

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3805367号
(P3805367)

(45) 発行日 平成18年8月2日(2006.8.2)

(24) 登録日 平成18年5月19日(2006.5.19)

(51) Int. Cl.

D2 1 H 21/16 (2006.01)

F I

D 2 1 H 21/16

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平8-529942	(73) 特許権者	ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト
(86) (22) 出願日	平成8年3月26日(1996.3.26)		ドイツ連邦共和国 D-67056 ルートヴィヒスハーフェン(番地なし)
(65) 公表番号	特表平11-502575	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄
(43) 公表日	平成11年3月2日(1999.3.2)		弁理士 山崎 利臣
(86) 国際出願番号	PCT/EP1996/001315	(74) 代理人	弁理士 久野 琢也
(87) 国際公開番号	W01996/031650		弁護士 ラインハルト・アインゼル
(87) 国際公開日	平成8年10月10日(1996.10.10)		
審査請求日	平成14年11月13日(2002.11.13)		
(31) 優先権主張番号	19512399.9		
(32) 優先日	平成7年4月3日(1995.4.3)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紙サイズ剤混合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) アルキルジケテンをカチオンデンプンの存在において水に分散させることにより得られる $C_{14} \sim C_{22}$ - アルキルジケテンの微細な水性分散液、および

(B) 紙のサイズ剤である微細な水性ポリマー分散液からなる紙サイズ剤混合物において、成分(A)のカチオンデンプンのアミロペクチン含量が少なくとも95%であることを特徴とする紙サイズ剤混合物。

【請求項 2】

(A) アルキルジケテンをカチオンデンプンの存在において水に分散させることにより得られる、 $C_{14} \sim C_{22}$ - アルキルジケテンの微細な水性分散液を、

(B) 紙のサイズ剤である微細な水性ポリマー分散液と混合するか、
または $C_{14} \sim C_{22}$ - アルキルジケテンをカチオンデンプンの水性懸濁液および紙のサイズ剤である微細な水性ポリマー分散液からなる混合物中で少なくとも70℃の温度で乳化させることによる紙サイズ剤混合物の製造方法において、カチオンデンプンのアミロペクチン含量が少なくとも95%であることを特徴とする紙サイズ剤混合物の製造方法。

【請求項 3】

請求項1記載の紙サイズ剤混合物を使用することを特徴とする紙、ボール紙および厚紙のエンジンサイズ法および表面サイズ法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、

(A) アルキルジケテンをカチオンデンプンの存在で水に分散させることにより得られる $C_{14} \sim C_{22}$ - アルキルジケテンの微細な水性分散液および

(B) 紙のサイズ剤であるポリマー分散液

からなる紙のサイズ剤混合物、

成分(A)および(B)を混合することによるかまたはカチオンデンプンの水性分散液および紙のサイズ剤である微細なポリマーの水性分散液からなる混合物中で $C_{14} \sim C_{22}$ - アルキルジケテンを少なくとも70の温度で乳化することによる記述した紙サイズ剤混合物の製造方法および紙、ボール紙および厚紙のエンジンサイズ剤および表面サイズ剤としての紙サイズ剤混合物の使用に関する。

上記に記載した紙サイズ剤混合物ならびにその製造および使用は、PCT特許(WO-A 94/05855号)から公知である。

10

(A)および(B)に記載した水性分散液は、技術水準に属する。それで、たとえば米国特許(US-A)3130118号から、アルキルジケテンをカチオンデンプンの存在で水に分散させることによって得られる水性アルキルジケテン分散液が公知である。カチオン縮合物および場合によりカチオンデンプンの存在で製造される脂肪アルキルジケテン分散液は、たとえばドイツ国特許(DE-A)3000502号およびドイツ国特許(DE-A)3316179号から公知である。ヨーロッパ特許(EP-B)0437764号から、40重量%までアルキルジケテンを分散して含有することができかつ安定剤としてカチオンデンプンのほかに長鎖脂肪酸エステルおよび/またはウレタンを含有する安定化水性アルキルジケテン分散液が公知である。

20

紙のサイズ剤である水性ポリマー分散液は、たとえば次の文献に記載される：特開昭58-115196号、ヨーロッパ特許(EP-B)0257412号、ヨーロッパ特許(EP-B)0267770号、ヨーロッパ特許(EP-B)0051144号、ヨーロッパ特許(EP-A)0058313号およびヨーロッパ特許(EP-A)0150003号。これらの文献は、上記のPCT特許(WO-A)94/05855号に引用される。

ドイツ国特許(DE-A)3235529号から、 $C_{14} \sim C_{20}$ - アルキルジケテンのエマルジョンおよび上記ヨーロッパ特許(EP-B)0051144号から公知である、窒素含有モノマーを共重合した形で含有する微細なポリマー分散液からなる紙サイズ剤混合物は公知である。これらサイズ剤混合物は、脂肪アルキルジケテンエマルジョンを微細な水性ポリマー分散液と合することにより製造するか、またはシート形成前の原紙料中に初めて、乳化された脂肪アルキルジケテンおよび微細な水性分散液を同時に原紙料に添加し、系を良く攪拌することによって形成する。脂肪アルキルジケテン分散液中に単にカチオンの微細な水性ポリマー分散液を攪拌混入することによって得られる混合物は、十分に貯蔵安定でない。

30

ヨーロッパ特許(EP-B)0353212号から、セルロース反応性の疎水性サイズ剤、たとえば脂肪アルキルジケテンおよび少なくとも85%のアミロペクチン含量および0.045~0.40の置換度(D.S.)を有するカチオンデンプンを含有する水性エマルジョンの形のサイズ剤が公知である。カチオンデンプン中のアミロペクチンの分量は、とくに98~100%である。好んで使用されるデンプンは、ロウトウモロコシデンプンである。

40

ヨーロッパ特許(EP-B)0369328号から、ケテン二量体を30重量%まで含有する水性アルキルジケテン分散液は公知である。これらアルキルジケテン分散液の他の主成分は、カチオンデンプン、好ましくはカチオンのロウ様トウモロコシデンプン(Wachsmassstaerke)、硫酸アルミニウム、1~10個の炭素原子を有するカルボン酸、およびリグニンスルホン酸のようなスルホン酸塩、またはホルムアルデヒドとナフタリンスルホン酸の縮合生成物である。

本発明の課題は、エンジンサイズ剤として使用する場合に十分な即時サイズ(Softleimung)を生じ、紙の白さを損なわずかつ公知混合物と比べて改善された剪断および貯蔵安定性を有する改善された、脂肪アルキルジケテン含有紙サイズ剤混合物を提供することである。

50

この課題は本発明により、

(A) アルキルジケテンをカチオンデンプンの存在で水に分散させることにより得られる、 $C_{14} \sim C_{22}$ - アルキルジケテンの微細な水性分散液および

(B) 紙のサイズ剤である微細な水性ポリマー分散液からなる紙サイズ剤混合物を用い、成分(A)のカチオンデンプンのアミロペクチン含量が少なくとも95%である場合に解決される。カチオンデンプンのアミロペクチン含量は、とくに98~100%である。この種の適当なデンプンは、とくにカチオンのロウ様トウモロコシデンプンである。

さらに本発明の対象は、

(A) アルキルジケテンをカチオンデンプンの存在で水に分散させることによって得られる $C_{14} \sim C_{22}$ - アルキルジケテンの微細な水性分散液を、

10

(B) 紙のサイズ剤である微細な水性ポリマー分散液と混合するか、

または $C_{14} \sim C_{22}$ - アルキルジケテンを、カチオンデンプンの水性懸濁液および紙のサイズ剤である微細な水性ポリマー分散液からなる混合物中で少なくとも70℃の温度で乳化させることによる、紙サイズ剤混合物の製造方法である。この方法は、カチオンデンプンのアミロペクチン含量が少なくとも95%であることを特徴とする。

さらに本発明の対象は、紙、ボール紙および厚紙のエンジンサイズ剤および表面サイズ剤としての上記に記載した紙サイズ剤混合物の使用である。

成分(A)の製造のためには、 $C_{14} \sim C_{22}$ - アルキルジケテンまたはかかるアルキルジケテンの混合物から出発する。アルキルジケテンは公知であり、市販されている。このものは、たとえば相応するカルボン酸クロリドから、第三級アミンで塩化水素を脱離することにより製造される。適当な脂肪アルキルジケテンは、たとえばテトラデシルジケテン、ヘキサデシルジケテン、オクタデシルジケテン、アルコシルジケテン、ドデシルジケテン、パルミチルジケテン、ステアリルジケテンおよびベヘニルジケテンである。さらに、異なるアルキル基を有するジケテン、たとえばステアリールパルミチルジケテン、ベヘニルステアリルジケテン、ベヘニルオレイルジケテンまたはパルミチルベヘニルジケテンも適当である。とくに、ステアリルジケテン、パルミチルジケテン、ベヘニルジケテンまたはステアリルジケテンとパルミチルジケテンからなる混合物またはベヘニルジケテンとステアリルジケテンからなる混合物が使用される。ジケテンは、水性エマルジョン中に5~60重量%、とくに10~40重量%の濃度で含有されている。

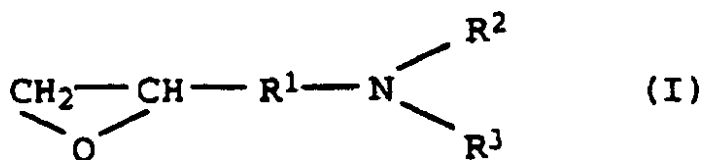
20

アルキルジケテンは水に、本発明により少なくとも95%、とくに98~100%のアミロペクチン含量を有するカチオンデンプンの存在において乳化する。かかるデンプンは、たとえば通常の天然デンプンの分別によるか、または実際に純粋なアミロペクチンデンプンを生産するような植物から栽培手段により得ることができる(Guenther Tege, Staerke und Staerke derivative、ハンブルク、Bers出版、1984年、157~160ページ参照)。少なくとも95重量%、とくに98~100重量%のアミロペクチン含量を有するカチオンデンプンが、市販されている。アミロペクチンデンプンは枝分かれ構造を有しかつ高い重合度を有する。分子量(数平均)は、たとえば $200 \times 10^6 \sim 400 \times 10^6$ である。99~100%のアミロペクチン含量を有するロウ様トウモロコシデンプンに対し、文献には約 320×10^6 の平均分子量(数平均)が記載される。本発明によれば、アミロペクチン含量が少なくとも95%であるカチオン化デンプンが使用される。デンプンのカチオン化度は、置換度(D.S.)を用いて記載される。この値は、カチオンデンプン中の単糖単位あたりのカチオン基の数を表わす。カチオンデンプンの置換度(D.S.値)は、たとえば0.010~0.150である。該置換度は大抵の場合に0.045以下であり、たとえば考慮されるカチオンデンプンはとくに0.020~0.040の置換度(D.S.)を有する。

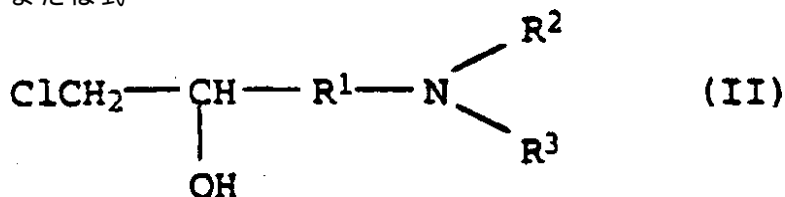
30

40

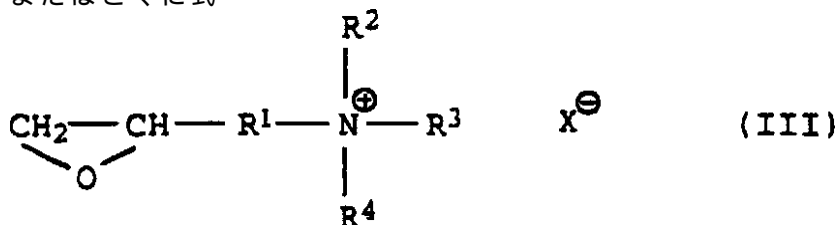
少なくとも95重量%のアミロペクチンを含有するデンプンのカチオン化は、第三級または第四級窒素原子を含有する基の導入により、たとえば考慮されるデンプン、殊にロウ様トウモロコシデンプンと式



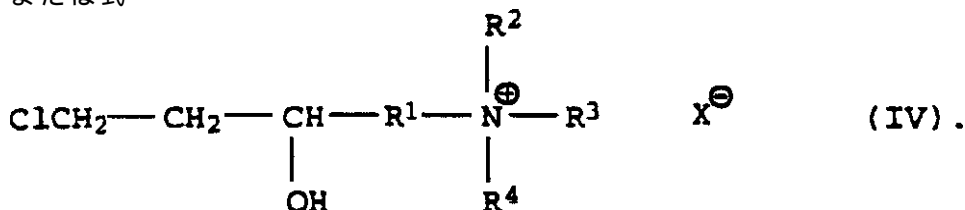
のジアルキルアミノアルキルエポキシド
または式



のジアルキルアミノアルキルクロリド
またはとくに式



のエポキシ基含有第四級アンモニウム塩
または式



の相応するハロゲンヒドリンとの反応により行われる。

式 I ~ IV 中、置換基 R^2 、 R^3 および R^4 はアルキル、アリール、アラルキルまたは水素を表わし、 R^1 はアルキレン基、たとえば $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ - アルキレンを表わす。かかる化合物の例は、3 - クロル - 2 - ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドまたはグリシジルトリメチルアンモニウムクロリドである。

好ましく考慮されるロウ様トウモロコシデンプン以外に、ロウ様ジャガイモデンプン (Wachskartoffelstaerke)、ロウ様コムギデンプン (Wachswieizenstaerke) または記述したその都度カチオン化された形のデンプンからなる混合物が適当である。

少なくとも 95% のアミロペクチン含量を有するカチオンデンプンは、0.5 ~ 5 重量%、とくに 1 ~ 3 重量% が水性アルキルジケテン分散液中に含有されている。通例、成分 (A) の微細な水性分散液は、差し当たりアミロペクチン少なくとも 95% を含有するデンプンを水溶性の形に変えるようにして製造される。これは、たとえば酸化または酸の存在における加水分解による分解を用いるか、またはカチオンデンプンを単に加熱することにより行なうことができる。デンプンの可溶化は、好ましくはジェット煮沸器 (Jet-Kocher) 中で 100 ~ 150 の範囲内の温度で行われる。次に、こうして得られる少なくとも 95 重量% のアミロペクチンの最低含量を有するカチオンデンプンの水溶液中に、少なくとも 1 種の $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{22}$ - アルキルジケテンを 70 以上、たとえば 70 ~ 85

の範囲内の温度で分散させる。次いで、アルキルジケテン分散液を冷却すると、アルキルジケテンは固形で存在する。たとえば 0.5 ~ 2.5 μm 、とくに 0.8 ~ 1.5 μm の平均粒径を有する微細な水性アルキルジケテン分散液が得られる。水にアルキルジケテンを分散させるのは、場合により付加的にリグニンスルホン酸、ホルムアルデヒドとナフタリンスルホン酸からの縮合物、スチロールスルホン酸基含有ポリマーまたは記述したス

10

20

30

40

50

ルホン酸基含有化合物のアルカリ金属塩および／またはアンモニウム塩の存在において行うことができる。これらの物質は、分散剤として働き、生じるアルキルジケテン分散液を安定化する。この分散剤をアルキルジケテン分散液の製造の際に使用する場合、使用量は、アルキルジケテン分散液に対して、たとえば0.01～1重量%、とくに0.02～0.2重量%である。

アルキルジケテンエマルションの製造において、カチオンのロウ様デンプン以外に、場合によりなお他の、アルキルジケテンエマルションの製造の際に従来使用された通常の保護コロイド、たとえば水溶性セルロースエーテル、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアミド、ポリアミドアミンならびに記載した化合物の混合物と一緒に使用することができる。成分(A)は場合により、アルキルジケテン分散液において普通である他の物質、たとえば $C_1 \sim C_{10}$ -カルボン酸、たとえばギ酸、酢酸またはプロピオン酸を含有しうる。これらの酸は、アルキルジケテン分散液中に含有されている場合、0.01～1重量%の量で使用される。アルキルジケテン分散液は、場合によりなお通常の生物致死剤を含有することができ、これは1重量%までの量で使用することができる。

本発明による紙サイズ剤混合物の成分(B)は、紙のサイズ剤である微細な水性ポリマー分散液からなる。かかるポリマー分散液は、たとえばヨーロッパ特許(E P - B) 0 0 5 1 1 4 4号、ヨーロッパ特許(E P - B) 0 2 5 7 4 1 2号、ヨーロッパ特許(E P - B) 0 2 7 6 7 7 0号、ヨーロッパ特許(E P - B) 0 0 5 8 3 1 3号およびヨーロッパ特許(E P - B) 0 1 5 0 0 0 3号から公知である。紙サイズ剤として働くかかるポリマー分散液は、たとえば

- (a) スチロール、アクリロニトリルおよび／またはメタクリロニトリル、
- (b) $C_1 \sim C_{18}$ -アルコールのアクリル酸-および／またはメタクリル酸エステルおよび／または飽和 $C_2 \sim C_4$ -カルボン酸のビニルエステルおよび場合により
- (c) 他のモノエチレン性不飽和の共重合可能なモノマーからなる混合物1～32重量部を、

(1) 場合によりプロトン付加または第四級化されていてもよいジ- $C_1 \sim C_4$ -アルキルアミノ- $C_2 \sim C_4$ -アルキル(メタ)アクリレート、

(2) 単独で重合する際に疎水性重合体を生成する、非イオンの疎水性エチレン性不飽和モノマー、および場合により

(3) モノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_5$ -カルボン酸またはその無水物(その際(1):(2):(3)=1:2.5～10:0～1.5である)からなる溶液共重合体1重量部の存在において水溶液中で共重合させることによって得られる。

差し当たり溶液共重合体を、グループ(1)および(2)ならびに場合により(3)を水と混じる有機溶媒中で共重合させることにより製造する。適当な溶媒は、たとえばギ酸、酢酸およびプロピオン酸のような $C_1 \sim C_3$ -カルボン酸またはメタノール、エタノール、*n*-プロパノールまたはイソプロパノールのような $C_1 \sim C_4$ -アルコールおよびアセトンのようなケトンである。グループ(1)のモノマーとしては、とくにジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレートおよびジメチルアミノプロピルアクリレートが使用される。グループ(1)のモノマーは、プロトン付加または第四級化された形で使用される。適当な第四級化剤は、たとえば塩化メチル、硫酸ジメチルまたは塩化ベンジルである。

グループ(2)のモノマーとしては、単独で重合させる際に疎水性重合体を生成する、非イオンの疎水性エチレン性不飽和化合物が使用される。これに入るのは、たとえばスチロール、メチルスチロール、アクリル酸またはメタクリル酸の $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルエステル、たとえばメチルアクリレート、エチルアクリレート、*N*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレートおよびイソブチルアクリレートならびにイソブチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレートおよび*tert*-ブチルメタクリレートである。さらに、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルおよび酪酸ブチルが適当である。共重合の

10

20

30

40

50

際にグループ(2)のモノマーの混合物、たとえばスチロールとイソブチルアクリレートからなる混合物も使用することができる。乳化剤として使用される溶液共重合体は、場合によりなおグループ(3)のモノマー、たとえばモノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_5$ -カルボン酸またはその無水物、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸または無水イタコン酸を共重合された形で含有しうる。(1):(2):(3)のモル比は、1:2.5~10:0~1.5である。こうして得られた共重合体溶液は水で希釈し、この形で成分(a)および(b)および場合により(c)からなる上述したモノマー混合物の重合用保護コロイドとして使用される。グループ(a)のモノマーとしては、スチロール、アクリルニトリル、メタクリルニトリルまたはスチロールとアクリルニトリルからなる混合物またはスチロールとメタクリルニトリルからなる混合物が挙げられる。グループ(b)のモノマーとしては $C_1 \sim C_{18}$ -アルコールのアクリル酸-および/またはメタクリル酸エステルおよび/または飽和 $C_2 \sim C_4$ -カルボン酸のビニルエステルが使用される。このグループのモノマーは、上記に既述したグループ(2)のモノマーに一致する。とくに、グループ(b)のモノマーとして、アクリル酸ブチルエステルおよびメタクリル酸ブチルエステル、たとえばアクリル酸イソブチルエステル、アクリル酸n-ブチルアクリレートおよびメタクリル酸イソブチルアクリレートが使用される。グループ(c)のモノマーは、たとえば $C_3 \sim C_5$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、ビニルイミダゾール、N-ビニルホルムアミド、アクリルアミド、メタクリルアミドおよびN-ビニルイミダゾリンである。共重合体1重量部あたり、成分(a)~(c)からなるモノマー混合物1~32重量部が使用される。その際、成分(a)および(b)のモノマーは、任意の割合、たとえば0.1:1~1:0.1のモル比で共重合させることができる。グループ(c)のモノマーは、必要な場合には共重合体の性質を変性するために使用される。

とくに、紙のサイズ剤として記載された、ヨーロッパ特許(E P)0257412号およびヨーロッパ特許(E P-B)0276770号から公知である微細な水性分散液が使用される。これらの分散液は、

(a) スチロール、アクリルニトリルおよび/またはメタクリルニトリル20~65重量%、

(b) 一価飽和 $C_3 \sim C_8$ -アルコールのアクリル酸-および/またはメタクリル酸エステル80~35重量%および

(c) 他のモノエチレン性不飽和の共重合可能なモノマー0~10重量%を、

ラジカル生成開始剤の存在において乳化重合の形式により保護コロイドとして分解デンプンの水溶液中で共重合させることによって製造される。分解デンプンは、とくに粘度 $\eta_i = 0.04 \sim 0.50 \text{ dl/g}$ を有する。これらのデンプンは、酸化分解、熱分解、アジド分解または酵素分解を受けている。これらの分解のために、すべての天然デンプン、たとえばジャガイモ、コムギ、コメ、タピオカおよびトウモロコシからのデンプンならびに少なくとも95重量%、とくに98~100重量%のアミロペクチン含量を有するデンプン、たとえばロウ様トウモロコシデンプン、ロウ様ジャガイモデンプン、ロウ様コムギデンプンまたは記述したデンプンの混合物を使用することができる。さらに、上記範囲内の粘度を有する、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基または第四級化アミノアルキル基を含有するデンプンのような化学的に変性されたデンプンも使用できる。酸化分解したジャガイモデンプン、カチオン化分解ジャガイモデンプンまたはヒドロキシエチルデンプンが殊に適当である。サイズ効果を有する共重合体分散液および不可溶化デンプンからなる混合物は、とくに85で少なくとも10分撹拌する。これによりデンプンは可溶化する。

分解デンプンは、乳化重合の形式により水媒体中でモノマー(a)~(c)の共重合において乳化剤として働く。モノマーは、分解デンプン1~21重量%、とくに3~15重量%を含有する水溶液中で共重合させる。かかる溶液100重量部中で、通常(a)および(b)および場合により(c)からなるモノマー混合物10~140、とくに40~10

10

20

30

40

50

0 重量部を重合させる。分散したポリマー粒子の直径は、50 ~ 350 nm、とくに100 ~ 250 nmである。さらに、グループ (b) のモノマーとしては、なおC₂ ~ C₄ - 飽和カルボン酸のビニルエステルが挙げられる。グループ (c) の適当なモノマーは、たとえばアクリルアミド、メタクリルアミド、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、パルミチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびアミノアルコールのアクリル酸 - およびメタクリル酸エステル、たとえばジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレートおよびジメチルアミノメタクリレートである。

本発明による紙サイズ剤混合物は、公知方法により製造される (DE - A 3 2 3 5 5 2 9 号およびWO - A 9 4 / 0 5 8 5 5 号参照)。その際たとえば、(A) 少なくとも95%のアミロペクチン含量を有するカチオンデンプンの存在においてアルキルジケテンを水に分散させることによって得られる、C₁₄ ~ C₂₂ - アルキルジケテンの微細な水性分散液を、(B) 紙のサイズ剤である微細な水性ポリマー分散液と互いに混合するか、またはC₁₄ ~ C₂₂ - アルキルジケテンを少なくとも95%のアミロペクチン含量を有するカチオンデンプンの水溶液 (その際デンプンは水溶性の形に変えられている) および紙のサイズ剤である微細な水性ポリマー分散液からなる混合物中で少なくとも70 °Cの温度で乳化させるようにして行なわれる。ここで乳化は、とくにたとえばいわゆるホモジナイザー中で高い剪断力の作用下に行われる。生じるエマルションは、とくに急速に室温に冷却する。こうして生じる紙サイズ剤混合物の分散液は、2 ~ 4 の範囲内のpH値を有し、とくにpH値は3である。紙サイズ剤混合物は、成分 (A) および (B) を、たとえば攪拌釜中で混合し、この混合物を場合により高い剪断力の作用下にたとえば20 ~ 70 °Cの温度で均質化するようにして製造することもできる。本発明による紙サイズ剤混合物は、たとえばアルキルジケテン1 ~ 55重量%、とくに10 ~ 30重量%および微細なポリマー分散液1 ~ 60重量%、とくに3 ~ 25重量% (それぞれ固形物に対して) を含有する。本発明による紙サイズ剤混合物の製造のためには、たとえば成分 (A) (ジケテン) 1重量部に対して、成分 (B) のポリマー分散液0.1 ~ 1.2重量部、とくに0.3 ~ 0.9重量部 (固形物に対して) が使用される。たとえば、唯一つの微細な水性ポリマー分散液またはそれぞれ紙のサイズ剤である2種以上のポリマー分散液の混合物を使用することもできる。微細な水性ポリマー分散液の粒径は、たとえば50 ~ 400 nm、とくに100 ~ 250 nmである。本発明によるサイズ剤混合物は貯蔵安定である、つまり混合分離する傾向がなく、固化もしない。さらに、このものは非常に低い粘度を有し (たとえば室温で90日貯蔵後、粘度は100 mPa s以下であり (ブルックフィールド粘度計でスピンドルNo. 1を使用し、25 °Cおよび100 rpmで測定)、さらにたとえばポンプ輸送の際に生じるような剪断力の作用に対する高い安定性により優れている。サイズ剤混合物は、紙、ボール紙および厚紙のエンジンサイズ剤および表面サイズ剤として使用される。紙の製造におけるエンジンサイズ剤としての適用が好ましい。

例におけるパーセント値は重量%を表わし、部は重量部である。

例

ポリマー分散液 1

攪拌機、還流冷却器、配量装置および窒素雰囲気下で作業するための装置を備えた1 lの四つ首フラスコ中で、デンプンA 34.0 gならびにデンプンB 8.4 gを水148 gに懸濁させ、攪拌下に85 °Cに加熱する。

デンプンAは、0.47 dl / gの粘度 η_i 、0.015モルのCOOH置換度および0.027 Nモル / モルのグルコース単位の置換度および83%の固形分を有する、分解されたカチオンジャガイモデンプンである。

デンプンBは、1.16の粘度 η_i 、0.07 Nモル / モルのグルコース単位の置換度および83%の固形分を有する、分解されたカチオンジャガイモデンプンである。

85 °Cで30分後、10%の酢酸カルシウム水溶液2.6 gおよび1%の酵素溶液 (α -アミラーゼA) 10 gを加える。85 °Cでさらに20分後、酵素によるデンプン分解を氷

10

20

30

40

50

酢酸 1.5 g の添加により停止する。引き続き、1 % の硫酸鉄 (II) 溶液 16.5 g および 30 % の過酸化水素 1.75 g を加える。20 分後、過酸化水素は分解され、デンプンの酸化分解は終了した。デンプン混合物の固有粘度は 0.08 dl/g である。次いで、30 % の過酸化水素 1.8 g を添加し、それとともに直ちに、アクリルニトリル 93.7 g、*n*-ブチルアクリレート 76.4 および水 50 g 中の C_{14} -アルキルスルホン酸 Na 0.2 g の溶液からなるエマルションを 1 時間内に均一にならびに同時にそれとは別個に 3.12 % の過酸化水素溶液 50 g を 1.75 時間内に添加し始める。この時間の間およびモノマー配量の終了後なお 60 分、反応混合物の温度を 85°C に保つ。41.0 % の固形分および $100 \sim 150 \text{ nm}$ の粒径 (デンプン皮膜なし) を有する分散液が得られる。分散液は、水の添加により固形分 33 % に希釈する。

10

ポリマー分散液 2

スチロール 20 部 (1.92 モル)、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド 7 部 (0.41 モル)、アクリル酸 3.5 部 (0.486 モル) および酢酸 10 部からなる混合物を、ポンプを用い 1 時間内に 90°C に加熱した釜中に入れた。同時に、同様に 1 時間内に他の配量装置を用いてアゾイソ酪酸ジニトリル 2 部および酢酸 10 部を加えた。混合物を、30 分 90°C の温度に加熱し、その後水 180 部に溶解した。次に、硫酸鉄 0.01 部を添加し、その中でスチロール 32 部およびイソブチルアクリレート 32 部の混合物を 85°C の温度で重合させた。それとは別個に、6 % の過酸化水素溶液 33 部を連続的に 2 時間内にプレポリマーに加えた。 85°C の温度で 1 時間の後重合後に、31.4 % の固形分および $150 \sim 250 \text{ nm}$ の粒径を有する微細な分散液が生じた。分散液を、水の添加により固形分 20 % に希釈した。

20

例 1

市販のカチオンのロウ様トウモロコシデンプン ($\text{D.S.} = 0.03$ 、アミロペクチン含量 $> 98\%$) の 2.80 % 水溶液を、必要なデンプン量を水に懸濁させ、懸濁液を 95°C の温度で 15 分攪拌することにより製造する。こうして得られるデンプン溶液 85 部に、 85°C の温度でポリマー分散液 115 部を加える。混合物を 10 分攪拌する。ロウ様トウモロコシデンプンおよびポリマー分散液 1 からなる上記に記載した混合物 84 部に、 C_{16}/C_{18} -アルキルジケテン溶解液 16 部を加え、混合物をウルトラツラックス (Ultratrax) で短時間処理する。この混合物を、引き続き強力ミキサー中で 150 bar で 2 回均質化する。次いで、エマルションを急速に室温に冷却する。サイズ剤分散液の性質は、第 1 表に記載されている。

30

例 2

市販のロウ様トウモロコシデンプン ($\text{D.S.} = 0.03$ アミロペクチン含量 $> 98\%$) の 3.66 % 水溶液を、必要量のデンプンを水に懸濁させ、懸濁液をジェット煮沸器中で 125°C で可溶化することにより製造する。こうして得られるデンプン溶液 65 部に、 85°C の温度でポリマー分散液 235 部を加える。引き続き、混合物を 10 分攪拌する。可溶化カチオンデンプンの水溶液およびポリマー分散液 2 からなる上記に記載した混合物 84 部に C_{16}/C_{18} -アルキルジケテン溶解液 16 部を加え、混合物をウルトラツラックスで短時間処理する。次に、この混合物をホモジナイザー中で 150 bar で 2 回処理し、その後急速に室温に冷却する。紙サイズ剤混合物の性質は、第 1 表に記載されている。

40

例 3

市販のカチオンのロウ様トウモロコシデンプン ($\text{D.S.} = 0.04$ 、アミロペクチン含量 $> 98\%$) の 4.17 % 水溶液を、デンプンを先ず水に懸濁させ、ジェット煮沸器中で 125°C の温度で可溶化することにより製造する。デンプン溶液に、リグニンスルホン酸のナトリウム塩 0.1 部、引き続き C_{16}/C_{18} -アルキルジケテン溶解液 20 部を加え、混合物をウルトラツラックスで処理する。差し当たり粗粒懸濁液をホモジナイザーに温度 85°C および圧力 150 bar で 2 回通過させ、引き続き急速に室温に冷却する。次に、上記に記載したアルキルジケテン分散液 90 部を、10 部のポリマー分散液 1 と攪拌しながら互いに混合し、ホモジナイザー中で 150 bar の圧力下に 2 回処理する。紙サイズ剤混合物の性質は第 1 表に記載されている。

50

例 4

市販のカチオンのロウ様トウモロコシデンプン（D.S. 0.04、アミロペクチン含量100%）を、4.17%水性懸濁液が生じるような量で水に導入する。次に、この懸濁液をジェット煮沸器中で125の温度で可溶化し、生じるデンプン水溶液にリグニンスルホン酸のナトリウム塩0.15部を加え、その後C₁₆/C₁₈-アルキルジケテン溶解液25部を加える。混合物を先ずウルトラツラックスで処理し、その後ホモジナイザー中で150barの圧力下に85の温度で2回処理し、引き続き急速に室温に冷却する。上記に記載したアルキルジケテンエマルション70部に、30部のポリマー分散液2を加え、生じる混合物をホモジナイザー中で150barの圧力で2回均質化する。こうして得られる紙サイズ剤混合物の性質は、第1表に記載されている。

10

比較例 1

差し当たり市販のカチオンデンプン（D.S. 0.02、アミロペクチン含量70%）の5.13%水性懸濁液を製造し、この懸濁液50部にポリマー分散液150部を加え、デンプンをポリマー分散液1と、の混合物で10分間85の温度に加熱することにより可溶化した。

可溶化デンプンおよびポリマー分散液1からなる混合物78部に、ステアリルジケテン20部およびステアリン酸オレイルエステル2部からなる90に加熱した溶解液を加え、引き続き混合物を例1に記載したように均質化した。ステアリルジケテン以外にデンプン2%、安定剤としてステアリン酸オレイルエステル2%およびポリマー分散液112.9%を含有する安定な20%の水性ステアリルジケテンエマルションが得られた。分散液の性質は、第1表に記載されている。

20

比較例 2

市販のカチオンデンプン（置換度0.02、アミロペクチン含量75%）の5.13%水性懸濁液を製造し、ポリマー分散液250部と混合し、混合物を合計10分間85に加熱することによりデンプンを可溶化した変更を加えて例1を繰り返した。次に、こうして得られた可溶化デンプンおよびポリマー分散液2からなる混合物78部に、ステアリルジケテン20部およびステアリン酸オレイルエステル2部からなる90に加熱した溶解液を加え、溶解液を例1に記載したように乳化した。サイズ剤混合物の性質は第1表に記載されている。

第1表

30

例	製造後の 粘度 [mPas]	3ヶ月後の 粘度 [mPas]	平均粒度 分布 [μm]	最終 サイジング 剤 (Cobb)	貯蔵の際の 安定性 (3ヶ月)
1	14.0	16.1	1.21	25	安定
2	22.8	32.8	1.65	27	安定
3	13.9	45.3	2.05	30	安定
4	30.8	43.7	2.62	30	安定
比較例 1	39.2	135	2.20	27	相分離
比較例 2	27.1	236	2.45	27	相分離

40

例および比較例に記載したサイズ剤混合物の剪断安定性は、混合物を回転ポンプを用いて400μmの濾過器を通して圧送することにより決定した。その都度紙サイズ剤混合物500mlを使用し、混合物の温度を試験の間25に保った。第2表には、濾過器が閉塞ないしは実験が中断した時間が記載されている。

第2表 剪断安定性の試験 (ポンプテスト)

例によるサイズ剤 混合物	下記時間後に 中断 [分]	注
1	60	濾過器閉塞なし
2	55	濾過器閉塞
3	60	濾過器閉塞なし
4	44	濾過器閉塞
比較例 1	15	濾過器閉塞
比較例 2	23	濾過器閉塞

フロントページの続き

- (72)発明者 ローラント エットル
ドイツ連邦共和国 D - 6 7 4 5 4 ハスロツホ フリッツ - ハーバー - シュトラーセ 3 ベー
- (72)発明者 プリモズ ローレンカーク
ドイツ連邦共和国 D - 6 7 0 6 9 ルートヴィッヒスハーフェン ベルナー ヴェーク 3 2
- (72)発明者 ヴォルフガング ロイター
ドイツ連邦共和国 D - 6 9 1 1 8 ハイデルベルク アム プフェルヒェルハング 1
- (72)発明者 ヨハン ボン
ドイツ連邦共和国 D - 6 7 2 5 8 ヘスハイム ハールトシュトラーセ 1 2
- (72)発明者 アルノルト ド クレル
ドイツ連邦共和国 D - 6 7 2 4 6 デイルムシュタイン ミュールシュトラーセ 3

審査官 菊地 則義

- (56)参考文献 特開平 0 2 - 0 4 1 4 9 6 (J P , A)
国際公開第 9 4 / 0 0 5 8 5 5 (W O , A 1)
特開昭 5 7 - 1 1 2 4 9 7 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 3 8 4 2 7 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 4 4 1 9 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
D21H 11/00 - 27/42