

(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
2014 年 12 月 18 日(18.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/199996 A1

- (51) 国際特許分類:
D21H 17/44 (2006.01) **D21H 21/10** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/065381
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 10 日(10.06.2014)
- (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 2013-125053 2013 年 6 月 13 日(13.06.2013) JP
特願 2013-125054 2013 年 6 月 13 日(13.06.2013) 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 1 〇 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 茂(SATOU Shigeru); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 1 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 薫(WATANABE Kaoru); 〒1080074 東京都港区高輪 2 丁目 2 〇 番 2 9 号サクセス泉岳寺ビル 3 階薫風国際特許事務所 Tokyo (JP).

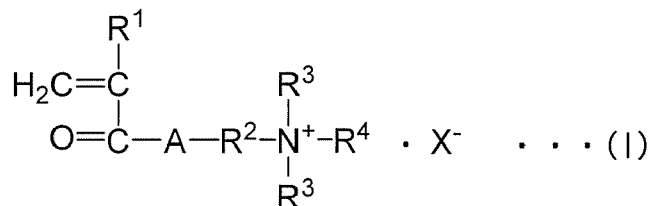
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, 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: PAPERMAKING ADDITIVE, METHOD FOR PRODUCING PAPERMAKING ADDITIVE, AND METHOD FOR PRODUCING PAPER

(54) 発明の名称: 製紙用添加剤及び製紙用添加剤の製造方法並びに紙の製造方法



(57) Abstract: Provided is a papermaking additive which has a prescribed intrinsic viscosity and which contains prescribed quantities of the following: (A) a cationic polymer obtained by polymerizing a cationic vinyl monomer component represented by general formula (I); and either (B) an amphoteric polymer, which has an intrinsic viscosity of 5 dl/g or higher and which is obtained by polymerizing a component which contains 10-50 mol.% of (meth)acrylic acid and/or an anionic vinyl monomer such as sodium (meth)acrylate and 5-45 mol.% of the cationic vinyl monomer and in which the molar ratio of the anionic vinyl monomer relative to the cationic vinyl monomer is 1 or higher, or (C) a carboxylic acid compound having 2 or more carboxyl groups per molecule. (In the formula, R¹ is H or CH₃, A is O or NH, R² is an optionally hydroxyl group-substituted alkyl group having 2-4 carbon atoms, R³ is H or an alkyl group having 1-3 carbon atoms, R⁴ is H, an optionally hydroxyl group-substituted alkyl group having 1-3 carbon atoms or a benzyl group, and X⁻ is a halide ion, a sulfonate ion, a methyl sulfate ion or a hydroxide ion)

(57) 要約: (A) : 一般式 (I) で表されるカチオン性ビニルモノマーを成分を重合して得られるカチオン性ポリマーと、(B) : (メタ) アクリル酸及び／又は (メタ) アクリル酸ナトリウムのアニオン性ビニルモノマー 1 〇 ～ 5 〇 モル%、前記カチオン性ビニルモノマー 5 ～ 4 5 モル% を含み、前記カチオン性ビニルモノマーに対する前記アニオン性ビニルモノマーのモル比が 1 以上である成分を重合して得られ、固有粘度が 5 dl / g 以上である両性ポリマー、又は (C) : 1 分子中にカルボキシル基を 2 個以上有するカルボン酸類と、を所定の含有量で含有し、所定の固有粘度を有する製紙用添加剤を提供する。(式中、R¹ は H 又は CH₃ であり、A は O 又は NH であり、R² はヒドロキシル基を置換基として有していてもよい炭素数 2 ～ 4 のアルキル基であり、R³ は H、又は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、R⁴ は H、ヒドロキシル基を置換基として有していてもよい炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、又はベンジル基であり、X⁻ はハロゲンイオン、スルホン酸イオン、メチル硫酸イオン、又は水酸化物イオンである。)

WO 2014/199996 A1

明 細 書

発明の名称：

製紙用添加剤及び製紙用添加剤の製造方法並びに紙の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、製紙用添加剤及び製紙用添加剤の製造方法並びに紙の製造方法に関する。より詳しくは、濾水性向上剤として好適に用いられる製紙用添加剤に関する。

背景技術

[0002] 従来から、紙を製造する製紙工程では、紙力増強剤、サイズ剤及び歩留濾水性向上剤といった様々な製紙用添加剤が使用されている。特に、製紙業界においては、製紙原料の節約や、製紙効率及び品質を高める観点などから、濾水性及び／又は歩留を向上させる添加剤（歩留・濾水性向上剤）が使用されることが多いものとなっている。

[0003] 例えば、特許文献１には、カチオン性スターチ及びコロイドシリカを脱水前の紙料に添加して歩留を改善する方法が記載されている。また、特許文献２には、濾水性、歩留性、乾燥及び地合特性を改善すべく、特定の剪断ステップの前に第１の合成カチオン性ポリマーを加え、かつその剪断ステップの後でベントナイトを加える方法が開示されている。さらに特許文献３には、カチオン性ポリマーとアニオン性高分子微粒子を紙料中に含有させる歩留改善方法が開示されている。

[0004] 一方、紙料に添加するポリマーの量を増加させると、製品の地合低下やコストアップの問題が生じることがある。こうした問題に対して、特許文献４には、架橋ポリマーとベントナイトを併用するデュアルシステムが開示されている。また、特許文献５には、フリーラジカル重合の条件下、モノマー水溶液の重合を開始して重合反応液を形成し、モノマー重合が３０％以上進行後、１種以上の構造修飾剤を重合反応液へ加えて調整された構造修飾ポリマーが開示されている。

[0005] さらにまた、ポリマーとパルプ繊維を強固に反応させることを目的に、特許文献6には、カチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーとの併用方法が提案され、特許文献7には、カチオン性モノマーとアニオン性モノマーを成分とする両性ポリマーが提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：米国特許4 3 8 8 1 5 0号公報
特許文献2：特開昭6 2－1 9 1 5 9 8号公報
特許文献3：特開平4－2 4 1 1 9 7号公報
特許文献4：特表2 0 0 2－5 1 8 6 0 9号公報
特許文献5：特表2 0 0 4－5 0 2 8 0 2号公報
特許文献6：特開平9－2 9 6 3 8 8号公報
特許文献7：特開平1 0－1 4 0 4 9 5号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 近年の製紙業界においては、廃棄物削減への対応、地球温暖化対策の観点などから、古紙を利用する機会が多くなってきている。しかしながら、製紙原料として古紙の利用が増加することで、原料事情はますます悪化し、さらなる濾水性や歩留の向上などが望まれる。

[0008] そこで本発明は、比較的少ない添加量で、従って、紙製品の地合低下やコストアップの問題を引き起こすことなく、濾水性を向上させることができる製紙用添加剤を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のカチオン性ポリマーと、特定の両性ポリマー又は特定のカルボン酸類とを特定の割合で含む製紙用添加剤により、優れた濾水性向上効果を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] すなわち、本発明は、

(A) : 下記一般式 (I) で表されるカチオン性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られるカチオン性ポリマーと、

(B) : (メタ) アクリル酸及び／又は (メタ) アクリル酸ナトリウムのアニオン性ビニルモノマー 10～50 モル%、並びに前記カチオン性ビニルモノマー 5～45 モル%を含み、前記カチオン性ビニルモノマーに対する前記アニオン性ビニルモノマーのモル比が 1 以上である単量体成分を重合して得られる、30℃の 1 規定 NaCl 水溶液中における固有粘度が 5 dl/g 以上である両性ポリマー、又は

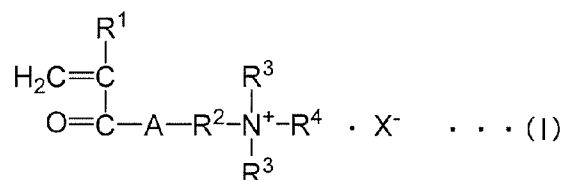
(C) : 1 分子中にカルボキシル基を 2 個以上有するカルボン酸類と、を含有し、

前記 (B) を含む場合、前記 (A) 100 質量部に対して、前記 (B) を 0.01～2 質量部含み、

前記 (C) を含む場合、前記 (A) を構成する単量体成分の総量に対して、前記 (C) を 0.01～10 モル%含み、

前記 (A)、前記 (A) 及び前記 (B) を含むポリマー混合物、又は前記 (A) 及び前記 (C) を含むポリマー混合物の 30℃の 1 規定 NaCl 水溶液中における固有粘度が 8 dl/g 以上である、製紙用添加剤を提供する。

[0011] [化1]



(式中、R¹はH又はCH₃であり、AはO又はNHであり、R²はヒドロキシル基を置換基として有していてもよい炭素数2～4のアルキル基であり、R³はH、又は炭素数1～3のアルキル基であり、R⁴はH、ヒドロキシル基を置換基として有していてもよい炭素数1～3のアルキル基、又はベンジル基であり、X⁻はハロゲンイオン、スルホン酸イオン、メチル硫酸イオン、又は水酸化物イオンである。)

[0012] 本発明は、前記（Ａ）１００質量部と、前記（Ｂ）０．０１～２質量部と、を含有し、

前記（Ａ）は、前記カチオン性ビニルモノマー、及び該カチオン性ビニルモノマーと共重合可能なノニオン性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られ、

前記（Ｂ）は、前記アニオン性ビニルモノマー、前記カチオン性ビニルモノマー、及びノニオン性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られる製紙用添加剤でもよい。

この製紙用添加剤では、前記（Ａ）は、３０℃の１規定ＮａＣｌ水溶液中における固有粘度が８ｄｌ／ｇ以上であってもよい。また、前記（Ａ）は、前記（Ｂ）の溶液中で、前記カチオン性ビニルモノマー、及び前記ノニオン性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られたものでもよい。この場合、前記（Ｂ）と、前記（Ｂ）の溶液中で、前記カチオン性ビニルモノマー、及び前記ノニオン性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られた前記（Ａ）と、を含むポリマー混合物を含有し、このポリマー混合物の３０℃の１規定ＮａＣｌ水溶液中における固有粘度が８ｄｌ／ｇ以上である製紙用添加剤でもよい。

また、本発明は、前記（Ａ）と、前記（Ｃ）と、を含有し、

前記（Ｃ）の比率が、前記（Ａ）を構成する単量体成分の総量に対して、０．０１～１０モル％であり、

前記（Ａ）は、前記カチオン性ビニルモノマー、該カチオン性ビニルモノマーと共重合可能なノニオン性ビニルモノマー、及び架橋性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られる製紙用添加剤でもよい。

この製紙用添加剤では、前記（Ａ）は、３０℃の１規定ＮａＣｌ水溶液中における固有粘度が８ｄｌ／ｇ以上であってもよい。また、前記（Ａ）は、前記（Ｃ）の溶液中で、前記カチオン性ビニルモノマー、前記ノニオン性ビニルモノマー、及び前記架橋性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られたものでもよい。この場合、前記（Ｃ）と、前記（Ｃ）の溶液中で、

前記カチオン性ビニルモノマー、前記ノニオン性ビニルモノマー、及び前記架橋性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られた前記（Ａ）と、を含むポリマー混合物を含有し、このポリマー混合物の３０℃の１規定ＮａＣｌ水溶液中における固有粘度が８ｄｌ／ｇ以上である製紙用添加剤でもよい。

[0013] なお、本開示において、「（メタ）アクリル」との記載は、「アクリル」及び「メタクリル」の両方を意味する。

また、本開示において、本発明で製造される「紙」には、板紙も含まれる。

さらに、本開示において、「固有粘度」は、特に断りのない限り、３０℃の１規定ＮａＣｌ水溶液中における固有粘度をいう。本開示における「固有粘度」は、キャノンフェンスケ型粘度計を使用して流下時間を測定し、その測定値から、Ｈｕｇｇｉｎｓの式及びＭｅａｄ－Ｆｕｏｓｓの式を用いて算出した値である。

発明の効果

[0014] 本発明に係る製紙用添加剤によれば、比較的少ない添加量で、従って、製品の地合低下やコストアップの問題を引き起こすことなく、濾水性を向上することができる。

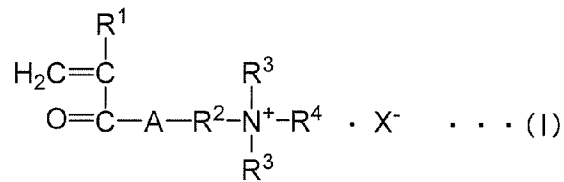
発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0016] 本発明の製紙用添加剤は、（Ａ）下記一般式（Ｉ）で表されるカチオン性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られるカチオン性ポリマー（以下、「（Ａ）カチオン性ポリマー」と記すことがある。）を少なくとも含有する。

[0017]

[化2]



[0018] 上記一般式 (I) において、 R^1 は H 又は CH_3 であり、A は O 又は NH であり、 R^2 はヒドロキシル基を置換基として有していてもよい炭素数 2～4 のアルキル基であり、 R^3 は H、又は炭素数 1～3 のアルキル基であり、 R^4 は H、ヒドロキシル基を置換基として有していてもよい炭素数 1～3 のアルキル基、又はベンジル基であり、 X^- はハロゲンイオン、スルホン酸イオン、メチル硫酸イオン、又は水酸化物イオンである。

[0019] 本発明の製紙用添加剤は、上記 (A) カチオン性ポリマーと共に、以下の成分 (B) 又は成分 (C) を含有する。

(B) : (メタ) アクリル酸及び／又は (メタ) アクリル酸ナトリウムのアニオン性ビニルモノマー 10～50 モル%、並びに前記カチオン性ビニルモノマー 5～45 モル%を含み、カチオン性ビニルモノマーに対するアニオン性ビニルモノマーのモル比が 1 以上である単量体成分を重合して得られる、固有粘度が 5 d l / g 以上である両性ポリマー（以下、「(B) 両性ポリマー」、又は単に「(B)」と記すことがある。）。

(C) : 1 分子中にカルボキシル基を 2 個以上有するカルボン酸類（以下、「(C) カルボン酸類」、又は単に「(C)」と記すことがある。）。

[0020] 本発明の製紙用添加剤は、(B) 両性ポリマーを含む場合、(A) カチオン性ポリマー 100 質量部に対して、(B) を 0.01～2 質量部含み、(A) の固有粘度、又は (A) と (B) とを含むポリマー混合物の固有粘度が、8 d l / g 以上である。

本発明の製紙用添加剤は、(C) カルボン酸類を含む場合、(A) カチオン性ポリマーを構成する単量体成分の総量に対して、(C) を 0.01～10 モル%含み、(A) の固有粘度、又は (A) と (C) とを含むポリマー混合物の固有粘度が、8 d l / g 以上である。

[0021] 以下、本発明に係る製紙用添加剤、製紙用添加剤の製造方法及び紙の製造方法の各実施形態について、(B)両性ポリマーを含む場合を第1実施形態、(C)カルボン酸類を含む場合を第2実施形態として、それぞれ具体的に説明する。

[0022] [第1実施形態]

＜製紙用添加剤＞

第1実施形態の製紙用添加剤は、(A)カチオン性ポリマー100質量部と、(B)両性ポリマー0.01～2質量部と、を含有する。

そして、この製紙用添加剤は、(A)カチオン性ポリマーの固有粘度、又は(A)カチオン性ポリマーと(B)両性ポリマーとを含むポリマー混合物の固有粘度が、8dl/g以上である。

[0023] 本実施形態では、(A)カチオン性ポリマーは、上記カチオン性ビニルモノマーと、該カチオン性ビニルモノマーと共重合可能なノニオン性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られることが好ましい。

また、(B)両性ポリマーは、上記アニオン性ビニルモノマー10～50モル%、上記カチオン性ビニルモノマー5～45モル%、及びノニオン性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られることが好ましい。

[0024] 本実施形態では、(A)カチオン性ポリマーの第一態様として、固有粘度が8dl/g以上である(A)カチオン性ポリマーを用いることができる。

また、本実施形態では、(A)カチオン性ポリマーの第二態様として、(B)両性ポリマーの溶液中で、(A)カチオン性ポリマーを構成する単量体成分を重合して得られた(A)カチオン性ポリマーを用いることができる。

(A)カチオン性ポリマーが(B)両性ポリマーの溶液中で重合されたものである場合、(A)カチオン性ポリマーの固有粘度は特に限定されないが、

(B)両性ポリマーと、その(B)両性ポリマーの溶液中で得られた(A)カチオン性ポリマーとを含むポリマー混合物の固有粘度は8dl/g以上である。

[0025] 以下、本実施形態の製紙用添加剤に含まれる成分について具体的に説明す

る。

[0026] (A) カチオン性ポリマー)

本実施形態の製紙用添加剤に含まれる(A)カチオン性ポリマーは、上記一般式(1)で表されるカチオン性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られるものである。この(A)カチオン性ポリマーは、分子中に、上記一般式(1)で表されるカチオン性ビニルモノマーに由来する構造単位を有するともいえる。

(A)カチオン性ポリマーは、上記カチオン性ビニルモノマー、及びそのカチオン性ビニルモノマーと共重合可能なノニオン性ビニルモノマーを含む単量体成分を共重合して得られることが好ましい。このカチオン性ポリマーは、分子中に、上記一般式(1)で表されるカチオン性ビニルモノマーに由来する構造単位と、そのカチオン性ビニルモノマーと共重合可能なノニオン性ビニルモノマーに由来する構造単位と、を有する共重合体であることが好ましい。

[0027] (カチオン性ビニルモノマー)

(A)カチオン性ポリマーの原料となる単量体成分を構成するカチオン性ビニルモノマーは、上記一般式(1)で表される化合物を用いることができる。

上記一般式(1)において、 R^1 としてはHがより好ましく、AとしてはOがより好ましい。また、 R^2 としては、置換基を有さない炭素数2~4のアルキル基がより好ましく、エチル基がさらに好ましい。 R^3 としては、炭素数1~3のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。 R^4 としては、H、又は置換基を有さない炭素数1~3のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。 X^- としては、ハロゲンイオンがより好ましく、塩化物イオンがさらに好ましい。

[0028] 上記一般式(1)で表されるカチオン性ビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルのような(メタ)アクリル酸ジアルキルアミノアルキル、その4級塩及び酸塩；並びにジアルキルアミノ

アルキル（メタ）アクリルアミド、その4級塩及び酸塩を挙げることができる。

（メタ）アクリル酸ジアルキルアミノアルキル並びにその4級塩及び酸塩としては、特に限定されないが、例えば、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル4級塩、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩酸塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル4級塩、及びメタクリル酸ジメチルアミノエチル塩酸塩などを挙げることができる。

ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド並びにその4級塩及び酸塩としては、特に限定されないが、例えば、塩化アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩酸塩、塩化メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム、及びジメチルアミノプロピルメタクリルアミド塩酸塩などを挙げることができる。

これらのカチオン性ビニルモノマーは、1種又は2種以上を用いることができる。

カチオン性ビニルモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸ジアルキルアミノアルキル4級塩が好ましく、このうち、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩がより好ましく、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドがさらに好ましい。

[0029] （ノニオン性ビニルモノマー）

（A）カチオン性ポリマーの原料となる単量体成分を構成するノニオン性ビニルモノマーは、前述のカチオン性ビニルモノマーと共重合可能であれば特に限定されない。

ノニオン性ビニルモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、及びダイアセトンアクリルアミド等の水溶性であるN置換低級ア

ルキルアクリルアミド、メタクリロニトリル、アクリロニトリル、アルキルアクリレート、ヒドロキシアクリレート、並びに酢酸ビニル等が挙げられる。これらのうち、例えば、（メタ）アクリルアミドが好適であり、アクリルアミドがより好ましい。

ノニオン性ビニルモノマーは、1種又は2種以上を用いることができる。

[0030] （架橋性ビニルモノマー）

（A）カチオン性ポリマーの原料となる単量体成分は、前述のカチオン性ビニルモノマー及びノニオン性ビニルモノマーの他に、架橋性ビニルモノマーを含んでいてもよい。

架橋性ビニルモノマーは、（A）カチオン性ポリマーに分岐構造をもたらすものであり、1分子中に2個以上の二重結合を有するモノマーを用いることができる。

[0031] 代表的な好ましい架橋性ビニルモノマーとしては、N，N－メチレンビスアクリルアミド、N，N－メチレンビスメタクリルアミド、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジアクリル酸ポリエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、及びジメタクリル酸ポリエチレングリコール等が挙げられる。これらのうち、N，N－メチレンビスアクリルアミドが好ましい。

これらの架橋性ビニルモノマーは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0032] （（A）カチオン性ポリマーの製造例）

（A）カチオン性ポリマーの製造方法は、ラジカル重合であれば特に限定されず、水溶液重合、懸濁重合及び乳化重合など、必要に応じて選択することができる。

[0033] ラジカル重合において使用する重合開始剤は、特に限定されないが、水溶性のものが好ましい。重合開始剤としては、例えば、過硫酸塩系及び過酸化物系では、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、及びtert－ブチルパーオキサイド等

が挙げられる。

重合開始剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよいが、1種を単独で使用する事が好ましい。また、重合開始剤を還元剤と組合せてレドックス系重合開始剤として使用してもよい。この場合の還元剤としては、例えば亜硫酸、亜硫酸塩並びに亜硫酸水素塩、鉄、銅、並びにコバルト等の低次イオン価の塩、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン等の有機アミン、更にはアルドース、ケトース等の還元糖などを挙げることができる。

[0034] 重合開始剤として、アゾ化合物を用いることもできる。アゾ化合物としては、例えば、2, 2' -アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩、2, 2' -アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2' -アゾビス-N, N' -ジメチレンイソブチルアミジン塩酸塩、2, 2' -アゾビス-2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド、2, 2' -アゾビス-2-(2-イミダゾリン-2-イル)-プロパン及びその塩等を使用することができる。これらのアゾ化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0035] カチオン性ポリマーを合成する際に、合成するカチオン性ポリマーの分子量を調節するために、連鎖移動剤を使用してもよい。

連鎖移動剤は特に限定されず、代表的な連鎖移動剤としては、例えば、アルコール、硫黄化合物、カルボン酸及びその塩、次亜リン酸ナトリウムなどのリン酸塩リン酸塩、並びにそれらの組み合わせが挙げられる。

アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブチルアルコール及びグリセロールなどが挙げられ、これらのうち、2-プロパノールが好ましい。

硫黄化合物としては、アルキルチオール、チオウレア、亜硫酸塩及び二硫化物などのスルホン酸化合物が挙げられ、これらのうち、エタンチオール、チオウレア及び重亜硫酸ナトリウムからなる群から選ばれる1種又は2種以上が好ましい。

カルボン酸及びその塩としては、ギ酸及びリンゴ酸並びにそれらの塩が挙げられ、これらのうち、ギ酸及びその塩から選ばれる１種又は２種以上が好ましい。

これらの連鎖移動剤としては、次亜リン酸ナトリウム及び／又はギ酸ナトリウムを用いるのがより好ましい。

[0036] (A) カチオン性ポリマーの重合方法としては、カチオン性ポリマーの原料となる全単量体成分を反応容器に一括で仕込んで重合する回分（バッチ）重合が挙げられ、この際、重合開始剤は、重合器に予め又は重合時に一括添加してもよく、重合中に連続的又は間欠的に供給してもよい。重合時に供給する場合は必要に応じて添加速度を変更することができる。

(A) カチオン性ポリマーを合成する際の重合温度は、単一の重合開始剤を用いる場合、一般に３０～１００℃であり、レドックス系重合開始剤の場合はより低く、一般に５～９０℃である。重合温度は重合中一定に保っても変動させてもよく、必要に応じて冷却、加熱を実施することができる。

重合容器内の雰囲気は特に制限はないが、重合を速やかに行わせるには窒素ガスのような不活性ガスで置換した方が好ましい。

[0037] また、(A) カチオン性ポリマーは水溶性であることが好ましい。カチオン性ポリマーの分子構造は直鎖構造及び分岐構造のいずれであってもよい。

[0038] (A) カチオン性ポリマーの原料となる単量体成分中の前述のカチオン性ビニルモノマーの使用量（含有量）は、特に限定されないが、５～５０モル％が好ましく、５～３０モル％がより好ましく、５～２５モル％がさらに好ましい。

また、(A) カチオン性ポリマーの原料となる単量体成分に前述のノニオン性ビニルモノマーを使用する場合、当該単量体成分中のノニオン性ビニルモノマーの使用量（含有量）は、特に限定されないが、５０～９５モル％が好ましく、７０～９５モル％がより好ましく、７５～９５モル％がさらに好ましい。

[0039] (A) カチオン性ポリマーの原料となるカチオン性ビニルモノマー及びノ

ニオン性ビニルモノマーの使用比率は、処理対象となる水質に応じて、任意に選定することができる。例えば、カチオン性ビニルモノマー：ノニオン性ビニルモノマーは、モル比で5：95～95：5が好ましく、5：95～50：50がより好ましく、5：95～35：65がさらに好ましい。

[0040] (A) カチオン性ポリマーの合成に際し、前述の架橋性ビニルモノマーを使用する場合、架橋性ビニルモノマーの導入比率は、カチオン性ポリマーの原料となる単量体成分の全単量体に対して、 5.0×10^{-3} モル%以下が好ましく、 2.0×10^{-3} モル%以下がより好ましい。架橋性ビニルモノマーの導入比率が上記範囲であることにより、カチオン性ポリマーが不溶化し難く、また、固有粘度が 8 dl/g 以上のカチオン性ポリマーが得易くなる。

[0041] 上述の本実施形態の製紙用添加剤の製造例により、第一態様として、固有粘度が 8 dl/g 以上である(A)カチオン性ポリマーを製造することが可能である。(A)カチオン性ポリマーの固有粘度が 8 dl/g 以上であることにより、この(A)カチオン性ポリマーは、分子量が高く、高い凝集力を有する。

(A)カチオン性ポリマーの固有粘度の上限は特に限定されるものではないが、実際に製造可能なカチオン性ポリマーを考慮すると、 20 dl/g 程度以下となる。カチオン性ポリマーの固有粘度の範囲は、 $8 \sim 20 \text{ dl/g}$ が好ましく、 $9 \sim 20 \text{ dl/g}$ がより好ましく、 $10 \sim 20 \text{ dl/g}$ がさらに好ましい。

[0042] 本実施形態では、固有粘度が 8 dl/g 以上であるカチオン性ポリマーのほか、後述する(B)両性ポリマーの溶液中で、上記カチオン性ビニルモノマー等を含む単量体成分を重合して得られた第二態様の(A)カチオン性ポリマーを用いることもできる。

この場合、本実施形態の製紙用添加剤は、(B)両性ポリマーと、その(B)両性ポリマーの溶液中で、カチオン性ビニルモノマー等の単量体成分を重合して得られた(A)カチオン性ポリマーと、を含むポリマー混合物を含有する。

[0043] (B) 両性ポリマーの溶液中で得られた (A) カチオン性ポリマーの固有粘度は特に限定されないが、(B) 両性ポリマーと、その (B) 両性ポリマーの溶液中で得られた (A) カチオン性ポリマーを含むポリマー混合物の固有粘度は 8 dl/g 以上である。

(A) 成分と (B) 成分とを含むポリマー混合物の固有粘度の上限は特に限定されないが、実際に製造可能なポリマー混合物を考慮すると、 20 dl/g 以下であることが好ましい。このポリマー混合物の固有粘度の範囲は、 $8 \sim 20 \text{ dl/g}$ が好ましく、 $9 \sim 20 \text{ dl/g}$ がより好ましく、 $10 \sim 20 \text{ dl/g}$ がさらに好ましい。

[0044] なお、(B) 両性ポリマーの溶液中で (A) カチオン性ポリマーを合成する際の (B) 両性ポリマーの溶液を調製するための溶媒は特に限定されず、例えば、水を用いることができ、(B) 両性ポリマーの溶液として、(B) 両性ポリマーを希釈溶解した水溶液を用いることができる。この場合、(B) 両性ポリマーの溶液中の両性ポリマーの濃度は、特に限定されないが、例えば、 $0.01 \sim 0.5$ 質量%とすることが好ましく、 $0.1 \sim 0.3$ 質量%とすることがより好ましい。

[0045] ((B) 両性ポリマー)

本実施形態の製紙用添加剤は、前述の (A) カチオン性ポリマーと共に、(B) 両性ポリマーを含有する。(B) 両性ポリマーは、分子内にアニオン性を有する構造単位と、カチオン性を有する構造単位を含むポリマーであり、さらにノニオン性を有する構造単位を有していてもよい。

[0046] ここで、この (B) 両性ポリマーは、(メタ) アクリル酸及び／又は (メタ) アクリル酸ナトリウムのアニオン性ビニルモノマー $10 \sim 50$ モル%、上記一般式 (1) で表されるカチオン性ビニルモノマー $5 \sim 45$ モル%、並びに好ましくはさらにノニオン性ビニルモノマーを含み、カチオン性ビニルモノマーに対するアニオン性ビニルモノマーのモル比が 1 以上である単量体成分を共重合して得られるものである。この単量体成分により、得られる (B) 両性ポリマーにおいて、良好な両性の官能基の作用を有し易い。

この（Ｂ）両性ポリマーは、単量体成分を共重合して得られるものであることから、分子中に、（メタ）アクリル酸及び／又は（メタ）アクリル酸ナトリウムのアニオン性ビニルモノマーに由来する構造単位と、上記一般式（１）で表されるカチオン性ビニルモノマーに由来する構造単位と、好ましくはノニオン性ビニルモノマーに由来する構造単位と、を有する共重合体ともいえる。

[0047] （アニオン性ビニルモノマー）

（Ｂ）両性ポリマーの原料となる単量体成分において、（メタ）アクリル酸及び／又は（メタ）アクリル酸ナトリウムのアニオン性ビニルモノマーの含有量は１０～５０モル％とし、より好ましくは１２～４５モル％、さらに好ましくは１５～４０モル％とする。

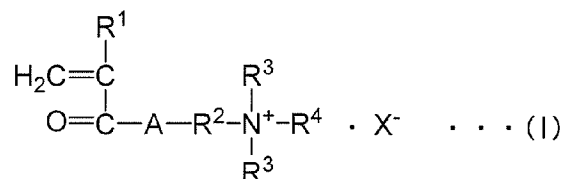
このアニオン性ビニルモノマーの含有量が上記範囲内にあることにより、アニオン性基の作用を有し易くなり、また、カチオン性ポリマーとの反応によるコンプレックスの生成を抑制し、カチオン及びアニオンの官能基の有効濃度の低下を抑制することができる。

また、このアニオン性ビニルモノマーとしては、（メタ）アクリル酸ナトリウムがより好ましく、アクリル酸ナトリウムがさらに好ましい。

[0048] （カチオン性ビニルモノマー）

（Ｂ）両性ポリマーの原料として用いられるカチオン性ビニルモノマーは、前述のカチオン性ポリマーの原料として説明したように、下記一般式（１）で表される。

[0049] [化3]



[0050] 上記一般式（１）において、 R^1 は H 又は CH_3 であり、 A は O 又は NH であり、 R^2 はヒドロキシル基を置換基として有していてもよい炭素数２～４のアルキル基であり、 R^3 は H 、又は炭素数１～３のアルキル基であり、 R^4 は

H、ヒドロキシル基を置換基として有していてもよい炭素数1～3のアルキル基、又はベンジル基であり、X⁻はハロゲンイオン、スルホン酸イオン、メチル硫酸イオン、又は水酸化物イオンである。

[0051] (B) 両性ポリマーの原料となる単量体成分を構成するカチオン性ビニルモノマーとしては、上記一般式(1)において、R¹としてはH又はメチル基がより好ましく、AとしてはOがより好ましい。また、R²としては、置換基を有さない炭素数2～4のアルキル基がより好ましく、エチル基がさらに好ましい。R³としては、炭素数1～3のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。R⁴としては、H、又は置換基を有さない炭素数1～3のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。X⁻としては、ハロゲンイオンがより好ましく、塩化物イオンがさらに好ましい。

[0052] (B) 両性ポリマーを構成する単量体成分として用いられるカチオン性ビニルモノマーの具体例は、前述のカチオン性ビニルポリマーの原料となる単量体成分として用いられるものと同様であり、また、1種又は2種以上を用いることができる。

前述のカチオン性ビニルモノマーの具体例のうち、(B) 両性ポリマーの原料として用いられるカチオン性ビニルモノマーとしては、例えば、(メタ) アクリル酸ジアルキルアミノアルキル4級塩が好適であり、このうち、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩が好ましく、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、及びこれらの組み合わせがさらに好ましい。

[0053] (B) 両性ポリマーの原料となる単量体成分において、カチオン性ビニルモノマーの含有量は、濾水性向上の観点から、5～45モル%とし、より好ましくは8～40モル%、さらに好ましくは10～30モル%とする。

[0054] (ノニオン性ビニルモノマー)

(B) 両性ポリマーを構成する単量体成分には、上記アニオン性ビニルモノマー及び上記カチオン性ビニルモノマーのほか、ノニオン性ビニルモノマー

ーが含まれていてもよい。このノニオン性ビニルモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリルアミド、N－メチルアクリルアミド、N－エチルアクリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミド、N－イソプロピルアクリルアミド、N－メチロールアクリルアミド、及びダイアセトンアクリルアミド等の水溶性であるN置換低級アルキルアクリルアミド等が挙げられる。

これらのノニオン性ビニルモノマーのうち、（メタ）アクリルアミドが好ましい。また、これらのノニオン性ビニルモノマーは1種又は2種以上を用いることができる。

[0055] （B）両性ポリマーの原料となる単量体成分におけるノニオン性ビニルモノマーの含有量は、特に限定されないが、濾水性向上の観点から、5～85モル%が好ましく、15～80モル%がより好ましく、30～75モル%がさらに好ましい。

[0056] なお、（B）両性ポリマーを合成する際にも、カチオン性ポリマーの説明で述べた重合開始剤を用いて、（B）両性ポリマーの原料となる単量体成分を重合することが可能である。

[0057] 本実施形態の製紙用添加剤に用いられる（B）両性ポリマーは、固有粘度が5 dl/g以上である。

固有粘度が5 dl/g以上の（B）両性ポリマーを用いることにより、前述の（A）カチオン性ポリマーとの相乗効果が得易くなる。

（B）両性ポリマーの固有粘度の上限は特に限定されないが、実際に製造可能な両性ポリマーを考慮すると、12 dl/g以下であることが好ましい。（B）両性ポリマーの固有粘度の範囲は、5～12 dl/gが好ましく、5～10 dl/gがより好ましい。

[0058] 本実施形態の製紙用添加剤には、（A）カチオン性ポリマーと（B）両性ポリマーとが、（A）カチオン性ポリマー100質量部に対して（B）両性ポリマー0.01～2質量部の割合で含まれている。この割合で（A）カチオン性ポリマーと（B）両性ポリマーとを併用しているため、（A）カチオン性ポリマーと（B）両性ポリマーとの併用による相乗効果が奏され、（A

）カチオン性ポリマーと（Ｂ）両性ポリマーとの反応による析出物（ポリイオンコンプレックス）が生成し難くなり、その結果、有効成分の濃度を高めることが可能となる。

[0059] 本実施形態の製紙用添加剤に、固有粘度が 8 dl/g 以上の（Ａ）カチオン性ポリマーを用いた場合、その（Ａ）カチオン性ポリマーと（Ｂ）両性ポリマーとを混合した後の混合物又は製紙用添加剤の固有粘度の範囲は特に限定されないが、 $8\sim 20\text{ dl/g}$ が好ましい。

[0060] ＜製紙用添加剤の製造方法＞

本実施形態の製紙用添加剤は、例えば、（Ａ）カチオン性ポリマー及び（Ｂ）両性ポリマーをそれぞれ別々に合成する工程と、カチオン性ポリマー１００質量部に対して両性ポリマー０．０１～２質量部の割合で、（Ａ）カチオン性ポリマーと（Ｂ）両性ポリマーとを混合する工程と、を行うことで製造することができる。

[0061] （Ａ）カチオン性ポリマーと（Ｂ）両性ポリマーとの混合は、（Ａ）カチオン性ポリマー及び（Ｂ）両性ポリマーをそれぞれ合成したときの形態（例えば、粉末状、エマルション状及び液状など）で行ってもよい。また、（Ａ）カチオン性ポリマーと（Ｂ）両性ポリマーを混合した後に溶解液を調製してもよく、各形態のそれぞれのポリマーを各々別に溶解し、その後に各溶解液を混合して一液とし、処理対象の紙パルプスラリーに添加してもよい。この場合、（Ａ）カチオン性ポリマーと（Ｂ）両性ポリマーとを含む混合物は、固有粘度が 8 dl/g 以上であることが好ましく、 $8\text{ dl/g}\sim 20\text{ dl/g}$ であることが好ましい。

[0062] また、本実施形態の製紙用添加剤は、前述の第１実施形態の製紙用添加剤において説明した、第二態様の（Ａ）カチオン性ポリマーを用いて製造することができる。

[0063] その製紙用添加剤の製造方法は、（Ｂ）両性ポリマーの溶液中で、（Ａ）カチオン性ポリマーを構成する単量体成分を重合して（Ａ）カチオン性ポリマーを合成し、（Ａ）１００質量部に対して、（Ｂ）を０．０１～２質量部

含み、かつ、固有粘度が 8 dl/g 以上であるポリマー混合物を得ることである。

例えば、(A) カチオン性ポリマーを合成する際に用いられる重合開始剤の添加量を調整することで、得られる製紙用添加剤に所望の固有粘度をもたせることが可能である。

[0064] この製紙用添加剤の製造方法では、(B) 両性ポリマーの溶液中で (A) カチオン性ポリマーを合成することから、(A) カチオン性ポリマーの合成に伴い、(A) カチオン性ポリマーと (B) 両性ポリマーとの混合が行われ、高効率で製紙用添加剤を製造することができる。

さらには、この製紙用添加剤の製造方法を製紙工程の現場において採用することで、製紙用添加剤の製造と製紙とが一貫して行われ、紙の製造も効率的に行うことが可能となる。

[0065] <紙の製造方法>

第1実施形態の紙の製造方法は、前述の (A) カチオン性ポリマーと (B) 両性ポリマーとを、(A) カチオン性ポリマー 100 質量部に対して (B) 両性ポリマー 0.01 ~ 2 質量部の割合で紙料に添加することである。その後、脱水及び乾燥等の製紙業において従来から行われている工程を経て、紙の製造が行われる。

[0066] (A) カチオン性ポリマー及び (B) 両性ポリマーは、それぞれ別々に合成した (A) カチオン性ポリマー及び (B) 両性ポリマーをブレンドし、製紙用添加剤として、紙料に添加することができる。

[0067] また、(A) カチオン性ポリマー及び (B) 両性ポリマーは、(B) 両性ポリマーの溶液中で (A) カチオン性ポリマーを合成し、その結果得られる、(A) カチオン性ポリマー及び (B) 両性ポリマーを含むポリマー混合物を含有する製紙用添加剤として、紙料に添加することもできる。

[0068] さらに、(A) カチオン性ポリマーと (B) 両性ポリマーをそれぞれ別々に溶解し、紙料に添加するに際し、処理対象となる紙パルプスラリーに対して、(A) カチオン性ポリマーと (B) 両性ポリマーとを別々に添加するこ

ともできる。この場合、(A) カチオン性ポリマーと (B) 両性ポリマーとは同時に添加してもよく、時間差をつけて添加してもよい。

[0069] 前述の第1実施形態に係る製紙用添加剤を紙料に添加する場合、又は (A) カチオン性ポリマーと (B) 両性ポリマーを別々に紙料に添加する場合、その紙料への添加量は特に限定されない。例えば、その製紙用添加剤の紙料への添加量は、有効成分の (A) カチオン性ポリマー及び (B) 両性ポリマーの合計量として、紙料の全固形分に対して、50～300ppmとすることが好ましく、100～250ppmとすることがより好ましい。

[0070] 本実施形態の紙の製造方法では、前述の第1実施形態に係る製紙用添加剤のほかに、製紙業界において従来から使用されているその他の添加剤を用いることができ、例えば紙力増強剤、サイズ剤、及び染料などを紙料に添加してもよい。また、パルプスラリー等の紙料への填料として、炭酸カルシウム、クレー、タルク、及びシリカなどを添加してもよい。

[0071] 以上詳述したように、本実施形態に係る製紙用添加剤は、紙料への添加量が比較的少なくても、従って、紙製品の地合低下やコストアップの問題を引き起こすことなく、濾水性を向上することができる。そのため、実施形態に係る製紙用添加剤は、濾水性向上剤として好適に用いられる。

また、本実施形態に係る製紙用添加剤を紙料に添加することで濾水性が向上することから、歩留の向上を図ることも可能となる。そのため、本実施形態に係る製紙用添加剤は、歩留・濾水性向上剤としても好適に用いられる。

この製紙用添加剤を用いる紙の製造方法によれば、古紙主体の原料を用いる場合であっても、高品質の紙を製造することが可能となる。

[0072] 本実施形態の製紙用添加剤が、優れた濾水性を示す理由は明らかではないが、次のように考えられる。

本実施形態に係る製紙用添加剤は、(A) カチオン性ポリマー100質量部に対して (B) 両性ポリマー0.01～2質量部の範囲で、(A) カチオン性ポリマー及び (B) 両性ポリマーが併用されている。これにより、沈殿を起こすようなカチオンとアニオンとの強い静電的吸着ではなく、緩やかな

架橋構造をとるものと考えられる。その結果、パルプ繊維や炭酸カルシウムなどの無機微粒子を捕捉する効果が向上するものと考えられ、優れた濾水性を示すものと考えられる。

[0073] 本実施形態の製紙用添加剤が奏する効果に対して、前述の背景技術で挙げられた特許文献6及び7に開示されたようなポリマーでは、そのポリマー中のカチオン基とアニオン基の反応が強固に起こるものと考えられる。そのため、ポリマーそのものの沈殿を生じて効率よくパルプ繊維と反応することができない可能性があり、汚れの原因となることや必要添加濃度が増えることなどが考えられる。

[0074] なお、本実施形態の製紙用添加剤における（A）カチオン性ポリマーは、凝集効果に優れることから、例えば、白水に含まれるパルプ繊維を再利用するために、製紙用添加剤を白水に添加してパルプ繊維を凝集させ、これを回収する用途にも用いることができる。この際には、白水の質量に対して1～2 ppm程度の製紙用添加剤を添加することによってパルプ繊維を凝集させることができる。

[0075] [第2実施形態]

<製紙用添加剤>

第2実施形態の製紙用添加剤は、（A）カチオン性ポリマーと、（C）カルボン酸類と、を含有する。（A）カチオン性ポリマー及び（C）カルボン酸類は、製紙用添加剤中、（C）カルボン酸類の比率が（A）カチオン性ポリマーを構成する単量体成分の総量に対して0.01～10モル%で含まれている。

ここで、本実施形態の製紙用添加剤では、（A）カチオン性ポリマーの固有粘度、又は（A）カチオン性ポリマーと（C）カルボン酸類とを含むポリマー混合物の固有粘度が、8 dl/g以上である。

[0076] 本実施形態では、（A）カチオン性ポリマーは、上記カチオン性ビニルモノマー、そのカチオン性ビニルモノマーと共重合可能なノニオン性ビニルモノマー、及び架橋性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られるこ

とがより好ましい。

[0077] 本実施形態では、(A) カチオン性ポリマーの第一態様として、固有粘度が 8 dl/g 以上である (A) カチオン性ポリマーを用いることができる。

また、本実施形態では、(A) カチオン性ポリマーの第二態様として、(C) カルボン酸類の溶液中で、(A) カチオン性ポリマーを構成する単量体成分を重合して得られた (A) カチオン性ポリマーを用いることができる。

(A) カチオン性ポリマーが (C) カルボン酸類の溶液中で得られたものである場合、(A) カチオン性ポリマーの固有粘度は特に限定されないが、(C) カルボン酸類と、その (C) カルボン酸類の溶液中で得られた (A) カチオン性ポリマーとを含むポリマー混合物の固有粘度は 8 dl/g 以上である。

[0078] 以下、本実施形態の製紙用添加剤に含まれる成分について具体的に説明する。

[0079] ((A) カチオン性ポリマー)

本実施形態の製紙用添加剤に用いられる第一態様の (A) カチオン性ポリマーは、第1実施形態の製紙用添加剤に用いることができる (A) カチオン性ポリマーと同様のものを用いることができる。

[0080] 本実施形態の製紙用添加剤に含まれる (A) カチオン性ポリマーは、上記一般式 (I) で表されるカチオン性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られるものである。この (A) カチオン性ポリマーは、分子中に、上記一般式 (I) で表されるカチオン性ビニルモノマーに由来する構造単位を有するともいえる。

[0081] 本実施形態で用いられる (A) カチオン性ポリマーは、上記カチオン性ビニルモノマー、そのカチオン性ビニルモノマーと共重合可能なノニオン性ビニルモノマー、及び架橋性ビニルモノマーを含む単量体成分を共重合して得られることが好ましい。

この場合、このカチオン性ポリマーは、分子中に、上記一般式 (I) で表されるカチオン性ビニルモノマーに由来する構造単位と、好ましくは、ノニ

オン性ビニルモノマーに由来する構造単位と、より好ましくは架橋性ビニルモノマーに由来する構造単位とを有する共重合体ともいえる。

[0082] カチオン性ポリマーの原料となる単量体成分に使用する架橋性ビニルモノマーの導入比率は、カチオン性ポリマーの原料となる単量体成分の総量に対して、 5.0×10^{-3} モル%以下が好ましく、 1.0×10^{-3} モル%以下がより好ましく、 $0.5 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-4}$ モル%の範囲がさらに好ましい。架橋性ビニルモノマーの導入比率が上記範囲であることにより、カチオン性ポリマーが不溶化し難く、また、固有粘度が 8 dl/g 以上のカチオン性ポリマーが得易くなる。

[0083] 本実施形態の製紙用添加剤に含まれる第一態様の（Ａ）カチオン性ポリマーは、固有粘度が 8 dl/g 以上である性質を有する。（Ａ）カチオン性ポリマーの固有粘度が 8 dl/g 以上であることにより、この（Ａ）カチオン性ポリマーは、分子量が高く、高い凝集力を有する。

（Ａ）カチオン性ポリマーの固有粘度の上限は特に限定されるものではないが、実際に製造可能なカチオン性ポリマーを考慮すると、 20 dl/g 程度以下となる。カチオン性ポリマーの固有粘度の範囲は、 $8 \sim 20 \text{ dl/g}$ が好ましく、 $9 \sim 20 \text{ dl/g}$ がより好ましく、 $10 \sim 20 \text{ dl/g}$ がさらに好ましい。

[0084] 本実施形態では、固有粘度が 8 dl/g 以上であるカチオン性ポリマーのほか、後述する（Ｃ）カルボン酸類の溶液中で、上記カチオン性ビニルモノマー等を含む単量体成分を重合して得られた、第二態様の（Ａ）カチオン性ポリマーを用いることもできる。

この場合、本実施形態の製紙用添加剤は、（Ｃ）カルボン酸類と、その（Ｃ）カルボン酸類の溶液中で、カチオン性ビニルモノマー等の単量体成分を重合して得られた（Ａ）カチオン性ポリマーと、を含むポリマー混合物を含有する。

[0085] （Ｃ）カルボン酸類の溶液中で得られた（Ａ）カチオン性ポリマーの固有粘度は特に限定されないが、（Ｃ）カルボン酸類と、その（Ｃ）カルボン酸

類の溶液中で得られた（Ａ）カチオン性ポリマーとを含むポリマー混合物の固有粘度は 8 dl/g 以上である。

（Ａ）と（Ｃ）とを含むポリマー混合物の固有粘度の上限は特に限定されないが、実際に製造可能なポリマー混合物を考慮すると、 20 dl/g 以下であることが好ましい。このポリマー混合物の固有粘度の範囲は、 $8 \sim 20 \text{ dl/g}$ が好ましく、 $9 \sim 20 \text{ dl/g}$ がより好ましく、 $10 \sim 20 \text{ dl/g}$ がさらに好ましい。

[0086] なお、（Ｃ）カルボン酸類の溶液中で（Ａ）カチオン性ポリマーを合成する際の（Ｃ）カルボン酸類の溶液を調製するための溶媒は特に限定されず、例えば、水を用いることができる。また、（Ｃ）カルボン酸類の溶液として、（Ｃ）カルボン酸類を希釈溶解した水溶液を用いることができる。この場合、（Ｃ）カルボン酸類の溶液中のそのカルボン酸類の濃度は、特に限定されないが、例えば、 $0.01 \sim 20$ 質量％の範囲で任意に設定することができる。

[0087] （Ｃ）カルボン酸類の溶液中で得られた（Ａ）カチオン性ポリマーを用いる場合、（Ｃ）カルボン酸類の比率は、カチオン性ポリマーを構成する単量体成分の総量に対して、 $0.01 \sim 10$ モル％とする。この割合で（Ａ）カチオン性ポリマーと（Ｃ）カルボン酸類とが併用されているため、（Ａ）カチオン性ポリマーと（Ｃ）カルボン酸類との併用による相乗効果が奏され、（Ａ）カチオン性ポリマーと（Ｃ）カルボン酸類との反応による析出物が生成し難くなり、その結果、有効成分の濃度を高めることが可能となる。この観点から、（Ｃ）カルボン酸類の比率は、（Ａ）カチオン性ポリマーを構成する単量体成分の総量に対して、 $0.02 \sim 8.0$ モル％の範囲がより好ましい。

[0088] （（Ｃ）カルボン酸類）

本実施形態の製紙用添加剤は、前述の（Ａ）カチオン性ポリマーと共に、（Ｃ）１分子中にカルボキシル基を２個以上有するカルボン酸類を含有する。

[0089] (C) 1分子中にカルボキシル基を2個以上有するカルボン酸類としては、例えば、1分子中にカルボキシル基を、2個有するジカルボン酸類、3個有するトリカルボン酸類、4個有するテトラカルボン酸類、及び5個以上有する多価カルボン酸類からなる群から選択される1種以上を用いることができる。これらの(C)カルボン酸類のうち、ジカルボン酸類、及びトリカルボン酸類からなる群から選択される1種以上が好ましい。

また、これらの(C)カルボン酸類としては、脂肪族カルボン酸類及び／又は芳香族カルボン酸類を用いることができる。

[0090] (C) 1分子中にカルボキシル基を2個以上有する「カルボン酸類」には、1分子中にカルボキシル基を2個以上有するカルボン酸及びその塩が含まれる。また、この「カルボン酸類」には、1分子中にカルボキシル基を2個以上有し、かつ、ヒドロキシル基を有するヒドロキシ酸及びその塩も含まれる。

[0091] 前述のカルボン酸の「塩」としては、典型元素の塩が用いられる。この典型元素の塩としては、例えば、Li、Na、K、及びRb等の周期表第1族元素の塩、Mg、Ca、及びBa等の周期表第2族元素の塩が挙げられる。これらの「塩」としては、ナトリウム塩、カリウム塩がより好ましい。

なお、上記カルボン酸の塩には、本発明の目的に反しない限りにおいて、遷移元素の塩が用いられてもよい。また、金属元素の原子価は特に限定されず、例えば、2価、3価、及び4価等が挙げられる。

[0092] 上記ジカルボン酸類の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、タルトロン酸、リンゴ酸、及び酒石酸等、並びにこれらの塩が挙げられる。

上記トリカルボン酸類の具体例としては、トリメリット酸、ヘミメリット酸、トリメシン酸、プロパントリカルボン酸、及びクエン酸等、並びにこれらの塩が挙げられる。

上記テトラカルボン酸類の具体例としては、ピロメリット酸、エチレンテ

トラカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、及びブタンテトラカルボン酸等、並びにこれらの塩が挙げられる。

上記多価カルボン酸類の具体例としては、ベンゼンペンタカルボン酸、及びベンゼンヘキサカルボン酸等、並びにこれらの塩が挙げられる。

上記のカルボン酸類の具体例は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0093] 本実施形態で用いられる(C)カルボン酸類の炭素数は、特に限定されないが、2～30が好ましく、2～15がより好ましく、4～10がさらに好ましい。

また、その(C)カルボン酸類の分子量(化学式量)は、1000以下が好ましく、90～1000がより好ましく、120～500がさらに好ましい。

[0094] 本実施形態で用いられる(C)カルボン酸類の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、及びピロメリット酸、並びにこれらの塩からなる群から選択される1種以上が好ましい。

さらに、この(C)カルボン酸類の具体例としては、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、テレフタル酸、及びトリメリット酸、並びにこれらの塩からなる群から選択される1種以上がより好ましい。

[0095] 上記の(C)1分子中にカルボキシル基を2個以上有するカルボン酸類は、市販されているものを用いることができる。

[0096] 本実施形態の製紙用添加剤は、前述の(C)カルボン酸類の比率が前述の(A)カチオン性ポリマーを構成する単量体成分の総量に対して0.01～10モル%の割合で、前述の(C)カルボン酸類及び(A)カチオン性ポリマーを含有する。

この割合で(A)カチオン性ポリマーと(C)カルボン酸類とが併用されているため、(A)カチオン性ポリマーと(C)カルボン酸類との併用による相乗効果が奏され、(A)カチオン性ポリマーと(C)カルボン酸類との

反応による析出物が生成し難くなり、その結果、有効成分の濃度を高めることが可能となる。この観点から、(C)カルボン酸類の比率は、(A)カチオン性ポリマーを構成する単量体成分の総量に対して、0.05～10モル%の範囲が好ましく、0.1～10モル%の範囲がより好ましく、0.5～8モル%の範囲がさらに好ましい。

[0097] 上記(A)カチオン性ポリマーと上記(C)カルボン酸類とを混合した後の本実施形態の製紙用添加剤の固有粘度の範囲は特に限定されないが、8～20 d l / g が好ましく、8～15 d l / g がより好ましい。

[0098] <製紙用添加剤の製造方法>

本実施形態の製紙用添加剤は、例えば、(A)カチオン性ポリマー及び(C)カルボン酸類をそれぞれ別々に調製する工程と、(A)カチオン性ポリマーを構成する単量体成分の総量に対して、(C)カルボン酸類0.01～10モル%の割合で、(A)カチオン性ポリマーと(C)カルボン酸類とを混合する工程と、を行うことで製造することができる。

[0099] (A)カチオン性ポリマーと(C)カルボン酸類との混合の形態は、(A)カチオン性ポリマー及び(C)カルボン酸類の製品形態によって任意に選択することができる。

(A)カチオン性ポリマーを水に溶解させた場合、(A)カチオン性ポリマーの形態が粉末、水溶液状、エマルション状等のいかなる形態であってもその水溶液と(C)カルボン酸類を混合することができる。

(A)カチオン性ポリマー製品に(C)カルボン酸類を混合する場合では、(A)カチオン性ポリマーの形態が水溶液状の場合、(C)カルボン酸類が粉末であっても液状であっても混合することが可能である。(A)カチオン性ポリマーが粉末状の場合、粉末状の(C)カルボン酸類との混合が可能となる。また、(A)カチオン性ポリマーと(C)カルボン酸類を混合した後に溶解液を調製してもよく、(A)カチオン性ポリマーと(C)カルボン酸類を各々別に溶解し、その後に各溶解液を混合して一液とし、処理対象の紙パルプスラリーに添加してもよい。この場合、(A)カチオン性ポリマー

と（Ｃ）カルボン酸類とを含む混合物は、固有粘度が 8 dl/g 以上であることが好ましく、 $8\text{ dl/g} \sim 20\text{ dl/g}$ であることが好ましい。

[0100] また、本実施形態の製紙用添加剤は、前述の第１実施形態の製紙用添加剤において説明した、第二態様の（Ａ）カチオン性ポリマーを用いて製造することができる。

[0101] また、本実施形態の製紙用添加剤は、前述の第二態様の（Ａ）カチオン性ポリマーを用いる製紙用添加剤を用いて製造することができる。

[0102] その製紙用添加剤の製造方法は、（Ｃ）カルボン酸類の溶液中で、（Ａ）カチオン性ポリマーを構成する単量体成分を重合して（Ａ）カチオン性ポリマーを合成し、（Ａ）を構成する単量体成分の総量に対して、（Ｃ）を $0.01 \sim 10$ モル％含み、かつ、固有粘度が 8 dl/g 以上であるポリマー混合物を得ることである。

例えば、カチオン性ポリマーを合成する際に用いられる重合開始剤の添加量を調整することで、得られる製紙用添加剤に所望の固有粘度をもたせることが可能である。

[0103] この製紙用添加剤の製造方法では、（Ｃ）カルボン酸類の溶液中で（Ａ）カチオン性ポリマーを合成することから、（Ａ）カチオン性ポリマーの合成に伴い、（Ａ）カチオン性ポリマーと（Ｃ）カルボン酸類との混合が行われ、高効率で製紙用添加剤を製造することができる。

さらには、この製紙用添加剤の製造方法を製紙工程の現場において採用することで、製紙用添加剤の製造と製紙とが一貫して行われ、紙の製造も効率的に行うことが可能となる。

[0104] ＜紙の製造方法＞

第２実施形態の紙の製造方法は、前述の（Ａ）カチオン性ポリマーと（Ｃ）カルボン酸類とを、（Ａ）カチオン性ポリマーを構成する単量体成分の総量に対して、（Ｃ）カルボン酸類 $0.01 \sim 10$ モル％の割合で紙料に添加することである。その後、脱水及び乾燥等の製紙業において従来から行われている工程を経て、紙の製造が行われる。

- [0105] (A) カチオン性ポリマー及び (C) カルボン酸類は、それぞれ別々に調製した (A) カチオン性ポリマー及び (C) カルボン酸類をブレンドし、製紙用添加剤として、紙料に添加することができる。
- [0106] また、(A) カチオン性ポリマー及び (C) カルボン酸類は、(C) カルボン酸類の溶液中で (A) カチオン性ポリマーを合成し、その結果得られる、(A) カチオン性ポリマー及び (C) カルボン酸類を含むポリマー混合物を含有する製紙用添加剤として、紙料に添加することもできる。
- [0107] さらに、(A) カチオン性ポリマーと (C) カルボン酸類をそれぞれ別々に溶解し、紙料に添加するに際し、処理対象となる紙パルプスラリーに対して、(A) カチオン性ポリマーと (C) カルボン酸類とを別々に添加することもできる。この場合、(A) カチオン性ポリマーと (C) カルボン酸類とは同時に添加してもよく、時間差をつけて添加してもよい。
- [0108] 前述の第2実施形態に係る製紙用添加剤を紙料に添加する場合、又は (A) カチオン性ポリマーと (C) カルボン酸類を別々に紙料に添加する場合、その紙料への添加量は特に限定されない。例えば、その製紙用添加剤の紙料への添加量は、有効成分の (A) カチオン性ポリマー及び (C) カルボン酸類の合計量として、紙料の全固形分に対して、50～300ppmとすることが好ましく、100～250ppmとすることがより好ましい。
- [0109] 本実施形態の紙の製造方法では、前述の第2実施形態に係る製紙用添加剤のほかに、製紙業界において従来から使用されているその他の添加剤を用いることができ、例えば紙力増強剤、サイズ剤、及び染料などの添加剤を紙料に添加してもよい。また、パルプスラリー等の紙料への填料として、炭酸カルシウム、クレー、タルク、及びシリカなどを添加してもよい。
- [0110] 以上詳述したように、本実施形態に係る製紙用添加剤は、紙料への添加量が比較的少なくても、従って、紙製品の地合低下やコストアップの問題を引き起こすことなく、濾水性を向上することができる。そのため、実施形態に係る製紙用添加剤は、濾水性向上剤として好適に用いられる。

また、実施形態に係る製紙用添加剤を紙料に添加することで濾水性が向上

することから、歩留の向上を図ることも可能となる。そのため、実施形態に係る製紙用添加剤は、歩留・濾水性向上剤としても好適に用いられる。

この製紙用添加剤を用いる紙の製造方法によれば、古紙主体の原料を用いる場合であっても、高品質の紙を製造することが可能となる。

[0111] 本実施形態の製紙用添加剤が、優れた濾水性を示す理由は明らかではないが、次のように考えられる。

本実施形態の製紙用添加剤は、(A) カチオン性ポリマーを構成する単量体成分の総量に対して、(C) カルボン酸類 0.01～10モル%の割合にて、(A) カチオン性ポリマーと(C) カルボン酸類とが併用されていることから、沈殿を起こすようなカチオンとアニオンとの強い静電的吸着ではなく、緩やかな架橋構造をとるものと考えられる。その結果、パルプ繊維や炭酸カルシウムなどの無機微粒子を捕捉する効果が向上するものと考えられ、優れた濾水性を示すものと考えられる。

[0112] 本実施形態の製紙用添加剤が奏する効果に対して、前述の背景技術で挙げられた特許文献6及び7に開示されたようなポリマーでは、そのポリマー中のカチオン基とアニオン基の反応が強固に起こるものと考えられる。そのため、ポリマーそのものの沈殿を生じて効率よくパルプ繊維と反応することができない可能性があり、汚れの原因となることや必要添加濃度が増えることなどが考えられる。

[0113] なお、本実施形態の製紙用添加剤における(A) カチオン性ポリマーは、凝集効果に優れることから、例えば、白水に含まれるパルプ繊維を再利用するために、製紙用添加剤を白水に添加してパルプ繊維を凝集させ、これを回収する用途にも用いることができる。この際には、白水の質量に対して1～2ppm程度の製紙用添加剤を添加することによってパルプ繊維を凝集させることができる。

実施例

[0114] 以下に、製造例、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0115] <第1実験例>

第1実験例において、アニオン性ビニルモノマー、カチオン性ビニルモノマー、及びノニオン性ビニルモノマーを所定量含む単量体成分を重合して得た両性ポリマーを用いた。この両性ポリマーとしては、単量体成分の組成が異なり、30℃の1規定NaCl水溶液中における固有粘度が異なる8種を用いた。

具体的には、各単量体成分を表1に記載の組成比にて用い、全モノマー濃度を3mol/lとして、熱開始ラジカル水溶液重合を行い、両性ポリマーを合成した。重合の際には、開始剤として、単量体の全量に対して0.003～0.03mol%の範囲で過硫酸カリウムを用い、重合温度45℃で12時間重合を行った。使用した両性ポリマーの組成と固有粘度を表1に示した。以下では、使用した両性ポリマーは、表1記載のサンプル番号(No.)を用いて示す。なお、表1に記載の単量体の略記は表1の欄外に示した。

[0116] [表1]

No.	組成比 (mol%)				固有粘度 (dl/g)
	NaA	DAA	DAM	AAM	
X1	40	25	—	35	6.2
X2	30	20	5	45	7.5
X3	15	10	2	73	5.6
X4	55	—	40	5	6.0
X5	8	—	5	87	7.2
X6	15	—	3	82	6.5
X7	30	5	30	35	7.0
X8	40	—	25	35	4.3

・NaA: アクリル酸ナトリウム

・DAA: アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド

・DAM: メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド

・AAM: アクリルアミド

[0117] <製造例1>

両性ポリマーX1の0.01質量%水溶液50mlに、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド（以下「DAA」と略す、分子量193.5）の80質量%水溶液10.9g、粉末アクリルアミド（以下「

AAm」と略す、分子量71)18.5g、及びN,N'-メチレンビスアクリルアミド（以下「MBA」と略す、分子量140）の0.009質量%水溶液2.5mlを混合し、最終的に純水にて全体を100mlにメスアップした。その水溶液を、冷却管、窒素導入管、温度計を備えた300mlセパラブルフラスコに入れ、窒素バブリング後、1.36質量%に調製した過硫酸カリウム（以下「KPS」と略す）水溶液を1ml添加し、40℃に加熱して重合を12時間行った。

得られた重合ゲルの一部をアセトンで沈殿させ、析出物を真空乾燥することにより求めた固形物濃度は27.1質量%で、重合率は99.6%であった。このポリマー混合物の固有粘度は10.9dl/gであった。このポリマー混合物のサンプル名を「DX1」とする。

なお、両性ポリマーの溶液中で合成したカチオン性ポリマーの原料単量体の組成比は、DAA/AAm/MBA=15/85/5×10⁻⁴（モル%）であった。また、このカチオン性ポリマーに対する両性ポリマーX1の比率は0.02質量%（カチオン性ポリマー100質量部に対し、X1は0.02質量部）であった。なお、カチオン性ポリマーの組成比において、MBAの比率は、DAA及びAAmに比べて微量のため、DAAとAAmの合計に対するモル%として記し、後記表2及び表3の記載も同様とした。

[0118] <製造例2>

製造例1における両性ポリマーを濃度0.01質量%のX1から濃度0.06質量%のX2とした以外は製造例1と同じ条件にて、両性ポリマー溶液中でカチオン性ポリマーの合成を行い、ポリマー混合物を得た。固形物濃度は27.2質量%、重合率は100%、固有粘度は11.1dl/gであった。このポリマー混合物のサンプル名を「DX2」とする。

なお、このカチオン性ポリマーに対する両性ポリマーX2の比率は0.11質量%（カチオン性ポリマー100質量部に対し、X2は0.11質量部）であった。

[0119] <製造例3>

製造例 1 における両性ポリマーを濃度 0.01 質量%の X 1 から濃度 1.0 質量%の X 3 とし、1.36 質量%の KPS 水溶液を 1 ml から 0.7 ml とした以外は製造例 1 と同じ条件にて、両性ポリマー溶液中でカチオン性ポリマーの合成を行い、ポリマー混合物を得た。固形物濃度は 27.1 質量%、重合率は 99.4%、固有粘度は、13.2 dl/g であった。このポリマー混合物のサンプル名を「DX3」とする。

なお、このカチオン性ポリマーに対する両性ポリマー X 3 の比率は 1.84 質量%（カチオン性ポリマー 100 質量部に対し、X 3 は 1.84 質量部）であった。

[0120] <製造例 4>

製造例 1 における両性ポリマーを濃度 0.01 質量%の X 1 から濃度 0.3 質量%の X 1 とし、また、MBA を用いなかった以外は製造例 1 と同じ条件にて、両性ポリマー溶液中でカチオン性ポリマーの合成を行い、ポリマー混合物を得た。固形物濃度は 27.1 質量%、重合率は 99.6%、固有粘度は、11.4 dl/g であった。このポリマー混合物のサンプル名を「DX4」とする。

なお、このカチオン性ポリマーに対する両性ポリマー X 1 の比率は 0.55 質量%（カチオン性ポリマー 100 質量部に対し、X 1 は 0.55 質量部）であった。

[0121] <製造例 5>

製造例 1 における両性ポリマーを用いず、1.36 質量%の KPS を 0.8 ml 添加した以外は製造例 1 と同じ条件で合成を行い、カチオン性ポリマーを得た。固形物濃度は 27.2 質量%、重合率は 100%、固有粘度は 12.4 dl/g であった。このカチオン性ポリマーのサンプル名を「D1」とする。

[0122] <製造例 6>

製造例 1 における両性ポリマーを用いなかった以外は、製造例 1 と同じ条件で合成を行い、カチオン性ポリマーを得た。固形物濃度は 27.2 質量%

、重合率は100%、固有粘度は11.8 dl/gであった。このカチオン性ポリマーのサンプル名を「D2」とする。

[0123] <製造例7>

製造例1における両性ポリマー及びMBAを用いなかった以外は、製造例1と同じ条件で合成を行い、カチオン性ポリマーを得た。固形物濃度は27.1質量%、重合率は99.6%、固有粘度は10.9 dl/gであった。このカチオン性ポリマーのサンプル名を「D3」とする。

[0124] <製造例8>

製造例1における両性ポリマーを濃度0.01質量%のX1から濃度0.3質量%のX1とし、1.36質量%のKPS水溶液を10mlとした以外は製造例1と同じ条件にて、両性ポリマー溶液中でカチオン性ポリマーの合成を行い、ポリマー混合物を得た。固形物濃度は27.0質量%、重合率は99.2%、固有粘度は6.5 dl/gであった。このポリマー混合物のサンプル名を「DX5」とする。

なお、このカチオン性ポリマーに対する両性ポリマーX1の比率は0.55質量%（カチオン性ポリマー100質量部に対し、X1は0.55質量部）であった。

[0125] <製造例9>

製造例1における両性ポリマーを濃度0.01質量%のX1から濃度0.01質量%のX4とした以外は製造例1と同じ条件にて、両性ポリマー溶液中でカチオン性ポリマーの合成を行い、ポリマー混合物を得た。固形物濃度は27.1質量%、重合率は99.6%、固有粘度は10.5 dl/gであった。このポリマー混合物のサンプル名を「DX6」とする。

なお、このカチオン性ポリマーに対する両性ポリマーX4の比率は0.02質量%（カチオン性ポリマー100質量部に対し、X4は0.02質量部）であった。

[0126] <製造例10>

製造例1における両性ポリマーを濃度0.01質量%のX1から濃度0.

0.6質量%のX5とした以外は製造例1と同じ条件にて、両性ポリマー溶液中でカチオン性ポリマーの合成を行い、ポリマー混合物を得た。固形物濃度は26.9質量%、重合率は98.8%、固有粘度は10.8 dl/gであった。このポリマー混合物のサンプル名を「DX7」とする。

なお、このカチオン性ポリマーに対する両性ポリマーX5の比率は0.11質量%（カチオン性ポリマー100質量部に対し、X5は0.11質量部）であった。

[0127] <製造例11>

製造例1における両性ポリマーを濃度0.01質量%のX1から濃度1.0質量%のX6とし、1.36質量%のKPS水溶液を0.6 mlとした以外は製造例1と同じ条件にて、両性ポリマー溶液中でカチオン性ポリマーの合成を行い、ポリマー混合物を得た。固形物濃度は27.1質量%、重合率は99.6%、固有粘度は10.5 dl/gであった。このポリマー混合物のサンプル名を「DX8」とする。

なお、このカチオン性ポリマーに対する両性ポリマーX6の比率は0.02質量%（カチオン性ポリマー100質量部に対し、X6は0.02質量部）であった。

[0128] <製造例12>

製造例1における両性ポリマーを濃度0.01質量%のX1から濃度0.03質量%のX7とした以外は製造例1と同じ条件にて、両性ポリマー溶液中でカチオン性ポリマーの合成を行い、ポリマー混合物を得た。固形物濃度は27.1質量%、重合率は99.6%、固有粘度は11.0 dl/gであった。このポリマー混合物のサンプル名を「DX9」とする。

なお、このカチオン性ポリマーに対する両性ポリマーX7の比率は0.02質量%（カチオン性ポリマー100質量部に対し、X7は0.06質量部）であった。

[0129] <製造例13>

製造例1における両性ポリマーを濃度0.01質量%のX1から濃度0.

6質量%のX8とし、1.36質量%のKPS水溶液を0.6mlとした以外は製造例1と同じ条件にて、両性ポリマー溶液中でカチオン性ポリマーの合成を行い、ポリマー混合物を得た。固形物濃度は27.0質量%、重合率は99.2%、固有粘度は10.5dl/gであった。このポリマー混合物のサンプル名を「DX10」とする。

なお、このカチオン性ポリマーに対する両性ポリマーX8の比率は1.1質量%（カチオン性ポリマー100質量部に対し、X8は1.1質量部）であった。

[0130] <製造例14>

製造例1における両性ポリマーを濃度0.01質量%のX1から濃度0.0025質量%のX1とした以外は製造例1と同じ条件にて、両性ポリマー溶液中でカチオン性ポリマーの合成を行い、ポリマー混合物を得た。固形物濃度は27.2質量%、重合率は100%、固有粘度は11.2dl/gであった。このポリマー混合物のサンプル名を「DX11」とする。

なお、このカチオン性ポリマーに対する両性ポリマーX1の比率は0.005質量%（カチオン性ポリマー100質量部に対し、X1は0.005質量部）であった。

[0131] <製造例15>

製造例1における両性ポリマーを濃度0.01質量%のX1から濃度1.36質量%のX2とし、MBAを用いなかった以外は製造例1と同じ条件で合成を行い、ポリマー混合物を得た。固形物濃度は26.9質量%、重合率は98.8%、固有粘度は、11.1dl/gであった。このポリマー混合物のサンプル名を「DX12」とする。

なお、このカチオン性ポリマーに対する両性ポリマーX2の比率は2.5質量%（カチオン性ポリマー100質量部に対し、X2は2.5質量部）であった。

[0132] 以上述べた各製造例のサンプル一覧を表2に示した。

[0133]

[表2]

製造例 No.	サンプル No.	カチオン性ポリマーの組成 (mol%)			開始剤		カチオン性ポリマー重合時に 存在する両性ポリマー		重合率 (%)	固有粘度 (dl/g)
		DAA	AAm	MBA	種類	1.36wt% 水溶液 (ml)	種類	濃度 (wt% 対カチオン性ポリマー)		
1	DX1	15	85	5×10^{-4}	KPS	1	X1	0.02	99.6	10.9
2	DX2	15	85	5×10^{-4}	KPS	1	X2	0.11	100	11.1
3	DX3	15	85	5×10^{-4}	KPS	0.7	X3	1.84	99.4	13.2
4	DX4	15	85	0	KPS	1	X1	0.55	99.6	11.4
5	D1	15	85	5×10^{-4}	KPS	0.8	—	—	100	12.4
6	D2	15	85	5×10^{-4}	KPS	1	—	—	100	11.8
7	D3	15	85	0	KPS	1	—	—	99.6	10.9
8	DX5	15	85	5×10^{-4}	KPS	10	X1	0.55	99.2	6.5
9	DX6	15	85	5×10^{-4}	KPS	1	X4	0.02	99.6	10.5
10	DX7	15	85	3×10^{-4}	KPS	1	X5	0.11	98.8	10.8
11	DX8	15	85	5×10^{-4}	KPS	0.6	X6	1.84	99.6	13.3
12	DX9	15	85	3×10^{-4}	KPS	1	X7	0.06	99.6	11.0
13	DX10	15	85	5×10^{-4}	KPS	0.6	X8	1.1	99.2	10.5
14	DX11	15	85	5×10^{-4}	KPS	1	X1	0.005	100	11.2
15	DX12	15	85	0	KPS	1	X2	2.5	98.8	11.1

[0134] 次に、後述する実施例及び比較例において以下の濾水試験を行った。なお

、各実施例及び比較例で使用した製紙用添加剤については後述する。

＜濾水試験＞

カナディアン・スタンダード・フリーネス（CSF）450 ml に叩解した新聞故紙を絶乾質量が0.6質量%になるように添加した後、これに軽質炭酸カルシウム（ブリリアント1500 白石工業株式会社製）を絶乾紙料に対して40質量%になるように加えたものを試料（パルプスラリー）とした。

パルプスラリー180 ml を容量300 ml のポリビーカーにとり、そこに後述する各実施例及び比較例で用いる「添加剤」の0.1質量%水溶液を添加し、タービン羽根を備えた攪拌機を用いて、250 rpm で20秒間攪拌を行った。次いで、ナイロン濾布を敷いたヌッチェロートに、内径50 mm の金属製の円筒を置き、その中へ凝集したパルプスラリーを注ぎ込み、メスシリンダーを用いて10秒後のろ液量を測定した。さらに、濾布上に残った湿紙をポリエステル濾布にとり、3.0 kg / cm² の圧力をかけて60秒圧搾し、プレス後の湿紙の含水率を測定した。

[0135] ＜実施例1～4＞

実施例1では、上記製造例1で得たポリマー混合物「DX1」を添加剤として用い、濾水試験を行った。

実施例2では、上記製造例2で得たポリマー混合物「DX2」を添加剤として用い、濾水試験を行った。

実施例3では、上記製造例3で得たポリマー混合物「DX3」を添加剤として用い、濾水試験を行った。

実施例4では、上記製造例4で得たポリマー混合物「DX4」を添加剤として用い、濾水試験を行った。

[0136] ＜実施例5～7＞

実施例5では、上記製造例5で得たカチオン性ポリマー「D1」の100質量部に対して、両性ポリマー「X1」を0.06質量部（「D1」に対して「X1」を0.06質量%）加えたものを添加剤として用い、濾水試験を

行った。

実施例 6 では、上記製造例 6 で得たカチオン性ポリマー「D 2」の 100 質量部に対して、両性ポリマー「X 2」を 0.55 質量部（「D 2」に対して「X 2」を 0.55 質量％）加えたものを添加剤として用い、濾水試験を行った。

実施例 7 では、上記製造例 7 で得たカチオン性ポリマー「D 3」の 100 質量部に対して、両性ポリマー X 3 を 1.10 質量部（「D 3」に対して「X 3」を 1.10 質量％）加えたものを添加剤として用い、濾水試験を行った。

[0137] <比較例 1>

比較例 1 では、上記製造例 5 で得たカチオン性ポリマー「D 1」を添加剤として用い、の濾水試験を行った。

[0138] <比較例 2～9>

比較例 2 では上記製造例 8 で得たポリマー混合物「D X 5」を用い、比較例 3 では上記製造例 9 で得たポリマー混合物「D X 6」を用い、比較例 4 では上記製造例 10 で得たポリマー混合物「D X 7」を用い、それぞれ濾水試験を行った。

比較例 5 では上記製造例 11 で得たポリマー混合物「D X 8」を用い、比較例 6 では上記製造例 12 で得たポリマー混合物「D X 9」を用い、比較例 7 では上記製造例 13 で得たポリマー混合物「D X 10」を用い、それぞれ濾水試験を行った。

また、比較例 8 では上記製造例 14 で得たポリマー混合物「D X 11」を用い、比較例 9 では上記製造例 15 で得たポリマー混合物「D X 12」を用い、それぞれ濾水試験を行った。

[0139] <比較例 10～13>

比較例 10 では、上記製造例 5 で得たカチオン性ポリマー「D 1」の 100 質量部に対して、両性ポリマー「X 4」を 0.11 質量部（「D 1」に対して「X 4」を 0.11 質量％）加えたものを添加剤として用い、濾水試験

を行った。

比較例 1 1 では、上記製造例 6 で得たカチオン性ポリマー「D 2」の 1 0 0 質量部に対して、両性ポリマー「X 5」を 1. 1 質量部（「D 2」に対して「X 5」を 1. 1 質量％）加えたものを添加剤として用い、濾水試験を行った。

比較例 1 2 では、上記製造例 7 で得たカチオン性ポリマー「D 3」の 1 0 0 質量部に対して、両性ポリマー「X 2」を 0. 0 0 5 質量部（「D 3」に対して「X 2」を 0. 0 0 5 質量％）加えたものを添加剤として用い、濾水試験を行った。

比較例 1 3 では、上記製造例 5 で得たカチオン性ポリマー「D 1」の 1 0 0 質量部に対して、両性ポリマー「X 3」を 2. 3 質量部（「D 1」に対して「X 3」を 2. 3 質量％）加えたものを添加剤として用い、濾水試験を行った。

[0140] 各実施例及び比較例の試験条件一覧を表 3 に示し、各試験結果を表 4 に示す。

[0141]

[表3]

	サンプル No.	カチオン性ポリマーの組成 (mol%)			開始剤		カチオン性ポリマー重合時に 存在する両性ポリマー		固有粘度 (dl/g)	評価試験時に 混合する両性ポリマー	
		DAA	AAm	MBA	種類	1.36wt% 水溶液 (ml)	種類	濃度 (wt% 対カチ オン性ポリマー)		種類	濃度 (wt% 対カチ オン性ポリマー)
実施例	1	DX1	15	85	5×10^{-4}	KPS	1	X1	0.02	10.9	—
	2	DX2	15	85	5×10^{-4}	KPS	1	X2	0.11	11.1	—
	3	DX3	15	85	5×10^{-4}	KPS	0.7	X3	1.84	13.2	—
	4	DX4	15	85	0	KPS	1	X1	0.55	11.4	—
	5	D1	15	85	5×10^{-4}	KPS	0.8	—	—	12.4	X1 0.06
	6	D2	15	85	5×10^{-4}	KPS	1	—	—	11.8	X2 0.55
	7	D3	15	85	0	KPS	1	—	—	10.9	X3 1.10
比較例	1	D1	15	85	5×10^{-4}	KPS	1	—	—	12.1	—
	2	DX5	15	85	5×10^{-4}	KPS	10	X1	0.55	6.5	—
	3	DX6	15	85	5×10^{-4}	KPS	1	X4	0.02	10.5	—
	4	DX7	15	85	3×10^{-4}	KPS	1	X5	0.11	10.8	—
	5	DX8	15	85	5×10^{-4}	KPS	0.6	X6	1.84	13.3	—
	6	DX9	15	85	3×10^{-4}	KPS	1	X7	0.06	11.0	—
	7	DX10	15	85	5×10^{-4}	KPS	0.6	X8	1.1	10.5	—
	8	DX11	15	85	5×10^{-4}	KPS	1	X1	0.005	11.2	—
	9	DX12	15	85	0	KPS	1	X2	2.5	11.1	—
	10	D1	15	85	5×10^{-4}	KPS	0.8	—	—	12.4	X4 0.11
	11	D2	15	85	5×10^{-4}	KPS	1	—	—	11.8	X5 1.1
	12	D3	15	85	0	KPS	1	—	—	10.9	X2 0.005
	13	D1	15	85	5×10^{-4}	KPS	0.8	—	—	12.4	X3 2.3

[表4]

		サンプル No.	10 秒後のろ液量 (ml)	プレス後の含水率 (%)
実施例	1	DX1	82	54.3
	2	DX2	81	54.1
	3	DX3	84	55.0
	4	DX4	80	54.6
	5	D1+X1	82	54.3
	6	D2+X2	83	54.8
	7	D3+X3	85	54.7
比較例	1	D1	61	57.2
	2	DX5	66	57.1
	3	DX6	65	57.1
	4	DX7	67	56.8
	5	DX8	65	56.9
	6	DX9	66	57.0
	7	DX10	63	56.8
	8	DX11	64	56.7
	9	DX12	61	57.3
	10	D1+X4	68	57.1
	11	D2+X5	67	56.8
	12	D3+X2	70	56.7
	13	D1+X3	71	56.9

[0143] 実施例 1 ～ 7 においては、比較例 1 ～ 13 よりも、10 秒後のろ液量が多く、プレス後の含水率が低いことが確認された。

[0144] 比較例 1 では、両性ポリマーを用いず、カチオン性ポリマー「D1」のみを添加剤として用いたため、実施例に比べて、ろ液量が少なく、含水率が高いという結果になったものと考えられる。

比較例 2 では、使用したポリマー混合物「DX5」の固有粘度が 6.5 dl/g と低かったために、実施例に比べて、ろ液量が少なく、含水率が高いという結果になったものと考えられる。

[0145] 比較例 3 及び 10 では、使用した両性ポリマー「X4」の原料単量体成分の一つであるアクリル酸ナトリウムの使用量が 55 モル%と多かったため、実施例に比べて、ろ液量が少なく、含水率が高いという結果になったものと考えられる。

比較例 4 及び 11 では、使用した両性ポリマー「X5」の原料単量体成分の一つであるアクリル酸ナトリウムの使用量が 8 モル%と少なかったため、実施例に比べて、ろ液量が少なく、含水率が高いという結果になったものと考えられる。

[0146] 比較例 5 では、カチオン性ポリマーの重合の際に用いた両性ポリマー「X6」の原料単量体成分であるカチオン性ビニルモノマーの使用量が 3 モル%と少なかったため、実施例に比べて、ろ液量が少なく、含水率が高いという結果になったものと考えられる。

比較例 6 では、カチオン性ポリマーの重合の際に用いた両性ポリマー「X7」の原料単量体成分において、カチオン性ビニルモノマーに対するアニオン性ビニルモノマーのモル比が 1 未満であったため、実施例に比べて、ろ液量が少なく、含水率が高いという結果になったものと考えられる。

比較例 7 では、カチオン性ポリマーの重合の際に用いた両性ポリマー「X8」の固有粘度が 4.3 dl/g と低かったために、実施例に比べて、ろ液量が少なく、含水率が高いという結果になったものと考えられる。

[0147] 比較例 8 及び 12 では、使用した添加剤における両性ポリマーの含有量が少なかったために、また、比較例 9 及び 13 では、使用した添加剤における両性ポリマーの含有量が多かったために、実施例に比べて、ろ液量が少なく、含水率が高いという結果になったものと考えられる。

[0148] 以上の結果より、実施例の製紙用添加剤は、特定のカチオン性ポリマーと特定の両性ポリマーとをそれぞれ特定割合で併用することにより、紙料に対し比較的少ない添加量で、従って、紙製品の地合低下やコストアップの問題を引き起こすことなく、濾水性を向上することができることが確認された。

[0149] <第 2 実験例>

第 2 実験例において、実施例、比較例に用いたカルボン酸類を、入手先及び分子量と共に表 5 に示した。

[0150]

[表5]

No.	物質名	入手先	分子量
C1	アジピン酸二カリウム	キシダ化学株式会社	222.34
C2	コハク酸二ナトリウム	東京化成工業株式会社	162.05
C3	テレフタル酸二ナトリウム	キシダ化学株式会社	210.13
C4	トリメリット酸	東京化成工業株式会社	210.14
C5	マレイン酸二ナトリウム	東京化成工業株式会社	160.04
C6	酢酸	キシダ化学株式会社	60.05

[0151] <製造例 16>

アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド（以下「DAA」と略す、分子量193.5）の80質量%水溶液10.9g、粉末アクリルアミド（以下「AAm」と略す、分子量71）18.1g、及びN,N'-メチレンビスアクリルアミド（以下「MBA」と略す、分子量140）の0.0084質量%水溶液2.5mlを混合し、アジピン酸二カリウム（カルボン酸類「C1」）を0.80g（0.0036モル）、最終的に純水にて全体を100mlにメスアップした。その水溶液を、冷却管、窒素導入管、温度計を備えた300mlセパラブルフラスコに入れ、窒素バブリング後、1.36質量%に調製した過硫酸カリウム（以下「KPS」と略す）水溶液を1ml添加し、40℃に加熱して重合を12時間行った。

得られた重合ゲルの一部をアセトンで沈殿させ、析出物を真空乾燥することにより求めた固形物濃度は26.7質量%で、重合率は99.6%であった。カルボン酸類「C1」の溶液中でカチオン性ポリマーを合成して得られた、カチオン性ポリマーとカルボン酸類C1との混合物の固有粘度は、10.9dl/gであった。この混合物のサンプル名を「CX1」とする。

製造例16において、合成したカチオン性ポリマーの組成比は、DAA/AAm/MBA=15/85/5×10⁻⁴（モル%）で、カルボン酸類「C1」の比率は、カチオン性ポリマーを構成する単量体成分の総量に対して、1.2モル%であった。なお、カチオン性ポリマーの組成比において、MBAの比率は、DAA及びAAmに比べて微量のため、DAAとAAmの合計

に対するモル％として記し、後記表 6 及び表 7 の記載も同様とした。

[0152] <製造例 17>

製造例 16 において、MBA の 0.0084 質量％水溶液を 1.5 ml、カルボン酸類をコハク酸二ナトリウム（カルボン酸類「C2」）とし、この「C2」の 0.97 質量％水溶液を 1 ml に変更した以外は、製造例 16 と同じ条件、操作で、カルボン酸類溶液中でカチオン性ポリマーの合成を行い、カルボン酸類「C2」とカチオン性ポリマーとの混合物を得た。精製後の固形物濃度は 26.8 質量％、重合率は 100％、固有粘度は、11.1 dl/g であった。この混合物のサンプル名を「CX2」とする。

なお、この混合物において、カルボン酸類「C2」の比率は、カチオン性ポリマーを構成する単量体成分の総量に対して、0.02 モル％であった。

[0153] <製造例 18>

製造例 16 における DAA の 80 質量％水溶液を 14.5 g、AAm を 17.0 g、カルボン酸類をテレフタル酸二ナトリウム（カルボン酸類「C3」）5.04 g（0.024 モル）、KPS 1.36 質量％水溶液を 0.7 ml に変更した以外は、製造例 16 と同じ条件、操作で、カルボン酸類溶液中でカチオン性ポリマーの合成を行い、カルボン酸類「C3」とカチオン性ポリマーとの混合物を得た。精製後の固形物濃度は 28.6 質量％、重合率は 99.8％、固有粘度は、13.2 dl/g であった。この混合物のサンプル名を「CX3」とする。

なお、この混合物において、カルボン酸類「C3」の比率は、カチオン性ポリマーを構成する単量体成分の総量に対して、8.0 モル％であった。

[0154] <製造例 19>

製造例 16 における MBA の 0.0084 質量％水溶液を 20 ml、カルボン酸類をトリメリット酸（カルボン酸類「C4」）0.35 g（0.002 モル）、KPS 1.36 質量％水溶液を 5 ml に変更した以外は、製造例 16 と同じ条件、操作で、カルボン酸類溶液中でカチオン性ポリマーの合成を行い、カルボン酸類「C4」とカチオン性ポリマーとの混合物を得た。

精製後の固形物濃度は26.8質量%、重合率は99.9%、固有粘度は、8.1 dl/gであった。この混合物のサンプル名を「CX4」とする。

なお、この混合物において、カルボン酸類「C4」の比率は、カチオン性ポリマーを構成する単量体成分の総量に対して、0.55モル%であった。

[0155] <製造例20>

製造例16におけるMBAの0.0084質量%水溶液を0.25 ml、カルボン酸類をマレイン酸二ナトリウム（カルボン酸類「C5」）1.92 g（0.012モル）、KPS 1.36質量%水溶液を0.8 mlに変更した以外は、製造例16と同じ条件、操作で、カルボン酸類溶液中でカチオン性ポリマーの合成を行い、カルボン酸類「C5」とカチオン性ポリマーとの混合物を得た。精製後の固形物濃度は26.81質量%、重合率は100%、固有粘度は、13.2 dl/gであった。この混合物のサンプル名を「CX5」とする。

なお、この混合物において、カルボン酸類「C5」の比率は、カチオン性ポリマーを構成する単量体成分の総量に対して、4.0モル%であった。

[0156] <製造例21>

製造例16におけるKPS 1.36質量%水溶液を8 mlに変更した以外は、製造例16と同じ条件、操作で、カルボン酸類溶液中でカチオン性ポリマーの合成を行い、カルボン酸類「C1」とカチオン性ポリマーとの混合物を得た。精製後の固形物濃度は26.79質量%、重合率は99.9%、固有粘度は7.5 dl/gであった。この混合物のサンプル名を「CX6」とする。

なお、この混合物において、カルボン酸類「C1」の比率は、カチオン性ポリマーを構成する単量体成分の総量に対して、1.2モル%であった。

[0157] <製造例22>

製造例16におけるカルボン酸類をコハク酸二ナトリウム（カルボン酸類「C2」）の0.243質量%水溶液1 ml（ 1.5×10^{-5} モル）に変更した以外は、製造例16と同じ条件、操作で、カルボン酸類溶液中でカチオ

ン性ポリマーの合成を行い、カルボン酸類「C 2」とカチオン性ポリマーとの混合物を得た。精製後の固形物濃度は26.78質量%、重合率は99.9%、固有粘度は11.1 dl/gであった。この混合物のサンプル名を「CX 7」とする。

なお、この混合物において、カルボン酸類「C 2」の比率は、カチオン性ポリマーを構成する単量体成分の総量に対して、0.005モル%であった。

[0158] <製造例 2 3>

製造例 1 6 における MBA の 0.0084 質量%水溶液を 1.5 ml、カルボン酸類をテレフタル酸二ナトリウム（カルボン酸類「C 3」）7.56 g（0.036モル）に変更した添加した以外は、製造例 1 6 と同じ条件、操作で、カルボン酸類溶液中でカチオン性ポリマーの合成を行い、カルボン酸類「C 3」とカチオン性ポリマーとの混合物を得た。精製後の固形物濃度は26.81質量%、重合率は100%、固有粘度は10.8 dl/gであった。この混合物のサンプル名を「CX 8」とする。

なお、この混合物において、カルボン酸類「C 3」の比率は、カチオン性ポリマーを構成する単量体成分の総量に対して、12モル%であった。

[0159] <製造例 2 4>

製造例 1 6 におけるカルボン酸類「C 1」を用いなかった以外は、製造例 1 6 と同じ条件、操作で、カチオン性ポリマーの合成を行った。精製後の固形物濃度は26.75質量%、重合率は99.8%、固有粘度は11.8 dl/gであった。このカチオン性ポリマーのサンプル名を「Cp 1」とする。

[0160] <製造例 2 5>

製造例 1 6 における DAA の 80 質量%水溶液を 14.5 g、AAm を 17.0 g、KPS 1.36 質量%水溶液を 4 ml、MBA の 0.0084 質量%水溶液を 0.5 ml に変更し、かつ、カルボン酸類を用いなかった以外は、製造例 1 6 と同じ条件、操作で、カチオン性ポリマーの合成を行った。

精製後の固形物濃度は26.8質量%、重合率は100%、固有粘度は8.2 dl/gであった。このカチオン性ポリマーのサンプル名を「C p 2」とする。

[0161] <製造例26>

製造例16におけるDAAの80質量%水溶液を14.5g、AAmを17.0g、KPS1.36質量%水溶液を10mlに変更し、かつ、カルボン酸類を用いなかった以外は、製造例16と同じ条件、操作で、カチオン性ポリマーの合成を行った。精製後の固形物濃度は26.72質量%、重合率は99.7%、固有粘度は7.0 dl/gであった。このカチオン性ポリマーのサンプル名を「C p 3」とする。

[0162] 以上述べた各製造例のサンプル一覧を表6に示した。

[0163]

[表6]

製造例 No.	サンプル No.	カチオン性ポリマーの組成 (mol%)			開始剤		カチオン性ポリマー重合時に 存在するカルボン酸類		重合率 (%)	固有粘度 (dl/g)
		DAA	AAm	MBA	種類	1.36wt% 水溶液 (ml)	種類	濃度 (mol% 対カチ オン性ポリマー)		
16	CX1	15	85	5×10^{-4}	KPS	1.00	C1	1.20	99.6	10.9
17	CX2	15	85	3×10^{-4}	KPS	1.00	C2	0.02	100	11.1
18	CX3	15	85	5×10^{-4}	KPS	0.70	C3	8.00	99.8	13.2
19	CX4	15	85	4×10^{-3}	KPS	5.00	C4	0.55	99.9	8.1
20	CX5	15	85	0.5×10^{-4}	KPS	0.80	C5	4.00	100	13.2
21	CX6	15	85	5×10^{-4}	KPS	8.00	C1	1.20	99.9	7.5
22	CX7	15	85	5×10^{-4}	KPS	1.00	C2	0.005	99.9	11.1
23	CX8	15	85	3×10^{-4}	KPS	1.00	C3	12.00	100	10.8
24	Cp1	15	85	5×10^{-4}	KPS	1.00	—	—	99.8	11.8
25	Cp2	20	80	1×10^{-4}	KPS	4.00	—	—	100	8.2
26	Cp3	20	80	5×10^{-4}	KPS	10.00	—	—	99.7	7.0

[0164] 次に、後述する実施例及び比較例において以下の濾水試験を行った。なお

、各実施例及び比較例で使用した製紙用添加剤については後述する。

＜濾水試験＞

カナディアン・スタンダード・フリーネス（CSF）450 ml に叩解した新聞故紙を絶乾質量が0.6質量%になるように添加した後、これに軽質炭酸カルシウム（ブリリアント1500 白石工業株式会社製）を絶乾紙料に対して40質量%になるように加えたものを試料（パルプスラリー）とした。

パルプスラリー180 ml を容量300 ml のポリビーカーにとり、そこに後述する各実施例及び比較例で用いる「添加剤」の0.1質量%水溶液を添加し、タービン羽根を備えた攪拌機を用いて、250 rpm で20秒間攪拌を行った。次いで、ナイロン濾布を敷いたヌッチェロートに、内径50 mm の金属製の円筒を置き、その中へ凝集したパルプスラリーを注ぎ込み、メスシリンダーを用いて10秒後のろ液量を測定した。さらに、濾布上に残った湿紙をポリエステル濾布にとり、3.0 kg/cm²の圧力をかけて60秒圧搾し、プレス後の湿紙の含水率を測定した。

[0165] ＜実施例8～12＞

実施例8では、上記製造例16で得た混合物「CX1」を添加剤として用い、濾水試験を行った。

実施例9は、上記製造例17で得た混合物「CX2」を添加剤として用い、濾水試験を行った。

実施例10では、上記製造例18で得た混合物「CX3」を添加剤として用い、濾水試験を行った。

実施例11では、上記製造例19で得た混合物「CX4」を添加剤として用い、濾水試験を行った。

実施例12では、上記製造例20で得た混合物「CX5」を添加剤として用い、濾水試験を行った。

[0166] ＜実施例13～15＞

実施例13では、上記製造例24で得たカチオン性ポリマー「Cp1」と

、アジピン酸二カリウム（カルボン酸類「C 1」）とを添加剤として用い、濾水試験を行った。この際、カルボン酸類「C 1」の比率が、カチオン性ポリマー「C p 1」を構成する単量体成分の総量に対して、0.55モル%となるように添加した。

実施例14では、上記製造例25で得たカチオン性ポリマー「C p 2」と、コハク酸二ナトリウム（カルボン酸類「C 2」）とを添加剤として用い、濾水試験を行った。この際、カルボン酸類「C 2」の比率が、カチオン性ポリマー「C p 2」を構成する単量体成分の総量に対して、1.1モル%となるように添加した。

実施例15では、上記製造例24で得たカチオン性ポリマー「C p 1」と、マレイン酸二ナトリウム（カルボン酸類「C 5」）とを添加剤として用い、濾水試験を行った。この際、カルボン酸類「C 5」の比率が、カチオン性ポリマー「C p 1」を構成する単量体成分の総量に対して、6.5モル%となるように添加した。

[0167] <比較例14>

比較例14では、上記製造例24で得たカチオン性ポリマー「C p 1」を添加剤として用い、濾水試験を行った。

[0168] <比較例15～17>

比較例15では上記製造例21で得た混合物「C X 6」を添加剤として用い、比較例16では上記製造例22で得た混合物「C X 7」を添加剤として用い、比較例17では上記製造例23で得た混合物「C X 8」を添加剤として用い、それぞれ濾水試験を行った。

[0169] <比較例18～21>

比較例18では、上記製造例24で得たカチオン性ポリマー「C p 1」と、酢酸（「C 6」と記す）とを添加剤として用い、濾水試験を行った。この際、酢酸「C 6」の比率が、カチオン性ポリマー「C p 1」を構成する単量体成分の総量に対して、2.0モル%となるように添加した。

比較例19では、上記製造例24で得たカチオン性ポリマー「C p 1」と

、アジピン酸二カリウム（カルボン酸類「C 1」）とを添加剤として用い、濾水試験を行った。この際、カルボン酸類「C 1」の比率が、カチオン性ポリマー「C p 1」を構成する単量体成分の総量に対して、0.005モル%となるように添加した。

比較例20では、上記製造例25で得たカチオン性ポリマー「C p 2」と、コハク酸二ナトリウム（カルボン酸類「C 2」）とを添加剤として用い、濾水試験を行った。この際、カルボン酸類「C 2」の比率が、カチオン性ポリマー「C p 2」を構成する単量体成分の総量に対して、12.0モル%となるように添加した。

比較例21では、上記製造例26で得たカチオン性ポリマー「C p 3」と、テレフタル酸二ナトリウム（カルボン酸類「C 3」）とを添加剤として用い、濾水試験を行った。この際、カルボン酸類「C 3」の比率が、カチオン性ポリマー「C p 3」を構成する単量体成分の総量に対して、3.5モル%となるように添加した。

[0170] 各実施例及び比較例の試験条件一覧を表7に、各試験結果を表8に示した。

[0171]

[表7]

	サンプル No.	カチオン性ポリマーの組成 (mol%)			開始剤		カチオン性ポリマー重合時に 存在するカルボン酸類		固有粘度 (dl/g)	評価試験時に 混合するカルボン酸類	
		DAA	AAM	MBA	種類	1.36wt% 水溶液 (ml)	種類	濃度 (mol% 対カチ オン性ポリマー)		種類	濃度 (mol% 対カチ オン性ポリマー)
実施例	8	CX1	15	85	5×10^{-4}	KPS	1.00	C1	1.20	—	—
	9	CX2	15	85	3×10^{-4}	KPS	1.00	C2	0.02	—	—
	10	CX3	20	80	5×10^{-4}	KPS	0.70	C3	8.00	—	—
	11	CX4	15	85	4×10^{-3}	KPS	5.00	C4	0.55	—	—
	12	CX5	15	85	0.5×10^{-4}	KPS	0.80	C5	4.00	—	—
比較例	13	Cp1	15	85	5×10^{-4}	KPS	1.00	—	—	C1	0.55
	14	Cp2	20	80	1×10^{-3}	KPS	4.00	—	—	C2	1.10
	15	Cp1	15	85	5×10^{-4}	KPS	1.00	—	—	C5	6.5
	14	Cp1	15	85	5×10^{-4}	KPS	1.00	—	—	—	—
	15	CX6	15	85	5×10^{-4}	KPS	8.00	C1	1.20	—	—
	16	CX7	15	85	5×10^{-4}	KPS	1.00	C2	0.005	—	—
	17	CX8	15	85	3×10^{-4}	KPS	1.00	C3	12.00	—	—
	18	Cp1	15	85	5×10^{-4}	KPS	1.00	—	—	C6	2.0
	19	Cp1	15	85	5×10^{-4}	KPS	1.00	—	—	C1	0.005
	20	Cp2	20	80	1×10^{-4}	KPS	4.00	—	—	C2	12.0
	21	Cp3	20	80	5×10^{-4}	KPS	10.00	—	—	C3	3.5

[0172]

[表8]

		サンプル No.	ブレンド [*] カルボン酸類	10 秒後のろ液量 (ml)	プレス後の含水率 (%)
実施例	8	CX1	—	83	55.4
	9	CX2	—	84	54.8
	10	CX3	—	86	55.7
	11	CX4	—	83	54.3
	12	CX5	—	84	54.1
	13	Cp1	C1	84	55.2
	14	Cp2	C2	87	55.3
	15	Cp1	C3	83	54.9
比較例	14	Cp1	—	59	61.2
	15	CX6	—	67	57.1
	16	CX7	—	66	57.0
	17	CX8	—	60	57.5
	18	Cp1	C6	54	62.1
	19	Cp1	C1	70	57.0
	20	Cp2	C2	65	56.8
	21	Cp3	C3	68	57.3

[0173] 実施例 8～15 においては、比較例 14～21 よりも、10 秒後のろ液量が多く、プレス後の含水率が低いことが確認された。

[0174] 比較例 14 では、1 分子中にカルボキシル基を 2 個以上有するカルボン酸類を用いず、カチオン性ポリマー「Cp1」のみを添加剤として用いたため、実施例に比べて、ろ液量が少なく、含水率が高いという結果になったものと考えられる。

比較例 15 では、添加剤として使用した混合物「CX6」の固有粘度が 8 dl/g 未満であったために、実施例に比べて、ろ液量が少なく、含水率が高いという結果になったものと考えられる。

[0175] 比較例 16 及び 19 では、それぞれ使用したカルボン酸類「C2」及び「C1」の使用量が少なかったため、また、比較例 17 及び 20 では、それぞれ使用したカルボン酸類「C3」及び「C2」の使用量が多かったため、実施例に比べて、ろ液量が少なく、含水率が高いという結果になったものと考えられる。

[0176] 比較例 18 では、1 分子中にカルボキシル基を 2 個以上有するカルボン酸類ではなく、モノカルボン酸である酢酸を用いたため、実施例に比べて、ろ液量が少なく、含水率が高いという結果になったものと考えられる。

比較例 21 では、カルボン酸類「C3」と併用したカチオン性ポリマー「Cp3」の固有粘度が 8 dl / g 未満であったために、実施例に比べて、ろ液量が少なく、含水率が高いという結果になったものと考えられる。

[0177] 以上の結果より、実施例の製紙用添加剤は、特定のカチオン性ポリマーと、1 分子中にカルボキシル基を 2 個以上有するカルボン酸類とをそれぞれ特定割合で併用することにより、紙料に対し比較的少ない添加量で、従って、紙製品の地合低下やコストアップの問題を引き起こすことなく、濾水性を向上することができることが確認された。

請求の範囲

[請求項1]

(A) : 下記一般式 (I) で表されるカチオン性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られるカチオン性ポリマーと、

(B) : (メタ) アクリル酸及び／又は (メタ) アクリル酸ナトリウムのアニオン性ビニルモノマー 10～50 モル%、並びに前記カチオン性ビニルモノマー 5～45 モル%を含み、前記カチオン性ビニルモノマーに対する前記アニオン性ビニルモノマーのモル比が 1 以上である単量体成分を重合して得られる、30℃の 1 規定 NaCl 水溶液中における固有粘度が 5 dl / g 以上である両性ポリマー、又は

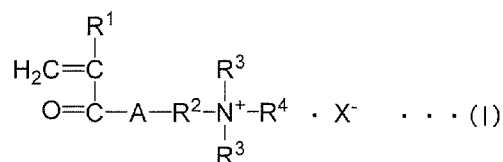
(C) : 1 分子中にカルボキシル基を 2 個以上有するカルボン酸類と、を含有し、

前記 (B) を含む場合、前記 (A) 100 質量部に対して、前記 (B) を 0.01～2 質量部含み、

前記 (C) を含む場合、前記 (A) を構成する単量体成分の総量に対して、前記 (C) を 0.01～10 モル%含み、

前記 (A)、前記 (A) 及び前記 (B) を含むポリマー混合物、又は前記 (A) 及び前記 (C) を含むポリマー混合物の 30℃の 1 規定 NaCl 水溶液中における固有粘度が 8 dl / g 以上である、製紙用添加剤。

[化1]



(式中、 R^1 は H 又は CH_3 であり、A は O 又は NH であり、 R^2 はヒドロキシル基を置換基として有していてもよい炭素数 2～4 のアルキル基であり、 R^3 は H、又は炭素数 1～3 のアルキル基であり、 R^4 は H、ヒドロキシル基を置換基として有していてもよい炭素数 1～3 のアルキル基、又はベンジル基であり、 X^- はハロゲンイオン、ス

ルホン酸イオン、メチル硫酸イオン、又は水酸化物イオンである。)

[請求項2] 前記(A) 100質量部と、前記(B) 0.01~2質量部と、を含有し、

前記(A)は、前記カチオン性ビニルモノマー、及び該カチオン性ビニルモノマーと共重合可能なノニオン性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られ、

前記(B)は、前記アニオン性ビニルモノマー、前記カチオン性ビニルモノマー、及びノニオン性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られる、請求項1記載の製紙用添加剤。

[請求項3] 前記(A)の30℃の1規定NaCl水溶液中における固有粘度が8dl/g以上である、請求項2記載の製紙用添加剤。

[請求項4] 前記(B)と、

前記(B)の溶液中で、前記カチオン性ビニルモノマー、及び前記ノニオン性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られた前記(A)と、を含むポリマー混合物を含有し、

該ポリマー混合物の30℃の1規定NaCl水溶液中における固有粘度が8dl/g以上である、請求項2記載の製紙用添加剤。

[請求項5] 前記(A)と、前記(C)と、を含有し、

前記(C)の比率が、前記(A)を構成する単量体成分の総量に対して、0.01~10モル%であり、

前記(A)は、前記カチオン性ビニルモノマー、該カチオン性ビニルモノマーと共重合可能なノニオン性ビニルモノマー、及び架橋性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られる、請求項1記載の製紙用添加剤。

[請求項6] 前記(A)の30℃の1規定NaCl水溶液中における固有粘度が8dl/g以上である、請求項5記載の製紙用添加剤。

[請求項7] 前記(C)と、

前記(C)の溶液中で、前記カチオン性ビニルモノマー、前記ノニ

オン性ビニルモノマー、及び前記架橋性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して得られた前記（Ａ）と、を含むポリマー混合物を含有し、

該ポリマー混合物の３０℃の１規定ＮａＣｌ水溶液中における固有粘度が８ｄｌ／ｇ以上である、請求項５記載の製紙用添加剤。

[請求項８] 前記（Ｃ）は、ジカルボン酸類及びトリカルボン酸類からなる群から選択される１種以上である、請求項５～７の何れか１項記載の製紙用添加剤。

[請求項９] （Ｂ）：（メタ）アクリル酸及び／又は（メタ）アクリル酸ナトリウムのアニオン性ビニルモノマー１０～５０モル％、下記一般式（１）で表されるカチオン性ビニルモノマー５～４５モル％、並びにノニオン性ビニルモノマーを含み、前記カチオン性ビニルモノマーに対する前記アニオン性ビニルモノマーのモル比が１以上である単量体成分を重合して得られる、３０℃の１規定ＮａＣｌ水溶液中における固有粘度が５ｄｌ／ｇ以上である両性ポリマー、又は

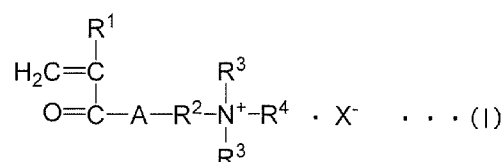
（Ｃ）：１分子中にカルボキシル基を２個以上有するカルボン酸類、を用い、

前記（Ｂ）の溶液中又は前記（Ｃ）の溶液中で、

（Ａ）：前記カチオン性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合してカチオン性ポリマーを合成し、

前記（Ａ）１００質量部と前記（Ｂ）０．０１～２質量部とを含むか、又は前記（Ａ）と、該（Ａ）を構成する単量体成分の総量に対して０．０１～１０モル％の比率で含まれる前記（Ｃ）とを含み、かつ、３０℃の１規定ＮａＣｌ水溶液中における固有粘度が８ｄｌ／ｇ以上であるポリマー混合物を得る、製紙用添加剤の製造方法。

[化２]



(式中、 R^1 はH又は CH_3 であり、AはO又はNHであり、 R^2 はヒドロキシル基を置換基として有していてもよい炭素数2～4のアルキル基であり、 R^3 はH、又は炭素数1～3のアルキル基であり、 R^4 はH、ヒドロキシル基を置換基として有していてもよい炭素数1～3のアルキル基、又はベンジル基であり、 X^- はハロゲンイオン、スルホン酸イオン、メチル硫酸イオン、又は水酸化物イオンである。)

[請求項10] 前記(B)の溶液中で、前記カチオン性ビニルモノマー、及び該カチオン性ビニルモノマーと共重合可能なノニオン性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して前記(A)を合成し、

前記(A) 100質量部と、前記(B) 0.01～2質量部とを含み、かつ、30℃の1規定NaCl水溶液中における固有粘度が8 dl/g以上であるポリマー混合物を得る、請求項9記載の製紙用添加剤の製造方法。

[請求項11] 前記(C)の溶液中で、前記カチオン性ビニルモノマー、該カチオン性ビニルモノマーと共重合可能なノニオン性ビニルモノマー、及び架橋性ビニルモノマーを含む単量体成分を重合して前記(A)を合成し、

前記(A)を構成する単量体成分の総量に対して、前記(C)を0.01～10モル%含み、かつ、30℃の1規定NaCl水溶液中における固有粘度が8 dl/g以上であるポリマー混合物を得る、請求項9記載の製紙用添加剤の製造方法。

[請求項12] 請求項1～8の何れか1項に記載の製紙用添加剤を紙料に添加する紙の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D21H17/44(2006.01)i, D21H21/10(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)

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

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y A	JP 2008-25054 A (Hymo Corp.), 07 February 2008 (07.02.2008), claims; paragraphs [0001], [0013] to [0021], [0031] to [0034]; examples (Family: none)	1-3, 9, 12 4-8, 10-11
Y A	WO 2006/070853 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 06 July 2006 (06.07.2006), claims; paragraphs [0001], [0011] to [0013], [0019] to [0022], [0060], [0062]; examples & JP 4940952 B & US 2008/0004405 A1 & EP 1835074 A1 & KR 10-2007-0089832 A & CN 101094954 A	1-3, 9, 12 4-8, 10-11

☒ 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
02 September, 2014 (02.09.14)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2014 (16.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065381

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-16086 A (Hymo Corp.), 25 January 2007 (25.01.2007), claims; paragraphs [0023] to [0024], [0031]; example 3 (Family: none)	1-3, 5-9, 11-12
Y	JP 2004-300634 A (Somar Corp.), 28 October 2004 (28.10.2004), claim 1; paragraphs [0010], [0012]; examples (Family: none)	1-3, 5-9, 11-12
Y	JP 2008-31584 A (Hymo Corp.), 14 February 2008 (14.02.2008), claims; paragraphs [0013], [0019] (Family: none)	1-3, 5-9, 11-12
Y A	JP 62-45798 A (Dic-Hercules Chemicals, Inc.), 27 February 1987 (27.02.1987), claims; page 1, right column, lines 6 to 11; examples & US 4717758 A	1, 5-9, 11-12 2-4, 10
Y A	JP 2005-194651 A (Kurita Water Industries Ltd.), 21 July 2005 (21.07.2005), claims; paragraphs [0001], [0007] to [0012], [0014]; example 1 (Family: none)	1, 5-9, 11-12 2-4, 10
Y	JP 2011-12354 A (Hymo Corp.), 20 January 2011 (20.01.2011), claims; paragraphs [0003], [0026] (Family: none)	5-8, 11
Y	JP 2007-326952 A (Kurita Water Industries Ltd.), 20 December 2007 (20.12.2007), claims; paragraphs [0001], [0012] to [0015], [0021], [0025], [0049] (Family: none)	5-8, 11
A	JP 6-212597 A (Nitto Boseki Co., Ltd.), 02 August 1994 (02.08.1994), claims; paragraph [0017]; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2003-193395 A (Hymo Corp.), 09 July 2003 (09.07.2003), claims; examples (Family: none)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065381

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 62-104998 A (Dic-Hercules Chemicals, Inc.), 15 May 1987 (15.05.1987), claims; examples (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D21H17/44(2006.01)i, D21H21/10(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（I P C））

Int.Cl. 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

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
Y A	JP 2008-25054 A（ハイモ株式会社）2008.02.07, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0013]-[0021], [0031]-[0034], 実施例（ファミリーなし）	1-3, 9, 12 4-8, 10-11
Y A	WO 2006/070853 A1（東亜合成株式会社）2006.07.06, 請求の範囲, 段落[0001], [0011]-[0013], [0019]-[0022], [0060], [0062], 実施例 & JP 4940952 B & US 2008/0004405 A1 & EP 1835074 A1 & KR 10-2007-0089832 A & CN 101094954 A	1-3, 9, 12 4-8, 10-11

☒ 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

0 2 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

中尾 奈穂子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

4 S

3 9 3 8

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
Y	JP 2007-16086 A (ハイモ株式会社) 2007. 01. 25, 特許請求の範囲, 段落[0023]-[0024], [0031], 実施例 3 (ファミリーなし)	1-3, 5-9, 11-12
Y	JP 2004-300634 A (ソマール株式会社) 2004. 10. 28, 請求項 1, 段落[0010], [0012], 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5-9, 11-12
Y	JP 2008-31584 A (ハイモ株式会社) 2008. 02. 14, 特許請求の範囲, 段落[0013], [0019] (ファミリーなし)	1-3, 5-9, 11-12
Y A	JP 62-45798 A (デイック・ハーキュレス株式会社) 1987. 02. 27, 特許請求の範囲, 第 1 頁右欄第 6-11 行, 実施例 & US 4717758 A	1, 5-9, 11-12 2-4, 10
Y A	JP 2005-194651 A (栗田工業株式会社) 2005. 07. 21, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0007]-[0012], [0014], 実施例 1 (ファミリーなし)	1, 5-9, 11-12 2-4, 10
Y	JP 2011-12354 A (ハイモ株式会社) 2011. 01. 20, 特許請求の範囲, 段落[0003], [0026] (ファミリーなし)	5-8, 11
Y	JP 2007-326952 A (栗田工業株式会社) 2007. 12. 20, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0012]-[0015], [0021], [0025], [0049] (ファミリーなし)	5-8, 11
A	JP 6-212597 A (日東紡績株式会社) 1994. 08. 02, 特許請求の範囲, 段落[0017], 実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2003-193395 A (ハイモ株式会社) 2003. 07. 09, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 62-104998 A (デイック・ハーキュレス株式会社) 1987. 05. 15, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-12