影響を及ぼすことなく、殺菌防腐効果について、組み合わせによる相乗効果が得られることを見出したことに基づくものである。

[0015] すなわち、本発明は、以下の〔1〕～〔5〕を提供するものである。

〔1〕紙製造又は紙加工時に用いられる紙加工剤に殺菌防腐剤を添加して、紙加工剤を防腐する方法であって、前記紙加工剤が、p H 9. 0以上である、塗料、炭酸カルシウムスラリー、ラテックス又は澱粉であり、前記殺菌防腐剤が、クロロスルファミン酸及びその塩のうちの少なくともいずれか1種である成分（A）を含む、紙加工剤の防腐方法。

〔2〕前記殺菌防腐剤が、トリアジン系化合物、イソチアゾロン系化合物、及び2-ブロモ-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオールのうちから選ばれる少なくともいずれか1種の化合物である成分（B）を含む、上記〔1〕に記載の紙加工剤の防腐方法。

〔3〕前記トリアジン系化合物が、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス（2-ヒドロキシエチル）-s-トリアジン、及びヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリエチル-s-トリアジンのうちから選ばれる少なくともいずれかである、上記〔2〕に記載の紙加工剤の防腐方法。

〔4〕前記イソチアゾロン系化合物が、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、及びジクロロ-3-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンのうちから選ばれる少なくともいずれかである、上記〔2〕又は〔3〕に記載の紙加工剤の防腐方法。

〔5〕前記成分（A）を間欠添加する、上記〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載の紙加工剤の防腐方法。

発明の効果

[0016] 本発明の紙加工剤の防腐方法は、色や粘度等の紙加工剤の各特性に悪影響を及ぼすことなく、高pHである塗料等の紙加工剤に対して優れた殺菌防腐効果を発揮し得る。

したがって、本発明の紙加工剤の防腐方法によれば、高pHの紙加工剤であっても、効果的に殺菌防腐することでき、紙加工剤の品質及び特性の低下による紙の生産及び加工効率の低下や品質低下を抑制することに寄与し得る。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の紙加工剤の防腐方法は、紙製造又は紙加工時に用いられる紙加工剤に殺菌防腐剤を添加して、紙加工剤を防腐する方法である。そして、前記紙加工剤が、pH9.0以上である、塗料、炭酸カルシウムスラリー、ラテックス又は澱粉であり、前記殺菌防腐剤が、CSA及びその塩のうちの少なくともいずれか1種である成分(A)を含むことを特徴とするものである。

殺菌防腐剤としてCSA又はその塩を用いることにより、高pHである塗料等の紙加工剤に対して、優れた殺菌防腐効果が得られる。

[0018] [紙加工剤]

本発明で言う紙加工剤は、紙製造において、パルプ製造工程後の各工程のうちの紙料調成工程又は塗工工程で用いられる薬剤、及び段ボール加工等の紙加工工程で用いられる薬剤である。

ここで、紙料調成工程とは、パルプスラリーに各種紙加工剤を調合し、抄紙工程に供するための紙料を調成する工程を指す。塗工工程とは、抄紙工程及び前乾燥工程を経た後、紙の表面に特定の性能を付与するための塗料を塗布する工程を指す。また、紙加工工程とは、段ボールのシート等を貼り合わせ、形を整える工程を指す。

[0019] 紙製造においては、紙の主原料であるパルプスラリー、及びその脱水後の白水等の殺菌防腐処理も重要であるが、紙製品の品質向上の観点から、それ

とともに、塗料、その原料である澱粉や炭酸カルシウムスラリー、カオリンスラリー、ラテックス、染料等、また、塗料以外の用途で用いられる、澱粉や炭酸カルシウムスラリー、ポリマー等の紙加工剤についても殺菌防腐処理が必要である。また、紙加工工程においては、特に、段ボールのシートを貼り合わせるために用いられる澱粉の殺菌防腐処理が必要である。

これらの紙加工剤の中でも、塗料、炭酸カルシウムスラリー、ラテックス及び貼合澱粉は、 $\text{pH} 9.0$ 以上のアルカリ性である。また、これらの中でも、塗料、炭酸カルシウムスラリー及び貼合澱粉は、特に腐敗しやすく、殺菌防腐剤の添加は必須とされる場合が多い。本発明では、これらの $\text{pH} 9.0$ 以上の高 pH の紙加工剤を殺菌防腐対象とする。

[0020] <塗料>

塗料は、白色度や平滑性、光沢性等の特性を紙表面に付与する目的で使用され、塗工工程において、通常、コーターと呼ばれる専用の機械を用いて塗布される。塗料の成分は、一般に、顔料である炭酸カルシウムやカオリンがほとんどであり、これに接着剤としてラテックスや澱粉、その他の助剤として染料や分散剤等が添加されており、これらが水で分散希釈されている。

塗料は、調合されてから塗工工程に供されるまで、1時間程度である場合もあれば、より長時間滞留する場合もあり、場合によっては、5日間程度滞留することもある。

塗料は、通常、水酸化ナトリウム等のアルカリを添加して、 $\text{pH} 9.0$ 以上のアルカリ性の状態とする。

本発明の防腐方法によれば、アルカリ性でも殺菌防腐効果が持続しやすく、5日間以上の微生物の増殖抑制又は低減効果が得られ、色や粘性等の塗料の特性に悪影響を及ぼすことがない。

[0021] <炭酸カルシウムスラリー>

炭酸カルシウムは、紙の不透明度を高める填料として、あるいはまた、塗料の白色度を高める顔料として配合される。炭酸カルシウムは、製紙工場内で製造される場合もあれば、製紙工場外で製造されたものを用いる場合もあ

る。水系スラリーとしてタンクに貯留され、分散剤としてイオン性ポリマーが添加される場合もある。なお、炭酸カルシウムは、重質炭酸カルシウム又は軽質炭酸カルシウムのいずれか一方でも、両方であってもよい。

炭酸カルシウムスラリーは、紙料調成工程又は塗工工程に供されるまで、5日間程度滞留することもあり、澱粉ほどではないが腐敗が進行しやすい。

炭酸カルシウムスラリーが腐敗すると、水中の酸生成菌の増殖によってpHが低下し、炭酸カルシウムが溶解したり、イオン性ポリマーのイオン性が変化して分散剤としての機能性が低下することとなる。

これに対して、本発明の防腐方法によれば、5日間以上の微生物の増殖抑制又は低減効果が得られ、炭酸カルシウムの分解も抑制される。

[0022] <ラテックス>

ラテックスは、炭酸カルシウム等の顔料を紙に定着させる接着剤として、塗料に配合される。ラテックスは、一般に、製紙工場外で製造されるため、ラテックス製造の際に殺菌防腐剤が添加されるが、製紙工場内で殺菌防腐剤を追添することもある。ラテックスが腐敗をすると、臭気が発生し、また、腐敗したラテックスが塗料に配合されると、塗料まで腐敗することとなる。

本発明の防腐方法によれば、アルカリ性でも殺菌防腐効果が持続しやすく、ラテックスに対しても、優れた殺菌防腐効果が得られる。

[0023] <澱粉>

澱粉は、紙製造においては、塗料の接着剤や、紙の強度を向上させる紙力剤、紙の撥水性を高めるサイズ剤、多層抄きの湿紙間の強度を高める層間澱粉等として用いられる。多くの場合は酸性から中性で用いられるが、pH 9.0以上のアルカリ性澱粉の場合もある。また、紙加工工程で用いられる貼合澱粉は、通常pH 9.0以上のアルカリ性である。いずれも、水に分散させたスラリー又は加熱して糊状にした状態で使用され、数時間、長い場合には5日間以上、保管され、腐敗が進行しやすい。

本発明の防腐方法によれば、このような腐敗しやすい澱粉に対しても、優れた殺菌防腐効果が得られる。

[0024] [殺菌防腐剤]

本発明における殺菌防腐剤は、CSA及びその塩のうちの少なくともいずれか1種である成分(A)を含むものである。成分(A)は、高pHである塗料等の紙加工剤に対して、他の一般的な殺菌防腐剤と比較して、より高い殺菌防腐効果を発揮する。

前記殺菌防腐剤は、さらに、トリアジン系化合物、イソチアゾロン系化合物、及びBNPのうちから選ばれる少なくともいずれか1種の化合物である成分(B)を含むものであることが好ましい。成分(A)及び成分(B)を組み合わせた殺菌防腐剤を用いることにより、紙加工剤の特性に悪影響を及ぼすことなく、殺菌防腐効果について、組み合わせによる相乗効果が得られる。

[0025] <成分(A)>

成分(A)は、CSA及びその塩のうちの少なくともいずれか1種である。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

CSA(塩)は、単独でも優れた殺菌防腐効果を発揮し得るものであり、しかも、ブロモスルファミン酸(塩)に比べて、塗料の色や澱粉糊液等の粘度等、紙加工剤の特性に対する影響が少ない。さらに、成分(B)との併用により、殺菌防腐効果がより向上する。

[0026] CSAは、塩素ガス；二酸化塩素；次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、塩素化イソシアヌル酸、又はこれらの塩等の塩素系酸化剤と、スルファミン酸又はその塩とを混合して得られる安定化された塩素化合物の一種である。

クロロスルファミン酸塩としては、クロロスルファミン酸ナトリウム(以下、「CSAS」と略称する。)、クロロスルファミン酸カリウム、クロロスルファミン酸カルシウム、クロロスルファミン酸ストロンチウム、クロロスルファミン酸バリウム、クロロスルファミン酸鉄、クロロスルファミン酸亜鉛、クロロスルファミン酸アンモニウム等が挙げられる。

これらのうち、入手容易性等の観点から、CSA又はCSASが好適に用

いられる。

[0027] C S Aを得るために用いられる塩素系酸化剤としては、次亜塩素酸もしくはその塩又は塩素化イソシアヌル酸が好ましく、より好ましくは次亜塩素酸塩が用いられる。次亜塩素酸塩としては、特に限定されるものではないが、例えば、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸カルシウム及び次亜塩素酸バリウム等が挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらのうち、入手容易性等の観点から、次亜塩素酸ナトリウムが好適に用いられる。

[0028] また、C S Aを得るために用いられるスルファミン酸塩としては、スルファミン酸ナトリウム、スルファミン酸カリウム、スルファミン酸カルシウム、スルファミン酸ストロンチウム、スルファミン酸バリウム、スルファミン酸鉄、スルファミン酸亜鉛、スルファミン酸アンモニウム等が挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらのうち、入手容易性等の観点から、スルファミン酸ナトリウムが好適に用いられる。

[0029] C S Aを得る際の前記塩素系酸化剤に対するスルファミン酸又はその塩の混合割合は、塩素系酸化剤を十分に安定化させる観点から、1～5倍モルであることが好ましく、より好ましくは1～4倍モル、さらに好ましくは1.2～3倍モルである。

[0030] <成分(B)>

成分(A)と組み合わせて用いられる成分(B)としては、トリアジン系化合物、イソチアゾロン系化合物、BNP、DBNE、及び2,2-ジブromo-2-シアノアセトアミド(以下、「DBNPA」と略称する。)、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムサルフェート等が挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらのうち、トリアジン系化合物、イソチアゾロン系化合物、又はBNPが好ましい。

[0031] トリアジン系化合物の具体例としては、ヘキサヒドロ-1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン(以下、HTTと略称する。

）、ヘキサヒドロ－１，３，５－トリエチル－ｓ－トリアジン等が挙げられる。

イソチアゾロン系化合物の具体例としては、５－クロロ－２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン（以下、ＣＩ－ＭＩＴと略称する。）、ＭＩＴ、ジクロロ－３－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン等が挙げられる。

殺菌防腐対象の紙加工剤が塗料又は炭酸カルシウムスラリーである場合には、ＨＴＴ及びＢＮＰの併用がより効果的である。

[0032] ＜他の成分＞

前記殺菌防腐剤は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、成分（Ａ）及び成分（Ｂ）以外に、他の成分として、アルカリや脱酸素剤等の添加剤成分を、必要に応じて含んでもよい。

成分（Ａ）をより安定化させる観点から、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム等のアルカリが添加されていることが好ましい。

[0033] ＜添加濃度・態様＞

前記殺菌防腐剤の添加濃度は、前記紙加工剤の滞留時間が長いほど多く添加することが好ましいが、十分な殺菌防腐効果を得る観点から、成分（Ａ）は、標準添加濃度として、有効塩素濃度（Ｃｌ₂換算濃度）で２～２００ｍｇ／Ｌ添加することが好ましい。滞留時間が１日間未満の場合はＣｌ₂換算濃度で２～８０ｍｇ／Ｌ、１日間以上の場合は５～２００ｍｇ／Ｌであることがより好ましい。

また、成分（Ｂ）を併用する場合は、十分な殺菌防腐効果を得る観点から、標準添加濃度として、成分（Ａ）の有効塩素濃度（Ｃｌ₂換算濃度）に対して、質量比で０．０１～２０であることが好ましい。ＣＩ－ＭＩＴやＭＩＴ等のイソチアゾロン系化合物の場合は０．０２～０．５、それ以外のＨＴＴ等のトリアジン系化合物等は、０．３～１５であることがより好ましい。

[0034] 前記殺菌防腐剤は、成分（Ａ）及び成分（Ｂ）以外に、さらに他の成分を含む場合には該成分も含めて、予め配合された配合製剤であっても、各成分

が個別に添加されるものであってもよい。また、前記殺菌防腐剤は、固形剤であっても、あるいはまた、任意の濃度に調整した水系製剤であってもよい。

殺菌防腐剤が、成分（A）及び成分（B）を含み、各成分を個別に添加する場合には、同時に添加してもよいが、固形剤又は水系製剤の原液同士が接触しない程度の距離又は時間をあけて添加することが好ましい。いずれか一方を先に添加する場合は、いずれが先であってもよい。また、連続的に添加しても、間欠的に添加してもよい。

[0035] なお、水系製剤の場合、取り扱い性等の観点から、製剤中の成分（A）の濃度は、有効塩素濃度（ Cl_2 換算濃度）が1～10%（質量／体積）であることが好ましい。

また、成分（B）の濃度は、トリアジン系化合物は、0.5質量%以上であることが好ましく、液体の場合は直接（100%）添加でもよい。イソチアゾン系化合物は、0.5～20質量%であることが好ましい。BNPは、5～50質量%であることが好ましい。

[0036] [適用箇所・方法]

本発明の防腐方法の適用箇所は、紙加工剤の種類によって異なる。また、製紙設備やその運転条件等によっても異なるが、以下に、各製紙用製剤についての一般的な適用箇所及び方法を示す。

[0037] <塗料>

塗料の場合は、上述したような塗料の配合成分と希釈水とを混合して塗料を製造する仕込みタンク、又は、塗料を紙に塗布する循環系に、前記殺菌防腐剤を添加する。また、塗料を長期間保管する場合は、仕込みタンクから塗料を回収して保管するための回収タンクに添加する。仕込みタンク及び回収タンクへの添加は、バッチ添加、又は滞留時間に応じて間欠添加とすることが好ましく、また、循環系への添加は、連続添加又は間欠添加とすることが好ましい。

本発明の殺菌防腐剤は、高pH環境下であっても、他の一般的な殺菌防腐

剤と比べて、比較的短時間で殺菌防腐効果を発揮し、かつ、その効果の持続性に優れていることから、間欠添加であっても効果的に作用し得る。

[0038] <炭酸カルシウムスラリー、ラテックス及び澱粉>

炭酸カルシウムスラリー、ラテックス又は澱粉の貯留タンクに、貯留期間（滞留時間）に応じて、連続添加又は間欠添加し、常時、防腐剤成分が残留するようにすることが好ましい。例えば、滞留時間が1日間であれば、間欠添加の場合は少なくとも1日おきに、貯留タンクに防腐剤を添加することが好ましい。

実施例

[0039] 以下、本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記実施例により限定されるものではない。

[0040] 下記の各試験で用いた殺菌防腐剤の各成分は、以下のとおりである。

<殺菌防腐剤>

- ・CSAS : Cl_2 換算濃度 6 % (質量/体積) 水溶液
- ・CI-MIT : 10 質量% 水溶液 (安定剤として硝酸マグネシウム 2 質量% を含む。)
- ・BNP : 30 質量% 水溶液
- ・HTT : 100 % 液体
- ・DBNPA : 30 質量% ジエチレングリコール溶液
- ・BSAS : Cl_2 換算濃度 6 % (質量/体積) 水溶液

[0041] [試験 1]

製紙工場 X から入手した、下記に示す塗料、重質炭酸カルシウムスラリー、及び抄紙工程のワイヤーパートにおける白水のそれぞれに対して、下記表 1 に示す各殺菌防腐剤を所定の添加濃度で添加した。

35℃で2時間及び2日間静置した後、標準寒天培地に混釈して、35℃で48時間静置培養し、細菌コロニー数を計測して、それぞれの殺菌率を求めた。

- ・塗料 : 固形分濃度 65 % (質量/体積)、pH 10.5、初発細菌数 4.

$5 \times 10^5 \text{ CFU/mL}$; 配合成分として、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、カオリン、ラテックス、澱粉、染料、潤滑剤、消泡剤及び水酸化ナトリウムを含む。

- ・炭酸カルシウムスラリー：固形分濃度 139%（質量／体積）、pH 10.3、初発細菌数 $3.6 \times 10^6 \text{ CFU/mL}$
- ・白水：不溶性懸濁物質（SS）濃度 0.2%（質量／体積）、pH 7.8、初発細菌数 $2.5 \times 10^7 \text{ CFU/mL}$

[0042] これらの試験結果を下記表 1 に示す。

なお、殺菌防腐剤を未添加の場合についても、ブランクとして、表 1 に併せて示した。

[0043]

[表1]

表1

添加濃度 [mg/L]	塗料 (初発細菌数 4.5×10^5 [CFU/mL]; pH10.5)						炭酸カルシウムスラリー (初発細菌数 3.6×10^6 [CFU/mL]; pH10.3)						白水 (初発細菌数 2.5×10^7 [CFU/mL]; pH7.8)					
	2時間後		2日後		2時間後		2時間後		2日後		2時間後		2時間後		2日後		2日後	
	菌数 [CFU/mL]	殺菌率 [%]	菌数 [CFU/mL]	殺菌率 [%]	菌数 [CFU/mL]	殺菌率 [%]	菌数 [CFU/mL]	殺菌率 [%]	菌数 [CFU/mL]	殺菌率 [%]	菌数 [CFU/mL]	殺菌率 [%]	菌数 [CFU/mL]	殺菌率 [%]	菌数 [CFU/mL]	殺菌率 [%]	菌数 [CFU/mL]	殺菌率 [%]
フランク	0		4.7×10^5		2.3×10^7		3.9×10^6		1.5×10^7		2.9×10^7		1.1×10^8					
	12		3.8×10^4	92	1.8×10^4	96	2.1×10^4	>99	3.4×10^4	>99	5.2×10^5	>99	4.3×10^4	>99				
	25		2.4×10^3	>99	6.5×10^3	>99	4.0×10^3	>99	1.0×10^4	>99	3.4×10^4	>99	3.4×10^3	>99				
CSAS	50		<100	>99	3.3×10^3	>99	<100	>99	4.5×10^3	>99	2.6×10^3	>99	8.5×10^2	>99				
	25		2.1×10^5	53	2.6×10^5	42	7.4×10^5	79	1.6×10^5	96	1.0×10^7	60	4.2×10^4	>99				
	50		6.8×10^5	<0	6.3×10^4	86	1.8×10^5	95	9.3×10^4	97	5.2×10^6	79	3.2×10^3	>99				
CI-MIT	100		8.6×10^4	81	2.1×10^4	95	9.3×10^4	97	3.2×10^4	>99	6.8×10^5	97	1.8×10^2	>99				
	25		3.2×10^5	29	1.4×10^6	<0	2.3×10^6	36	2.4×10^6	33	1.6×10^7	36	1.2×10^6	95				
	50		3.7×10^5	18	2.6×10^4	94	1.7×10^6	53	4.2×10^5	88	1.2×10^7	52	2.3×10^4	>99				
BNP	100		9.7×10^4	78	6.4×10^3	99	1.9×10^5	95	3.2×10^3	>99	5.8×10^6	77	6.7×10^3	>99				
	25		3.2×10^5	29	5.3×10^5	<0	1.7×10^6	53	4.7×10^5	87	2.2×10^7	12	3.2×10^6	87				
	50		2.7×10^5	40	6.3×10^4	86	1.7×10^6	53	1.2×10^5	97	1.2×10^7	52	1.3×10^5	>99				
HTT	100		1.6×10^5	64	9.3×10^3	98	8.2×10^5	77	5.7×10^3	>99	4.6×10^6	82	4.5×10^4	>99				
	25		6.7×10^4	85	1.2×10^7	<0	2.7×10^5	93	1.0×10^7	<0	3.2×10^4	>99	4.3×10^7	<0				
	50		1.7×10^4	96	8.8×10^6	<0	8.7×10^4	98	4.5×10^6	<0	2.1×10^3	>99	2.4×10^6	90				
DBNPA	100		2.0×10^3	>99	7.3×10^5	<0	8.1×10^3	>99	2.1×10^6	42	<100	>99	1.3×10^6	95				

[0044] C S A S は、高 pH である塗料及び炭酸カルシウムスラリーに対しても、短時間（2 時間）でも長時間（2 日間）の接触でも高い殺菌防腐効果を発揮することが認められた。

C I - M I T、B N P 及び H T T は、長時間（2 日間）経過により殺菌率が向上するものの、短時間（2 時間）では、殺菌防腐効果は低く、いずれも、C S A S には劣るものであった。

D B N P A は高 pH である塗料及び炭酸カルシウムスラリーに対して、長時間（2 日間）経過時の殺菌防腐効果はほとんど認められなかった。

以上から、C S A S は、他の殺菌防腐剤とは異なり、バッチ添加や連続添加による長時間接触の場合はもちろん、短時間接触となる間欠添加の場合であっても、高 pH 環境下において十分な殺菌防腐効果を発揮できると言える。

[0045] [試験 2]

殺菌防腐剤の成分（A）としては C S A S、成分（B）としては C I - M I T、B N P 又は H T T を、各成分の代表例として用いた。

製紙工場 Y から入手した、固形分濃度 65%（質量／体積）、初発細菌数 3.5×10^3 CFU/mL の塗料（配合成分として、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、カオリン、ラテックス、澱粉、染料、潤滑剤、消泡剤及び水酸化ナトリウムを含む。）に、成分（A）及び成分（B）を所定の添加濃度で添加して攪拌した。なお、成分（B）は、成分（A）を添加してから 10 分後に添加した。

35℃で 5 日間静置した後、標準寒天培地に混釈して 35℃で 48 時間静置培養し、細菌コロニー数を計測して、最小発育阻止濃度（MIC: Minimum Inhibitory Concentration）を求めた。

[0046] 各 MIC の値から、下記式（1）により相乗指数 SI を算出した。

$$SI = a / a' + b / b' \quad \dots (1)$$

ここで、a：殺菌防腐剤における成分（A）の MIC

b : 殺菌防腐剤における成分 (B) の MIC

a' : 成分 (A) を単独で添加した場合の MIC

b' : 成分 (B) を単独で添加した場合の MIC

とする。

$SI < 1$ の場合、殺菌防腐効果についての相乗効果があり、値が小さいほど、相乗効果が大きいと言える。

[0047] これらの試験結果を下記表 2 に示す。

なお、表 2 における MIC は、成分 (A) は有効塩素濃度 (Cl_2 換算濃度) であり、成分 (B) は活性成分濃度である (表 3, 4 についても同様)。

[0048] [表 2]

表 2

成分(A)	成分(B)	MIC [mg/L]		b/a	a/a'	b/b'	SI
		a	b				
CSAS	CI-MIT		4.5	b'			—
		8.0	2.2	0.28	0.22	0.49	0.71
		12.0	2.2	0.18	0.33	0.49	0.82
		18.0	1.3	0.07	0.50	0.29	0.79
		26.0	0.8	0.03	0.72	0.18	0.90
		36.0		a'			—
CSAS	BNP		80.0	b'			—
		8.0	48.0	6.00	0.22	0.60	0.82
		12.0	36.0	3.00	0.33	0.45	0.78
		18.0	22.0	1.22	0.50	0.28	0.78
		26.0	10.0	0.38	0.72	0.13	0.85
		36.0		a'			—
CSAS	HTT		225.0	b'			—
		8.0	112.0	14.0	0.31	0.50	0.81
		12.0	90.0	7.50	0.33	0.40	0.73
		18.0	80.0	4.44	0.50	0.36	0.86
		26.0	45.0	1.73	0.72	0.20	0.92
		36.0		a'			—

[0049] 表 2 に示した結果から分かるように、いずれの防腐剤も、 $SI < 1$ となり、殺菌防腐効果について相乗効果を示すことが確認された。特に、成分 (B

）としてC I－M I Tを用いた場合は、成分（A）に対する質量濃度比が0.28以下であり、B N P又はH T Tを用いた場合よりも低濃度で殺菌防腐効果が得られることが認められた。

[0050] [試験3]

試験1で用いたものと同じ塗料に、殺菌防腐剤の成分（A）としてC S A S、又は、成分（A'）としてB S A Sを、所定濃度で添加後すぐに、成分（B）としてH T Tを添加濃度2 m g／Lで添加して攪拌した。

約2時間後、この塗料をP P C用紙に5％（質量／質量）塗布した。1日間室温（25℃）で放置して自然乾燥させた後、塗布面の白色度を分光光度計型測色計「C O L O R T O U C H」（テクニダイン社製）を用いて測定した。

[0051] これらの試験結果を下記表3にまとめて示す。

なお、比較対照のため、ブランクとして殺菌防腐剤を未添加の場合、また、成分（A）を添加せず、成分（B）としてH T Tのみを添加した場合についても、表3に併せて示した。

[0052] [表3]

表3

添加濃度 [mg/L]			白色度
成分(A)	成分(A')	成分(B)	
CSAS	BSAS	HTT	
10		2	81.5
20		2	81.6
30		2	81.7
60		2	81.7
	10	2	81.6
	20	2	79.5
	30	2	78.7
	60	2	78.0
			81.2
		2	81.7

[0053] 表3に示した結果から分かるように、成分（A）の添加濃度を高くしても

、白色度の低下はほとんど認められなかった。一方、成分（A'）としてBSASを添加した場合は、添加濃度が高くなるにつれて白色度が低下した。

このことから、成分（A）と成分（B）との併用により、塗料の重要な特性である白色度の低下を招くことはないと言える。

[0054] [試験4]

製紙工場Xから入手した、貼合澱粉（5%（質量／体積）糊液、pH9.0）に、殺菌防腐剤の成分（A）としてCSAS、又は、成分（A'）としてBSASを、所定濃度で添加後すぐに、成分（B）としてCI-MITを添加濃度2mg/Lで添加して攪拌した。

5分後、酸化還元電位測定装置（TRX999、株式会社東興化学研究所製、電極：白金電極及び銀／塩化銀電極）を用いて酸化還元電位を測定した。さらに5分後、B型粘度計を用いて粘度を測定した。

[0055] これらの試験結果を下記表4にまとめて示す。

なお、比較対照のため、ブランクとして殺菌防腐剤を未添加の場合、また、成分（A）を添加せず、成分（B）としてCI-MITのみを添加した場合についても、表4に併せて示した。

[0056] [表4]

表4

添加濃度 [mg/L]			粘度 [mPas]	酸化還元 電位 [mV]
成分(A)	成分(A')	成分(B)		
CSAS	BSAS	CI-MIT		
10		2	182	195
20		2	181	242
30		2	182	269
60		2	178	292
	10	2	177	399
	20	2	150	479
	30	2	125	523
	60	2	56	537
			185	68
		2	185	128

[0057] 表4に示した結果から分かるように、成分(A)の添加濃度を高くしても、粘度の低下はほとんど認められなかった。一方、成分(A')としてBSASを添加した場合は、添加濃度が高くなるにつれて粘度が低下した。

このことから、成分(A)と成分(B)との併用により、貼合澱粉糊液の粘度低下による紙加工工程での紙製品の品質の低下を招くことはないと言える。CSASは、BSASに比べて酸化還元電位が低いため、澱粉等に対する酸化分解力が低いためであると考えられる。

請求の範囲

- [請求項1] 紙製造又は紙加工時に用いられる紙加工剤に殺菌防腐剤を添加して、紙加工剤を防腐する方法であって、前記紙加工剤が、pH 9.0以上である、塗料、炭酸カルシウムスラリー、ラテックス又は澱粉であり、前記殺菌防腐剤が、クロロスルファミン酸及びその塩のうちの少なくともいずれか1種である成分(A)を含む、紙加工剤の防腐方法。
- [請求項2] 前記殺菌防腐剤が、トリアジン系化合物、イソチアゾロン系化合物、及び2-ブロモ-2-ニトロ-1,3-プロパンジオールのうちから選ばれる少なくともいずれか1種の化合物である成分(B)を含む、請求項1に記載の紙加工剤の防腐方法。
- [請求項3] 前記トリアジン系化合物が、ヘキサヒドロ-1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン、及びヘキサヒドロ-1,3,5-トリエチル-s-トリアジンのうちから選ばれる少なくともいずれかである、請求項2に記載の紙加工剤の防腐方法。
- [請求項4] 前記イソチアゾロン系化合物が、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、及びジクロロ-3-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンのうちから選ばれる少なくともいずれかである、請求項2又は3に記載の紙加工剤の防腐方法。
- [請求項5] 前記成分(A)を間欠添加する、請求項1～4のいずれか1項に記載の紙加工剤の防腐方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N25/00(2006.01)i, A01N37/34(2006.01)i, A01N41/08(2006.01)i, A01N43/64(2006.01)i, A01N43/80(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, D21H19/36(2006.01)i, D21H21/36(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)

A01N25/00, A01N37/34, A01N41/08, A01N43/64, A01N43/80, A01P3/00, D21H19/36, D21H21/36

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 Y	JP 2006-22097 A (Rohm and Haas Co.), 26 January 2006 (26.01.2006), claims 1, 3; paragraphs [0007], [0025] & US 2006/0003023 A1 claims 1, 3; paragraphs [0006], [0024] & CN 1714647 A	1-4 5
Y	JP 2015-226905 A (Kurita Water Industries Ltd.), 17 December 2015 (17.12.2015), paragraph [0029] (Family: none)	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
05 December 2016 (05.12.16)

Date of mailing of the international search report
20 December 2016 (20.12.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077326

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 2003-146817 A (Kurita Water Industries Ltd.), 21 May 2003 (21.05.2003), paragraph [0006] & EP 1287741 A1 paragraph [0012] & CN 1406484 A	1-5
A	JP 2012-115720 A (Hakuto Co., Ltd.), 21 June 2012 (21.06.2012), entire text (Family: none)	1-5
A	US 5922745 A (NALCO CHEMICAL CO.), 13 July 1999 (13.07.1999), entire text & EP 913091 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A01N25/00(2006.01)i, A01N37/34(2006.01)i, A01N41/08(2006.01)i, A01N43/64(2006.01)i,
A01N43/80(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, D21H19/36(2006.01)i, D21H21/36(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. A01N25/00, A01N37/34, A01N41/08, A01N43/64, A01N43/80, A01P3/00, D21H19/36, D21H21/36

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 Y	JP 2006-22097 A (ローム アンド ハース カンパニー) 2006.01.26, 請求項 1、3、[0007]、[0025] & US 2006/0003023 A1, 請求項 1, 3, [0006], [0024] & CN 1714647 A	1-4 5
Y	JP 2015-226905 A (栗田工業株式会社) 2015.12.17, [0029] (フ ァミリーなし)	5
A	JP 2003-146817 A (栗田工業株式会社) 2003.05.21, [0006] & EP 1287741 A1, [0012] & CN 1406484 A	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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

05.12.2016

国際調査報告の発送日

20.12.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

小石 真弓

4 S

6290

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 請求項の番号
A	JP 2012-115720 A (伯東株式会社) 2012.06.21, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	US 5922745 A (NALCO CHEMICAL COMPANY) 1999.07.13, 全文 & EP 913091 A1	1-5