

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6376365号
(P6376365)

(45) 発行日 平成30年8月22日(2018.8.22)

(24) 登録日 平成30年8月3日(2018.8.3)

(51) Int.Cl.

F I

D2 1 H 21/16 (2006.01)

D2 1 H 21/16

請求項の数 12 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2016-549464 (P2016-549464)	(73) 特許権者	504186286
(86) (22) 出願日	平成27年2月6日(2015.2.6)		ケミラ ユルキネン オサケイティエ
(65) 公表番号	特表2017-506292 (P2017-506292A)		KEMIRA OYJ
(43) 公表日	平成29年3月2日(2017.3.2)		フィンランド国、00180 ヘルシンキ
(86) 国際出願番号	PCT/FI2015/050075		、ポルッカランカトゥ 3
(87) 国際公開番号	W02015/118227	(74) 代理人	100144048
(87) 国際公開日	平成27年8月13日(2015.8.13)		弁理士 坂本 智弘
審査請求日	平成29年5月25日(2017.5.25)	(74) 代理人	100087594
(31) 優先権主張番号	20145117		弁理士 福村 直樹
(32) 優先日	平成26年2月6日(2014.2.6)	(72) 発明者	シュトゥレンゲール、レータ
(33) 優先権主張国	フィンランド(FI)		フィンランド国、エフィー-02230
			エスポー、コウックニエメンティ 10
			ペー 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定化サイズ製剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

サイズ剤と、キシラン若しくはアラビノガラクトタン又はこれらの混合物を含む非食物多糖のアニオン性帯電誘導体とを含むことを特徴とする安定化サイズ製剤。

【請求項 2】

前記サイズ剤がAKD若しくはASA又はこれらの組み合わせであることを特徴とする、請求項 1 に記載の安定化サイズ製剤。

【請求項 3】

前記非食物多糖のアニオン性帯電誘導体が、非食物多糖をカルボキシメチル化剤で変性することによって得られることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の安定化サイズ製剤。

【請求項 4】

前記カルボキシメチル化剤がモノクロロ酢酸であることを特徴とする、請求項 3 に記載の安定化サイズ製剤。

【請求項 5】

前記非食物多糖のアニオン性帯電誘導体の置換度が0.03～1.0であることを特徴とする、請求項 4 に記載の安定化サイズ製剤。

【請求項 6】

前記非食物多糖が、キシラン若しくはアラビノガラクトタン又はこれらの混合物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安定化サイズ製剤。

10

20

【請求項 7】

前記安定化サイズ製剤が、分散液の形態に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安定化サイズ製剤。

【請求項 8】

前記非食物多糖のアニオン性帯電誘導体と前記サイズ剤の量との比が 0 . 0 5 : 1 ~ 0 . 1 5 : 1 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安定化サイズ製剤。

【請求項 9】

前記サイズ剤と、キシラン若しくはアラビノガラクトタン又はこれらの混合物を含む前記非食物多糖のアニオン性帯電誘導体とを溶液中で接触させ、次いで、1 4 0 b a r ~ 1 6 0 b a r の圧力で均質化させることによって分散液を形成することを特徴とする、請求項 1 に記載の安定化サイズ製剤の製造方法。

10

【請求項 1 0】

紙又は紙製品をサイズ処理するために用いられる、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の安定化サイズ製剤。

【請求項 1 1】

前記安定化サイズ製剤のパルプへの投与量が 0 . 5 k g / t ~ 3 k g / t であることを特徴とする、請求項 1 0 に記載の安定化サイズ製剤。

【請求項 1 2】

カルボキシメチル化剤と反応させることによって前記非食物多糖を官能基化し、非食物多糖のアニオン性帯電誘導体を製造することを含む、請求項 1 に記載された安定化サイズ製剤の製造方法であって、

20

i . キシラン若しくはアラビノガラクトタン又はこれらの混合物を含む前記非食物多糖とアルコールとの懸濁液を作り、

i i . 段階 i で得られた混合物に塩基水溶液を導入し、得られた混合物を攪拌し、

i i i . 段階 i i で得られた混合物にカルボキシメチル化剤を導入し、得られた混合物を昇温状態で攪拌し、

i v . 結果として得られた非食物多糖のアニオン性帯電誘導体を、回収の前に洗浄及び濾過する

段階を有することを特徴とする方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は製紙に関し、特に製紙において使用される安定化サイズ製剤と紙をサイズ処理する方法とに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

紙をサイズ処理とは、元からある繊維ネットワークを疎水性にし、水又は他の水性液体が紙の中に侵入するのを防止又は減少させることである。サイズ処理はインク又は捺染染料が広がって滲み出すのを防ぐ。抄紙繊維は水と相互作用する傾向が強い。この性質は、特に乾燥中に強い繊維間水素結合が広がって行くのに重要であるが、再湿潤されるとその強度を失う理由でもある。タオルやティッシュ等のある種のグレードの紙には高い吸水性を有することが重要である。また、段ボール媒体紙も、波形成形工程で適切に変形するためには、ある程度は吸水しなくてはならない。その一方で、このような性質は多くの種類のグレードの紙、例えば、液体包装材、段ボール紙の最外層、筆記及び印刷用紙、並びに大部分の特殊紙にとっては不都合である。紙料にサイズ剤を添加することによって及び/又は紙の表面にサイズ剤を塗布することによって、水及び液体の吸収性を減少させることができる。

40

【0 0 0 3】

1950年代から、ペースト製剤、分散液製剤、強化製剤形態等の様々な形態のロジン系サ

50

イズ剤、アルキルケトン二量体（AKD）サイズ剤、アルケニル無水コハク酸（ASA）サイズ剤、及びポリマーサイズ剤（PSAs）と称されることがある主としてアクリル酸スチレンとマレイン酸スチレンとを基材とするポリマーが市場に出ている。今日、紙力増強用の澱粉及び紙コーティング用のポリマーバインダ以外で、サイズ剤は製紙において最も重要な品質向上添加剤である。

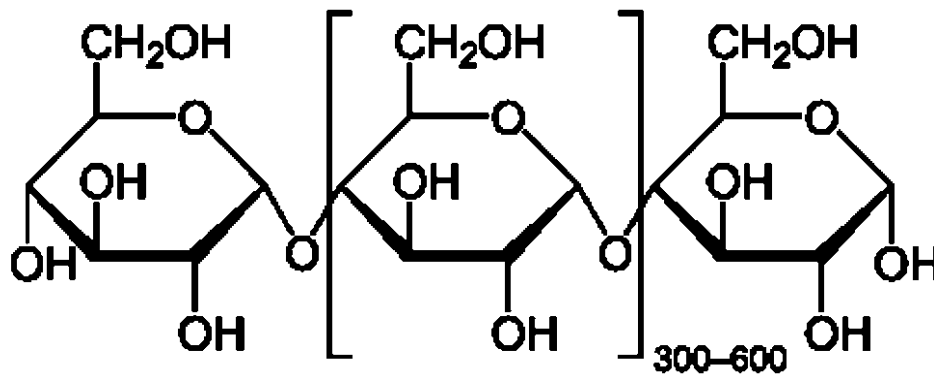
【 0 0 0 4 】

製紙工程で添加されると、サイズ剤のエマルジョンが製造される。製紙工程における紙力増強剤以外の用途の内、カチオン化澱粉がサイズ剤エマルジョン又は分散液の安定化剤としても一般的に使用されている。純粋な澱粉は、冷水又はアルコールに溶解しない白色で無味無臭の粉末である。澱粉は2つのタイプの分子からなっており、それは、次に示す

10

【 0 0 0 5 】

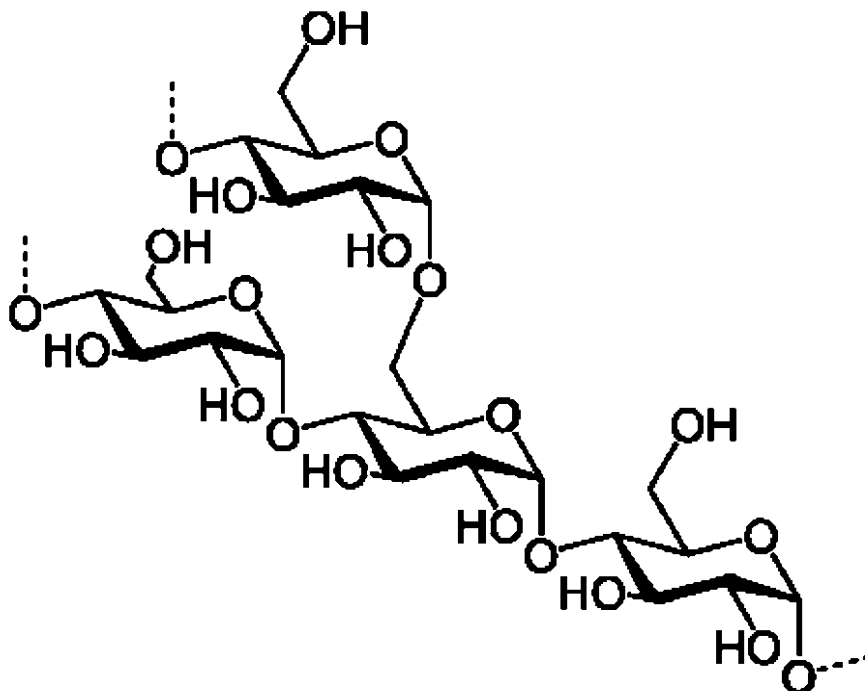
【化 1】



20

【 0 0 0 6 】

【化 2】



30

40

【 0 0 0 7 】

澱粉を取り出す植物に応じて、澱粉は20重量%～25重量%のアミロースと、75重量%～80重量%のアミロペクチンとを含有している。

【 0 0 0 8 】

紙及び板紙の製造と品質向上のために用いられる薬品添加物の中でも、澱粉は最も主要な役割を果たす。澱粉の誘導体は、主として紙及び板紙の乾燥紙力向上剤に使用され、ま

50

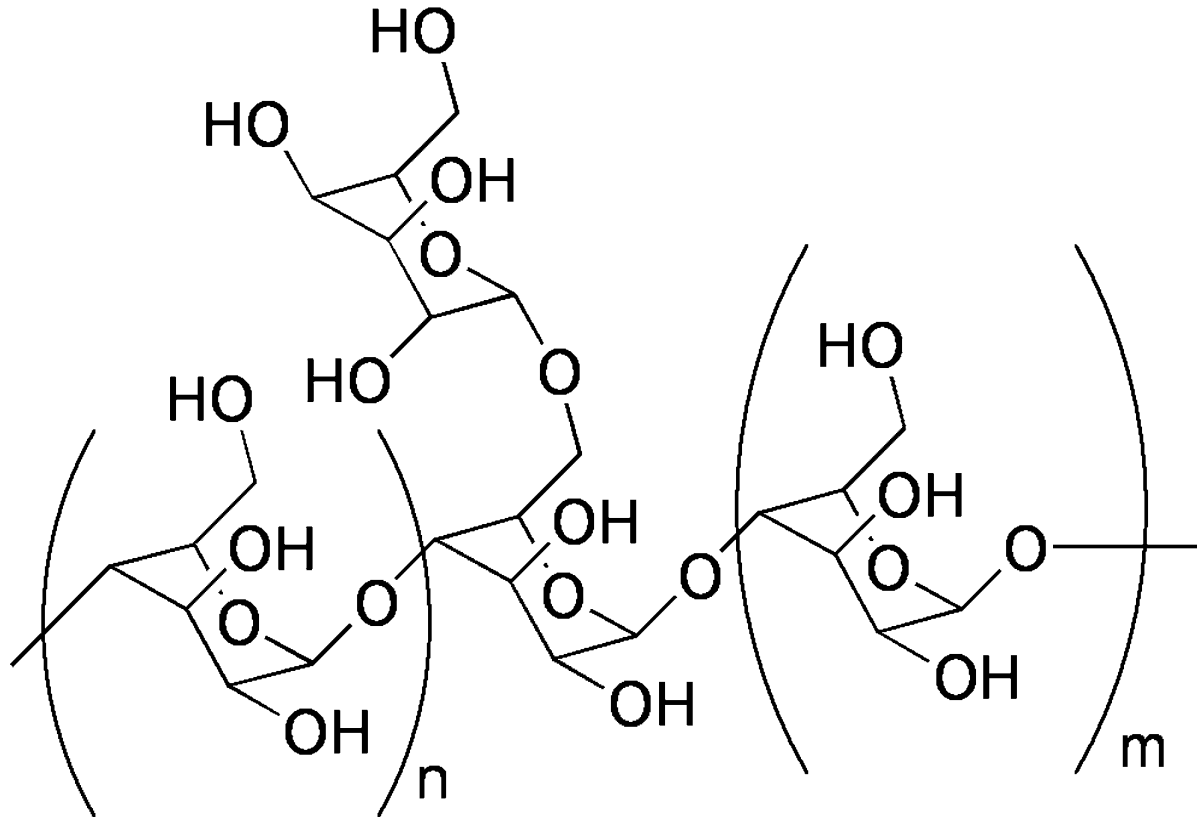
た、顔料コーティング用のバインダーとしても使用される。さらに、乾燥紙力増強と共に、充填材及び微粒子の歩留の向上のためのウェットエンド添加用、そして、表面サイズ、顔料コーティング、及び変換接着剤に使用される。

【 0 0 0 9 】

ガラクトマンナンは、ガラクトース側基を有するマンノース主鎖からなる多糖である。上部に分岐ガラクトースを有するマンノースの主鎖を見せしているガラクトマンナンの一部分を以下に示す。

【 0 0 1 0 】

【化 3】



【 0 0 1 1 】

グアーガムなどの非イオン性ガラクトマンナンが、制御された環境下で、ASAサイズ剤のエマルジョン中で使用されてきた。このようなASA - グアーガムエマルジョンは、デポジションロータを用いた様々な処理に付されていた。通常、エマルジョン中でのグアーガムの使用量が多ければ多いほど、エマルジョンは安定になる。界面活性剤をさらに使用すると、沈着量が減り、エマルジョンの平均粒径は小さくなる。

【 0 0 1 2 】

US 4606773においては、アルケニル無水コハク酸 (ASA) 型の紙サイズ剤が、乳化剤としてのカチオン性水溶性ポリマーとカチオン澱粉とを用いて製造されている。この文献に開示されている方法においては水溶性ポリマーが乳化剤として使用されている。カチオン性を有するように変性された分子量20,000 ~ 750,000のポリマーが、水溶性のカチオン澱粉と共に使用されており、カチオン澱粉とポリマーとの重量比は75 : 25 ~ 25 : 75である。

【 0 0 1 3 】

ASAの安定化のためにカチオン化澱粉を投与する際には、通常、澱粉とASAとの比が1 : 1 ~ 4 : 1の範囲になるようにする。さらに、使用される澱粉は重要な栄養源である。したがって、将来のためにより長期に亘る維持が可能な溶液を開発するためには、製紙で用いる乳化剤として食物基材ではない薬剤を含有するサイズ剤を開発して用いることが非常に有益である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】US 4606773

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明の目的は、紙及び紙製品の製造に使用する安定なサイズ製剤を提供することである。

【0016】

本発明の更なる目的は、成分が食物に由来せず、それ故に使用時により長期に亘って維持することのできる、サイズ製剤を提供することである。

10

【0017】

本発明の更に別の目的は、サイズ製剤で使用するのにより効率の良い安定化剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明は、非食物性・反栄養素性の多糖の変性誘導体を提供する。サイズ製剤において変性多糖は安定化剤として成功裡に使用されており、本発明による紙及び紙製品の製造に特に適している。

【0019】

20

一般に、澱粉はサイズ剤の安定化剤として使用されてきた。本発明は、魅力的でより長期に亘って維持することができ、食物に由来しない、澱粉の代替品を提供する。技術的な目的には、栄養として重要な澱粉を使用する代わりに、環境に優しいバイオポリマーを使用するのがよい。

【0020】

澱粉を非食物性で反栄養素性の多糖に置換することの効果の1つは、栄養目的でより多くの澱粉を使用することができるようになることである。

【0021】

本発明の方法と製品の他の効果は、サイズ製剤に必要な安定化効果を与える非食物多糖の濃度が他の安定化剤に比べて非常に低いので、安定化効果を向上させることができる。したがって、例えば、澱粉の必要量に比べて、本発明によると、必要とされる多糖はかなり少量である。このことによって、サイズ剤エマルジョンの製造コストをさらに下げることができ、結局は、サイズ製剤のコストも下げることができる。

30

【0022】

より少量の安定化剤を用いて必要な安定化効果を与えることの別の利点としては、後続の処理で必要な薬剤の量も減らすことができることである。

【0023】

澱粉を安定化剤として使用した場合には、澱粉は紙の中に完全には保持されない。保持されない材料は製紙工程の溶離剤に含まれることになる。したがって、澱粉を使用すると、製紙工程の廃水中の有機物負荷が増加する。本発明による変性した非食物多糖、キシラン又はアラビノガラクトンが使用されると、必要な安定化剤の量は著しく少なくなり、廃水の有機物負荷も低下させる。

40

【0024】

本発明は、サイズ製剤中で高い安定化効果を与える、変性した非食物多糖を製造する方法を提供する。

【0025】

本発明は、安定化サイズ製剤と該安定化サイズ製剤を製造する方法もさらに提供する。製剤の使用についても記載されている。

【図面の簡単な説明】

【0026】

50

【図１】サイズ剤とキシランのアニオン誘導体とを含有する本発明の安定化サイズ製剤のサイズ処理結果（Cobb60）を示している。

【図２】サイズ剤とアラビノガラクトランのアニオン誘導体とを含有する本発明の安定化サイズ製剤のサイズ処理結果（Cobb60）を示している。

【発明を実施するための形態】

【００２７】

非食物性多糖という用語によって、栄養飲食物源を提供しない多糖が意味される。澱粉と異なり、非食物多糖は栄養上の目的で使用することはできない。

【００２８】

非食物多糖としては、グルコースの繰り返し単位の長鎖からなる非消化性の非澱粉多糖（NSP）を挙げることができる。しかしながら、澱粉と異なり、非澱粉多糖におけるグルコース単位は、 β -アセタール連鎖結合によって結合している。 β -アセタール結合は、消化管の酵素によっては開裂することができない。非澱粉多糖としては、例えば、セルロース、ヘミセルロース、ゴム、ペクチン、キシラン、マンナン、グルカン及び粘液を挙げることができる。小麦に含まれている通常のNSPはアラビノキシランとセルロースである。好ましくは、本発明の非食物多糖は、キシラン、アラビノガラクトラン、又はこれらの組み合わせから選択される。

【００２９】

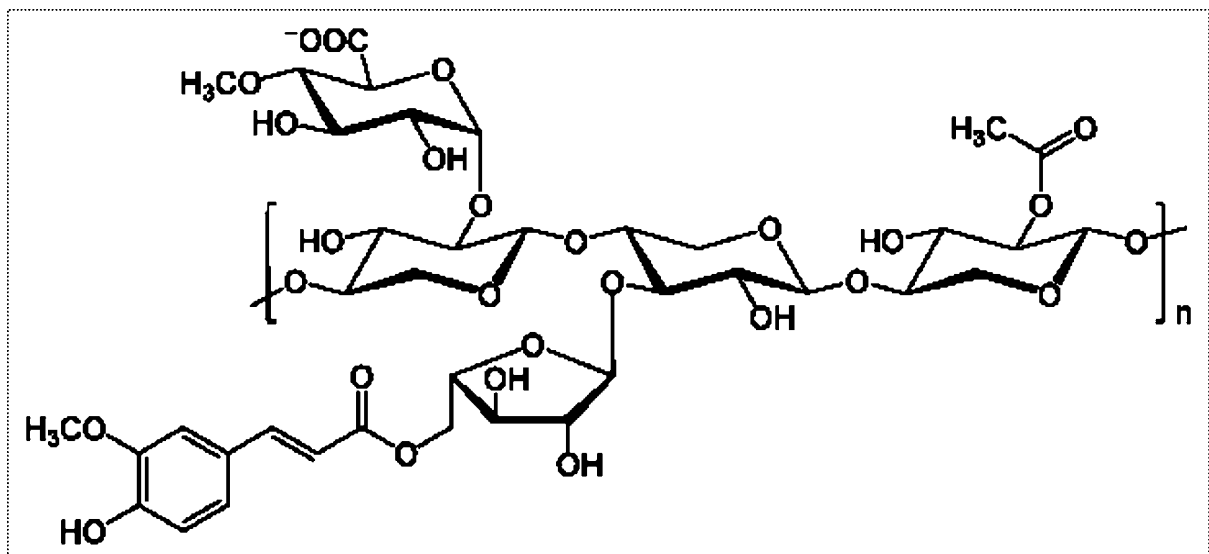
一態様において、本発明の安定化サイズ製剤は、サイズ剤と、キシラン若しくはアラビノガラクトラン又はこれらの組み合わせとを含む変性非食物多糖とを有している。

【００３０】

キシラン（CAS番号：9014-63-5）は、高度に複雑な多糖の一例であり、植物の細胞壁及びある種の海藻中に見出される。キシランは、五炭糖であるキシロース単位から作られる多糖である。キシランは、植物の細胞壁中では、セルロースとほぼ同程度に一般的なものであり、主として、セルロースにおけるのと同様に連結している β -D-キシロース単位を含有している。キシランの化学式は以下のように示すことができる。

【００３１】

【化４】



【００３２】

この式において、 n はキシロース単位の数である。

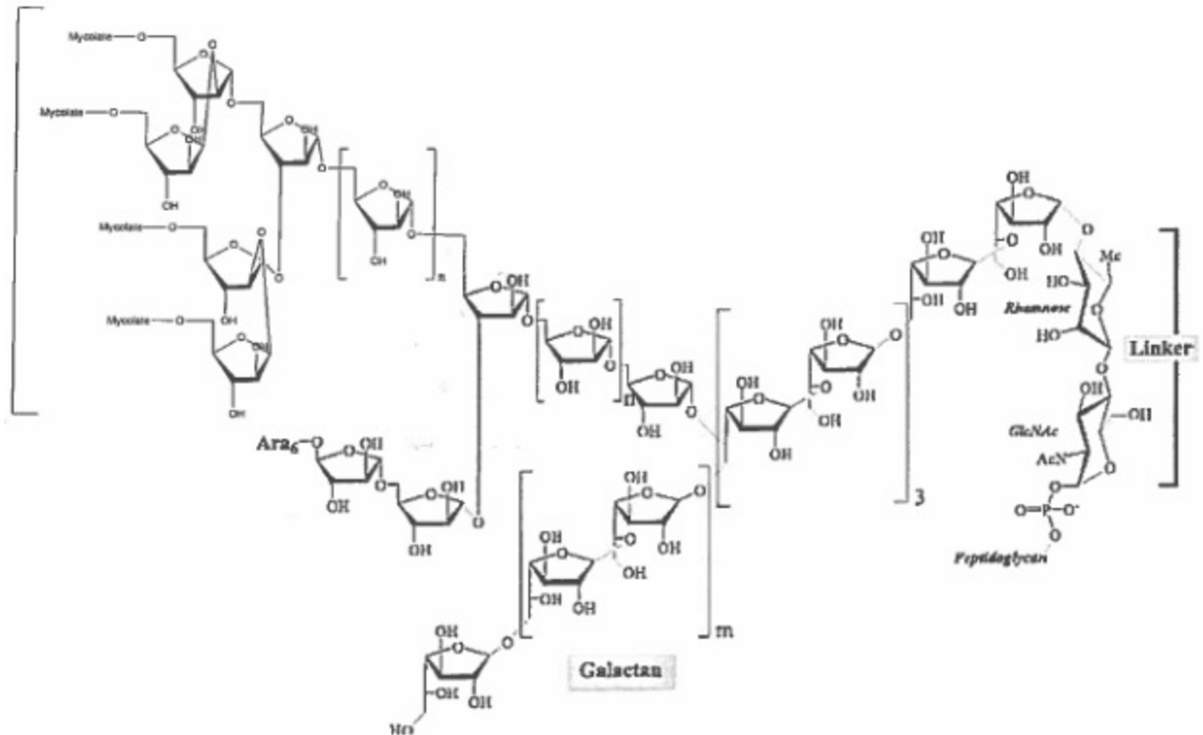
【００３３】

非食物多糖の他の具体例はアラビノガラクトランである。これは、アラビノースとガラクトース単糖類とから成るバイオポリマーである。天然には二種類のアラビノガラクトランが見出されており、それらは植物アラビノガラクトランと微生物アラビノガラクトランである。植物においては、アラビアゴム及びガティガムを含む多数のゴムの主要な成分である。ア

ラビノースもガラクトースも両方ともフラノース配置の中にのみ存在する。アラビノガラクトランの構造の一例は以下の式によって示される。

【 0 0 3 4 】

【 化 5 】



【 0 0 3 5 】

カラマツの木 (*Larix laricina*) の木質部から得られるアラビノガラクトランは、6 : 1 のモル比のD-ガラクトース及びL-ガラクトースと少量のD-グルクロン酸とによって成っている。アラビノガラクトランは様々な植物に見出されるが、ウエスタンラーチ (*western larch*) (*Larix occidentalis*) により豊富に含まれる。

【 0 0 3 6 】

本発明の一面においては、変性非食物多糖の製造方法が提供される。非食物多糖の性質は、様々な薬剤で官能基化又は誘導体化することによって変性することができる。疎水性及び/又は可塑性等の変性された多糖の特性は、エステル基及び/又はエーテル基をヘミセルロースの主鎖に導入して変性することによってさらに高めることができる。置換基の質、置換度、主鎖のタイプ、残っている主鎖の分子量に応じて、溶解度及び熱的性質は注目値に値するほど変えることができ、分散特性はさらに高めることができる。

【 0 0 3 7 】

ここに開示されている方法は、非食物多糖を帯電させることのできる官能基化剤を用いた官能基化によって非食物多糖を変性することを含む。非食物多糖は、カチオン性又はアニオン性を示すように変性することができる。この帯電を行うのにはいくつかの方法を用いることができる。

【 0 0 3 8 】

本発明の非食物多糖は、該多糖を適当なアニオン化剤でアニオン化することによって帯電される。非食物多糖をアニオン性に帯電する方法は次の段階を有する。

- i. 非食物多糖とアルコールとの懸濁液を作る。
- ii. 段階iで得られた混合物に塩基水溶液を導入し、得られた混合物を室温で攪拌する。
- iii. 段階iiで得られた混合物にカルボキシメチル化剤等のアニオン化剤を導入し、得られた混合物を昇温状態で攪拌する。
- iv. 結果として得られた非食物多糖のアニオン性帯電誘導体を、回収の前に洗浄及び濾過する。

【 0 0 3 9 】

本発明の一態様において、アニオン性非食物多糖誘導体は、高い置換度で置換されたカルボキシメチル基を有しているのが好ましい。非食物多糖のアニオン性帯電誘導体は、様々な反応媒体中で非食物多糖を好ましくはモノクロロ酢酸と反応させることによって製造される。モノクロロ酢酸と非食物多糖との反応は、室温よりも高い温度でより速く進行する。

【 0 0 4 0 】

本発明による好ましい反応方法においては、非食物多糖のアニオン性帯電誘導体は、非食物多糖をカルボキシメチル化剤と反応させることによって製造される。非食物多糖を、アルコール、好ましくはエタノール中に懸濁させる。塩基水溶液をこの懸濁液に入れて得られた混合物を、室温で、好適には少なくとも1時間、激しく攪拌するのが好ましい。この混合物にカルボキシメチル化剤を導入し、得られた混合物を昇温状態で、好ましくは少なくとも2時間攪拌する。得られた生成物を過剰量の水に注いで中和し、濾過によって、好ましくは限外濾過（カットオフ：1000）によって精製する。

【 0 0 4 1 】

一態様において、非食物多糖はキシラン若しくはアラビノガラクトタン又はこれらの混合物を含有する。

【 0 0 4 2 】

好ましくは、塩基は金属水酸化物であり、より好ましくはNaOH又はKOHであり、一層好ましくはNaOHであり、最も好ましくはNaOHの50%水溶液である。好ましくは、昇温状態とは35～65の温度下にあることであり、より好ましくは約50等の45～55の温度下にあることである。

【 0 0 4 3 】

本発明でアニオン化される好適な非食物多糖はキシラン及びアラビノガラクトタン又はこれらの混合物である。

【 0 0 4 4 】

アニオン化剤は市販のアニオン化剤から選択することができる。

【 0 0 4 5 】

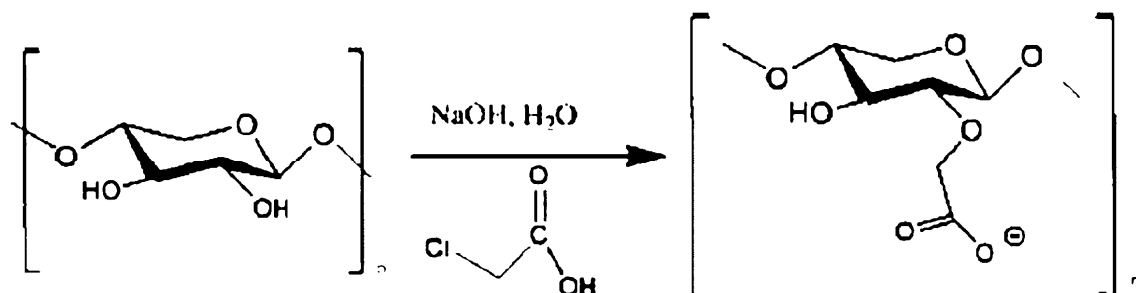
一態様において、アニオン化剤としてのモノクロロ酢酸を用いてキシランをアニオン化する。キシランをエタノール中に懸濁する。懸濁液にNaOHの50%水溶液を添加し、得られた混合物を室温で1時間激しく攪拌する。そして、モノクロロ酢酸を混合物に添加し、50で2時間攪拌する。得られた生成物を過剰量の水に入れて中和し、濾過によって精製する。

【 0 0 4 6 】

反応機構は次の通りである。

【 0 0 4 7 】

【 化 6 】



【 0 0 4 8 】

別の態様においては、アニオン化剤としてモノクロロ酢酸を用いてアラビノガラクトタンをアニオン化する。アラビノガラクトタンをエタノール中に懸濁する。懸濁液にNaOHの50%水溶液を添加し、得られた混合物を室温で1時間激しく攪拌する。そして、モノクロロ酢

酸を混合物に添加し、50 で2時間攪拌する。得られた生成物を過剰量の水に入れて中和し、濾過によって精製する。

【0049】

非食物多糖のアニオン性帯電誘導体の置換度(DS)はアニオン化剤、アニオン化剤の比率、及び反応条件に依存する。置換度は、当業者には知られている電位差滴定法で測定することができる。

【0050】

非食物多糖のアニオン性帯電誘導体の置換度は、好ましくは、0.03~1.0である。モノクロロ酢酸で帯電させたキシランの置換度は、好ましくは0.03~0.60であり、より好ましくは0.06~0.31である。一方、モノクロロ酢酸で帯電させたアラビノガラクトンの置換度は、好ましくは0.03~0.60であり、最も好ましくは0.11~0.42である。

10

【0051】

本発明の他の面においては、安定化されたサイズ製剤は、サイズ剤とアニオン性帯電非食物多糖を有して提供される。

【0052】

製剤に含まれるサイズ剤は、好ましくは、アルキルケトン二量体(AKD)、アルケニルコハク酸無水物(ASA)、又はこれらの混合物である。製剤中のASAの量は、製剤の重量に対して0.5~5.0重量%であり、好ましくは1.0~3.0重量%であり、より好ましくは1.0~2.0重量%であり、より一層好ましくは1.0~1.50重量%であり、最も好ましくは1.24~1.26重量%である。

20

【0053】

一態様において、安定化サイズ製剤はASA又はAKDとアニオン化キシランを有している。この多糖は、モノクロロ酢酸等のカルボキシメチル化剤を用いることによって最も効果的にアニオン化することができ、置換度は好ましくは1.0未満であり、より好ましくは0.03~0.60であり、最も好ましくは0.06~0.31である。

【0054】

他の好ましい態様においては、安定化サイズ製剤はASA又はAKDとアニオン化アラビノガラクトンとを有している。この多糖は、モノクロロ酢酸等のカルボキシメチル化剤を用いることによって最も効果的にアニオン化することができ、置換度は好ましくは1.0未満であり、より好ましくは0.03~0.60であり、最も好ましくは0.11~0.42である。

30

【0055】

安定化サイズ製剤における帯電された官能基化非食物多糖の量とサイズ剤の量との比は0.05:1~0.15:1、好ましくは0.07:1~0.13:1、より好ましくは0.09:1~0.11:1である。このようなアニオン化多糖の量は、対応する澱粉の必要量、また参照試験で使用する多糖の量よりもかなり少ない。同じ安定化効果を与えるのに必要な澱粉の量は凡20倍を超えるものとなる。

【0056】

本発明による安定化サイズ製剤は、好ましくは分散液の形態にあり、より好ましくはエマルジョンの形態にある。

【0057】

一態様において、エマルジョン型サイズ製剤におけるASAの量は1.25重量%であり、カルボキシメチル化剤、好ましくはモノクロロ酢酸でアニオン化して変性されたキシレンの量とASAとの比は約0.1:1である。

40

【0058】

他の態様において、エマルジョン型サイズ製剤におけるASAの量は1.25重量%であり、カルボキシメチル化剤、好ましくはモノクロロ酢酸でアニオン化して変性されたアラビノガラクトンの量とASAとの比は約0.1:1である。

【0059】

本発明の製剤は、例えば、Fennopol K 3400 Rのような、一般に使用されている、又は容易に入手することのできる市販の乳化剤又は歩留向上剤をさらに含むことができる。

50

【 0 0 6 0 】

本発明のサイズ製剤のパルプ 1 トン当たりの投与量は、帯電した非食物多糖の安定化剤を製剤が有している場合は、0.5 ~ 3 kg/t である。

【 0 0 6 1 】

本発明の更なる面においては、安定化サイズ製剤を製造する方法が提供される。サイズ剤と帯電した非食物多糖とを水溶液中で接触させ、それによって分散液を形成する。

【 0 0 6 2 】

一態様において、カチオン性非食物多糖を、まず、水又は水溶液に溶解させ、引き続いてそこにサイズ剤を入れる。次いで、得られた混合物を均質化する。効率的な混合を確実に行うためには、サイズ剤を帯電した非食物多糖の水溶液と混合するのが好ましい。

10

【 0 0 6 3 】

好ましくは、水性混合物を均質化することによってサイズ製剤を形成する。均質化は、高压で、好ましくは 140 ~ 160 bar の圧力で行うことができる。

【 0 0 6 4 】

本発明のさらに別の面においては、前記安定化サイズ製剤を紙又は紙製品をサイズ処理するための使用が提供される。パルプ完成紙料 1 トン当たりのサイズ製剤の好適な投与量は 0.5 ~ 3 kg/t である。

【 0 0 6 5 】

サイズ製剤のサイズ効率、ハンドシート (handsheets) を製造し、サイズ製剤を使用した製造プロセスで得られるこの紙製品のコップ値を測定することによって評価することができる。コップ 60 値は、ISO 規格 535:1991(E) に従って、サイズ処理した紙の吸水度を示す。

20

【 0 0 6 6 】

本発明による安定化サイズ製剤を用いると、コップ 60 値は、安定化剤として澱粉を使用して得られた紙製品のコップ 60 値よりも低くなる。このように、安定化能力又は最終的な紙製品の品質を犠牲にすることなく、澱粉で安定化したサイズ製剤を非食物多糖で置き換えることが可能である。

【 0 0 6 7 】

帯電した変性非食物多糖は、澱粉の必要量よりも明らかに少ない量の、場合によっては 1/10 又は 1/20 にも低減した量で同等の効果を得ることができる。サイズ製剤のエマルジョン中の安定化剤の量は、安定化剤としての澱粉に比べて 1/20 程度に大きく低減されている。これは、流出水中の化学的負荷と流出水の後処理及び再循環とに特に効果がある。

30

【 0 0 6 8 】

以下において、本発明を制限することを意図しない例を参照して本発明をより詳細に具体的に記載する。

【 0 0 6 9 】

(例)

キシランのカルボキシメチル化によるアニオン性キシランの製造

非食物多糖であるキシランから置換度の異なる 3 つの試料を作製した。

【 0 0 7 0 】

キシランをエタノールに懸濁させた。NaOH の 50 % 水溶液を懸濁液に添加し、室温で 1 時間、反応混合物を激しく攪拌した。反応混合物に 80 % のモノクロロ酢酸 (MCAOH) を添加して、反応浴の温度を 50 °C に上げた。2 時間後に得られた生成物を水から析出させ、濾過して水性エタノール (70 %) で洗浄し、乾燥の前に純エタノールで最終的な洗浄を行った。

40

【 0 0 7 1 】

アニオン化剤の具体的な量については、詳細は表 1 を参照されたい。アニオン化剤は全て市販品である。

【 0 0 7 2 】

アラビノガラクトサンのカルボキシメチル化によるアニオン性アラビノガラクトサンの製造

50

非食物多糖であるアラビノガラクトンから置換度の異なる 2 つの試料を作製した。

【 0 0 7 3 】

アラビノガラクトンをエタノールに懸濁させた。NaOHの50%水溶液を懸濁液に添加し、室温で1時間、反応混合物を激しく攪拌した。反応混合物に80%のモノクロロ酢酸（MCAOH）を添加して、反応浴の温度を50℃に上げた。2時間後に得られた生成物を過剰量の水に注いで中和し、限外濾過（カットオフ：1000）によって精製した。

【 0 0 7 4 】

アニオン化剤の具体的な量については、詳細は表1を参照されたい。アニオン化剤は全て市販品である。

【 0 0 7 5 】

合成されたアニオン性キシラン及びアニオン性アラビノガラクトンの分析

合成されたアニオン性キシラン及びアニオン性アラビノガラクトンの置換度（DS）を電位差滴定法で測定した。試料の劣化温度（ $T_{10\%}$ ）も測定した。

【 0 0 7 6 】

表1には、合成されたアニオン性キシラン及びアニオン性アラビノガラクトンの置換度と劣化温度とが示されている。

【 0 0 7 7 】

【表1】

試料 コード	非食物多糖 (g)	MCAOH (g)	NaOH (g)	エタノール (g)	DS(電位 差滴定法)	劣化 温度(°C)
CM_X311	キシラン (30 g)	4.5	7	120	0.12	257
CM_X411	キシラン (30 g)	3.0	5	120	0.06	255
CM_X711	キシラン (30 g)	7.5	10	120	0.31	259
CM_Ag111	アラビノガラクトン (30 g)	7.5	10	120	0.42	228
CM_Ag211	アラビノガラクトン (30 g)	2.0	3	120	0.11	213

【 0 0 7 8 】

安定化サイズ製剤の製造

料理用ミキサーを用いて2分間混合した後、150 barの圧力でホモジナイザーを通過させることによってASAエマルジョンを作製した。

【 0 0 7 9 】

まず、表1に示されている安定化剤としてのアニオン化キシランとASAとを0.1：1の割合で用いて、1.25%のASAエマルジョンからサイズ剤エマルジョンを製造した。

【 0 0 8 0 】

次いで、表1に示されている安定化剤としてのアニオン化アラビノガラクトンとASAとを0.1：1の割合で用いて、1.25%のASAエマルジョンからサイズ剤エマルジョンを製造した。

【 0 0 8 1 】

参照として、澱粉（RaisamyI 50021）とASAとを2：1の割合で用いて、安定化剤としての澱粉と1.25%のASAエマルジョンからサイズ剤エマルジョンを製造した。アニオン化しないキシランとアラビノガラクトンとをそれぞれASAと0.1：1の割合で用いて、1.25%のASAエマルジョンから参照試料を更に製造した。

【 0 0 8 2 】

実験室用のハンドシートの作製とサイズ処理の結果

pH8.5の50/50の硬材/軟材のクラフトパルプ完成紙料に、前記例で製造した安定化

サイズ製剤を加えることによって、80 g/m²の実験室用ハンドシートを作製した。得られた紙の加工処理では填料を使用せず、ウェットエンドでの澱粉量は5 kg/tであった。安定化サイズ製剤の投与量は0.75 g/tであった。歩留向上剤としてK 3400 R (200 g/t)を使用した。

【0083】

アニオン性キシラン安定化サイズ製剤についてのコップ60試験の結果を図1に示す。さらに、カチオン澱粉とキシランについての参照試料の試験結果も示している。

【0084】

コップ60の数値が小さいほどサイズ処理の結果が良好となっている。即ち、紙製品がより疎水性で吸水性が小さくなっている。

10

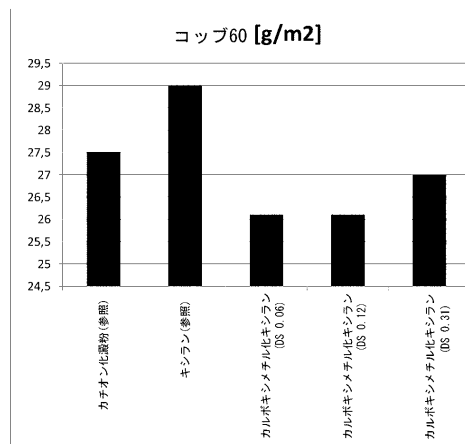
【0085】

図1は、アニオン化キシランが使用されている紙シートは、カチオン澱粉を基材とするサイズ剤が使用されている紙シートよりも疎水性が高いことを示している。

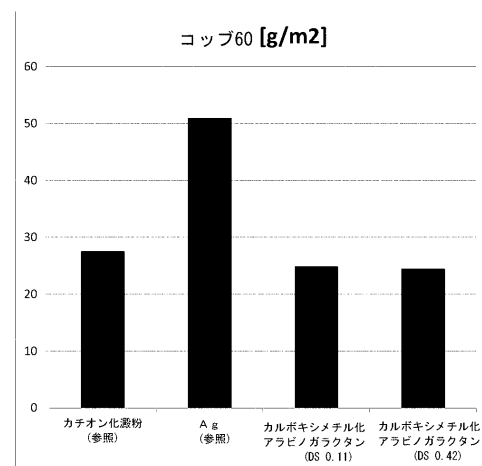
【0086】

図2は、アニオン化アラビノガラクトランが使用されている紙シートは、カチオン澱粉を基材とするサイズ剤が使用されている紙シートよりも疎水性が高いことを示している。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 リンドフォース, ユア
フィンランド国, エフィー - 0 2 1 7 0 エスポー, キースケネヴァ 2 エー 4 2
- (72)発明者 ハイヴェリネン, サリ
フィンランド国, エフィー 0 2 0 4 4 ヴェーテーター, ペーエル 1 0 0 0, ヴェーテーター
内
- (72)発明者 ヴオティ, サウリ
フィンランド国, エフィー 0 2 0 4 4 ヴェーテーター, ペーエル 1 0 0 0, ヴェーテーター
内

審査官 佐藤 玲奈

- (56)参考文献 特表2002-519441(JP, A)
米国特許出願公開第2009/0188054(US, A1)
国際公開第2010/108206(WO, A1)
特表2000-509448(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D 2 1 B	1 / 0 0	-	1 / 3 8
D 2 1 C	1 / 0 0	-	1 1 / 1 4
D 2 1 D	1 / 0 0	-	9 9 / 0 0
D 2 1 F	1 / 0 0	-	1 3 / 1 2
D 2 1 G	1 / 0 0	-	9 / 0 0
D 2 1 H	1 1 / 0 0	-	2 7 / 4 2