

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3744566号

(P3744566)

(45) 発行日 平成18年2月15日(2006.2.15)

(24) 登録日 平成17年12月2日(2005.12.2)

(51) Int. Cl.		F I
<b>D 2 1 H 17/21</b>	<b>(2006.01)</b>	D 2 1 H 17/21
<b>B 0 1 F 17/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 F 17/00
<b>D 2 1 H 17/62</b>	<b>(2006.01)</b>	D 2 1 H 17/62

請求項の数 10 (全 18 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平7-188035  (22) 出願日 平成7年6月29日(1995.6.29)  (65) 公開番号 特開平8-337997  (43) 公開日 平成8年12月24日(1996.12.24)  審査請求日 平成14年6月21日(2002.6.21)  (31) 優先権主張番号 特願平7-102999  (32) 優先日 平成7年4月3日(1995.4.3)  (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(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 佐々木 義宏  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 谷 修行  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 新井 大二郎  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 菊地 則義</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 製紙用ロジン系エマルションサイズ剤及び紙サイジング方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ロジン物質、分散剤及び水からなる製紙用エマルションサイズ剤であって、ロジン物質が、(イ)ロジン類または強化ロジンおよび(ロ)ロジンエステルまたは強化ロジンエステルからなり、かつ分散剤が(A)(メタ)アクリルアミド70~95モル%、(B)スルホ(塩)基含有モノマーまたはリン酸(塩)基含有モノマー0.5~10モル%及び(C)疎水性モノマー1~20モル%を含有してなる(メタ)アクリルアミド系共重合体であることを特徴とする製紙用ロジン系エマルションサイズ剤。

【請求項2】

分散剤である(メタ)アクリルアミド系共重合体を構成する単量体として、更に(D)カルボキシル(塩)基含有モノマー5モル%以下を含有してなる請求項1記載の製紙用ロジン系エマルションサイズ剤。

【請求項3】

分散剤である(メタ)アクリルアミド系共重合体を構成する単量体として、更に(E)(A)(メタ)アクリルアミドを除く親水性モノマー20モル%以下を含有してなる請求項1または2記載の製紙用ロジン系エマルションサイズ剤。

【請求項4】

分散剤である(メタ)アクリルアミド系共重合体の重量平均分子量が1000~2000000である請求項1~3のいずれかに記載の製紙用ロジン系エマルションサイズ剤。

【請求項5】

10

20

ロジン物質が、(ロ)ロジンエステルまたは強化ロジンエステルを20～90重量%含有してなる請求項1記載の製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤。

【請求項6】

分散剤の含有量が、ロジン物質に対して固形分換算で1～30重量%である請求項1～5のいずれかに記載の製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤。

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載の製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤の固形分に対し、多価金属塩を固形分で500重量%以下混合してなる製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤。

【請求項8】

多価金属塩が、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウムおよびポリ塩化アルミニウムから選ばれた少なくとも1種である請求項7記載の製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤。

【請求項9】

請求項1～8のいずれかに記載の製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤を、pH6～8の領域において使用することを特徴とする紙サイジング方法。

【請求項10】

請求項1～6のいずれかに記載の製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤と多価金属塩を、抄紙系に添加する直前に混合し、pH6～8の領域において使用することを特徴とする紙サイジング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤及び紙サイジング方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、製紙用サイズ剤は、抄紙システムのクローズド化の要請等からロジン系エマルジョン型サイズ剤の使用が主流になっている。また、抄紙機械の劣化等の酸性抄紙の弊害を考慮して、ロジン系エマルジョン型サイズ剤においても中性域でのサイズ性に優れたものが要求されている。また該エマルジョン型サイズ剤に用いられる分散剤としては、通常、サイズ剤の定着剤としてカチオン化澱粉やカチオン性ポリマー等が使用されるため、定着性の点からアニオン性の分散剤が使用されている。

【0003】

かかる分散剤としては、たとえば、アルキル硫酸ソーダ、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル塩等の低分子量界面活性剤が知られている。しかし、低分子量界面活性剤では抄紙時の泡立ちが大きいため、近年、泡立ちの少ないポリマー系分散剤が使用されるようになった。

【0004】

ポリマー系分散剤としては、たとえば、特開平1-203031号公報等では、スチレン等の疎水性モノマーとアクリル酸系およびスルホン酸系等の親水性モノマーを主成分とするアニオン性の共重合体が提案されている。しかし、該公報記載の共重合体は疎水性モノマーの割合が多い場合には、パルプに未定着の硫酸バンドやカチオン化澱粉等のカチオン性薬品との相互作用により共重合体が不溶化する。その結果エマルジョンが破壊されて、凝集物が発生し、これがマシントラブルの原因になる。逆に、疎水性モノマーが少ない場合、すなわち、弱酸であるカルボン酸を有するアクリル酸系モノマーの割合が多くなると硬水希釈安定性が不十分となる。一方、強酸であるスルホン酸系モノマーの割合が多くなると、硬水に対しては安定に分散するが、凝集力が強くなる結果、サイズ剤の紙への分布が不均一になるためサイズ効果が低下してしまう。

【0005】

その他に、特開昭56-169898号公報では、強化ロジンをロジン物質として用い、

10

20

30

40

50

かつ分散剤として変性ポリアクリルアミド樹脂を用いたエマルションが提案されている。しかし、pH 6 以上の中性域においては強化ロジンのカルボン酸が解離して水への溶解性が高まりパルプへの定着性が悪くなる。そのため、中性域におけるサイズ性能を十分に向上できない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、機械的安定性が良好でパルプに未定着の硫酸バンドや他のカチオン性薬品との相互作用による凝集物の生成が少なく、かつ硬水安定性のよいポリマー系分散剤を用いなり、しかもサイズ性（特に中性域でのサイズ性）に優れる製紙用ロジン系エマルションサイズ剤及び紙サイジング方法を提供することを目的とする。

10

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、ロジン物質として、ロジンエステル等を含む特定のロジン物質を用い、しかも該特定のロジン物質の分散剤として、親水性の（メタ）アクリルアミドを主構成成分とし、かつカルボキシル基（アクリル酸等）に比べて強酸のスルホ（塩）基またはリン酸（塩）基含有モノマーを必須のアニオン性成分としてなる特定組成の共重合体を組み合わせることにより、初めて前記目的に合致した製紙用ロジン系エマルションサイズ剤を収得しうることを見出した。本発明はこの新しい知見に基づいて完成されたものである。

【0008】

20

すなわち、本発明は、ロジン物質、分散剤及び水からなる製紙用エマルションサイズ剤であって、ロジン物質が、（イ）ロジン類または強化ロジンおよび（ロ）ロジンエステルまたは強化ロジンエステルからなり、かつ分散剤が（A）（メタ）アクリルアミド70～95モル%、（B）スルホ（塩）基含有モノマーまたはリン酸（塩）基含有モノマー0.5～10モル%及び（C）疎水性モノマー1～20モル%を含有してなる（メタ）アクリルアミド系共重合体であることを特徴とする製紙用ロジン系エマルションサイズ剤、ならびに該製紙用ロジン系エマルションサイズ剤を、pH 6～8の領域において使用することを特徴とする紙サイジング方法に関する。

【0009】

本発明の製紙用ロジン系エマルションサイズ剤の分散相は、（イ）ロジン類または強化ロジンおよび（ロ）ロジンエステルまたは強化ロジンエステルからなるロジン物質により形成されている。

30

【0010】

（イ）ロジン類とはガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等をいう。ロジン類には、これらの変性物である水素化ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、アルデヒド変性ロジン等を一部併用してもよい。

【0011】

また、強化ロジンとは、前記ロジン類の一部を、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸等で変性したものをいう。したがって、強化ロジン中には、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸変性ロジンの他に、未反応のロジン類を含む。 $\alpha$ -不飽和カルボン酸等としては、無水マレイン酸、マレイン酸、低級アルコールと無水マレイン酸から得られるマレイン酸モノエステル類またはマレイン酸ジエステル類、フマル酸、N-アルキルマレイミド類、イタコン酸、イタコン酸無水物、アクリル酸等を例示できる。これらのなかでも無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル類、フマル酸、イタコン酸、イタコン酸無水物が好ましい。 $\alpha$ -不飽和カルボン酸の使用量は、通常、ロジン類1モル部に対して1モル以下、好ましくは0.05～0.75モル部程度、特に好ましくは0.10～0.70モル部程度である。変性反応は通常、温度150～300℃程度で、0.5～24時間程度行う。

40

【0012】

（ロ）ロジンエステルとは、ロジン類と多価アルコールとを公知のエステル化法により製造されるものをいう。通常は両者を仕込んだ後、多価アルコールの沸点に応じて常圧、減

50

圧又は加圧下に、温度150～300程度で、3～40時間程度攪拌しながら脱水縮合を行う。また、反応に際して必要ならば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の溶剤を使用して、共沸下に脱水縮合させることもできる。多価アルコールとしては各種公知のものが使用できるが、3価または4価アルコールが好ましい。たとえば、3価アルコールとしてはグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、3-メチルペンタン-1,3,5-トリオール等があげられ、4価アルコールとしてはペンタエリスリトール、ジグリセリン等があげられる。また、トリエタノールアミン、トリスプロパノールアミン等のアミノアルコール等を使用することもできる。これら多価アルコールは一種または二種以上を使用できる。なお、ロジン類と多価アルコールの仕込割合は、ロジン類のカルボキシル基に対する多価アルコールの水酸基の当量比 $[-OH(eq)/-COOH(eq)]$ が、通常0.1～1.5、好ましくは0.1～1.0になる範囲とされ、ロジンエステルとして完全エステル化物を製造できる他、未反応ロジン類を含むロジンエステルを製造することもできる。当量比が0.1未満の場合にはロジンエステルの割合が少なくなり、得られるサイズ剤の中性領域でのサイズ効果の向上が十分でなくなる。また、当量比が1.5を越える場合には、生成するロジンエステルに遊離の水酸基が多量に残存するため、サイズ剤として用いた場合に残存水酸基に起因して、サイズ効果が低下するため好ましくない。

10

**【0013】**

また、強化ロジンエステルとは、ロジン類に多価アルコールと、不飽和カルボン酸等とを順次又は同時に反応させることにより得られるものをいう。順次とはロジン類に多価アルコールを反応させた後に、不飽和カルボン酸等を反応させてもよいし、ロジン類に、不飽和カルボン酸等を反応させた後に多価アルコールを反応させてもよいことを意味する。多価アルコールとのエステル化反応、不飽和カルボン酸等との変性反応は前記と同様に行なえばよい。

20

**【0014】**

本発明のロジン物質は、前記(イ)ロジン類または強化ロジンに加えて、(ロ)ロジンエステルまたは強化ロジンエステルを使用することにより中性領域でのサイズ効果を向上させる。そのため、該ロジン物質中における(ロ)ロジンエステルまたは強化ロジンエステルの含有量は20～90重量%であるのが好ましい。(ロ)の割合が20重量%未満の場合には、中性領域でのサイズ効果の向上が十分でなく、(ロ)の割合が90重量%を越える場合にはサイズ効果に特長がなくなる。

30

**【0015】**

なお、本発明のロジン物質は(イ)と(ロ)をそれぞれを別々に製造した後に、これらを混合することにより調製できる他に、(ロ)を製造した結果、得られる反応生成物中に前記(イ)と(ロ)を含有するものであれば、その反応生成物をそのまま本発明のロジン物質として使用することもできる。たとえば、(ロ)としてロジンエステルを製造した結果、反応生成物中にロジンエステルの他に、未反応のロジン類を所定量含有していれば、当該反応生成物を本発明のロジン物質として使用できる。

**【0016】**

本発明においては、上記所定のロジン物質である限り、これをそのままエマルションの分散相として用いることができる。

40

**【0017】**

本発明においては、上記所定のロジン物質の分散剤として(A)(メタ)アクリルアミド70～95モル%、(B)スルホ(塩)基またはリン酸(塩)基含有モノマー0.5～10モル%及び(C)疎水性モノマー1～20モル%を含有してなる(メタ)アクリルアミド系共重合体を使用する。

**【0018】**

(A)(メタ)アクリルアミドとは、アクリルアミド及び/又はメタアクリルアミドのことをいう(以下、(メタ)とは同様の意味である)。該(A)(メタ)アクリルアミドは、分散剤に親水性を付与するために使用され、その使用量は、分散剤である(メタ)アク

50

リルアミド系共重合体を構成する単量体の総モル和の70~95モル%、好ましくは75~90モル%である。70モル%に満たない場合には、得られるエマルジョンサイズ剤のパルプへの定着性が低下し、機械的安定性も低下する傾向があり、また95モル%を越える場合にはエマルジョンの乳化安定性が不良である。

【0019】

(B)スルホ(塩)基またはリン酸(塩)基含有モノマーは、分散剤にアニオン性を付与するために使用され、その使用量は、分散剤である(メタ)アクリルアミド系共重合体を構成する単量体の総モル和の0.5~10モル%、好ましくは1~5モル%である。なお、スルホ(塩)基またはリン酸(塩)基含有モノマーに比べて、弱酸であるカルボキシル基含有モノマーの(メタ)アクリル酸を代わりに使用しても、硬水希釈安定性を改良することはできない。すなわち、本発明では分散剤のアニオン性成分として、比較的酸性の強いスルホ(塩)基またはリン酸(塩)基含有モノマーを使用することで、カルボキシル基を使用した場合に生じるエマルジョンの硬水希釈安定性不良を改良したものである。(B)成分が0.5モル%に満たない場合にはアニオン性の低下により、サイズ剤の定着が低下する傾向があり、また10モル%を越える場合には凝集力が強くなり、サイズ剤の紙への分布が不均一になりサイズ効果が低下する傾向がある。

10

【0020】

スルホ(塩)基含有モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸(塩)、ビニルスルホン酸(塩)、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)、(メタ)アクリル酸スルホエチル(塩)、(メタ)アクリル酸スルホプロピル(塩)、(メタ)アリルスルホン酸(塩)等のスルホン酸(塩)系モノマー及び/又は(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルの硫酸エステル(塩)、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルの硫酸エステル(塩)、(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンの硫酸エステル(塩)、ポリオキシエチレンアルキルプロピニルエーテルの硫酸エステル(塩)等の硫酸エステル系モノマーがあげられる。また、リン酸(塩)基含有モノマーとしては、アシッドホスホオキシエチル(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等があげられる。なお、上記(塩)とはスルホ基またはリン酸基が、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩やアンモニウム塩等の塩を形成してもよいことを意味する。以下(塩)とは、同様の意味である。これらスルホ(塩)基含有モノマーまたはリン酸(塩)基含有モノマーは一種を単独で、または2種以上を組み合わせ使用できる。

20

30

【0021】

また、(C)疎水性モノマーは、分散剤に疎水性を付与するために使用され、その使用量は、分散剤である(メタ)アクリルアミド系共重合体を構成する単量体の総モル和の1~20モル%、好ましくは1~15モル%である。1モル%に満たない場合には乳化安定性が不良であり、また20モル%を越える場合には凝集性が強くなり、いずれの場合も好ましくない。

【0022】

(C)疎水性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル等のアルキル基の炭素数1~20の(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類や、これらスチレン類の芳香環に炭素数1~4のアルキル基を有するスチレン系化合物のスチレン系単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル、炭素数6~22の $\alpha$ -オレフィン、炭素数1~22のアルキルビニルエーテル、ビニルピロリドン等を例示できる。これらのなかでも、特に(メタ)アクリル酸エステル、スチレン系単量体、カルボン酸ビニルエステル等が乳化性の点で好ましい。

40

【0023】

また、本発明の分散剤には、乳化性を向上させるために、(メタ)アクリルアミド系共重合体を構成する単量体の総モル和の5モル%以下、好ましくは4モル%以下の範囲で、(D)カルボキシル(塩)基含有モノマーを使用することができる。(D)カルボキシル(

50

塩)基含有モノマーの使用量が5モル%を越える場合には、硬水希釈安定性が低下するため好ましくない。(D)カルボキシル(塩)基含有モノマーとしては、(メタ)アクリル酸(塩)、マレイン酸(塩)、無水マレイン酸、マレイン酸モノエステル等のマレイン酸系モノマー、フマル酸(塩)、フマル酸モノエステル等のフマル酸系モノマーがあげられる。これらのなかでも(メタ)アクリル酸(塩)が好ましい。

#### 【0024】

さらに、本発明の分散剤には、(メタ)アクリルアミド系共重合体を構成する単量体の総モル和の20モル%以下の範囲で、(E)(A)(メタ)アクリルアミドを除く親水性モノマーを使用することができる。かかる親水性モノマーとしては、(メタ)アクリロニトリル等のニトリル系モノマー；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、グリセリンモノ(メタ)アクリレート；グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、(メタ)アリルアルコール等のヒドロキシル基含有モノマー；ポリオキシアルキレン(メタ)アクリル酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン(メタ)アクリル酸エステル、ポリオキシアルキレンモノアルキル(メタ)アクリル酸エステル、ポリオキシアルキレン(メタ)アリルエーテル、ポリオキシアルキレングリセリン(メタ)アリルエーテル等のポリオキシアルキレン基含有モノマー等があげられる。

#### 【0025】

本発明の分散剤たる共重合体の製造方法としては、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等の各種公知の方法を採用でき、前記単量体を共重合させることにより容易に収得しうる。溶液重合による場合には、イソプロピルアルコール、エチルアルコール、メチルイソブチルケトン等の溶媒を使用できる。乳化重合方法で使用される乳化剤としては特に制限はされず各種の界面活性剤を使用でき、アニオン性界面活性剤としては、たとえばジアルキルスルホコハク酸塩、アルカンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホコハク酸エステル塩、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルスルホコハク酸エステル塩、ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩等を例示でき、ノニオン性界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル及びこれら界面活性剤にビニル基またはアリル基、プロペニル基を導入した反応性界面活性剤等を例示できる。これら界面活性剤は1種または2種以上を適宜選択して使用することができ、その使用量は全仕込単量体に対して通常は0.1~10重量%程度とされる。また、前記重合で使用される重合開始剤としては特に限定はされず、過硫酸塩類、過酸化物、アゾ化合物、レドックス系開始剤などの各種のものを使用でき、分子量を調節するために公知の連鎖移動剤であるイソプロピルアルコール、四塩化炭素、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、クメン、チオグリコール酸エステル、アルキルメルカプタン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等を適宜使用することもできる。

#### 【0026】

得られた分散剤たる共重合体の分子量は、ロジン物質(反応生成物)の分散能と直接関連するため通常は重量平均分子量が1000~200000、好ましくは1000~100000である。1000未満ではエマルジョンの機械的安定性が悪くなり、200000を越える場合には製品粘度が高くなる。なお、該共重合体は通常は水溶性であるが、分散性であってもさしつかえない。

#### 【0027】

本発明の製紙用エマルジョンサイズ剤は、上記のようにして得られたロジン物質と分散剤たる共重合体を用い、たとえば特公昭53-4866号公報(熔融高压乳化法)、特公昭53-22090号公報(溶剤高压乳化法)または特開昭52-77206号、特公昭58-4938号公報(反転乳化法)等の公知の方法により製造することができる。

## 【0028】

たとえば、溶剤高圧乳化法による場合には、あらかじめ水に不溶な有機溶剤に溶解させたロジン物質に対して分散剤たる前記共重合体と水、必要に応じて水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、低級アミン等のアルカリ物質を加え、ホモジナイザー、ピストン型高圧乳化機、超音波乳化機等を通して乳化し、次いで上記有機溶剤を留去する。尚、共重合体の添加時期は特に制限はされず、少量のアルカリもしくは界面活性剤を用いて乳化した場合には、乳化機を通した後でも、また溶剤留去後でもさしつかえはなく、いずれも良好な水性エマルジョンを収得しうる。

## 【0029】

また反転法による場合には、ロジン物質を通常90～160 に加熱攪拌して溶融ロジン物質を調製する。ついで該溶融ロジン物質を攪拌しながらこれに前記共重合体の水溶液または該水性エマルジョンと所定量の熱水とを添加して相反転させ、ロジン物質が分散相であり水が連続相であるエマルジョンを形成させる。

10

## 【0030】

上記溶剤高圧乳化、反転乳化に際しては、分散剤たる共重合体は通常ロジン物質に対して乾燥重量基準で1～30重量%、好ましくは2～20重量%の範囲とする。1重量%未満では分散力が充分でなく、また30重量%を越えて使用するのでは経済的でない。尚、所望により得られたこれらのエマルジョンは水またはアルカリ水で希釈して、該エマルジョンのpHを調整することができる。

## 【0031】

また、上記溶剤高圧乳化、反転乳化に際しては、前記共重合体に加えて発泡性、サイズ効果に悪影響しない程度に界面活性剤を添加することもできる。該界面活性剤としては、前述の共重合体の乳化重合時に使用した各種のものを例示しうる。

20

## 【0032】

得られた本発明のロジン系エマルジョンサイズ剤は通常10～70重量%、好ましくは30～55重量%の固形分を有し、ロジン物質は該エマルジョン中に1 $\mu$ m以下の粒子として均一に分散している水性エマルジョンであり、該水性エマルジョンは乳白色の外観を呈し、通常2.0～7.5のpHを有する。また、該水性エマルジョンは室温において少なくとも6ヶ月間安定であり、沈殿を生ずることもない。また、硬水における希釈安定性が優れているので河川、水道、井戸等の水を用いても十分に希釈することができ、パルプの水分散液によく分散され、しかもその希釈液は長時間安定であり、極めて低発泡性でもある。さらに、後記実施例で示す通り機械的安定性が良好である。

30

## 【0033】

本発明により得られる製紙用エマルジョンサイズ剤は、これを例えばパルプの水分散液に硫酸アルミニウム等の定着剤とともに添加しpH4～8でサイジングする方法あるいはパルプの水分散液にカチオン性の定着剤等とともに添加し、pH4～8で抄造する方法を採用でき、幅広い抄紙pH範囲で成紙に優れたサイズ効果を付与することができる。特に中性域(pH6～8)でのサイズ効果に優れる。填料を用いる場合には、タルク、クレー、カオリン等の珪酸塩や二酸化チタン、炭酸カルシウム等の無機填料、尿素-ホルマリン等の有機填料を単独で使用または併用できる。この場合、製紙用エマルジョンサイズ剤はパルプに対して通常0.05～3重量%程度(乾燥重量基準)で使用される。また、本発明のサイズ剤はパルプに対する定着性に優れているため硫酸アルミニウム等の使用量を低減できる。さらには高温抄紙においても、用水の硬度が高くなっても、あるいは古紙等の使用によるクローズド化で夾雑物質が増加してもサイズ効果が低下することはない。

40

## 【0034】

本発明では製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤として、前記特定のロジン物質と分散剤たる特定の共重合体から得られた製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤に、さらに多価金属塩を混合したものをすることもできる。一般に、製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤に定着剤として用いられている多価金属塩を混合した場合には、エマルジョン粒子の凝集が起り、長期にわたり保存することができないが、本発明の前記特定のロジン物質

50

と分散剤たる特定の共重合体から得られた製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤は、予め多価金属塩を混合した場合にもエマルジョン粒子の凝集が起こらないため、エマルジョンの固形分濃度を10～50重量%に設定した場合にも、長期にわたり多価金属塩との混合安定性に優れる。

【0035】

多価金属塩としてはサイズ剤の定着剤として用いられているものを使用でき、たとえば硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム等があげられる。これら多価金属塩の使用量は、前記特定のロジン物質と分散剤たる特定の共重合体から得られた製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤の固形分に対し、固形分で500重量%以下である。多価金属塩の使用量が500重量%を越える場合には、エマルジョン粒子の凝集により長期に保存できない。

10

【0036】

製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤に多価金属塩を混合する方法は、特に制限されず、当該製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤を製造する際の乳化段階で混合してもよく、製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤を製造した後に混合してもよい。また、製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤と多価金属塩の混合は、抄紙系に添加する直前に行ってもよい。

【0037】

かくして得られた多価金属塩を含有する製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤は、上記の多価金属塩を含有していない製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤と同様に、硬水希釈安定性、機械的安定性等の優れた性質を有し、また上記と同様のサイジング方法により紙を抄造でき、幅広い抄紙pH範囲で成紙に優れたサイズ効果を付与することができる。また、予め多価金属塩を含有しているため、別途サイズ剤の定着剤が添加されていない抄紙系においても成紙に優れたサイズ効果を付与することができる。

20

【0038】

なお、本発明により得られる製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤の適用される原紙は特に制限はされず、各種の紙及び板紙に適用できる。紙の種類としては、フォーム用紙、PPC用紙、インクジェット用紙、熱転写紙、感熱記録原紙、感圧記録原紙等の記録用紙及びその原紙、アート紙、キャストコート紙、上質コート紙等のコート紙用の原紙、クラフト紙、純白ロール紙等の包装用紙、その他、ノート用紙、書籍用紙、印刷用紙、新聞用紙等の各種紙(洋紙); マニラボール、白ボール、チップボール等の紙器用板紙及びライナー等の板紙があげられる。またセルロース繊維の抄造のみならず、該繊維と鉱物繊維例えば石綿、岩綿等や合成繊維例えばポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン等との混合物を抄造して、紙、板紙、繊維板等を製造する際にも有利に適用できる。また、表面サイズ剤としても使用でき、この場合、予め抄造された湿紙に噴霧、浸漬、塗布等の慣用方法で適用される。

30

【0039】

【発明の効果】

本発明の製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤は、サイズ効果、特に中性域でのサイズ効果が良好である。また、機械的安定性、硬水希釈安定性が良好であり、近年の抄紙システムのクローズド化に充分対応しうるものである。しかも低発泡性であるため抄紙時の作業性がよい。

40

【0040】

また、予め多価金属塩を混合してなる製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤を用いた場合には、サイズ効果をさらに向上でき、サイズ剤の定着剤が添加されていない抄紙系においても成紙に優れたサイズ効果を付与することができる。さらには、長期にわたり多価金属塩との混合安定性に優れるため、抄紙系に添加する薬品を一括で管理でき取り扱い上便利である。

【0041】

【実施例】

以下に実施例及び比較例をあげて本発明の製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤をさらに

50

具体的に説明する。尚、参考例は、本発明において使用するロジン物質の製造例と分散剤であるアクリルアミド系共重合体の製造例である。また、各例中、部及び%は特記しない限り重量基準である。

**【 0 0 4 2 】**

参考例 1 (強化ロジンの製造例)

攪拌機、温度計、窒素導入管、分水器及び冷却器を備えた 1 リットル容のフラスコに、酸価 170 のガムロジン 100 部を仕込み、窒素気流下に 160 まで加熱した後、フマル酸 8 部を加え、210 で 3 時間加熱保温した。得られた反応生成物の軟化点は 117、酸価は 242 だった。

**【 0 0 4 3 】**

参考例 2 (ロジンエステル製造例)

参考例 1 と同様の反応装置に、酸価 170 のガムロジン 100 部とグリセリン 9.3 部 (仕込当量比 ( -OH / -COOH ) = 1.00) を仕込み、窒素気流下に 250 まで加熱し、同温度で 8 時間エステル化させ軟化点 84、酸価 6 のロジンエステルを得た。

**【 0 0 4 4 】**

参考例 3 (強化ロジンエステル製造例)

参考例 2 で得たロジンエステルを 160 に加熱した後、無水マレイン酸 8.2 部を加え、210 で 2 時間加熱保温し、軟化点 102、酸価 183 の強化ロジンエステルを含む反応生成物を得た。

**【 0 0 4 5 】**

参考例 4 (ロジンエステル製造例)

参考例 2 において、グリセリン 9.3 部に代えてペンタエリスリトール 10.3 部 (仕込当量比 = 1.00) を使用した以外は、参考例 2 と同様にして軟化点 105、酸価 15 のロジンエステルを得た。

**【 0 0 4 6 】**

参考例 5 (ロジンエステル製造例)

参考例 2 において、グリセリンの使用量を 6 部 (仕込当量比 ( -OH / -COOH ) = 0.65) に代えた他は、参考例 2 と同様にして軟化点 85、酸価 59 のロジンエステルを得た。

**【 0 0 4 7 】**

参考例 6 (分散剤製造例)

攪拌機、温度計、窒素導入管及び冷却器を備えた反応装置に、アクリルアミド 69.7 部 (単量体の総モル和の 80 モル%、以下同様)、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 11.9 部 (5 モル%)、アクリル酸エチル 18.4 部 (15 モル%)、ラウリルメルカプタン 5 部、ポリオキシエチレン (n = 13) ドデシルフェニルエーテル硫酸エステルのナトリウム塩 5 部、ポリオキシエチレン (n = 9) オレイルエーテル 2 部、過硫酸カリウム 3 部及びイオン交換水 400 部を混合し、加熱し、80 で 6 時間反応を行い共重合体の水溶液を得た。その後、冷却し、60 で 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸と等モルの水酸化ナトリウムを加えて 1 時間攪拌して、濃度 15%、重量平均分子量 40000 の共重合体の水溶液を得た。

**【 0 0 4 8 】**

参考例 7 (分散剤製造例)

参考例 6 において、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸に代えて、同モル%のメタクリル酸ヒドロキシプロピル硫酸エステルのアンモニウム塩を用いた以外は、参考例 6 と同様に反応を行い、濃度 15%、重量平均分子量 25000 の共重合体の水溶液を得た。

**【 0 0 4 9 】**

参考例 8 (分散剤製造例)

参考例 6 において、不飽和単量体として、アクリルアミド 64.9 部 (80 モル%)、メタクリル酸ヒドロキシプロピル硫酸エステルのアンモニウム塩 14.6 部 (5 モル%)、

10

20

30

40

50

メタクリル酸ブチル 17.5部(12モル%)及びメタクリル酸 3部(3モル%)を用い、水酸化ナトリウムに代えて水酸化カリウムを用いた以外は、参考例6と同様に反応を行い、濃度15%、重量平均分子量60000の共重合体の水溶液を得た。

【0050】

参考例9(分散剤の製造例)

参考例6において、不飽和単量体として、アクリルアミド 85.1部(90モル%)、スチレンスルホン酸ナトリウム塩 4.6部(2モル%)、スチレン 4.6部(4モル%)及びアクリル酸ブチル 5.7部(4モル%)を用いた以外は、参考例6と同様に反応を行い、濃度15%、重量平均分子量30000の共重合体の水溶液を得た。

【0051】

参考例10(分散剤の製造例)

攪拌機、温度計、窒素導入管及び冷却器を備えた反応装置に、イオン交換水 300部及びポリオキシエチレン(n=13)ドデシルフェニルエーテル硫酸エステルのナトリウム塩 5部を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌した。その後、アクリルアミド 70.2部(78モル%)、アリルスルホン酸ナトリウム塩 6.4部(3.5モル%)、メタクリル酸メチル 23.4部(18.5モル%)及びラウリルメルカプタン 5部の混合液と過硫酸カリウム 3部をイオン交換水 50部に溶解した水溶液を別々に 80 で3時間かけて滴下して反応を行い、濃度20%、重量平均分子量20000の共重合体の水溶液を得た。

【0052】

参考例11(分散剤の製造例)

攪拌機、温度計、窒素導入管及び冷却器を備えた反応装置に、イソプロピルアルコール 230部、アクリルアミド 54.6部(80モル%)、ポリオキシエチレンアルキルプロピルエーテル硫酸エステルのアンモニウム塩(第一工業製薬(株)製、商品名「アクアロンHS-10」) 30.6部(4モル%)、スチレン 12部(12モル%)、アクリル酸 2.8部(4モル%)を仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌した。その後、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 3部を加え 80 まで昇温し4時間保持し、さらにアゾビスイソブチロニトリル 1部を追加し、3時間同温度に保持した後、イオン交換水 150部を加えてイソプロピルアルコールの留去を行った。留去終了後、冷却し、60 でアクリル酸と等モルの水酸化カリウムを加えて1時間攪拌し、濃度20%、重量平均分子量50000の共重合体の水溶液を得た。

【0053】

参考例12(分散剤の製造例)

参考例10において、スチレンに代えて、同モル%の酢酸ビニルを用いた以外は、参考例10と同様に反応を行い、濃度20%、重量平均分子量45000の共重合体の水溶液を得た。

【0054】

参考例13(比較分散剤の製造例)

参考例6において、アクリルアミド 19.6部(25モル%)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸部 11.4部(5モル%)、スチレン 23.0部(20モル%)、アクリル酸エチル 22.1部(20モル%)およびアクリル酸 23.9部(30モル%)を用いた以外は、参考例6と同様に反応を行い、濃度15%、重量平均分子量40000の共重合体の水溶液を得た。

【0055】

参考例14(比較分散剤の製造例)

参考例6において、不飽和単量体として、メタクリルアミド 75.3部(80モル%)、スチレン 8.0部(15モル%)部及びメタクリル酸 16.7部(5モル%)を用いた以外は、参考例6と同様に反応を行った。その後、冷却し、60 でメタクリル酸と等モルの水酸化カリウムを加えて1時間攪拌し、濃度15%、重量平均分子量65000の共重合体の分散液を得た。

【0056】

10

20

30

40

50

## 参考例 15 (比較分散剤の製造例)

参考例 6 において、不飽和単量体として、アクリルアミド 75.3 部 (82 モル%)、スチレンスルホン酸ナトリウム塩 8.0 部 (3 モル%) 及びメタクリル酸 16.7 部 (15 モル%) を用いた以外は、参考例 6 と同様に反応を行った。その後、冷却し、60 でメタクリル酸と等モルの水酸化カリウムを加えて 1 時間攪拌し、濃度 15%、重量平均分子量 65000 の共重合体の水溶液を得た。

【0057】

## 参考例 16 (比較分散剤の製造例)

参考例 11 において、不飽和単量体として、アクリルアミド 47 部 (70 モル%)、メタクリル酸ヒドロキシプロピル硫酸エステルアンモニウム塩 2.5 部 (1 モル%) 及びアクリル酸 2-エチルヘキシル 50.5 部 (29 モル%) を用いた以外は、参考例 11 と同様に反応を行い、濃度 20%、重量平均分子量 55000 の共重合体の水溶液を得た。

【0058】

## 実施例 1 (エマルジョンサイズ剤の製造)

参考例 1 で得られた強化ロジン 50 部と、参考例 2 で得られたロジンエステル 50 部をトルエン 200 部に溶解し、次いで参考例 6 で得られた共重合体 (分散剤) の水溶液 60 部と温水 (60 ) 285 部と混合し、高圧乳化機を使用して乳化した後、トルエンを留去して濃度 40% のエマルジョンサイズ剤を調製した。

【0059】

## 実施例 2 ~ 4、比較例 1 ~ 5

実施例 1 において、ロジン物質または共重合体 (分散剤) の種類を表 1 に示すように代えた他は、実施例 1 と同様にしてエマルジョンサイズ剤を調製した。

【0060】

## 実施例 5

参考例 1 で得られた強化ロジン 70 部と、参考例 4 で得られたロジンエステル 30 部を 160 に加熱溶解し、攪拌しながら参考例 10 で得られた共重合体 150 部を 1 時間かけて添加した。こうして得られた油中水型エマルジョンに攪拌しながら熱水を徐々に加えて転相させ水中油型エマルジョンとし、さらに熱水で希釈して濃度 50% のエマルジョンサイズ剤を調製した。

【0061】

## 実施例 6、7、比較例 6

実施例 5 において、ロジン物質または共重合体 (分散剤) の種類を表 1 に示すように代えた他は、実施例 5 と同様にしてエマルジョンサイズ剤を調製した。

【0062】

【表 1】

10

20

30

	ロジン物質の種類	エステル含有率	分散剤の種類
実施例1	参考例1 (50部) + 参考例2 (50部)	50%	参考例6
実施例2	参考例1 (30部) + 参考例2 (70部)	70%	参考例7
実施例3	参考例1 (40部) + 参考例3 (60部)	60%	参考例8
実施例4	参考例1 (60部) + 参考例3 (40部)	40%	参考例9
実施例5	参考例1 (70部) + 参考例4 (30部)	30%	参考例10
実施例6	参考例1 (50部) + 参考例5 (50部)	30%	参考例11
実施例7	参考例3 (50部) + 参考例5 (50部)	80%	参考例12
比較例1	参考例1 (100部)	0%	参考例6
比較例2	参考例1 (95部) + 参考例2 (5部)	5%	参考例7
比較例3	参考例1 (60部) + 参考例2 (40部)	40%	参考例13
比較例4	参考例1 (40部) + 参考例3 (60部)	60%	参考例14
比較例5	参考例1 (30部) + 参考例4 (70部)	70%	参考例15
比較例6	参考例1 (50部) + 参考例5 (50部)	30%	参考例16

## 【0063】

実施例1～7および比較例1～6で得られたエマルジョンサイズ剤の機械的安定性、硬水希釈安定性及び凝集性を次の方法により測定した。その結果を表2に示す。

## 【0064】

## (1) 機械的安定性

エマルジョンサイズ剤50gをマーロン式安定度試験器(新星産業(株)製)の容器に秤取りし、温度25℃、荷重10kg、回転速度1000r.p.m.で5分間機械的シェアーを加えた後、生成した凝集物を200の金網で口取りし、機械的安定性を次式に従い算出した。

## 【0065】

機械的安定性(%) = (凝集物の絶乾重量 / 試料エマルジョンの絶乾重量) × 100

## 【0066】

## (2) 硬水希釈安定性

硬度100°DHの硬水でエマルジョンサイズ剤を5%に希釈し、分散状態を観察した。評価は、○：分散する、△：一部凝集する、×：凝集する、によった。

## 【0067】

## (3) 凝集性

40℃に保温した水道水に、硫酸バンド及びカチオン化澱粉(王子エースK-100、王子コーンスターチ)をそれぞれ0.01%、0.005%濃度になるように添加し、エマルジョンサイズ剤を0.01%添加した後、均一に拡散した。このときのpHは4であった。この液を水酸化ナトリウムでpH7に調整し、5分間攪拌した後、エマルジョンの凝

10

20

30

40

50

集状態を観察した。評価は、○：分散する、△：一部凝集する、×：凝集する、による。

【 0 0 6 8 】

【表 2】

	機械的 安定性 (%)	硬水希 釈安定 性	凝集性
実施例 1	0.1	○	○
実施例 2	0.1	○	○
実施例 3	0.1	○	○
実施例 4	0.1	○	○
実施例 5	0.1	○	○
実施例 6	0.1	○	○
実施例 7	0.1	○	○
比較例 1	0.1	△	△
比較例 2	0.1	△	△
比較例 3	0.2	×	×
比較例 4	0.3	×	△
比較例 5	0.5	△	×
比較例 6	0.4	○	×

10

20

30

【 0 0 6 9 】

実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 6 で得られたエマルジョンサイズ剤を、実用試験 1、実用試験 2 および実用試験 3 において、製紙用サイズ剤として使用した場合の成紙のサイズ度（秒）をステキヒト法（J I S P 8 1 2 2）によって測定した。その結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 0 】

実用試験 1

400 ml カナディアン・スタンダード・フリーネスまで叩解したパルプ（L - B K P / N - B K P = 2 / 1）を 2 % の水性スラリーとし、40 に保温した。次いで該スラリーに対パルプ 10 %（絶乾重量基準）の炭酸カルシウム、対パルプ 1.0 %（絶乾重量基準）の硫酸バンド、対パルプ 0.5 %（絶乾重量基準）のカチオン化澱粉（王子エース K - 100、王子コーンスターチ）及び対パルプ 0.2 % または 0.5 %（絶乾重量基準）のエマルジョンサイズ剤を順次に添加した後、このスラリーを 1 % まで希釈した。パルプスラリーの pH は 7.5 であった。均一に拡散させた後、T A P P I スタンダード・シート・マシンを用いて坪量  $60 \pm 1 \text{ g / m}^2$  となるように抄紙した。これを  $5 \text{ kg / cm}^2$  の圧力下 5 分間脱水し、次いでドラムドライヤーで 100 にて 1 分間乾燥し、さらにこの紙料を 20、65 % R . H . の条件で 24 時間調湿した後、サイズ度（秒）を測定した。

40

50

## 【 0 0 7 1 】

## 実用試験 2

叩解度 3 0 0 m l のパルプ（新聞古紙、炭酸カルシウム 3 % 含有）を 2 % の水性スラリーとし、5 0 に保温した。これに対パルプ 1 . 0 %（絶乾重量基準）の硫酸バンド、次いで対パルプ 0 . 3 %（絶乾重量基準）のエマルジョンサイズ剤の順で添加した。その後、このスラリーを 1 % まで希釈し、均一に拡散させたスラリーの pH は 7 . 5 であった。実用試験 1 と同様に抄紙しサイズ度（秒）を測定した。

## 【 0 0 7 2 】

## 実用試験 3

実用試験 2 において、対パルプ 0 . 3 %（絶乾重量基準）のエマルジョンサイズ剤と対パルプ 1 . 0 %（絶乾重量基準）の硫酸バンドを添加直前に混合した以外は実用試験 2 と同様に抄紙を行い、サイズ度（秒）を測定した。

## 【 0 0 7 3 】

## 【表 3】

	実用試験 1		実用試験 2	実用試験 3
	0 . 2 %	0 . 5 %	0 . 3 %	0 . 3 %
実施例 1	2 8 . 8	3 8 . 2	2 8 . 0	3 2 . 1
実施例 2	2 9 . 8	3 8 . 8	2 9 . 1	3 4 . 1
実施例 3	2 8 . 5	3 8 . 1	2 7 . 8	3 3 . 3
実施例 4	2 7 . 8	3 7 . 6	2 7 . 1	3 2 . 0
実施例 5	2 9 . 1	3 8 . 4	2 8 . 9	3 4 . 0
実施例 6	2 7 . 4	3 6 . 8	2 7 . 0	3 2 . 5
実施例 7	2 8 . 6	3 8 . 1	2 7 . 9	3 2 . 9
比較例 1	1 6 . 9	2 2 . 5	1 2 . 7	1 2 . 8
比較例 2	1 7 . 3	2 4 . 8	1 3 . 6	1 3 . 3
比較例 3	2 0 . 3	2 7 . 0	1 9 . 5	1 0 . 1
比較例 4	2 1 . 0	2 7 . 3	2 0 . 4	1 2 . 7
比較例 5	1 9 . 9	2 6 . 6	1 8 . 1	1 0 . 0
比較例 6	2 4 . 8	3 2 . 6	2 5 . 7	1 4 . 1

## 【 0 0 7 4 】

## 実施例 8（多価金属塩を混合したエマルジョンサイズ剤の製造）

実施例 1 で得られた濃度 4 0 % のエマルジョンサイズ剤 1 0 0 部（固形分換算）に対して、硫酸アルミニウム 5 0 部（固形分）および水を加え、エマルジョンサイズ剤（固形分換算）の固形分濃度 3 5 % のアルミニウム塩混合エマルジョンサイズ剤を得た。

## 【 0 0 7 5 】

## 実施例 9 ~ 1 4 および比較例 7 ~ 1 2

10

20

30

40

50

実施例 8 においてエマルジョンサイズ剤の種類および使用した硫酸アルミニウムの使用量を表 4 に示すように変え、表 4 に示すエマルジョンサイズ剤（固形分換算）の固形分濃度のアルミニウム塩混合エマルジョンサイズ剤を調製した他は実施例 8 と同様に行った。

【 0 0 7 6 】

【表 4】

	エマルジョンサイズ剤			硫酸アルミニウムの使用量 (部)	アルミニウム塩混合エマルジョンサイズ剤濃度 (%)
	種類	濃度 (%)	固形分 使用量 (部)		
実施例 8	実施例 1	40%	100	50	35
実施例 9	実施例 2	40%	100	420	35
実施例 10	実施例 3	40%	100	250	35
実施例 11	実施例 4	40%	100	100	35
実施例 12	実施例 5	50%	100	150	45
実施例 13	実施例 6	50%	100	300	45
実施例 14	実施例 7	50%	100	180	45
比較例 7	比較例 1	40%	100	100	35
比較例 8	比較例 2	40%	100	100	35
比較例 9	比較例 3	40%	100	100	35
比較例 10	比較例 4	40%	100	100	35
比較例 11	比較例 5	40%	100	100	35
比較例 12	比較例 6	50%	100	100	45

【 0 0 7 7 】

実施例 8 ~ 14 および比較例 7 ~ 12 で得られたアルミニウム塩混合エマルジョンサイズ剤の機械的安定性、硬水希釈安定性、凝集性およびアルミニウム塩との混合安定性を測定した。なお、機械的安定性、硬水希釈安定性、凝集性は前記と同様の方法により測定し、アルミニウム塩との混合安定性については次の方法により測定した。その結果を表 5 に示す。

【 0 0 7 8 】

(4) アルミニウム塩との混合安定性

実施例 8 ~ 14 および比較例 7 ~ 12 で得られたアルミニウム塩混合エマルジョンサイズ剤の製造直後及び 30 で 1 ヶ月放置した後のエマルジョンの性状変化を観察した。評価は、○：変化しない、△：一部凝集物が発生する、×：凝集する、による。

【 0 0 7 9 】

【表 5】

	機械的 安定性 (%)	硬水希 釈安定 性	凝集性	アルミニウム塩 との混合安定性	
				混合直 後	1ヶ月 後
実施例8	0.1	○	○	○	○
実施例9	0.1	○	○	○	○
実施例10	0.1	○	○	○	○
実施例11	0.1	○	○	○	○
実施例12	0.1	○	○	○	○
実施例13	0.1	○	○	○	○
実施例14	0.1	○	○	○	○
比較例7	0.2	△	△	△	△
比較例8	0.2	△	△	△	△
比較例9	0.3	×	×	×	×
比較例10	0.5	×	△	△	×
比較例11	0.6	△	×	×	×
比較例12	0.5	△	×	×	×

10

20

30

## 【0080】

実施例8～14および比較例7～12で得られたアルミニウム塩混合エマルジョンサイズ剤を、実用試験4、実用試験5および実用試験6において、製紙用サイズ剤として使用した場合の成紙のサイズ度（秒）をステキヒト法（JIS P 8122）によって測定した。その結果を表6に示す。

## 【0081】

## 実用試験4

実用試験1において、エマルジョンサイズ剤に代えてアルミニウム塩混合エマルジョンサイズ剤を使用した（ただし、アルミニウム塩混合エマルジョンサイズ剤中のエマルジョンサイズ剤純分を対パルプ0.2%または0.5%（絶乾重量基準）、また予め混合されている硫酸アルミニウムの量を考慮に入れて硫酸アルミニウムの総量を対パルプ1.0%（絶乾重量基準）に設定した）以外は、実用試験1と同様に抄紙を行い、サイズ度（秒）を測定した。

40

## 【0082】

## 実用試験5

実用試験2において、エマルジョンサイズ剤に代えてアルミニウム塩混合エマルジョンサイズ剤を使用した（ただし、アルミニウム塩混合エマルジョンサイズ剤中のエマルジョンサイズ剤純分を対パルプ0.3%（絶乾重量基準）、また予め混合されている硫酸アルミ

50

ニウムの量を考慮に入れて硫酸アルミニウムの総量に対パルプ 1.0% (絶乾重量基準) に設定した) 以外は、実用試験 2 と同様に抄紙を行い、サイズ度 (秒) を測定した。

【0083】

実用試験 6

実用試験 2 において、硫酸バンドを添加することなく、エマルジョンサイズ剤に代えてアルミニウム塩混合エマルジョンサイズ剤を使用した以外は、実用試験 2 と同様に抄紙を行い、サイズ度 (秒) を測定した。

【0084】

【表 6】

	実用試験 3		実用試験 4	実用試験 5
	0.2%	0.5%	0.3%	0.3%
実施例 8	30.7	40.8	32.7	31.9
実施例 9	31.0	41.2	33.6	34.6
実施例 10	30.3	40.8	32.6	33.0
実施例 11	30.1	40.0	32.3	32.2
実施例 12	30.9	41.1	33.3	30.6
実施例 13	30.0	39.7	32.0	32.4
実施例 14	30.3	40.4	33.1	32.1
比較例 7	16.1	21.3	10.9	8.8
比較例 8	16.9	22.8	11.4	9.2
比較例 9	10.4	17.6	9.3	5.7
比較例 10	15.5	19.8	11.4	7.8
比較例 11	9.8	12.1	8.7	5.3
比較例 12	16.9	20.3	12.6	9.6

10

20

30

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平03 - 008893 (JP, A)  
特開平01 - 189343 (JP, A)  
欧州特許出願公開第259671 (EP, A1)  
特開平3 - 40893 (JP, A)  
特開昭53 - 14807 (JP, A)