

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5130049号
(P5130049)

(45) 発行日 平成25年1月30日(2013.1.30)

(24) 登録日 平成24年11月9日(2012.11.9)

(51) Int.Cl. F I
D 2 1 H 21/10 (2006.01) D 2 1 H 21/10
D 2 1 H 17/41 (2006.01) D 2 1 H 17/41
D 2 1 H 17/69 (2006.01) D 2 1 H 17/69

請求項の数 9 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2007-545938 (P2007-545938)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成17年12月14日(2005.12.14)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2008-524452 (P2008-524452A)		ア
(43) 公表日	平成20年7月10日(2008.7.10)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/013430		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02006/066769		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成18年6月29日(2006.6.29)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成20年8月20日(2008.8.20)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	102004061605.1	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成16年12月17日(2004.12.17)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100114890
(31) 優先権主張番号	102005022799.6		弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト
(32) 優先日	平成17年5月12日(2005.5.12)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高い填料含量および高い乾燥強度を有する紙

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

紙およびボール紙を

- a 1) 微粒状填料含有成分の水性スラリーの存在下で製造する方法であって、
- a 2) この場合この微粒状填料は、少なくとも部分的にポリマーで被覆されており、
- a 3) このポリマーが両性の水溶性コポリマーである、前記方法において、
- b 1) 微粒状填料含有成分の水性スラリーと共に、枚葉紙の形成前に纖維スラリーに 1 ~ 100 モル% 加水分解された、N - ビニルホルムアミドのカチオン性ホモポリマー を添加することを特徴とする、紙およびボール紙を a 1) 微粒状填料含有成分の水性スラリーの存在下で製造する方法。

【請求項 2】

前記ホモポリマーは、2.5 ~ 100 モル% が部分的に加水分解されている、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記コポリマーは、N - ビニルホルムアミド 95 ~ 5 モル% およびモノエチレン系不飽和モノマー 5 ~ 95 モル% を含有する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

モノエチレン系不飽和モノマーをビニルホルミエート、ビニルアセテート、アクリルニトリル、メチルアクリレート、エチルアクリレートおよびメチルメタクリレートから選択する、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

少なくとも1つのカチオン性ポリマーを微粒状填料含有成分の水性スラリーの添加直後に繊維スラリーに添加する、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6】

少なくとも1つのカチオン性ポリマーを紙料スラリーの乾燥含量に対して0.0001～1質量%の量で繊維スラリーに添加する、請求項1から5までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 7】

両性の水溶性コポリマーがアミジン単位を含有する、請求項1から6までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 8】

請求項1から7までのいずれか1項に記載の方法により製造された紙。

【請求項 9】

填料含量が紙料スラリーの乾燥含量に対して3～45質量%である、請求項8記載の紙。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、高い填料含量および高い乾燥強度を有する紙の製造法ならびにこの方法により製造される紙に関する。

【0002】

製紙の場合、数多くの紙助剤が繊維スラリーに添加される。例えば、填料は、繊維スラリーに添加され、このことは、特に填料が繊維材料よりも安価である場合に好ましい。この場合、填料の添加または複数回の添加は、繊維材料含量の減少、ひいては紙の製造費の低減を生じる。填料含有の紙または特に高い填料含量を有する紙は、填料を含有しない紙または僅かな填料含量を有する紙よりも簡単に乾燥することができる。その結果、抄紙機は、よりいっそう高速によりいっそう低い蒸気圧を使用して運転することができ、このことは、生産性を上昇させ、費用を減少させる。

【0003】

填料含有の紙を製造する場合、填料スラリーは、繊維スラリーに添加され、その後このスラリーは、抄紙機の成形機(Former)にさらに導入される。歩留り向上剤または歩留り向上剤系は、一般に填料/繊維スラリーに添加され、できるだけ大量の填料を枚葉紙中に歩留りさせる。紙への填料の添加は、抄紙機に枚葉紙特性の多数の改善を達成させる可能性を与える。この枚葉紙特性には、不透明度、白色度、触覚および印刷可能性のような性質が属する。

【0004】

しかし、繊維スラリーへの填料の添加は、欠点ももたらすが、この欠点は、他の紙助剤の添加によって部分的にのみ補償されうる。所定の単位面積当たりの質量に対して、使用可能な填料量に関連した範囲が存在する。紙の強度特性は、通常、紙中への填料量を制限する最も重要なパラメーターである。この場合には、別のファクター、例えば填料の歩留り向上、紙料スラリーの脱水ならびに歩留り向上およびサイジングの際の場合により高められた化学薬品必要量も1つの役を演じる。

【0005】

紙の強度特性の損失は、多くの場合に全部かまたは部分的に乾式凝固剤および湿式凝固剤の使用によって補償されうる。この場合、通常の方法は、乾式凝固剤としてのカチオン性澱粉を紙料中に添加することである。同様に、例えばカチオン性ポリアクリルアミドまたはアニオン性ポリアクリルアミドをベースとする合成の乾式凝固剤および湿式凝固剤も使用される。しかし、この添加量および強化作用は、多くの場合に制限されている。また、同様に、強度損失に関連する補償効果は、填料量の上昇、ひいては概して実現しうる填料量の増加によって制限されている。更に、全ての強度特性は、一様に多くの場合に概し

10

20

30

40

50

て乾式凝固剤の使用によって不十分にのみ高められる訳ではない。このための重要な1例は、澱粉または合成の乾式凝固剤の使用により別の強度パラメーターと比較して僅かにのみ影響を及ぼされる後引裂き力(Weiterreissarbeit)である。これとは異なり、紙中の填料含量の上昇は、一般に極めて強い不利な影響を後引裂き力に及ぼす。

【0006】

更に、重要な性質は、紙の厚さおよび剛性である。填料含量の上昇は、単位面積当たりの質量が同じ場合に紙密度および枚葉紙の厚さの減少を生じる。この枚葉紙の厚さの減少は、紙の剛性の著しい減少をまねく。この紙の剛性の減少は、多くの場合、単に乾式凝固剤の使用によって補償することはできない。しばしば、付加的な手段、例えば抄紙機の平滑ロール機の加圧部、カレンダーまたは乾燥部中での機械的圧力を減少させることは、必要である。この乾燥部は、厚さの損失を填料量の上昇によって完全にかまたは部分的に補償する。

10

【0007】

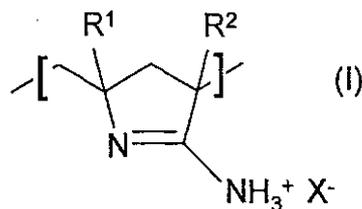
刊行物には、若干の填料系が記載されている。WO 01/86067の記載から、填料を疎水性ポリマーで変性することは、公知であり、この場合この填料の粒子は、疎水性ポリマーで被覆されている。WO 01/86067に記載の疎水性ポリマーは、澱粉を含有する。前記の疎水性ポリマーで製造された紙は、改善された性質、例えば湿式強度を有する。

【0008】

特開平8-59740号公報から、無機粒子の水性スラリーに水溶性の両性ポリマーを添加し、その際、ポリマーの少なくとも一部を填料表面に吸着させることは、公知である。この両性ポリマーは、有利にN-ビニルホルムアミド、アクリルニトリルおよびアクリル酸からなる共重合体を酸の存在で加水分解することにより製造される。この両性ポリマーは、構造式

20

【化1】



30

〔式中、R¹およびR²は、それぞれHまたはメチル基を表わし、X⁻は、アニオンを表わす〕で示されるアミジン単位20~90モル%を含有する。このようなポリマーで処理された填料スラリーは、填料を含有する紙の製造の際に紙料に添加される。この紙料処理により、紙料の改善された脱水性が生じ、さらに乾燥された紙の多様な強度特性の改善ならびに填料保留性の改善が生じる。

【0009】

US-A-2002/0088579には、無機填料をカチオン性、アニオン性および両性(両性イオンの)ポリマーで前処理することが記載されている。この処理は、この場合、いずれの場合も少なくとも2段階からなる。まずカチオン性ポリマーで処理し、引き続きアニオン性ポリマーで処理することが推奨されている。更なる工程で、交互に再び他のカチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーを吸着させることができる。前処理された填料粒子を有する水性スラリーは、填料を含有する紙の製造の際に紙料に添加される。この填料処理により、乾燥された紙の多様な強度特性が改善するとされている。

40

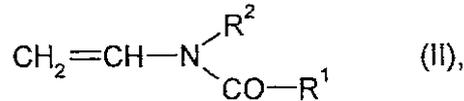
【0010】

WO 04/087818には、少なくとも部分的にポリマーで被覆され、かつ微粒状填料の水性スラリーを少なくとも1つの両性の水溶性コポリマーで処理することによって得ることができる微粒状填料の水性スラリーが記載されており、この場合この両性の水溶性コポリマーは、

a) 式

50

【化2】



〔式中、 R^1 、 R^2 は、Hまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキルを表わす〕で示される少なくとも1つのN-ビニルカルボン酸アミドと、

b) 分子中に3～8個のC原子を有する少なくとも1つのモノエチレン系不飽和カルボン酸および/またはそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアンモニウム塩と、場合によっては

c) ニトリル基を含有しない別のモノエチレン系不飽和モノマーと、場合によっては

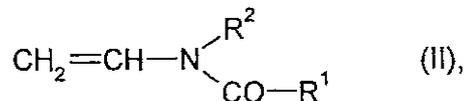
d) 分子中に少なくとも2個のエチレン系不飽和二重結合を有する化合物とを共重合し、引続き、コポリマー中に重合導入されたモノマーIIから基- $\text{CO}-\text{R}^1$ を部分的にかまたは完全に分離することによって得ることができる。

【0011】

ドイツ連邦共和国特許出願公開第10334133号明細書A1の記載から、少なくとも1つの微粒状の填料および少なくとも1つの両性の水溶性コポリマーを含む水性組成物が公知であり、この場合この両性の水溶性コポリマーは、

a) 式

【化3】



〔式中、 R^1 および R^2 は、互いに独立にHまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキルを表わす〕で示される少なくとも1つのN-ビニルカルボン酸アミド、

b) モノエチレン系不飽和スルホン酸、ホスホン酸、燐酸エステルおよびその誘導体から選択されている少なくとも1つのモノマー、

c) 場合によってはモノエチレン系不飽和モノカルボン酸およびジカルボン酸、その塩およびジカルボン酸無水物から選択されている少なくとも1つのモノマー、

d) 場合によってはニトリル基を含有しない、成分a)～c)とは異なる少なくとも1つのモノエチレン系不飽和モノマーおよび

e) 分子中に少なくとも2個のエチレン系不飽和二重結合を有する少なくとも1つの化合物を含有するモノマー混合物を共重合し、

但し、この場合このモノマー混合物は、少なくとも1個の遊離酸基および/または塩の形の酸基を有する少なくとも1つのモノマーb)またはc)を含有するものとし、

引続き、コポリマー中に重合導入されたモノマーIIから基- $\text{CO}-\text{R}^1$ を部分的にかまたは完全に加水分解することによって得ることができる。

【0012】

刊行物中に公知の全ての填料系は、それと共に制限された填料含量を有する紙を製造することができる点で共通している。更に、典型的な紙特性、例えば乾燥強度は、改善することが望ましい。

【0013】

従って、高い填料含量および高い乾燥強度を有する紙を製造する方法を提供するという課題が課された。このように製造された紙は、改善された応用技術的特性、特に乾燥された紙の良好な強度特性を示す。この強度特性には、殊に良好な乾式引裂き長さ(Trockenreißlaengen)、後引裂き力、曲げ剛性および内部強度が挙げられる。更に、製造された紙は、公知技術水準から公知のものよりも高い填料含量を有する。

【0014】

この課題は、紙、ボール紙および厚紙を微粒状填料含有成分の水性スラリーの存在下で

10

20

30

40

50

製造する方法によって解決され、この場合この微粒状填料は、少なくとも部分的に両性の水溶性コポリマーで被覆されており、その際に、微粒状填料含有成分の水性スラリーと共に、構造要素として不飽和カルボン酸と四級化されたアミノアルコールとのエステルを含有しない少なくとも1つのカチオン性ポリマーおよび/または両性ポリマーは、枚葉紙の形成前に繊維スラリーに添加される。

【0015】

微粒状填料含有成分は、本発明の範囲内で単に微粒状填料、即ち純粋な形での微粒状填料、または所謂新しい填料ならびに微粒状填料を含有する原料物質、例えば塗被紙の所謂きず物、ならびにその任意の組成の混合物である。

【0016】

一般に、繊維スラリーへの微粒状填料含有成分の水性スラリーの計量供給は、この繊維スラリーが抄紙機の抄き網に導入される前に行なわれる。

【0017】

カチオン性ポリマーおよび/または両性ポリマーの計量供給は、製紙過程の種々の位置で行なうことができる。繊維スラリーの濃厚成分範囲内への計量供給が考えられるが、しかし、繊維スラリーの希薄成分中への計量供給も考えることもできる。製造過程において種々の位置での分配される添加も可能である。

【0018】

しかし、好ましくは、少なくとも1つのカチオン性ポリマーおよび/または両性ポリマーは、微粒状填料含有成分の水性スラリーの添加後に繊維スラリーに添加される。これは、成分の計量供給中には他の処理工程がなく、即ち別の紙助剤の計量供給がなく、または例えばスラリーへ剪断力が作用することを直接に意味する。

【0019】

カチオン性ポリマーおよび/または両性ポリマーは、不飽和カルボン酸、例えば $C_3 \sim C_8$ -カルボン酸と四級化されたアミノアルコール、例えばN,N,N-トリメチルアンモニウムエタノールとのエステルの構造要素を含有しない。

【0020】

カチオン性ポリマーおよび/または両性ポリマーは、
 ビニルイミダゾール、ジアルキルアルキルアミンおよびアリルジアルキルアミンのホモポリマーおよびコポリマー、この場合このモノマーは、中性の形で、酸の塩としてかまたは四級化された形で使用され、
 不飽和カルボン酸とN,N-ジアルキルアミノアルコールまたはN-アルキルアミノアルコールとのエステルのホモポリマーおよびコポリマー、この場合このモノマーは、中性の形でかまたは酸の塩として使用され、
 不飽和カルボン酸とN,N-ジアルキルジアミンまたはN-アルキルジアミンとのアミドのホモポリマーおよびコポリマー、この場合このモノマーは、中性の形で、酸の塩としてかまたは四級化された形で使用され、
 エピクロロヒドリンまたはビスエポキシドとジアルキルアミンまたはポリアミドアミンとの縮合生成物、
 ポリエチレンイミン、
 アミドアミンまたはポリアミン上のエチレンイミンのグラフト生成物、
 カチオン性澱粉および/または
 ビニルアミン単位を含有するポリマーから選択されている。

【0021】

ビニルイミダゾール、 $C_1 \sim C_{10}$ 、有利に $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を有するジアルキルアルキルアミンおよび $C_1 \sim C_{10}$ 、有利に $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を有するアリルジアルキルアミンのホモポリマーおよびコポリマー、但し、この場合アルキル基は、同一でも異なってもよく、およびこの場合このモノマーは、中性の形で、酸の塩としてかまたは四級化された形で使用されるものとし、は、典型的にモノマーのN-ビニルイミダゾール、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドならびにジメチルアリルアミンをベースとする。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

3 ~ 8 個の炭素原子を有する不飽和カルボン酸と $C_1 \sim C_{10}$ 、有利に $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を有する N, N - ジアルキルアミノアルコール、但し、この場合アルキル基は、同一でも異なってもよいものとし、または $C_1 \sim C_{10}$ 、有利に $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を有する N - アルキルアミノアルコール、但し、この場合このモノマーは、中性の形で、酸の塩としてかまたは四級化された形で使用されるものとし、とのエステルホモポリマーおよびコポリマーは、例えばアクリル酸またはメタクリル酸と N, N - ジメチルアミノエチルアミンとのエステルをベースとする。

【 0 0 2 3 】

3 ~ 8 個の炭素原子を有する不飽和カルボン酸と $C_1 \sim C_{10}$ 、有利に $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を有する N, N - ジアルキルジアミン、但し、この場合アルキル基は、同一でも異なってもよいものとし、または $C_1 \sim C_{10}$ 、有利に $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を有する N - アルキルジアミン、但し、この場合このモノマーは、中性の形で、酸の塩としてかまたは四級化された形で使用されるものとし、とのアミドホモポリマーおよびコポリマーは、例えばアクリル酸またはメタクリル酸と N, N - ジメチルアミノエチレンジアミン、3 - (N, N - ジメチルアミノ) - プロピルまたは 3 - (N, N, N - トリメチルアンモニウム) - プロピルアミンとのアミドをベースとする。

【 0 0 2 4 】

エピクロロヒドリンまたはビスエポキシドと $C_1 \sim C_{10}$ 、有利に $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を有するジアルキルアミン、但し、この場合アルキル基は、同一でも異なってもよいものとし、またはポリアミドアミンとの縮合生成物は、同様に使用されてよい。典型的な代表例は、例えば通常、製紙工業で歩留り向上剤として使用されている、BASF AG 社の Catiofast (登録商標) P R 8 1 5 3 および Catiofast (登録商標) P R 8 1 5 4 である。

【 0 0 2 5 】

ポリエチレンジイミンは、例えば WO 9 7 / 2 5 3 6 7 およびその中で引用された刊行物中に開示されている。

【 0 0 2 6 】

アミドアミンまたはポリアミン上のエチレンジイミンのグラフト生成物は、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第 2 4 3 4 8 1 6 号明細書中に記載された窒素含有の縮合生成物である。

【 0 0 2 7 】

カチオン性澱粉は、例えば Guenther Tegge, Staerke und Staerkederivative, Behr's-Verlag, Hamburg, 1984 中に開示されている。この場合、例えばジャガイモ澱粉、トウモロコシ澱粉、コムギ澱粉、米澱粉、タピオカ澱粉、サゴ澱粉、マニオク澱粉およびライ麦澱粉は、重要である。前記の澱粉は、例えば 2, 3 - (エポキシ) - プロピルトリメチルアンモニウムクロリドと反応されている。

【 0 0 2 8 】

本発明の範囲内で使用されるような、ビニルアミン単位を含有するポリマーは、公知である。米国特許第 4 4 2 1 6 0 2 号明細書、米国特許第 5 3 3 4 2 8 7 号明細書、欧州特許出願公開第 2 1 6 3 8 7 号明細書、米国特許第 5 9 8 1 6 8 9 号明細書、WO 0 0 / 6 3 2 9 5、米国特許第 6 1 2 1 4 0 9 号明細書および米国特許第 6 1 3 2 5 5 8 号明細書参照。前記ポリマーは、開鎖状 N - ビニルカルボン酸アミド単位を含有するポリマーを加水分解することによって製造される。前記のポリマーは、例えば N - ビニルホルムアミド、N - ビニル - N - メチルホルムアミド、N - ビニル - アセタミド、N - ビニル - N - メチルアセタミド、N - ビニル N - エチルアセタミドおよび N - ビニルプロピオンアミドの重合によって得られる。記載されたモノマーは、単独でかまたは別のモノマーと一緒に重合されてよい。好ましいのは、N - ビニルホルムアミドである。

【 0 0 2 9 】

N - ビニルカルボン酸アミドと共重合されるモノエチレン系不飽和モノマーとして、このモノマーと共重合可能な全ての化合物がこれに該当する。このための例は、炭素原子数

10

20

30

40

50

1 ~ 6 の飽和カルボン酸のビニルエステル、例えばビニルホルミエート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネートおよびビニルブチレートおよびビニルエーテル、例えば $C_1 \sim C_6$ - アルキルビニルエーテル、例えばメチルビニルエーテルまたはエチルビニルエーテルである。更に、適当なコモノマーは、例えば 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルコールのエステル、エチレン系不飽和 $C_3 \sim C_6$ - カルボン酸のアミドおよびニトリル、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレートおよびマレイン酸ジメチルエステル、アクリルアミドおよびメタクリルアミドならびにアクリルニトリルおよびメタクリルニトリルである。

【 0 0 3 0 】

更に、適当なカルボン酸エステルは、グリコールまたはポリアルキレングリコールに由来するもの、例えばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレートならびに 500 ~ 10000 の分子量のポリアルキレングリコールのアクリル酸モノエステルであり、この場合には、それぞれ OH 基だけがエステル化されている。更に、適当なコモノマーは、エチレン系不飽和カルボン酸とアミノアルコールとのエステル、例えばジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノブチルアクリレートおよびジエチルアミノブチルメタクリレートである。塩基性アクリレートは、遊離塩基の形、鉱酸、例えば塩酸、硫酸または硝酸との塩、有機酸、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸またはスルホン酸との塩の形、または四級化された形で使用することができる。適した四級化剤は、例えばジメチルスルフェート、ジエチルスルフェート、塩化メチル、塩化エチルまたは塩化ベンジルである。

【 0 0 3 1 】

他の適したコモノマーは、エチレン系不飽和カルボン酸のアミド、例えばアクリルアミド、メタクリルアミドならびに C 原子数 1 ~ 6 のアルキル基を有するモノエチレン系不飽和カルボン酸の N - アルキルモノアミドおよびジアミド、例えば N - メチルアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N - メチルメタクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N - プロピルアクリルアミドおよび第三ブチルアクリルアミドならびに塩基性 (メタ) アクリルアミド、例えばジメチルアミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、ジエチルアミノエチルアクリルアミド、ジエチルアミノエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドおよびジエチルアミノプロピルメタクリルアミドである。

【 0 0 3 2 】

更に、コモノマーとして、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、N - ビニルイミダゾールならびに置換された N - ビニルイミダゾール、例えば N - ビニル - 2 - メチルイミダゾール、N - ビニル - 4 - メチルイミダゾール、N - ビニル - 5 - メチルイミダゾール、N - ビニル - 2 - エチルイミダゾールおよび N - ビニルイミダゾリン、例えば N - ビニルイミダゾリン、N - ビニル - 2 - メチルイミダゾリンおよび N - ビニル - 2 - エチルイミダゾリンが適している。N - ビニルイミダゾールおよび N - ビニルイミダゾリンは、遊離塩基の形以外に、さらに鉱酸または有機酸を用いて中和されたかまたは四級化された形で使用され、この場合、四級化は、特にジメチルスルフェート、ジエチルスルフェート、塩化メチルまたは塩化ベンジルを用いて行なわれる。更に、ジアリルジアルキルアンモニウムハロゲン化物、例えばジアリルジメチルアンモニウムクロリドがこれに該当する。

【 0 0 3 3 】

前記コポリマーは、例えば少なくとも 1 つの N - ビニルカルボン酸アミド、有利に N - ビニルホルムアミド 95 ~ 5

10

20

30

40

50

モル%、特に90～10モル%および

モノエチレン系不飽和モノマー5～95モル%、特に10～90モル%を重合導入した形で含有する。モノマーは、特に酸基を含有しない。

【0034】

モノマーの重合は、通常、ラジカル形成重合開始剤の存在で実施される。ホモポリマーおよびコポリマーは、全ての公知方法により得ることができ、例えば前記のホモポリマーおよびコポリマーは、水、アルコール、エーテルまたはジメチルホルムアミド中または種々の溶剤からなる混合物中での溶液重合、沈殿重合、逆の懸濁重合（油相中でのモノマー含有水相のエマルジョンの重合）および例えばWO 00/27893中に記載されているようにモノマー水溶液を水相中に溶解するかまたは乳化し、水溶性のポリマーの水

10

【0035】

ビニルアミン単位を含有するポリマーを製造するために、好ましくはN-ビニルホルムアミドと

ビニルホルミエート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、アクリルニトリル、メチルアクリレート、エチルアクリレートおよび/またはメチルメタクリレートを共重合し、

引続き、ホモ-またはコポリマーをビニルアミン単位の形成下に重合導入されたN-ビニルホルムアミド単位から加水分解することによって得ることができるN-ビニルホルムアミドのホモポリマーまたはコポリマーから出発し、この場合加水分解度は、例えば1～100モル%、特に25～100モル%、特に有利に50～100モル%、殊に有利に70～100モル%である。加水分解度は、モル%でのビニルアミンに対するポリマーの含量に相当する。上記のポリマーの加水分解は、公知方法により、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第3128478号明細書および米国特許第6132558号明細書中の記載と同様に、酸（例えば、鉱酸、例えば硫酸、塩酸またはリン酸、カルボン酸、蟻酸または酢酸、またはスルホン酸またはホスホン酸）、塩基または酵素を作用させることによって行なわれる。酸を加水分解剤として使用する場合には、ポリマーのビニルアミン単位がアンモニウム塩として存在し、その一方で、塩基を用いての加水分解の場合には、遊離アミノ

20

30

【0036】

多くの場合には、使用されたホモポリマーおよびコポリマーの加水分解度は、85～95モル%である。ホモポリマーの加水分解度は、ビニルアミン単位についてポリマーの含量と同一の意味を有する。ビニルエステルを重合導入して含有するコポリマーの場合、N-ビニルホルムアミド単位の加水分解と共に、エステル基の加水分解がビニルアルコール単位の形成下に生じうる。これは、特に、苛性ソーダの存在下で、コポリマーの加水分解が実施される場合である。重合導入されたアクリルニトリルは、同様に、加水分解により化学的に変化される。この場合には、例えばアミド基またはカルボキシル基が生じる。ビニルアミン単位を含有するホモポリマーおよびコポリマーは、場合によっては20モル%までのアミジン単位を含有し、この場合、このアミジン単位は、例えば蟻酸と2個の隣接するアミノ基を反応させるか、或いは、例えば重合導入されたN-ビニルホルムアミドのアミノ基と隣接するアミド基とを分子間反応させることによって生じる。

40

【0037】

ビニルアミン単位を含有するポリマーの平均分子量 M_w は、例えば500～10百万g/mol、特に750～5百万g/mol、特に有利に1000～2百万g/molである（光散乱によって測定された）。この分子量範囲は、例えば3～150、特に60～100のK値（25、pH値7および0.5質量%のポリマー濃度で5%の食塩水溶液中でH. Fikentscherにより測定した）に相当する。特に好ましくは、85～95のK値を有する、ビニルアミン単位を含有するポリマーが使用される。

50

【0038】

ビニルアミン単位を含有するポリマーは、例えば0～18 meq/g、特に5～18 meq/g、殊に10～16 meq/gの電荷密度(pH7で測定した)を有する。

【0039】

ビニルアミン単位を含有するポリマーは、特に塩不含の形で使用される。ビニルアミン単位を含有するポリマーの塩不含の水溶液は、例えば上記の塩含有ポリマー溶液から、適した膜で、例えば1000～500000ダルトン、特に10000～300000ダルトンの分離限界で限外濾過を行なうことにより製造することができる。

【0040】

ビニルアミン単位を含有するポリマーの誘導体も使用されてよい。即ち、例えば、ビニルアミン単位を含有するポリマーから、アミド化、アルキル化、スルホンアミド形成、尿素形成、チオ尿素形成、カルバメート形成、アシル化、カルボキシメチル化、ホスホノメチル化またはポリマーのアミノ基のマイケル付加によって、数多くの適した誘導体を製造することができる。この場合、特に重要なのは、ビニルアミン単位を含有するポリマー、特にポリビニルアミンをシアナミド(R^1R^2N-CN 、この場合 R^1 、 R^2 は、 H 、 $C_1\sim C_4$ -アルキル、 $C_3\sim C_6$ -シクロアルキル、フェニル、ベンジル、アルキル置換されたフェニルまたはナフチルを表わす)との反応によって得ることができる、架橋されていないポリビニルグアニジンである。米国特許第6087448号明細書、第3欄、第64行～第5欄、第14行参照。

【0041】

ポリアルキレングリコール、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルムアミド、多糖類、例えば澱粉、オリゴ糖類または単糖類上の例えばN-ビニルホルムアミドの加水分解されたグラフトポリマーもビニルアミン単位を含有するポリマーに属する。このグラフトポリマーは、例えばN-ビニルホルムアミドを水性媒体中で少なくとも1つの記載されたグラフト主鎖の存在下で場合によっては共重合可能な別のモノマーと一緒にラジカル重合し、引続きグラフトされたビニルホルムアミド単位を公知方法で加水分解し、ビニルアミン単位に変えることによって得ることができる。

【0042】

有利に該当するビニルアミン単位を含有するポリマーは、1～100モル%、有利に25～100モル%の加水分解度を有するN-ビニルホルムアミドのビニルアミンホモポリマーならびに1～100モル%、有利に25～100モル%が加水分解された、30～150、殊に60～100のK値を有する、N-ビニルホルムアミドとビニルホルミエート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、アクリルニトリル、メチルアクリレート、エチルアクリレートおよび/またはメチルメタクリレートとからなるコポリマーである。特に有利には、本発明による方法において、先に記載された、N-ビニルホルムアミドのホモポリマーが使用される。

【0043】

N-ビニルホルムアミドの前記ホモポリマーの典型的な代表例は、BASF AG社の商品名Catiofast(登録商標)VFH、Catiofast(登録商標)VSHおよびCatiofast(登録商標)VMPで公知である。

【0044】

勿論、本発明による方法において、記載されたカチオン性ポリマーおよび/または両性ポリマーの混合物が使用されてもよい。しかし、好ましくは、ポリマー種の代表例が使用される。殊に、ビニルアミン単位を含有するポリマーは、本発明による方法において使用される。

【0045】

本発明による方法において使用されるカチオン性ポリマーおよび/または両性ポリマーは、紙料スラリーの乾燥含量に対して0.0001～1質量%、有利に0.0005～0.5質量%の量で、特に好ましくはそれぞれ紙料スラリーの乾燥含量に対して0.001～0.2質量%の量、殊に0.005～0.1質量%の量で繊維スラリーに添加される。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

少なくとも1つのカチオン性ポリマーおよび/または両性ポリマーを繊維スラリーに添加することによって、公知技術水準と比較して著しく高められた填料保留性が達成され、即ち本発明による方法により高い填料含量を有する紙を製造することができる。それによって、製造において繊維材料含量が減少され、このことは、紙の製造費の減少を生じる。

【 0 0 4 7 】

更に、本発明による方法により製造された紙は、高められた填料含量以外に改善された乾燥強度を有する。これは、殊に性質、例えば乾式引裂き長さ、後引裂き力、曲げ剛性および内部強度によって証明される。

【 0 0 4 8 】

填料量の上昇と共に、強度特性が不変である場合に、填料の本発明による処理によって紙の光沢も著しく上昇させることができる。これは、木材含有の紙、例えばSC紙にも当てはまる。この場合、光沢の上昇は、紙の品質の上昇を意味し、この上昇により、紙製造業者によりいっそう高い販売価格の達成が許容される。

【 0 0 4 9 】

本発明による方法において使用することができる微粒状填料は、刊行物から公知である。この場合には、少なくとも部分的に両性の水溶性コポリマーで被覆されている微粒状填料が重要である。この種の水性スラリーは、特開平08-059740号公報、WO 04/087818およびドイツ連邦共和国特許出願公開第10334133号明細書A1の記載から公知である。この場合、この刊行物の記載は、参考のために引用されている。前記の刊行物中に開示された両性の水溶性コポリマーは、共通の構造特徴として、アミジン単位を5員環ならびに6員環で含有することを有する。

【 0 0 5 0 】

先に記載されたように、微粒状填料単独、即ち純粋な形での微粒状填料、または所謂新しい填料ならびに微粒状填料を含有する原料物質、例えば塗被紙の所謂きず物、ならびにその任意の組成の混合物は、微粒状填料を含有する成分の概念に含まれる。

【 0 0 5 1 】

例えば、本発明による方法においては、填料含量に対して100%の新しい填料の水性スラリーが使用される。

【 0 0 5 2 】

また、本発明による方法において填料含量100%が塗被紙のきず物から得られる水性スラリーが使用されてもよい。この場合、片側が塗被された紙のきず物であるか、両側が塗被された紙のきず物であるかは、些細なことである。

【 0 0 5 3 】

本発明による方法の第3の変法においては、新しい填料および塗被紙のきず物の任意の組成での混合物の水性スラリーが使用される。このような混合物は、それぞれ水性スラリーの填料含量に対して、例えば90%が新しい填料からなることができ、10%が塗被紙のきず物からの填料からなることができる。この割合は、逆であってもよく、即ち新しい填料：塗被紙のきず物からの填料は、10%：90%であることができる。

【 0 0 5 4 】

新しい填料と塗被紙のきず物からの填料との可能な混合比は、例えば15%：85%、20%：80%、30%：70%、40%：60%、50%：50%、60%：40%、70%：30%、80%：20%ならびに85%：15%である。しかし、先に記載されたように、混合は、任意の組成で可能である。

【 0 0 5 5 】

好ましくは、10%（新しい填料）対90%（塗被紙のきず物からの填料）ないし90%（新しい填料）対10%（塗被紙のきず物からの填料）の範囲内の混合比を有する混合物が使用される。

【 0 0 5 6 】

特に有利には、この混合比は、15%（新しい填料）対85%（塗被紙のきず物からの

10

20

30

40

50

填料)ないし60%(新しい填料)対40%(塗被紙のきず物からの填料)の範囲内にある。

【0057】

百分率の記載は、それぞれ水性スラリー中の全填料含量に関連する。

【0058】

この場合、填料基材としては、例えば微粉碎された石灰(GCC)、石灰、白亜、大理石の形または沈降炭酸カルシウム(PPC)の形である炭酸カルシウムがこれに該当する。填料としては、同様にタルク、カオリン、ベントナイト、サテンホワイト、硫酸カルシウム、硫酸バリウムおよび二酸化チタンが使用されうる。勿論、2つ以上の記載された填料からなる混合物も使用することができる。填料の粒径は、特に2 μ m未満であり、例えば填料粒子の40~90%は、2 μ m未満の粒径である。

10

【0059】

特開平08-059740号公報、WO 04/087818およびドイツ連邦共和国特許出願公開第10334133号明細書A1に記載された方法の場合、填料は、水性スラリーとして存在する。沈降炭酸カルシウムは、通常、分散剤の不在下で水性スラリーとして存在する。残りの填料(例えば、GCC)の水性スラリーを製造するために、一般にアニオン性分散剤、例えば1000~40000ダルトンの平均分子量 M_w を有するポリアクリル酸が使用される。填料が高い固体含量(例えば、60%以上)を含有する場合には、填料は、前記のアニオン性分散剤の存在下で微粉碎される。アニオン性分散剤を使用する場合には、例えば水性填料スラリーの製造のために0.01~0.6質量%、特に0.2~0.5質量%が使用される。アニオン性分散剤の存在下で水中に分散されたスラリーは、例えば少なくとも1つの填料を10~60質量%、多くの場合に15~50質量%含有する。

20

【0060】

特開平08-059740号公報、WO 04/087818およびドイツ連邦共和国特許出願公開第10334133号明細書A1に記載された両性の水溶性ポリマーは、水性スラリーに混合される。例えば、少なくとも1つの微粒状填料1~60質量%を含有する水性スラリーに、填料に対して特開平08-059740号公報、WO 04/087818およびドイツ連邦共和国特許出願公開第10334133号明細書A1に記載された両性の水溶性コポリマー0.1~5質量%を添加するか、または微粒状填料水性スラリーを両性ポリマーの水溶液中に導入し、これらの成分をそれぞれ混合することができる。

30

【0061】

両性ポリマーでの微粒状填料の水性スラリーの前記処理は、連続的または不連続的に実施することができる。

【0062】

好ましくは、両性ポリマーでの填料の処理は、連続的モードで行なわれる。そのために、例えば両性ポリマーは、希釈された溶液として填料タンクと填料ポンプとの間で混入されることができる。この場合、填料ポンプ中での希釈ならびに剪断力は、填料とポリマーとの良好な混合を保証する。それによって、微粒状填料は、少なくとも部分的に両性の水溶性ポリマーで被覆されるかまたは含浸される。両性の水溶性ポリマーの希釈されたポリマー溶液の固体含量は、20質量%~0.01質量%であることができる。

40

【0063】

塗被紙のきず物から得られる填料を使用する場合、両性の水溶性コポリマーでの処理は、例えば塗被紙のきず物を両性の水溶性コポリマーの存在下で溶解するようにして行なうことができる。

【0064】

また、両性の水溶性コポリマーでの処理は、塗被紙のきず物の溶解後に行なわれる。

【0065】

前記きず物からの填料の処理の種類とは無関係に、同様に少なくとも部分的に両性の水溶性コポリマーで被覆されているかまたは含浸されている微粒状填料を得ることができる

50

【 0 0 6 6 】

ポリマーで処理された填料スラリーは、填料ポンプによって直接に抄紙機の濃厚成分または希薄成分中に到達する。処理された填料が抄紙機の濃厚成分中にも希薄成分中にも供給されることが考えられる。

【 0 0 6 7 】

本発明による方法は、木材不含の紙ならびに木材含有の紙の製造に適している。多くの場合に、本発明による方法は、紙中の固体含量の著しい上昇を生じ、紙の性質の重大な損失もなく乾燥強度を失なうこともない。填料含量は、強度の損失なしに少なくとも1つのカチオン性ポリマーおよび/または両性ポリマーの添加によって上昇される。

10

【 0 0 6 8 】

本発明方法による紙、ボール紙および厚紙の製造は、通常、セルロース繊維のスラリーを脱水することによって行なわれる。セルロース繊維としては、このために常用の全てのタイプがこれに該当し、例えばセルロース繊維は、木材パルプおよび全ての一年生植物から取得される繊維がこれに該当する。木材パルプには、例えば碎木パルプ、サーモメカニカルパルプ(TMP)、ケミサーモ・メカニカルパルプ(CTMP)、加圧式碎木パルプ、半成紙料(Halbzellstoff)、高収率パルプおよびリファイナー・メカニカル・パルプ(RMP)ならびに古紙が属する。更に、漂白されたかまたは漂白されていない形で使用されてよいパルプが使用されてよい。このための例は、硫酸塩パルプ、亜硫酸パルプおよびソーダパルプである。有利には、漂白されたクラフトパルプとも呼称される漂白されたパルプが使用される。記載された繊維材料は、単独かまたは混合物で使用されることが

20

【 0 0 6 9 】

本発明の対象は、同様に微粒状填料を含有する成分の水性スラリーの存在下で製造される紙であり、この場合この微粒状填料は、少なくとも部分的に両性の水溶性コポリマーで被覆されており、微粒状填料を含有する成分の水性スラリー以外に少なくとも1つのカチオン性ポリマーおよび/または両性ポリマーが枚葉紙の形成前に繊維スラリーに添加される。

【 0 0 7 0 】

前記の紙は、殊に高い填料含量および高い乾燥強度を示す。本発明の範囲内で高い填料含量を有する紙は、殊に紙料スラリーの乾燥含量に対して3~45質量%、有利に10~45質量%、特に有利に15~40質量%、殊に有利に20~35質量%の填料含量を有するような紙である。

30

【 0 0 7 1 】

次に、本発明を、制限されない実施例により詳説する。

【 0 0 7 2 】

実施例中の百分率の記載は、別記されない限り質量%を意味する。電気泳動移動度またはゼータ電位はレーザー光学的に測定された。電気泳動測定のために、試料をKCl水溶液(例えば、10ミリモル)で1体積%の測定のための濃度に希釈した。測定機器として、Malvern Instruments Ltd.社のZetasizer 3000 HSが使用された。

40

【 0 0 7 3 】

ポリマーの分子量Mwを静的光散乱により測定した。この測定は、pH7.6で10ミリモルの食塩水溶液中で実施された。

【 0 0 7 4 】

K値は、H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 48-64および71-74 (1932)により、1.0%の食塩水溶液中で25 で、pH値7で0.1質量%のポリマー濃度で測定された。

【 0 0 7 5 】

填料として、沈降白亜、沈降炭酸カルシウム(PPC)、微粉碎された白亜(GCC)、カオリンまたは記載された填料からの混合物が使用された。本発明による実施例におい

50

て、5つの異なる、コポリマーで前処理された填料が使用された。

【0076】

前記のコポリマーの構造的組成は、使用されたモノマー混合物、加水分解度および古典的なドイツ連邦共和国特許出願第10334133.1号ならびにWO 04/087818に開示された計算法により¹³NMR分光法につき算出された。そのために、C原子の信号を積分した。溶剤として、D₂Oを使用した。

【0077】

I. 所謂新しい填料の使用

填料1

ビニルホルムアミド単位40モル%、アクリル酸単位30モル%およびビニルアミン単位およびアミジン単位30モル%の含量、および約500000の分子量M_wを有する両性コポリマーの12%の水溶液6gを、フラスコ中に装入し、引続き水30gで希釈した。引続き、沈降炭酸カルシウム(PCC)の水中の20%のスラリー150gを添加した。スラリーの添加の間およびその後、この混合物をHeiltof攪拌機で1000rpmで攪拌した。引続き、この混合物のpH値を8.5に調節した。微量電気泳動法を用いて、pH8.5およびpH7での填料粒子の移動度を測定した。この電気泳動移動度は、両方のpH調節の場合に軽度にマイナスの値を示した。

10

【0078】

填料2

ビニルホルムアミド単位40モル%、アクリル酸単位30モル%およびビニルアミン単位およびアミジン単位30モル%の含量、および約500000の分子量M_wを有する両性コポリマーの12%の水溶液6gを、フラスコ中に装入し、引続き水30gで希釈した。引続き、微粉碎された炭酸カルシウム(GCC)の水中の20%のスラリー150gを添加した。GCCの微粉碎は、実験室用顔料ミル中でアクリル酸ナトリウム含有分散剤の存在下で行なわれた。微粉碎後、GCC粒子の約75%は、2μm未満の粒度を有していた。GCCスラリーの添加の間およびその後、この混合物をHeiltof攪拌機で1000rpmで攪拌した。引続き、この混合物のpH値を8.5に調節した。微量電気泳動法を用いて、pH8.5およびpH7での填料粒子の移動度を測定した。この電気泳動移動度は、両方のpH調節の場合に軽度にマイナスの値を示した。

20

【0079】

填料3

ビニルホルムアミド単位35モル%、ビニルアミン単位およびアミジン単位30モル%、ナトリウムビニルスルホネート単位11モルおよびナトリウムアクリレート単位27モル%の含量、および約500000の分子量を有する、古典的なドイツ連邦共和国特許出願第10334133.1号の実施例1の記載により製造された両性コポリマーの13.5%の水溶液5.4gを、フラスコ中に装入し、引続き水30gで希釈した。引続き、微粉碎された炭酸カルシウム(GCC、Omya社のHydrocarb(登録商標)60GU)の水中の20%のスラリー150gを添加した。GCCスラリーの添加の間およびその後、この混合物をHeiltof攪拌機で1000rpmで攪拌した。引続き、この混合物のpH値を8.5に調節した。微量電気泳動法を用いて、pH8.5およびpH7での填料粒子の移動度を測定した。この電気泳動移動度は、両方のpH調節の場合に軽度にマイナスの値を示した。

30

40

【0080】

填料4

ビニルホルムアミド単位40モル%、アクリル酸単位30モル%およびビニルアミン単位およびアミジン単位30モル%の含量、および約500000の分子量M_wを有する両性コポリマーの12%の水溶液6gを、フラスコ中に装入し、引続き水30gで希釈した。引続き、カオリン-クレー混合物の水中の20%のスラリー150gを添加した。前記スラリーの添加の間およびその後、この混合物をHeiltof攪拌機で1000rpmで攪拌した。引続き、この混合物のpH値を8.5に調節した。微量電気泳動法を用いて、pH

50

8.5およびpH7での填料粒子の移動度を測定した。この電気泳動移動度は、両方のpH調節の場合に軽度にマイナスの値を示した。

【0081】

填料5（特開平08-059740号公報の実施例1による）

構造式(I)のアミジン単位35モル%、ビニルホルムアミド単位20モル%、ビニルアミン単位10モル%、アクリル酸単位5モル%およびニトリル単位30モル%の含量および300000ダルトンの分子量 M_w を有する両性コポリマーの12%の水溶液6gを、フラスコ中に装入し、引続き水30gで希釈した。ポリマーの限界粘度は、2.7dl/gであった(0.1g/dlのNaCl含量および25の温度の際にNaCl水溶液中でOswald粘度計で測定された)。引続き、水中の沈降炭酸カルシウム(PCC)の20%のスラリー150gを添加した。前記スラリーの添加の間およびその後、この混合物をHeiltof攪拌機で1000rpmで攪拌した。引続き、この混合物のpH値を8.5に調節した。微量電気泳動法を用いて、pH8.5およびpH7での填料粒子の移動度を測定した。この電気泳動移動度は、両方のpH調節の場合に軽度にマイナスの値を示した。

10

【0082】

タイプAの枚葉紙の製造

実施例1~5

TMP(Thermo-mechanical pulp)と碎木パルプとからなる混合物を70/30の比で、4%の固体濃度で実験室用パルパー中で斑点がなくなり、60~65の叩解度が達成されるまで叩解した。この場合、前記原質のpH値は、7~8の範囲内にあった。引続き、微粉碎された原質を水の添加によって0.35%の固体濃度に希釈した。

20

【0083】

填料含有の紙を製造する際にビニルアミン単位を含有するポリマーと組み合わせて前処理された填料の上記の水性填料スラリーの挙動を測定するために、それぞれ紙料スラリー500mlを装入し、前記パルプ中にそれぞれ前処理された填料のスラリーならびにビニルアミン単位を含有するポリマー(Catofast(登録商標)VMP)を計量供給した。ビニルアミン単位を含有するポリマーの計量供給量は、それぞれ紙料スラリーの乾燥含量に対してポリマー0.1%であった。

【0084】

その直後に、カチオン性ポリアクリルアミドを歩留り向上剤(Polymin(登録商標)KE2020)として前記混合物中に計量供給した。この歩留り向上剤の計量供給量は、紙料スラリーの乾燥質量に対して、それぞれポリマー0.01%であった。

30

【0085】

スラリーの量を、多数の前試験により、前処理された填料の量が約20%であるように調節した。

【0086】

この枚葉紙をそれぞれISO 5269/2によるRapid-Koethenシート成形機で、80g/m²のシート質量で製造し、引続き90で7分間乾燥し、その後200N/cmのニップ圧でカレンダー処理した。

【0087】

比較例6~10

枚葉紙を実施例1~5と同様に相応する前処理された填料を用いて製造された。しかし、ビニルアミン単位を含有するポリマーの添加を省略した。

40

【0088】

比較例11~14

枚葉紙を比較例6~9と同様に製造するが、しかし、付加的に相応する填料を処理せずに、即ち両性コポリマーを含まないように使用した。しかし、填料スラリーの添加量をシート成形の際に、実施例1~4からのそれぞれの填料タイプの等量の填料含量が達成されるように上昇させた。

【0089】

50

タイプ A の枚葉紙の試験

常に 23 および 50 % の空気湿度で空調室内での 12 時間の貯蔵時間後、DIN 54540 によるシートの乾式引裂き長さ、Brecht-Imset (DIN 53115) による後引裂き力および DIN 53121 による曲げ剛性を測定した。この結果は、第 1 表中に記載されている。

【 0 0 9 0 】

【 表 1 】

第 1 表

実施例	填料を有するスラリー	乾式引裂き長さ [m]	後引裂き力 [mNm/m]	曲げ剛性 [mN]	填料含量 [%]
1	填料 1	2876	588	40,1	33,8
2	填料 2	2456	575	39,4	31,3
3	填料 3	2567	588	38,7	30,8
4	填料 4	3256	625	37,9	29,8
5	填料 5	2689	362	38,1	28,7
比較例					
6	填料 1	2601	544	36,5	27,1
7	填料 2	2381	556	37,9	25,9
8	填料 3	2451	588	39,3	25,7
9	填料 4	3023	575	36,3	24,2
10	填料 5	2412	625	36,1	23,6
11	前処理なしの PCC スラリー (填料 1 と 同様)	1281	306	19,4	34,6
12	前処理なしの GCC スラリー (填料 2 と 同様)	1198	337	20,6	32,1
13	前処理なしの GCC スラリー (填料 3 と 同様)	1314	350	22,2	30,8
14	前処理なしのカオリン - クレー - スラリー (填料 4 と同様)	1368	612	17,3	31,3

【 0 0 9 1 】

タイプ B の枚葉紙の製造

実施例 15 ~ 18

漂白されたカンパ属硫酸パルプ (Birkensulfat) と漂白されたマツ属亜硫酸パルプ (Kiefersulfat) とからなる混合物を 70 / 30 の比で、4 % の固体濃度で実験室用パルパー中で斑点がなくなり、55 ~ 60 の叩解度が達成されるまで叩解した。引続き、叩解された原質に蛍光増白剤 (Blankophor (登録商標) PSG) ならびにカチオン性澱粉 (HiCat (登録商標) 5163A) を添加した。カチオン性澱粉を 10 % の澱粉スラリーとして 130 で 1 分間の滞留時間でジェットクッカー (Jet-Kocher) 中で溶解した。蛍光増白剤の計量供給量は、紙料スラリーの乾燥重量に対して製品 0.5 % であった。カチオン性澱粉の

10

20

30

40

50

計量供給量は、紙料スラリーの乾燥重量に対して澱粉 0.5%であった。この場合、前記原質の pH 値は、7 ~ 8 の範囲内であった。引続き、微粉碎された原質を水の添加によって 0.35% の固体濃度に希釈した。

【0092】

填料含有の紙を製造する際にビニルアミン単位を含有するポリマーと組み合わせて前処理された填料の上記の水性填料スラリーの挙動を測定するために、それぞれ紙料スラリー 500 ml を装入し、前記パルプ中にそれぞれ前処理された填料のスラリーならびにビニルアミン単位を含有するポリマー (Catiofast(登録商標)VMP) を計量供給した。ビニルアミン単位を含有するポリマーの計量供給量は、それぞれ紙料スラリーの乾燥含量に対してポリマー 0.1% であった。その直後に、カチオン性ポリアクリルアミドを歩留り向上剤 (Polymin(登録商標)KE2020) として前記混合物中に計量供給した。この歩留り向上剤の計量供給量は、紙料スラリーの乾燥質量に対して、それぞれポリマー 0.01% であった。

10

【0093】

スラリーの量を、多数の前試験により、前処理された填料の量が約 16% であるように調節した。

【0094】

この枚葉紙をそれぞれ ISO 5269/2 による Rapid-Koethen シート成形機で、80 g/m² のシート質量で製造し、引続き 90 で 7 分間乾燥し、その後 200 N/cm のニップ圧でカレンダー処理した。

20

【0095】

比較例 19 ~ 22

枚葉紙を実施例 15 ~ 18 と同様に相応する前処理された填料を用いて製造した。しかし、ビニルアミン単位を含有するポリマーの添加を省略した。

【0096】

比較例 23 ~ 25

枚葉紙を比較例 19 ~ 21 と同様に製造するが、しかし、付加的に相応する填料を処理せずに、即ち両性コポリマーを含まないように使用した。しかし、填料スラリーの添加量をシート成形の際に、実施例 15 ~ 17 からのそれぞれの填料タイプの等量の填料含量が達成されるように上昇させた。

30

【0097】

タイプ B の枚葉紙の試験

常に 23 および 50% の空気湿度で空調室内での 12 時間の貯蔵時間後、DIN 54516 による内部強度および DIN 54540 によるシートの乾式引裂き長さを測定した。後引裂き力を Brecht-Imset (DIN 53115) により測定し、曲げ剛性を DIN 53121 により測定した。この結果は、第 2 表中に記載されている。

【0098】

【表 2】

第2表

実施例	填料を有するスラリー	内部強度 [N/m]	乾式引裂き長さ [m]	後引裂き力 [mNm/m]	曲げ剛性 [mN]	填料含量 [%]
15	填料 1	222	4768	775	38,5	30,3
16	填料 2	203	4867	781	37,6	28,9
17	填料 3	214	4754	775	40,4	27,4
18	填料 5	165	4345	750	36,1	28,5
比較例						
19	填料 1	201	4483	750	36,1	23,9
20	填料 2	187	4536	750	37,3	21,8
21	填料 3	191	4489	775	39,8	22,7
22	填料 5	168	4291	775	34,5	22,5
23	前処理なしの PCCスラリー (填料1と同様)	91	2876	350	18,2	30,8
24	前処理なしの GCCスラリー (填料2と同様)	99	2965	350	19,1	29,5
25	前処理なしの GCCスラリー (填料3と同様)	103	3173	375	20,5	28,6

10

20

30

【 0 0 9 9 】

タイプ C の枚葉紙の製造

実施例 2 6

漂白された化学パルプと碎木パルプとからなる混合物を 20 / 80 の比で、4%の固体濃度で実験室用パルパー中で斑点がなくなり、55 ~ 60 の叩解度が達成されるまで叩解した。この場合、前記原質の pH 値は、7 ~ 8 の範囲内であった。引続き、微粉碎された原質を水の添加によって 0 . 3 5 % の固体濃度に希釈した。

40

【 0 1 0 0 】

引続き、紙料スラリー 500 ml を装入し、このパルプ中に填料 2 の 1 つの填料スラリーを計量供給した。付加的に、未処理のカオリン - クレー混合物の 1 5 % のスラリー 2 0 質量 % を供給した。その直後に、カチオン性ポリアクリルアミドを歩留り向上剤 (Polym n (登録商標) KE2020) として前記混合物中に計量供給した。この歩留まり向上剤の計量供給量は、紙料スラリーの乾燥質量に対して、ポリマー 0 . 0 1 % であった。

【 0 1 0 1 】

填料 2 の計量供給された填料スラリーならびに未処理のカオリン - クレー混合物の量を

50

、多数の前試験により、填料2および未処理のカオリン - クレーの量が約20%であるように調節した。従って、全填料含量は、約40%であった。

【0102】

この枚葉紙をISO 5269/2によるRapid-Koethenシート成形機で、80g/m²のシート質量で製造し、引続き90で7分間乾燥し、その後200N/cmのニップ圧でカレンダー処理した。

【0103】

比較例27

枚葉紙を実施例26と同様に製造した。対応する填料を処理せずに、即ち両性コポリマーを含まないように使用した。しかし、填料スラリーの添加量をシート成形の際に、実施例26からのそれぞれの填料タイプの等量の填料含量が達成されるように上昇させた。

【0104】

タイプCの枚葉紙の試験

常に23および50%の空気湿度で空調室内での12時間の貯蔵時間後、DIN 54540によるシートの乾式引裂き長さおよび75°の角度でのLehmannによる枚葉紙の光沢(DIN EN ISO 8254-2)を測定した。枚葉紙の乾燥紙むけ強度(Trockenrumpffestigkeit)を、IGT - 印刷適性試験(ISO 3783)試験を用いて試験した。この結果は、第3表中に記載されている。

【0105】

【表3】

第3表

実施例	填料を有するスラリー	乾式引裂き長さ [m]	光沢 OS [%]	光沢 SS [%]	IGT
26	2	2956	47,3	48,9	極めて良好
比較例					
27	前処理なしのGCCスラリー (填料2と同様)	2534	42,5	44,1	中程度

【0106】

II. 塗被紙のきず物からの填料の使用

104g/qmの単位面積当たりの質量を有する、実施例中で使用された両側が塗被された木材不含の紙は、灰化データ(灰化炉中で500で2時間)の分析によれば、全部で填料38.4%を含有していた。製紙業者の記載によれば、塗被品質の製造に使用される、約23%の填料含量(微粉碎された炭酸カルシウム、GCC)を有する原紙が製造された。それぞれの側での塗被質量は、12g/qmであった。塗被顔料として、沈降炭酸カルシウムを使用した。

【0107】

実施例28~31

塗被されたきず物の製造

30リットルの容器中で、塗被紙500gを水12リットルで5分間軟化した。引続き、ビニルホルムアミド単位40モル%、アクリル酸単位30モル%およびビニルアミン単位およびアミジン単位30モル%の含量および約500000の分子量M_wを有する両性コポリマーの12%の水溶液5gを添加した。その後、この混合物を実験室用パルパー

(Escher Wyss社) 中で10分間斑点がなくなるように叩解した。引続き、叩解された原質スラリーの叩解度は、65のSchopper Rieglerであった。

【0108】

タイプDの枚葉紙の製造

漂白されたカンバ属硫酸パルプ(Birkensulfat)と漂白されたマツ属亜硫酸パルプ(Kiefersulfit)とからなる混合物を70/30の比で、4%の固体濃度で実験室用パルパー中で斑点がなくなり、55~60の叩解度が達成されるまで叩解した。叩解された原質と両性コポリマーの存在下で叩解された塗被されたきず物とを比1:1で混合した。引続き、全原質に蛍光増白剤(Blankophor(登録商標)PSG)ならびにカチオン性澱粉(HiCat(登録商標)5163A)を添加した。カチオン性澱粉を10%の澱粉スラリーとして130で1分間の滞留時間でジェットクッカー(Jet-Kocher)中で溶解した。蛍光増白剤の計量供給量は、紙料スラリーの乾燥重量に対して製品0.5%であった。カチオン性澱粉の計量供給量は、紙料スラリーの乾燥重量に対して澱粉0.5%であった。この場合、前記原質のpH値は、7~8の範囲内であった。引続き、全原質を水の添加によって0.35%の固体濃度に希釈した。

10

【0109】

填料含有の紙の製造のために、紙料スラリー500mlを装入し、紙料スラリーの乾燥含量に対して、それぞれ20%のGCCスラリー1.5g(実施例28)、2g(実施例29)、2.5g(実施例30)および3g(実施例31)(Omya社のHydrocarb(登録商標)60GU)ならびにそれぞれビニルアミン単位含有ポリマー0.05%(Catiofast(登録商標)VFH)を供給した。その直後に、カチオン性ポリアクリルアミドを歩留り向上剤(Polymin(登録商標)KE2020)として前記混合物中に計量供給した。この歩留まり向上剤の計量供給量は、紙料スラリーの乾燥質量に対して、それぞれポリマー0.01%であった。

20

【0110】

この枚葉紙をそれぞれISO 5269/2によるRapid-Koethenシート成形機で、80g/m²のシート質量で製造し、引続き90で7分間乾燥し、その後200N/cmのニップ圧でカレンダー処理した。

【0111】

実施例32~35

塗被されたきず物の製造

30リットルの容器中で、塗被紙500gを水12リットルで5分間軟化した。引続き、ビニルホルムアミド単位40モル%、アクリル酸単位30モル%およびビニルアミン単位およびアミジン単位30モル%の含量および約500000の分子量M_wを有する両性コポリマーの12%の水溶液5gを添加した。その後、この混合物を実験室用パルパー(Escher Wyss社)中で10分間斑点がなくなるように叩解した。

30

【0112】

引続き、叩解された原質スラリーの叩解度は、65のSchopper Rieglerであった。

【0113】

塗被紙500gを実験室用パルパー(Escher Wyss社)中で水12リットル(原質密度4%)で10分間斑点がなくなるように叩解した叩解された原質スラリーの叩解度は、65のSchopper Rieglerであった。引続き、叩解された前記きず物にビニルホルムアミド単位40モル%、アクリル酸単位30モル%およびビニルアミン単位およびアミジン単位30モル%の含量および約500000の分子量M_wを有する両性コポリマーの12%の水溶液5gを添加した。

40

【0114】

タイプEの枚葉紙の製造

漂白されたカンバ属硫酸パルプ(Birkensulfat)と漂白されたマツ属亜硫酸パルプ(Kiefersulfit)とからなる混合物を70/30の比で、4%の固体濃度で実験室用パルパー中で斑点がなくなり、55~60の叩解度が達成されるまで叩解した。叩解された原質

50

と両性コポリマーの存在下で叩解された塗被されたきず物とを比 1 : 1 で混合した。引続き、全原質に蛍光増白剤 (Blankophor (登録商標) P S G) ならびにカチオン性澱粉 (Hi Cat (登録商標) 5163A) を添加した。カチオン性澱粉を 10 % の澱粉スラリーとして 130 で 1 分間の滞留時間でジェットクッカー (Jet-Kocher) 中で溶解した。蛍光増白剤の添加量は、紙料スラリーの乾燥重量に対して製品 0.5 % であった。カチオン性澱粉の添加量は、紙料スラリーの乾燥重量に対して澱粉 0.5 % であった。この場合、前記原質の pH 値は、7 ~ 8 の範囲内にあった。引続き、全原質を水の添加によって 0.35 % の固体濃度に希釈した。

【 0 1 1 5 】

10 填料含有の紙の製造のために、紙料スラリー 500 ml を装入し、紙料スラリーの乾燥含量に対して、それぞれ 20 % の G C C スラリー 1.5 g (実施例 32)、2 g (実施例 33)、2.5 g (実施例 34) および 3 g (実施例 35) (Omya社のHydrocarb (登録商標) 60 GU) ならびにそれぞれビニルアミン単位含有ポリマー 0.05 % (Catiofast (登録商標) VFH) を供給した。その直後に、カチオン性ポリアクリルアミドを歩留り向上剤 (Polymin(登録商標)KE2020) として前記混合物中に計量供給した。この歩留まり向上剤の計量供給量は、紙料スラリーの乾燥質量に対して、それぞれポリマー 0.01 % であった。

【 0 1 1 6 】

20 この枚葉紙をそれぞれ ISO 5269/2 による Rapid-Koethen シート成形機で、80 g / m² のシート質量で製造し、引続き 90 で 7 分間乾燥し、その後 200 N / cm のニップ圧でカレンダー処理した。

【 0 1 1 7 】

比較例 36 ~ 39

塗被されたきず物の製造

塗被紙 500 g を実験室用パルパー (Escher Wyss社) 中で水 12 リットル (原質密度 4 %) で 10 分間斑点がなくなるように叩解した引続き、叩解された原質スラリーの叩解度は、65 の Schopper Riegler であった。

【 0 1 1 8 】

タイプ F の枚葉紙の製造

30 漂白されたカンバ属硫酸パルプ (Birkensulfat) と漂白されたマツ属亜硫酸パルプ (Kiefernulfat) とからなる混合物を 70 / 30 の比で、4 % の固体濃度で実験室用パルパー中で斑点がなくなり、55 ~ 60 の叩解度が達成されるまで叩解した。引続き、叩解された原質を塗被されたきず物と比 1 : 1 で混合した。引続き、全原質に蛍光増白剤 (Blankophor (登録商標) P S G) ならびにカチオン性澱粉 (Hi Cat (登録商標) 5163A) を添加した。カチオン性澱粉を 10 % の澱粉スラリーとして 130 で 1 分間の滞留時間でジェットクッカー (Jet-Kocher) 中で溶解した。蛍光増白剤の添加量は、紙料スラリーの乾燥重量に対して澱粉 0.5 % であった。カチオン性澱粉の計量供給量は、紙料スラリーの乾燥重量に対して澱粉 0.5 % であった。この場合、前記原質の pH 値は、7 ~ 8 の範囲内にあった。引続き、全原質を水の添加によって 0.35 % の固体濃度に希釈した。

【 0 1 1 9 】

40 填料含有の紙の製造のために、それぞれ紙料スラリー 500 ml を装入し、紙料スラリーの乾燥含量に対して、それぞれ 20 % の G C C スラリー 1.5 g (実施例 36)、2 g (比較例 37)、2.5 g (比較例 38) および 3 g (比較例 39) (Omya社のHydrocarb (登録商標) 60 GU) ならびにそれぞれビニルアミン単位含有ポリマー 0.05 % (Catiofast (登録商標) VFH) を供給した。その直後に、カチオン性ポリアクリルアミドを歩留り向上剤 (Polymin(登録商標)KE2020) として前記混合物中に計量供給した。この歩留まり向上剤の計量供給量は、全ての場合に紙料スラリーの乾燥質量に対して、それぞれポリマー 0.01 % であった。

【 0 1 2 0 】

50 この枚葉紙をそれぞれ ISO 5269/2 による Rapid-Koethen シート成形機で、80 g / m² の

シート質量で製造し、引続き 90 で 7 分間乾燥し、その後 200 N / c m のニップ圧でカレンダー処理した。

【 0 1 2 1 】

タイプ D、E、F の枚葉紙の試験

常に 23 および 50 % の空気湿度で空調室内での 12 時間の貯蔵時間後、D I N 5 4 5 4 0 によるシートの乾式引裂き長さおよび D I N 5 4 5 1 6 による内部強度を測定した。この結果は、第 4 表中に記載されている。

【 0 1 2 2 】

【表 4】

第4表

10

実施例	乾式引裂き長さ [m]	内部強度 [N/m]	填料含量 [%]
28	4465	143	25,4
29	4198	129	29,3
30	3867	127	31,4
31	3554	112	33,9
32	4312	138	26,1
33	4135	131	30,3
34	3816	116	32,6
35	3545	109	34,2
比較例			
36	3564	102	24,2
37	3421	94	26,4
38	2987	86	29,3
39	2534	73	33,1

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 アントン エッサー
ドイツ連邦共和国 リンブルガーホーフ マインツァーシュトラッセ 24
- (72)発明者 ハンス - ヨアヒム ヘーンレ
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ベールエッカーシュトラッセ 27
- (72)発明者 ティボー アーダルベルト フォン ファドカーシ -
シンガポール国 シンガポール オーチャード ブルヴァード 245

審査官 前田 知也

- (56)参考文献 国際公開第2004/087818(WO, A1)
特開昭62-074902(JP, A)
特表2002-529554(JP, A)
特開2004-018323(JP, A)
特開2004-018336(JP, A)
特開平04-281094(JP, A)
特開平05-106193(JP, A)
国際公開第2003/052205(WO, A1)
国際公開第2005/012637(WO, A1)
特表2001-508137(JP, A)

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