

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-528196
(P2010-528196A)

(43) 公表日 平成22年8月19日(2010.8.19)

(51) Int.Cl.

D21H 21/20 (2006.01)
D21H 19/40 (2006.01)
D21H 23/50 (2006.01)

F 1

D21H 21/20
D21H 19/40
D21H 23/50

テーマコード(参考)

4 L055

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2010-509302 (P2010-509302)
 (86) (22) 出願日 平成20年4月28日 (2008.4.28)
 (85) 翻訳文提出日 平成22年1月13日 (2010.1.13)
 (86) 國際出願番号 PCT/SE2008/050481
 (87) 國際公開番号 WO2008/143580
 (87) 國際公開日 平成20年11月27日 (2008.11.27)
 (31) 優先権主張番号 07108718.3
 (32) 優先日 平成19年5月23日 (2007.5.23)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 60/931,500
 (32) 優先日 平成19年5月23日 (2007.5.23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390009612
 アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノ
 ートシャッ普
 A k z o N o b e l N. V.
 オランダ国, 6824 ベーエム アンヘ
 ム, フェルベルウェヒ 76
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100095360
 弁理士 片山 英二
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セルロース系製造物の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、纖維の少なくとも約60重量%がセルロース系纖維である纖維含有懸濁物を提供すること、及び、懸濁物をワイヤ上で脱水して、セルロース系纖維ウェブを形成することを含み、さらに、形成されたウェブに対するシリカ系粒子と、懸濁物及び/又は形成されたウェブに対する湿潤紙力増強剤とを加えることを含む、セルロース系製造物の製造方法に関する。本発明はまた、本発明の方法によって得ることができる製造物に関する。本発明はさらに、シリカ系粒子と、実質的にアルデヒド非含有の湿潤紙力増強剤とを含む分散物に関する。本発明のさらなる態様が、約1000m²/gから約1700m²/gの範囲の比表面積を有するシリカ系粒子と、湿潤紙力増強剤とを含む分散物に関する。本発明のさらに別の態様が、製紙プロセスにおける添加剤としての本発明の分散物の使用に関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(I) 繊維の少なくとも約60重量%がセルロース系繊維である繊維含有懸濁物を提供すること；

(II) 前記懸濁物をワイヤ上で脱水して、セルロース系繊維ウェブを形成することを含む、セルロース系製造物の製造方法であって、

さらに、

(i) 前記形成されたウェブに対するシリカ系粒子；及び

(ii) 前記懸濁物及び/又は前記形成されたウェブに対する湿潤紙力増強剤を加えることを含む、セルロース系製造物の製造方法。

10

【請求項 2】

前記シリカ系粒子及び前記湿潤紙力増強剤が混合物として加えられる、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記シリカ系粒子及び前記湿潤紙力増強剤が別個に加えられる、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記シリカ系粒子が、約1000m²/gから約1700m²/gの範囲の比表面積を有する、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記シリカ系粒子が、前記懸濁物の乾燥重量に基づいて約0.05kg/tから約35kg/tの範囲の量で前記形成されたウェブに加えられる、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記湿潤紙力増強剤が、前記懸濁物の乾燥重量に基づいて約0.05kg/tから約35kg/tの範囲の量で前記懸濁物及び/又は前記形成されたウェブに加えられる、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記湿潤紙力増強剤が実質的にアルデヒド非含有である、請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記湿潤紙力増強剤がポリアミノアミド-エピクロロヒドリンである、請求項7に記載の方法。

【請求項 9】

前記形成されたウェブが少なくとも約20重量%の乾燥含有量を有する、請求項1から8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記シリカ系粒子及び/又は前記湿潤紙力増強剤が前記形成されたウェブにサイズ・プレス・デバイス及び/又は噴霧デバイスによって適用される、請求項1から9のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記セルロース系製造物が板紙である、請求項1から10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

請求項1から11のいずれか一項に記載される方法によって得ることができるセルロース系製造物。

【請求項 13】

板紙である、請求項12に記載の製造物。

【請求項 14】

(a) シリカ系粒子；及び

50

(b) 実質的にアルデヒド非含有の湿潤紙力増強剤を含む分散物。

【請求項 15】

(a) 約 1000 m² / g から約 1700 m² / g の範囲の比表面積を有するシリカ系粒子；及び

(b) 湿潤紙力増強剤を含む分散物。

【請求項 16】

前記湿潤紙力増強剤のアルデヒド含有量が約 10 重量 % 未満である、請求項 14 に記載の分散物。

10

【請求項 17】

水性である、請求項 14 から 16 のいずれか一項に記載の分散物。

【請求項 18】

前記シリカ系粒子対前記湿潤紙力増強剤の重量比率が約 1.5 : 1 から約 1 : 20 の範囲である、請求項 14 から 17 のいずれか一項に記載の分散物。

【請求項 19】

前記シリカ系粒子及び前記湿潤紙力増強剤の乾燥含有量が約 0.1 重量 % ~ 約 10 重量 % である、請求項 14 から 18 のいずれか一項に記載の分散物。

【請求項 20】

前記湿潤紙力増強剤がポリアミノアミド - エピクロロヒドリンである、請求項 14 から 19 のいずれか一項に記載の分散物。

20

【請求項 21】

製紙プロセスにおける添加剤としての、請求項 14 から 20 のいずれか一項に記載される分散物の使用。

【請求項 22】

形成されたセルロース系纖維ウェブに対する添加剤としての、請求項 21 に記載の使用。

【請求項 23】

纖維含有懸濁物に対する添加剤としての、請求項 21 に記載の使用。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、湿潤強度、湿潤剛性、相対的湿潤強度及び相対的湿潤剛性のパラメーターのうちの少なくとも 1 つを改善するセルロース系製造物の製造方法に関する。本発明は、具体的には、形成されたウェブに対するシリカ系粒子と、纖維含有懸濁物及び / 又は形成されたウェブに対する湿潤紙力増強剤とを加えることを含む、セルロース系製造物の製造方法に関し、また、そのような方法によって得ることができるセルロース系製造物に関する。本発明はさらに、シリカ系粒子及び湿潤紙力増強剤を含む分散物、並びに、製紙プロセスにおける添加剤としてのそのような分散物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

様々なセルロース系製造物、及び、そのような製造物を作製するための様々な方法が当分野では周知である。様々なセルロース系製造物が典型的には、纖維含有懸濁物から排水し、ウェブをワイヤ上で形成することによって作製される。懸濁物は通常、薄い層としてワイヤに堆積させられる前にヘッドボックスに含有される。纖維ウェブが典型的には、真空脱水操作及び圧搾操作によって脱水される（これらの操作において、ウェブは、機械的部材（例えば、円筒状ロールや拡張ニップルプレスなど）に対することによって発生させられる圧力に供される）。

【0003】

セルロース系製造物は一般に、低い湿潤強度及び湿潤剛性を有しており、また、多くの

40

50

場合、その性能及び有用性を制限し得る湿度条件での寸法変化を示す。従って、寸法安定性が、例えば、包装材では重要な要因である。しかしながら、湿潤強度を、同時に乾燥強度を同じ程度増大させることなく増大することがこれまで困難であった。乾燥強度が大きくなりすぎると、セルロース系製造物（例えば、厚紙及びティッシュペーパーなど）は、乾燥したとき、脆くなりすぎることがあるか、又は、硬くなりすぎることがあり、このことは多くの適用において望ましくない。ティッシュペーパーは、湿っているときには強く、しかし、乾燥状態にあるときには軟らかいことが望ましい。厚紙は、湿っているとき、又は、濡れているとき、良好な寸法安定性を有しなければならず、しかし、乾燥したとき、脆くなりすぎてはならない。従って、湿潤強度及び／又は湿潤剛性を、乾燥強度及び乾燥剛性に実質的な影響を及ぼすことなく増大させ、その結果、いわゆる相対的湿潤強度（RWS_{tr}）及び相対的湿潤剛性（RWS_{ti}）を増大させるようにすることが望ましい。

10

【0004】

先行技術分野において、セルロース系製造物の湿潤強度及び湿潤剛性を改善するための試みがこれまでいくつかなされている。

【0005】

米国特許第2,980,558号は、紙の中しん原紙が、高い相対湿度における中しん原紙の剛性を改善するために、6.0よりも低いpHにおいて、活性な非凝集シリカの、本質的に塩非含有のゾルにより含浸されるプロセスを開示する。

20

【0006】

米国特許第4,033,913号は、セルロース繊維が、工業的使用のための紙製品（例えば、腐食性液体及び酸化性液体のためのフィルターなど）の乾燥強度、湿潤強度、剛性及び化学的抵抗性を増大させるために、モノマー・オリゴマーのケイ酸の溶液により含浸されるプロセスを開示する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第2,980,558号

【特許文献2】米国特許第4,033,913号

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、セルロース系製造物の湿潤強度及び／又は湿潤剛性の特性を改善することが依然として求められている。セルロース系製造物の湿潤強度、湿潤剛性、相対的湿潤強度及び／又は相対的湿潤剛性のパラメーターの少なくとも1つを改善する方法を提供することが、本発明の目的の1つである。

【0009】

本発明の別の目的が、改善された湿潤強度、湿潤剛性、相対的湿潤強度及び／又は相対的湿潤剛性をセルロース系製造物に与える分散物を提供することである。具体的には、環境に適合した製造物（例えば、実質的にアルデヒド非含有の湿潤紙力増強剤など）を含む分散物を提供することが目的の1つである。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の1つの態様が、

（I）繊維の少なくとも約60重量%がセルロース系繊維である繊維含有懸濁物を提供すること；

（II）懸濁物をワイヤ上で脱水して、セルロース系繊維ウェブを形成することを含む、セルロース系製造物の製造方法であって、
さらに、

（i）形成されたウェブに対するシリカ系粒子；及び

50

(i) 懸濁物及び/又は形成されたウェブに対する湿潤紙力増強剤を加えることを含む、セルロース系製造物の製造方法に関する。

【0011】

本発明の別の態様が、この方法によって得ることができる製造物に関する。

【0012】

本発明の1つのさらなる態様が、

(a) シリカ系粒子；及び

(b) 実質的にアルデヒド非含有の湿潤紙力増強剤を含む分散物に関する。

10

【0013】

本発明のさらなる態様が、

(a) 約1000m²/gから約1700m²/gの範囲の比表面積を有するシリカ系粒子；及び

(b) 湿潤紙力増強剤を含む分散物に関する。

【0014】

本発明のさらに別の態様が、製紙プロセスにおける添加剤としてのそのような分散物の使用に関する。

【0015】

本発明の方法又は分散物において使用することができるシリカ系粒子には、例えば、ポリケイ酸、ポリケイ酸ミクロゲル、ポリシリケート、ポリシリケートミクロゲル、コロイド状シリカ、コロイド状アルミニウム修飾シリカ、ポリアルミニノシリケート、ポリアルミニノシリケートミクロゲル、ボロシリケートなどが含まれる。好適なシリカ系粒子の例には、米国特許第4,388,150号、同第4,927,498号、同第4,954,220号、同第4,961,825号、同第4,980,025号、同第5,127,994号、同第5,176,891号、同第5,368,833号、同第5,447,604号、同第5,470,435号、同第5,543,014号、同第5,571,494号、同第5,573,674号、同第5,584,966号、同第5,603,805号、同第5,688,482号及び同第5,707,493号に開示されるシリカ系粒子が含まれる（これらは参照により本明細書中に組み込まれる）。好適なシリカ系粒子の例には、約100nm未満の平均粒子サイズを有するもの、例えば、約20nm未満の平均粒子サイズを有するもの、例えば、平均粒子サイズを約1nm～約10nmの範囲に有するものが含まれる。

20

【0016】

1つの実施形態によれば、シリカ系粒子は水性のコロイド状分散物（いわゆるシリカ系ゾル）の形態である。シリカ系ゾルは修飾することができ、また、水相に、並びに/或いは、シリカ系粒子の内部及び/又は表面に存在することができる他の元素（例えば、アルミニウム、ホウ素、窒素、ジルコニウム、ガリウム及びチタンなど）を含有することができる。

30

【0017】

シリカ系粒子の比表面積は、例えば、少なくとも50m²/gであるか、又は、少なくとも約100m²/gであり、かつ、約1700m²/gまでであることが可能である。比表面積は、滴定を妨害し得るサンプルに存在する何らかの化合物（例えば、アルミニウム系化学種及びホウ素系化学種など）の適切な除去の後で、又は、そのような化合物についての適切な調節の後で、G.W.Searlsによって、Analytical Chemistry 28(1956):12, 1981-1983に記載されるように、また、米国特許第5,176,891号に記載されるように、NaOHによる滴定によって測定される。従って、与えられる面積は粒子の平均比表面積を表す。

40

【0018】

50

1つの実施形態によれば、シリカ系粒子は、約8%から約50%の範囲のS値（例えば、約10%から約40%の範囲のS値）を有するゾルに存在させることができる。S値は、I I e r & D a l t o n によって、J. Phys. Chem. 60(1956), 955-957に記載されるように測定及び計算される。S値は凝集又はミクロゲル形成の程度を示しており、より低いS値は、凝集の程度がより大きいことを示す。1つの実施形態によれば、シリカ系粒子は、約300m²/gから約1000m²/gの範囲の比表面積を有し、例えば、約500m²/gから約950m²/gの範囲の比表面積、又は、約750m²/gから約950m²/gの範囲の比表面積を有する。ゾルにおけるシリカ系粒子の乾燥含有量は約1重量%から約50重量%にまで及ぶことができ、例えば、約5重量%から約30重量%にまで及ぶことができるか、又は、約7重量%から約30重量%にまで及ぶことができる。

10

【0019】

1つの実施形態によれば、シリカ系粒子は、約1000m²/gから約1700m²/gの範囲の比表面積を有し、例えば、約1050m²/gから約1600m²/gの範囲の比表面積を有する。本発明による分散物におけるシリカ系粒子の乾燥含有量は約10重量%までが可能であり、例えば、約6重量%まで、又は、約4重量%までが可能である。

【0020】

本明細書中で使用される用語「湿潤強度」は、セルロース系製造物の機械的強度、並びに、物理的一体性を使用中のときに、特に、湿潤条件での使用中のときに維持し、かつ、引裂き、破裂及び破碎に耐えるその能力を示す。本明細書中で使用される用語「湿潤剛性」は、湿潤条件におけるセルロース系製造物の剛軟度を示す。相対的湿潤強度の値が、R W S t r (%単位) = (W S t r / D S t r) * 100の式（式中、R W S t r は相対的湿潤強度を表し、W S t r は紙の湿潤時比引張り強さであり、D S t r は紙の乾燥時比引張り強さである）に従って、湿潤時比引張り強さと、乾燥時比引張り強さとの間における比率として定義される。相対的湿潤剛性（R W S t i f (%単位) = (W S t i f / D S t i f) * 100）が相対的湿潤強度からの類推によって計算される。

20

【0021】

本発明の方法及び分散物において使用することができる湿潤紙力増強剤には、ウレア-ホルムアルデヒド樹脂（U F）、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂（M F）、ジアルデヒドに基づく樹脂（例えば、グリオキサール処理ポリアクリルアミドなど）、及び、エピハロヒドリンに基づく樹脂（例えば、ポリアミノアミド-エピクロロヒドリン樹脂など）、並びに、これらの混合物が含まれる。

30

【0022】

本発明の1つの実施形態によれば、湿潤紙力増強剤は、実質的にアルデヒド非含有の薬剤（例えば、エピハロヒドリンに基づく樹脂（例えば、ポリアミノアミド-エピクロロヒドリン樹脂（P A A E）など）、又は、ジアルデヒドに基づく樹脂（例えば、グリオキサール処理ポリアクリルアミド樹脂）、又は、これらの混合物から選択される。定義「実質的にアルデヒド非含有の」は、この文脈では、湿潤紙力増強剤又はその混合物が平均して、アルデヒドを湿潤紙力増強剤の総重量に基づいて約10重量%未満の量（例えば、約5重量%未満の量、又は、約1重量%未満の量、又は、約0.5重量%未満の量）で含有することを意味する。

40

【0023】

エピハロヒドリンに基づく樹脂は一般に、窒素含有前駆体及びハロゲン含有架橋剤を含む。架橋剤はエピハロヒドリンが可能であり、これには、エピプロモヒドリン及び/又はエピクロロヒドリンが含まれる。窒素含有ポリマーは、例えば、ポリアミノアミド及び/又はポリアミンである場合がある。使用されるポリアミノアミドは、ポリカルボン酸（例えば、ジカルボン酸）及びポリアミンの反応生成物である場合がある。用語「カルボン酸」は、カルボン酸誘導体（例えば、無水物及びエステルなど）を包含することが意味される。使用することができるポリカルボン酸には、飽和又は不飽和の脂肪族ジカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸が含まれ、例えば、シウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、及び、それらの混合物又は誘導体などが含まれ

50

る。使用することができるポリアミンには、ポリアルキレンポリアミンが含まれ、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン、ジプロピレントリアミン、及び、それらの混合物が含まれる。ポリカルボン酸及びポリアミンは典型的には、約1:0.7から約1:1.5の範囲のモル比で適用される。

【0024】

1つの実施形態によれば、水溶性であり、窒素を含有する、エピハロヒドリンに基づく樹脂が、一般には、ポリアミノアミドの溶液から調製される。そのような溶液は、水混和性溶媒（例えば、エタノール又はジメチルホルムアミドなど）との混合で純水又は水から形成されるので、水性であり得る。エピハロヒドリンと、ポリアミノアミドとの反応を行う多くの異なる様式が、特に、米国特許第3,311,594号、米国特許第4,336,835号、米国特許第3,891,589号及び米国特許第2,926,154号の開示において記載されている。ポリアミノアミド-エピクロロヒドリン樹脂を、例えば、米国特許第3,700,623号、米国特許第3,772,076号、米国特許第5,200,036号、米国特許第4,416,729号に開示される方法に従って、又は、有機塩素含有量が低下させられ、総ハロゲン含有量が1重量%未満である、欧州特許第0776923号に記載される方法に従って製造することができる。エピハロヒドリンに基づく樹脂（例えば、ポリアミノアミド-エピクロロヒドリン）の乾燥含有量は、樹脂の総重量に基づいて約30重量%までが可能であり、例えば、約5重量%～約20重量%、又は、約7.5重量%～約15重量%が可能である

10

【0025】

ジアルデヒドに基づく樹脂が、ジアルデヒド（例えば、グリオキサール、或いは、C₁～C₈の飽和又は不飽和のアルキレンジアルデヒド又はフェニレンジアルデヒドなど）をジアルデヒド反応性コモノマー（例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド及びN-メチルメタクリルアミドなど）と反応することによって調製される。例えば、グリオキサール処理ポリ（アクリラート）樹脂を、グリオキサールをアクリルアミドのコポリマー及び少量のカチオン性コモノマーと反応することによって調製することができる。そのような樹脂が、米国特許第3,556,933号及び同第4,605,702号に記載される。カチオン性コモノマーはさらに、樹脂を形成させるためにジアルデヒドと反応させることができる。カチオン性コモノマーには、第三級及び第四級のジアリルアミノ誘導体、或いは、アクリル酸又は（メタ）アクリル酸又はアクリルアミド又はメタ（アクリルアミド）の第三級及び第四級のアミノ誘導体、ビニルピリジン系化合物及び第四級ビニルピリジン系化合物、或いは、第三級及び第四級のアミノ誘導体を含有するパラ-スチレン誘導体が含まれる。カチオン性コモノマーは、例えば、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド（DADMAC）である場合がある。ジアルデヒドに基づく樹脂は、例えば、グリオキサール処理ポリアクリルアミド樹脂（これはまた、本明細書中ではグリオキサール-ポリアクリルアミドとして示される）であり、これは、WO2006/068964に開示される方法に従って製造することができる。この樹脂は、約2重量%から約25重量%の範囲の乾燥含有量を有することができ、又は、例えば、約5重量%から約15重量%の範囲の乾燥含有量を有することができる。1つの実施形態によれば、樹脂におけるアルデヒド含有量は約10重量%未満であり、例えば、約7.5重量%未満であるか、又は、約5重量%未満である。

20

30

40

【0026】

1つの実施形態によれば、ウェブの乾燥含有量は少なくとも約20重量%であり、例えば、少なくとも約50重量%であるか、又は、少なくとも約90重量%である。

【0027】

本発明の1つの実施形態によれば、シリカ系粒子及び湿潤紙力増強剤（これらはまた、本明細書中では成分として示される）は、形成されたウェブに別個に加えられるか、或いは、形成されたウェブに、混合物として、例えば、ブリミックス又は分散物の形態で加えられる。これらの成分は任意の順序で加えることができ、又は、同時に加えることができる。例えば、湿潤紙力増強剤を懸濁物に加えることができ、シリカ系粒子を形成されたウ

50

エブに加えることができる。シリカ系粒子及び湿潤紙力増強剤は、ウェブに含浸するためのいずれかの好適な手段によって、例えば、サイズ・プレス・デバイス及び／又は噴霧デバイスによって、形成されたウェブに加えることができる。

【0028】

乾燥含有量として計算されるシリカ系粒子の好適な投与量が、広い限界の範囲内で変化し得る。例えば、シリカ系粒子を、形成されたウェブに、懸濁物の乾燥重量に基づいて約0.01kg/t (kg/トン) から約50kg/t の範囲の量で加えることができ、例えば、約0.05kg/t から約35kg/t の範囲の量、又は、約0.5kg/t から約30kg/t の範囲の量などで加えることができる。

【0029】

湿潤紙力増強剤の好適な投与量もまた、広い限界の範囲内で変化し得る。湿潤紙力増強剤を、懸濁物及び／又は形成されたウェブに、例えば、懸濁物の乾燥重量に基づいて約0.01kg/t から約50kg/t の範囲の量で加えることができ、例えば、約0.05kg/t から約35kg/t の範囲の量、又は、約0.5kg/t から約30kg/t の範囲の量などで加えることができる。

【0030】

1つの実施形態によれば、さらなる成分が懸濁物に加えられる。そのような成分の例には、ドレネージ助剤及び歩留まり向上剤、従来的フィラー、蛍光増白剤、サイズ剤、乾燥紙力増強剤、さらなる湿潤紙力増強剤などが含まれる。好適なドレネージ助剤及び歩留まり向上剤の例には、カチオン性及びアニオン性の有機ポリマー、シリカ質物質、及び、それらの混合物が含まれる。好適な従来的フィラーの例には、カオリン、チャイナクレー、二酸化チタン、石膏、タルク、天然炭酸カルシウム及び合成炭酸カルシウム（例えば、チヨーク、粉碎大理石及び沈降炭酸カルシウム）、水素化された酸化アルミニウム（様々なアルミニウムトリヒドロキシド）、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、シュウ酸カルシウムなどが含まれる。好適なサイズ剤の例には、セルロース非反応性のサイズ剤（例えば、ロジン系石けん、ロジン系エマルション／分散物のようなロジン系サイズ剤）、及び、セルロース反応性のサイズ剤（例えば、アルケニルコハク酸無水物（ASA）のような酸無水物のエマルション／分散物、アルケニルケトン及びアルキルケトンのダイマー（AKD）及びマルチマー）が含まれる。

【0031】

繊維含有懸濁物は、数種類のパルプ（例えば、化学パルプ（例えば、硫酸塩パルプ及び亜硫酸パルプ）、オルガノソルブパルプ、機械パルプ（例えば、サーモメカニカルパルプ、ケモサーモメカニカルパルプなど）、軟木及び／又は堅木に由来するリファイナーパルプ又は碎木パルプなど）、又は、非木材に由来する繊維（アフリカチカラシバ（elephant grass）、バガス、亜麻、わらなどのような1年草植物を含む）、及び、再生繊維に基づく懸濁物に由来することができる。1つの実施形態によれば、繊維含有懸濁物は、例えば、繊維の総重量に基づいて約80重量%～約100重量%のセルロース系繊維、又は、約95重量%～約100重量%のセルロース系繊維を含有する。

【0032】

1つの実施形態によれば、セルロース系製造物は、紙（例えば、ファインペーパー又はティッシュペーパー）、又は、板紙（例えば、ペーパーボード、厚紙又は液体包装板紙）である。

【0033】

本発明の1つのさらなる態様が分散物に関し、例えば、本明細書中で定義されるようなシリカ系粒子及び湿潤紙力増強剤を含む水性の分散物に関する。本発明の1つの実施形態において、分散物は、シリカ系粒子、及び、実質的にアルデヒド非含有の湿潤紙力増強剤（例えば、エピハロヒドリンに基づく樹脂（例えば、ポリアミノアミド・エピクロロヒドリン）などを含む。本発明の1つの実施形態によれば、分散物は、約1000m²/g から1700m²/g の範囲の比表面積を有するシリカ系粒子、及び、湿潤紙力増強剤を含む。

10

20

30

40

50

【0034】

本発明の分散物は、シリカ系粒子及び湿潤紙力増強剤を混合することによって得ることができる。1つの実施形態によれば、シリカ系粒子及び湿潤紙力増強剤が、希釈されることはなく混合される。別の実施形態によれば、シリカ系粒子及び湿潤紙力増強剤が水相において希釈される。例えば、比表面積が約300m²/g～約1000m²/gであるシリカ系粒子を、湿潤紙力増強剤と混合する前に、約0.1重量%から約10重量%の範囲の乾燥含有量（例えば、約0.5重量%から約5重量%の範囲の乾燥含有量、又は、約1重量%から約2.5重量%の範囲の乾燥含有量）に希釈することができる。比表面積が約1000m²/g～約1700m²/gであるシリカ系粒子を、湿潤紙力増強剤と混合する前に、約7重量%までの乾燥含有量（例えば、約0.5重量%から約5.5重量%の範囲の乾燥含有量、又は、約1重量%から約2.5重量%の範囲の乾燥含有量）に希釈することができる。湿潤紙力増強剤を、シリカ系粒子と混合する前に、約0.1重量%から約10重量%の範囲の乾燥含有量（例えば、約0.5重量%から約5重量%の範囲の乾燥含有量、又は、約1重量%から約2.5重量%の範囲の乾燥含有量）に希釈することができる。1つの実施形態によれば、シリカ系粒子の希釈された溶液を、希釈された湿潤紙力増強剤溶液に、攪拌下で加えることができる。

10

【0035】

1つの実施形態によれば、分散物におけるシリカ系粒子及び湿潤紙力増強剤の乾燥含有量は約0.1重量%～約10重量%である。例えば、比表面積が約1000m²/g～約1700m²/gであるシリカ系粒子と、湿潤紙力増強剤（例えば、アルデヒド非含有の湿潤紙力増強剤）とを含有する分散物は、約0.1重量%から約7重量%の範囲の乾燥含有量を有することができ、例えば、約0.5重量%から約5重量%の範囲の乾燥含有量、又は、約1重量%から約3.5重量%の範囲の乾燥含有量を有することができる。比表面積が約300m²/g～約1000m²/gであるシリカ系粒子と、湿潤紙力増強剤（例えば、アルデヒド非含有の湿潤紙力増強剤）とを含有する分散物は、約0.1重量%から約10重量%の範囲の乾燥含有量を有することができ、例えば、約0.5重量%から約5重量%の範囲の乾燥含有量、又は、約1重量%から約3.5重量%の範囲の乾燥含有量を有することができる。

20

【0036】

1つの実施形態によれば、分散物におけるシリカ系粒子対湿潤紙力増強剤の重量比率は約5:1から約1:100にまで及び、例えば、約1.5:1から約1:20にまで及ぶか、又は、約1:1から約1:10にまで及ぶ。分散物はpHを約2～約7の範囲内に有することができ、例えば、pHを約2.5～約5の範囲内に有することができる。シリカ系粒子及び湿潤紙力増強剤のさらなるパラメーター及び特性は、本明細書中で定義される通りであり得る。

30

【0037】

本発明の1つの実施形態によれば、分散物は、製紙プロセスにおいて、添加剤として、例えば、形成されたセルロース系纖維ウェブに対する添加剤として、及び/又は、纖維含有懸濁物に対する添加剤として使用される。

40

【0038】

本発明が下記の実施例においてさらに例示される。しかしながら、下記の実施例は、本発明を限定するために意図されない。すべての部及び百分率は、別途言及されない限り、重量部及び重量パーセントを示す。

【実施例】

【0039】

下記の添加剤を、本発明及び比較例を例示するために使用した。

シリカ系粒子：

I W S 1 : オリゴマー状ケイ酸、バッヂ 1 ; 比表面積、約1200m²/g ; pH、約2.5

I W S 2 : コロイド状シリカ；比表面積、約850m²/g ; pH、約9

50

IWS3：オリゴマー状ケイ酸、バッヂ2；比表面積、約1200m²/g；pH、約2.5

IWS4：ポリケイ酸、5時間貯蔵されたIWS3；比表面積、約1100m²/g；pH、約2.5

湿潤紙力増強剤：

OWS1：ポリアミノアミド-エピクロロヒドリン、バッヂ1；乾燥含有量、約15重量%；pH、約3.5

OWS2：ポリアミノアミド-エピクロロヒドリン、バッヂ2；乾燥含有量、約15重量%；pH、約3.5

【0040】

10

シリカ系粒子と、湿潤紙力増強剤との下記の分散物を使用した。

WSAC1：比率が1:1の、IWS1:OWS1の分散物；pH、約3.5

WSAC2：比率が2:1の、IWS1:OWS1の分散物；pH、約3.0

WSAC3：比率が1:2の、IWS1:OWS1の分散物；pH、約3.5

WSAC4：比率が1:4の、IWS3:OWS2の分散物；pH、約3.5

WSAC5：比率が1:4の、IWS3:OWS2(5時間貯蔵)の分散物；pH、約3.5

【0041】

実施例1

面積が22cm×16cmである、さらし針葉樹クラフトパルプの吸取り紙サンプルを20、下記の方法に従って異なる添加剤を含浸させることによって処理した。

・サンプルを、少なくとも24時間、50%RH、23で状態調節する。

・乾燥サンプルを重量測定する。

・250mlの異なる添加剤溶液において2分間含浸する。

・吸取り紙(それぞれの側に2枚)の間で圧搾する。

・湿潤サンプルを重量測定する。

・サンプルを日本製シリンダー乾燥機において92で9分間乾燥する。

・サンプルを、少なくとも24時間、50%RH、23で状態調節する。

・乾燥含浸サンプルを重量測定する。

・Lorentzon & Wettre(スエーデン)によって供給されるTensile Strength Testerによって、乾燥強度及び乾燥剛性の特性をSCAN-P方法67:93に従って測定し、湿潤強度及び湿潤剛性の特性をSCAN-P方法20:95に従って測定する。

30

【0042】

サンプルの乾燥強度、湿潤強度及び相対的湿潤強度が表1に示される。サンプルの乾燥剛性、湿潤剛性及び相対的湿潤剛性が表2に示される。投与量を、(乾燥含浸重量-乾燥重量)/乾燥重量の式に従って、乾燥紙における乾燥添加剤として計算した。試験番号1は、無添加での結果を示す。試験番号2~試験番号6は、サンプルがオリゴマー状ケイ酸の形態でのシリカ系粒子により含浸された基準物についての結果を示す。試験番号7~試験番号13は、サンプルが、シリカ系粒子及びポリアミノアミド-エピクロロヒドリンを含む分散物により含浸された本発明の結果を示す。

40

【表1】

試験番号	添加剤	投与量 (kg/t)	乾燥強度指数 (kNm/kg)	湿潤強度指数 (kNm/kg)	相対的湿潤強度 (%)
1	水	-	13.13	0.825	6.3
2	0.2% IWS 1	1.4	13.26	0.892	6.7
3	0.4% IWS 1	2.3	13.95	0.987	7.1
4	0.8% IWS 1	3.7	13.58	1.071	7.9
5	1.6% IWS 1	7.2	14.67	1.544	10.5
6	3.2% IWS 1	16.5	15.99	2.204	13.8
7	0.2% WSAC 1	2.6	14.79	1.772	12.0
8	0.4% WSAC 1	3.1	14.56	1.697	11.7
9	0.8% WSAC 1	4.7	15.30	2.190	14.3
10	1.6% WSAC 1	9.8	17.16	2.507	14.6
11	3.2% WSAC 1	21.9	18.53	3.126	16.9
12	3.2% WSAC 2	22.6	18.82	2.097	11.1
13	3.2% WSAC 3	26.6	19.44	2.917	15.0

【表2】

試験番号	添加剤	投与量 (kg/t)	乾燥剛性指数 (MNm/kg)	湿潤剛性指数 (MNm/kg)	相対的湿潤剛性 (%)
1	水	-	2.00	0.0670	3.4
2	0.2% IWS 1	1.4	2.00	0.0769	3.8
3	0.4% IWS 1	2.3	2.12	0.0896	4.2
4	0.8% IWS 1	3.7	2.05	0.1011	4.9
5	1.6% IWS 1	7.2	2.14	0.1648	7.7
6	3.2% IWS 1	16.5	2.28	0.2462	10.8
7	0.2% WSAC 1	2.6	2.07	0.2154	10.4
8	0.4% WSAC 1	3.1	2.13	0.2014	9.5
9	0.8% WSAC 1	4.7	2.18	0.2137	9.8
10	1.6% WSAC 1	9.8	2.39	0.2687	11.2
11	3.2% WSAC 1	21.9	2.36	0.2989	12.7
12	3.2% WSAC 2	22.6	2.61	0.2808	10.8
13	3.2% WSAC 3	26.6	2.56	0.3253	12.7

10

20

30

40

【0043】

表1及び表2に示される結果から理解され得るように、本発明に従って含浸された紙サンプルは、湿潤強度、湿潤剛性、相対的湿潤強度及び/又は相対的湿潤剛性における改善を示す。

【0044】

実施例2

紙シート(粉碎されたさらし針葉樹クラフトパルプ(100%マツ)から製造されたもの)を、Fibertech AB(スエーデン)によって供給されるDynamic Sheet Former(Formerette Dynamique)で調製した。

【0045】

含浸を、表3及び表4に従った投与量により、実施例1に記載される方法に従って行った。湿潤紙力増強剤を纖維含有懸濁物に加えた。サンプルの乾燥強度、湿潤強度及び相対的湿潤強度が表3に示される。サンプルの乾燥剛性、湿潤剛性及び相対的湿潤剛性が表4に示される。投与量を乾燥紙における乾燥添加剤として計算した。

【表3】

試験番号	添加剤	総投与量 (kg/t)	乾燥強度指数 (kNm/kg)	湿潤強度指数 (kNm/kg)	相対的湿潤強度 (%)
1	水	-	35.70	1.76	4.9
2	3.2% IWS 1	11.1	36.74	2.25	6.1
3	3.2% IWS 2	13.8	55.23	7.67	13.9
4	10kg/t OWS 1	10.0	48.53	10.75	22.2
5	10kg/t OWS 1 + 0.4% IWS 1	12.1	55.33	12.34	22.3
6	10kg/t OWS 1 + 0.8% IWS 1	16.2	54.10	12.61	23.3
7	10kg/t OWS 1 + 1.6% IWS 1	22.2	60.06	13.82	23.0
8	10kg/t OWS 1 + 3.2% IWS 1	35.8	60.83	16.20	26.6
9	10kg/t OWS 1 + 0.8% IWS 2	10.8	54.19	12.47	23.0
10	10kg/t OWS 1 +3.2% IWS 2	22.9	60.65	15.92	26.2

【表4】

試験番号	添加剤	総投与量 (kg/t)	乾燥剛性指数 (MNm/kg)	湿潤剛性指数 (MNm/kg)	相対的湿潤剛性 (%)
1	水	-	5.78	0.205	3.5
2	3.2% IWS 1	11.1	6.44	0.536	8.3
3	3.2% IWS 2	13.8	7.34	0.756	10.3
4	10kg/t OWS 1	10	6.29	0.606	9.6
5	10kg/t OWS 1 + 0.4% IWS 1	12.1	6.34	0.634	10.0
6	10kg/t OWS 1 + 0.8% IWS 1	16.2	6.00	0.671	11.2
7	10kg/t OWS 1 + 1.6% IWS 1	22.2	6.64	0.743	11.2
8	10kg/t OWS 1 + 3.2% IWS 1	35.8	6.76	0.868	12.8
9	10kg/t OWS 1 + 0.8% IWS 2	10.8	6.84	0.676	9.9
10	10kg/t OWS 1 + 3.2% IWS 2	22.9	6.66	0.740	11.1

【0046】

表3及び表4に示される結果から理解され得るように、本発明に従って含浸されたサンプルは、湿潤強度、湿潤剛性、相対的湿潤強度及び/又は相対的湿潤剛性における改善を示す。

【0047】

実施例3

さらし針葉樹クラフトパルプの取り紙に、シリカ系粒子及び/又は湿潤紙力増強剤を、実施例1に記載される方法に従って、かつ、表5及び表6に従った投与量により含浸させた。サンプルの乾燥強度、湿潤強度及び相対的湿潤強度が表5に示される。サンプルの乾燥剛性、湿潤剛性及び相対的湿潤剛性が表6に示される。投与量を乾燥紙における乾燥添加剤として計算した。

【表5】

試験番号	添加剤	投与量 (kg/t)	乾燥強度指数 (kNm/kg)	湿潤強度指数 (kNm/kg)	相対的湿潤強度 (%)
1	水	-	24.69	1.260	5.1
2	0.4% IWS 3	6.2	26.18	1.431	5.5
3	0.8% IWS 3	8.8	28.58	1.786	6.2
4	1.2% IWS 3	10.2	28.89	2.051	7.1
5	1.6% IWS 3	11.8	26.50	2.319	8.8
6	2.4% IWS 3	16.6	29.11	2.843	9.8
7	2.4% IWS 4	14.5	28.45	3.295	11.6
8	0.4% OWS 2	6.1	26.66	3.862	14.5
9	0.8% OWS 2	8.7	26.74	3.636	13.6
10	1.2% OWS 2	9.0	28.18	4.260	15.1
11	1.6% OWS 2	11.5	28.42	5.301	18.7
12	2.4% OWS 2	15.2	31.28	5.852	18.7
13	0.4% WSAC 4	10.3	30.92	4.483	14.5
14	0.8% WSAC 4	9.7	28.73	3.894	13.6
15	1.2% WSAC 4	12.2	30.27	4.064	13.4
16	1.6% WSAC 4	12.2	29.02	4.542	15.7
17	2.4% WSAC 4	17.3	33.06	5.879	17.8
18	2.4% WSAC 5	14.3	28.05	5.765	20.6

10

20

30

【表6】

試験番号	添加剤	投与量 (kg/t)	乾燥剛性指数 (MNm/kg)	湿潤剛性指数 (MNm/kg)	相対的湿潤剛性 (%)
1	水	-	3.90	0.1754	4.5
2	0.4% IWS 3	6.2	4.04	0.2241	5.5
3	0.8% IWS 3	8.8	4.33	0.2882	6.7
4	1.2% IWS 3	10.2	4.33	0.3231	7.5
5	1.6% IWS 3	11.8	3.93	0.3638	9.3
6	2.4% IWS 3	16.6	4.23	0.4818	11.4
7	2.4% IWS 4	14.5	4.06	0.5014	12.3
8	0.4% OWS 2	6.1	3.93	0.5159	13.1
9	0.8% OWS 2	8.7	3.93	0.4649	11.8
10	1.2% OWS 2	9.0	4.01	0.5009	12.5
11	1.6% OWS 2	11.5	4.01	0.5264	13.1
12	2.4% OWS 2	15.2	4.41	0.5305	12.0
13	0.4% WSAC 4	10.3	4.46	0.5726	12.8
14	0.8% WSAC 4	9.7	4.15	0.5112	12.3
15	1.2% WSAC 4	12.2	4.28	0.5100	11.9
16	1.6% WSAC 4	12.2	4.09	0.5094	12.4
17	2.4% WSAC 4	17.3	4.51	0.5771	12.8
18	2.4% WSAC 5	14.3	3.85	0.5425	14.1

【0048】

表5及び表6に示される結果から理解され得るよう、本発明に従って含浸されたサンプルは、湿潤強度、湿潤剛性、相対的湿潤強度及び/又は相対的湿潤剛性における改善を示す。

10

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/SE2008/050481
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. D21H21/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) D21H		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 442 172 A (OSHIMA HIROYO [JP] ET AL) 10 April 1984 (1984-04-10) claims 1-7; example 1	1, 12, 14, 15, 21
X	EP 1 770 214 A (FUJI PHOTO FILM BV [NL]) 4 April 2007 (2007-04-04) paragraphs [0067], [0068]; claims 1-31	1
X	US 2006/057365 A1 (SWOBODA DEAN P [US] ET AL) 16 March 2006 (2006-03-16) paragraphs [0200] - [0207]; claim 1	1
A	WO 00/29670 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 25 May 2000 (2000-05-25) the whole document	1-23
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 28 July 2008		Date of mailing of the international search report 05/08/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Karlsson, Lennart

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/SE2008/050481

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Relevant to claim No.	
A	US 5 643 414 A (JOHANSSON HANS ERIK [SE] ET AL) 1 July 1997 (1997-07-01) the whole document -----	1-23
A	US 2003/136534 A1 (JOHANSSON-VESTIN HANS [SE] ET AL) 24 July 2003 (2003-07-24) the whole document -----	1-23
A	US 2005/155731 A1 (MARTIN WILLIAM C [US] ET AL) 21 July 2005 (2005-07-21) the whole document -----	1-23
A	US 5 385 643 A (AMPULSKI ROBERT S [US]) 31 January 1995 (1995-01-31) the whole document -----	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/SE2008/050481

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4442172	A	10-04-1984	JP	1592592 C		14-12-1990
			JP	58008685 A		18-01-1983
			JP	63052588 B		19-10-1988
EP 1770214	A	04-04-2007	WO	2007037680 A1		05-04-2007
US 2006057365	A1	16-03-2006		NONE		
WO 0029670	A	25-05-2000	AU	1345200 A		05-06-2000
			EP	1131485 A1		12-09-2001
			TW	461929 B		01-11-2001
			US	6114471 A		05-09-2000
US 5643414	A	01-07-1997		NONE		
US 2003136534	A1	24-07-2003	US	2005061462 A1		24-03-2005
US 2005155731	A1	21-07-2005		NONE		
US 5385643	A	31-01-1995	AT	197725 T		15-12-2000
			AU	678691 B2		05-06-1997
			AU	1688395 A		25-09-1995
			BR	9507038 A		19-08-1997
			CA	2185108 A1		14-09-1995
			CN	1147842 A		16-04-1997
			DE	69519471 D1		28-12-2000
			DE	69519471 T2		31-05-2001
			EP	0749509 A1		27-12-1996
			ES	2151954 T3		16-01-2001
			HK	1013131 A1		27-07-2001
			JP	3720050 B2		24-11-2005
			JP	9509989 T		07-10-1997
			PH	31421 A		29-10-1998
			SG	49075 A1		18-05-1998
			WO	9524529 A1		14-09-1995
			ZA	9500626 A		07-02-1996

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T
R),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,
BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,K
G,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT
,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ヨハンソン ベスティン, ハンス

スウェーデン エス エスイー 4 4 2 3 3 クンガルヴ, マダンスガトン 5

(72)発明者 アンダーソン, アルネ

スウェーデン エス エスイー 4 4 4 4 6 ステヌングスンド, ダグスランデバゲン 2

(72)発明者 ソルハゲ, フレドリック

スウェーデン エス エスイー 5 0 4 7 0 ボラス, ヘストラ リンバグ 2 2 エイ

F ターム(参考) 4L055 AA02 AC06 AF09 AG18 AG84 AG87 AG89 AG96 AH02 AH17

BD10 CF36 CF50 EA17 EA25 EA32 FA13 GA29 GA50