

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4503838号
(P4503838)

(45) 発行日 平成22年7月14日(2010.7.14)

(24) 登録日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.

F 1

D 2 1 H 17/29	(2006.01)	D 2 1 H 17/29
D 2 1 H 17/46	(2006.01)	D 2 1 H 17/46
D 2 1 H 21/20	(2006.01)	D 2 1 H 21/20

請求項の数 10 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000-559304 (P2000-559304)
(86) (22) 出願日	平成11年7月7日 (1999.7.7)
(65) 公表番号	特表2002-520502 (P2002-520502A)
(43) 公表日	平成14年7月9日 (2002.7.9)
(86) 國際出願番号	PCT/FI1999/000602
(87) 國際公開番号	W02000/003091
(87) 國際公開日	平成12年1月20日 (2000.1.20)
審査請求日	平成18年6月29日 (2006.6.29)
(31) 優先権主張番号	981586
(32) 優先日	平成10年7月10日 (1998.7.10)
(33) 優先権主張国	フィンランド (FI)
(31) 優先権主張番号	990228
(32) 優先日	平成11年2月5日 (1999.2.5)
(33) 優先権主張国	フィンランド (FI)

(73) 特許権者	396023948 チバ ホールディング インコーポレーテ ッド C i b a H o l d i n g I n c . スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ クシュトラーセ 141
(74) 代理人	100116838 弁理士 渡邊 潤三
(72) 発明者	ルーツコネン, カリ フィンランド国、エフアイエヌ-2120 O ライシオ、テナヴァカトウ 18 エ ー
審査官	常見 優

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 製紙用添加剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基本成分として、分子量に関して 10 ~ 400 mPas (濃度 5 %、60 、ブルックフィールド粘度計で測定) の粘度レベルに低下され、かつ、第四級窒素化合物を用いる溶液力チオ化により、カチオン電荷が 0.36 ~ 2.5 mEq / g の電荷にカチオン化された澱粉から構成される成分、ならびに

追加成分として、

1) 下記成分 a) 及び b) より得られるポリマー分散液

a) 置換度が 0.01 ~ 1 及び固有粘度が 1.0 dl / g より大きい乾燥基準で 5 ~ 40 % の澱粉

b) 少なくとも 1 種のビニルモノマーを含有し、これから形成されるポリマーのフィルム形成温度が 0 ~ 70 である乾燥基準で 60 ~ 95 % のモノマー混合物、及び水、ならびに

2) ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂 (PAAE)

からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の成分を含有する組成物からなることを特徴とする、ウェブ形成前のパルプに添加される製紙用添加剤組成物。

【請求項 2】

該基本成分の澱粉が分子量に関して 100 ~ 400 mPas (濃度 5 %、60 、ブルックフィールド粘度計で測定) の粘度レベルに低下されていることを特徴とする請求項 1 に記載の添加剤組成物。

【請求項 3】

該基本成分の澱粉が分子量に関して 100 ~ 200 mPas (濃度 5 %、60 °C、ブルックフィールド粘度計で測定) の粘度レベルに低下されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の添加剤組成物。

【請求項 4】

該基本成分の澱粉のカチオン電荷が 0.72 ~ 1.10 mEq / g の電荷にカチオン化されていることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の添加剤組成物。

【請求項 5】

基本成分と成分 1) との量比が 30 ~ 70 / 70 ~ 30 % であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の添加剤組成物。 10

【請求項 6】

基本成分と成分 2) との量比が 25 ~ 75 / 75 ~ 25 % であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の添加剤組成物。

【請求項 7】

基本成分と成分 1) と成分 2) の量比が、

基本成分 10 ~ 50 %、

ポリマー分散液成分 10 ~ 50 %、及び

樹脂成分 10 ~ 50 %、

の範囲にあり、これらの成分から構成される組成物が 100 % になることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の添加剤組成物。 20

【請求項 8】

ウェブ形成工程前の工程において纖維パルプに請求項 1 ~ 7 のいずれかの添加剤組成物を添加することを特徴とする、湿潤ウェブの強度を向上させる方法。

【請求項 9】

該添加剤組成物を 1 ~ 3 kg / トン添加することを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 のいずれかの添加剤組成物を湿潤ウェブの強度を向上させるために用いることを特徴とする製紙方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、製紙のウェブ(巻取り紙)形成工程前の工程において纖維パルプに添加される製紙用添加剤組成物に関する。添加物は、湿潤ウェブの強度を本質的に向上させるので、抄紙機の湿潤部に関して重要である。というのは、強度が向上すると破れが少くなり、高速機械の利用が可能になる。 30

【0002】

添加剤組成物中の基本成分は、本発明の必要条件により良く合致させるべく、分子量の低下及び適正なカチオン電荷をもたらすために好適な窒素化合物と反応させることにより変性された澱粉である。

【0003】

分子量の低下は好ましくは過酸化物酸化等の酸化により達成される。分子量の低下が良好に達成されると、濃度 5 % の澱粉懸濁液は、60 °C の温度で 10 ~ 400 mPas [ブルックフィールド (Brookfield) 粘度計で測定]、好ましくは 100 ~ 400 mPas、最も好ましくは 100 ~ 200 mPas の粘度になる。これらの値は、例えば緩和なアルカリ性反応条件下で澱粉の乾燥物に対して 0.02 ~ 0.3 % の過酸化水素を用いて達成することができる。カチオン電荷量が増加すると最終生成物の粘度を低下させる作用があるので、目的とする分解度は最終生成物のカチオン電荷に依存する。依存性はまた、抄紙機における澱粉の挙動に影響を与えるカチオン電荷と分子量との間にもある。 40

【0004】

適正な粘度レベルに変性された澱粉は、次に本発明に従って第四級窒素化合物で処理され、4 mEq / g 未満、好ましくは 0.36 ~ 2.5 mEq / g、より好ましくは 0.72 ~ 1.1 50

0 mEq / g の範囲のカチオン電荷を有する。好ましくは、溶液カチオン化法により処理物が得られる。その際、澱粉は粒状形態でカチオン化工程に導入され、工程中澱粉を全部可溶化する条件が選択される。この点に関する上記工程の本質的なパラメータは、カチオン化される澱粉の割合、好適なアルカリ度及び高められた温度である。好適なアルカリ (Na OH) の添加量は澱粉の乾燥物に対して約 1 . 5 ~ 3 % であり、好適な温度は約 60 ~ 80 である。最終生成物に良好な収率を与るために、好ましくは反応混合物の固形分含量を 50 % より多くすべきである。好適な第四級カチオン化試薬は 2 , 3 - エポキシプロピルトリメチルアンモニウム・クロライドであり、澱粉に対して約 10 ~ 40 % の量で使用される。

【 0005 】

10

基本成分の他に、添加剤組成物は更に少なくとも 1 種の成分を含有する。これにより、製紙工程にとってそれだけで有利な基本成分の特性が望ましい効果を奏するよう変化することができ、及び / 又は、基本成分の特性は、成分の相乗効果によって基本成分の特性とは明確に異なる特性が与えられる組成物をもたらすことができる。

【 0006 】

1 つの可能な更なる成分は、澱粉とモノマー混合物とのグラフト共重合体を含有する澱粉をベースとするポリマーの分散液であり、以下これをグラフト成分という。この成分は下記の乾燥基準で示される組成割合のポリマー及び水を含有する。

a) 置換度が 0 . 0 1 ~ 1 及び固有粘度が 1 . 0 dL / g より大きい澱粉 5 ~ 40 %、

b) 少なくとも 1 種のビニルモノマーを含有し、フィルム形成温度が 0 ~ 70 であるポリマーを提供するモノマー混合物 60 ~ 95 %、及び水。

20

【 0007 】

上記グラフト成分の詳細な組成及びその製造が、「ポリマー分散液及びその製造法」の発明の名称で本出願の優先日と同日に出願された本出願人の出願に係るフィンランド国特許出願第 990229 号に説明されている。

【 0008 】

添加剤組成物における別の代替可能な成分は、製紙業界において湿潤強度樹脂として使用されているポリアミドエピクロルヒドリン樹脂 (PAAE) であり、以下これを樹脂成分という。

【 0009 】

30

添加剤組成物は使用目的に応じてこれらの成分を選択して製造することができ、グラフト成分もしくは樹脂成分のいずれか一方または双方が基本成分に添加される。

【 0010 】

基本成分とグラフト成分との量比は、30 ~ 70 / 70 ~ 30 %、好ましくは 40 ~ 60 / 60 ~ 40 % の範囲内で選択することができる。両成分を等量含有する組成物が特に好ましい。

【 0011 】

これに対応して、基本成分と樹脂成分との量比は、25 ~ 75 / 75 ~ 25 %、好ましくは 40 ~ 60 / 60 ~ 40 % の範囲内で変化させることができる。この場合も、両成分を等量含有する組成物が特に好ましい。

40

【 0012 】

添加剤が 3 成分全てから構成される場合は、各成分の割合が

基本成分 10 ~ 50 %、好ましくは 20 ~ 40 %、

グラフト成分 10 ~ 50 %、好ましくは 20 ~ 40 %、及び

樹脂成分 10 ~ 50 %、好ましくは 20 ~ 40 %

の範囲内にあり、これらの成分の合計が 100 % の組成物を形成することができる。

【 0013 】

本発明の添加剤組成物を用いると有利な結果を得ることができ、例えばグラフト成分を併用した基本成分は抄紙機に改善された保持性 (retention) をもたらすことが観測された。本発明の添加剤組成物を用いると製造される紙の印刷特性が向上することが観測され、

50

また、紙の強度特性及び寸法安定性も向上することが観測された。

【0014】

基本成分及び樹脂成分は、製造される紙の屑の発生 (linting) を減少傾向にさせる作用がある。製造段階における有利な効果として保持性の改善及び脱水性の向上が観測された。また、循環系からの有害物質除去の観点から重要である定着特性が添加剤にあることも観測された。

【0015】

特に、基本成分と共にグラフト成分及び樹脂成分の両方を含む添加剤組成物を用いると、湿潤段階のウェブ強度が高められることが観測された。

【0016】

本発明の実施の態様を以下の実施例によって説明する。

【0017】

実施例 1

圧力粉碎木 50 % 及び亜ニチオン酸塩で漂白した熱機械パルプ 50 % より構成された纖維原料から、パイロット規模の抄紙機を用いて新聞用紙を製造した。この試験操業において、紙 1 トン (乾燥) 当たりそれぞれ 1, 2 及び 3 kg (乾燥) の添加剤組成物をウェブ形成前のパルプに添加した。

【0018】

試験に用いられた添加剤組成物中の基本成分は低分子量化された澱粉であり、これはカチオン化剤である 2, 3 - エポキシプロピルトリメチルアンモニウム・クロライドを澱粉に対して 25 % 用いてカチオン化されている。

【0019】

上記基本成分と併用される二次追加成分のグラフト成分として、置換度が約 0.05 及び固有粘度が 3 ~ 15 dl / g の澱粉 20 %、アクリロニトリル 19 %、アクリル酸ブチル 30 %、スチレン 31 % 及び水を含有する組成物が用いられた。

【0020】

一方、二次追加成分の樹脂成分として、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂 (PAAE) を用いた。

【0021】

得られた試験結果を表 1 に示す。

【表 1】

10

20

30

添加剤	添加量 (kg/t)	固形分含量 (%)	湿潤ウェブの強度 (N/m)	添加剤の効果 (N/m)
15	1	31.6	65.73	1.83
15	2	30.4	57.51	-1.18
15	3	33.8	72.81	-0.64
S	1	33.6	78.14	5.55
	2	29.9	64.27	7.75
	3	29.6	65.08	9.86
P	1	28.2	59.22	10.08
	2	30.0	75.82	18.86
	3	29.3	66.79	12.87
SP	1	27.8	72.41	24.83
	2	25.0	62.11	27.04
	3	26.1	60.99	21.10

10

20

30

【0022】

参考試験は、添加剤が本発明の添加剤組成物の基本成分と同じであり、表1中に記号"15"で示されている。

【0023】

表1中の記号"S"は、基本成分15を50%及びグラフト成分を50%含有する添加剤組成物を意味する。次の記号"P"は、基本成分を50%及び樹脂成分を50%含有する添加剤組成物を意味する。最後の記号"SP"は、基本成分を1/3、グラフト成分を1/3及び樹脂成分を1/3含有する添加剤組成物を意味する。

【0024】

湿潤ウェブの強度を測定し、これに基づいて、ウェブの強度に対するウェブの固形分含量の効果を考慮に入れることにより、強度に関する添加剤成分の効果を導き出した。ウェブの固形分含量と強度の関係を表1に関連して図1に示す。

【0025】

試験結果に基づいて、組成物S、P及びSPの全ては湿潤ウェブの強度を高める効果があり、これらの中でも組成物SPが最良であると導き出される。

【0026】

また、試験結果から得られた湿潤ウェブの強度の展開を図2に示す。記号15、S、P及びSPは上述した組成物に対応している。なお、図2のグラフは表1中の「添加剤の効果」の数値をプロットしたものである。

40

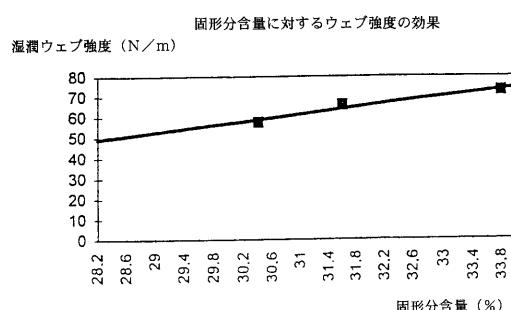
50

【図面の簡単な説明】

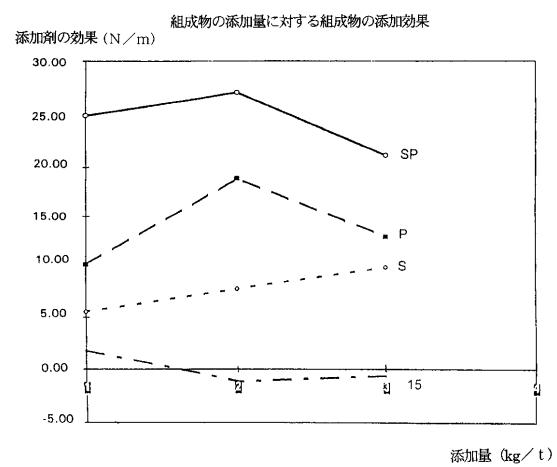
【図1】 ウェブの固形分含量と湿潤ウェブの強度の関係を示すグラフ図である。

【図2】 組成物の添加量に対する組成物の添加効果を示すグラフ図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 英国特許第01095123(GB, B)
特開昭58-132198(JP, A)
国際公開第97/046591(WO, A1)
国際公開第97/035068(WO, A1)
特開平09-031885(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