(19)日本国特許庁(JP)　(12)特 許 公 報(B2)　(11)特許番号 特許第4238945号 (P4238945)

(45)発行日 平成21年3月18日(2009.3.18)　(24)登録日 平成21年1月9日(2009.1.9)

(51)Int.Cl.		F I	
D21H 17/34	(2006.01)	D21H 17/34	B
D21H 17/37	(2006.01)	D21H 17/37	
C08F 8/48	(2006.01)	C08F 8/48	
C08F 220/56	(2006.01)	C08F 220/56	

請求項の数 7　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願平11-18033
(22)出願日　平成11年1月27日(1999.1.27)
(65)公開番号　特開2000-220092(P2000-220092A)
(43)公開日　平成12年8月8日(2000.8.8)
審査請求日　平成18年1月10日(2006.1.10)

(73)特許権者　000168414
荒川化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区平野町１丁目３番７号
(72)発明者　井上　哲也
大阪市城東区今福南３丁目４番３３号荒川化学工業株式会社研究所内
(72)発明者　梶原　洋一
大阪市城東区今福南３丁目４番３３号荒川化学工業株式会社研究所内
(72)発明者　島本　勝浩
大阪市城東区今福南３丁目４番３３号荒川化学工業株式会社研究所内

審査官　山崎　利直

最終頁に続く

(54)【発明の名称】製紙用添加剤および紙の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）重量平均分子量３０万～４００万のアニオン性または両性のポリアクリルアミド、および（Ｂ）１ｍｏｌ／ｌの食塩水中０．１ｇ／ｄｌの溶液として、２５℃で測定した還元粘度の値が０．１～１０ｄｌ／ｇであるアミジン環構造を繰り返し単位として有するカチオン性高分子を含有し、（Ａ）／（Ｂ）の使用量が、固形分重量比で、９９．５／０．５～５０／５０である水性混合物からなる製紙用添加剤。

【請求項２】

（Ａ）アニオン性または両性のポリアクリルアミドが、一般式（１）：CH_2＝Ｃ（R^1）－ＣＯＮR^2（R^3）（R^1は水素原子またはメチル基、R^2　は水素原子または炭素数１～４の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、R^3は炭素数１～４の直鎖または分岐鎖のアルキル基）で表されるＮ－置換（メタ）アクリルアミド類および／または多官能性モノマーを構成モノマーとして含んでなる請求項１記載の製紙用添加剤。

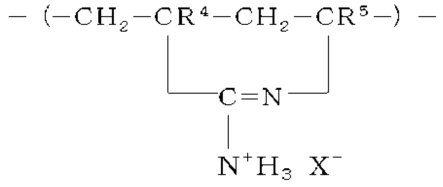
【請求項３】

（Ａ）アニオン性または両性のポリアクリルアミドが、アニオン成分として、（メタ）アリルスルホン酸またはその塩を含んでなる請求項１または２記載の製紙用添加剤。

【請求項４】

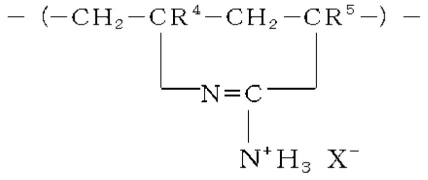
（Ａ）アニオン性または両性のポリアクリルアミドが、アニオン成分として、α，β－不飽和一塩基酸、α，β－不飽和二塩基酸およびこれらの塩のいずれか少なくとも１種を含有してなる請求項１、２または３記載の製紙用添加剤。

【請求項５】
（Ｂ）カチオン性高分子のアミジン環構造の繰り返し単位が、一般式（２）：



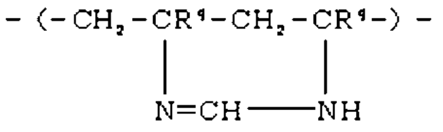
(2)

【化１】
、一般式（３）：
【化２】



(3)

一般式（４）：
【化３】



(4)

（式中Ｒ^{4}、Ｒ^{5}は水素原子またはメチル基を、Ｘ$^{-}$は陰イオンをそれぞれ表す。）で表される繰り返し単位から選ばれるいずれか少なくとも１種である請求項１～４のいずれかに記載の製紙用添加剤。
【請求項６】
（Ｂ）カチオン性高分子の繰り返し単位中のアミジン環構造の繰り返し単位が、２０～９０モル％である請求項１～５のいずれかに記載の製紙用添加剤。
【請求項７】
パルプスラリーに、請求項１～６のいずれかに記載の製紙用添加剤を添加し、抄造することを特徴とする紙の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、製紙用添加剤および当該製紙用添加剤を用いた紙の製造方法に関する。本発明の製紙用添加剤は抄紙用濾水剤、紙力増強剤、填料歩留剤、サイズ定着剤等として利用できる。特に、本発明の製紙用添加剤は、抄紙用濾水剤、紙力増強剤として有用である。
【０００２】
【従来の技術】
従来より、ポリアクリルアミドは、通常、分子量が大きい程良好な濾水性や紙力増強効果等の製紙用添加剤としての効果を示すことが知られている。しかし、高分子量型のポリアクリルアミドを用いた製紙用添加剤は、非常に高粘度になるために、低分子量型のポリアクリルアミドに比べて作業性が劣っている。一方、低分子量型のものは、作業能率の点で

は問題はないが、高分子量型と比較して製紙用添加剤としての効果の点で十分でない。これらの問題を改善するために、比較的低粘度のアニオン性ポリアクリルアミドとホフマン変性やマンニッヒ変性をしたカチオン性ポリアクリルアミドを予め混合してパルプスラリーに添加する処方も検討されている。かかる混合処方によれば、ｐＨ４．５～５．５の範囲で作業能率を低下させることなく、製紙用添加剤としての効果をある程度は発現できる。

【０００３】
しかし、かかる混合処方によっても、製紙用添加剤としての効果、特に濾水性、紙力強度が十分とはいえなかった。また、かかる混合処方により製紙用添加剤としての効果を向上すべくポリアクリルアミドの分子量を高めた場合には、濾水性は向上するが地合乱れを誘発し、十分な紙力効果が得られない。さらには、近年、古紙の使用比率が増加していることや、環境対策の一環で紙の製造プロセスにおけるクローズド化などにより、抄紙ｐＨが高くなる傾向があり、原料に起因する抄紙ｐＨの変動が大きく、前記混合処方では安定な操業が困難であった。

【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、濾水性、紙力強度等の製紙用添加剤としての諸効果に優れ、しかも抄紙ｐＨの変動に対しても安定して効果を発揮し、操業性に優れる製紙用添加剤および当該製紙用添加剤を用いた紙の製造方法を提供することを目的とする。

【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、（Ａ）アニオン性または両性のポリアクリルアミドと（Ｂ）アミジン環構造を繰り返し単位として有するカチオン性高分子を含有してなる水性混合物を製紙用添加剤として使用することにより、前記目的を達成できることを見出し、本発明を解決するに至った。

【０００６】
すなわち、本発明は、（Ａ）重量平均分子量３０万～４００万のアニオン性または両性のポリアクリルアミド、および（Ｂ）１ｍｏｌ／ｌの食塩水中０．１ｇ／ｄｌの溶液として、２５℃で測定した還元粘度の値が０．１～１０ｄｌ／ｇであるアミジン環構造を繰り返し単位として有するカチオン性高分子を含有し、（Ａ）／（Ｂ）の使用量が、固形分重量比で、９９．５／０．５～５０／５０である水性混合物からなる製紙用添加剤；さらにはパルプスラリーに、前記製紙用添加剤を添加し、抄造することを特徴とする紙の製造方法、に関する。

【０００７】
【発明の実施の形態】
本発明において用いる（Ａ）アニオン性または両性のポリアクリルアミドは、たとえば、（ａ）（メタ）アクリルアミドおよび（ｂ）アニオン性ビニルモノマー、さらには（ｃ）カチオン性ビニルモノマーを共重合することにより得られる。すなわち、（Ａ）アニオン性ポリアクリルアミドは、（ａ）（メタ）アクリルアミドおよび（ｂ）アニオン性ビニルモノマーを、（Ａ）両性のポリアクリルアミドは、（ａ）（メタ）アクリルアミド、（ｂ）アニオン性ビニルモノマーおよび（ｃ）カチオン性ビニルモノマー共重合することにより得られる。

【０００８】
（ａ）（メタ）アクリルアミドとは、アクリルアミドまたはメタクリルアミドのことを意味し、これらは単独使用または併用できる。経済性の面からはアクリルアミドを単独使用するのがよい。なお、以下本発明において（メタ）とは同様の意味である。（ａ）成分の使用量は、（Ａ）アニオン性または両性のポリアクリルアミドを構成するモノマーの総モル和に対し、通常、６０モル％程度、好ましくは６５モル％である。（ａ）成分が６０モル％に満たない場合には、製紙用添加剤としての十分な紙力効果等を得難い。なお、（ａ）成分の使用量は（ａ）成分以外の成分の残部である。

【０００９】
（ｂ）アニオン性ビニルモノマーとしては、たとえば（メタ）アクリル酸、クロトン酸、（メタ）アリルカルボン酸等のα，β－不飽和一塩基酸酸；マレイン酸、フマール酸、イタコン酸、ムコン酸等のα，β－不飽和二塩基酸酸；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸などの有機スルホン酸；またはこれら各種有機酸のナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等があげられる。これらアニオン性ビニルモノマーは１種または２種以上を特に制限なく使用できる。特に、アニオン性ビニルモノマーの１種として、（メタ）アリル基を有するモノマー、殊に（メタ）アリルスルホン酸またはその塩を使用するのが、得られるイオン性ポリアクリルアミドが高分子量化する点で好ましい。また、α，β－不飽和一塩基酸酸、α，β－不飽和二塩基酸酸およびこれらの塩から選ばれる少なくとも１種を使用するのが好ましい。殊にイタコン酸を使用するのが好ましい。なかでも、（メタ）アクリル酸および／またはイタコン酸と（メタ）アリルスルホン酸またはその塩を組み合わせる場合が好ましい。

【００１０】
（ｂ）アニオン性ビニルモノマーの使用量は、（Ａ）アニオン性または両性ポリアクリルアミドを構成するモノマーの総モル和に対し、通常、１～４０モル％程度、好ましくは３～４０モル％、より好ましくは３～３０モル％である。

【００１１】
（ｃ）カチオン性ビニルモノマーとしては、たとえばジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドなどの第三級アミノ基を有するビニルモノマーまたはそれらの塩酸、硫酸、酢酸などの無機酸もしくは有機酸の塩類、または該第三級アミノ基含有ビニルモノマーとメチルクロライド、ベンジルクロライド、ジメチル硫酸、エピクロルヒドリンなどの四級化剤との反応によって得られる第四級アンモニウム塩を含有するビニルモノマー等があげられる。

【００１２】
（ｃ）カチオン性ビニルモノマーの使用量は、（Ａ）両性ポリアクリルアミド中のイオン性官能基の当量比（カチオン性基／アニオン性基）が２以下となるような割合で用いるのが好ましい。かかる当量比は（カチオン性基／アニオン性基）は、（Ａ）両性ポリアクリルアミドと、後述する（Ｂ）アミジン環構造を有するカチオン性高分子から得られる水性混合物が、充分な製紙用添加剤としての効果を発現するうえで好ましい。特に前記当量比（カチオン性基／アニオン性基）が１．５以下の範囲になるような割合で用いるのが好ましい。

【００１３】
なお、（Ａ）両性ポリアクリルアミドへ、カチオン性基を付与する手段は、前記のように（ｃ）カチオン性ビニルモノマーを共重合することができる他に、アニオン性アクリルアミドにホルマリン及び第２級アミンを反応させるマンニッヒ変性や、次亜ハロゲン酸塩を反応させるホフマン反応によっても、カチオン性基を導入することができる。このような変性によりカチオン性基を導入する場合にも、（Ａ）イオン性ポリアクリルアミド中の、イオン性官能基の当量比（カチオン性基／アニオン性基）は前記と同様の範囲に調整するのが好ましい。

【００１４】
本発明の（Ａ）アニオン性または両性ポリアクリルアミドは、前記（ａ）成分、（ｂ）成分、（ｃ）成分の他に、一般式（１）：$CH_2=C(R^1)-CONR^2(R^3)$（R^1は水素原子またはメチル基、R^2は水素原子または炭素数１～４の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、R^3は炭素数１～４の直鎖または分岐鎖のアルキル基）で表されるＮ－置換（メタ）アクリルアミド類および／または多官能性モノマーを構成モノマーとして含むことができる。

【００１５】

一般式（１）で表されるＮ－置換（メタ）アクリルアミド類は、Ｎ－アルキル基中のメチル基またはメチレン性基が連鎖移動点として作用し、ポリマーに多くの分岐構造を導入し、ゲル化を伴わない分岐ポリマーが得られる。前記一般式（１）中のＲ^{2}またはＲ^{3}における炭素数１～４の直鎖または分岐鎖のアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ｔ－ブチル基等があげられ、Ｎ－置換（メタ）アクリルアミド類の具体例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミドおよびＮ－ｔ－ブチル（メタ）アクリルアミドがあげられる。これらのなかでも共重合性、連鎖移動性の点でＮ，Ｎ－ジメチルアクリルアミドが好ましい。

【００１６】

また、多官能性モノマーを使用することによっても、架橋構造を（Ａ）アニオン性または両性ポリアクリルアミドに付与できる。多官能性モノマーとしては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のジ（メタ）アクリレート類、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレンビス（メタ）アクリルアミド、ヘキサメチレンビス（メタ）アクリルアミド等のビス（メタ）アクリルアミド類、アジピン酸ジビニル、セバシン酸ジビニル等のジビニルエステル類、アリルメタクリレート、ジアリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウム、ジアリルフタレート、ジアリルクロレンデート、ジビニルベンゼン、Ｎ，Ｎ－ジアリルアクリルアミド等の２官能性ビニルモノマー、１，３，５－トリアクリロイルヘキサヒドロ－Ｓ－トリアジン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルアミン、トリアリルトリメリテート等の３官能性ビニルモノマー、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラアリルピロメリテート、Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－テトラアリル－１，４－ジアミノブタン、テトラアリルアミン塩、テトラアリルオキシエタン等の4官能性ビニルモノマー、その他にＮ－メチロールアクリルアミド等があげられる。これら多官能性モノマーのなかでも１，３，５－トリアクリロイルヘキサヒドロ－Ｓ－トリアジン、トリアリルイソシアヌレート等が好ましい。

【００１７】

一般式（１）で表されるＮ－置換（メタ）アクリルアミド類および／または多官能性モノマーの使用量は、（Ａ）アニオン性または両性のポリアクリルアミドを構成するモノマーの総モル和に対し、通常、１０モル％程度以下、さらには５モル％以下である。一般式（１）で表されるＮ－置換（メタ）アクリルアミド類の機能を発揮するには、０．１モル％以上、より好ましくは０．５モル％以上を使用する。

【００１８】

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

【００１９】

（Ａ）アニオン性または両性のポリアクリルアミドの合成は、従来公知の各種方法により行うことができる。例えば、所定の反応容器に前記各種モノマーおよび水を仕込み、ラジカル重合開始剤を加え、撹拌下、加温することにより得られる。反応温度は、通常５０～１００℃程度、反応時間は１～５時間程度である。反応濃度（モノマー濃度）は、通常１０～４０重量％程度で行うことができ、高濃度においても重合できる。その他、モノマーの仕込み方法は同時重合、連続滴下重合等の従来公知の各種方法により行うことができる。ラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、またはこれらと亜硫酸水素ナトリウムのごとき還元剤とを組み合わせた形のレドックス系重合開始剤等の通常のラジカル重合開始剤を使用できる。また、前記ラジカル重合開始剤に

は、アゾ系開始剤を用いてもよい。ラジカル重合開始剤の使用量は、モノマーの総重量和の０．０５～２重量％程度、好ましくは０．１～０．５重量％である。

【００２０】

（Ａ）アニオン性または両性のポリアクリルアミドの重量平均分子量は、作業性及び経済性を考慮して３０万～４００万に調製する。好ましくは、１００万～４００万である。重量平均分子量が３０万未満では紙力効果が不十分であり、他方、４００万を超えるときは作業性の点で好ましくない。また、（Ａ）アニオン性または両性のポリアクリルアミドの粘度は、取扱性の点から、通常、１００００ｃｐｓ程度（２５℃）以下の性状で使用するのがよい。なお、本発明の製紙用添加剤は、固形分濃度１０～４０重量％に調整される。通常は、固形分濃度を３０重量％以下とするのが好ましい。

【００２１】

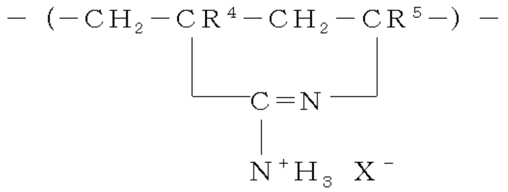
本発明において用いる（Ｂ）アミジン環構造を繰り返し単位として有するカチオン性高分子は、高分子の繰り返し単位として、アミジン環構造を有する各種のものを使用できる。

【００２２】

アミジン環構造の繰り返し単位としては、たとえば、下記一般式（２）、一般式（３）、一般式（４）、

【００２３】

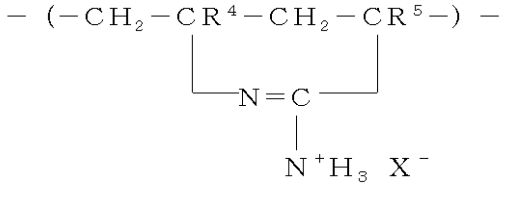
【化４】



(2)

【００２４】

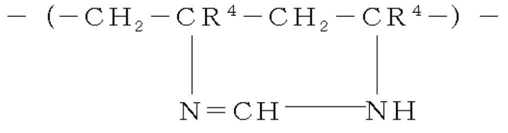
【化５】



(3)

【００２５】

【化６】



(4)

【００２６】

（式中Ｒ４、Ｒ５は水素原子またはメチル基を、Ｘ－は陰イオンをそれぞれ表す。）で表される繰り返し単位があげられる。

【００２７】

本発明の（Ｂ）カチオン性高分子は、これら一般式（２）、一般式（３）、一般式（４）で表されるアミジン環構造の繰り返し単位を、（Ｂ）カチオン性高分子の繰り返し単位の

、２０～９０モル％程度含有するものが好ましい。（Ｂ）カチオン性高分子の、パルプに対する凝集作用の効果を高める場合には、分子中に占めるアミジン環構造単位の比率が多い方が性能は優れるため、前記アミジン環構造の繰り返し単位は、３０モル％以上、さらには５０モル％とするのが好ましい。また製造の容易さ等を考慮すれば、前記アミジン環構造の繰り返し単位は、８５モル％以下、さらには８０モル％以下とするのが好ましい。

【００２８】

これらアミジン環構造の繰り返し単位を形成する方法は特に限定されるものではないが、一般的に、前記一般式（２）または（３）で表されるアミジン環構造の繰り返し単位は、一級アミノ基または変換反応により一級アミノ基が生成しうる置換アミノ基を有するエチレン性不飽和モノマー（Ｘ）と（メタ）アクリロニトリル等のニトリル類との共重合体を製造し、更に、該共重合体中のシアノ基と一級アミノ基を反応させてアミジン化することにより形成される。

【００２９】

なお、前記エチレン性不飽和モノマー（Ｘ）としては、たとえば、一般式（５）CH_2＝CR^6NHCOR^7（R^6は水素原子またはメチル基を、R^7は水素原子または炭素数１～４のアルキル基を表わす。）で表されるエチレン性不飽和モノマーがあげられる。一般式（５）で表されるエチレン性不飽和モノマーに由来する置換アミノ基は、共重合体中において、加水分解あるいは加アルコール分解により容易に一級アミノ基に変換される。一般式（５）で表されるエチレン性不飽和モノマーとしては、たとえば、Ｎ－ビニルホルムアミド（R^6＝Ｈ、R^7＝Ｈ）、Ｎ－ビニルアセトアミド（R^6＝Ｈ、R^7＝CH_3）等が例示される。

【００３０】

前記一般式（２）または（３）で表されるアミジン環構造の繰り返し単位を形成させる場合、エチレン性不飽和モノマー（Ｘ）とニトリル類との重合モル比は、（Ｂ）カチオン性高分子中に占めるアミジン環構造単位の比率が多い方が製紙用添加剤としての性能は優れることから通常２０：８０～８０：２０、特に４０：６０～６０：４０とするのが好ましい。所望ならばこの範囲外のモル比、例えば、更にエチレン性不飽和モノマーの比率の大きい重合モル比を採用することもできる。

【００３１】

エチレン性不飽和モノマー（Ｘ）とニトリル類との共重合の方法としては、通常のラジカル重合法が用いられ、塊状重合、水溶液沈殿重合、懸濁重合、乳化重合等のいずれも用いることができる。溶媒中で重合させる場合、原料モノマー濃度が通常５～８０重量％、好ましくは２０～６０重量％で実施される。重合開始剤には、一般的なラジカル重合開始剤を用いることができるが、アゾ化合物が好ましく、２，２′－アゾビス－２－アミジノプロパンの塩酸塩等が例示される。また、重合反応は、一般に、不活性ガス気流下、３０～１００℃の温度で実施される。得られた共重合体は、そのままの状態あるいは希釈して、即ち、溶液状もしくは懸濁状でアミジン化反応に供することができる。また、公知の方法で脱溶媒、乾燥し、共重合体を固体として分離した後、固体状でアミジン化反応に供することもできる。なお、得られる重合体は、ラジカル重合開始剤の使用量、反応温度等を調節することにより適宜、所望の分子量のものを得ることができる。

【００３２】

アミジン化反応は、共重合体の置換アミノ基を一級アミノ基に変換し、次いで、生成した一級アミノ基と隣接するシアノ基と反応させてアミジン環構造を生成させる２段階反応、または該共重合体を、強酸または強塩基の存在下、水またはアルコール溶液中で加熱してアミジン環構造を生成させる一段階反応により行う。アミジン化反応は一段階反応が好ましい。一段階反応は、具体的には、例えば、共重合体に対し、その置換アミノ基に対して通常０．９～５倍、好ましくは１～３倍当量の強酸、好ましくは塩酸を加え、通常８０～１５０℃、好ましくは９０～１２０℃の温度で、通常０．５～２０時間加熱することにより行う。一般に置換アミノ基に対する強酸の当量比が大きいほど、かつ、反応温度が高いほど、アミジン化が進行する。また、アミジン化に際しては反応に供する共重合体に対し

、通常１０重量％以上、好ましくは２０重量％以上の水を反応系に存在させる。
【００３３】
このようにして得られる（Ｂ）カチオン性高分子は、前記一般式（１）および／または（２）で表されるアミジン環構造の繰り返し単位を通常２０～９０モル％程度含有する他、前記エチレン性不飽和モノマー（Ｘ）に由来する繰り返し単位を０～２モル％程度、前記ニトリル類に由来する繰り返し単位を０～７０モル％程度、エチレン性不飽和モノマー（Ｘ）の変換物（一級アミノ基）に由来する繰り返し単位を０～７０モル％程度含有している。
【００３４】
かかる（Ｂ）カチオン性高分子中、アミジン環構造の繰り返し単位の多い方が一般に製紙用添加剤としての性能が優れているため、前記一般式（１）および／または（２）で表されるアミジン環構造の繰り返し単位は、ニトリル類の繰り返し単位の０．５～１０倍、好ましくは２～５倍とするのが好ましい。
【００３５】
また、一級アミノ基に由来する繰り返し単位はカチオン性であり、アミジン環構造の繰り返し単位と同じく濾水性向上剤としての性能に有効に寄与していると考えられる。したがって、一級アミノ基に由来する繰り返し単位は５～６０モル％であるのが好ましい。また、一般式（１）および／または（２）で表されるアミジン環構造の繰り返し単位、さらには一級アミノ基に由来する繰り返し単位を含めたカチオン単位の合計は一般に４０モル％以上、好ましくは６０～９５モル％である。ただし、一般式（１）および／または（２）で表されるアミジン環構造の繰り返し単位が一級アミノ基に由来する繰り返し単位よりも製紙用添加剤の性能により有効に寄与すると考えられるため、前記一般式（１）および／または（２）で表されるアミジン環構造の繰り返し単位は、一級アミノ基に由来する繰り返し単位の０．５～１０倍、好ましくは２～５倍とするのが好ましい。
【００３６】
なお、（Ｂ）カチオン性高分子は、一般にそのままでは保存安定性が悪いので、強酸を添加してアミジン環構造および１級アミノ基のカチオン単位は完全に中和しておくことが好ましい。
【００３７】
また、アミジン環構造の繰り返し単位として前記一般式（４）で表される繰り返し単位を有する（Ｂ）カチオン性高分子は、前記エチレン性不飽和モノマー（Ｘ）を重合した後、当該モノマーの置換アミノ基の一部を一級アミノ基に変換するとともに、当該置換アミノ基と変換反応により生成した一級アミノ基とのアミジン化により形成される。アミジン化条件は、溶媒中で通常５０～１１０℃程度、１～７２時間程度加熱する。また、反応は通常撹拌下で行い、通常は常圧下で良いが、必要に応じて加圧しても良い。なお、反応温度が５０℃未満では反応速度が遅すぎて効率的ではなく、一方、１１０℃を越えると副反応として架橋化反応などが起こりやすくなり、不溶化する恐れがあるので好ましくない。一般式（４）で表されるアミジン環構造の繰り返し単位は２０モル％以上であるのが好ましい。
【００３８】
また、本発明の（Ｂ）カチオン性高分子は、アニオン性ビニルモノマーに由来する繰り返し単位を含有していてもよい。一般的には、エチレン性不飽和モノマー（Ｘ）等を重合するにあたり、アニオン性ビニルモノマーを共重合させる。アニオン性ビニルモノマーとしては、（Ａ）で使用するものと同様のものがあげられる。アニオン性ビニルモノマーの使用量は、全構成モノマーの通常０～２０モル％程度が好適であるが、３～１５モル％がより好ましい。なお、（Ｂ）カチオン性高分子には、（メタ）アクリロニトリルに由来する繰り返し単位の加水分解によって、（メタ）アクリル酸に由来する繰り返し単位が、一般的には０～５モル生成しうる。
【００３９】
さらに、本発明の（Ｂ）カチオン性高分子には、前述の繰り返し単位の外に更に（メタ）

アクリルアミドに由来する繰り返し単位が含まれていても良い。また、（メタ）アクリルアミドに由来する繰り返し単位と（メタ）アクリル酸に由来する繰り返し単位が反応してラクタム環状を一部形成した繰り返し単位が含まれていても良い。

【００４０】

本発明の（Ｂ）カチオン性高分子は、１ｍｏｌ／ｌの食塩水中０．１ｇ／ｄｌの溶液として、２５℃で測定した還元粘度の値が０．１～１０ｄｌ／ｇである。好ましくは１～１０ｄｌ／ｇ、更に好ましくは０．５～４ｄｌ／ｇである。

【００４１】

本発明の製紙用添加剤は、（Ａ）アニオン性または両性のポリアクリルアミドと前記（Ｂ）カチオン性高分子からなる水性混合物である。かかる水性混合物は、（Ａ）アニオン性または両性のポリアクリルアミドと（Ｂ）カチオン性高分子が予め混合されることで、両者が何らかの相互作用を起こし、パルプへの定着率が向上し、より高い濾水性および紙力効果等を発現する。これらの使用割合は、通常は、固形分重量比で、（Ａ）／（Ｂ）が９９．５／０．５～５０／５０、好ましくは９９／１～７０／３０の範囲とするのがよい。

【００４２】

前記水性混合物からなる製紙用添加剤は、パルプスラリーに添加された後、抄造され紙が製造される。抄造は各種の手段を採用できるが、製紙用添加剤のパルプスラリーへの添加は、パルプスラリーに硫酸バンドを添加した後が好ましく、硫酸バンドの添加からある程度時間をあけて添加するのがより好ましい。また生じたフロックに無用のシェアーをかけることなく、直ちに抄造するするのが望ましいため、抄紙用ワイヤー部に近い場所で製紙用添加剤を添加するのが好ましい。特に、ファンポンプサクション口で添加するのが濾水性および紙力効果等が向上するので好ましい。パルプスラリーのｐＨは通常４～９の幅広い範囲から選択できる。なお、製紙用添加剤である水性混合物には、必要により水、アルコール類等により適宜に希釈してもよい。また、水性混合物の調製は抄紙系への添加の直前に行ってもよく、別途混合しておいたものを抄紙系に添加してもよい。調製した水性混合物はそのまま流通過程においてもさしつかえない

【００４３】

製紙用添加剤の使用量は、通常と同様でよく、固形分重量比で、パルプに対して、０．００５～３重量％程度、好ましくは０．０１～１重量％程度とするのがよい。また、硫酸バンドは、パルプ固形分に対し通常、０．５～１０重量％である。

【００４４】

かかる抄造工程において、かかる製紙用添加剤は、作業性を低下させることなく、濾水性および紙力効果等の製紙用添加剤としての効果を向上できる。特に、（Ａ）両性のポリアクリルアミドを使用した場合には、抄紙ｐＨの影響を受けることなく、酸性から中性域での抄造において、安定して効果を発揮することができる。

【００４５】

【発明の効果】

本発明の製紙用添加剤は、濾水性、紙力強度等の製紙用添加剤としての諸効果に優れ、しかも抄紙ｐＨの範囲が広く、操業性に優れる。特に抄紙ｐＨが酸性から中性の領域において優れている。

【００４６】

【実施例】

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

【００４７】

製造例１（アニオン性ポリアクリルアミドの製造）

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、粉末アクリルアミド３００．２部（モノマーの総モル和に対し、８８モル％、以下同様）、８０％アクリル酸水溶液３８．９部（９モル％）、イタコン酸６．２部（１モル％）、メタアリルスルホン酸ソーダ７．６部（１モル％）、ジメチルアクリルアミド４．８部（１モル％

）およびイオン交換水１３００部（モノマー濃度２１％）を仕込み、窒素ガスを通じて反応系の酸素を除去した。系内を４０℃にし攪拌下に重合開始剤として５％過硫酸アンモニウム水溶液７部および５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液３部を投入した。９０℃まで昇温した後、２時間保温した。重合終了後、イオン交換水７０部（固形分濃度２０％に調整）を投入し、ｐＨ４．０、固形分２０．２％、粘度（２５℃）が６８００ｃｐｓ、重量平均分子量が２４０万の共重合体水溶液を得た。以下、この水溶液をＡ－１とする。なお、重量平均分子量の測定は、低角度光散乱法（ＧＰＣ－ＬＡＬＬＳ（東ソー（株）製））により、ｐＨ４．２の酢酸と酢酸ソーダを含む水溶液を移動層として用い、試料濃度０．０１２５％で測定した。

【００４８】

製造例２（両性ポリアクリルアミドの製造）

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、粉末アクリルアミド２８４．５部（モノマーの総モル和に対し、８５モル％、以下同様）、６２．５％硫酸９．９部、ジメチルアミノエチルメタクリレート２２．２部（３モル％）、８０％アクリル酸水溶液４２．４部（１０モル％）、ジメチルアクリルアミド９．３部（２モル％）およびイオン交換水１３００部（モノマー濃度２１％）を仕込み、窒素ガスを通じて反応系の酸素を除去した。系内を４０℃にし攪拌下に重合開始剤として５％過硫酸アンモニウム水溶液７部および５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液３部を投入した。９０℃まで昇温した後、２時間保温した。重合終了後、イオン交換水１００部（固形分濃度２０％に調整）を投入し、ｐＨ４．１、固形分２０．１％、粘度（２５℃）が４６００ｃｐｓ、重量平均分子量が１９０万の共重合体水溶液を得た。以下、この水溶液をＡ－２とする。

【００４９】

製造例３（両性ポリアクリルアミドの製造）

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、粉末アクリルアミド２９４．４部（モノマーの総モル和に対し、８９．５モル％、以下同様）、６２．５％硫酸６．５部、ジメチルアミノエチルメタクリレート１４．５部（２モル％）、８０％アクリル酸水溶液１６．７部（４モル％）イタコン酸１２．０部（２モル％）、メタアリルスルホン酸ソーダ１１．０部（１．５モル％）、ジメチルアクリルアミド４．６部（１モル％）およびイオン交換水１３００部（モノマー濃度２１％）を仕込み、窒素ガスを通じて反応系の酸素を除去した。系内を４０℃にし攪拌下に重合開始剤として５％過硫酸アンモニウム水溶液９．８部および５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液４部を投入した。９０℃まで昇温した後、２時間保温した。重合終了後、イオン交換水１０５部（固形分濃度２０％に調整）を投入し、ｐＨ３．９、固形分２０．１％、粘度（２５℃）が８５００ｃｐｓ、重量平均分子量が３００万の共重合体水溶液を得た。以下、この水溶液をＡ－３とする。

【００５０】

製造例４（両性ポリアクリルアミドの製造）

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、粉末アクリルアミド２８８．７部（モノマーの総モル和に対し、８９．５モル％、以下同様）、６２．５％硫酸１９．２部、ジメチルアミノエチルメタクリレート４２．８部（６モル％）、８０％アクリル酸水溶液１０．２部（２．５モル％）イタコン酸５．９部（１モル％）、ジメチルアクリルアミド４．５部（１モル％）およびイオン交換水１３００部（モノマー濃度２１％）を仕込み、窒素ガスを通じて反応系の酸素を除去した。系内を４０℃にし攪拌下に重合開始剤として５％過硫酸アンモニウム水溶液９．８部および５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液４部を投入した。９０℃まで昇温した後、２時間保温した。重合終了後、イオン交換水１０５部（固形分濃度２０％に調整）を投入し、ｐＨ３．９、固形分２０．１％、粘度（２５℃）が５５００ｃｐｓ、重量平均分子量が２２０万の共重合体水溶液を得た。以下、この水溶液をＡ－４とする。

【００５１】

製造例５（両性ポリアクリルアミドの製造）

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、５０％アクリルアミド１６２部（モノマーの総モル和に対し、９５モル％、以下同様）、８０％アクリル酸水溶液５．４部（５モル％）、イオン交換水７３７部およびイソプロピルアルコール２．５部を仕込み、４８％カセイソーダでｐＨを５～５．５に調整し、窒素ガスを通じて反応系の酸素を除去した。攪拌下に重合開始剤として５％過硫酸アンモニウム水溶液２．６部および５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液１．１部を投入した後、室温から８０℃まで昇温し、３時間保温した。これを５０℃まで冷却した後、５０％ジメチルアミン水溶液１３．０部と３７％ホルマリン９．８部（アクリルアミド９５モル％の１０％分をマンニッヒ変性）を順に投入し、同温度で１時間保持して、ｐＨ１０．８、固形分１０．４％、粘度（２５℃）が５６００ｃｐｓの重量平均分子量が１００万の両性マンニッヒ変性共重合体の水溶液を得た。以下、この水溶液をＡ－５とする。

【００５２】

製造例６（両性ポリアクリルアミドの製造）

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、粉末アクリルアミド２３０．８部（モノマーの総モル和に対し、７８モル％、以下同様）、６２．５％硫酸４４．０部、ジメチルアミノエチルメタクリレート９８．１部（１５モル％）、８０％アクリル酸水溶液１１．３部（３モル％）イタコン酸５．４部（１モル％）、メタアリルスルホン酸ソーダ６．６部（１モル％）、ジメチルアクリルアミド４．１部（１モル％）およびイオン交換水１３００部（モノマー濃度２１％）を仕込み、窒素ガスを通じて反応系の酸素を除去した。系内を４０℃にし攪拌下に重合開始剤として５％過硫酸アンモニウム水溶液１２部および５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液３部５部を投入した。９０℃まで昇温した後、２時間保温した。重合終了後、イオン交換水１００部（固形分濃度２０％に調整）を投入し、ｐＨ３．９、固形分２０．１％、粘度（２５℃）が６０００ｃｐｓ、重量平均分子量が２３０万の共重合体水溶液を得た。以下、この水溶液をＡ－６とする。

【００５３】

製造例７（両性ポリアクリルアミドの製造）

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、５０％アクリルアミド１６２部（モノマーの総モル和に対し、９５モル％、以下同様）、８０％アクリル酸水溶液５．４部（５モル％）、イオン交換水７３７部およびイソプロピルアルコール２．５部を仕込み、４８％カセイソーダでｐＨを５～５．５に調整し、窒素ガスを通じて反応系の酸素を除去した。攪拌下に重合開始剤として５％過硫酸アンモニウム水溶液２．６部および５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液１．１部を投入した後、室温から８０℃まで昇温し、３時間保温した。これを５０℃まで冷却した後、５０％ジメチルアミン水溶液２５．９部と３７％ホルマリン１９．５部（アクリルアミド９５モル％の２０％分をマンニッヒ変性）を順に投入し、同温度で１時間保持して、ｐＨ１０．８、固形分１０．５％、粘度（２５℃）が５３００ｃｐｓの重量平均分子量が１００万の両性マンニッヒ変性共重合体の水溶液を得た。以下、この水溶液をＡ－７とする。

【００５４】

比較製造例１（アニオン性ポリアクリルアミドの製造）

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、粉末アクリルアミド１２８部（モノマーの総モル和に対し、９０モル％、以下同様）、８０％アクリル酸水溶液１８部（１０モル％）、イオン交換水５３０部、およびイソプロピルアルコール８部を仕込み、窒素ガスで反応系内の酸素を除去した。次いで、攪拌下、重合開始剤として５％過硫酸アンモニウム水溶液１０部および５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液４．１部を投入した後、室温から８０℃まで昇温し、３時間保温した。その後、イオン交換水２４０部を加え、４８％カセイソーダでｐＨを５に調整し、固形分１５．２％、粘度（２５℃）が６５００ｃｐｓ、重量平均分子量が２５万の共重合体水溶液を得た。以下、この水溶液をＣ－１とする。

【００５５】

【表１】

	ポリアクリルアミド	仕込み単量体（モル%）						カチオン／アニオン（当量比）	重量平均分子量
		AM	DM	AA	ＩＡ	ＳＭＡＳ	DMAA		
製造例１	Ａ－１	８８	－	９	１	１	１	０	２４０万
製造例２	Ａ－２	８５	3	１０	－	－	2	０．３	１９０万
製造例３	Ａ－３	８９．５	2	４	2	１．５	1	０．２１	３００万
製造例４	Ａ－４	８９．５	6	２．５	1	－	1	１．３３	２２０万
製造例５	Ａ－５	９５	－	５	－	－	－	１．９※1	１００万
製造例６	Ａ－６	７８	１５	３	１	１	１	２．５	２３０万
製造例７	Ａ－７	９５	－	５	－	－	－	３．８※2	１００万
比較製造例１	Ｃ－１	９０	－	１０	－	－	－	０	２５万

【００５６】
表中、ＡＭ：アクリルアミド、ＤＭ：Ｎ，Ｎ－ジメチルエチルメタクリレート、ＡＡ：アクリル酸、ＩＡ：イタコン酸、ＳＭＡＳ：メタリルスルフォン酸ナトリウム、ＤＭＡＡ：Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミドを表す。なお、製造例５はアクリルアミド９５モル％の１０％分をマンニッヒ変性しており（※１）、製造例７は、アクリルアミド９５モル％の１０％分をマンニッヒ変性している（※２）。
【００５７】
製造例８～１１（アミジン環構造を有するカチオン性の高分子の製造）
攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、表２に示す仕込み単量体の混合物６０ｇおよび３４０ｇのイオン交換水を入れた。窒素ガス気流中、攪拌しながら４５℃に昇温したのち、１０％の２，２'－アゾビス－２－アミジノプロパン・２塩酸塩水溶液１．２ｇを添加した。４５℃で４時間、攪拌保持した後、６０℃に昇温し、更に３時間保持し、水中に重合体が析出した懸濁物を得た。該懸濁物に水２００ｇ添加し、次いで、重合体中のホルミル基に対して２当量の濃塩酸を添加して攪拌しつつ９０℃で４時間保持し、重合体をアミジン化した。得られた重合体の溶液をアセトン中に添加し、析出せしめ、これを真空乾燥して重合体Ｂ－１～Ｂ－４を得た。重合体組成の分析結果、還元粘度を表２に示す。
【００５８】
〔重合体組成の分析法〕
各重合体Ｂ－１～Ｂ－４を、^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトル（^{13}Ｃ－核磁気共鳴スペクトル）の各繰り返し単位に対応した吸収ピークの積分値より算出した。
【００５９】
〔還元粘度の測定〕
各重合体Ｂ－１～Ｂ－４を、１ｍｏｌ／ｌ食塩水中、０．１ｇ／ｄｌの溶液として２５℃でオストワルドの粘度計により還元粘度を測定した。
【００６０】
【表２】

	カチオン性高分子	仕込み単量体（モル％）			重合体構造		還元粘度（ｄｌ／ｇ）
		ＮＶＦ	ＡＮ	ＡＡ	繰り返し単位	モル％	
製造例８	Ｂ－１	４０	６０	－	アミジン ホルミル基 シアノ基 アミノ基 カルボキシル基	５６ ０ ３５ ７ ２	３．７
製造例９	Ｂ－２	５０	５０	－	アミジン ホルミル基 シアノ基 アミノ基 カルボキシル基	６０ １ ２０ １９ ０	４．１
実施例１０	Ｂ－３	６０	４０	－	アミジン ホルミル基 シアノ基 アミノ基 カルボキシル基	４２ ２ １５ ４１ ０	４．３
製造例１１	Ｂ－４	４５	４５	１０	アミジン ホルミル基 シアノ基 アミノ基 カルボキシル基	６０ ６ １３ １０ １０	４．０

【００６１】
表２中、ＮＶＦ：Ｎ－ビニルホルムアミド、ＡＮ：アクリロニトリル、ＡＡ：アクリル酸を表す。
【００６２】
実施例１～２３、比較例１～３
製造例１～７で得られたＡ－１～Ａ－７、比較製造例１で得られたＣ－１、製造例８～１１で得られたＢ－１～Ｂ－４を表３に示すような割合で混合し水性混合物（製紙用添加剤）を得た。なお、水性混合物は、各々のポリマーの希釈液（１％）を混合して調製した。
【００６３】
試験例１
Ｌ－ＢＫＰをナイアガラ式ビーターにて叩解し、カナディアン・スタンダード・フリーネス（Ｃ．Ｓ．Ｆ）４５０ｍｌに調整したパルプスラリーに、硫酸バンド（Ａｌｕｍ）を対パルプ固形分比２％添加してｐＨ４．７とし、次いで表４に示す水性混合物（対パルプ固形分比０．３％または０．６％）加えた。こうして得られたパルプスラリーについて、タッピ・シートマシンにて坪量１００ｇ／ｍ^{2}となるように抄紙し、４ｋｇ／ｃｍ^{2}で４分プレス脱水した。次いで、回転型乾燥機で１１０℃において３分間乾燥し、２０℃、６５％Ｒ．Ｈ．の条件下に２４時間調湿して紙質試験に供した。また、濾水性をＪＩＳ Ｐ－８１２１に準じて測定した。なお、紙質測定法は、次の通りである。圧縮強度：ＪＩＳＰ－８１２６。破裂強度：ＪＩＳ Ｐ－８１１２。結果を表４に示す。
【００６４】
試験例２
段ボール古紙をナイアガラ式ビーターにて叩解し、カナディアン・スタンダード・フリーネス（Ｃ．Ｓ．Ｆ）４３０ｍｌに調整したパルプスラリーに、硫酸バンド（Ａｌｕｍ）を対パルプ固形分比１．０％添加してｐＨ６．２とし、次いで表５に示す水性混合物（対パルプ固形分比０．３％または０．６％）加えた。こうして得られたパルプスラリーについて、タッピ・シートマシンにて坪量１５０ｇ／ｍ^{2}となるように抄紙し、４ｋｇ／ｃｍ^{2}で４分プレス脱水した。次いで、回転型乾燥機で１１０℃において３分間乾燥し、２０℃、６５％Ｒ．Ｈ．の条件下に２４時間調湿した。上記実施例１と同様の操作を行い、濾水性、圧縮強度および破裂強度を測定した。圧縮強度：ＪＩＳ Ｐ８１２６。破裂強度：Ｊ

ＩＳ　Ｐ８１３１に準じる。結果を表５に示す。

【００６５】

【表３】

	水性混合物（製紙用添加剤）	
	種類	重量比
実施例１	Ａ－１／Ｂ－１	９５／　５
実施例２	Ａ－１／Ｂ－２	９５／　５
実施例３	Ａ－１／Ｂ－３	９５／　５
実施例４	Ａ－１／Ｂ－４	９５／　５
実施例５	Ａ－２／Ｂ－１	９５／　５
実施例６	Ａ－２／Ｂ－２	９５／　５
実施例７	Ａ－２／Ｂ－３	９５／　５
実施例８	Ａ－２／Ｂ－４	９５／　５
実施例９	Ａ－３／Ｂ－１	９５／　５
実施例１０	Ａ－３／Ｂ－２	９５／　５
実施例１１	Ａ－３／Ｂ－３	９５／　５
実施例１２	Ａ－３／Ｂ－４	９５／　５
実施例１３	Ａ－４／Ｂ－１	９５／　５
実施例１４	Ａ－４／Ｂ－２	９５／　５
実施例１５	Ａ－４／Ｂ－３	９５／　５
実施例１６	Ａ－４／Ｂ－４	９５／　５
実施例１７	Ａ－３／Ｂ－２	９８／　２
実施例１８	Ａ－３／Ｂ－２	９０／１０
実施例１９	Ａ－３／Ｂ－２	８０／２０
実施例２０	Ａ－５／Ｂ－２	８０／２０
実施例２１	Ａ－６／Ｂ－２	９５／　５
実施例２２	Ａ－６／Ｂ－２	８０／２０
実施例２３	Ａ－７／Ｂ－２	８０／２０
比較例１	Ｃ－１／Ｂ－２	９５／　５
比較例２	Ｃ－１／Ｂ－２	８０／２０
比較例３	Ａ－１／Ａ－７	５０／５０

【００６６】

【表４】

	Alum量(%)	水性混合物（製紙用添加剤）添加量					
		０．３％			０．６％		
		濾水性（ｍｌ）	破裂強度（比ＢＳ）	圧縮強度（比ＲＣ）	濾水性（ｍｌ）	破裂強度（比ＢＳ）	圧縮強度（比ＲＣ）
ブランク	２．０	４５６	４．３７	１８．３	４５６	４．３７	１８．３
実施例１	２．０	４９１	５．１２	２１．３	５０５	５．３８	２２．４
実施例２	２．０	４８８	５．１７	２２．２	５００	５．４５	２２．２
実施例３	２．０	４８５	５．２１	２２．８	４９５	５．５１	２２．８
実施例４	２．０	４９６	５．０７	２２．８	５１１	５．３３	２２．８
実施例５	２．０	５０１	５．０７	２３．１	５２３	５．３１	２３．１
実施例６	２．０	４９８	５．１０	２３．０	５２０	５．３７	２３．０
実施例７	２．０	４９４	５．１５	２２．６	５１８	５．４５	２２．６
実施例８	２．０	５０８	５．０２	２３．５	５２６	５．２６	２３．５
実施例９	２．０	５２３	５．２０	２３．７	５４０	５．４７	２３．７
実施例１０	２．０	５０８	５．２７	２３．４	５３５	５．５０	２３．４
実施例１１	２．０	５０２	５．３２	２２．９	５２４	５．５７	２２．９
実施例１２	２．０	５３２	５．１５	２４．２	５４５	５．３８	２４．２
実施例１３	２．０	４９４	５．０１	２２．７	５０８	５．２７	２２．７
実施例１４	２．０	４９１	５．０７	２２．６	５０６	５．３３	２２．６
実施例１５	２．０	４８８	５．１１	２２．３	５０１	５．４０	２２．３
実施例１６	２．０	４９８	４．９７	２３．２	５１３	５．２４	２３．２
実施例１７	２．０	５０２	５．３３	２３．０	５２８	５．５５	２３．１
実施例１８	２．０	５１６	５．２０	２３．６	５３８	５．４３	２３．７
実施例１９	２．０	５３５	５．１４	２３．９	５４１	５．３６	２３．９
実施例２０	２．０	４８９	５．０９	２２．８	５１０	５．３６	２２．８
実施例２１	２．０	４８２	４．９８	２２．５	４９６	５．２５	２２．８
実施例２２	２．０	４８６	４．９４	２２．７	４９８	５．１８	２２．７
実施例２３	２．０	４８３	５．０５	２３．０	５０２	５．２８	２２．７
比較例１	２．０	４６５	４．８５	２１．０	４７２	５．１２	２１．０
比較例２	２．０	４７０	４．８０	２１．３	４７７	５．０４	２１．３
比較例３	２．０	４９０	４．７０	２１．７	５１１	５．００	２１．４

【００６７】
【表５】

	Alum量(%)	水性混合物（製紙用添加剤）添加量					
		０．３%			０．６%		
		濾水性（ｍｌ）	破裂強度（比ＢＳ）	圧縮強度（比ＲＣ）	濾水性（ｍｌ）	破裂強度（比ＢＳ）	圧縮強度（比ＲＣ）
ブランク	１．０	４１２	２．５１	１６．２	４１２	２．５１	１６．２
実施例５	１．０	４６１	３．０４	１８．７	４８３	３．１２	２０．１
実施例６	１．０	４５８	３．０７	１８．５	４８０	３．１８	２０．０
実施例７	１．０	４５４	３．１３	１８．５	４７８	３．２３	１９．６
実施例８	１．０	４６８	３．０１	１８．３	４８６	３．０５	２０．５
実施例９	１．０	４８０	３．１６	１９．２	５００	３．２５	２０．７
実施例１０	１．０	４６６	３．２３	１９．０	４９５	３．２８	２０．４
実施例１１	１．０	４６２	３．３０	１８．５	４８４	３．３５	１９．９
実施例１２	１．０	４９０	３．２０	１９．８	５０３	３．２０	２１．２
実施例１３	１．０	４５４	２．９６	１８．７	４６８	３．０９	１９．７
実施例１４	１．０	４５１	３．０２	１８．６	４６６	３．１４	１９．６
実施例１５	１．０	４４８	３．０６	１８．１	４６１	３．１８	１９．３
実施例１６	１．０	４５８	２．９２	１９．２	４７３	３．０１	２０．２
実施例１７	１．０	４６３	３．２５	１９．０	４９１	３．３０	２０．２
実施例１８	１．０	４７０	３．１９	１９．２	５００	３．２５	２０．８
実施例１９	１．０	４８６	３．１５	１９．５	５０５	３．２２	２１．２
実施例２０	１．０	４５０	３．００	１８．５	４６４	３．１２	１９．４
実施例２１	１．０	４４６	２．９５	１８．３	４５８	３．０６	１９．１
実施例２２	１．０	４５０	２．９０	１８．５	４６０	３．０２	１９．２
実施例２３	１．０	４５４	２．８９	１７．７	４６４	３．００	１９．０
比較例１	１．０	４２８	２．８２	１７．０	４３２	２．９２	１７．９
比較例２	１．０	４３１	２．７３	１７．２	４３７	２．８４	１８．１
比較例３	１．０	４５０	２．６９	１６．３	４６８	２．８０	１８．５

フロントページの続き

(56)参考文献　特開平０６－１２３０９６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０８７３２３（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０６０５９２（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２６６０９２（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０４６４８９（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２６９８９１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
D21H11/00- 27/42
C08F 6/00-246/00