

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5015388号  
(P5015388)

(45) 発行日 平成24年8月29日 (2012. 8. 29)

(24) 登録日 平成24年6月15日 (2012. 6. 15)

(51) Int. Cl.

D2 1 H 19/10 (2006.01)

F 1

D2 1 H 19/10

B

請求項の数 4 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-198464 (P2001-198464)  
 (22) 出願日 平成13年6月29日 (2001. 6. 29)  
 (65) 公開番号 特開2002-69889 (P2002-69889A)  
 (43) 公開日 平成14年3月8日 (2002. 3. 8)  
 審査請求日 平成20年6月27日 (2008. 6. 27)  
 (31) 優先権主張番号 09/611862  
 (32) 優先日 平成12年7月7日 (2000. 7. 7)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 308036790  
 ブルノブ トゥヴェーデ ベスローテン  
 フェンノートシャップ  
 オランダ国, 6824 ベーエム アーネ  
 ム, フェルペルウェヒ 76  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100111903  
 弁理士 永坂 友康  
 (74) 代理人 100102990  
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

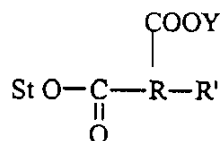
(54) 【発明の名称】 紙製品用塗布剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

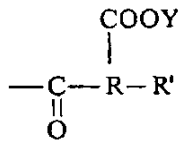
疎水性に化工されたデンプンを含む塗膜を有する、耐油および耐グリース性の紙製品であって、ベースの流動性デンプンが  $77.5 \text{ g/cm}^2$  ( $500 \text{ g/in}^2$ ) を超えるゲル強度を有し、前記化工されたデンプンは、式

【化 1】



を有し、式中、St は 40% 未満のアミロース含量を有するデンプンであり、R はジメチレンまたはトリメチレンであり、R' は 6 ~ 18 個の炭素原子の炭化水素基であり、Y は H、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはアンモニウムであり、デンプンの乾燥質量を基準にして 1 ~ 5 質量% の基

## 【化 2】



10

が前記デンプンに結合しており、前記乾燥デンプンが 2 ～ 3 質量 % の結合した R' 基を含有している、紙製品。

## 【請求項 2】

前記 St が 40 % 未満のアミロース含量を有するジャガイモデンプン、タピオカデンプンまたはサゴデンプンであり、前記 R' が 6 ～ 18 個の炭素原子のアルキルまたはアルケニル基である、請求項 1 に記載の紙製品。

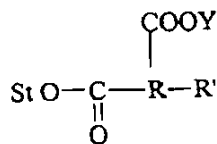
## 【請求項 3】

すぐれたバリアー特性を有する塗布された紙製品の製造方法であって、

a) 疎水性に化工されたデンプンを含み、全固形分が 2 ～ 25 質量 % の水溶液の状態にあり、ベースの流動性デンプンが  $77.5 \text{ g/cm}^2$  ( $500 \text{ g/in}^2$ ) を超えるゲル強度を有し、前記化工されたデンプンは、式

20

## 【化 3】



30

を有し、式中、St は 40 % 未満のアミロース含量を有するデンプンであり、R はジメチレンまたはトリメチレンであり、R' は 6 ～ 18 個の炭素原子の炭化水素基であり、Y が H、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはアンモニウムである、塗布用組成物を提供すること、

b) 紙支持体に前記塗布用組成物を塗布すること、および

c) 前記塗布された支持体を乾燥すること、

を含む、方法。

40

## 【請求項 4】

前記 St が 40 % 未満のアミロース含量を有するジャガイモデンプン、タピオカデンプンまたはサゴデンプンであり、前記 R' が 6 ～ 18 個の炭素原子のアルキルまたはアルケニル基である、請求項 3 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、紙製品に耐油および耐グリース性のバリアーを付与する紙の表面処理法およびそのような紙製品の処理用組成物に関する。特に本発明は、塗布剤、より具体的には耐油および耐グリース性の塗布剤で処理した紙製品に関する。

50

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

紙の塗布および表面のサイジングは、紙にバリアー特性およびその他の所望する有益な属性を与えるために製紙業界において伝統的に用いられている。塗布用組成物により紙に与えられる特性には、空気に対する気孔率の低減、耐水性、耐油および耐グリース性、高い表面強度、ならびに紙への印刷の品質および容易性に影響を与える性質がある。

## 【 0 0 0 3 】

当業界ではさまざまな材料および組成物が、紙の表面を塗布するために用いられてきた。デンプンおよびポリビニルアルコールが、いろいろな塗布用組成物の成分として用いられてきた。米国特許第 4, 278, 583 号、米国特許第 4, 837, 087 号、および米国特許第 5, 292, 781 号には、紙塗布用組成物のバインダーとしてのデンプンとポリビニルアルコールの使用について記述されている。ポリビニルアルコールの使用については特許文献に資料として残っているが、その使用には機械の作業性、粘着性、および好ましくないレオロジー性を含む多くの欠点がある。これについてはまた米国特許第 5, 849, 128 号を参照されたい。

## 【 0 0 0 4 】

## 【発明が解決しようとする課題】

紙に耐油および耐グリース性を付与するために業務用に広く用いられている塗布用組成物はフッ素系化学薬品を含有する。このような塗布用組成物はかなり効果的だが、これらは環境に優しくなく、さまざまな健康および安全上の問題を起こす。

## 【 0 0 0 5 】

したがって当業界には、耐油および耐グリース性の紙、特に環境および消費者にとって安全な食品包装に用いられる紙製品の生産に使用するための塗布用組成物に対するニーズがある。

本発明は、食品グレードの成分をもとに配合され、環境に優しくしかも消費者にも安全な耐油および耐グリース性の紙塗布用組成物を提供することによりこのニーズを満たす。

## 【 0 0 0 6 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、すぐれたバリアー特性を提供する紙塗布用組成物に関する。本発明の紙塗布用組成物は、デンプンベース原料が約 40 質量%未満のアミロース含量の天然のデンプンであり、そのデンプンが 6 ~ 18 個の炭素原子の炭化水素基で化工されている (modified) 疎水性に化工した非 - 高アミロースデンプンを含む。

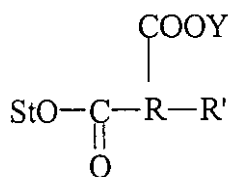
## 【 0 0 0 7 】

本発明の一態様は、ベースの流動性デンプンが約 77.5 g / cm<sup>2</sup> (500 g / in<sup>2</sup>) を超えるゲル強度を有する、アミロース含量が約 40 質量%未満の疎水性に化工したデンプンを含む塗膜を有する耐油および耐グリース性の紙製品に関する。

## 【 0 0 0 8 】

本発明の紙製品は、好ましくは式

## 【化 4】



(式中、St は約 40 % 未満のアミロース含量を有するデンプン、R はジメチレンまたは

トリメチレン、 $R'$  は 6 ~ 18 個の炭素原子の炭化水素基、 $Y$  は H、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはアンモニウムである) を有する化工したデンプンを含む塗布剤を含む。

好ましい態様において紙製品は食品容器である。

【0009】

本発明のさらに別の態様は、a) 化工前の流動性デンプンが約  $77.5 \text{ g/cm}^2$  ( $500 \text{ g/in}^2$ ) を超えるゲル強度を有する、アミロース含量が約 40 質量%未満の疎水性に化工したデンプンを含む塗布用組成物を提供すること、b) 紙支持体にその塗布用組成物を塗布すること、および c) 塗布された支持体を乾燥して水分を除去し、塗布された紙製品を提供すること、を含む、すぐれたバリアー特性を有する塗布された紙製品を製造する方法に関する。

10

【0010】

本発明の実施において用いられる好ましい塗布剤は、全固形分が約 2 ~ 約 25 質量%の水溶液である。

本明細書で引用した全ての参考文献は、そのまま参照により組み込まれる。

【0011】

用語「塗布」は、紙に塗布された任意の表面処理を意味する。「バリアー」特性は、空気、油、グリースなどさまざまな材料に対する紙の耐性の向上と、また高い表面強度とを意味する。本発明の組成物は、紙製品に塗布した場合に油およびグリース様の材料に対する特にすぐれたバリアーをもたらす、疎水性に化工した高いゲル強度のデンプンを含む紙の表面処理を提供する。

20

【0012】

本明細書において紙製品は、その少なくとも一部が本発明に従って塗布された紙を含んでいる、製造された任意の品物として定義される。紙製品は全体が紙でできていても、または一部が紙でできていてもよい。本発明は、単層または多層のいずれか、例えば紙の積層品、プラスチック/紙の積層品から作られた紙製品を包含する。塗布剤は片面または両面に塗布されてもよく、積層される面に塗布されてもよい。塗布剤は食品グレードの成分でできているので、食品を受け入れるように設計された紙製品は、所望により食品と直接触れることになる面に塗布することもできる。

【0013】

本発明の組成物で処理される紙製品、または本発明に従って処理された紙で作られる紙製品には、洗濯石鹸の箱、織物の乾燥剤用シート容器、工業用の覆い、および食品容器があるがこれには限定されない。本発明の組成物は食品等級の成分をもとに配合されるので、好ましい態様は食品容器であることになる。本明細書において食品容器は、任意の包み紙、袋、箱、カップ、またはそれが熱くても冷たくても、湿っていても乾いていても食品を覆い、保持し、もしくは収容することができるその他の紙製品を含むものとして定義される。実施例にはハンバーガーの包み紙、キャンディの包み紙、ピザおよびシリアル箱、ならびにポテトチップ、ピーナッツおよびペットフード用の袋があるがこれには限定されない。

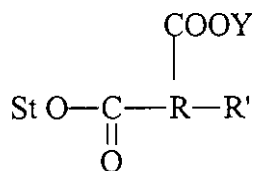
30

【0014】

本発明の塗布用組成物は、疎水性に化工した非 - 高アミロースデンプンを含む。デンプンは少なくとも 6 個の炭素原子、好ましくは 6 ~ 18 個の炭素原子、より好ましくは 8 ~ 12 個の炭素原子の炭化水素基で疎水性に化工される。この疎水性に化工されたデンプンは、デンプンと有機酸無水物試薬を反応させることにより製造することができ、式

40

【化 5】



(式中、Stは非-高アミロースデンプンをベースとする材料、Rはジメチレンまたはトリメチレン基、R'は6～18個の炭素原子の炭化水素基、YはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはアンモニウムである)を有する。炭化水素または疎水性の置換基R'は、アルキル、アルケニル、アリール、アラルキル、またはアラルケニルでもよく、好ましくはアルキルまたはアルケニル、より好ましくはアルケニルである。

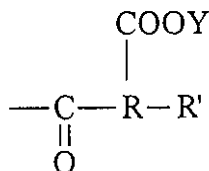
#### 【0015】

好ましい有機酸無水物には、オクテニルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、およびヘキサデセニルコハク酸無水物がある。オクテニルコハク酸無水物(OSA)化工デンプン、例えばOSA化工タピオカは好ましい一態様であり、本明細書に例示されているがこれには限定されない。

#### 【0016】

デンプンと結合する誘導体基、すなわち

#### 【化6】



の量は、乾燥したデンプン質量に基づいて約1～10質量%、好ましくは約2～3質量%である。

#### 【0017】

デンプンは2つのフラクションからなり、一方の分子配列は大部分が線状であり、他方は高度に分枝していることはよく知られている。デンプンの線状フラクションはアミロース、分枝したフラクションはアミロペクチンとして知られている。異なる供給源、例えばジャガイモ、トウモロコシ、タピオカ、サゴ、コメなど由来のデンプンは、アミロースおよびアミロペクチン成分の異なる相対比率により特徴づけられる。ある植物種は古典的ハイブリッド育種により遺伝子工学的に作り換えられまたは変性されてきており、一方のフラクションの数量がもう一方に対して大きいことにより特徴づけられる。

#### 【0018】

本発明において出発ベース原料として用いられるデンプン材料は非-高アミロースデンプン、すなわち約40質量%未満のアミロースを含有するものであることになる。「ベース」デンプンとは原料のまままたは天然のデンプン、すなわち植物源から得られるデンプンを意味する。このようなベースデンプンには加工していないデンプン、さらに遺伝的に改変したデンプンまたはハイブリッドデンプンが含まれる。本発明の実施に用いることができる好適なデンプンは約40%未満のアミロース含量を有する任意のデンプンであり、特に好ましいデンプンはアミロース含量が約15%～約30%である。これに加えてベースデンプンは、少なくとも約77.5 g/cm<sup>2</sup> (500 g/in<sup>2</sup>) (ゲルを破壊するの

10

20

30

40

50

に必要な質量)のピークゲル強度(最大ゲル強度を示す)を有するべきである。

【0019】

本発明の実施に用いることのできるデンプンには、高ゲル強度デンプンを生成する、または生成させることができる任意の植物種、例えばジャガイモ、タピオカ、またはサゴ由來のものがある。高ゲル強度デンプンはいったん化工されるとゲルを形成する能力は失われることになるが、塗布剤はまだ紙の表面に留まり、フィルム特性を改良することになる網目を形成することができる。

【0020】

本発明により用いられるデンプンは、当業界で周知の任意の手段により分解することができる。特に好適なデンプンは、酸化的加水分解、酸加水分解、酵素転化、熱および/または酸デキストリン化、あるいはその組み合わせにより調製された流動性または低粘性変性デンプンを含む転化生成物であり、また同様にそのブレンド物から作られた生成物である。特に好適な転化生成物は酸化または酸転化により調製されたものである。

【0021】

工業的な実施においては通常、デンプンは酸または酵素による転化技術により転化される。顆粒状デンプンを分解するための一つの工業化されている方法は、アルカリ性のスラリー中で過酸化水素と過マンガン酸カリウムなどのマンガン塩触媒を使用するプロセスを含む。

【0022】

酸処理による転化デンプンの調製においては顆粒状のデンプンベースを、硫酸または塩酸などの酸の存在下、デンプンの糊化点未満の温度で必要な粘度まで加水分解する。デンプンを水でスラリー化し、ついで酸を通常は濃縮された形で加える。一般に反応は8~16時間にわたって起こる。その後、酸をアルカリで中和(例えばpH5.5に)し、デンプンを濾過により回収する。

【0023】

別法では、転化デンプンを当業界で周知のように酵素処理により調製することもできる。例えば、顆粒状のデンプンベースを水でスラリー化し、アルカリまたは酸でpHを約5.6~5.7に調整する。ついで少量の - アミラーゼ酵素(例えばデンプンの約0.02%)をスラリーに加え、デンプンの糊化点を超える温度まで加熱する。所望の転化に到達したら酸でpHを調整(例えば約2.0に)して酵素を不活性にし、分散液をこのpHに少なくとも10分間保つ。その後、pHを再調整してもよい。通常は得られた転化デンプンをジェット蒸煮してデンプンの完全可溶化および残留酵素の不活性化を確かなものにする。酵素の種類と濃度、転化条件、および転化時間の全てが得られる生成物の組成に寄与する。あるいは、別の酵素または酵素の組み合わせを用いることもできる。

【0024】

過酸化水素もまた、転化(低粘性化)剤として単独または金属触媒と共にデンプンに使用することができる。米国特許第3,655,644号には、誘導体化されたデンプンを過酸化水素および銅イオン触媒を用いて希釈する方法が開示されている。米国特許第3,975,206号には、酸性pHで過酸化水素を鉄、コバルト、銅、またはクロームなどの重金属塩の触媒と組み合わせて使用してデンプンを低粘性化する改良された方法が開示されている。この特許にはさらに、さまざまな条件下で過酸化水素を用いてデンプンを分解(低粘性化)することを目的とする複数の参考文献が列挙されている。米国特許第4,838,944号には、pH11.0~12.5の水性スラリー中で過酸化水素および触媒量のマンガン塩、好ましくは過マンガン酸カリウムを用いて顆粒状デンプンを分解する方法が開示されている。米国特許第5,833,755号には、デンプンの糊化温度未満の温度で過酸化水素を用いて顆粒状デンプンを分解する方法が開示されており、それはpH11.0~12.5の顆粒状デンプンの水性スラリーを準備するステップと、水性スラリーに有効触媒量の金属錯体触媒を加えるステップと、水性スラリーに有効量の過酸化水素を加えて顆粒状デンプンを分解するステップとを含む。

【0025】

疎水性のデンプン誘導体の調製は、当業界で周知の手順により行なうことができる。そのような方法の一つが米国特許第2,661,349号に開示されており、コハク酸デンプンアルキルまたはアルケニルなどの疎水性のデンプン誘導体が記述されている。米国特許第2,661,349号特許には、酸無水物試薬とデンプンとを水に懸濁しアルカリ性条件下で混合する、標準的なエステル化反応を用いてそのような誘導体を調製する水性の方法が記述されている。疎水性のデンプン誘導体を調製するための別の方法が米国特許第5,672,699号に開示されている。この特許には、アルカリ性の反応条件に持つて行く前にデンプンと酸無水物の試薬を低pHで予備分散または密着させる、反応効率を改良した疎水性のデンプン誘導体の調製方法が記述されている。デンプン誘導体とその調製方法に関する別の開示を、R. L. Whistler 等編の「Starch: Chemistry and Technology」second edition, 1988, pp. 341~343、およびO. Wurzburg 編の「Modified Starches: Properties and Uses」1986, Chapter 9, pp. 131~147に見出すことができる。

10

**【0026】**

化工した高ゲル強度デンプンは、炭化水素の置換基およびデンプン自体によりもたらされるバリアーまたはフィルム形成特性を妨害しない限り、さらに化工または誘導体化を行なって炭化水素鎖に加えて別の基を含有することもできる。通常これらの化工は、疎水または炭化水素基で化工する前に遂行または施される。このようなデンプンには、例えば酸および/または熱の加水分解作用により調製したデキストリン；酵素転化、触媒転化、または穏やかな酸加水分解により調製した流動性または低粘性変性デンプン；次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤で処理することにより調製した酸化デンプン；ならびにカチオン、アニオン、両性、非イオン、および架橋デンプンなどの誘導体化または化工デンプンなど前者ベースのいずれかから誘導された転化生成物がある。

20

**【0027】**

本発明の実施において好適なデンプンは、水流動度(WF)約40~80、具体的には約45~75、より具体的には約55~65まで転化される。本明細書で用いられる水流動度は0~90のスケールで測定される粘度の経験的試験であって、流動度は粘度に反比例する。デンプンの水流動度は一般にThomas Rotational Shear-type Viscometer (Arthur A. Thomas Co., Philadelphia, PAから市販されている)を用いて測定され、100回転するのに23.12±0.05秒を要する粘度24.73 cpsの標準オイルにより30で標準化されている。水流動度の正確で再現可能な測定値は、デンプンの転化の度合いに応じて異なる固体段階で100回転に対する所要時間を決めることにより得られ、転化が高まるに従って粘度は低下し、WF値は増加する。粘度を必要とするため水中の配合物濃度は、固形物が約2~25質量%、好ましくは約5~15質量%、より好ましくは約7~12質量%である。

30

**【0028】**

本発明の塗布および表面サイズ組成物は、あらゆる種類のセルロース系およびセルロース系と非セルロース系繊維との組み合わせの両者から調製された紙および厚紙の塗布およびサイジングにうまく利用することができる。セルロース系と、ポリアミド、ポリエステル、およびポリアクリル樹脂繊維などの合成繊維、ならびに石綿およびガラスなどの鉱物繊維に由来する非セルロース系材料との組み合わせから調製されたシート様のかたまりおよび成型製品もまた含まれる。使用することができる硬木または軟木セルロース繊維には、漂白および未漂白ソーダパルプ、中性亜硫酸パルプ、セミケミカルパルプ、碎木パルプ、ケミ碎木パルプ、およびこれら繊維の任意の組み合わせが含まれる。加えてビスコースレーヨンまたは再生セルロース系タイプの合成セルロース繊維、ならびにさまざまな供給源由来の再生処理した古紙もまた使用することができる。

40

**【0029】**

デンプンの塗布剤またはサイズ分散液は、予め調製した紙または厚紙のウェブに、任意の

50

従来の塗布および表面サイジング技術により塗布される。これらの技術にはサイズプレス、タブ、ゲートロールとスプレー塗布器、およびスプレーを伴うカレンダーサイジング工程があるがこれには限定されない。好ましくはサイズプレスである。したがって、例えば、サイズプレス技術において表面サイジングは、下段ロールが1パッチ分のサイジング用分散液中で回転している1対のロールの間を紙ウェブが通過することにより達成される。このロールの表面がサイズ剤をすくい上げ、ウェブの下面に付着させる。所望によりまた、塗布またはサイジングは、ウェブと上段ロールの間に形成されるニップ中にサイズ剤をポンプで注ぎ込むことにより、あるいは上段ロールの表面にスプレーし、プレスに入ることによりウェブの上面に堆積させることによりウェブの上面に塗布することもできる。例えば、デンプン組成物をノズルを介してポンプで汲み上げ、噴霧化し、それを均一にシートまたはウェブに適用することによりスプレーを行なうことができる。機械的作用により噴霧化または飛沫化する手段もまた使用することができる。ついで塗布またはサイジングされたウェブは、現場技術者により選択された任意の通常の乾燥操作により乾燥され、水分を本質的に全て除去される。

#### 【0030】

あらゆる種類の充填剤、顔料、染料、およびレオロジー調節剤を、通常の方法で塗布またはサイジングされる紙製品に加えてもよい。このような材料にはクレー、タルク、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、および珪藻土がある。通常、約25質量%までの有効添加量を用いることができる。

#### 【0031】

本発明のデンプンは通常、乾燥量基準で約0.25～15.0質量%、好ましくは完成乾燥紙の質量を基準にして約0.5～5質量%の範囲の塗膜をもたらす量で使用される。この範囲内で使用される正確な量は、大部分が使われているパルプの種類、固有の操作条件、ならびにその紙にとって望ましい個々の最終用途に左右されることになる。バリエーション特性、すなわち耐油および耐グリース性を増すことを望む場合は多層塗膜を適用することができる。

塗布および表面サイジング剤としてこのデンプンを用いることにより、耐水性の改良、気孔率の低下、および耐油性の向上を特徴とする紙がもたらされる。

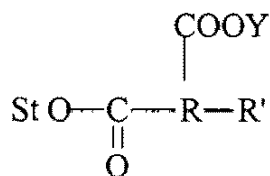
#### 【0032】

更なる態様には下記のようなものがある。

1. 約40質量%未満のアミロース含量を有する疎水性に化工したデンプンを含む塗膜を備えた耐油および耐グリース性の紙製品であって、そのベースの流動性デンプンが約77.5 g/cm<sup>2</sup> (500 g/in<sup>2</sup>) を超えるゲル強度を有する紙製品。

2. 変性したデンプンが、  
式

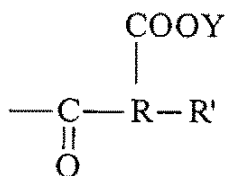
#### 【化7】



(式中、Stは約40%未満のアミロース含量を有するデンプン、Rはジメチレンまたはトリメチレン、R'は6～18個の炭素原子の炭化水素基、YはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはアンモニウム)を有する態様1の製品。

3. デンプンの乾燥質量を基準にして約1～5質量%の基

#### 【化8】



がデンプンと結合している態様 2 の製品。

【 0 0 3 3 】

4 . R がジメチレンであり、R ' が 8 ~ 1 2 個の炭素原子の炭化水素である態様 3 の製品。

5 . デンプンが約 3 0 % 未満のアミロース含量を有する態様 4 の製品。

6 . R ' がアルキルまたはアルケニル基である態様 5 の製品。

7 . 組成物が、約 2 ~ 3 質量 % の結合 R ' 基を含有する態様 6 の製品。

8 . デンプンがタピオカである態様 1 の製品。

9 . デンプンがサゴである態様 1 の製品。

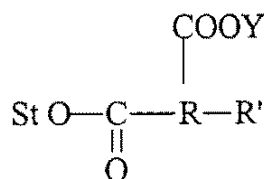
1 0 . 食品容器である態様 1 の製品。

【 0 0 3 4 】

1 1 . a ) 約 4 0 質量 % 未満のアミロース含量を有する疎水性に化工したデンプンを含む塗布用組成物であって、化工前の流動性デンプンが約  $77.5 \text{ g / cm}^2$  ( $500 \text{ g / in}^2$ ) を超えるゲル強度を有する組成物を準備すること、b ) 紙支持体に塗布用組成物を塗布すること、および c ) 塗布された支持体を乾燥すること、を含む、すぐれたバリア特性を有する塗布された紙製品を調製する方法。

1 2 . 化工したデンプンが、式

【 化 9 】



( 式中、St は約 4 0 % 未満のアミロース含量を有するデンプン、R はジメチレンまたはトリメチレン、R ' は 6 ~ 1 8 個の炭素原子の炭化水素基、Y は H、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはアンモニウム ) を有する態様 1 1 の方法。

【 0 0 3 5 】

1 3 . 塗布用組成物が、約 2 ~ 約 2 5 質量 % の全固形分を有する水溶液である態様 1 1 の方法。

1 4 . 塗布用組成物が、約 5 ~ 約 1 5 質量 % の全固形分を有する水溶液である態様 1 3 の方法。

1 5 . 塗布用組成物が、約 7 ~ 約 1 2 質量 % の全固形分を有する水溶液である態様 1 4 の方法。

1 6 . デンプンがタピオカである態様 1 1 の方法。

1 7 . デンプンがサゴである態様 1 1 の方法。

【 0 0 3 6 】

下記の非限定的実施例は、さらに本発明を例示し説明する役割を果たすものである。実施例において全ての部および百分率は質量が基準であり、全ての温度は別に注記しない場合

10

20

30

40

50

は摂氏である。

【 0 0 3 7 】

【実施例】

下記の試験は実施例を通して用いられる。

「水流動度」

水流動度は、Thomas Rotational Shear-type Viscometer (Arthur H. Thomas, Co., Philadelphia, P A, U S A から市販されている) を用いて測定され、100 回転するのに  $23.12 \pm 0.05$  秒を要する粘度  $24.73 \text{ cps}$  の標準オイルにより 30 で標準化されている。水流動度の正確で再現可能な測定値は、デンプンの転化の度合いに応じて異なる固体段階で 100 回転に対する所要時間を決めることにより得られた (転化が高まるに従って粘度は低下する)。使用された手順には、蓋付きの銅製カップ中で所要量のデンプン (例えば乾燥量基準で  $6.16 \text{ g}$ ) を蒸留水  $100 \text{ ml}$  に溶かしてスラリーにすること、およびそのスラリーを時々攪拌しながら沸騰水浴中で 30 分間加熱することが含まれる。ついで、デンプンの分散液を蒸留水により最終質量 (例えば  $107 \text{ g}$ ) とした。得られた分散液を 81 ~ 83 で 100 回転させるための所要時間を記録し、表 1 の定義に従って水流動度数に変換した。

【 0 0 3 8 】

【表 1】

表 1

使用したデンプンの量 (無水、g)				
6.16 <sup>a</sup>	8.80 <sup>b</sup>	11.44 <sup>c</sup>	13.20 <sup>d</sup>	
100 回転に要した時間 (秒)				水流動度
60.0				5
39.6				10
29.3				15
22.6				20
20.2				25
	33.4			30
	27.4			35
	22.5			40
		32.5		45
		26.8		50
		22.0		55
			24.2	60
			19.2	65
			15.9	70
			13.5	75
			11.5	80
			10.0	85
			9.0	90

a, b, c, d デンプン溶液の最終質量はそれぞれ 107、110、113 および 115 g である。

## 【 0 0 3 9 】

「テクスチャー分析計を用いたゲル強度」

ゲル強度は、Texture Analyzer社から市販されているテクスチャー分析計TA-XT2型を用いて測定した。無水デンプン20gを脱イオン水と混ぜて所望の固形物パーセントのデンプンスラリーを得た。粘稠になるまでデンプンを懸濁状態に保つために攪拌しながらスラリーを沸騰水浴中で20分間煮沸し、ついで攪拌を止め、蓋をした。煮沸したデンプンをチューブに注入し、蓋をし、一晚室温まで冷却させて高さ約16mm、直径約25mmのゲルを得た。

## 【 0 0 4 0 】

デンプンのゲルをチューブから取り出した。ゲルの高さおよび直径を測定し、テクスチャー分析計に入れた。2滴のシリコンオイル、ついでゲルをテクスチャー分析計の試験プレート上に置いた。追加の2滴のシリコンオイルをゲルの上部に置き、下記のパラメータを用いて試験を行なった。

10

## 【 0 0 4 1 】

モード：力 / 圧縮

オプション：原点復帰

前スピード：5.0mm / 秒

スピード：0.8mm / 秒

後スピード：5.0mm / 秒

力：適用せず

20

距離：10.0mm

時間：適用せず

カウント：適用せず

トリガー：0.05N

PPS：200.00

プローブ：P50 直径50mm、アルミニウムシリンダー

## 【 0 0 4 2 】

実施例 1

酸転化によるサゴ流動性デンプンの調製：

天然のサゴデンプン500gを水750ml中でスラリーにし、常時攪拌を伴う熱水浴中に置いた。温度を約50℃に上げ、そのまま維持した。混合しながら塩酸2.0g（デンプンの0.4質量%）を加えた。16時間後、苛性溶液でpHを5.5に調整した。デンプンを濾過、洗浄、乾燥した。得られたサゴデンプンはWF43であった。

30

異なる水流動度を有する流動性サゴデンプンはHClの量を変えることにより得ることができる。

## 【 0 0 4 3 】

実施例 2

過マンガン酸塩 / 過氧化物転化によるサゴ流動性デンプンの製造：

天然のサゴデンプン1000gを水1500ml中でスラリーにした。3%溶液としたNaOH0.8%（デンプンを基準にして）をスラリーにゆっくり加え、ついで2%溶液としたKMnO<sub>4</sub>0.005%（デンプンを基準にして）を加えた。15分間混合した後、含有率30%の過酸化水素2.0%（デンプンを基準にして）を加えた。11を超えるpHに保ちながら40℃で約3時間、KI試験で負になるまで反応を持続させた。反応が終わった後、スラリーを水：HCl（3：1）でpH=5.5に中和し、濾過し、洗浄し、空気乾燥した。試料はWF63であった。

40

## 【 0 0 4 4 】

実施例 3

いろいろなデンプンベースのゲル強度および水流動度：

異なる水流動度の流動性デンプンを、実施例1の手順を用いてサゴ、トウモロコシ、タピオカ、およびジャガイモのベースで、転化に用いるHClの量を変えて調製した。これら

50

デンプンのゲル強度を、テクスチャー分析計を用いて試験した。表 2 に固形物 10 % におけるゲル強度を示す。

【 0 0 4 5 】

【表 2】

表 2

デンプンの種類	最大ゲル強度に おける流動度	最大ゲル強度 g / cm <sup>2</sup> ( g / in <sup>2</sup> )
ワキシー	60	3.1 (<20)
トウモロコシ	65	63.6 (410)
ジャガイモ	58	147.3 (950)
タピオカ	57	205.4 (1325)
サゴ	62	426.3 (2750)

10

【 0 0 4 6 】

実施例 4

タピオカデンプンの疎水性化工：

オクテニルコハク酸無水物で処理したタピオカ流動性デンプンを下記のように調製した。流動性タピオカ (WF = 57) 500 g を水 750 ml 中でスラリーにした。3 % 水酸化ナトリウムを用いて pH を 7.5 に調整した。3 % 水酸化ナトリウムと常時攪拌とを用いて pH を 7.5 に維持しながら、オクテニルコハク酸無水物 (OSA) 15 g を、30 分ごとに 3 分の 1 刻みで加えた。ついでデンプンを濾過し、750 ml の水で洗浄した。ついでデンプンを水 500 ml 中で再スラリー化し、3 : 1 の塩酸で pH を 5.5 に調整した。ついでデンプンを濾過し、750 ml の水で洗浄し、空気乾燥した。

20

【 0 0 4 7 】

実施例 5

塗布方法：

水に濃度 10 質量 % で分散させた温度 65 のデンプン組成物を、Euclid Tool and Machine 社により製造された改良型 ETM Multiple System Lab Coater を用いて紙に塗布した。使用した塗布技術は一般に計量型サイズ塗布プレスまたは転写サイズプレスとして知られており、デンプン分散液の「フィルム」が 2 本の反対方向に回転するロールに塗布される。紙はその 2 本のロールの間を通過し、そこでデンプンのフィルムが台紙の接着基面に転写される。塗布後、紙を Omega / Arkay 写真用ドラム乾燥機で乾燥した。紙への塗布質量は、未処理紙と処理紙の間の質量差により決定した。得られた紙試料は下記の試験法を用いて物性が試験された。

30

【 0 0 4 8 】

ガーレイ気孔率：

低圧ガーレイ密度試験 (11 / 92 現在の TAPPI 標準 T 460)。この試験は、5 乃至 1800 秒のうちにガーレイデンストメーターのオリフィスを覆っている紙の断面を通過して 100 cc の空気の通過を可能にする紙の気密度を測定する。開口部 6.45 cm<sup>2</sup> (1 平方インチ) 当たりの空気 100 cc 当たりの秒数として記録される場合、この試験の結果は一般にガーレイ秒と呼ばれる。

40

【 0 0 4 9 】

TAPPI UM - 557：

この試験すなわち「3M キット」は、油性物質の貫通および浸透 (ウィッキング) に耐える処理紙の能力に及ぼす粘度および極性の効果を試験するために用いられる。

50

各試料について5枚のシートを試験し、平均を表3に記録した。表3は、ゲル強度、耐油性、およびガーレイ気孔率の間の相関関係を示す。

【0050】

【表3】

表3

デンプンの種類／WF	ガーレイ気孔率	3Mキット値
ワキシー*／60	2793	3.9
トウモロコシ*／65	2468	3.7
ジャガイモ*／58	3346	4.3
タピオカ*／57	3498	5.7
サゴ*／62	4052	6.3

\*＝実施例4により3%OSAで化工

【0051】

当業者には明らかなように、本発明の多くの修正および変形例をその精神および範囲から逸脱することなく実施することができる。本明細書に記述した特定の態様は一例としてのみ提供され、本発明は添付の特許請求の範囲の語句ならびにそのような特許請求の範囲が

10

20

権利として与えられている相当語句の全範囲によってのみ制約される。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100098486

弁理士 加藤 憲一

(72)発明者 ロバート エル・ビルマーズ

アメリカ合衆国, ニュージャージー 0 8 5 5 9 , ストックトン, ローズモント - リンゴーズ ロード 4 0 6

(72)発明者 ビクター エル・マケウィクス

アメリカ合衆国, ニュージャージー 0 7 8 3 0 , カリフォニア, ウェスト バレー ブルック ロード 1 1 9

(72)発明者 ダグラス ハンチェット

アメリカ合衆国, ニュージャージー 0 7 8 8 5 , ワートン, セイント メリーズ ストリート 1 3 1

審査官 河原 肇

(56)参考文献 特開平 0 9 - 1 1 0 9 0 2 ( J P , A )

特開昭 6 2 - 1 5 6 3 9 4 ( J P , A )

特開平 0 9 - 1 7 5 0 1 2 ( J P , A )

特開平 0 4 - 1 4 8 6 5 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

D21B 1/00- 1/38

D21C 1/00- 11/14

D21D 1/00- 99/00

D21F 1/00- 13/12

D21G 1/00- 9/00

D21H 11/00- 27/42

D21J 1/00- 7/00