

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6574258号
(P6574258)

(45) 発行日 令和1年9月11日(2019.9.11)

(24) 登録日 令和1年8月23日(2019.8.23)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 L 33/24 (2006.01) C O 8 L 33/24
C O 8 F 220/56 (2006.01) C O 8 F 220/56
D 2 1 H 17/37 (2006.01) D 2 1 H 17/37
D 2 1 H 21/18 (2006.01) D 2 1 H 21/18
D 2 1 H 21/16 (2006.01) D 2 1 H 21/16

請求項の数 15 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2017-539438 (P2017-539438)	(73) 特許権者	504186286
(86) (22) 出願日	平成28年1月26日 (2016.1.26)		ケミラ ユルキネン オサケイティエ
(65) 公表番号	特表2018-509492 (P2018-509492A)		K E M I R A O Y J
(43) 公表日	平成30年4月5日 (2018.4.5)		フィンランド国、O O I 8 O ヘルシンキ
(86) 国際出願番号	PCT/FI2016/050038		、エネルギーカトゥ 4
(87) 国際公開番号	W02016/120524	(74) 代理人	110002435
(87) 国際公開日	平成28年8月4日 (2016.8.4)		特許業務法人井上国際特許商標事務所
審査請求日	平成30年4月2日 (2018.4.2)	(74) 代理人	100077919
(31) 優先権主張番号	20155058		弁理士 井上 義雄
(32) 優先日	平成27年1月27日 (2015.1.27)	(74) 代理人	100153899
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フィンランド (FI)		弁理士 相原 健一
		(74) 代理人	100172638
			弁理士 伊藤 隆治
		(74) 代理人	100159363
			弁理士 井上 淳子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒子形態のポリマー生成物及びその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒子形態の水溶性ポリマー組成物であって、アクリルアミドをアニオン性及びカチオン性モノマーと共にゲル重合させて得た両性ポリアクリルアミドを含み、該両性ポリアクリルアミドが

- 質量平均分子量 $MW 1500000 \sim 6000000 \text{ g/mol}$ 、及び
- 4～15モル%の全イオン性を有し、

該ポリマー組成物は少なくとも60質量%の両性ポリアクリルアミドのポリマー含量を有し、粒径が2.5mm未満(<)であることを特徴とするポリマー組成物。

10

【請求項 2】

両性ポリアクリルアミドの質量平均分子量が2,000,000～5,000,000 g/mol の範囲であることを特徴とする請求項1に記載のポリマー組成物。

【請求項 3】

前記両性ポリアクリルアミドが線状ポリアクリルアミドであることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリマー組成物。

【請求項 4】

ポリマー含量が70～98質量%の範囲であることを特徴とする請求項1、2又は3に記載のポリマー組成物。

【請求項 5】

20

前記両性ポリアクリルアミドが正味の陽イオン電荷を有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

【請求項 6】

前記両性ポリアクリルアミド中の帯電した基の 10～90% がカチオン性であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

【請求項 7】

前記両性ポリアクリルアミドの全イオン性が、4～15モル%の範囲であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

【請求項 8】

前記両性ポリアクリルアミド中のカチオン性基が、2-（ジメチルアミノ）エチルアクリレート（ADAM）、[2-（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（ADAM-Cl）、2-（ジメチルアミノ）エチルアクリレートベンジルクロリド、2-（ジメチルアミノ）エチルアクリレートジメチルスルフェート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート（MADAM）、[2-（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（MADAM-Cl）、2-ジメチルアミノエチルメタクリレートジメチルスルフェート、[3-（アクリロイルアミノ）プロピル]トリメチルアンモニウムクロリド（APTAC）、[3-（メタクリロイルアミノ）プロピル]トリメチルアンモニウムクロリド（MAPTAC）、及びジアリルジメチルアンモニウムクロリド（DADMAC）から選択されるモノマーに由来し、及び／又は、前記両性ポリアクリルアミド中のアニオン性基が、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アコニット酸、メサコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、アングリカ酸又はチグリン酸から選択される不飽和モノカルボン酸又はジカルボン酸から選択されるモノマーに由来するものであることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

【請求項 9】

粒径が 2.0mm未満であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

【請求項 10】

紙又は板紙用の乾燥強度向上剤として、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の水溶性ポリマー組成物を使用する方法。

【請求項 11】

両性ポリアクリルアミドを、製造した紙又は板紙 1 トン当たり 100～2000 g の範囲で用いることを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

紙及び／又は板紙製造時における繊維ストックの処理方法であって、

－請求項 1～9 のいずれか一項に記載の粒子形態の水溶性ポリマー組成物を水に溶解させて、水性処理溶液を得ること、

－得られた処理溶液を繊維ストックに添加すること、及び

－繊維状ウェブを形成すること

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 13】

リサイクル繊維を含む繊維ストックに、前記処理溶液を添加することを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

紙又は板紙用の表面サイズ組成物を製造するのに、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の水溶性ポリマー組成物を使用する方法。

【請求項 15】

前記両性ポリアクリルアミドを、製造した紙又は板紙 1 トン当たり 500～5000 g の範囲で用いることを特徴とする請求項 14 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、添付した特許請求の範囲の請求項の前提部分に記載した、粒子形態の水溶性ポリマー生成物、その使用、及び紙及び／又は板紙製造時における繊維ストックの処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

紙及び板紙の製造に際して、古い段ボール箱（OCC）及び他のリサイクル紙及び板紙グレードのような、安価な繊維供給源の使用が過去数十年の間に増加してきている。大量のリサイクル繊維を含むストックから製造した紙又は板紙は、概して、乾燥強度特性が低い。その理由は、リサイクル中に繊維の品質が低下してしまうからである。強度特性が低い場合は、各種のポリマーを用いる内面サイジングによって改善されるのが通常である。しかしながら、リサイクル繊維原料から製造された繊維ストックは、アニオントラッシュ（アニオン性ゴミ：anionic trash）と呼ばれる、大量のアニオン性物質を含むもので、これにより内面サイズの消費量が増加することになる。その理由は、内面サイズのポリマーが、繊維とではなく、当該アニオン性物質と反応するからである。同時に、リサイクル繊維は比較的低い電荷レベルしか示さないものである。つまり、繊維と内面サイズポリマーとの間の相互作用が、ヴァージン（生）繊維ほど効果的でないことを意味する。

10

【0003】

リサイクル繊維を含むストックを処理する際の一つの重要な観点はプロセス全体の経済性である。リサイクル繊維から製造される製品は、通常、低コストの大量生産（バルク）品である。したがって、繊維ストックの製造に際し、ある一定のレベルを超えて化学物質に対するコストを増加させることは経済的に妥当なものではなく、化学添加剤について生じるコストが、達成可能な利益及び最終製品の価格と慎重に比較検討されるのである。言い換えれば、内面サイズのポリマーの投与量を自由に増加させることもできないし、及び／又は、最終的なコストが余りにも高くなると、有効ではあっても高価なポリマーを使用することもできない。その結果、有効な強度向上剤であって、同時に経済的にも相応しい強度向上剤に対する需要が高まっている。

20

【0004】

両性ポリアクリルアミド、すなわち、アニオン性基及びカチオン性基の両方を含むアクリルアミドのコポリマーは、製紙産業における強度向上サイズ剤として使用されてきている。製紙業界では、両性ポリアクリルアミドは、分散ポリマー、エマルションポリマー又は溶液ポリマーとして溶液形態で使用されている。しかし、分散ポリマー及び溶液ポリマーは、製造コストが高く、また、ポリマー溶液は活性ポリマーの量に比べて輸送及び貯蔵コストが高い。したがって、このようなポリマーは、リサイクル原料から低コストの紙製品及び板紙製品を製造するための好適な選択肢とはならなかった。

30

【0005】

溶液ポリマー生成物の一つの欠点は、特に電荷密度が低いポリマーの場合、その貯蔵寿命が限られることである。溶液ポリマーは、貯蔵中、広く採用されている条件下で容易に分解し、ポリマー生成物中の活性ポリマーの量が減少してしまう。例えば、溶液ポリマー生成物中で微生物が増殖することにより代謝生成物が生成し、（その結果）ポリマー生成物の品質に対して有害となる可能性がある。例えば、微生物は凝塊(clots)を生成し、最終の紙又は板紙に問題を引き起こす可能性がある。また、そのポリマー生成物の電荷密度が低くても、微生物の増殖が阻害されることはない。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の一目的は、従来技術に存在する不利益を最小限にすること、可能であればその不利益を解消することにある。

【0007】

50

本発明の別の目的は、既存の強度向上ポリマー及び薬剤に取って替わる、コスト効率が高く、かつ、機能的な代替物を提供することである。

【0008】

本発明のさらに別の目的は、破裂強さ及び／又はショートスパン圧縮試験（SCT）強さのような、乾燥強度特性が向上した紙、板紙などを製造するための簡単で効果的な方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

これらの目的は、下記の独立請求項の特徴部分に提示した特徴事項を有する本発明で達成されるものである。

【0010】

本発明のいくつかの好適な実施形態が従属請求項に提示されている。

【発明を実施するための形態】

【0011】

粒子形態の本発明に係る典型的な水溶性ポリマー生成物は、アニオン性モノマー及びカチオン性モノマーと共にアクリルアミドを重合することによって得られる両性ポリアクリルアミドを含むものであり、該両性ポリアクリルアミドは、

- － 質量平均分子量 $MW 1500000 \sim 6000000 \text{ g/mol}$ 、及び
- － 4～15モル%の全イオン性(total ionicity)

を有し、

該ポリマー生成物は少なくとも60質量%のポリマー含量を有するものである。

【0012】

紙及び／又は板紙の製造時における繊維ストックを処理するための典型的な方法は、

－ 本発明に係る粒子状の水溶性ポリマー生成物を水に溶解させて、これにより水性処理溶液を得ること、

- － 得られた処理溶液を繊維ストックに添加すること、及び
- － 繊維状ウェブを形成すること

を含むものである。

【0013】

本発明に係る水溶性ポリマー生成物の典型的な使用方法は、紙又は板紙用の乾燥強度向上剤として使用することである。

【0014】

本発明に係る水溶性ポリマー生成物の別の典型的な使用方法は、紙又は板紙用の表面サイズ組成物を製造するための方法である。

【0015】

今や、驚くべきことに、慎重に選択した特性を有し、かつ、ゲル重合によって製造した両性ポリアクリルアミドを含む、粒子形態のポリマー生成物を、紙及び／又は板紙用の乾燥強度向上剤として使用すると乾燥強度を予想できない程度に改善することができることを見出した。本発明に係るポリマー生成物は、製造及び輸送の点でコスト効率が良好であり、同時に、最終の紙又は板紙の乾燥強度特性に明らかな利点を付与するものである。

【0016】

本明細書に現れる「ポリマー生成物」という用語は「ポリマー組成物」を表す。

本出願に関連して、「両性ポリアクリルアミド」という用語は、カチオン性基及びアニオン性基の両方がpH7の水溶液中に存在するポリアクリルアミドを意味する。両性ポリアクリルアミドは、アニオン性モノマー及びカチオン性モノマーの双方と共に、アクリルアミド又はメタクリルアミドを共重合させることによって得られる。好ましいのは、アニオン性モノマー及びカチオン性モノマーの双方と共に、アクリルアミドを共重合させることによって両性ポリアクリルアミドを得ることである。

【0017】

本出願に関連して、用語「粒子形態」は、個々の分離独立した固体粒子又は顆粒(granu

10

20

30

40

50

les)を意味する。本発明の一実施形態によれば、ポリマー生成物は、2.5 mm未満(<)、好ましくは2.0 mm未満、より好ましくは1.5 mm未満の平均粒径を有する両性ポリアクリルアミドの粒子又は顆粒を含む。これらの粒子は、得られたポリマーゲルを切断、粉碎(milling)、破砕(シュレッダー: shredding)、細断(chopping)などの機械的粉碎に付すことにより得られる。

【0018】

「水溶性」という用語は、本出願に関して、ポリマー生成物、したがって両性ポリアクリルアミドが、水と完全に混和性であることと理解する。過剰の水と混合する場合、ポリマー生成物中の両性ポリアクリルアミドが完全に溶解されることが好ましく、また、得られるポリマー溶液が、分離独立した個々のポリマー粒子又は顆粒を本質的に含まないことが好ましい。ここで、過剰の水とは、得られるポリマー溶液が飽和溶液でないことを意味する。

10

【0019】

好適な一実施形態によれば、両性ポリアクリルアミドは線状ポリアクリルアミドである。換言すれば、両性ポリアクリルアミドは非分岐状であり、また、好ましいのは架橋されていないことである。ゲル重合では、架橋剤の量は0.002モル%未満、好ましくは0.0005モル%未満、より好ましくは0.0001モル%未満である。一実施形態によれば、当該ゲル重合は架橋剤を完全に含まない。線状の両性ポリアクリルアミドは、不溶性ポリマー粒子が製造される紙又は板紙の品質を低下させる可能性を効果的に削減するものである。

20

【0020】

一実施形態によれば、両性ポリアクリルアミド構造中の帯電した基の10~95%、好ましくは30~90%、より好ましくは50~85%、さらにより好ましくは60~80%がカチオン性である。

【0021】

本発明の好適な一実施形態によれば、ポリマー生成物中の両性ポリアクリルアミドはカチオン性正味電荷を有する。すなわち、両性ポリアクリルアミドがアニオン性基を含有していても、その正味電荷は正(positive)のままであることを意味する。カチオン性正味電荷により、両性ポリアクリルアミドとストック中の繊維との相互作用が改善する。なお、両性ポリアクリルアミドの正味電荷は、存在するカチオン性基及びアニオン性基の電荷の合計として計算される。

30

【0022】

本発明に係る両性ポリアクリルアミド生成物の固形分含有量は、80質量%を超え(>)、好ましくは85質量%を超え、より好ましくは80~97質量%の範囲、さらにより好ましくは85~95質量%の範囲であることができる。ポリマー生成物の貯蔵及び輸送特性を考慮すると、固形分含有量が高いことが有益である。

【0023】

両性ポリアクリルアミドの質量平均分子量(MW)は、1,500,000~6,000,000 g/mol、好ましくは2,000,000~5,000,000 g/mol、より好ましくは2,500,000~4,500,000 g/mol、さらにより好ましくは2,700,000~4,300,000 g/molの範囲であることができる。好適な一実施形態によれば、両性ポリアクリルアミドの質量平均分子量(MW)は、2,000,000~4,500,000 g/molの範囲内である。両性ポリアクリルアミドの平均分子量が2,000,000 g/molを超える(>)とき、ストック中の繊維間に良好な結合及び架橋(bridging)をもたらすことが観察されている。同様に、平均分子量が6,000,000 g/mol未満であるときは、各繊維がより均一に離間すること、及びウェブ形成が妨げられないことが観察されている。この出願では、ポリマー鎖長の大きさを表すのに「質量平均分子量」の値を用いる。質量平均分子量の値は、ウベローデ(Ubbelohde)毛細管粘度計を用いて25℃で1N NaCl中で既知の方法により測定した固有粘度の結果から計算する。選択した毛細管は適切であり、また、この出

40

50

願での測定では、定数 $K = 0.005228$ のウベローデ毛細管粘度計を使用した。次いで、固有粘度の結果から既知の方法でマルクーホウインク (Mark-Houwink) の式 $[\eta] = K \cdot M^a$ (式中、 $[\eta]$ は固有粘度であり、 M は分子量 (g/mol) であり、 K 及び a は変数 (パラメータ) であって、ポリマーハンドブック (Polymer Handbook) [第4版、第2巻、編集者: J. Brandrup、E. H. Immergut 及び E. A. Grulke、ジョンワイリー&サンズ、米国、1999年、p. VI/11 (ポリ (アクリルアミド) について)] に記載されたものである) を用いて平均分子量を計算する。したがって、変数 K の値は 0.0191 ml/g であり、変数 a の値は 0.71 である。使用条件における当該変数で得られる平均分子量の範囲は $490,000 \sim 3,200,000 \text{ g/mol}$ であるが、この範囲を超えた分子量の大きさを表すのにも同じ変数を使用する。両性ポリアクリルアミドのポリイオンの錯体化が生じる可能性があるので、これを回避するため、固有粘度を測定するときのポリマー溶液をギ酸により $\text{pH} 2.7$ に調整する。

【0024】

本発明の一実施形態によれば、両性ポリアクリルアミド生成物中のポリマー含量は、 $60 \sim 98$ 質量%の範囲内にある。本発明の1つの好ましい実施形態によれば、両性ポリアクリルアミド生成物中のポリマー含量は、 $70 \sim 98$ 質量%、好ましくは $75 \sim 95$ 質量%、より好ましくは $80 \sim 95$ 質量%、さらにより好ましくは $85 \sim 93$ 質量%の範囲内である。ポリマー生成物のポリマー含量が高いので、活性な両性ポリアクリルアミドの量も当然高くなる。よって、ポリマー生成物の輸送及び貯蔵コストにプラスの影響を与える。ポリマー生成物の水分含有量は、典型的には $5 \sim 12$ 質量%である。

【0025】

ポリマー生成物中の両性ポリアクリルアミドは、アクリルアミド及び/又はメタクリルアミドモノマーから誘導された構造単位を少なくとも 85 モル%、及びアニオン性及びカチオン性モノマーに由来する構造単位を 15 モル%未満 ($<$) 含むことができる。このパーセントの値はポリマーの全乾燥質量から計算したものである。両性ポリアクリルアミドの全イオン性は、 $4 \sim 15$ モル%、好ましくは $5 \sim 13$ モル%、より好ましくは $6 \sim 12$ モル%、さらにより好ましくは $6 \sim 10$ モル%の範囲にある。全イオン性には、両性ポリアクリルアミド中のイオン電荷を有する全ての基が含まれ、電荷を帯びた基の大部分は、イオン性モノマーに由来するが、連鎖停止剤などに由来する他の帯電した基も含む。特にポリマーの平均分子量が $2,000,000 \sim 6,000,000 \text{ g/mol}$ である場合、強度を向上させるためには、ポリマーの全イオン性が 15 モル%未満 ($<$) であるときに効果的であることが観察されている。もしイオン性がより高い場合にあっては、当該ポリマーは、繊維間に良好な結合を生じさせる代わりに、ストック中のアニオントラッシュ及びその他の妨害物質を凝集させる傾向を有する可能性がある。最終の紙/板紙製品に最大の強度を付与し、かつ、良好なウェブの形成を生じさせる目的で、イオン性は、注意深く、選択される。なお、イオン性は、ストック中のゼータ電位の問題、すなわち正のゼータ電位値を回避するという観点から最適化される。

【0026】

本発明の一実施形態によれば、両性ポリアクリルアミド中の帯電した基の $10 \sim 90$ %、好ましくは $30 \sim 90$ %、より好ましくは $50 \sim 85$ %、さらにより好ましくは $60 \sim 80$ %がカチオン性である。

【0027】

両性ポリアクリルアミド中のカチオン性基は、2- (ジメチルアミノ) エチルアクリレート (ADAM)、[2- (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 (ADAM-Cl)、2- (ジメチルアミノ) エチルアクリレートベンジルクロリド、2- (ジメチルアミノ) エチルアクリレートジメチルスルフェート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート (MADAM)、[2- (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 (MADAM-Cl)、2-ジメチルアミノエチルメタクリレートジメチルスルフェート、[3- (アクリロイルアミノ) プロピル] トリメチルアン

モニウムクロリド (A P T A C)、[3-(メタクリロイルアミノ)プロピル]トリメチルアンモニウムクロリド (M A P T A C)、及びジアリルジメチルアンモニウムクロリド (D A D M A C) から選択されるモノマーに由来することができる。好ましくは、両性ポリアクリルアミド中のカチオン性基は、[2-(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 (A D A M-C l)、[3-(アクリロイルアミノ)プロピル]トリメチルアンモニウムクロリド (A P T A C)、及び[3-(メタクリロイルアミノ)プロピル]トリメチルアンモニウムクロリド (M A P T A C) から選択されるモノマーに由来することができる。より好ましくは、カチオン性モノマーは、[2-(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 (A D A M-C l) である。

【0028】

10

両性ポリアクリルアミド中のアニオン性基は、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アコニット酸、メサコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、アングリカ酸又はチグリン酸などの、不飽和モノカルボン酸又はジカルボン酸から選択されるモノマーに由来する。好ましくは、アクリル酸又はイタコン酸に由来することである。

【0029】

好適な一実施形態によれば、両性ポリアクリルアミドはカチオン性正味電荷(net charge)を有する。

【0030】

ポリマー生成物の両性ポリアクリルアミドはゲル重合によって得ることができる。一実施形態によれば、両性ポリアクリルアミドを含む粒子形態のポリマー生成物を製造する方法は、アクリルアミドのような非イオン性モノマーと帯電したアニオン性及びカチオン性モノマーとを含む反応混合物を使用することができる。反応混合物中のモノマーの重合はフリーラジカル重合を用いて開始剤(1種又は複数種)の存在下で行う。重合開始時の温度は40℃未満、時には30℃未満であってもよい。さらに、場合によっては、重合開始時の温度が5℃未満であってもよい。反応混合物のフリーラジカル重合を行うことによって、両性ポリアクリルアミドを生成することができる。この生成物はゲル形態であるか、又は高度に粘性の液体である。ゲル重合した後、ゲル形態で得られる両性ポリアクリルアミドを粉砕し、例えば、細かく破碎(シュレディングすること:shredded)又は細断(チョッピング:chopped)し、更に乾燥させることによって、粒状ポリマー生成物を得る。使用する反応装置に応じて、重合を行う反応装置と同じ装置内で、破碎(shredding)又は細断(chopping)を実施してもよい。例えば、重合をスクリーミキサーの第1のゾーンで行い、得られるポリマーの破碎を該スクリーミキサーの第2のゾーンで行うことができる。また、破碎、細断、又はその他の粒径調整法は、反応装置とは別の処理装置で行うことも可能である。例えば、得られた水溶性(hydrosoluble, i.e. water-soluble)ポリマーは、反応装置の第2の端部(これはベルトコンベアである)から回転式ホールスクリーンなどに移され、そこで破碎又は細断して小粒子にする。破碎又は細断した後、粉砕したポリマーを乾燥させ、所望の粒度に粉砕し、包装して貯蔵及び/又は輸送する。

20

30

【0031】

本発明の一実施形態によれば、反応混合物中の非水性溶媒の含量が10質量%未満、好ましくは5質量%未満、より好ましくは3質量%未満のゲル重合プロセスによって、ポリマー生成物を得ている。

40

【0032】

本発明の一実施形態によれば、重合開始時の反応混合物中のモノマーの含量が少なくとも29質量%、好ましくは少なくとも30質量%、より好ましくは少なくとも32質量%のゲル重合によって、ポリマー生成物を得ている。

【0033】

粒子形態の水溶性ポリマー生成物を使用する際には、水に溶解させることにより、水性処理溶液を得る。該水性処理溶液のポリマー含量としては、0.1~4質量%、好ましくは0.3~3質量%、より好ましくは0.5~2質量%であることができる。

【0034】

50

次いで、両性ポリアクリルアミドを含む水性処理溶液は、ウェットエンド化学物質として、繊維ストックに、好ましくは濃厚ストックに添加することができる。濃厚ストックとは、ここでは、少なくとも20 g/lの、好ましくは25 g/lを超える、より好ましくは30 g/lを超えるコンシステンシー(consistency)を有する繊維質ストック又は完成紙料と理解する。一実施形態によれば、処理溶液の添加場所は、ストック貯蔵塔の後であって、濃厚ストックをワイヤーピット(オフマシシ・サイロ)で短いループの白水により希釈する前に配置している。両性ポリアクリルアミドをウェットエンド化学物質として使用する場合には、製造する紙又は板紙1トン当たり100~2000 gの量で、好ましくは製造する紙又は板紙1トン当たり300~1500 gの範囲の量で、より好ましくは製造する紙又は板紙1トン当たり400~900 gの範囲の量で用いることができる。

10

【0035】

両性ポリアクリルアミドを含む水性処理溶液は、紙又は板紙用の表面サイズ組成物を調製するのに使用することもできる。この実施形態では、この処理溶液をデンプン溶液と、場合により他の処理剤、例えば疎水化剤(複数種を含む)と混合する。そのデンプン成分は、ジャガイモ、米、コーン(corn)、ワキシートウモロコシ、コムギ、トウモロコシ(maize)、オオムギ又はタピオカデンプンのような、表面サイジングに使用される任意の適切なデンプンであってもよい。好ましいのはコーン又はトウモロコシデンプンである。該デンプンは、10%を超える(>)、好ましくは15%を超える、より好ましくは20%を超えるアミロース含量を有することができる。本発明の好ましい一実施形態によれば、デンプンのアミロース含量は、ヨウ素親和性手順(iodine affinity procedures)を用いて測定して、10~80%、好ましくは15~40%、より好ましくは25~35%の範囲であることができる。デンプン成分としては、分解及び溶解デンプンであることが好ましい。また、デンプン成分としては、酵素的又は熱的に分解されたデンプン又は酸化されたデンプンでもよい。また、デンプン成分としては、分解された、非荷電の天然デンプン又はわずかにアニオン性の酸化デンプンであってもよく、好ましいのは、分解された非荷電の天然デンプンである。一実施形態によれば、デンプン成分は、わずかにカチオン性の酸化された、表面サイズ用デンプンであることができる。

20

【0036】

得られた表面サイズは、フィルムプレス、パドル又はポンドサイズプレス又はスプレー塗布などの既知のサイジング機器及び装置を使用することによって、紙又は板紙のウェブ表面に塗布する。表面サイズ添加剤として使用する場合、両性ポリアクリルアミドは、製造する紙又は板紙1トン当たり500~5000 gの量で、好ましくは製造する紙又は板紙1トン当たり1000~3000 gの範囲の量で、より好ましくは製造する紙又は板紙1トン当たり1500~2500 gの範囲の量で用いることができる。

30

【0037】

本書で、かつ、上記で使用した、用語「繊維ストック」とは、水性懸濁液であって、繊維及び、任意に填料を含むものと理解される。繊維ストックは、少なくとも5%、好ましくは10~30%、より好ましくは11~19%の鉱物填料を含むことができる。鉱物填料の量を算出するには、ストックを乾燥させることにより、また、温度525℃で灰分含量測定に使用する規格ISO 1762に準じて灰分含量を測定することにより行う。鉱物填料は紙及び板紙製造において通常使用されている任意の填料であることができ、例えば、粉碎炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、粘土、タルク、石膏、二酸化チタン、合成珪酸塩、アルミニウム三水和物、硫酸バリウム、酸化マグネシウム又はそれらの任意の混合物であることができる。本発明の好ましい一実施形態によれば、両性ポリアクリルアミドを含む処理溶液が、リサイクル繊維を含む繊維ストックに添加される。このことは、繊維ストック中の繊維が、好ましくはリサイクル紙又は古い段ボール箱(OCC)に由来するものであることを意味する。また、好適な一実施形態によれば、処理対象となる繊維ストックは、リサイクル紙又は板紙に由来する繊維を少なくとも20質量%、好ましくは少なくとも50質量%含むものである。また、いくつかの実施形態によっては、繊維ストックは、70質量%を超える(>)量の、場合によっては80質量%を超える量の、リサ

40

50

イクル紙又は板紙に由来する繊維をも含むことができる。

【0038】

好ましい一実施形態によれば、ライナー、フルーティング、折りたたみ箱用板紙（F B B）、裏白チップボール（W L C）、無地漂白クラフト（S B S）板紙、無地未漂白クラフト（S U S）板紙又は液体包装用板紙（L P B）などの、板紙を製造する際に、板紙製造に用いる乾燥強度向上添加剤として、両性ポリアクリルアミドを使用する。板紙は、 $120 \sim 500 \text{ g/m}^2$ の坪量を有するものであってもよく、また、一次繊維に100%、若しくはリサイクル繊維に100%基づくことができ、又は一次繊維とリサイクル繊維との想定できる任意のブレンドに基づくことができる。

【0039】

製紙用薬剤組成物は、ゼータ電位値が $-35 \sim -1 \text{ mV}$ 、好ましくは $-10 \sim -1$ 、より好ましくは $-7 \sim -1 \text{ mV}$ の濃厚な繊維ストックに、特に適している。なお、そのゼータ電位は、組成物を繊維ストック原料へ添加する前に、ミュートック（M u e t e k）社製S Z P-06装置で測定したものである。

【0040】

製紙用薬剤組成物は、該組成物をコーティングする前に、もしあれば、10%を超える（>）、好ましくは15%を超える、より好ましくは20%を超える灰分を有する紙及び／又は板紙グレードの製造に特に適している。灰分量の測定には、規格I S O 1762、温度 52.5°C を使用する。

【実施例】

【0041】

実験

本発明のいくつかの実施形態について、以下の非限定的な実施例を用いて説明する。

【0042】

ポリマー生成物の製造

ポリマー生成物の調製に関する一般的な説明

モノマー溶液の調製は以下の典型的な実施例について説明し、また、他のモノマー溶液は類似の方法で調製する。使用したモノマー及び各試験ポリマー生成物のモノマー比率については表1に示す。

【0043】

モノマー溶液をこの説明に従って調製した後、そのモノマー溶液を窒素流でパージして酸素を除去する。開始剤、すなわち、ポリエチレングリコール-水（質量比1：1）中の2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンモノマー溶液に添加し、モノマー溶液をトレー上に置き、UV-光の下で約1 cmの層を形成する。UV光は主に $350 \sim 400 \text{ nm}$ の範囲にあり、例えばフィリップス社製A c t i n i c B L T L 40Wの照明管を使用することができる。重合が進行するに従って光強度を増大させ重合を完了させる。最初の10分間の光強度は $550 \mu\text{W/cm}^2$ であり、その後30分の光強度は $2000 \mu\text{W/cm}^2$ である。得られたゲルを押出機に通し、 60°C の温度で10%未満の水分まで乾燥させる。乾燥したポリマーを粉砕し、 $0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$ の粒度にふるい分けする。

【0044】

モノマー溶液A D 7-A C 2 Aの調製

温度制御した実験用ガラス反応器内で、50%アクリルアミド溶液248.3 g、40%DTPA Na塩溶液0.01 g、グルコン酸ナトリウム2.9 g、ジプロピレングリコール4.4 g、アジピン酸1.9 g及びクエン酸7.2 gを混合することにより $20 \sim 25^\circ\text{C}$ でモノマー溶液を調製する。固体物質が溶解するまで混合物を攪拌する。この溶液に、32.6 gの80%ADAM-C1を加える。その溶液のpHをクエン酸で3.0に調整し、アクリル酸2.8 gを溶液に加える。pHを $2.5 \sim 3.0$ になるように調整する。開始剤溶液は、ポリエチレングリコール-水（質量比1：1）中の6%2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン溶液5 mlである。上記の一般的な説明に記載したよう

10

20

30

40

50

に調製を続ける。

【0045】

モノマー溶液M8-A C 2. 5 Aの調製

温度制御した実験用ガラス反応器中で50%アクリルアミド溶液224.4g、40%DTPA Na塩溶液0.01g、グルコン酸ナトリウム2.7g、アジピン酸1.7g、及びクエン酸6.5gを混合することによって20～25℃の温度で、モノマー溶液の調製を行う。固体物質が溶解するまで混合物を攪拌する。この溶液に62.4gの30%MAPTACを加える。クエン酸でその溶液のpHを3.0に調整し、アクリル酸2.6gをその溶液に添加する。pHを2.5～3.0に調整する。開始剤溶液は、ポリエチレングリコール水（質量比1：1）中の12%2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェ

10

【0046】

モノマー溶液A D 7-I T 3の調製

温度制御した実験用ガラス反応器中で50%アクリルアミド溶液244.1g、40%DTPA Na塩溶液0.01g、グルコン酸ナトリウム2.9g、ジプロピレングリコール4.3g、アジピン酸1.8g、及びクエン酸7.0gを混合することによって20～25℃の温度で、モノマー溶液の調製を行う。固体物質が溶解するまで混合物を攪拌する。この溶液に32.4gの80%ADAM-Clを加える。クエン酸をさらに加えてその溶液のpHを3.0に調整し、その溶液にイタコン酸7.5gを添加する。pHを2.5～3.0に調整する。開始剤溶液は、ポリエチレングリコール水（質量比1：1）中の6%2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェ

20

【0047】

モノマー溶液M8-A C 2. 5 Bの調製

温度制御した実験用ガラス反応器中で50%アクリルアミド溶液224.4g、40%DTPA Na塩溶液0.01g、グルコン酸ナトリウム2.7g、及びアジピン酸1.7gを混合することによって20～25℃の温度で、モノマー溶液の調製を行う。固体物質が溶解するまで混合物を攪拌する。この溶液に62.4gの30%MAPTACを加える。37%塩酸でその溶液のpHを3.0に調整し、その溶液にアクリル酸3.2gを加える。pHを2.5～3.0に調整する。開始剤溶液は、ポリエチレングリコール水（質量比1：1）中の12%2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェ

30

【0048】

ポリマー生成物の固有粘度を、ウベローデ（Ubbelohde）毛細管粘度計により1M NaCl中25℃で測定した。毛細管粘度測定用のポリマー溶液のpHは、ギ酸により2.7に調整して、予想されるポリイオン錯体化の粘度に対する影響を回避した。分子量の計算は、ポリアクリルアミドについての定数「K」及び「a」を用いて行った。定数「K」の値は0.0191ml/gであり、定数「a」の値は0.71である。試験したポリマー生成物について測定した固有粘度値及び計算した分子量値をともに表1に示す。

40

【0049】

【表 1】

表1.試験ポリマー生成物のモノマー、モノマー割合、固有粘度値、及び計算分子量値

ポリマー生成物	アクリルアミド (モル-%)	ADAM-Cl (モル-%)	MAPTAC (モル-%)	アクリル酸 (モル-%)	イタコン酸 (モル-%)	固有粘度 (dl/g)	固有粘度に 基づくMW (Mg/mol)
M8-AC2.5 A	89.5	-	8	2.5	-	7.1	2.8
M8-AC2.5 B	89.5	-	8	2.5	-	6.8	2.6
AD7-AC2 A	91	7	-	2	-	7.2	2.8
AD7-AC2 B	91	7	-	2	-	6.1	2.4
M8-AC2.5 C	89.5	-	8	2.5	-	7.4	3.1
M5-AC5	90	-	5	5	-	7.9	3.3
AD7-AC2 C	91	7	-	2	-	8.5	3.5
AD7-AC2 D	91	7	-	2	-	9.9	4.4
AD7-IT3	90	7	-	-	3	5.2	1.7

10

【0050】

比較用ポリマー生成物

市販のポリマー生成物を比較用のポリマー生成物として使用した。比較用ポリマー生成物のポリマー溶液の分子量は、ポリエチレンオキシドの430～1,015,000 g/molの狭い分子量較正標準で較正されたサイズ排除クロマトグラフィー、SECによって測定した。乾燥(ドライ、dry)カチオン性ポリアクリルアミドの分子量については、試験ポリマー生成物と同様に、固有粘度に基づいて概算した。乾燥ポリビニルホルムアミド／ポリビニルアミンポリマー(VF60-VAM40)の分子量については、ポリエチレンオキシドで較正したサイズ排除クロマトグラフィーSECによって決定した。VF60-VAM40の分子量値は、その値が較正標準を上回っているため、一評価である。対照ポリマー生成物に用いたモノマー、モノマー割合、固有粘度値及び計算分子量値を表2に示す。

20

【0051】

【表 2】

表2.対照ポリマー生成物のモノマー、モノマー割合、固有粘度値及び計算分子量値

対照ポリマー 生成物	アクリルアミド (モル-%)	ADAM-Cl (モル-%)	アクリル酸 (モル-%)	N-ビニルホルムアミド (モル-%)	ビニルアミン (モル-%)	固有粘度 (dl/g)	固有粘度に 基づくMW (Mg/mol)	MW, SEC (Mg/mol)
AD10-AC5	85	10	5	-	-	-	-	0.8
AD5	95	5	-	-	-	8.5	3.5	-
VF60-VAM40	-	-	-	60	40	-	-	~4
VF55-VAM45	-	-	-	55	45	-	-	0.6
AC8	92	-	8	-	-	-	-	0.4

30

【0052】

技術的性能についての実施例

試験ポリマー生成物及び比較用対照ポリマー生成物の技術的性能試験をパルプ及びシートについての各種研究方法により行った。使用したパルプ及びシート試験装置及び規格を表3に示す。

40

【0053】

【表 3】

表3.パルプ及びシート試験装置及び規格

特性/測定	装置/規格
pH	Knick Portamess 911
濁度 (NTU)	WTW Turb 555IR
導電率 (mS/cm)	Knick Portamess 911
電荷 (µekv/l)	ミューテック(Mütek) PCD 03
ゼータ電位 (mV)	ミューテック(Mütek) SZP-06
コンシステンシー (g/l)	ISO 4119
灰分 (%)	ISO 1762
坪量	メトラートレド(Mettler Toledo) / ISO 536
灰分, 525°C	ISO 1762
SCT指数 (ショートスパン圧縮試験)	ローレンツェン&ベットレー (Lorentzen & Wettre) 圧縮強度試験機/ ISO 9895
破裂強さ	IDM 試験 EM-50/80 / ISO 2758
CMT30指数	Sumet-Messtechnik SC-500 Flutter: PTA Group AV-S / ISO 7263:1994
コップ60	ISO 535
引張強さ	ローレンツェン&ベットレー (Lorentzen & Wettre) 引張強度試験機/ ISO 1924-3

【 0 0 5 4 】

性能実施例 1：検定ライナー手すき紙（ハンドシート）の乾燥強度

商業用中央ヨーロッパ段ボール古紙（OCC）ストックを原料として使用した。そのストックは、製紙工場でスクリーン分級プロセスによって長繊維（L Fー）画分と短繊維（S Fー）画分に既に分離されたものである。両方の画分を含む混合パルプ、並びに白水及び透明な濾液について特性解析を行った。その結果を下記の表 4 に示す。

【 0 0 5 5 】

【表 4】

表4.性能実施例1で使用したストックの特性

特性	混合パルプ	白水	透明濾液
pH	6.54	6.36	5.1
濁度, NTU	744	629	634
導電率, mS/cm	3.76	3.74	2.86
電荷密度, µeq/l	219	176	156
ゼータ電位, mV	4.75	-	-
コンシステンシー, g/l	9.4	2.8	0.2
乾燥固体の灰分, %	10.5	34.9	24.5

【 0 0 5 6 】

試験対象の各ポリマー生成物を 1 0 0 0 r p m で混合しながら混合ジャー中のストック

に添加した。ポリマー生成物を添加した後、混合を1分間続け、シート作製の30秒前に白水(1/3)をパルプ(2/3)に添加し、ストック懸濁液をシート作製に用いる準備が整うまで30秒間1000rpmで混合を続けた。歩留向上剤Fennopol K3400R(ケミラ社(Kemira Oy)製)を、シート作製の10秒前に投与量約100g/tで添加した。したがって、シート作製の前に、ポリマー生成物には、全部で90秒の反応時間を割り当てた。歩留向上剤の投与量を変えることによって、当該シートの坪量を調整した。対照例についての歩留向上剤の投与量は100g/tであった。

【0057】

試験用シートの作製に当たり、ストックを透明な濾液(CF)で1%コンシステンシーに希釈した。循環水を具備したラピッドケーテン(Rapid Koethen)シート形成機を用いISO 5269-2:2012に準じて坪量が120g/m²の手すき紙(ハンドシート)を形成した。ストック部分の量(240ml)を一定に保持した。また、各シートは真空乾燥機中で92℃、1000mbarで6分間乾燥させた。

【0058】

使用した循環水については別の容器で調製した。ここでは、製紙工場の白水に対応するようにCaCl₂及びNaClを用いて水道水の導電率及び硬度を調整した。

【0059】

試験を行う前に、準備した試験用シートを、ISO 187に準拠して23℃、相対湿度50%で24時間、事前調整した。

【0060】

各種ポリマー生成物、ポリマー生成物の投与量レベル、及び作製した手すき紙に関し得たSCT強さ結果を表5に示す。

【0061】

【表5】

表5.各種ポリマー生成物、ポリマー生成物の投与量レベル、及び作成した手すき紙に関し得たSCT強さ結果

ポリマー生成物	投与量 乾燥パルプ1トン当たりのkg/トン	SCT指数 (10%灰分), Nm/g	備考
なし	-	26.0	対照例
AD7-AC2 B	0.3	26.6	
AD7-AC2 B	0.5	26.0	
M8-AC2.5 C	0.3	26.3	
M8-AC2.5 C	0.5	26.4	
M5-AC5	0.3	26.5	
M5-AC5	0.5	27.1	
AD7-AC2 C	0.3	26.3	
AD7-AC2 C	0.5	27.2	
AD7-AC2 A	0.3	27.3	
AD7-AC2 A	0.5	26.9	
AD10-AC5	0.3	26.3	比較例
AD10-AC5	0.5	26.3	比較例

【0062】

表5から、乾燥(ドライの)両性ポリマー生成物が、溶液の両性ポリマーと比較して、手すき紙のSCT強さをより高めることが分かる。また、分子量2,800,000g/mol及び分子量3,500,000g/molを有する正味カチオン性の(net cationic)両性乾燥ポリマー生成物(それぞれ、AD7-AC2 A及びAD7-AC2 C)、並びに分子量3,300,000g/molを有する正味中性の(net neutral)両性乾燥ポリマー生成物(M5-AC5)を用いる場合に、最良のSCT強さが得られる。

【0063】

性能実施例2:パイロット抄紙機の研究

中欧から入手した商業中央ヨーロッパの段ボール古紙(OCC)のストックを原料として使用した。アンドリッツ(Andritz)試験所のリファイナーを使用して35分かけて開いた詰め木(open fillings)で梱包バール(bale)からOCCを離解した。バールを

工場水で離解してコンシステンシーを2.3%に調整し試験用ストック懸濁液とした。

【0064】

ポリマー生成物を離解OCCの濃厚ストックに添加した。新鮮な工場水をプロセス水として使用し、攪拌しながらストックと共に混合タンクに供給し、ストックをヘッドボックスコンシステンシー1%に希釈し、この希薄ストック懸濁液をパイロット抄紙機のヘッドボックスに供給した。歩留向上剤として、1) アクリルアミドのカチオン性コポリマー（分子量は約6,000,000 g/mol、電荷量は10モル%）（C-PAM）、投与量は乾燥製品1トン当たり100 g）、及び2) コロイド状シリカ（平均粒径は5 nm、投与量は乾燥製品1トン当たり200 g）を使用した。C-PAMはパイロット抄紙機のヘッドボックスポンプの手前で添加したが、一方、シリカはパイロット抄紙機のヘッドボックスの手前で投与した。結果を表6に示す。

10

【0065】

【表6】

表6.性能実施例2で使用したヘッドボックス・ストックの特性

特性	ヘッドボックス・ストック
pH	7.8
導電率, mS/cm	1.36
ゼータ電位, mV	-10.7
電荷密度, $\mu\text{eq/l}$	-277
コンシステンシー, g/l	3.0

20

【0066】

100 g/m²の坪量を有するOCCライナー及び中芯（フルーティング）シートをパイロット抄紙機で製造した。パイロット抄紙機の動作パラメータは以下のとおりとした。

走行速度：2 m/min；ウェブ幅：0.32 m；孔あきロールの回転速度：120 rpm、プレス部：2つのニップ；乾燥部：8つの予備乾燥シリンダ、ベビーシリンダ、5つの乾燥シリンダ

【0067】

製造したライナー及び中芯シートについて、強度特性を試験する前に、規格ISO 187に従って相対湿度50%、23℃で24時間保持し予め状態調整を行った。各種シートの特性を測定するのに用いた機器類及び規格を表3に示す。

30

【0068】

ポリマー生成物の使用量及び強度特性試験の結果を表7に示す。試験ポリマー生成物間の代表的な比較が行えるようにするために、強度の結果を指数化し同じ灰分含量に補正した。引張強さ及びSCTの測定値は、得られた各測定値を、測定したシートの坪量で除することにより指数化し、次いで機械方向強度及び横方向強度の幾何平均として計算した。各結果を16%の灰分含量に等しくした。既知のデータ点を基にして16%の灰分含量に各結果を内挿した。灰分含量の+1%単位の差は、幾何学的SCT指数の-0.25 Nm/gの差に、また、幾何学的引張強さ指数の-0.75 Nm/gの差に相当する。

【0069】

40

【表 7】

表7.性能実施例2のポリマー生成物の使用量及び強度特性試験の結果

ポリマー生成物	投与量, kg/トン	SCT指数, 16 % 灰分, Nm/g	破裂強さ指数, 16 %灰分, kPam ² /g	引張強さ指数, 16 %灰分, Nm/g
なし	-	20.9	1.74	35.2
M8-AC2.5A	0.5	23.3	2.01	38.5
AD5 (比較例)	0.5	22.1	1.80	36.2
VF60-VAM40,比較例	0.5	21.8	1.98	37.4

10

【0070】

性能実施例2の結果は、カチオン性ポリアクリルアミド及びポリビニルアミン／ポリビニルホルムアミド共重合体を含む対照ポリマー生成物と比較して、2, 800, 000 g/molの分子量を有する両性で正味カチオン性の乾燥（ドライな）ポリマー生成物がSCT強さ、破裂強さ及び引張強さをより一層高めることを示している。

【0071】

性能実施例3：検定ライナー手すき紙（ハンドシート）のSCT及び破裂強さ

商業用中央ヨーロッパ段ボール古紙（OCC）ストックを原料として使用した。そのストックは、製紙工場でスクリーン分級プロセスによって長繊維（LＦ－）画分と短繊維（SＦ－）画分に既に分離されたものである。両方の画分を含む混合パルプ、並びに白水及び透明な濾液について特性解析を行った。その結果を下記の表8に示す。

20

【0072】

【表 8】

表8.性能実施例3で使用したストックの特性

特性	混合パルプ	白水	透明濾液
pH	6.51	5.9	5.34
濁度, NTU	> 1000	891	515
導電率, mS/cm	3.18	3.37	2.82
電荷密度, ueq/l	-370	-321	-338
ゼータ電位, mV	-3.50	-	-
コンシステンシー, g/l	9.9	4.3	0.18
乾燥固体の灰分, %	13	43.5	9.0

30

【0073】

性能実施例2で用いたと同じC-PAMを用いた。ポリマー生成物及びC-PAMを1000rpmで混合しながら混合ジャー中のストックに添加した。ポリマー生成物及びC-PAMを添加した後、混合を1分間続け、シート作製の30秒前に白水（1/3）をパルプ（2/3）に添加し、ストック懸濁液をシート作製に用いる準備が整うまで30秒間1000rpmで混合を続けた。歩留向上剤Fennopol K3400R（ケミラ社（Kemira Oy）製）を、シート作製の10秒前に投与量約100g/tで添加した。したがって、シート作製の前に、ポリマー生成物には、全部で90秒の反応時間が割り当てられた。歩留向上剤の投与量を変えることによって、当該シートの坪量を調整した。対照例についての歩留向上剤の投与量は100g/tであった。

40

【0074】

実験用手すき紙（ハンドシート）及び使用する循環水の調製は、性能実施例1に記載したように実施した。試験の前に、ISO 187に従って、実験用シートを23℃、相対湿度50%に24時間保持して予め状態調整を行った。

【0075】

各種ポリマー生成物及びポリマー生成物の投与量、並びに、作製した手すき紙について14%灰分含量で得られたSCT強さ指数及び破裂強さ指数の結果を表9に示す。

50

【0076】

【表9】

表9.各種ポリマー生成物、ポリマー生成物の投与量レベル、及び作製した手すき紙に関し得たSCT強さ結果

ポリマー生成物	投与量 kg/t (乾燥)	SCT指数 14% 灰分, Nm/g	破裂強さ指数 14% 灰分, kPam ² /g
なし		24.0	2.04
AD7-AC2	0.4	24.1	2.23
AD7-AC2	0.8	25.4	2.30
VF55-VAM45, 比較例	0.4	23.8	2.16
VF55-VAM45, 比較例	0.8	24.7	2.08

10

【0077】

表9の結果から、両性乾燥ポリマーは、市販のポリビニルホルムアミド／ポリビニルアミン溶液ポリマーと比較して、SCT及び破裂強さ指数を一層増加させることが分かる。

【0078】

性能実施例4

原紙は、商業的製紙工場から入手した無サイズ検定ライナー紙であって、120g/m²の、100%リサイクル繊維をベースとするライナー等級（グレード）のものであった。

【0079】

市販の表面サイズのデンプンC*film07311（Cargill社製）を使用し、このデンプンを95℃で、15%濃度で30分間調理した。市販の疎水化剤Fennosize S3000（ケミラ社（Kemira Oyj）製）をサイズ処方に、乾燥表面サイズ組成物の1質量%使用した。1.5%濃度に溶解した乾燥ポリマー生成物を表面サイズ組成物に添加した。表面サイズ組成物を調合し、70℃で保存した。最小の混合時間は2分間／実験であった。

20

【0080】

サイズプレスのパラメータは次のとおりであった。

サイズプレスのメーカー：Werner Mathis AG、CH8155 Niederhasli／Zuerich；サイズプレス機種：HF47693タイプ350；操作速度：2m／分；操作圧力：1バール；操作温度：60℃；サイジング液量：100ml／試験；サイジング回数／シート：1

30

【0081】

サイジングは機械方向に行い、表面サイズ組成物は12質量%溶液として施与する。

【0082】

サイズを施したシートの乾燥は、ラピッドケーテン社製のシート乾燥機内で97℃で5分間行った。

【0083】

サイジングしたシートの特性について測定した。使用した測定法、試験装置及び規格は表3に示した。指数値は、紙／ボードの坪量で割った強度である。幾何学（GM）値は（MD値）＊（CD値）の平方根である。ここで、MD値は機械方向での測定強度値であり、CD値は機械の横断方向での測定強度値である。測定値を表10に示す。

40

【0084】

【表 10】

表10.性能実施例4の測定値

ポリマー生成物	備考	デンプン %-乾燥時	ポリマー投与量 %-乾燥時	SCTのGM指数 Nm/g	破裂強さ指数 kPam ² /g	コップ60 g/m ²
なし	対照例	99	-	22.6	2.25	88
AD10-AC5	比較例	97	2	22.4	2.22	52
AD7-AC2 B		97	2	23.7	2.36	45
M8-AC2.5 A		97	2	22.7	2.34	38
AD7-AC2 A		97	2	24.0	2.36	40
AD7-AC2 C		97	2	23.5	2.30	30

【0085】

10

表10に示す結果から、両性の乾燥ポリマー生成物は、両性の溶液ポリマー及び表面サイズデンプンそれ自体と比較して、SCT強さ及び破裂強さ指数値を一層増加させることが分かる。全ての両性ポリマーが、表面サイズデンプン及び比較用ポリマー生成物と比較して、より改善した疎水性をもたらした。また、最も大きい分子量を有する両性乾燥ポリマー生成物が、疎水性に最も顕著に影響を与えた。

【0086】

性能実施例5： 水切れ（ドレネージ、drainage）及びデンプン歩留まりの研究

この実施例では、市販の段ボール箱古紙（OCC）ストックを水切れ（ドレネージ）及びデンプンの歩留まりを研究するのに使用した。定着剤は市販のポリアミン型カチオンポリマーFennofix 50（ケミラ社（Kemira Oyj）製）であり、その使用量は1.4kg/tであった。使用した両性乾燥ポリマー生成物はAD7-AC2Cであった。

20

【0087】

水切れ性能の試験は、動的濾水度分析装置、DDA（AB Akribi Kemikonsultter、スウェーデン）を用いて行った。DDAの真空及び攪拌機を校正し、設定に必要な調整を行った。真空の適用と真空の真空破壊点との間の時間を測定するため、DDAをコンピュータに接続した。真空の変化は、空気が濃厚化するウェブの中に入ってくるまでの湿潤繊維ウェブの形成時間を表し、濾水時間を示す。濾水時間の限度は30秒に設定して測定した。

【0088】

30

水切れ測定では、500mlのストック試料を測り取り反応ジャーに入れた。このとき、0.25mmの網目のワイヤ（すき網）及び300mbarの真空を使用した。水切れ試験は、試料ストックを1200rpmで30秒間、攪拌機を用いて混合することにより実施した。その際、同時に、定着剤及びポリマー生成物を所定の順序で添加した。

【0089】

DDA濾液中のデンプン含有量を以下のようにして測定した。

すなわち、ストック試料を濾紙で濾過した。1.5mlの濾液を測定キュベットに採取し、1%塩酸1.3mlを添加した。7.2mlの脱イオン水を加えて、10mlの測定キュベットをいっぱい満たした。Hach Lange DR 5000分光光度計を用いて波長590nmで吸光度を以下のようにして測定した。すなわち、最初に試薬ブランクについて記録を取り、次に100μlのルゴール（Lugol）のヨウ素溶液を加え、試料を混合し、30秒後に吸光度を測定した。デンプン濃度は吸光度測定値と直線的に相関しており、すなわち、吸光度が大きくなるに従って、デンプン濃度が高くなることを示す。

40

【0090】

吸光度及びDDA水切れの結果を表11に示す。

【0091】

【表 1 1】

表11.性能実施例6の吸光度及びDDA水切れの結果

ポリマー生成物	ポリマー生成物投与量 kg/t	吸光度 590 nm	水切れ(ドレネージ), DDA 秒(s)
なし	-	0.85	20.1
AD7-AC2 C	0.7	0.73	16.3
AD7-AC2 C	1.4	0.70	13.7

【0 0 9 2】

表 1 1 の結果は、定着剤ポリマーと共に使用した場合には、当該両性乾燥ポリマー生成物がデンプン歩留まり及び水切れに好ましい影響を有することを示している。

【0 0 9 3】

性能実施例 6：クラフトパルプの乾燥強度

クラフトパルプの乾燥強度に対する乾燥両性ポリマー生成物の影響について試験した。試験は次のようにして行った。すなわち、クラフトの濃いストックを透明な濾液で 1 % のコンシステンシーに希釈した。パルプ、濃厚ストック、透明濾液、及び濃いストックの特性を表 1 2 に示す。試験に用いた定着剤ポリマーは市販のポリエチレンイミン型のポリマー Retaminol 2 S (ケミラ社 (Kemira Oyj) 製) であり、シート形成の 1 2 0 秒前にパルプに添加した。試験に使用した乾燥強度向上ポリマー生成物は AD 7 - AC 2 D であり、シート形成の 9 0 秒前に投与した。DDJ 中で、1 0 0 0 r p m で混合しながら、1 % パルプに定着剤及び乾燥強度向上ポリマーの両方を加えた。シートを形成する 3 0 秒前に、パルプを白水で 1 : 1 の比に希釈した。試験に使用した歩留向上剤は市販のカチオン性ポリアクリルアミド Fennopol K 3 4 0 0 P (ケミラ社 (Kemira Oyj) 製) であり、シート形成の 1 0 秒前にパルプに添加した。対照例では、歩留剤の投与量は 2 0 0 g / t であった。

【0 0 9 4】

【表 1 2】

表12.性能実施例6で使用したパルプ、濃厚ストック、透明濾液及び濃厚ストックの特性

特性	クラフトパルプ	クラフト濃厚ストック	白水	透明濾液
pH	7.20	7.64	-	7.5
濁度, NTU	82	136	-	44
導電率, $\mu\text{S}/\text{cm}$	2620	2640	-	2670
電荷, $\mu\text{ekv}/\text{l}$	-409	-564	-	-212
ゼータ電位, mV	-12.0	-11.6	-	-
コンシステンシー, g/l	10.5	36.1	0.16	-
灰分, %	1.3	1.2	30.3	-

【0 0 9 5】

ラピッドケーテンシート形成機を用い坪量が 1 2 0 g / m ² の手すき紙を形成した。また、各シートを真空乾燥機中で 9 2 °C、1 0 0 0 m b a r で 6 分間乾燥させた。試験をする前に、ISO 1 8 7 に従って、各シートについて、2 3 °C、相対湿度 5 0 % に 2 4 時間保持して予め状態調整を行った。

【0 0 9 6】

作製した手すき紙について S C T 強さ指数及び破裂強さ指数を測定し、得られた結果を表 1 3 に示す。各シートの特性を測定するのに用いた機器類及び規格は表 3 に示している。

【0 0 9 7】

【表 1 3】

表13.作製した手すき紙のSCT強さ及び破裂強さ指数値

ポリマー生成物	ポリマー投与量 kg/t(乾燥時)	定着剤投与量 kg/t (乾燥時)	SCT 指数 Nm/g	破裂強さ指数 kPam ² /g
なし	-	-	37.3	5.91
AD7-AC2 D	0.6	-	39.2	5.95
AD7-AC2 D	0.9	-	37.8	6.44
AD7-AC2 D	0.6	0.125	38.4	6.31

【0 0 9 8】

10

表 1 3 の結果は、両性の乾燥ポリマー生成物がクラフトパルプの S C T 強さ及び破裂強さ指数の値を増加させることを示している。定着剤ポリマーは、両性ポリマー生成物と共に使用することができる。

【0 0 9 9】

性能実施例 7

本実施例は、原紙が市販のシュレンツ(schrenz)紙であり、サイジング組成物が疎水化剤を含まないことを除いて、性能実施例 4 と同じ手順を用いて実施した。両性で乾燥のポリマー生成物は A D 7 - I T 3 であり、一方、比較用対照ポリマー生成物は A C 8 であってアクリルアミドとアクリル酸との市販の溶液共重合体であった。

【0 1 0 0】

20

S C T G M 指数及び C M T 3 0 指数を 5 % ピックアップレベルで決定した。S C T G M 指数は性能実施例 4 に記載したようにして決定した。また、C M T 3 0 指数を決定する装置規格は表 3 に示している。測定値を表 1 4 に示す。

【0 1 0 1】

【表 1 4】

表14.SCT GM指数値及びCMT30指数値

ポリマー生成物	備考	ポリマー投与量 %-乾燥時	SCT GM 指数, Nm/g	CMT30指数, Nm ² /g
なし	対照例	-	22.7	1.13
AC8	比較例	2.5	24.4	1.26
AD7-IT3		1	23.2	1.24
AD7-IT3		2.5	24.9	1.31

30

【0 1 0 2】

表 1 4 の結果は、両性の乾燥ポリマー生成物が、非疎水化し表面サイジングした紙の S C T 強さ及び C M T 3 0 強度を、効果的かつコスト効率的に、向上させることを示している。

【0 1 0 3】

以上、本発明に関し、現時点で最も实际的でかつ好適な実施態様と考えられる内容について説明したが、本発明は上記した実施態様に限定されないものと解釈すべきである。また、本発明は、本願の特許請求の範囲の記載で定める範囲内で、様々な変形例及び均等な技術的解決手段をも包含することを意図している。

40

フロントページの続き

- (72)発明者 カルッピ、アスコ
フィンランド国、20540 トウルク、ソルムカトゥ 18
- (72)発明者 ヒエタニエミ、マッティ
フィンランド国、02780 エスポー、トウルパティエ 10 アー
- (72)発明者 レボ、アネリ
フィンランド国、33100 タンペレ、ヴェアスタアーンカトゥ 5 ベー 38
- (72)発明者 シュトゥレンゲール、キンモ
フィンランド国、02230 エスポー、コックニエメンティ 10 ベー 6

審査官 佐久 敬

- (56)参考文献 特開平02-005040 (JP, A)
特開2013-215708 (JP, A)
特開2012-017537 (JP, A)
特開2007-186821 (JP, A)
特開2007-126771 (JP, A)
特開2012-251252 (JP, A)
特表2008-506044 (JP, A)
特開2014-196588 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L

C08F

D21H