

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5570417号
(P5570417)

(45) 発行日 平成26年8月13日 (2014. 8. 13)

(24) 登録日 平成26年7月4日 (2014. 7. 4)

(51) Int. Cl.

F I

D2 1 H 19/44 (2006.01)

D2 1 H 19/44

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2010-510351 (P2010-510351)	(73) 特許権者	503417590
(86) (22) 出願日	平成20年5月30日 (2008. 5. 30)		オムノバ ソリューションズ インコーポレ
(65) 公表番号	特表2010-529308 (P2010-529308A)		ーティッド
(43) 公表日	平成22年8月26日 (2010. 8. 26)		アメリカ合衆国 4 4 3 3 3 オハイオ州
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/006844		フェアローン, ゲント ロード 1 7 5
(87) 国際公開番号	W02008/153837	(74) 代理人	100101281
(87) 国際公開日	平成20年12月18日 (2008. 12. 18)		弁理士 辻永 和徳
審査請求日	平成23年5月2日 (2011. 5. 2)	(72) 発明者	リーガン ユージーン
(31) 優先権主張番号	60/932, 386		アメリカ合衆国 2 9 7 0 6 サウスカロ
(32) 優先日	平成19年5月30日 (2007. 5. 30)		ライナ州 チェスター グレートフォール
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ズ ハイウェイ 5 8 6
(31) 優先権主張番号	60/961, 833	(72) 発明者	バーグン ジェイムス
(32) 優先日	平成19年7月24日 (2007. 7. 24)		アメリカ合衆国 4 4 2 3 6 オハイオ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		州 ハドソン パインブルークドライブ
			6 7 4 9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紙表面処理組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セルロース基体に以下の工程を含む方法によって調製される表面処理組成物を適用することを含む、表面処理されたセルロース基体を調製する方法：

- (a) (i) ボラートイオンを提供する物質、(i i) ジ - アルデヒド架橋剤および (i i i) ブロッキング薬を導入し、架橋剤組成物を形成すること；
(b) 澱粉および顔料を架橋剤溶液に導入し、組成物を形成し、組成物の pH を少なくとも 8 . 5 とすること。

【請求項 2】

該表面処理組成物が 2 5 0 0 c p s 未満の粘度を有することにより特徴付けられ、該表面処理組成物が 3 0 から 8 0 % の固形分を有することによって特徴づけられ、該澱粉が変性澱粉および天然澱粉からなる群から選択されるかまたは該澱粉が、ヒドロキシルエチル化澱粉、過酸化物により酸処理された澱粉、カチオン化された澱粉からなる群から選択され、ジアルデヒドはグリオキサールを含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記の適用工程が、セルロース基体の少なくとも 1 つの表面にコーティングを形成し、コーティングの湿潤厚さは 1 から 3 0 ミクロンである、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

ボラートイオンを提供する物質はボラートを含む、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項記載の方法。

10

20

【請求項 5】

表面処理組成物が炭酸カルシウム顔料を含むことによって特徴づけられ、および前記のホウ素源およびジアルデヒドを導入する工程が水性のボラート溶液および水性のグリオキサル溶液を導入することを含み、前記ブロッキング薬がジ - アルデヒドに化学的に結合する化合物を含み、および脱水の閾値を超えるとジ - アルデヒドが反応して澱粉を架橋することを許容するか、または

該ブロッキング薬がペンタエリトリール、グリセリン、ラノリン、多数の水酸基を有する単糖類またはオリゴ糖またはそれらの混合物を含み、または該ブロッキング薬はソルビトールを含み、または該ブロッキング薬はペンタエリトリールを含む、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 6】

(c) 澱粉および顔料を架橋剤溶液に導入した後に、追加のジ - アルデヒドを導入し、組成物を形成する工程をさらに含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

澱粉、ボラートイオンを提供する物質、ジ - アルデヒドおよびブロッキング薬の混合物を含み、pH が少なくとも 8 . 5 である表面処理組成物。

【請求項 8】

セルロース基体に表面処理組成物を適用することにより調製された処理されたセルロース基体であって、該表面処理組成物は澱粉、ボラートイオンを提供する物質、ジ - アルデヒドとブロッキング薬との混合物、および澱粉の混合物であり、少なくとも 8 . 5 の pH を有する、セルロース基体。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この出願は、2007年7月24日に出願された米国仮出願番号60/961,833、および2007年5月30日に出願された米国仮出願番号60/932,386の利益を要求する。これらは参照され本明細書に組込まれる。

本発明の技術分野

【0002】

本発明の1つ以上の実施態様はセルロース基体用の表面処理組成物に関する。

30

本発明の背景

【0003】

紙コーティング組成物は、一般に可溶性澱粉、変性可溶性澱粉、スチレン - ブタジエンコポリマーエマルション、スチレン - アクリルコポリマーエマルションおよび/または可溶性の変性蛋白質のような、顔料を紙に接着するためのバインダーとともに、水性媒体中の、二酸化チタンを含むかまたは含まない、クレーおよび炭酸カルシウムのような顔料の流体懸濁物である。他の機能的な添加剤または加工用添加剤は増粘、潤滑性、疎水性、発泡の制御、および/または抗微生物性などの特性を付与するために少量加えることができる。紙サイジングのためには、主成分は澱粉溶液であり、無機顔料は含んでも含まなくても良く、しばしば、特に印刷の間に紙に強度を与え、撥水性を付与するためにエマルションバインダーを含む。

40

【0004】

バインダー、特に澱粉溶液の親水性は、バインダーを架橋して疎水性にする不溶化剤の存在を必要とする。コーティングされサイジングされた紙における疎水性は高速オフセット印刷プレスで処理することを可能にするために重要であり、コーティングされた紙の表面の印刷特性を改良する。一般的な架橋剤は、グリオキサル樹脂および、たとえばメラミン - ホルムアルデヒド樹脂、尿素 - メラミン - ホルムアルデヒドおよび部分的にまたは完全にメチル化されたそれらの誘導体のような、ホルムアルデヒドドナー物質である。

【0005】

もっとも一般的な商業的な印刷プロセスである、水性の湿し水溶液が使用されるオフセ

50

ット輪転印刷において、特に重要である耐水性を、ブロック化グリオキサル不溶化剤は提供する。澱粉のような天然のバインダーがコーティング配合物内で不溶化されない場合、ピリングおよび貧弱なドット解像性が印刷機上で生じる。印刷速度の増加、およびインキの化学種および湿し水溶液の必然的な変化は、コーティングされた紙および厚紙の表面の性質の再評価を引き起こした。過去のコーティングは、高度の湿潤摩擦抵抗を達成することを目指した。しかし、これはもはや真実ではない。高速印刷工程は、高品質印刷を得るために水性流体および油性流体の迅速な受容を要求する。

【 0 0 0 6 】

不溶化剤は、澱粉の水酸基 (OH) あるいは蛋白質のアミノ基と反応すると考えられる。アミノ基または水酸基はアルデヒドドナーのような有機化合物と反応する。アルデヒドと、澱粉のようなポリマーの水酸基の間のこの基本的な反応は、不溶化の原因である。

10

【 0 0 0 7 】

アルデヒド基は多くのドナーによって供給されることができる。化学種の選択は操作条件、製造および経済的要因に依存する。コーティングが不溶化される速度および必要とされる程度は、最終用途に依存して広範囲で変化する。最も一般的な紙コーティングおよびサイジング不溶化剤は反応されたグリオキサルタイプの化合物である。一旦コーティング構造内で反応されたら、不溶化剤はヘミアセタール基を形成し、これがバインダーを架橋し、また耐水性を増加させる。ポリオール - カルボニル付加物の反応は、制御された粘度の非常に反応的な分子を配合者に提供する。

20

【 0 0 0 8 】

グリオキサルは速く硬化する非常に反応的なモノマーであり、特に澱粉に対して優れた不溶化特性を示す。しかしながら、グリオキサルとバインダーの間の高速反応は、コーティング組成物の粘性を増加させ、それによりコーティングの処理を困難にしている。頻繁に、グリオキサルで不溶化されたコーティングは、完全に、特に高固形分配合物中でゲル化する。それらが速やかに使用されない場合、ゲル化は中程度ないし低固形分配合物中で生じる場合がある。したがって、粘度が長時間安定したままであることが必要とされるか、または高固形分紙コーティングが高速コーティング技術によって適用される場合には、純粋なグリオキサルシステムは不適当な場合がある。

【 0 0 0 9 】

ブロック化されたか、または反応されたグリオキサル樹脂は、グリオキサルに伴う欠点のうちのいくつかを克服するために使用された。例えば、米国特許 4, 537, 634 はブロッカーとしての尿素、環状アミド縮合物またはポリオールカルボニル付加物を開示する。

30

【 0 0 1 0 】

米国特許 4, 695, 606 は、大きな程度にまでは反応させずに、ブロック化されたグリオキサルを、澱粉のようなバインダーと混合するとの使用を開示する。しかしながら、これらのブロック化されたグリオキサルの反応性は制御され、乾燥時にバインダーと架橋するようにできる。

【 0 0 1 1 】

グリオキサルに基づいた不溶化剤はわずかにアルカリ性のコーティング (7 - 8 の pH) 中で不溶化するとの利点を提供するが、コーティング pH が pH 9 以上に増加するとともに、急速に性能は低下する。高い pH (> 9.0) は有害にグリオキサルに影響すると考えられている。pH を低下させると、不溶化用のためにグリオキサルのブロックをはずして解離させる反応を生じない。グリコレートイオンを形成する遊離のヒドロキシドとグリオキサルの反応は、カニッツアロ (Cannizzaro) 反応として知られており、貧弱なコーティングの不溶性に帰着する。サイズプレスまたはコーティング配合物の pH がおよそ 8.5 を超えた場合、グリコレートイオンは急速に生産され、グリオキサルに基づいた不溶化剤の効率は本質的に低減される。

40

発明の要約

【 0 0 1 2 】

50

本発明の１つ以上の実施態様は、表面処理されたセルロース基体を調製する方法を提供し、この方法はセルロースの基体へ表面処理組成物を適用することを含み、該組成物はホウ素源、ジ - アルデヒド架橋剤およびブロッキング薬を導入して架橋剤組成物を提供する工程；澱粉および任意の顔料および／または任意のポリマー粒子に、該架橋溶液を導入し組成物を形成することにより調製される。

【 0 0 1 3 】

本発明の１つ以上の実施態様はさらに、セルロース基体用の表面処理のための表面処理組成物で使用するための架橋剤組成物を提供し、該組成物はホウ素源、ジ - アルデヒド架橋剤およびブロッキング薬を導入することにより調製される。

【 0 0 1 4 】

本発明の１つ以上の実施態様はさらに、澱粉、ホウ素源、ジアルデヒドおよびブロッキング薬の混合物、複合物または反応生成物を含む表面処理組成物を提供する。

【 0 0 1 5 】

本発明の１つ以上の実施態様はさらに、澱粉、ホウ素源、ジアルデヒドおよびブロッキング薬の混合物、複合物または反応生成物である表面処理組成物を、セルロースの基体に適用することにより調製された、処理されたセルロース基体を提供する。

例示される実施態様の詳細な説明

【 0 0 1 6 】

澱粉とある種の架橋剤組成物を導入することにより調製された、紙表面サイジング剤および着色されたコーティングをはじめとする表面処理組成物が、技術的に有利な加工性を有するサイジングおよびコーティング組成物を提供し、技術的に有利である最終製品を提供することが予想外にも見いだされた。架橋剤組成物は、(i) ホウ素源、(i i) アルデヒド架橋剤および(i i i) ブロッキング薬の導入により調製することができる。サイジング剤および着色されたコーティング組成物はさらに顔料、ポリマー粒子状物質および／または紙および厚紙の表面処理組成物に從來含まれている他の添加剤を含むことができる。表面処理組成物の使用および表面処理組成物の一般的な態様および使用は、米国特許 4 , 5 3 7 , 6 3 4 , 5 , 0 3 2 , 6 8 3 および 4 , 6 9 5 , 6 0 6 に示される。これらは参照され本明細書に組込まれる。

【 0 0 1 7 】

１つ以上の実施態様では、ホウ素源として、溶液中にボラートイオンを供給する材料を含む。例えば、アルカリ金属およびアルカリ土類金属ボラートおよびホウ酸が使用されることができる。具体的実施例としては硼酸ナトリウム十水化物、ジナトリウム四硼酸塩十水化物、ジナトリウム四硼酸塩五水化物およびジナトリウム四硼酸塩七水化物があげられる。

【 0 0 1 8 】

１つ以上の実施態様では、アルデヒド架橋剤としては、約 2 から 4 の炭素原子を有するジアルデヒド、約 3 から 4 の炭素原子を有するケトアルデヒド、約 2 から 4 の炭素原子を有するヒドロキシアルデヒド、オルト置換された芳香族ジアルデヒドおよびオルト置換された芳香族ヒドロキシアルデヒドがあげられる。実施例としてはグリオキサール、プロパンジアルデヒド、2 - ケトプロパノール、1 , 4 - ブタンジアル(b u t a n e d i a l)、2 - ケトブタナール、2 , 3 - ジケトジブタナール、フタアルデヒド(p h t h a l d e h y d e)、サリクアルデヒド(s a l i c a l d e h y d e) およびその混合物があげられる。

【 0 0 1 9 】

１つ以上の実施態様では、ブロッキング薬としては、ボラートイオンに化学的に結合された化合物があげられる。これらあるいは他の実施態様では、ブロッキング薬としては、アルデヒド架橋剤に化学的に結合し、脱水の閾値以上において、アルデヒド架橋剤が反応し澱粉を架橋することを許容する化合物があげられる。適切なブロッキング薬としては、例えばペンタエリトリール、グリセリン、ラノリン、多数の水酸基を有する単糖類およびオリゴ糖、およびそれらの混合物のような多価アルコールがあげられる。特定の実施態

10

20

30

40

50

様では、ブロッキング薬は還元糖であるソルビトールである。

なお、「脱水」とはコーティング層から水分が除去されることをいう。

【0020】

1つ以上の実施態様では、有用な澱粉としてアミロースおよびアミロペクチンを含む澱粉が含まれる。澱粉は、任意の公知の源から得ることができ、たとえばジャガイモ、トウモロコシ、ワクシコーン、レッドミロ、ホワイトミロ、小麦およびタピオカから得られることができ、デキストリン、マルトデキストリン、シクロデキストリン、およびそれらの酸化物、ヒドロキシアルキル化物、酸変性物、カチオン化物質、酵素変換物、あるいはそれらの様々な組み合わせであることができる。1つ以上の実施態様では、澱粉のセットバックまたは劣化の傾向を低減するために化学的に改質された、シン - ボイリング (t h i n - b o i l i n g) 澱粉が使用できる。先行技術は、低減されたセットバックを示す種々様々の澱粉誘導体を作る方法について記述する。セットバックを低減するための低コストおよび有効性のために、シン - ボイリング澱粉誘導体、たとえば酸化物、ヒドロキシエチル澱粉、澱粉リン酸塩、ヒドロキシエチル澱粉リン酸塩、澱粉アセテート、澱粉プロピオンアミドおよび澱粉マレイン酸エステルを使用することが望ましい。これらの誘導体は、単独であるいはシン - ボイリング澱粉、マルトデキストリンまたはデキストリンと組み合わせて使用し、より低コストにするかあるいは希望の粘性特性を得ることができる。マルトデキストリンおよびデキストリンはその製造中に予備的にゲル化することができるので、マルトデキストリンまたはデキストリンは本発明において単独で澱粉成分として使用することができる。ある実施態様では、ヒドロキシエチル化澱粉と酸 - および / または酵素変換された澱粉もしくはデキストリンの混合物が利用できる。例えば、デキストリンおよび / またはマルトデキストリンは、酸変性されたあるいは酸化されたヒドロキシエチル化澱粉、たとえばヒドロキシエチル化されたジャガイモ澱粉とともに使用できる。カチオン化ジャガイモ澱粉、酸化したコーンスターチ、酸変性されたコーンスターチおよび酵素変性されたコーンスターチも使用されることができる。アミラーゼを含んでいないワクシスターチも使用することができる。

【0021】

1つ以上の実施態様では、天然の澱粉が使用されてもよい。他の実施態様では、変性澱粉が使用されてもよい。変性澱粉としては、エトキシ化、またはヒドロキシ化澱粉、過酸化物あるいは酸で処理された澱粉、あるいはカチオン化された澱粉があげられる。

【0022】

1つ以上の実施態様では、顔料はクレー、二酸化チタン、セッコウ、タルクおよび / または炭酸カルシウム、および同種のもの、およびそれらの混合物であることができる。ある実施態様では、顔料は完全にあるいは本質的に、炭酸カルシウムで構成される。クレーはカオリンまたはイングリッシュクレーを包含する。炭酸カルシウムは粉碎および沈降炭酸カルシウムを包含する。これらまたは他の実施態様では、ポリスチレン顔料のようなプラスチック顔料も使用できる。

【0023】

1つ以上の実施態様では、ポリマーの粒子状物質 (すなわちラテックスをはじめとする、水性媒体中に懸濁されたポリマー) は弾性粒子、たとえばスチレンおよびブタジエンモノマーおよび任意のコモノマー、たとえばアクリルモノマー、メタアクリルモノマー、アセテートモノマー、および酸モノマーから合成されるものを含むことができる。他のポリマーの粒子状物質としてはポリ酢酸ビニル粒子状物質を含むことができる。これらのポリマーの粒子状物質は、公知にはポリマーラテックスの形態である。

【0024】

上に議論された成分に加えて、本発明の組成物は、公知の量でたとえば分散剤 (例えばナトリウム ヘキサメタホスフェート、ポリアクリル酸ナトリウム)、潤滑剤 (例えばステアリン酸カルシウム)、消泡剤 (例えば油ベースのエマルジョンまたはエチルアルコール)、保存料、着色顔料、粘度調整剤 (例えばカルボキシメチルセルロース、アクリレート増粘剤、ポリビニルアルコール) などを含めることにより調製されることができる。

【 0 0 2 5 】

1つ以上の実施態様では、架橋剤組成物は、(i) ホウ素源、(i i) アルデヒド架橋剤および(i i i) ブロッキング薬の導入により調製されることができる。

特定の実施態様では、ホウ素源（例えばホウ酸塩）は、アルデヒド架橋剤（例えばグリオキサール）の水性溶液に加えられる。次に、中和剤（例えば水酸化ナトリウム）が4以上の溶液のpHを維持するように溶液に加えられる。それは、溶液の中へのホウ素源（例えばホウ酸塩）の溶解を促進する。その後、ブロッキング薬（例えばソルビトール）は架橋剤組成物を形成するために加えることができる。他の実施態様では、成分の追加順序は変更することができる。さらなる他の実施態様では、様々な成分の追加は分割することができる。例えば、アルデヒド架橋剤の一部はボラートと一緒に加え、ブロッキング薬が導入された後、アルデヒド架橋剤の残りを加えることができる。

10

【 0 0 2 6 】

1つ以上の実施態様では、架橋剤組成物のpHは公知の技術により少なくとも4のpHにされ、他の実施態様では少なくとも4.5のpHにされ、他の実施態様では少なくとも5.0のpHにされ、他の実施態様では少なくとも5.5のpHにされ、他の実施態様では少なくとも6.0のpHにされ、他の実施態様では少なくとも6.5のpHにされる。これらまたは他の実施態様では、架橋剤組成物のpHは10未満のpHにされ、他の実施態様では架橋剤組成物のpHは9.5未満のpHにされ、他の実施態様では架橋剤組成物のpHは9.0未満のpHにされ、他の実施態様では架橋剤組成物のpHは8.5未満のpHにされ、他の実施態様では架橋剤組成物のpHは8.0未満のpHにされ、他の実施態様では架橋剤組成物のpHは7.5未満のpHにされる。

20

【 0 0 2 7 】

1つ以上の実施態様では、架橋剤組成物は水性組成物である。1つ以上の実施態様では、ホウ素源、アルデヒド架橋剤およびブロッキング薬は、水性組成物に溶解される。特定の実施態様では、ホウ素源、アルデヒド架橋剤およびブロッキング薬は、溶液内に固体が（白色光、肉眼によって）目視できない程度まで溶解される。

【 0 0 2 8 】

1つ以上の実施態様では、架橋剤組成物の固形分は、例えば水の追加によって、または水の除去によって、組成物全体の合計重量に基づいて少なくとも5重量%にされ、他の実施態様では少なくとも10重量%にされ、他の実施態様では少なくとも20重量%にされ、他の実施態様では少なくとも30重量%にされ、他の実施態様では少なくとも35重量%にされる。これらまたは他の実施態様では、架橋剤組成物の固形分は、組成物全体の合計重量に基づいて85重量%未満にされ、他の実施態様では75重量%未満にされ、他の実施態様では65重量%未満にされ、他の実施態様では55重量%未満にされ、他の実施態様では50重量%未満にされる。

30

【 0 0 2 9 】

1つ以上の実施態様では、架橋剤組成物は組成物の合計固形分に基づいて少なくとも2%、他の実施態様では少なくとも4%、他の実施態様では少なくとも6%、他の実施態様では少なくとも7%のホウ素源、たとえば三酸化ホウ素を含む。これらまたは他の実施態様では、架橋剤組成物は組成物の合計固形分に基づいて14%未満、他の実施態様では12%未満、他の実施態様では10%未満、他の実施態様では9%未満のホウ素源、たとえば三酸化ホウ素を含む。

40

【 0 0 3 0 】

1つ以上の実施態様では、架橋剤組成物は組成物の合計固形分に基づいて少なくとも40%、他の実施態様では少なくとも50%、他の実施態様では少なくとも55%、他の実施態様では少なくとも60%のジアルデヒド、たとえばグリオキサールを含む。これらまたは他の実施態様では、架橋剤組成物は組成物の合計固形分に基づいて85%未満、他の実施態様では80%未満、他の実施態様では75%未満、他の実施態様では70%未満のジアルデヒド、たとえばグリオキサールを含む。

【 0 0 3 1 】

50

1つ以上の実施態様では、架橋剤組成物は組成物の合計固形分に基づいて少なくとも10%、他の実施態様では少なくとも14%、他の実施態様では少なくとも16%、他の実施態様では少なくとも18%のブロッキング薬、たとえばソルビトールを含む。これらまたは他の実施態様では、架橋剤組成物は組成物の合計固形分に基づいて35%未満、他の実施態様では30%未満、他の実施態様では26%未満、他の実施態様では23%未満のブロッキング薬、たとえばソルビトールを含む。

【0032】

1つ以上の実施態様では、有益には、ブロッキング薬のモル等量未満が、有効に組成物をブロックする（つまり、溶液の中で有用な粘度を維持するためにジアルデヒド（例えばグリオキサール）上の反応部位をブロックする）ために必要である。この利点は、ホウ素源（例えばボラート）の存在に由来すると信じられている。1つ以上の実施態様では、組成物中で使用されるブロッキング薬のモル数はジアルデヒド（例えばグリオキサール）の1モル当たり、1.0モル等量未満であり、他の実施態様では0.9未満であり、他の実施態様では0.8未満であり、他の実施態様では0.7未満であり、他の実施態様では0.6未満である。例えば、ある実施態様では、グリオキサールの1モル当たりブロッキング薬0.5モルが、技術的に有用な組成物を調製するために使用されることができる。

【0033】

本発明の表面処理組成物は、本明細書に記載された架橋剤組成物と水性澱粉組成物の導入により調製されることができる。有利には、本発明の実施の際、表面処理組成物を形成する際にジアルデヒド（例えばグリオキサール）の後追加が許容されることが予想外にも発見された。言い換えれば、架橋剤組成物および澱粉は組み合わせることができ、次に追加のグリオキサールを組成物に加えることができる。

【0034】

1つ以上の実施態様では、澱粉に導入された架橋剤組成物の量は、架橋剤溶液の固形分への澱粉の固形分（すなわち乾燥重量と乾燥重量）に関して定量化することができる。1つ以上の実施態様では少なくとも1重量部、他の実施態様では少なくとも2重量部、他の実施態様では少なくとも3重量部、また他の実施態様では少なくとも4重量部の架橋剤組成物（固体）が、100重量部の澱粉に（すなわち100重量部の固体当たりの固体重量部で）導入される。これらまたは他の実施態様では12重量部未満、他の実施態様では10重量部未満、他の実施態様では7重量部未満、他の実施態様では5重量部未満の架橋剤組成物（固体）が、100重量部の澱粉に（すなわち100重量部の固体当たりの固体重量部で）導入される。

【0035】

1つ以上の実施態様では、表面処理組成物はサイジング組成物を含む。1つ以上の実施態様では、サイジング組成物は組成物の合計重量に基づいて少なくとも3重量%、他の実施態様では少なくとも5重量%、他の実施態様では少なくとも8重量%、他の実施態様では少なくとも10重量%の固形分で含まれる。これらまたは他の実施態様では、サイジング組成物は組成物の合計重量に基づいて30重量%未満、他の実施態様では20重量%未満、他の実施態様では15重量%未満、他の実施態様では12重量%未満の固形分で含まれる。

【0036】

1つ以上の実施態様では、サイジング組成物はサイジング組成物の固形分に基づいて少なくとも70重量%、他の実施態様では少なくとも75重量%、他の実施態様では少なくとも80重量%、他の実施態様では少なくとも85重量%、他の実施態様では少なくとも90重量%、他の実施態様では少なくとも95重量%の澱粉を含む。これらまたは他の実施態様では、サイジング組成物はサイジング組成物の合計重量に基づいて100重量%未満、他の実施態様では99重量%未満、他の実施態様では97重量%未満、他の実施態様では95重量%未満の澱粉を含む。

【0037】

1つ以上の実施態様では、サイジング組成物はサイジング組成物の固形分に基づいて少

10

20

30

40

50

なくとも1重量%、少なくとも2重量%、他の実施態様では少なくとも3重量%、他の実施態様では少なくとも4重量%、他の実施態様では少なくとも5重量%、他の実施態様では少なくとも7重量%の顔料を含む。これらまたは他の実施態様では、サイジング組成物は組成物の合計重量に基づいて25重量%未満、他の実施態様では20重量%未満、他の実施態様では15重量%未満、他の実施態様では12重量%未満の顔料を含む。1つ以上の実施態様では、サイジング組成物内に使用される顔料は、顔料の合計重量に基づいて少なくとも60重量%、他の実施態様では少なくとも70重量%、他の実施態様では少なくとも80重量%、他の実施態様では少なくとも90重量%の炭酸カルシウムを含む。これらまたは他の実施態様では、サイジング組成物内の顔料は、本質的に炭酸カルシウムで構成される。

10

【0038】

1つ以上の実施態様では、表面処理組成物は高度に着色されたコーティング組成物を含む。1つ以上の実施態様では、高度に着色されたコーティング組成物は、組成物の合計重量に基づいて少なくとも35重量%、他の実施態様では少なくとも40重量%、他の実施態様では少なくとも45重量%、他の実施態様では少なくとも50重量%の固形分を含む。これらまたは他の実施態様では、着色されたコーティング組成物は、組成物の合計重量に基づいて80重量%未満、他の実施態様では75重量%未満、他の実施態様では70重量%未満、他の実施態様では65重量%未満の固形分を含む。

【0039】

1つ以上の実施態様では、高度に着色されたコーティング組成物は組成物の固形分に基づいて少なくとも10重量%、他の実施態様では少なくとも75重量%、他の実施態様では少なくとも80重量%、他の実施態様では少なくとも85重量%、他の実施態様では少なくとも90重量%、他の実施態様では少なくとも95重量%の顔料を含む。これらまたは他の実施態様では、着色されたコーティングする組成物は組成物の合計重量に基づいて100重量%未満、他の実施態様では99重量%未満、他の実施態様では97重量%未満、他の実施態様では95重量%未満の顔料を含む。1つ以上の実施態様では、高度に着色されたコーティング内に使用された顔料は顔料の合計重量に基づいて少なくとも60重量%、他の実施態様では少なくとも70重量%、他の実施態様では少なくとも80重量%、他の実施態様では少なくとも90重量%の炭酸カルシウムを含む。これらまたは他の実施態様では、高度に着色されたコーティング内の顔料は、本質的に炭酸カルシウムで構成される。

20

30

【0040】

1つ以上の実施態様では、高度に着色されたコーティング組成物は組成物の固形分に基づいて少なくとも1重量%、他の実施態様では少なくとも2重量%、他の実施態様では少なくとも3重量%、他の実施態様では少なくとも4重量%、他の実施態様では少なくとも5重量%、他の実施態様では少なくとも7重量%の澱粉を含む。これらまたは他の実施態様では、着色されたコーティングする組成物は組成物の合計重量に基づいて25重量%未満、他の実施態様では20重量%未満、他の実施態様では20重量%未満、他の実施態様では15重量%未満、他の実施態様では12重量%未満の澱粉を含む。

【0041】

40

1つ以上の実施態様では、高度に着色されたコーティング組成物は組成物の固形分に基づいて少なくとも2重量%、他の実施態様では少なくとも5重量%、他の実施態様では少なくとも8重量%、他の実施態様では少なくとも10重量%、他の実施態様では少なくとも12重量%のポリマーを含む。これらまたは他の実施態様では、着色されたコーティングする組成物は組成物の合計重量に基づいて25重量%未満、他の実施態様では20重量%未満、他の実施態様では15重量%未満、他の実施態様では12重量%未満のポリマーを含む。

【0042】

1つ以上の実施態様では、紙コーティング組成物内のバインダー（つまり澱粉およびポリマー）の量は顔料の量に基づき、その比率は所望の結合の程度および使用された具体的

50

なバインダーの接着特性に応じて変化する。1つ以上の実施態様では、バインダーの量は顔料の重量に基づいて約5から25%、他の実施態様では約12から18%である。添加剤の量は、バインダーの量および特性、および所望の不溶化の程度に応じて変化する。1つ以上の実施態様では、添加剤はバインダーの重量（固形物または乾燥重量基準）に基づいて約1から10%であり、他の実施態様では約3から7%である。1つ以上の実施態様では、紙コーティング組成物の全固形分含量は、適用の方法および製品の要求に依存して、一般に、約40から70%の範囲内である。

【0043】

1つ以上の実施態様では、特に本発明の組成物がサイジング組成物として有用な場合、表面処理組成物は500cps未満の粘度によって特徴付けられ、他の実施態様では400cps未満、他の実施態様では300cps未満の粘度によって特徴付けられる。

10

【0044】

1つ以上の実施態様では、特に本発明の組成物が着色されたコーティング組成物として有用な場合には、表面処理組成物は、2500cps未満の粘度によって特徴付けられ、他の実施態様では2000cps未満、他の実施態様では1500cps未満の粘度によって特徴付けられる。

【0045】

1つ以上の実施態様では、表面処理組成物は少なくとも5のpHによって特徴付けられ、他の実施態様では少なくとも6.0、他の実施態様では少なくとも6.5、他の実施態様では少なくとも7.0のpHによって特徴付けられる。これらまたは他の実施態様では、表面処理組成物は8.5未満のpHによって、他の実施態様では8.0未満、他の実施態様では7.5未満のpHによって特徴付けられる。他の実施態様では、特に炭酸カルシウムのような顔料が使用され、組成物にある程度のアルカリ性を提供する場合、表面処理組成物は少なくとも7.5のpHによって特徴付けられ、他の実施態様では少なくとも7.8、他の実施態様では少なくとも8.5、他の実施態様では少なくとも8.7、他の実施態様では少なくとも9.0、他の実施態様では少なくとも9.2のpHによって特徴付けられる。組成物にアルカリ性を提供する顔料が使用される実施態様では、表面処理組成物のpHは10未満、他の実施態様では9.7未満、他の実施態様では9.5未満である。

20

【0046】

1つ以上の実施態様では、本発明の表面処理組成物はセルロースの基体を処理するために使用されることができる。これらのセルロースの基体としては紙および板紙が包含される。例としては、上質紙、たとえば約50から約100gsmの坪量を有するもの、坪量約30から約100gsmのオフセット輪転印刷用紙、坪量約24から約60gsmの軽量紙、坪量約90から約180gsmの板紙があげられる。

30

【0047】

これらのセルロース性基体は、紙および板紙の処理のための従来技術を使用することにより処理されることができる。

【0048】

特にアダムス湿潤耐摩耗試験（Adams Wet Rub Test）によって示されるように、本発明の表面処理組成物の使用が、優れた表面特性を有するセルロース基体（例えばサイジングされまたはコーティングされた紙）を与えることが予想外にも見出され、さらに本発明の表面処理組成物は技術的に有用な粘度を有しており、それは紙コーティングプロセスにとって特に重要である。他の利点としては、基体の増加した難燃性があげられる。

40

【0049】

本発明の実施を例証するために、次の実施例が調製され試験された。しかしながら、この実施例は本発明の範囲を制限するものとして見られるべきでない。

特許請求の範囲が本発明を定義する。

実施例

50

【 0 0 5 0 】

様々な架橋剤組成物が調製され、紙コーティング配合物に加えられた。紙コーティング配合物は加工性について分析された。また、紙はコーティングされ、性能特性に関してテストされた。

【 0 0 5 1 】

架橋剤組成物は水性相中で、表 I に示された成分を組み合わせることにより調製された。成分はモル重量 % で記載される。試料 2 の場合には、グリオキサールとソルビトールが、ホウ酸ナトリウムが存在下で反応させられた；試料 3 の場合には、グリオキサールの一部が反応の後に加えられた；また、試料 4 の場合は試料 3 と同じだが、ポラートがなかった。試料 1 を製造するために使用されるポリオールはビシナルポリオール（コーンシロップ）であり、多くの他のポリオールが含まれていると考えられる。

10

【 0 0 5 2 】

【表 1】

試料	1	2	3	4	5
グルオキサール	53.2%	50.4%	36.8%	36.8%	—
ソルビトール	なし	12%	8.8%	8.8%	—
コーンシロップ	36.5%	なし	なし	なし	—
ホウ酸ナトリウム	なし	18.5%	16.7%	なし	100%
後添加グリオキサール	なし	なし	29.9%	なし	なし

20

【 0 0 5 3 】

架橋剤組成物の調製に引き続き、高度に着色された紙コーティング配合物が、水性相中で、表 I I 中で示された成分を使用して調製された。これは軽量紙のための典型的なコーティングである。表 I I の中に示された量は、乾燥合計重量に基づく。それぞれの紙コーティング配合物は約 5 9 % の固形分に調節された。また、配合物はそれぞれ 2 つの試料へ分割された。第一のサンプルの組は 7 . 8 の pH に調節された。また、第二のサンプルの組は水酸化ナトリウムを加えて 9 . 0 の pH に調節された。ただ一つの例外はホウ酸ナトリウムを備えた配合物であり、試料 2 および試料 3 と等価なモル含量を達成するために、ホウ酸ナトリウムが 0 . 0 4 % 、 0 . 0 7 % および 0 . 1 1 % で加えられた。

30

【 0 0 5 4 】

【表 2】

成分	量（固形物重量部）
顔料	
カオリンクレー（#1）	50
粉碎炭酸カルシウム	50
澱粉	8
ポリマーラテックス	8
分散剤	0.15
架橋剤	可変量

40

【 0 0 5 5 】

各紙コーティング配合物の粘度は表 I I I または表 I V 中に報告される。表 I I I は pH 7 . 8 に調節された紙コーティング配合物に関し、表 I V は pH 9 . 0 に調節された紙コーティング配合物に関する。コーティング配合物の粘度は、（ a ） 1 0 0 r p m および

50

20rpmで回転するスピンドルを備えたブルックフィールド（BFV）粘度計の使用、および（b）0～4400rpmで回転させるボブ・アンド・カップのジオメトリのハーキュレスのHi-Shear（HHS）粘度計により分析された。

【0056】

【表3】

架橋剤 重量部／顔料 100 重量部	粘度、cps	BFV 20	HHS 4400	pH	TSC
試料	1918	5830	49.2	7.8	59.2
1	1950	5620	41.4	7.8	59.1
1	1922	5920	45.3	7.8	58.9
1	1838	5460	44.4	7.8	58.9
2	1932	5940	43.8	7.8	58.9
2	2296	6920	44.2	7.7	58.8
2	2476	7320	45.6	7.8	59.0
3	2104	6060	44.2	7.7	58.9
3	2324	6500	45.6	7.7	58.9
3	2560	7820	51.3	7.7	58.8
4	2288	6800	42.3	7.6	58.9
4	2392	6720	45.1	7.5	58.8
4	2552	7300	45.3	7.4	58.8
5	1976	5760	41.9	7.6	58.9
5	1856	5540	38.4	7.4	58.4
5	1680	4720	37.7	7.5	58.2

【0057】

10

20

30

【表 4】

架橋剤 重量部／顔料 100 重量部	BFV 100	BFV 20	HHS 4400	pH	TSC
試料	2096	5740	47.5	9.0	59.5
1	2004	6300	43.8	9.0	59.5
1	2016	6220	44.8	9.0	59.7
1	2072	6300	44.8	9.0	59.7
2	2272	6320	47.9	9.0	59.7
2	2532	7960	49.8	9.0	59.6
2	2820	8100	49.5	9.0	59.6
3	2296	7080	45.2	9.0	59.5
3	2524	7400	47.9	9.0	59.5
3	2736	8380	48.7	9.0	59.6
4	2140	6500	42.6	9.0	59.5
4	2264	6200	43.8	9.0	59.5
4	2256	6260	44.8	9.0	59.7
5	2044	5840	46.3	9.0	59.6
5	2080	6520	42.4	9.0	59.2
5	1980	5340	41.8	9.0	59.0

【 0 0 5 8 】

コーティング粘度の液状塗料評価は、BFVの100rpmで試料2および試料3がほぼ20 - 30 %の増加をしたことを示した。試料2はほぼ10 - 15 %の増加を示した。HHS粘度測定値は、架橋剤組成物の選択によって著しく影響されなかった。

【 0 0 5 9 】

紙コーティング配合物はそれぞれ、雑誌に使用される紙と同等の81 lbs / 3300平方フィート上質紙に、ワイヤーロッドドロダウンを使用して7 lbs / 3300平方フィートのコーティング量で塗布され、熱赤外線銃および強制空気で紙を乾燥させた。乾燥の後すべての紙を実験室スーパーカレンダー装置でカレンダーに掛け、75 °光沢ができるだけ60 %に近づくようにした(TAPPI標準方法T 480 om - 92)。これらは、紙コーティングの評価のための一般的なコーティング、実験室施工および試験技術である。結果は表Vで報告される。

【 0 0 6 0 】

アダムス湿潤耐摩耗試験(AWRT)を使用する、コーティング不溶解剤の効果を決定する評価方法：

試験の原理は、制御された条件下で、予め決定された時間、連続的に濡れた紙サンプルに摩擦挙動を加え、こすれ落ちた物質を評価することに基づく。2つの検出方法が使用された；1つは、20秒で除去されたコーティングを測定し、定量可能な吸光度値を得る測定である。比色分析のより小さい吸光度値は、コーティングされた紙からのより少ない除去量に対応し、したがってよりよい架橋に相当する。別の方法は同じテスト手順を使用するが、結果は摩擦された物質の透過%値によって決定される。より高い透過%はより効率的な架橋に相当する。

【 0 0 6 1 】

【表 5】

	透過%				比色測定データ			
		対 照 に		対 照 に		対 照 に		対 照 に
	7.8pH	対する 変化%	9.0pH	対する 変化%	7.8pH	対する 変化%	9.0pH	対する 変化%
対照 (0.0)	71.6	----	66.2	----	0.584	----	0.578	----
試料 1	85.1	18.9	69.1	4.4	0.437	25.2	0.524	9.34
試料 1	87.4	22.0	77.0	16.3	0.267	54.3	0.436	24.57
試料 1	88.4	23.5	85.7	29.4	0.330	43.5	0.321	44.55
試料 2	84.9	18.6	73.0	10.3	0.304	47.9	0.391	32.35
試料 2	93.2	30.2	85.3	28.8	0.304	47.9	0.237	59.08
試料 2	94.4	31.8	93.9	41.8	0.218	62.7	0.159	72.49
試料 3	88.8	24.0	87.7	32.4	0.312	46.6	0.302	47.75
試料 3	95.7	33.7	92.4	39.5	0.203	65.2	0.223	61.42
試料 3	97.4	36.0	95.4	44.1	0.156	73.3	0.140	75.87
試料 4	67.8	-5.3	66.7	0.8	0.522	10.6	0.571	1.30
試料 4	72.0	0.5	68.5	3.5	0.521	10.9	0.548	5.19
試料 4	69.7	-2.7	66.7	0.8	0.568	2.7	0.595	-2.94
試料 5	70.5	-1.5	68.4	3.3	0.540	7.5	0.531	8.13
試料 5	83.6	16.8	80.1	21.0	0.365	37.6	0.490	15.31
試料 5	89.7	25.2	88.3	33.3	0.302	48.3	0.346	40.22

【 0 0 6 2 】

本発明にともなう有利で予期しない発見の 1 つは、より高い pH でのコーティング組成物の有用性である。表 V I はこの安定性を示す。特に、表 V I は、7 . 8 から 9 . 0 に pH が上がる際の表 V で報告された特性の変化を示す。当業者には理解されるように、アルカリ度が上がる際の変化が小さいほど有用である。データから理解されるように、本発明の組成物はより優れた結果を示す。

【 0 0 6 3 】

10

20

30

【表 6】

	透過率 (%T) 変化%	吸光変化%
対照 (0.0)	7.5	1.0
試料 1	18.8	-19.9
試料 1	11.8	-63.3
試料 1	3.1	2.9
平均	11.2	-26.8
試料 2	3.1	-28.6
試料 2	14.0	22.2
試料 2	8.5	27.1
平均	8.5	6.9
試料 3	1.3	3.2
試料 3	3.4	-9.9
試料 3	2.1	10.6
平均	2.3	1.3
試料 4	1.6	-9.3
試料 4	4.8	-5.3
試料 4	4.2	-4.8
平均	3.6	-6.4
試料 5	3.0	1.7
試料 5	4.2	-34.3
試料 5	1.5	-14.4
平均	2.9	-15.7

10

20

30

【 0 0 6 4 】

この発明の範囲および精神を離れずに、様々な改良および置換ができることは当業者には明らかである。本発明は、本明細書に記載された実施態様には制限されない。

フロントページの続き

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 米国特許第04537634(US,A)
米国特許第05395440(US,A)
特開平10-245796(JP,A)
特表2009-517559(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
D21H11/00~27/42