

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4886674号
(P4886674)

(45) 発行日 平成24年2月29日 (2012. 2. 29)

(24) 登録日 平成23年12月16日 (2011. 12. 16)

(51) Int. Cl.	F 1
D 2 1 H 21/16 (2006. 01)	D 2 1 H 21/16
D 2 1 H 17/16 (2006. 01)	D 2 1 H 17/16
D 2 1 H 17/17 (2006. 01)	D 2 1 H 17/17
D 2 1 H 19/20 (2006. 01)	D 2 1 H 19/20 B

請求項の数 14 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2007-505374 (P2007-505374)	(73) 特許権者	506333510
(86) (22) 出願日	平成17年3月31日 (2005. 3. 31)		ドレスデン パピアー ゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2007-530808 (P2007-530808A)		ミット ベシュレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成19年11月1日 (2007. 11. 1)		Dresden Papier GmbH
(86) 国際出願番号	PCT/DE2005/000577		ドイツ連邦共和国 ハイデナウ ピルネー
(87) 国際公開番号	W02005/095710		ル シュトラッセ 31-33
(87) 国際公開日	平成17年10月13日 (2005. 10. 13)		Pirnaer Strasse 31-
審査請求日	平成20年2月5日 (2008. 2. 5)		33, D-01809 Heidenau,
(31) 優先権主張番号	102004016590.4		Germany
(32) 優先日	平成16年3月31日 (2004. 3. 31)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 優先権主張番号	102004019734.2		
(32) 優先日	平成16年4月20日 (2004. 4. 20)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪および油に対する高い浸透抵抗を有する紙材およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂肪および油に対する高い浸透抵抗を有する含浸加工紙において、含浸加工紙が 15 °SR ~ 90 °SR の叩解の程度で強度に叩解されたパルプから製造され、アルケニル無水コハク酸および/またはアルキルケテンダイマー (AKD) および/または樹脂サイズ剤で内面サイジングされ、アセタール化エチレン - ビニルアルコールコポリマー、アセタール化ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、アセタール化シラノール基含有ポリビニルアルコール、アセタール化カチオン変性ポリビニルアルコールの群から選択される水溶性結合剤 80 ~ 100 質量部からなる結合剤系を含有する含浸液で処理されることを特徴とする、脂肪および油に対する高い浸透抵抗を有する含浸加工紙。

10

【請求項 2】

内面サイジングのためにアルケニル無水コハク酸 0.05 ~ 0.3 質量% を含有する請求項 1 記載の含浸加工紙。

【請求項 3】

含浸液が付加的に 20 質量部までの分散液中の水不溶性ポリマーを含有する請求項 2 記載の含浸加工紙。

【請求項 4】

分散液中の水不溶性ポリマーがポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリ酢酸ビニルおよびポリスチレン - ポリアクリレートコポリマーからなる群から選択される請求項 3 記載の含浸加工紙。

20

【請求項 5】

ポリビニルアルコールが少なくとも2種の混合物であり、その少なくとも1種が35 mPa・sより高い粘度を示し、少なくとも1種が35 mPa・s未満の粘度を示す請求項1から4までのいずれか1項記載の含浸加工紙。

【請求項 6】

含浸液が架橋剤を含有する請求項1から5までのいずれか1項記載の含浸加工紙。

【請求項 7】

架橋剤がグリオキサールである請求項6記載の含浸加工紙。

【請求項 8】

含浸液が架橋剤としてグリオキサールおよび水溶性結合剤としてアセタール化ポリビニルアルコールおよび/またはアセタール化カルボキシル基含有ポリビニルアルコールの混合物を含有する請求項6または7記載の含浸加工紙。

10

【請求項 9】

含浸液の塗布質量が乾燥物質として計算して面当たり0.3～1.5 g/m²である請求項1から8までのいずれか1項記載の含浸加工紙。

【請求項 10】

アルケニル無水コハク酸および/またはアルキルケテンダイマー(AKD)および/または樹脂サイズ剤で内面サイジングした、15°SR～90°SRの叩解の程度を有するパルプ、機械的木材パルプまたは再生古紙から原紙を製造し、この紙を、アセタール化エチレン-ビニルアルコールコポリマー、アセタール化ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、アセタール化シラノール基含有ポリビニルアルコール、アセタール化カチオン変性ポリビニルアルコールからなる群から選択される水溶性結合剤80～100質量部からなる結合剤系を含有する含浸液で含浸する工程を含む紙材の製造方法。

20

【請求項 11】

含浸液が付加的に20質量部までの分散液中の水不溶性ポリマーを含有する請求項10記載の方法。

【請求項 12】

分散液中の水不溶性ポリマーがポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリ酢酸ビニルおよびポリスチレン-ポリアクリレートコポリマーからなる群から選択される請求項11記載の方法。

30

【請求項 13】

含浸をサイズプレス、フィルムプレスを含む被覆装置中で実施する請求項10から12までのいずれか1項記載の方法。

【請求項 14】

サイズ処理された原紙を含浸の前に95～99%の乾燥原料含量に乾燥する請求項10から13までのいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は紙材に脂肪および油に対する高い浸透抵抗を備える方法により、製紙機の内部または外部で含浸加工紙を製造する方法に関する。

【0002】

脂肪および油に対する浸透抵抗を有する紙を提供するために適する種々の方法が知られている。これらの方法は製紙機の内部でおよび製紙機の外部で使用される方法である。公知方法の場合に、脂肪および油に対する浸透抵抗は一般に認められ、標準化された試験法により確認できる種々の質的变化を獲得することができる。

【0003】

セルロース繊維からなる紙ウェブを熱い塩化亜鉛水溶液または硫酸浴を通過させ、これによりセルロースの部分的加水分解により脂肪に対する高い不透過性を達成する方法が知

50

られている。

【0004】

更に脂肪および油に対する高い浸透抵抗を生じるために、脂肪酸のクロム塩を使用する方法が知られている。この方法により処理される紙は重金属としてクロムを含有し、従って前記紙で食料を包装する限りで健康に有害であると考えられる。

【0005】

製紙機の内部または外部で、脂肪および油に対する意図する浸透抵抗を生じるために、有機フッ素化合物を使用する含浸媒体で紙を含浸する方法も知られている。これらの有機フッ素化合物は単に水で希釈されるかまたは結合剤溶液および/または合成ポリマー分散液と組み合わせて紙に導入される。有機フッ素化合物を使用して達成できる脂肪および油に対する浸透抵抗は、一般に認められ、標準化された試験法により測定して高い。しかし有機フッ素化合物は包装された製品に移動する。

10

【0006】

包装された製品が食品または動物飼料である場合は、これらの有機フッ素化合物が食物連鎖に導入する。しかし前記化合物は人間および動物の物質代謝により分解しないので、体内に残留する。これに関して人間および動物の生物的遺伝子型の損傷の疑いがある。更に乾燥したまたは湿った脂肪食品の包装に使用する結果として、これらの紙は規則的に湿潤強度仕上げ材が備えられ、この目的のためにエピクロロヒドリン樹脂が使用され、この樹脂は有害物質、モノクロロプロパンジオール(MCPD)およびジクロロプロパノール(DCP)を含有する。

20

【0007】

更に製紙機の内部または外部で、紙ウェブを、天然および/または合成ポリマー、パラフィンおよびろうの溶液で含浸する。これらは澱粉および澱粉誘導体および/またはガラクトマンナンおよび/またはポリビニルアルコールおよび/またはカルボキシメチルセルロースおよび/または他の合成ポリマーの溶液、そのほかポリビニルアルコール、例えばアニオン性ポリアクリルアミドである。

【0008】

前記方法により製造される紙は一般に認められ、標準化された試験法により測定した、脂肪に対する低い不透過性のみを有する。

【0009】

製紙機の内部または外部で紙をパラフィンおよび/またはろうの水性分散液で含浸し、こうして脂肪に対する不透過性を生じる方法も知られている。こうして処理された紙は、脂肪および油のバリアを達成する量を使用する場合は、もはや再利用できない。

30

【0010】

更に製紙機の内部または外部で紙の表面を閉鎖する方法も知られている。この場合に必然的に必要な閉鎖された皮膜形成により脂肪および油に対する高い浸透抵抗が達成される。ポリマー分散液および/またはろう分散液および/またはパラフィン分散液はこのための手段として使用される。この方法により製造される紙はもはや再利用できない。ポリオレフィン分散液および/またはろう分散液および/またはパラフィン分散液の組合せを使用する場合は、ろう分散液および/またはパラフィン分散液の含量が増加するとともに紙の印刷性が損なわれる。

40

【0011】

更に押出被覆によりポリマーおよび/またはろうおよび/または熱い溶融物および/またはパラフィンの溶融物により紙に油および脂肪に対する高い浸透抵抗を備える方法が知られている。この押出被覆は製紙機の外部でのみ可能である。この方法により製造される紙はもはや再利用できない。

【0012】

更に脂肪および油に対する浸透抵抗を生じるために、水素化脂肪酸を使用する方法が知られている。ドイツ特許第4133716号はこの方法を記載する。従って水素化脂肪酸の溶融物からの被覆は製紙機の外部で別の被覆装置で行う。こうして製造される紙はもは

50

や印刷できない。

【0013】

最後に機械的パーチメント処理の間に繊維原料を特に強く叩解することにより紙に脂肪および油に対する短時間有効なバリアを備える方法が知られている。

【0014】

欧州特許第1170418号は特定の疎水性に変性された澱粉を使用する脂肪に強い紙の被覆を記載する。欧州特許第0697622号および欧州特許第0545043号は水溶性樹脂としてポリオレフィンおよびポリビニルアルコールのような疎水性サイズ剤での紙の被覆を記載する。この紙は写真用層支持体として適している。油または脂肪に対する浸透抵抗に関する情報はこれらの刊行物に記載されていない。サイズ剤の水溶性成分としてポリビニルアルコールのみが記載されている。

10

【0015】

本発明の課題は、新しい構成の化学技術により、同時に再利用可能性、印刷可能性を維持し、形成の結果として、重金属、フルオロカーボン化合物、モノクロロプロパンジオール、ジクロロプロパノールまたはホルムアルデヒドのような有害な物質を含まない、脂肪および油に対する高い浸透抵抗を有する紙を提供することである。

【0016】

本発明は、脂肪および油に対する高い浸透抵抗を有し、容易に再利用することができ、容易に印刷することができ、前記有害物質を含有しない紙を提供し、このような紙の製造方法を提示するという課題にもとづく。

20

【0017】

本発明により、前記課題は請求項1記載の紙および請求項11記載の紙の製造方法により解決される。

【0018】

叩解の程度はISO5267-1によりショッパー・リーグラー値(°SR)として測定される。本発明により65~90°SR、特に78~82°SRの値が有利である。15~65°SR、特に30~65°SRの叩解の程度を有する低い値の紙(厚紙)を使用することもできる。

【0019】

内面サイジングのために、アルケニル無水コハク酸(ASA)、アルキルケテンダイマー(AKD)または製紙工業で一般に使用される樹脂サイズ剤(木材樹脂)のようなサイジング系を使用できる。

30

【0020】

例えばサイジングに使用されるアルケニル無水コハク酸(ASA)は無水マレイン酸と16~20個の炭素原子を有する - オレフィンの反応生成物であってもよい。本発明により、前記生成物は乾燥した紙に対して有利に0.05~0.3質量%、有利に0.1質量%の量で使用する。この目的のために、生成物を保護コロイド、例えばカチオン澱粉により乳化する。他の文献でのこのいわゆるASAサイジングの説明は、例えばT. Gliese Alkenylbernsteinsaeureanhydrid(ASA) als Leimungsmittel(Alkenylsuccinic anhydrid(ASA) as size)、Das Papier 2003、T141-T145に記載されている。

40

【0021】

含浸水溶液での処理は製紙機の内部および製紙機の外部で実施できる。含浸液は結合剤系のほかに他の助剤、例えば架橋剤、錯体形成剤等を含有することができる。

【0022】

結合剤系は水溶性結合剤および場合により水不溶性ポリマーからなる。水不溶性ポリマーは有利にポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリ酢酸ビニル、およびポリスチレン-ポリアクリロニトリルコポリマーである。その割合は紙がもはや再利用できない程度であってはならず、本発明により最大20質量%になる。

50

【0023】

本発明により、水溶性結合剤は、有利にカルボキシル基を有するポリビニルアルコール（ビニルアルコールカルボン酸コポリマー）、エチレン - ビニルアルコールコポリマー、アセタール化エチレン - ビニルアルコールコポリマー、アセタール化ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、シラノール基を有するカチオン変性ポリビニルアルコール、アセタール化シラノール基を有するアセタール化カチオン変性ポリビニルアルコール、カルボキシル基を有するアセタール化ポリビニルアルコール、ゼラチン、ガラクトマンナン、アルギネート、カルボキシメチルセルロース、これらの種類の物質から選択される数種の結合剤の混合物である。

【0024】

シラノール基およびカルボキシル基を有する任意のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールおよびエチレン - ビニルアルコールコポリマーのアセタール化のために、 $C_1 \sim C_{10}$ - アルカナルまたは置換されたもしくは置換されていない芳香族アルデヒドを単独にまたは混合物として使用できる。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒドおよび/またはアルカリ塩（ナトリウム塩）としてベンズアルデヒドスルホン酸が特に適している。

【0025】

特に有利に結合剤系はポリビニルアルコールおよびゼラチンからなる。この場合に24でゼラチン0.1質量%を有する水溶液が42 mN/m未満の表面張力を有するゼラチンが有利である。これらの成分とカルボキシル基を有するポリビニルアルコールおよび/またはエチレン - ビニルアルコールコポリマー、アセタール化エチレン - ビニルアルコールコポリマー、アセタール化ポリビニルアルコール、アセタール化シラノール基を有するアセタール化カチオン変性ポリビニルアルコールおよび/またはポリビニルブチラールの群の少なくとも1種の化合物の組合せが有利である。

【0026】

少なくとも1種が35 mPa・s未満の粘度を有し、他の1種および/または2種以上が35 mPa・sより大きい粘度を有する、少なくとも2種の異なるポリビニルアルコールの混合物により結合剤系のポリビニルアルコール含量を達成することが同様に有利である。本明細書において、ポリビニルアルコールの粘度はDIN 53015により20で4質量%の水溶液で測定した粘度を表すと理解すべきである。

【0027】

本発明による紙シートを製造するための含浸液は有利に架橋剤、特に有利にグリオキサールを結合剤および架橋剤の全量に対して2～15質量%の濃度で含有する。

【0028】

含浸液の濃度は有利に乾燥した物質2～15質量%、有利に5～7.5質量%である。

【0029】

乾燥物質として計算した含浸液の塗布量は有利に面当たり0.3～1.5 g/m²である。

【0030】

本発明による紙シートの製造方法は、前記の叩解の程度を有するパルプ、機械的木材パルプまたは再生古紙からの原紙の製造、特にアルケニル無水コハク酸（ASA）を使用する紙の内面サイジング、および水溶性結合剤80～100質量部および分散液中の水不溶性ポリマー20～0質量部の結合剤系を含有する含浸液でのサイジングした原紙の含浸からなる。

【0031】

含浸は製紙機の内部および製紙機の外部で行うことができる。この目的のために一般的な種類の装置、例えばサイズプレス、フィルムプレス等を使用できる。有利に原紙を含浸の前に95～99%の乾燥原料含量に乾燥する。含浸に続いて乾燥工程を行い、必要な最終湿分含量に乾燥する。

【0032】

本発明の含浸液の9個の有利な構成が表1に示される。この目的に適した水溶性結合剤は以下のように特徴付けられる。

【0033】

20 で4質量%を有する水溶液でのDIN53015により決定される粘度(mPas)および加水分解された酢酸ビニル基の%で表現された加水分解度によるポリビニルアルコール(PVA)。適当な製品は、例えば商標名MowiolおよびPovalとしてKuraray Specialties Europeから販売されている。

【0034】

前記の粘度および加水分解度によるカルボキシル基を有するポリビニルアルコール(PVA-C)。適当な製品はタイプKL-318およびKL-506としてKuraray Specialties Europeから販売されている。

10

【0035】

前記の粘度および加水分解度によるカチオン変性ポリビニルアルコール(PVA-K)。適当な製品はタイプCm-118、C-118およびC-506としてKuraray Specialties Europeから販売されている。

【0036】

前記の粘度および加水分解度によるシラノール基を有するポリビニルアルコール(PVA-R)。適当な製品は、例えばタイプR-1130としてKuraray Specialties Europeから販売されている。

【0037】

粘度および加水分解度によるエチレン-ビニルアルコールコポリマー(PEVA)。適当な製品は商標名Exceval、例えばタイプHR-3010としてKuraray Specialties Europeから販売されている。PEVAは酢酸ビニルおよびエチレンの共重合および引き続く酢酸ビニル単位のビニルアルコール単位への加水分解により製造できる。

20

【0038】

ポリビニルブチラール(PVB)として使用するために適したアセタール化ポリビニルアルコールは粘度、加水分解度およびアセタール化度により特徴付けられる。水溶性を維持するために、アセタール化の程度は最大30モル%である。

【0039】

本発明により使用できるアセタール化ポリビニルアルコール、例えばポリビニルブチラールは加水分解により製造されたポリ酢酸ビニルのアセタール化により得られる。ポリ酢酸ビニルとして、酢酸ビニルのホモポリマーおよびエチレン、プロピレンまたは他のオレフィンのようなオレフィンと酢酸ビニルのコポリマーを使用できる。加水分解後に得られるポリマーはオレフィン単位0~15モル%、ビニルアルコール単位50~99.9モル%、有利に75~99.9モル%、特に85~99.9モル%および酢酸ビニル単位0.1~50モル%、有利に0.1~25モル%、特に0.1~15モル%を含有する。前記アルデヒドでのアセタール化はアセタール化度1~30モル%、有利に1~20モル%まで実施する。前記シラノール基およびカルボキシル基を有するカチオン変性ポリビニルアルコールは同様の方法でアセタール化できる。

30

【0040】

24 で0.1質量%を有する水溶液で測定した表面張力(mN/m)によるゼラチン。適当な製品はタイプGELITA Image1 MA(39mN/m)およびGELITA Image1 BP(56mN/m、Stoess社の登録商標)である。

【0041】

カルボキシメチルセルロース(CMC)は市販された形で適している。

【0042】

アルギネートは、例えばキミカ社(日本)から得られるアルギン酸ナトリウムとして使用できる。

40

【0043】

50

表 1 に示される組成物は付加的に主に水のみを含有する含浸液の乾燥物質の質量による割合からなる。含浸液の乾燥物質含量は 2 ~ 15 質量%、有利に 5 ~ 7.5 質量%であってもよい。それぞれの成分の有利な値が適当な量範囲に加えて示される。

【 0 0 4 4 】

本発明の含浸液は、必要な場合は乾燥成分の個々の成分を冷水に膨潤した後に 90 ~ 95 で成分を水に溶解することにより製造できる。

【 0 0 4 5 】

【表 1】

表 1 : 本発明の有利な実施態様

実施例	1	2	3	4	5	6
PVA 6 mPa.s, 98% 好ましくは		1.4-40 30				
PVA 10 mPa.s, 98% 好ましくは				0-20 11	0-35 15	0-30 8
PVA 15 mPa.s, 79% 好ましくは	5-10 7		0-15 7		0-15 7	0-20 7
PVA 28 mPa.s, 99% 好ましくは	15-40 25		0-40 25	0-25 15	0-25 20	0-45 28
PVA 40 mPa.s, 88% 好ましくは	10-20 12		0-20 12	0-20 12	0-20 12	0-20 12
PVA 56 mPa.s, 88% 好ましくは	10-25 15		0-25 15		0-25 15	0-15 10
PVA 72 mPa.s, 98% 好ましくは		1.5-45 30		0-15 8		
PVA-C, 18 mPa.s, 84% 好ましくは	0-18 15		0-18 15			
PEVA, 16-20 mPa.s, 98% 好ましくは	1-5 3	1.0-30 15				
PEVA, 12-16 mPa.s, 99% 好ましくは				0-18 9	0-30 10	0-22 8
ゼラチン : 35-42 mN/m 好ましくは	10-25 17	5-40 30	0-40 17	0-35 25	0-25 16	0-50 23
ゼラチン 55 mN/m 好ましくは				0-25 10		
CMC 好ましくは		0.5-3 1				
アルギネート 好ましくは			0-8 3			
グリオキサール 好ましくは	0-12 6		0-15 6	0-12 10	0-12 5	0-12 4

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

【 表 2 】

表 1 : 続き

実施例	7	8	9
PVA 6 mPa.s, 98% 好ましくは	14-30 19		
PVA 10 mPa.s, 98% 好ましくは			
PVA 15 mPa.s, 79% 好ましくは	20-40 29		
PVA 28 mPa.s, 99% 好ましくは	8-20 13		
PVA 40 mPa.s, 88% 好ましくは	14-30 19		
PVA 56 mPa.s, 88% 好ましくは			
PVA 72 mPa.s, 98% 好ましくは			
PVA-C, 18 mPa.s, 84% 好ましくは			
PEVA, 16-20 mPa.s, 98% 好ましくは		15-40 26	0-50 12
PEVA, 12-16 mPa.s, 99% 好ましくは		40-80 66	
ゼラチン 35-42 mN/m 好ましくは			
ゼラチン 55 mN/m 好ましくは			
CMC 好ましくは			
アルギネート 好ましくは			
グリオキサール 好ましくは	0-15 5	0-15 8	0-15 8
ポリビニルブチラール 好ましくは			5-90 70

【 0 0 4 7 】

こうして製造した含浸液を、製紙機の内部でまたは外部で、片面または両面に、アルケニル無水コハク酸で内面サイジングされた、 $65 \sim 90^\circ \text{SR}$ 、有利に $78 \sim 82^\circ \text{SR}$ の叩解の程度を有するパルプの原紙に塗布する。塗布量の有利な範囲は含浸液中の乾燥物質として計算して、面当たり $0.3 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ である。

【0048】

紙ウェブの含浸は製紙機の内部でまたは外部で一般に知られた被覆法の1つを使用して実施し、引き続き乾燥シリンダー上でまたは無接触の方法で、例えば浮遊乾燥機中でウェブを乾燥する。

【0049】

本発明は広い範囲の原紙の坪量で行うことができる。 $28 \sim 350 \text{ g/m}^2$ を有する紙が有利である。

10

【0050】

意想外にも、本発明の方法により製造された紙ウェブが、ポリビニルアルコール、ゼラチン、CMC、エチレン-ビニルアルコールコポリマー、アルギネート、ガラクトマンナンまたは澱粉誘導体の個々の成分は油および脂肪に対する少ない浸透抵抗を示すにすぎないにもかかわらず、例1~3のように、一般に認められ、標準化された試験法により測定した、脂肪および油に対する高い浸透抵抗を有することが見出された。

【0051】

意想外にも、本発明の方法により製造された紙が、DINISO3781により測定した、 $5 \sim 20\%$ の湿潤強度を有し、その際湿潤強度改良剤を使用する必要がないことが見出された。

20

【0052】

実施例

以下の実施例は本発明の説明に使用され、例1および2は技術水準を記載し、例3は本発明の方法を記載する。例4~14は本発明による使用に適したポリマーに関し、例15~30はこれらのポリマーを含浸させた紙に関する。

【0053】

完成した紙で測定した該当する試験結果を表2に示す。実施例に記載される含浸媒体を、サイズプレスを使用して、未サイズ原紙(例1および2、技術水準)に塗布したが、これに対して例3の含浸液を、サイズプレスを使用して、アルケニル無水コハク酸でサイズ処理した原紙(本発明による)に塗布した。

30

【0054】

例1、2および3に記載されたすべての原紙は $78^\circ \text{SR} \sim 82^\circ \text{SR}$ の叩解の程度が備えられたパルプから製造する。含浸は約 600 m/分 の紙ウェブの速度で行う。紙ウェブの両面に塗布する。含浸後の乾燥を最初に赤外線乾燥機に接触せずに行い、引き続き乾燥シリンダーを使用して行う。

【0055】

例1、技術水準による

繊維原料から紙ウェブを製造する。前記のように、紙に目的とする湿潤強度を与えるために、 12% エピクロロヒドリン樹脂溶液を有するこの繊維原料懸濁液、紙に対して 2% を添加する。乾燥物質含量 $95 \sim 99\%$ を有する予め乾燥した紙ウェブをサイズプレス中で、錯体形成剤溶液2質量部、前記のように測定した粘度 $28 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ および加水分解度 99% を有するポリビニルアルコール10質量部、平均粘度を有するCMC6.5質量部、ガラクトマンナン6.5質量部、皮膜形成特性を有するジャガイモ澱粉エステル(Perfectamyl 150A、Avebe)6.5質量部、濃度 40% を有するグリオキサール溶液10質量部、フルオロカーボンの 33% 溶液(Cartafloor UHC Clariant社またはBaysizeFCP Bayer社)2.5質量部および水からなる含浸液で含浸する。含浸液は $\text{pH} 7.0 \sim 7.3$ 、 20°C で 4 mm のノズルでのフォードピーカーからの流出時間として測定した粘度 $27 \sim 30 \text{ 秒}$ および乾燥物質の濃度 $6.4 \sim 6.5\%$ を有する。原紙上の塗布質量は面当たり 0.9 g/m^2 、すなわち全体とし

40

50

て 1.8 g/m^2 である。含浸後に紙ウェブを再び乾燥し、最終的乾燥物質含量 93% になる。

【0056】

油および脂肪に対する浸透抵抗をこの紙で測定する（表1を比較）。

DIN 53116 による脂肪密度

工程 V：浸透せず、

工程 IV：浸透せず、

工程 III：浸透せず、

工程 II：2例が浸透

工程 I：30例が浸透、10例が 1 mm^2 より大きい浸透。

10

【0057】

DIN 53116 による試験法の場合に、赤色着色やし核油を、型を使用して、試験体に 50 cm^2 の表面に塗布する。工程 V は下に配置した紙の白いシートで計算される 10 分後の浸透の場合を示す。工程 IV は 10 分の試験時間の後に測定されるが、やし核油を 20 N/cm^2 の圧力で処理した。工程 III、II および I で同じ圧力を適用するが、この場合に試験時間は 60 分（工程 III）、24 時間（工程 II）および 36 時間（工程 I）である。

【0058】

Tappi T 454： $t > 1800$ 秒による脂肪密度。

【0059】

この Tappi T 454 試験法の場合に、試験体に所定の乾いた砂の所定の小さい堆積をのせ、赤色着色テレピン油のエキス 1.1 ml をこの小さい堆積に滴加する。引き続き秒での時間を測定し、最初の赤い浸透が試験体の下にある紙の白いシートに出現した後の結果として示す。

20

【0060】

Tappi T 454 により、 1800 秒の時間は脂肪および油に対する高い浸透抵抗に相当する。

【0061】

湿潤強度増加のためのエピクロロヒドリン樹脂の使用の結果として、前記紙は法律により許容される量でモノクロロプロパンジオールおよびジクロロプロパノールの重要な物質を含有する。更に前記紙は遺伝子型に損傷作用を有する疑いがある有機結合フッ素を含有する。

30

【0062】

例 2、技術水準による

例 1 に記載される繊維原料から紙ウェブを製造する。再び例 1 と同様に、紙に所望の湿潤強度を与えるために、 12% エピクロロヒドリン、紙に対して $0.5 \sim 2\%$ をこの繊維原料懸濁液に添加する。

【0063】

乾燥物質含量 $95 \sim 99\%$ を有する予め乾燥した紙ウェブを引き続きサイズプレス中で 28 MPa の前記粘度および加水分解度 99% を有するポリビニルアルコール 12 質量部、平均粘度を有する CMC 7 質量部、ガラクトマンナン 7 質量部、皮膜形成特性を有するジャガイモ澱粉エステル 70 質量部、 40% グリオキサール溶液 10 質量部および水からなる含浸液で含浸する。

40

【0064】

含浸液はフルオロカーボン化合物を含有しない。含浸液は $\text{pH } 6.2 \sim 6.8$ 、 4 mm のノズルでのフォードピーカーからの流出時間として測定した粘度 27 秒および乾燥物質の濃度 $6.1 \sim 6.3\%$ を有する。原紙の塗布量はページ当たり 0.6 g/m^2 、すなわち全体として 1.2 g/m^2 である。含浸後に紙ウェブを再び乾燥し、最終的乾燥物質含量 93% になる。

【0065】

50

以下の脂肪および油に対する浸透抵抗を例 2 により含浸した完成した紙で測定する（表 1 を比較）。

【 0 0 6 6 】

D I N 5 3 1 1 6 による脂肪密度

工程 V : 浸透せず

工程 I V : 6 5 例が浸透、 1 6 例が 1 mm^2 より大きい浸透

工程 I I I、I I、I : 大きい表面積に浸透

T a p p i T 4 5 4 : $t = 2 0$ 秒による脂肪密度。

【 0 0 6 7 】

湿潤強度増加のためのエピクロロヒドリン樹脂の使用の結果として、紙は法律により許容される量でモノクロロプロパンジオールおよびジクロロプロパノールを含有する。しかし脂肪および油に対する浸透抵抗は低いのみである。

10

【 0 0 6 8 】

例 3、本発明による

例 1 に記載される繊維原料から紙ウェブを製造する。繊維原料懸濁液にエピクロロヒドリン樹脂を添加しない。しかし繊維原料懸濁液に、紙に対して、アルケニル無水コハク酸 (B a y s i z e 1 8、B a y e r) 0.1 % およびカチオンジャガイモ澱粉 (H I - C A T 1 4 5、R o q u e t t e F r e r e s) 0.9 % を添加する。

【 0 0 6 9 】

引き続き乾燥物質含量 9 6 ~ 9 9 % を有する予め乾燥した紙ウェブをサイズプレス中で、 $1 5 \text{ m P a s}$ の前記粘度および加水分解度 7 9 % を有するポリビニルアルコール 7 質量部、粘度 $2 8 \text{ m P a s}$ および加水分解度 9 9 % を有するポリビニルアルコール 2 5 質量部、粘度 $4 0 \text{ m P a s}$ および加水分解度 8 8 % を有するポリビニルアルコール 1 2 質量部、粘度 $5 6 \text{ m P a s}$ および加水分解度 8 8 % を有するポリビニルアルコール 1 5 質量部、粘度 $1 8 \text{ m P a s}$ および加水分解度 8 4 % を有するカルボキシル基含有ポリビニルアルコール 1 5 質量部、前記のように測定した表面張力 $3 8 \text{ m N / m}$ を有するゼラチン 1 7 質量部、粘度 $1 8 \text{ m P a s}$ および加水分解度 9 8 % を有するエチレン - ビニルアルコールコポリマー (例 1 0 または 1 1) 3 質量部、成分の架橋のためのグリオキサールの 4 0 % 溶液 1 5 質量部および水からなる含浸液で含浸する。含浸液は $\text{p H } 6.4 \sim 6.9$ 、 4 mm のノズルでのフォードピーカーからの流出時間により測定した粘度 3 0 ~ 3 2 秒および濃度 7. 2 ~ 7. 4 % を有する。乾燥塗布質量は面当たり 1.2 g / m^2 であった。

20

30

【 0 0 7 0 】

含浸後に、紙ウェブを再び乾燥し、9 3 % の最終的乾燥物質含量になる。本発明の方法により製造した紙で以下の脂肪および油に対する浸透抵抗を測定する（表 2 を比較）。

D I N 5 3 1 1 6 による脂肪密度

工程 V : 浸透せず

工程 I V : 浸透せず

工程 I I I : 浸透せず

工程 I I : 3 例が浸透

工程 I : 2 8 例が浸透。

T a p p i T 4 5 4 : $t > 1 8 0 0$ 秒による脂肪密度

湿潤強度 : 5 %。

【 0 0 7 1 】

40

【表 3】

表 2 : 実施例の組成および試験結果

	例 1	例 2	例 3
	技術水準	技術水準	本発明
エピクロロヒドリン樹脂 12%	2	2	0
サイズ剤	なし	なし	ASA
坪量 g/m ²	40	40	40
含浸液の組成			
PVA 15 mPa.s, 79%			7
PVA 28 mPa.s, 99%	10	12	25
PVA 40 mPa.s, 88%			12
PVA 56 mPa.s, 88%			15
PVA-C, 18 mPa.s, 84%			15
PEVA, 16-20 mPa.s, 98%			3
ゼラチン 38 mN/m			17
CMC	6,5	7	
ジャガイモ澱粉エステル	65	70	
ガラクトマンナン	6,5	7	
グリオキサール	4	4	6
フルオロカーボン	8		
塗布質量 (g/m ² 面当たり)	0,9	0,6	1,2
試験結果			
脂肪密度 DIN 53116 による			
工程 V	0	0	0
工程 IV	0	65/16	0
工程 III	0	GD	0
工程 II	2	GD	3
工程 I	30/10	GD	28
脂肪密度 TAPPI T454 による	> 1800 s	20 s	> 1800 s
湿潤強度 DIN ISO 3781	22%	23%	5%

【 0 0 7 2 】

GDは大きな表面積の浸透を意味する。多くの浸透の場合に、1 mm² より大きい浸透の数を斜線の後に示す。

【 0 0 7 3 】

実施例 1 ~ 3 の組成および試験結果を表 2 に記載する。液体の組成は乾燥物質の質量%で示す。結果は、本発明による例 3 により、フルオロカーボン化合物を使用せずに、技術水準に相当する例 1 の場合と同じ高い浸透抵抗が達成できることを示す。

【 0 0 7 4 】

本発明の例 3 により製造した紙は脂肪および油に対する高い浸透抵抗を有し、エピクロ

10

20

30

40

50

ロヒドリン樹脂およびフルオロカーボン化合物を含む有機結合ハロゲンを含まず、重金属を含まず、再利用可能であり、水および溶剤ベースの印刷インキで印刷可能であり、製造方法の範囲内で、製紙機内部で形成される。

【0075】

アセタール化ポリビニルアルコールの製造例および本発明による紙を製造するためのその使用

例4

ポリビニルアルコール、Mowiol（登録商標）28-99 720gを水6480mlに溶解する。n-ブチルアルデヒド29.01gを導入後、20%塩酸を使用してpH値を約1に調節する。調節したpH値で溶液を更に2時間攪拌する。引き続き10%苛性ソーダ溶液を使用して溶液をpH6~8に調節し、更に1時間攪拌する。DIN53015によるヘブラー粘度は水中の4質量%の溶液の場合は23mPasであり、水中の8質量%溶液の場合は302mPasである。生成物は曇り点および沈殿点を有しない。DSC測定により測定されたガラス転移温度(Tg)は78である。

10

【0076】

例5

ポリビニルアルコール、Mowiol（登録商標）15-99 1080gを水6120mlに溶解する。n-ブチルアルデヒド60.8gを導入後、20%塩酸を使用してpH値を約2に調節する。調節したpH値で溶液を更に2時間攪拌する。引き続き10%苛性ソーダ溶液を使用して溶液をpH6~6.5に調節し、更に1時間攪拌する。DIN53015によるヘブラー粘度は水中の4質量%の溶液の場合は15mPasであり、水中の8質量%溶液の場合は138mPasである。溶液は室温ですでに不透明である。溶液を加熱した場合に、約76で沈殿する。DSC測定により測定されたガラス転移温度(Tg)は83である。

20

【0077】

例6

ポリビニルアルコール、Mowiol（登録商標）4-98 1440gを水5760mlに溶解する。n-ブチルアルデヒド172.02gを導入後、20%塩酸を使用してpH値を約1に調節する。調節したpH値で溶液を更に2時間攪拌する。引き続き10%苛性ソーダ溶液を使用して溶液をpH6~8に調節し、更に1時間攪拌する。DIN53015によるヘブラー粘度は水中の4質量%の溶液の場合は5mPasであり、水中の8質量%溶液の場合は21mPasである。溶液は室温ですでに不透明である。溶液を加熱した場合に、約30で沈殿する。DSC測定により測定されたガラス転移温度(Tg)は79である。

30

【0078】

例7

ポリビニルアルコール、Mowiol（登録商標）5-88 1440gを水5760mlに溶解する。n-ブチルアルデヒド92.52gを導入後、20%塩酸を使用してpH値を約1に調節する。調節したpH値で溶液を更に2時間攪拌する。引き続き10%苛性ソーダ溶液を使用して溶液をpH6~8に調節し、更に1時間攪拌する。DIN53015によるヘブラー粘度は水中の4質量%の溶液の場合は5mPasであり、水中の8質量%溶液の場合は23mPasである。溶液は室温ですでに不透明である。溶液を加熱した場合に、約30で沈殿する。DSC測定により測定されたガラス転移温度(Tg)は72である。

40

【0079】

例8

ポリビニルアルコール、Mowiol（登録商標）15-99 1080gを水6120mlに溶解する。n-ブチルアルデヒド60.8gを導入後、20%塩酸を使用してpH値を約1に調節する。調節したpH値で溶液を更に2時間攪拌する。引き続き10%苛性ソーダ溶液を使用して溶液をpH6~8に調節し、更に1時間攪拌する。DIN530

50

15によるヘプラー粘度は水中の4質量%の溶液の場合は14 mPa sであり、水中の8質量%溶液の場合は124 mPa sである。溶液は室温ですでに不透明である。溶液を加熱した場合に、約70 で沈殿する。DSC測定により測定されたガラス転移温度(Tg)は81 である。

【0080】

例9

ポリビニルアルコール、Mowiol (登録商標) 26-88 1080 gを水6120 mlに溶解する。n-ブチルアルデヒド69.4 gを導入後、20%塩酸を使用してpH値を約1に調節する。調節したpH値で溶液を更に2時間攪拌する。引き続き10%苛性ソーダ溶液を使用して溶液をpH6~8に調節し、更に1時間攪拌する。DIN53015によるヘプラー粘度は水中の4質量%の溶液の場合は23 mPa sであり、水中の8質量%溶液の場合は328 mPa sである。溶液は室温ですでに不透明である。溶液を加熱した場合に、約33 で沈殿する。DSC測定により測定されたガラス転移温度(Tg)は78 である。

【0081】

例10

ポリビニルアルコール、Exceval RS-2117 1062.5 gを水7437.5 mlに溶解する。n-ブチルアルデヒド41.57 gを導入後、20%塩酸を使用してpH値を約1に調節する。調節したpH値で溶液を更に2時間攪拌する。引き続き10%苛性ソーダ溶液を使用して溶液をpH6~8に調節し、更に1時間攪拌する。DIN53015によるヘプラー粘度は水中の4質量%の溶液の場合は19 mPa sであり、水中の8質量%溶液の場合は261 mPa sである。溶液は約41 で不透明になる。溶液を更に加熱した場合に、約48 で沈殿する。DSC測定により測定されたガラス転移温度(Tg)は77 である。

【0082】

例11

ポリビニルアルコール、Exceval HR-3010 900 gを水6300 mlに溶解する。n-ブチルアルデヒド43.34 gを導入後、20%塩酸を使用してpH値を約1に調節する。調節したpH値で溶液を更に2時間攪拌する。引き続き10%苛性ソーダ溶液を使用して溶液をpH6~8に調節し、更に1時間攪拌する。DIN53015によるヘプラー粘度は水中の4質量%の溶液の場合は12.6 mPa sであり、水中の8質量%溶液の場合は130.4 mPa sである。溶液は室温ですでに不透明である。溶液を加熱した場合に、約30 で沈殿する。DSC測定により測定されたガラス転移温度(Tg)は55 である。

【0083】

例12

ポリビニルアルコール、K-ポリマー KL-318 720 gを水6300 mlに溶解する。n-ブチルアルデヒド28.71 gを導入後、20%塩酸を使用してpH値を約1に調節する。調節したpH値で溶液を更に2時間攪拌する。引き続き10%苛性ソーダ溶液を使用して溶液をpH6~8に調節し、更に1時間攪拌する。DIN53015によるヘプラー粘度は水中の4質量%の溶液の場合は22 mPa sであり、水中の8質量%溶液の場合は282 mPa sである。溶液は73 で不透明になる。溶液を更に加熱した場合に、沈殿しない。DSC測定により測定されたガラス転移温度(Tg)は78 である。

【0084】

例13

ポリビニルアルコール、R-ポリマー R-1130 900 gを水6300 mlに溶解する。n-ブチルアルデヒド21.67 gを導入後、20%塩酸を使用してpH値を約1に調節する。調節したpH値で溶液を更に2時間攪拌する。引き続き10%苛性ソーダ溶液を使用して溶液をpH6~8に調節し、更に1時間攪拌する。DIN53015によ

10

20

30

40

50

るヘプラー粘度は水中の4質量%の溶液の場合は20 mPa sであり、水中の8質量%溶液の場合は261 mPa sである。溶液は24 で不透明になる。溶液を更に加熱した場合に、約53 で沈殿する。DSC測定により測定されたガラス転移温度(Tg)は80 である。

【0085】

例14

ポリビニルアルコール、C-ポリマー C-506 1080 gを水6120 mlに溶解する。n-ブチルアルデヒド37.71 gを導入後、20%塩酸を使用してpH値を約1に調節する。調節したpH値で溶液を更に2時間攪拌する。引き続き10%苛性ソーダ溶液を使用して溶液をpH6~8に調節し、更に1時間攪拌する。DIN53015によるヘプラー粘度は水中の4質量%の溶液の場合は4 mPa sであり、水中の8質量%溶液の場合は13 mPa sである。溶液は38 で不透明になる。溶液を更に加熱した場合に、約44 で沈殿する。DSC測定により測定されたガラス転移温度(Tg)は63 である。

10

【0086】

表3に紙を被覆するための例4~14によるポリマーを有する組成の例を示す。

【0087】

表4にこれらの紙の浸透抵抗を示す。

【0088】

【表 4】

実施例	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
PVA 56 mPa.s, 98% 好ましくは	0-95 22				0-95 22				0-95 22				0-95 22			
グリオキサル 好ましくは	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8
ポリビニル ブチラール 例 4~9による 好ましくは	5-90 70	5-90 70	5-90 70	5-90 70												
ポリビニル ブチラール 例 12による 好ましくは					5-90 70	5-90 70	5-90 70	5-90 70								
ポリビニル ブチラール 例 14による 好ましくは									5-90 70	5-90 70	5-90 70	5-90 70				
ポリビニル ブチラール 例 13による 好ましくは													5-90 70	5-90 70	5-90 70	5-90 70
PVA-C 好ましくは	0-95 22					0-95 22				0-95 22				0-95 22		
PVA-K 好ましくは			0-95 22				0-95 22				0-95 22				0-95 22	
PVA-R 好ましくは				0-95 22				0-95 22				0-95 22				0-95 22

表 3

【表 5】

表 4

実施例	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
塗布質量(g/m ² 面当たり)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
脂肪密度 DIN 53116 による																
工程 V	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
工程 IV	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
工程 III	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
工程 II	2	3	0	2	10/2	10	2	4	2	3	9	2	6	4/2	0	0
工程 I	20/5	10	14	20/10	26	16	12	15/10	10	14	20/10	28/8	20/10	30/16	10	8
脂肪密度 Tappi T 454 による [μ]	1680	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	1500	>1800	>1800
湿潤強度 ISO 3781 [%]	15	15	17	13	15	16	18	20	24	16	15	18	16	15	15	15

10

20

30

40

フロントページの続き

(73)特許権者 507052393

クラレイ ユーロップ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
Kuraray Europe GmbH
ドイツ連邦共和国 フランクフルト ブリュニングシュトラッセ 50
Brueningstrasse 50, D-65926 Frankfurt, Germany

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)復代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)復代理人 100143959

弁理士 住吉 秀一

(74)復代理人 100157451

弁理士 河辺 幸代

(74)復代理人 100167852

弁理士 宮城 康史

(74)復代理人 100114292

弁理士 来間 清志

(72)発明者 ベルト ウルマン

ドイツ連邦共和国 ボッカウ ヴィーゼンヴェーク 10

(72)発明者 トーマス クラウセン

ドイツ連邦共和国 リューネン アム クレーエンオルト 24

(72)発明者 ロベルト フース

ドイツ連邦共和国 リーダーバッハ プラタネンヴェーク 32

(72)発明者 リヒャルト ヴァイルバッハー

ドイツ連邦共和国 フレアスハイム ヘンデルシュトラッセ 12

審査官 河原 肇

(56)参考文献 特開平09-158089(JP,A)

特開平06-064342(JP,A)

特開昭61-266698(JP,A)

特開2004-068180(JP,A)

特開2004-003050(JP,A)

特開2000-290894(JP,A)

特開平10-074025(JP,A)

特開2001-254292(JP,A)

特開平07-102497(JP,A)

特開2001-003293(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB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