

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5240520号
(P5240520)

(45) 発行日 平成25年7月17日 (2013. 7. 17)

(24) 登録日 平成25年4月12日 (2013. 4. 12)

(51) Int. Cl.		F 1	
D 2 1 H	27/00	(2006. 01)	D 2 1 H 27/00 F
C 0 8 L	1/08	(2006. 01)	C 0 8 L 1/08
C 0 8 L	77/06	(2006. 01)	C 0 8 L 77/06

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-7052 (P2009-7052)	(73) 特許権者	000109635
(22) 出願日	平成21年1月15日 (2009. 1. 15)		星光PMC株式会社
(65) 公開番号	特開2010-163717 (P2010-163717A)		東京都中央区日本橋本町3丁目3番6号
(43) 公開日	平成22年7月29日 (2010. 7. 29)	(72) 発明者	吉谷 孝治
審査請求日	平成23年12月27日 (2011. 12. 27)		千葉県千葉市緑区大野台2-3-37 星
			光PMC株式会社内
		(72) 発明者	松島 輝幸
			千葉県千葉市緑区大野台2-3-37 星
			光PMC株式会社内
		審査官	長谷川 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クレーピング用接着剤をドライヤーに塗布する製紙方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂 (A) 及び／又はポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂 (B) と、水溶性セルロース誘導体 (C) を含み、pH 10 のイオン化度が固形分 1 g あたり -4. 0 ~ +1. 0 meq であるクレープ用接着剤をドライヤーに塗布することを特徴とする製紙方法。

【請求項 2】

下記 (A) 及び／又は下記 (B) の樹脂と、水溶性セルロース誘導体 (C) を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の製紙方法。

(A) pH 10 におけるカチオン化度が固形分 1 g あたり多くとも 0. 5 meq であるポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂

(B) pH 10 におけるカチオン化度が固形分 1 g あたり多くとも 0. 5 meq であるポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂

【請求項 3】

前記請求項 1 又は 2 に記載のクレープ用接着剤の 25℃における固形分 2% の粘度が 40 mPa・s 以下であることを特徴とする製紙方法。

【請求項 4】

前記請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の (C) より選ばれる少なくとも 1 種の水溶性セルロース誘導体がカルボキシメチル化セルロースであることを特徴とする製紙方法。

【請求項 5】

10

20

前記請求項 1～3 のいずれかに記載したクレープ用接着剤をドライヤー表面に繊維ウェブの面積に対して、固形分で $0.01 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ になるように塗布することを特徴とする製紙方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トイレットペーパー、ティッシュペーパー、タオルペーパー、キッチンペーパー等の衛生用紙等の紙の製造の際に使用されるクレーピング用接着剤をドライヤーに塗布する製紙方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

トイレットペーパー、ティッシュペーパー、タオルペーパー、キッチンペーパー等の衛生用紙等の紙を製造する際、製品に柔軟性や嵩高さを出すため、繊維ウェブはクレープを付与する工程（クレーピング）にかけられる。クレーピングは、乾燥工程のヤンキードライヤーで知られる回転シリンダー式抄紙乾燥機に湿った繊維ウェブを接着させ、乾燥後、ドライヤー表面から繊維ウェブをドクターブレードで掻き取り、繊維ウェブに非常に細かい皺（クレープ）を付与する工程からなる。

【0003】

通常、クレーピングを行う際は、ドライヤー表面にクレーピング用接着剤を塗布し、ドライヤーの表面上に接着剤成分を含む皮膜を形成させる。ドライヤー表面上の皮膜は、繊維ウェブのドライヤーへの接着力を強め、ドライヤー表面へのドクターブレードの接触に対して表面を保護するために有効である。

20

【0004】

クレーピング用接着剤には、例えばポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂やポリアミドポリアミンポリ尿素エピクロロヒドリン樹脂のような熱硬化性樹脂が提案されている（例えば、特許文献 1、2 参照）。しかしながらこれらの熱硬化性樹脂だけをクレーピング用接着剤として用いた場合は、皮膜の硬化が不十分な場合があり、ドライヤー表面上に均一な皮膜が形成できず、均一に繊維ウェブをクレーピングできない問題があった。

【0005】

柔軟なクレープ紙を得る方法として、カチオン性樹脂とアニオン基を有する多糖類とを含有する紙用添加剤に関する提案がされている（例えば、特許文献 3 参照）。しかしながらこの紙用添加剤はパルプスラリーに添加、或いは原紙の表面に塗布する形で使用され、紙力を増強させることを目的とする紙用添加剤であり、本発明のようにドライヤーに塗布することでドライヤー表面上に皮膜を形成させて、クレーピング工程を補助するクレープ用接着剤とは目的と用途が全く異なる。

30

【0006】

熱酸化安定性を有するクレーピング組成物として、水溶性ポリマーと亜リン酸塩や次亜リン酸塩を用いることが提案され（例えば、特許文献 4 参照）、水溶性ポリマーにポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられているが、水溶性ポリマーと亜リン酸塩や次亜リン酸塩を用いることが特徴である発明であり、本発明のポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂（A）及び／又はポリアミドポリアミンポリ尿素エピクロロヒドリン樹脂（B）と、水溶性セルロース誘導体（C）とを含むようなクレープ用接着剤についての具体的な記載はなく、また、組成物のカチオン化度については記載もされていないとともに特許文献 4 の実施例に記載されているような形態では効果として不十分であった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特表平 11-512498 号公報

50

【特許文献2】特開2007-070740号公報

【特許文献3】特開2008-285791号公報

【特許文献4】特表2002-522632号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、紙を製造する際にヤンキードライヤー上で十分な硬さの皮膜を形成し、繊維ウェブ間の接着性に優れ、良好なクレープの形成を可能とする製紙方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂及び／又はポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂と、セルロース誘導体を有する特定のクレープ用接着剤をドライヤーに塗布することで上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、

(1) ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂 (A) 及び／又はポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂 (B) と、水溶性セルロース誘導体 (C) を含み、pH 10のイオン化度が固形分1gあたり $-4.0 \sim +1.0 \text{ meq}$ であるクレープ用接着剤をドライヤーに塗布する製紙方法、

20

(2) 下記 (A) 及び／又は下記 (B) の樹脂と、水溶性セルロース誘導体 (C) を含む前記 (1) の製紙方法、

(A) pH 10におけるカチオン化度が固形分1gあたり多くとも 0.5 meq であるポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂

(B) pH 10におけるカチオン化度が固形分1gあたり多くとも 0.5 meq であるポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂

(3) 前記 (1) 又は (2) のクレープ用接着剤の 25°C における固形分2%の粘度が $40 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である製紙方法、

(4) 前記 (1) ～ (3) のいずれかの水溶性セルロース誘導体がカルボキシメチル化セルロースである製紙方法、

30

(5) 前記 (1) ～ (3) のいずれかのクレープ用接着剤をドライヤー表面に繊維ウェブの面積に対して、固形分で $0.01 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ になるように塗布する製紙方法、を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の製紙方法は、公知の方法に比べて、ドライヤー上に丈夫な皮膜を形成することができるとともに、ドライヤーと湿った繊維ウェブが強く接着することにより、クレーピング工程を必要とする紙の切紙の防止などに役立ち、生産効率や品質の向上に繋がる。

【発明を実施するための形態】

40

【0012】

本発明は、ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂 (A) 及び／又はポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂 (B) と、水溶性セルロース誘導体 (C) を含み、pH 10のイオン化度が固形分1gあたり $-4.0 \sim +1.0 \text{ meq}$ であるクレープ用接着剤をドライヤーに塗布することを特徴とする製紙方法である。

【0013】

本発明に使用されるクレープ用接着剤は、ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂 (A) 及び／又はポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂 (B) と、水溶性セルロース誘導体 (C) を含有し、クレープ用接着剤のpH 10のイオン化度が固形分1gあたり $-4.0 \sim +1.0 \text{ meq}$ である必要がある。

50

【0014】

本発明に使用されるクレープ用接着剤の成分であるポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂（A）は、ポリアルキレンポリアミン類とジカルボン酸類とを反応させた後、エピハロヒドリンで反応させて得られる樹脂であり、ポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂（B）は、ポリアルキレンポリアミン類とジカルボン酸類と尿素を反応させた後、エピハロヒドリンで反応させて得られる樹脂である。前記ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂（A）とポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂（B）において同じ表現で記載しているものはどちらも同じものである。

【0015】

前記ポリアルキレンポリアミン類としては、分子中に少なくとも2個以上のアルキレン基と2個以上のアミノ基を有するものであればよく、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、イミノビスプロピルアミン等が挙げられ、中でもジエチレントリアミンが好ましい。これらは単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。またポリアルキレンポリアミン類と共にエチレンジアミン、プロピレンジアミン又はヘキサメチレンジアミン等のアルキレンジアミン類、ε-アミノカプロン酸等の炭素数1～6のアミノカルボン酸類、ε-カプロラクタムのような炭素原子数1～6のアミノカルボン酸のラクタム類を使用することもできる。

【0016】

ジカルボン酸類としては、分子中に2個のカルボキシル基を有するものであれば良い。例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、ドデカン二酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、上記各酸の酸無水物；上記各酸の炭素数1～5、特に炭素数1～3の低級アルコール（メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール）のエステル等のジカルボン酸誘導体が挙げられる。これらの中でもグルタル酸、アジピン酸、グルタル酸メチルエステル及びアジピン酸メチルエステルが好ましい。これらは単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。またジカルボン酸類と共に、クエン酸など、分子中に3個以上のカルボン酸及び／又はそのカルボン酸エステル、或いはその酸無水物を有する誘導体を使用することもできる。

【0017】

エピハロヒドリン類は、エピハロヒドリンのほか、エピハロヒドリンから誘導される1, 3-ジハロゲノ-2-プロパノールを含む。エピハロヒドリンとしては、例えば、エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン等が挙げられ、エピハロヒドリンから誘導される1, 3-ジハロゲノ-2-プロパノールとしては、例えば、1, 3-ジクロロ-2-プロパノール等が挙げられるが、中でもエピクロロヒドリンが好ましい。

【0018】

尿素類としては、例えば、尿素、チオ尿素、グアニル尿素、フェニル尿素、メチル尿素、ジメチル尿素等を挙げることができる。これらの中でも尿素が好ましい。

【0019】

本発明で使用されるポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂（A）は、前記ポリアルキレンポリアミン類と前記ジカルボン酸類とを反応させて得られるポリアミドポリアミンに、前記エピハロヒドリン類を反応させることにより得ることができる。

【0020】

ポリアミドポリアミンを合成するに際し、ポリアルキレンポリアミン類0.8～1.4モルに対してジカルボン酸類1.0モルとなる反応比が好ましく、これにより接着性に優れた樹脂を得ることができる。

【0021】

ポリアルキレンポリアミン類とジカルボン酸類とを反応させるときは、原料仕込み時に発生する反応熱を利用するか、外部より加熱して脱水及び／又は脱アルコール反応を行う。反応温度は、好ましくは110～250℃、より好ましくは120～180℃であるが、

10

20

30

40

50

温度条件はジカルボン酸類が遊離酸であるか、無水物、エステル等の誘導体であるかに依存する。この際、重縮合反応の触媒として、硫酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等のスルホン酸類や、リン酸、ホスホン酸、次亜リン酸等のリン酸類、その他公知の触媒を単独又は2種以上組み合わせる使用することができる。その使用量はポリアルキレンポリアミン1モルに対し好ましくは0.005～0.1モル、より好ましくは0.01～0.05モルである。またポリアルキレンポリアミン類とジカルボン酸類との反応は、使用原料の種類や比率、反応温度に依存するものの、通常30分から10時間である。

【0022】

本発明で使用するポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂(B)は、ポリアルキレンポリアミン類とジカルボン酸類と尿素類とを反応させて得られるポリアミドポリアミンポリ尿素に、エピハロヒドリン類を反応させることにより得ることができる。

10

【0023】

ポリアミドポリアミンポリ尿素の合成に際しては、ポリアルキレンポリアミン類とジカルボン酸類と尿素類を任意の順序で又は同時に反応させることができる。例えば、ポリアルキレンポリアミン類とジカルボン酸類とを反応させた後に尿素類を反応させる方法、ポリアルキレンポリアミン類と尿素類とを反応させた後にジカルボン酸類と反応させる方法、ポリアルキレンポリアミン類とジカルボン酸類と尿素類を同時に反応させる方法のいずれでもよい。

【0024】

ポリアミドポリアミンポリ尿素を合成するに際し、ポリアルキレンポリアミン類0.8～1.4モルに対してジカルボン酸類1.0モル、ポリアルキレンポリアミン類の2級アミノ基1モルに対して尿素類0.05～1.0モルとなる反応比が好ましい。この反応比で接着性に優れた樹脂を得ることができる。

20

【0025】

ポリアルキレンポリアミン類やポリアミドポリアミンが有するアミノ基と、尿素類とを反応させるときは、発生するアンモニアを系外に除去しながらアミド交換反応を行う。このときの反応温度は、適度に反応が進行しやすくなる点で、80～180℃が好ましく、100℃～160℃がより好ましい。また、ポリアルキレンポリアミン類やポリアミドポリアミンが有するアミノ基と、尿素類との反応は、使用原料の種類や比率、反応温度に依存するものの、通常30分から10時間である。

30

【0026】

ポリアルキレンポリアミン類とジカルボン酸類と尿素を同時に反応させるときは、ポリアルキレンポリアミン類とジカルボン酸類とを反応させる前記方法と同様に実施することができる。

【0027】

ポリアミドポリアミン及びポリアミドポリアミンポリ尿素のアミノ基の量は、下記の式によって試料1g中に含まれるアミンを中和するために必要な塩酸量を測定することによって求めることができる。

アミノ基の量(ミリモル/g) = $V \times F \times 0.5 / S$

40

V: 1/2 規定の塩酸液の滴定量

F: 1/2 規定の塩酸液の力価

S: 採取した試料の固形分量(g)

【0028】

ポリアミドポリアミン又はポリアミドポリアミンポリ尿素と、エピハロヒドリン類との反応は、反応液の濃度を固形分15～80重量%、反応温度を5～90℃で行うことが好ましい。特に、ポリアミドポリアミン又はポリアミドポリアミンポリ尿素とエピハロヒドリン類との副反応による生成物の発生を防ぐため、ポリアミドポリアミン又はポリアミドポリアミンポリ尿素にエピハロヒドリン類を投入する場合の反応温度を5～45℃の範囲で実施し、その後の架橋反応では反応温度を45～90℃とし、得られるポリアミドポリ

50

アミンエピハロヒドリン樹脂又はポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂を高分子量化して以下に記載の粘度まで増加させることが好ましい。

【0029】

ポリアミドポリアミン又はポリアミドポリアミンポリ尿素と、エピハロヒドリン類との反応は、得られるポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂（A）又はポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂（B）が、固形分15重量%水溶液の25℃における粘度基準で、10～100mPa・s、好ましくは15～80mPa・sの範囲内の粘度を有するまで反応を続けることにより、接着性に優れた樹脂が得られるようになる。反応液の粘度がこの粘度範囲内に入ったら、反応液に水を加えて冷却するなどして反応を停止させ、ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂（A）又はポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂（B）の水溶液を得ることができる。

10

【0030】

ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂（A）又はポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂（B）の水溶液は、保存安定性向上や皮膜形成をコントロールするためpHを調整することができる。pHの調整はpH調整剤の添加により行うことができる。pH調整剤としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸、特にハロゲンを含まない無機酸；ギ酸、酢酸等の有機酸；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基；アンモニア、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ヒドロキシアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン等のモノアミン化合物を挙げることができる。

20

【0031】

本発明に使用されるクレープ用接着剤の成分である水溶性セルロース誘導体（C）は、セルロースから誘導された水溶性の化合物であり、各種エーテル化剤を反応させてセルロースの水酸基の水素原子をカルボキシメチル化、スルホエチル化、尿素リン酸エステル化、スルホコハク酸エステル化、2-ヒドロキシー-3-（トリメチルアンモニオ）プロピル化、メチル化、ヒドロキシメチル化、ヒドロキシプロピル化等の化学的に変成されたセルロース類の誘導体を挙げることができる。この中でもカルボキシメチルセルロース及びその金属塩、アンモニウム塩が好ましい。

【0032】

カルボキシメチルセルロースには各種のエーテル化度、粘度を有する製品が市販されているが、十分な水溶性を有する限りにおいて本発明に好適に使用することができる。カルボキシメチルセルロースのエーテル化度が低過ぎると水溶解性が著しく低下し、エーテル化度が高すぎると、ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂（A）やポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂（B）と混合した際にミクロゲルを生じる恐れがあるので、好ましくはエーテル化度が2.0以下、さらに好ましくは0.2～1.5であることが好ましい。

30

【0033】

水溶性セルロース誘導体（C）の25℃における固形分1%水溶液の粘度は、ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂（A）やポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂（B）との混合のしやすさから、2000mPa・s以下であることが好ましく、さらに好ましくは1～1000mPa・sであることが好ましい。

40

【0034】

本発明に使用されるクレープ用接着剤は、上記ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂（A）及び／又はポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂（B）と、セルロース誘導体（C）を含むものであって、pH10のイオン化度が固形分1gあたり-4.0～+1.0meqである必要があり、好ましくは-3.0～+1.0meqであり、さらに好ましくは-2.5～+0.5meqである。クレープ用接着剤のイオン化度が上記範囲よりも高い或いは低い場合は、水への溶解性が高くなり、ドライヤーに塗布しても、ドライヤー上での皮膜形成が不十分となる。

50

【0035】

本発明でいうイオン化度は、コロイド滴定法（ポリビニル硫酸カリウムによる滴定）より測定することができる。測定試料がアニオン性を有する場合は、標準液としてカチオン当量が塩化ジアルリルジメチルアミン水溶液を用いた逆滴定により算出する。

【0036】

上記ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂（A）及び／又はポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂（B）とセルロース誘導体（C）を固形分重量比で40／60～99．9／0．1、好ましくは60／40～99．5／0．5で混合したクレープ用接着剤は、湿紙に対する接着強度が強く、加熱乾燥により硬い皮膜が得られやすいので好ましい。

10

【0037】

上記ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂（A）及びポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂（B）のpH10におけるカチオン化度は、固形分1gあたり多くとも0．5meqであることが好ましく、さらに多くとも0．4meqであることが好ましい。pH10におけるカチオン化度を上記範囲にすることで、クレーピングコントロールがし易いクレーピング用接着剤が得られやすく、クレーピング用接着剤による湿潤紙力増強効果によって損紙の離解性が悪化する恐れも少なくなる。

【0038】

上記クレープ用接着剤の25℃における固形分2％の製品粘度は、40mPa・s以下であることが好ましく、さらに20mPa・s以下であることが好ましい。製品粘度が高すぎるとヤンキードライヤーに塗布する際のスプレー適性が劣る場合がある。

20

【0039】

上記クレープ用接着剤に水酸基を有する可塑剤を含有させることができる。水酸基を有する可塑剤として好ましくは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、1，3－ブタンジオール、1，4－ブタンジオール、ポリエチレングリコールなどを挙げるができる。

【0040】

本発明の製紙方法は上記クレープ用接着剤をドライヤーに塗布し、膜を形成し湿った繊維ウェブを接着し、クレーピングが実施される。

30

【0041】

本発明の製紙方法で使用するクレーピング用接着剤には、ヤンキードライヤー表面への繊維ウェブの接着力を制御するために、クレーピング用離型剤を併用することができる。クレーピング用離型剤としては、例えば、シリコンオイル、炭化水素油、酸化ワックス、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール、ピロリドン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等が挙げられる。これらは単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0042】

40

界面活性剤としては、例えば、従来公知のカチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、或いはノニオン性界面活性剤を使用することができる。具体的には、カチオン性界面活性剤としては、例えば、長鎖アルキルアミン塩、変性アミン塩、テトラアルキル4級アンモニウム塩、トリアルキルモノアルケニル4級アンモニウム塩、ジアルキルジアルケニル4級アンモニウム塩、トリアルキルベンジル4級アンモニウム塩、アルキルイミダゾリウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルキノリウム塩、アルキルホスホニウム塩、アルキルスルホニウム塩等が挙げられ、両性界面活性剤としては各種ベタイン系界面活性剤が挙げられる。アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキル燐酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシア

50

ルキレンアルキルアリール硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアラルキルアリール硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩及び各種スルホコハク酸エステル系界面活性剤等が挙げられる。ノニオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸ソルビタンエステル、そのポリアルキレンオキサイド付加物、脂肪酸ポリグリコールエステル、各種ポリアルキレンオキサイド型ノニオン性界面活性剤（ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレン脂肪族アルコール、ポリオキシエチレン脂肪族アミン、ポリオキシエチレン脂肪族メルカプタン、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンアラルキルアリールエーテル等）が挙げられる。

【0043】

10

クレーピング用接着剤をヤンキードライヤーの表面に直接スプレーする場合、クレーピング用接着剤を10～1000倍に希釈して使用することが好ましく、スプレー量は樹脂の固形分基準で0.01～500mg/m²、特に0.1～300mg/m²が好ましい。

【0044】

本発明のクレーピング用接着剤を使用する場合のパルプ原料としては、クラフトパルプ、サルファイトパルプ等の晒並びに未晒化学パルプ；碎木パルプ、機械パルプ、サーモメカニカルパルプ等の晒並びに未晒高収率パルプ；新聞古紙、雑誌古紙、段ボール古紙、脱墨古紙等の古紙パルプを挙げることができ、これらは単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

20

【0045】

本発明の製造方法によって製造されるクレープ紙は、トイレットペーパー、ティシュペーパー、タオルペーパー、ナプキン原紙のような衛生用紙等の用途に適している。

【実施例】

【0046】

以下、本発明を実施例及び比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、各例中、％は特記しない限りすべて重量％である。また各例中にあるメトキシ基の置換度とは、セルロースのグルコース環単位当たり、メトキシ基で置換された水酸基の平均個数を指し、ヒドロキシプロポキシ基の置換モル数とは、セルロースのグルコース環単位当たり付加したヒドロキシプロポキシ基の平均モル数を指す。

30

【0047】

クレープ用接着剤の製造例1

温度計、冷却器、攪拌機及び窒素導入管を備えた500mL四つ口丸底フラスコにジエレントリアミン105.3g（1.02モル）を仕込み、攪拌しながらアジピン酸146.1g（1モル）を加え、生成する水を系外に除去しながら昇温し、170℃で3時間反応を行った。次いで水を徐々に加えて固形分50％のポリアミドポリアミン水溶液（MA1）を得た。

【0048】

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた別の1L四つ口フラスコに、ポリアミドポリアミン水溶液（MA1）200g（第2級アミノ基として0.49モル）及び水100gを仕込み、20℃でエピクロロヒドリン26.8g（0.29モル）を30分かけて滴下し加えた後、35℃に加熱して3時間35℃で保持した。次いで、水307gを加えて、50℃まで加熱して粘度が50mPa・s（25℃）に到達するまで50℃で保持した後、硫酸と水を加えてpHを4に調整し、固形分20％のポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂水溶液（A1）を得た。

40

【0049】

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた別の1L四つ口フラスコに、ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂水溶液（A1）200g（固形分40g）、水623gを加えた後、セルロース誘導体（C）としてヒドロキシプロピルメチルセルロース（

50

1%水溶液の790 mPa・s メトキシシル基の置換度1.9 ヒドロキシプロポキシシル基の置換モル数0.25) 10 gを10分かけて少しずつ添加し、室温下で2時間攪拌混合した。水を加えて固形分を5%に調整したクレープ用接着剤(1)(ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂(A)とセルロース誘導体(C)との固形分の混合比は80:20)を得た。

【0050】

クレープ用接着剤の製造例2

温度計、冷却器、攪拌機及び窒素導入管を備えた500 mL四つ口丸底フラスコにジエトレントリアミン105.3 g(1.02モル)を仕込み、攪拌しながらアジピン酸146.1 g(1モル)を加え、生成する水を系外に除去しながら昇温し、170℃で3時間反

10

応を行った。次いで、反応液を130℃まで冷却し、尿素18 g(0.3モル)を加えて130℃で2時間脱アンモニア反応を行った後、水を徐々に加えて固形分50%のポリアミドポリアミンポリ尿素水溶液(MB1)を得た。

【0051】

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた別の1 L四つ口フラスコに、ポリアミドポリアミンポリ尿素水溶液(MB1)200 g(第2級アミノ基として0.33モル)及び水100 gを仕込み、20℃でエピクロロヒドリン22.9 g(0.25モル)を30分かけて滴下し加えた後、35℃に加熱して3時間35℃で保持した。次いで、水291 gを加えて、50℃まで加熱して粘度が50 mPa・s(25℃)に到達するまで50℃で保持した後、硫酸と水を加えてpHを4に調整し、固形分20%のポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂水溶液(B1)を得た。

20

【0052】

ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂水溶液(A1)の代わりにポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂水溶液(B1)200 g(固形分40 g)を使用する以外は製造例1と同様にして、固形分を5%に調整したクレープ用接着剤(2)(ポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂(B)とセルロース誘導体(C)との混合比は80:20)を得た。

クレープ用接着剤の製造例3

【0053】

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた別の1 L四つ口フラスコに、ポリアミドポリアミン水溶液(MA1)200 g(第2級アミノ基として0.49モル)を仕込み、20℃でエピクロロヒドリン6.8 g(0.074モル)を加えた後、30℃に加熱して10分間同温度で保持した。次いで、水327 gを加えて、50℃まで加熱して粘度が50 mPa・s(25℃)に到達するまで同温度で保持した後、水を加えて固形分20%のポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂水溶液(A2)を得た。

30

【0054】

ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂水溶液(A1)の代わりにポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂水溶液(A2)200 g(固形分40 g)を使用する以外は製造例1と同様にして、固形分を5%に調整したクレープ用接着剤(3)(ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂(A)とセルロース誘導体(C)との固形分の混合比は80

40

:20)を得た。

【0055】

クレープ用接着剤の製造例4

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた別の1 L四つ口フラスコに、ポリアミドポリアミンポリ尿素水溶液(MB1)200 g(第2級アミノ基として0.33モル)を仕込み、20℃でエピクロロヒドリン6.1 g(0.066モル)を加えた後、30℃に加熱して10分間30℃で保持した。次いで、水324 gを加えて、50℃まで加熱して粘度が50 mPa・s(25℃)に到達するまで50℃で保持した後、水を加えて固形分20%のポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂水溶液(B2)を得た。

50

【0056】

ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂水溶液（A1）の代わりにポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂水溶液（B2）200g（固形分40g）を使用する以外は製造例1と同様にして、固形分を5％に調整したクレープ用接着剤（4）（ポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂（B）とセルロース誘導体（C）との固形分の混合比は80：20）を得た。

【0057】

クレープ用接着剤の製造例5

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた別の2L四つ口フラスコを使用し、セルロース誘導体（C）としてヒドロキシプロピルメチルセルロース10gを使用する代わりにカルボキシメチルセルロース（1％水溶液の130mPa・s エーテル化度0.65）17.1gを使用する以外は製造例3と同様にして、固形分を5％に調整したクレープ用接着剤（5）（ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂（A）とセルロース誘導体（C）との固形分の混合比は70：30）を得た。

【0058】

クレープ用接着剤の製造例6

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた別の2L四つ口フラスコを使用し、セルロース誘導体（C）としてヒドロキシプロピルメチルセルロース10gを使用する代わりにカルボキシメチルセルロース（1％水溶液の130mPa・s エーテル化度0.65）17.1gを使用する以外は製造例4と同様にして、固形分を5％に調整したクレープ用接着剤（6）（ポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂（B）とセルロース誘導体（C）との固形分の混合比は70：30）を得た。

【0059】

クレープ用接着剤の製造例7

セルロース誘導体（C）としてヒドロキシプロピルメチルセルロース10gを使用する代わりにカルボキシメチルセルロース（1％水溶液の3mPa・s エーテル化度0.75）4.4g、水17.8gを使用する以外は製造例3と同様にして、固形分を20％に調整したクレープ用接着剤（7）（ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂（A）とセルロース誘導体（C）との固形分の混合比は90：10）を得た。

【0060】

クレープ用接着剤の製造例8

セルロース誘導体（C）としてヒドロキシプロピルメチルセルロースの代わりにカルボキシメチルセルロース（1％水溶液の3mPa・s エーテル化度0.75）4.4g、水17.8gを使用する以外は製造例4と同様にして、固形分を20％に調整したクレープ用接着剤（8）（ポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂（B）とセルロース誘導体（C）との固形分の混合比は90：10）を得た。

【0061】

クレープ用接着剤の製造例9

温度計、冷却器、攪拌機及び窒素導入管を備えた500mL四つ口丸底フラスコにジエチレントリアミン109.4g（1.06モル）を仕込み、攪拌しながらアジピン酸146.1g（1モル）を加え、生成する水を系外に除去しながら昇温し、170℃で3時間反応を行った。次いで水を徐々に加えて固形分50％のポリアミドポリアミン水溶液（MA2）を得た。

【0062】

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた別の1L四つ口フラスコに、ポリアミドポリアミン水溶液（MA2）200g（第2級アミノ基として0.54モル）を仕込み、20℃でエピクロロヒドリン7.5g（0.081モル）を加えた後、30℃に加熱して10分間30℃で保持した。次いで、水330gを加えて、50℃まで加熱して粘度が50mPa・s（25℃）に到達するまで50℃で保持した後、水を加えて固形分20％のポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂水溶液（A3）を得た。

【0063】

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた別の1 L四つ口フラスコに、ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂水溶液(A3) 200 g(固形分40 g)、水3.3 gを加えた後、セルロース誘導体(C)としてカルボキシメチルセルロース(1%水溶液の3 mPa・s エーテル化度0.75) 2.1 gを少しずつ添加し、プロピレングリコール0.82 gを添加して室温下で2時間攪拌混合した。水を加えて固形分を20%に調整したクレープ用接着剤(9)(ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂(A)とセルロース誘導体(C)との固形分の混合比は95:5)を得た。

【0064】

クレープ用接着剤の製造例10

温度計、冷却器、攪拌機及び窒素導入管を備えた500 mL四つ口丸底フラスコにジエチレントリアミン109.4 g(1.06モル)を仕込み、攪拌しながらアジピン酸146.1 g(1モル)を加え、生成する水を系外に除去しながら昇温し、170℃で3時間反応を行った。次いで、反応液を130℃まで冷却し、尿素18 g(0.3モル)を加えて130℃で2時間脱アンモニア反応を行った後、水を徐々に加えて固形分50%のポリアミドポリアミンポリ尿素水溶液(MB2)を得た。

【0065】

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた別の1 L四つ口フラスコに、ポリアミドポリアミンポリ尿素水溶液(1) 200 g(第2級アミノ基として0.38モル)を仕込み、20℃でエピクロロヒドリン7 g(0.076モル)を加えた後、30℃に加熱して10分間30℃で保持した。次いで、水328 gを加えて、50℃まで加熱して粘度が50 mPa・s(25℃)に到達するまで50℃で保持した後、水を加えて固形分20%のポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂水溶液(B3)を得た。

【0066】

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた別の1 L四つ口フラスコに、ポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂水溶液(B3) 200 g(固形分40 g)、水3.3 gを加えた後、セルロース誘導体(C)としてカルボキシメチルセルロース(1%水溶液の3 mPa・s エーテル化度0.75) 2.1 gを少しずつ添加し、グリセリン0.82 gを添加して室温下で2時間攪拌混合した。水を加えて固形分を20%に調整したクレープ用接着剤(10)(ポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂(B)とセルロース誘導体(C)との固形分の混合比は95:5)を得た。

【0067】

クレープ用接着剤の製造例11

温度計、冷却器、攪拌機及び窒素導入管を備えた500 mL四つ口丸底フラスコにジエチレントリアミン103.2 g(1モル)を仕込み、攪拌しながらアジピン酸146.1 g(1モル)を加え、生成する水を系外に除去しながら昇温し、170℃で3時間反応を行った。次いで水を徐々に加えて固形分50%のポリアミドポリアミン水溶液(MA3)を得た。

【0068】

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた別の1 L四つ口フラスコに、ポリアミドポリアミン水溶液(MA3) 200 g(第2級アミノ基として0.47モル)を仕込み、20℃でエピクロロヒドリン6.5 g(0.07モル)を加えた後、30℃に加熱して10分間30℃で保持した。次いで、水326 gを加えて、50℃まで加熱して粘度が50 mPa・s(25℃)に到達するまで50℃で保持した後、水を加えて固形分20%のポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂水溶液(A4)を得た。

【0069】

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた別の1 L四つ口フラスコに、ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂水溶液(A4) 200 g(固形分40 g)、水73 gを加えた後、セルロース誘導体(C)としてカルボキシメチルセルロース(1%水溶液の11 mPa・s エーテル化度1.25) 4.4 gを少しずつ添加し、室温下で2時間

10

20

30

40

50

攪拌混合した。水を加えて固形分を15%に調整したクレープ用接着剤(11)(ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂(A)とセルロース誘導体(C)との混合比は90:10)を得た。

【0070】

クレープ用接着剤の製造例12

温度計、冷却器、攪拌機及び窒素導入管を備えた500mL四つ口丸底フラスコにジエチレントリアミン103.2g(1モル)を仕込み、攪拌しながらアジピン酸146.1g(1モル)を加え、生成する水を系外に除去しながら昇温し、170℃で3時間反応を行った。次いで、反応液を130℃まで冷却し、尿素18g(0.3モル)を加えて同温度で2時間脱アンモニア反応を行った後、水を徐々に加えて固形分50%のポリアミドポリ

10

【0071】

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた別の1L四つ口フラスコに、ポリアミドポリアミンポリ尿素水溶液(MB3)200g(第2級アミノ基として0.31モル)を仕込み、20℃でエピクロロヒドリン5.7g(0.062モル)を加えた後、30℃に加熱して10分間30℃で保持した。次いで、水328gを加えて、50℃まで加熱して粘度が50mPa・s(25℃)に到達するまで50℃で保持した後、水を加えて固形分20%のポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂水溶液(B4)を得た。

【0072】

20

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた別の1L四つ口フラスコに、ポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂水溶液(B4)200g(固形分40g)、水73gを加えた後、セルロース誘導体(C)としてカルボキシメチルセルロース(1%水溶液の11mPa・s エーテル化度1.25)4.4gを少しずつ添加し、室温下で2時間攪拌混合した。水を加えて固形分を15%に調整したクレープ用接着剤(12)(ポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂(B)とセルロース誘導体(C)との固形分の混合比は90:10)を得た。

【0073】

クレープ用接着剤の製造例13

前記ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂水溶液(A2)をクレープ用接着剤(13)とした。

30

【0074】

クレープ用接着剤の製造例14

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた1L四つ口フラスコに、ポリアミドポリアミン水溶液(MA1)200g(第2級アミノ基として0.49モル)及び水100gを仕込み、20℃でエピクロロヒドリン49.8g(0.54モル)を30分かけて滴下し加えた後、35℃に加熱して3時間35℃で保持した。次いで、水399gを加えて、50℃まで加熱して粘度が50mPa・s(25℃)に到達するまで50℃で保持した後、硫酸と水を加えてpHを2.5に調整し、固形分20%のポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂水溶液(A5)を得た。

40

【0075】

ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂水溶液(A5)200gに次亜リン酸ナトリウム5gと水を加えて固形分20%に調整したクレープ用接着剤(14)を得た。

【0076】

クレープ用接着剤の製造例15

前記ポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂水溶液(B2)をクレープ用接着剤(15)とした。

【0077】

クレープ用接着剤の製造例16

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた500mL四つ口フラスコに、ポリ

50

アミドポリアミン水溶液（MA1）80 g（固形分40 g）、水138 gを加えた後、カルボキシメチルセルロース（1 %水溶液の3 mPa・s エーテル化度0.75）4.4 gを少しずつ添加し、室温下で2時間攪拌混合した。水を加えて固形分を20 %に調整したクレープ用接着剤（16）を得た。

【0078】

クレープ用接着剤の製造例17

ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂水溶液（A2）の代わりにポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂水溶液（A5）を使用する以外は製造例7と同様にして、固形分を20 %に調整したクレープ用接着剤（17）（ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂（A）とセルロース誘導体（C）との混合比は90 : 10）を得た。製造数日中に

10

【0079】

クレープ用接着剤の製造例18

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた2 L四つ口フラスコに、ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂水溶液（A4）25 g（固形分5 g）、水763 gを加えた後、セルロース誘導体（C）としてカルボキシメチルセルロース（1 %水溶液の11 mPa・s エーテル化度1.25）45 gを少しずつ60分かけて添加し、室温下で2時間攪拌混合した。水を加えて固形分を5 %に調整したクレープ用接着剤（18）（ポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂（A）とセルロース誘導体（C）との混合比は10 : 90）を得た。

20

【0080】

ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂（A1）～（A5）およびポリアミドポリアミンポリ尿素エピクロロヒドリン樹脂（B1）～（B4）のpH10のカチオン化度を表1に示した。

【0081】

【表1】

	pH10のイオン化度 <meq/固形分1g>
ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂(A1)	0.98
ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂(A2)	0.11
ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂(A3)	0.21
ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂(A4)	0.08
ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂(A5)	1.80
ポリアミドポリアミンポリ尿素エピクロロヒドリン樹脂(B1)	0.86
ポリアミドポリアミンポリ尿素エピクロロヒドリン樹脂(B2)	0.08
ポリアミドポリアミンポリ尿素エピクロロヒドリン樹脂(B3)	0.16
ポリアミドポリアミンポリ尿素エピクロロヒドリン樹脂(B4)	0.05

30

40

【0082】

クレープ用接着剤（1）～（12）、（17）及び（18）のpH10のイオン化度、2 %に希釈したときの25℃における製品粘度を評価した結果を表2に示した。

【0083】

【表 2】

	pH10のイオン化度 <meq/固形分1g>	2%に希釈したときの 25℃における製品粘度 <mPa・s>
クレープ用接着剤(1)	0.75	136
クレープ用接着剤(2)	0.65	118
クレープ用接着剤(3)	0.07	83
クレープ用接着剤(4)	0.05	50
クレープ用接着剤(5)	-0.68	75
クレープ用接着剤(6)	-0.71	60
クレープ用接着剤(7)	-0.19	6
クレープ用接着剤(8)	-0.22	5
クレープ用接着剤(9)	0.05	6
クレープ用接着剤(10)	0.01	5
クレープ用接着剤(11)	-0.42	8
クレープ用接着剤(12)	-0.44	11
クレープ用接着剤(17)	1.20	10
クレープ用接着剤(18)	-4.40	13

10

【0084】

実施例 1～12

20

クレープ用接着剤(1)～(12)について、下記の方法を用いて接着強度、皮膜硬さを評価した。

【0085】

比較例 1～6

クレープ用接着剤(13)～(18)について、下記の方法を用いて接着強度、皮膜硬さを評価した。

【0086】

<接着強度の評価試験>

クレープ用接着剤(1)～(18)(実施例1～12、比較例1～6)を固形分として1.0g/m²、クレープ用剥離剤CR6154(星光PMC株式会社製・クレープ用剥離剤)を有効分0.25g/m²となるように120℃に加熱した金属プレートに塗布し、300gf/cm²となるように湿紙を押し付けた。金属プレートと紙を引き剥がす際に必要な荷重を接着力として評価した。

30

なお、接着強度は数値が高いほど好ましい。

また、本試験は、クレープ用接着剤をドライヤーに塗布した場合と同様の傾向を得ることが簡易でできるため採用している。

【0087】

<皮膜硬さの評価方法>

固形分0.25g分のクレープ用接着剤(1)～(18)(実施例1～12、比較例1～6)を内径6.5cmの金属シャーレに取り、加熱乾燥(110℃、3時間)させてクレープ用接着剤の皮膜を調製した。調製した皮膜を針で引掻き、硬さを評価した。

40

引掻いた際の抵抗が強いものを『硬い』とし、5段階で評価した。

(軟らかい) 1 ⇒ 5 (硬い)

なお、数値が高い(『硬い』)ほうが好ましい。

また、本試験は、クレープ用接着剤をドライヤーに塗布した場合と同様の傾向を得ることが簡易でできるため採用している。

【0088】

【表 3】

		接着強度 gf/cm ²	皮膜の硬さ
実施例1	クレープ用接着剤(1)	469	4
実施例2	クレープ用接着剤(2)	490	4
実施例3	クレープ用接着剤(3)	515	4
実施例4	クレープ用接着剤(4)	536	4
実施例5	クレープ用接着剤(5)	699	5
実施例6	クレープ用接着剤(6)	760	5
実施例7	クレープ用接着剤(7)	571	4
実施例8	クレープ用接着剤(8)	607	4
実施例9	クレープ用接着剤(9)	617	5
実施例10	クレープ用接着剤(10)	643	5
実施例11	クレープ用接着剤(11)	668	4
実施例12	クレープ用接着剤(12)	709	4
比較例1	クレープ用接着剤(13)	536	1
比較例2	クレープ用接着剤(14)	383	2
比較例3	クレープ用接着剤(15)	561	1
比較例4	クレープ用接着剤(16)	122	2
比較例5	クレープ用接着剤(17)	373	4
比較例6	クレープ用接着剤(18)	317	5

10

20

【0089】

表3に示される結果から明らかなように、この発明におけるクレープ用接着剤をドライヤーに塗布する製紙方法によって、ヤンキードライヤーへの湿紙の貼り付きを良好にし、ドライヤー上に良好なコーティング皮膜を形成させることができる。

【0090】

なお、接着強度の試験において、実施例7で用いたクレープ用接着剤(7)を加熱した金属プレートに塗布する代わりに紙に塗布した場合、接着強度が166 gf/cm²であり、実施例7のときよりも明らかに接着強度が劣った。

30

【0091】

実施例(1)～(12)で用いたクレープ用接着剤(1)～(12)のうち、クレープ用接着剤(1)～(6)は、クレープ用接着剤(7)～(12)に比べて、スプレーにより塗布する際の吐出角度が狭く、単位時間当たりの噴霧量が少ない傾向にあった。

【0092】

クレーピング用接着剤として前記各実施例(1)～(12)で使用したクレーピング用接着剤(1)～(12)を使用し、抄紙機としてノーブルアンドウッド式手抄き抄紙機を使用し、下記抄紙条件でテスト紙を作製した。得られたテスト紙の湿潤裂断長を下記条件に従って行った。測定結果を表4に示した。湿潤裂断長が高いほど離解が困難であり、損紙をリサイクルする場合などにエネルギーなどが必要になることを示す。

40

【0093】

○抄紙条件

使用パルプ：晒クラフトパルプ（針葉樹／広葉樹＝3／7）

叩解度（カナディアン スタンダード フリーネス）410 ml

クレーピング用接着剤添加率：0.1%（対パルプ固形分）

抄紙坪量：30 g/m²

乾燥条件：100℃×120 sec（ドラムドライヤーを使用）

【0094】

○湿潤裂断長の条件

50

湿潤時の紙力強度を J I S - P 8 1 1 3 に準拠して測定した。

なお、クレープ用接着剤無添加時の手抄き紙の湿潤裂断長：0.08 kmであった。

【0095】

【表4】

	湿潤裂断長 (km)
実施例1	0.32
実施例2	0.30
実施例3	0.15
実施例4	0.13
実施例5	0.13
実施例6	0.11
実施例7	0.16
実施例8	0.14
実施例9	0.17
実施例10	0.15
実施例11	0.16
実施例12	0.15

10

20

【0096】

実施例3～12のように、pH10におけるカチオン化度が固形分1gあたり多くとも0.5 meqであるポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂、及びpH10におけるカチオン化度が固形分1gあたり多くとも0.5 meqであるポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂をクレープ用接着剤に用いた場合は、実施例1、2のようなH10におけるカチオン化度が固形分1gあたり0.5 meqを超えるポリアミドポリアミンエピハロヒドリン樹脂、pH10におけるカチオン化度が固形分1gあたり多くとも0.5 meqを越えるポリアミドポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン樹脂をクレープ用接着剤に用いた場合に比べ、離解性が優れることがわかる。

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2002-522632 (JP, A)
特表2006-501377 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K	3/00-13/08
C08L	1/00-101/14
D21B	1/00-1/38
D21C	1/00-11/14
D21D	1/00-99/00
D21F	1/00-13/12
D21G	1/00-9/00
D21H	11/00-27/42
D21J	1/00-7/00