

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3593138号
(P3593138)

(45) 発行日 平成16年11月24日(2004.11.24)

(24) 登録日 平成16年9月3日(2004.9.3)

(51) Int. Cl.⁷

F I

D 2 1 H 17/44

D 2 1 H 17/44

D 2 1 H 17/68

D 2 1 H 17/68

D 2 1 H 23/14

D 2 1 H 23/14

請求項の数 11 (全 18 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平6-23713 (22) 出願日 平成6年1月26日(1994.1.26) (65) 公開番号 特開平6-294095 (43) 公開日 平成6年10月21日(1994.10.21) 審査請求日 平成12年12月26日(2000.12.26) (31) 優先権主張番号 9301451.2 (32) 優先日 平成5年1月26日(1993.1.26) (33) 優先権主張国 英国(GB)</p>	<p>(73) 特許権者 592006855 チバ スペシャルティ ケミカルズ ウォ ーター トリートメント リミテッド Ciba Specialty Chem icals Water Treatme nts Limited イギリス国 ウェスト ヨークシャー ビ ーディー12 Oジェイゼット ブラッド フォード ロー ムーア クリックヒート シン ロード (74) 代理人 100062007 弁理士 川口 義雄 (74) 代理人 100080403 弁理士 中村 至</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 填料含有紙の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

乾燥重量比10:1から1:50の填料及びセルロース系繊維を2.5~20重量%含有する水性原料懸濁液を用意し、

原料懸濁液にカチオン性凝結剤を添加することにより填料を原料懸濁液中の繊維と共に凝結させ、

この原料懸濁液から成るかまたは該懸濁液から製造された水性濃紙料懸濁液を水で稀釈して水性稀紙料懸濁液とし、

アニオン性粒状物質を前記稀紙料にか、または前記稀紙料を形成する濃紙料に添加し、その後ポリマー保持助剤を稀紙料に添加し、

稀紙料を脱水してシートを形成し、かつ

シートを乾燥する

ことを含む填料含有紙の製造方法。

【請求項2】

濃紙料に再使用セルロース系物質を含有させ、かつ実質的に総ての再使用セルロース系物質を原料懸濁液中に存在させることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

稀紙料中の填料が未使用の填料をも含み、かつ未使用填料の少なくとも50重量%を原料懸濁液に含有させることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項4】

未使用填料を脱インキパルプとブレンドすることによって原料懸濁液を製造し、凝結剤の添加により前記填料を原料懸濁液中の繊維と共に凝結させた後、原料懸濁液を実質的に填料を含有しない少なくとも1種のセルロース系繊維懸濁液とブレンドすることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】

原料懸濁液中のセルロース系繊維の量が填料1重量部当たり0.5～10重量部であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

凝結剤を固有粘度3dl/g未満の無機凝結剤、天然カチオン性ポリマー及び合成カチオン性ポリマーの中から選択することを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項7】

凝結剤がポリエチレンイミン、ジシアンジアミドポリマー、ポリアミン、並びに50～100重量%の、ジアルキルジアリル第四モノマー、ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド及びジアルキルアミノアルキルメタクリルアミドの中から選択されたカチオン性モノマーと0～50重量%のアクリルアミドとから製造されたポリマーの中から選択された合成ポリマーであることを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項8】

稀紙料の製造に脱インキパルプ、機械パルプ、サーモメカニカルパルプ及びケミメカニカルパルプの中から選択したダーティーパルプを用いることを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項9】

ポリマー保持助剤がポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミドホモポリマー、及びアクリルアミドと5モル%以下のカチオン性モノマー及び/または8モル%以下のアニオン性モノマーとのコポリマーの中から選択された合成ポリマーであることを特徴とする請求項1から8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

アニオン性粒状物質がベントナイトであることを特徴とする請求項1から9のいずれか1項に記載の方法。

30

【請求項11】

アニオン性粒状物質がベントナイトであり、この物質を稀紙料に添加することを特徴とする請求項1から10のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、(板紙を含めた)填料含有紙の製造方法における保持の改善に係わり、特に填料の保持の改善に係わる。

【0002】

【従来の技術】

40

填料含有紙は、セルロース系繊維及び填料の稀釈水性懸濁液[“稀紙料(thinstock)”と呼称]を用意し、稀紙料を脱水してシートを形成し、かつシートを乾燥することを含む方法で製造する。シート中に可能なかぎり多量の填料、及び微繊維を含めた繊維が保持されることが望ましく、保持の促進のためには通常保持助剤を稀紙料に添加する。

【0003】

稀紙料は普通、填料及びセルロース系繊維のより濃厚な懸濁液を水(典型的には脱水段階から得られる白水)で稀釈することによって製造する。上記濃厚な懸濁液は通常“濃紙料(thickstock)”と呼称される。濃紙料は単に、所望量のただ1種の原料繊維と、ただ1種の原料填料と、水とをブレンドするか、または幾種か異なる原料繊維及び/または原料填料と水とをブレンドすることによって製造し得る。

50

【0004】

濃紙料への供給原料の幾つかは脱インキパルプなどの再生物質であり得、再生パルプが填料を含有する場合は以前に用いられたこの填料を濃紙料が含有することになる。しばしば、以前に用いられたことのない填料を付加的に濃紙料または稀紙料に含有させる。

【0005】

保持助剤としては様々な分子量のポリマーを用い得、濃紙料中により低分子量のポリマー凝結剤を含有させた後、あるいは稀紙料中により低分子量のポリマー凝結剤を含有させた後、稀紙料に高分子量のポリマー保持助剤を添加することも知られている。

【0006】

例えば、未使用の填料を濃紙料への添加前にポリマー凝結剤で処理することが知られている。この凝結剤処理の目的は、填料を凝結させ、それによって填料の保持を改善することである。残念ながら、この方法には填料の効果低減（実現される不透明性の低下など）を招く傾向があり、従ってこのような凝結剤添加は完全に満足できるものではない。

【0007】

多くの填料含有紙製造方法では、（カチオン要求の低い）良質パルプから製造した稀紙料にカチオン性の高分子量保持助剤を添加する。そのような方法において保持助剤の添加は普通、填料及び微繊維両方の保持を改善する。

【0008】

ヨーロッパ特許出願公開第17353号では、カチオン要求の高い比較的粗製のパルプをベントナイトで処理し、続いて実質的に非イオン性のポリマー保持助剤で処理する。この方法の懸濁液は実質的に填料を含有しない懸濁液であるが、懸濁液に填料を含有させ得る変形がオーストラリア特許出願公開第63977/86号に開示されており、この変形では濃紙料にベントナイトを添加し、次に濃紙料を稀釈して稀紙料とし、稀紙料に比較的低分子量のカチオン性ポリ電解質を添加し、その後高分子量の非イオン性保持助剤を添加する。即ち、この方法では凝結剤ポリマーを用い、これをベントナイトの後に稀紙料に添加する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

ヨーロッパ特許出願公開第17353号及びオーストラリア特許出願公開第63977/86号に開示されているような方法は、カチオン要求が比較的高く、かつ填料含量が比較的低い懸濁液から紙を製造するうえでは十分有効であるが、懸濁液が大量の填料を含有すると填料の保持に関してさほど有効でなくなる傾向に有る。

【0010】

ヨーロッパ特許出願公開第17353号及びオーストラリア特許出願公開第63977/86号に開示されているような製紙法において填料の保持を改善し得ることが望ましい。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明による填料含有紙製造方法は、乾燥重量比10:1から1:50（好ましくは1:1から1:50）の填料及びセルロース系繊維を2.5～20重量%含有する水性原料懸濁液を用意し、この原料懸濁液から成るかまたは該懸濁液から製造された水性濃紙料懸濁液を水で稀釈して水性稀紙料懸濁液とし、ベントナイトまたは他のアニオン性粒状物質を前記稀紙料にか、または稀釈して前記稀紙料とする濃紙料に添加し、その後ポリマー保持助剤を稀紙料に添加し、稀紙料を脱水してシートを形成し、かつシートを乾燥することを含み、この方法では原料懸濁液にカチオン性凝結剤を添加することにより填料を原料懸濁液中の繊維と共に凝結させる。

【0012】

同様のカチオン性凝結物質を原料懸濁液または稀紙料への添加前の填料に添加することは公知であるが、填料が比較的濃厚な填料及び繊維懸濁液中に繊維との混合物の状態で存在する段階に凝結剤を添加すると非常に有利である。これには三つの理由があると考えられる。第一に、填料と共に繊維が存在することは填料が繊維の存在下に凝結して填料と繊維との凝集体を形成することを意味し、この凝集体は脱水の際シート中に捕捉され、それによって保持を改善する。第二に、凝結剤を懸濁液が比較的濃厚な時に添加する結果として、凝結剤は懸濁物質とより有効に作用し合って填料と繊維との混合凝集体をもたらす得、また例えば稀紙料の製造に用いられる白水または他の稀釈水中の不純物との化学的相互作用に起因する妨害によって凝結剤の有効性が損なわれることがない。第三に、特に微繊維の濃度が低い場合、高い相対濃度で存在する結果として填料が優先的に保持される。

10

【0013】

濃紙料は先に規定した水性原料懸濁液のみから成り得、その場合前記原料懸濁液を凝結段階後に稀釈して稀紙料とする。しかし通常は、先に規定した水性原料懸濁液を、セルロース系繊維を含有する1種以上の他の濃厚懸濁液とブレンドすることによって濃紙料を製造する。

【0014】

通常、填料の総量のうちの可能なかぎり多くを、先に述べたように繊維の存在下に凝結剤で処理する。しかし、別に幾分かの填料を、例えば稀紙料に添加することにより填料添加による変化を急速に起こして所定の品質を維持することが望ましい場合も有る。また、濃紙料を脱水段階から得た白水で稀釈することによって稀紙料中に幾分かの填料がもたらされ得る。例えば、稀紙料中の填料の総量の普通少なくとも50%、好ましくは少なくとも70%は先に述べたように処理されている。濃紙料中の填料は、好ましくは少なくとも50%で通常は少なくとも70%が先に規定したように処理され、幾つかの方法では濃紙料中の填料の100%がそのように処理され得る。

20

【0015】

濃紙料中の填料は普通一部分が再使用セルロース系物質によってもたらされ、また一部分は新たに添加された(即ち未使用の)填料である。再使用セルロース系物質は、填料含有紙もしくはコーテッドペーパーの損紙か、またはより重要なものとして、填料含有紙から製造された脱インキパルプであり得る。

30

【0016】

本発明では、填料及びセルロース系繊維を含有する原料懸濁液中の填料は未使用填料の添加によってか、填料を含有するセルロース系物質(特に脱インキパルプ)の再使用によってか、またはその両方によって存在させ得る。

【0017】

好ましくは、先に規定した原料懸濁液は濃紙料に含有させるべき再使用セルロース系物質由来の填料を実質的に全部含有し、従って好ましくは(填料を含めた)再使用セルロース系物質の実質的に全部(例えば少なくとも70%で、好ましくは100%)が原料懸濁液中に存在する。好ましくは、原料懸濁液は最終的な稀紙料に含有させるべき未使用填料の一部(例えば少なくとも25重量%か、または普通少なくとも50重量%)または実質的に全部(例えば少なくとも70重量%で、好ましくは100重量%)を含有する。

40

【0018】

好ましい一方法では、填料を実質的に含有しない少なくとも1種のセルロース系繊維懸濁液を、未使用填料を脱インキパルプ(及び場合によってはその他のパルプ)とブレンドすることによって製造した水性原料懸濁液とブレンドすることによって濃紙料を製造し、前記原料懸濁液中の填料は本発明により繊維と共に凝結させる。凝結の完了した原料懸濁液を、繊維を含有する1種以上の他の懸濁液とブレンドして濃紙料を製造し、この濃紙料を稀釈して稀紙料とする。

【0019】

凝結の完了した原料懸濁液の総固体含量は約2.5重量%以上で、普通は少なくとも約3

50

重量%となるはずである。固体含量が約10重量%を上回ると懸濁液の粘度及び流動特性が取り扱いを困難にしかねず、懸濁液の総固体含量は通常約6重量%を越えない。通常、懸濁液中の懸濁固体はその総てまたはほとんどが填料及び(微繊維を含めた)セルロース系繊維から成る。

【0020】

原料懸濁液は凝結生起時に(微繊維を含めた)繊維を含有しなければならない。好ましくは、微繊維の量は最小限にする。原料懸濁液中の(微繊維を含めた)セルロース系繊維の量は通常、乾燥重量に基づき填料1部当たり少なくとも約0.1部であるべきであり、なぜならこれより少量の繊維では所望の利益をもたらすには不十分である恐れが有るからである。通常、繊維量は填料1部当たり約0.5または1部から約10部までである。繊維量が填料1重量部当たり約50重量部より多くては本発明の商業的価値がむしろ低下しかねず、なぜならその場合最終的な紙の総填料含量が必然的に低くなり、従って填料保持が重要な問題とならないかもしれないからである。

10

【0021】

稀紙料中の填料の量は、乾燥重量に基づきセルロース系繊維1部当たり典型的には約0.05~3部、好ましくは0.1部前後から1部までである。最終的な紙中の填料の量は紙の総乾燥重量に基づき普通2~50%で、しばしば5%または10%を上回り、かつしばしば20%または30%以下である。

【0022】

填料は填料含有紙の製造に用いるのに適した、白陶土、炭酸カルシウムまたはカオリンを含めた任意の填料であり得る。

20

【0023】

濃紙料の総固体含量は通常約2.5~10重量%で、普通約3~6重量%であり、稀紙料の総固体含量は典型的には約0.25~2重量%である。

【0024】

水性原料懸濁液に添加するカチオン性凝結剤は、ミョウバン、アルミン酸ナトリウム、またはポリ塩化アルミニウムもしくはポリ硫酸アルミニウムといった無機凝結剤であり得るが、好ましくはカチオン性のポリマー凝結剤である。カチオン性ポリマー凝結剤はカチオン性澱粉などのカチオン性の(改質天然ポリマーを含めた)天然ポリマーであり得るが、普通は合成の低分子量カチオン性ポリマーであり、その固有粘度は通常約3dl/gを下回る。固有粘度は懸濁レベル粘度計によって、pH7.0に緩衝した塩化ナトリウムの1モル水溶液中で25において測定する。通常、IVは0.1~3dl/gであり、最良の結果が得られるのは通常0.2~2.4dl/gにおいてである。ゲル浸透クロマトグラフィーで測定した適当なポリマーの分子量はしばしば約200万を下回り、好ましくは150万、最も好ましくは100万より小さく、しばしば100,000を下回って例えば30,000という小さい値まで有るが、ジシアンジアミドなど幾つかのポリマーには、例えば10,000にまで減少する更に小さい値が適当である。

30

【0025】

凝結剤ポリマーはポリエチレンイミン、ジシアンジアミドまたは(例えばエピクロルヒドリンをアミンと縮合させて製造した)ポリアミンであり得るが、好ましくはエチレン性不飽和カチオン性モノマーのポリマーであり、このポリマーは場合によっては、通常非イオン性である1種以上の他のエチレン性不飽和モノマーとのコポリマーである。適当なカチオン性モノマーはジアルキルジアリル第四モノマー(特にジアルリルジメチルアンモニウムクロリド)、並びに酸付加または第四アンモニウム塩としてのジアルキルアミノアルキルアクリルアミド、ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド、ジアルキルアミノアルキルアクリレート及びジアルキルアミノアルキルメタクリレートである。好ましいポリマーは、ジアルリルジメチルアンモニウムクロリドまたは四級化ジメチルアミノエチルアクリレートもしくはメタクリレートのホモポリマーか、またはアクリルアミドとのコポリマーである。通常、コポリマーの50~100%、しばしば80~100%はカチオン性モノマーから成り、その際残量はアクリルアミドまたは他の水溶性で非イオン性のエチレン性不

40

50

飽和モノマーである。

【0026】

原料懸濁液に添加する凝結剤ポリマーの量は、懸濁液の乾燥重量に基づき典型的には約0.005~2%、好ましくは約0.01~1%であるが、凝結剤物質が無機質である場合の典型的添加量は約2~10%で、例えば約5%であり得る。紙の乾燥重量に基づく有機凝結剤量は典型的には約0.005~0.5%、好ましくは0.01~0.2%である。

【0027】

通常、填料及び繊維を含有する紙料への凝結剤ポリマー物質の添加は所定の段階に（即ち填料及び繊維を含有する原料懸濁液に対して）のみ行なうことが好ましい。しかし、凝結剤を別の段階で添加することも可能である。例えば、ピッチコントロール添加物などの所望の通常添加物を、例えば出発繊維濃紙料に添加するような場合である。低分子量カチオン性ポリマーは通常同様、このような目的にも用い得る。

10

【0028】

本発明は、比較的精製された、カチオン要求が低いかまたは非常に低いパルプを含めた様々なパルプに対して適用できる。しかし、本発明方法の一利点は、稀紙料が比較的大量のアニオン性不純物を含有する場合に有効に用いられ得るということに有る。稀紙料が比較的大量のアニオン性不純物を含有する事態は、稀紙料を大量の（例えば総パルプの少なくとも30重量%、しばしば少なくとも50重量%の）脱インキパルプ、または機械パルプ、サーモメカニカルパルプもしくはケミメカニカルパルプから製造した結果である。この事態は、特に上記のようなパルプが（パルプ総量に基づき）きわめて小さい比率でしか用

20

いられない場合は白水を長期間再使用することによって惹起され得る。

【0029】

通常、上記のような稀紙料は（凝結剤未添加の状態）そのカチオン要求が比較的高くなるようなアニオン含量を有する。要求されるカチオン量は、例えば稀紙料を所期の方法と同様に、但し凝結剤の添加は省略して製造し、稀紙料の試料をポリエチレンイミン（PEI）に対して滴定して、保持の著しい改善が達成されるまでに添加しなければならないポリエチレンイミンの量を測定すると少なくとも0.06%、普通は少なくとも0.1%となり得る。0.06%という値は、保持の著しい改善を達成するためには少なくとも600g/tのPEIの添加が必要であることを示している。

【0030】

要求されるカチオン量を求める別の方法に、稀紙料の試料を高速濾紙で濾過し、濾液を、例えばMutek Particle Charge Detectorを用いて、標準化したポリDADMAC溶液に対して滴定することが有る。カチオン要求の高い稀紙料から得た濾液のアニオン電荷濃度は普通0.01mmol/lを越え、しばしば0.1mmol/lを上回る。

30

【0031】

アニオン性粒状物質の紙料への添加は、ポリマー保持助剤の添加の前に行なう。粒状物質は稀紙料に添加しても濃紙料に添加してもよいが、濃紙料に含有させる場合は凝結剤の後に添加するべきであり、そうしないと繊維及び填料と共に凝結しかねない。濃紙料への供給原料がただ1種である場合は粒状物質を凝結完了後の当該原料に添加しなければならないが、濃紙料への供給原料が数種存在する場合、粒状物質を原料同士のブレンド後に添加するか、または凝結剤を添加しない原料に添加することが可能である。

40

【0032】

粒状物質は任意の膨潤クレーであり得、通常は普通“ベントナイト”と呼称される物質である。この物質は通常、例えばヨーロッパ特許第17353号及び同第235893号に開示されているように、膨潤クレーとして機能するスメクタイト、モンモリロナイトまたはヘクトライトである。“ベントナイト”及び“フラース”という名称で市販されている物質が適当である。膨潤クレーの替わりに、非常に大きい表面積を有する他のアニオン性物質を用いることも適当であり得る。そのような物質は、例えば3µm未満で好ましくは0.3µm未満、更には0.1µmすら下回るといって非常に小さい粒径を有するべきであ

50

る。例としては、粒状ポリケイ酸誘導体などのケイ酸化合物、ゼオライト及びアニオン性ポリマー乳濁液などを挙げることができる。完全にアニオン性であるクレーやポリマーを用いる替わりに、(幾つかのカチオン性基と、普通それより多くのアニオン性基とを含む)両性のクレーやポリマーを用いることも可能である。

【0033】

ベントナイトまたはその他の粒状物質の添加量は通常、懸濁液の乾燥重量に基づき約0.02~2%である。

【0034】

本発明で用いるポリマー保持助剤は好ましくは、固有粘度が約4dl/gを上回り、しばしば約6dl/gを上回る合成ポリマーである。

10

【0035】

保持助剤はカチオン性であり得、その場合該助剤は通常アクリルアミドの、通常ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド塩またはジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド塩である、50重量%以下のカチオン性モノマーとのコポリマーである。保持助剤はアニオン性であってもよく、その場合の該助剤は、通常ナトリウムアクリレートである、50重量%以下のアニオン性エチレン性不飽和モノマーとのコポリマーであり得る。

【0036】

しかし、好ましくは保持助剤ポリマーは実質的に非イオン性である。このポリマーを完全に非イオン性とすることも可能であり、その場合ポリマーは、例えばポリエチレンオキシドまたは(場合によってはポリマー中に約2モル%以下のナトリウムアクリレートを含有する)ポリアクリルアミドホモポリマーであり得、あるいはまた僅かにアニオン性もしくは僅かにカチオン性であり得る。例えば、上記ポリマーは10または15モル%以下のアニオン性基と、5または10モル%以下のカチオン性基とを有し得る。

20

【0037】

好ましいポリマーは、少なくとも4dl/gの固有粘度を有し、かつアクリルアミドのみから成るか、またはアクリルアミドと5モル%以下のカチオン性基(好ましくはジアルキルアミノアルキルアクリレートまたはメタクリレート第四塩)及び/または8モル%以下のアニオン性基(好ましくはナトリウムアクリレート)とから成るポリマーである。ナトリウムアクリレートをを用いる替わりに、他の水溶性アクリル酸塩や別のアニオン性モノマー基を用いることも可能である。

30

【0038】

ポリマー保持助剤の添加量は通常、乾燥重量で100~1,500g/tである。最適添加量は通常方法で選択し得る。

【0039】

本発明による製紙法は、先に規定した凝結剤及び填料の添加以外は全体として通常どおりであり得、新聞用紙、または板紙を含めた他の等級の紙を製造するべく実施し得る。

【0040】

【実施例】

以下に幾つかの実施例を示す。各実施例において、僅かにアニオン性である保持助剤は95モル%のアクリルアミドと5モル%のナトリウムアクリレートとのコポリマーであり、その固有粘度は12dl/gであった。

40

【0041】

実施例1

(最終固体総量の)10%の焼成クレー填料を脱インキパルプ(DIP)とブレンドして、総固体含量が3.5%であり、填料:繊維の乾燥重量比が1:4である水性原料懸濁液を製造した。別の試験では水性原料懸濁液を、DIPのみから製造した。

【0042】

原料懸濁液を、TMP、碎木パルプ及びマグネファイトパルプから製造した懸濁液(以後“パルプ原料”と呼称)とブレンドした。得られた懸濁液混合物が濃紙料であり、その総

50

填料含量は固体総量の16%、総繊維含量は84%であった。

【0043】

次に、浄化した白水で上記濃紙料を稀釈して、コンシステンシー0.79%の稀紙料とした。

【0044】

稀紙料懸濁液にベントナイトを4,000g/tの量で添加し、完全に混合した後400g/t(乾燥ベース)の、僅かにアニオン性であるポリアクリルアミド保持助剤を添加し、混合した。処理済みの稀紙料を脱水してシートを形成し、これを乾燥した。

【0045】

本発明の方法により、固有粘度約0.4dl/gのポリジアリルアンモニウムクロリドから成るカチオン性凝結剤の添加を、表Iに特定した量及び添加時点の下で行なった。最初のパス分の保持を観察した。添加時点Aでは、DIPのみを含有する水性原料への添加を行なった。添加時点Bでは、DIP及び焼成クレーを含有する水性原料への添加を行なった。添加時点Cでは“パルプ原料”への添加を行なった。添加時点Dでは、ベントナイト添加前の稀紙料への添加を行なった。

10

【0046】

【表1】

表 I

カチオン性凝結剤 用量(g/t)	カチオン性凝結剤 添加時点	最初のパス分の 保持 (%)
0	-	80.6
500	A	81.5
1000	A	82.6
500	B	82.6
1000	B	83.4
2000	B	85.8
500	C	80.6
1000	C	80.8
500	D	80.5
1000	D	78.4
2000	D	79.6

10

20

30

表 I にまとめた結果は、カチオン性凝結剤を稀紙料に添加すると保持が劣悪化し、また填料を伴わないパルプに添加しても無意味であるが、カチオン性凝結剤を D I P、特に予め焼成クレーと混合した D I P に添加すると保持を改善できることを明らかに示している。

【 0 0 4 7 】

実施例 2

サーモメカニカルパルプ (T M P) と、冷ソーダパルプ (C C S) と、未晒しクラフトパルプ (U B K) とをブレンドして水性原料懸濁液を製造し、この懸濁液を焼成クレー填料とブレンドした。得られた懸濁液が濃紙料であり、そのコンシステンシーは 3 . 5 %、填料対繊維の乾燥重量比は 1 : 1 . 5 であった。

40

【 0 0 4 8 】

上記濃紙料を白水で稀釈して、填料含量 2 6 %、繊維含量 7 4 %、及びコンシステンシー 0 . 8 8 7 % の稀紙料とした。

【 0 0 4 9 】

別に述べないかぎり、この懸濁液にベントナイトを 3 , 0 0 0 g / t の量で添加し、完全に混合した後 2 5 0 g / t の、僅かにアニオン性であるポリアクリルアミド保持助剤を添加し、混合した。処理済みの稀紙料を脱水してシートを形成し、これを乾燥した。

50

【 0 0 5 0 】

本発明の方法により、固有粘度 0.4 dl / g のポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド (p o l y D A D M A C) から成るカチオン性凝結剤をクレーのみに対して、あるいはまた表 I I に特定した様々なクレー - 繊維懸濁液に対して添加し、最初のパス分の保持を観察した。

【 0 0 5 1 】

【 表 2 】

表 II

カチオン性凝結剤 用量 (g/t)	カチオン性凝結剤 添加時点	アニオン性凝集剤 用量 (g/t)	最初のパス分の 保持 (%)
0	—	100	45.0
0	—	250	53.8
0	—	500	66.3
3000	焼成クレ—	250	52.0
6000	焼成クレ—	250	52.8
9000	焼成クレ—	250	55.2
3000	濃紙料+焼成クレ—	250	55.2
6000	濃紙料+焼成クレ—	250	60.2
9000	濃紙料+焼成クレ—	250	69.2
3000	稀紙料(ベントナイトの前)	250	51.2
6000	稀紙料(ベントナイトの前)	250	52.6
9000	稀紙料(ベントナイトの前)	250	52.1
3000	稀紙料(ベントナイトの後)	250	46.3
6000	稀紙料(ベントナイトの後)	250	41.4
9000	稀紙料(ベントナイトの後)	250	40.0
3000	バックウォーター+焼成クレ—	250	50.2
6000	バックウォーター+焼成クレ—	250	48.9
9000	バックウォーター+焼成クレ—	250	50.7

表 II にまとめた結果は、カチオン性凝結剤を（オーストラリア特許出願公開第 63977/86 号に開示されているような）ベントナイトの後に添加すると保持が劣悪化することを明らかに示している。カチオン性凝結剤を焼成クレ—に添加しても最小限の、または逆の効果しか得られないが、予め焼成クレ—と混合した濃紙料に添加すると最初のパス分の保持が改善される。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

実施例 3

実施例 2 で用いたのと同じ紙料において、二つの系を評価した。一方の系は実施例 2 で用いたのと同じであり、ポリ D A D M A C 凝結剤の添加は焼成クレーを含有する濃紙料に対して行なった。表 I I I 中に記号 * を付して示した他方の系では、濃紙料混合物にベントナイトを添加し、これを稀釈して稀紙料とし、稀紙料に改質ポリエチレンイミン凝結剤を添加してから保持助剤を添加した。この方法では焼成クレーは、凝結剤添加前の稀紙料に添加した。

【 0 0 5 3 】

【表 3】

表 III

カチオン性凝結剤 用量(g/t)	カチオン性凝結剤 添加時点	アニオン性凝集剤 用量(g/t)	最初のパス分の 保持 (%)	最初のパス分の 灰分保持 (%)
0	—	0	40.4	3.0
0	—	100	47.6	15.4
0	—	250	53.5	28.2
0	—	500	71.0	49.0
1500	濃紙料+焼成クレー	250	54.3	34.7
3000	濃紙料+焼成クレー	250	59.4	42.4
6000	濃紙料+焼成クレー	250	61.6	46.9
9000	濃紙料+焼成クレー	250	62.2	51.2
0*	—	250	59.5	36.6
1500*	稀紙料(ベントナイトの後)	250	52.9	27.1
3000*	稀紙料(ベントナイトの後)	250	42.3	10.3
6000*	稀紙料(ベントナイトの後)	250	39.4	0.6

表 I I I にまとめた結果は、カチオン性凝結剤を、(オーストラリア特許出願公開第 6 3 9 7 7 / 8 6 号に開示されているような)既にベントナイトを含有する稀紙料に添加すると保持が劣悪化し、焼成クレーを含有する濃紙料原料懸濁液に添加すると最良の保持改善が実現することを明らかに示している。

【 0 0 5 4 】

表 I I I に示した、最初のパス分の保持及び最初のパス分の灰分保持の観察結果同士の比

10

20

30

40

50

較から、焼成クレーを含有する濃紙料に予めカチオン性凝結剤を添加することが焼成クレーの優先保持の一助となったことが判明した。なぜなら所与の最初のパス分の保持に対して、最初のパス分の灰分保持が比較的高かったが、このようなことはカチオン性凝結剤を、既にベントナイトを含有する稀紙料に添加した場合には認められなかったからである。

【0055】

実施例 4

(比較例)

実施例 2 及び 3 のパルプを用いてミルを稼働させた。この操作ではベントナイトは濃紙料に含有させ、焼成クレーは総て稀紙料に添加した。実施例 2 及び 3 で得られた実験作業の結果に基づいてミルのウェットエンドケミストリーを変更し、このミルでカチオン性凝結剤の添加を採用した機械実験を実施した。

10

【0056】

(実施例)

75%の焼成クレーの添加を稀紙料から濃紙料に移し、それによってクレーを濃紙料混合物と稀紙料とに3:1の比率で分配した。次に、濃紙料混合物及び焼成クレーを400g/t以下のポリDADMAC凝結剤(総製紙固体の乾燥重量1tにつき乾燥重量で400g以下の凝結剤)で処理した。混合後、処理済みの濃紙料をバックウォーターで稀釈し、これに残りのクレーを添加して稀紙料とした。機械のヘッドボックスの手前に位置する最終剪断点の直前及び直後でベントナイト及びアニオン性ポリアクリルアミドをそれぞれ添加した。

20

【0057】

焼成クレーの分割供給は大部分のクレーを本発明でのように処理することを可能にし、一方稀紙料への焼成クレー添加はミルがシート容量(sheet capacity)を迅速に調節することを可能にした。

【0058】

実施例 2 及び 3 で用いたカチオン性凝結剤を400g/t(最終的に得られる紙の乾燥重量1tにつきポリマー乾燥重量で400g)の量で用いたところ、ミルにおいて、カチオン性凝結剤を用いない場合に比較して次のような利点を得られた:

- a) 総焼成クレーフローが29%低下
- b) ヘッドボックス内の灰分が51%低下
- c) バックウォーター中の灰分が53%低下
- d) 紙の不透明度が89から91に上昇。

30

【0059】

不透明度は焼成クレーの添加量を判断する唯一の規準であるので、ミルは焼成クレー使用量を更に低減し、しかもなお88の透明度というオリジナル製品仕様を維持することができた。

【0060】

実施例 5

TMP濃紙料とDIP濃紙料とを乾燥重量比1.5:1でブレンドして、総固体含量3.3%、填料対(セルロース系微繊維を含めた)繊維の乾燥重量比0.05:1の水性原料懸濁液を製造した。得られた濃紙料を、浄化した白水でコンシステンシー0.9%に稀釈した。

40

【0061】

ベントナイト(B)を4kg/tの量で、また実施例 2、3 及び 4 で用いたポリDADMAC凝結剤(C)を0.5kg/tの用量で、表IVに特定した様々な順番及び添加時点において添加した。いずれの試験でも最後に0.4kg/tの、僅かにアニオン性であるポリアクリルアミド保持助剤の後添加を行なった。

【0062】

最初のパス分の保持を調べる標準試験と共に、稀紙料濾液に関して濁り度試験及びカチオン要求試験も、可溶性及びコロイド状物質を製紙物質と共に保持し、かつ水性相からそれ

50

らを除去するうえでの様々な添加時点の有効性を示すものとして実施した。

【0063】

R C Fと、後晒しT M Pと、浄化した白水とを混合することによって製造した実験室稀紙料に関する試験を実施した。

【0064】

【表4】

表 IV

第1の添加	第2の添加	浣液のカチオン要求 (meq/l)	浣液の濁り度 (NTU)	最初のパス分の 保持 (%)
C-濃紙料	B-濃紙料	0.149	13.3	82.1
B-濃紙料	C-濃紙料	0.115	14.5	79.8
C-濃紙料	B-稀紙料	0.108	12.0	83.1
B-濃紙料	C-稀紙料	0.156	14.0	80.8
C-稀紙料	B-稀紙料	0.116	12.0	81.9
B-稀紙料	C-稀紙料	0.110	13.0	80.5

表IVから看取できるように、最初のパス分の保持に関しては、カチオン性凝結剤を最初に最適添加時点で添加すれば常に最良の結果が得られ、最適の添加時点はカチオン性凝結剤を濃紙料に、ベントナイトを稀紙料に添加することであった。更に、最初のパス分の保持に関して最適である添加時点はまた、カチオン要求及び濁り度によって測定される、可溶性及びコロイド状物質を保持して水性相から除去する最適の添加時点でもあった。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

(オーストラリア特許出願公開第63977/86号に開示されているように)ベントナイトを濃紙料に添加し、カチオン性凝結剤を稀紙料を添加すると、最初のパス分の保持は比較的劣低となり、濁り度及びカチオン要求は比較的高まった。

フロントページの続き

(74)代理人 100094776

弁理士 船山 武

(72)発明者 アンソニー・ジョン・バーク

イギリス国、ノース・ヨークシャー・ビー・デー・２０・８・ジエイ・ワイ、コノンリー、エア
・ビユウ・６２

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特開平２ - ６６８３ (JP, A)

特開昭６２ - １９１５９８ (JP, A)

特開平１ - ９２４９８ (JP, A)

特開昭６２ - １２５０９８ (JP, A)

特開平４ - ２４５９９８ (JP, A)

特開平４ - １５３３９１ (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

D21H 11/00-27/42