



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월28일  
(11) 등록번호 10-2269338  
(24) 등록일자 2021년06월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
D21H 27/32 (2015.01) D21H 11/04 (2006.01)  
D21H 11/14 (2006.01) D21H 11/18 (2006.01)  
D21H 17/28 (2006.01) D21H 17/67 (2015.01)  
D21H 17/68 (2006.01) D21H 19/52 (2006.01)  
D21H 21/10 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
D21H 27/32 (2013.01)  
D21H 11/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7009842(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2017년03월31일  
심사청구일자 2020년04월07일
- (85) 번역문제출일자 2020년04월03일
- (65) 공개번호 10-2020-0039816
- (43) 공개일자 2020년04월16일
- (62) 원출원 특허 10-2018-7031526  
원출원일자(국제) 2017년03월31일  
심사청구일자 2019년04월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2017/000450
- (87) 국제공개번호 WO 2017/175062  
국제공개일자 2017년10월12일
- (30) 우선권주장  
1605797.8 2016년04월05일 영국(GB)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2012514137 A  
(뒷면에 계속)

- (73) 특허권자  
파이버린 테크놀로지스 리미티드  
영국 콘월 파 파 무어 로드 파 무어 센터 (우: 피엘24 2에스큐)
- (72) 발명자  
스벤딩, 페르  
스웨덴 쿤갈프 442 31, 보크바겐 12  
웍스, 조나단, 스투어트  
영국 콘월 피엘26 6제이이, 고란 헤이븐, 윌스 무어, 마리 우드  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인에이아이피

전체 청구항 수 : 총 42 항

심사관 : 정현진

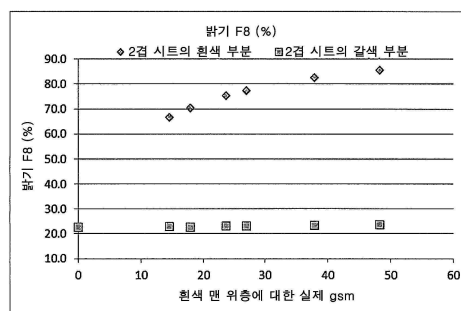
(54) 발명의 명칭 종이 및 판지 제품

(57) 요약

본 발명은 셀룰로오스를 함유한 기재 및 미소섬유상 셀룰로오스 및 무기 미립자를 포함하는 맨 윗겹을 포함하는 종이 및 판지 제품들과 같은 제품들, 그러한 종이 및 판지 제품들을 제조하는 방법들 및 그러한 종이 및 판지 제품들의 관련 용도들에 관한 것이다. 미소섬유상 셀룰로오스 및 무기 미립자 물질은 습식 기재이 체지기의 와이어

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



상에서 형성되는 과정에 있는 스테이지에서 적용됨으로써, 더 광범위한 장비 및 기계류의 추가 비용뿐만 아니라 별도의 코팅 건조를 회피한다. 미소섬유상 셀룰로오스는 기재 표면 상에 무기 미립자를 끌어들이고 복합물을 인쇄 및 기타 최종 용도 요구에 적합하게 만들기에 충분한 강도 및 적합한 기공 구조를 그것에 부여함으로써, 적절하게 적용될 때 습식 종이 또는 판지 기재 표면 상에 무기 미립자의 적용을 용이하게 한다.

(52) CPC특허분류

- D21H 11/14* (2013.01)
- D21H 11/18* (2013.01)
- D21H 17/28* (2013.01)
- D21H 17/675* (2013.01)
- D21H 17/68* (2013.01)
- D21H 19/52* (2013.01)
- D21H 21/10* (2013.01)

(72) 발명자

**크리트진저, 요한네스**

스위스 스위처랜드 올텐 4600, 랑하그스트라세 28

**라슨, 톰**

영국 유나이티드 킹덤 피엘25 3에프에스, 콘월, 오스텔, 찰스타운, 에스티. 켈팅 레인 18

**셀리나, 타니아**

영국 유나이티드 킹덤 피엘25 4에스티, 코월, 오스텔, 이스트보움 로드, 에스티. 밸리 뷰 3

**스큐즈, 데이비드**

영국 유나이티드 킹덤 티알1 1비에이치, 코월, 트루로, 프로스펙트 가든 2

(56) 선행기술조사문헌

- JP2014503696 A
- JP2016505727 A
- US05152872 A
- US20110259537 A1
- WO2013166285 A1
- KR1020010041098 A
- KR1020110091025 A

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

종이 또는 판지 제품으로서,

(i) 표백되지 않은 크라프트 펄프(bleached Kraft pulp), 재생 펄프 또는 이들의 조합을 포함하거나 또는 표백되지 않은 크라프트 펄프, 재생 펄프 또는 이들의 조합인 셀룰로오스-함유 기재; 및

(ii) 무기 미립자 물질 및 맨 윗겹(top ply)의 총 중량을 기준으로 최소 5 중량% 내지 30 중량%의 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하는 상기 맨 윗겹으로서, 상기 무기 미립자 물질 함유량은 상기 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로 67 중량% 내지 92 중량%이고, 상기 무기 미립자 물질은 상기 미립자들의 최소 20 중량% 내지 최소 95 중량%가 2 μm 미만의 구상당경(e.s.d.)을 갖는 입자 크기 분포를 갖고, 또한 상기 맨 윗겹에서 (ISO 표준 11475(F8; D65 - 400 nm)에 따라) 측정된 밝기는 최소 65%이며; 상기 맨 윗겹은 15 g/m<sup>2</sup> 내지 40 g/m<sup>2</sup>의 평량(grammage)을 갖고, 또한 상기 미소섬유상 셀룰로오스는 버진 펄프 또는 재생 펄프, 제지 공장 파쇄물, 제지 공장 폐기물 흐름 또는 제지 공장에서부터의 폐기물로부터 얻어지는 셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재로부터 얻어지는, 상기 맨 윗겹을 포함하는, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서, 상기 셀룰로오스-함유 기재는 표백되지 않은 크라프트 펄프 또는 재활용 판지 중 어느 하나를 포함하는, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 3**

청구항 2에 있어서, 상기 재활용 판지는 골판지 상자 폐지(old corrugated container)인, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 4**

청구항 2 또는 3에 있어서, 상기 제품은 백색 상부 골판지를 포함하거나 백색 상부 골판지인, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 5**

청구항 4에 있어서, 상기 기재는 50 g/m<sup>2</sup> 내지 500 g/m<sup>2</sup> 범위의 평량을 포함하는 골판지 제품에 사용되는, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 6**

청구항 1에 있어서, 상기 무기 미립자 물질 및 상기 미소섬유상 셀룰로오스는 상기 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 상기 맨 윗겹의 95 중량% 넘게 포함되는, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 7**

청구항 1에 있어서, 상기 맨 윗겹은 상기 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 최소 70 중량%의 무기 미립자 물질을 포함하는, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 8**

청구항 1에 있어서, 상기 맨 윗겹은 상기 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 최소 80 중량%의 무기 미립자 물질을 포함하는, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 9**

청구항 1에 있어서, 상기 맨 윗겹은 상기 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 최소 10 중량% 내지 20 중량%의 미소

섬유상 셀룰로오스를 포함하는, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 10**

청구항 9에 있어서, 상기 맨 윗겹은 탄산칼슘, 탄산 마그네슘, 백운석, 석고, 무수 칸다이트 점토(anhydrous kandite clay), 카올린, 펠라이트, 규조토, 규회석(wollastonite), 탈크, 수산화 마그네슘, 이산화 티타늄 또는 삼수산화 알루미늄, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 무기 미립자 물질을 포함하는, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 11**

청구항 10에 있어서, 상기 무기 미립자 물질은 탄산칼슘을 포함하거나 탄산칼슘인, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 12**

청구항 1에 있어서, 상기 제품은 상기 맨 윗겹에서 측정된 PPS 거칠기 @1000 kPa가 6.0  $\mu\text{m}$  이하이고/이거나 상기 맨 윗겹에서 측정된 PSS 거칠기 @1000 kPa가 상기 맨 윗겹이 없는 상기 기재의 상기 PPS 거칠기보다 최소 2.0  $\mu\text{m}$  미만인, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 13**

청구항 1에 있어서, 상기 맨 윗겹은 응집제, 형성/배수 보조제, 수용성 증점제, 전분, 보류 보조제 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 첨가제들을 합계하여 2 중량%까지 포함하는, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 14**

청구항 1에 있어서, 맨 윗겹에는 부가적인 유기 화합물이 없는, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 15**

청구항 14에 있어서, 상기 맨 윗겹에는 양이온성 중합체, 음이온성 중합체 또는 다당류 친수콜로이드가 없는, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 16**

청구항 1에 있어서, 상기 맨 윗겹에는 왁스, 폴리올레핀 및 실리콘이 없는, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 17**

청구항 1에 있어서, 상기 기재는 상기 기재의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 이하의 보류 보조제를 포함하는, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 18**

청구항 1에 있어서, 상기 맨 윗겹은 필수적으로 무기 미립자 및 미소섬유상 셀룰로오스로 이루어지는, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 19**

청구항 1에 있어서, 상기 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 최소 5 중량% 내지 30 중량%의 미소섬유상 셀룰로오스를 상기 맨 윗겹 상에 포함하는 추가 층 또는 겹, 또는 추가 층들 또는 겹들을 더 포함하는, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 20**

청구항 19에 있어서, 상기 추가 층들 또는 겹들 중 적어도 하나가 장벽 층 또는 겹, 또는 왁스 층 또는 겹, 또는 실리콘 층 또는 겹인, 종이 또는 판지 제품.

**청구항 21**

종이 또는 판지 제품을 제조하는 방법으로서,

- (a) 표백되지 않은 크라프트 펄프, 재생 펄프 또는 이들의 조합을 포함하거나 또는 표백되지 않은 크라프트 펄프, 재생 펄프 또는 이들의 조합인 습식 펄프 용지를 제공하는 단계;
- (b) 제지기의 습식 단부의 와이어 상에서 습식 기재 위에 비-가압 또는 가압 슬롯 개구를 통해 필름을 형성하기에 적합한 어플리케이터를 사용하여 상기 습식 펄프 용지 상에 맨 윗겹 슬러리를 제공하는 단계를 포함하되,
- (i) 상기 맨 윗겹 슬러리는  $15 \text{ g/m}^2$  내지  $40 \text{ g/m}^2$  범위의 양으로 제공되고;
- (ii) 상기 맨 윗겹 슬러리는 상기 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 최소 5 중량% 내지 30 중량%의 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하는 맨 윗겹을 갖는 제품을 얻기에 충분한 양의 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하고, 상기 미소섬유상 셀룰로오스는 버진 펄프 또는 재생 펄프, 제지 공장 파쇄물, 제지 공장 폐기물 흐름 또는 제지 공장으로부터의 폐기물로부터 얻어지는 셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재로부터 얻어지며;
- (iii) 상기 맨 윗겹 슬러리는 상기 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 최소 67 중량%의 무기 미립자 물질을 포함하는 맨 윗겹을 갖는 제품을 얻기에 충분한 양의 무기 미립자 물질을 포함하되, 상기 무기 미립자 물질은 상기 미립자들의 최소 20 중량% 내지 최소 95 중량%가  $2 \mu\text{m}$  미만의 구상당경(e.s.d.)을 갖는 입자 크기 분포를 갖는, 방법.

**청구항 22**

청구항 21에 있어서, 상기 습식 펄프 용지는 표백되지 않은 크라프트 펄프 또는 재활용 판지 중 어느 하나를 포함하는, 방법.

**청구항 23**

청구항 22에 있어서, 상기 재활용 판지는 골판지 상자 폐지를 포함하거나 골판지 상자 폐지인, 방법.

**청구항 24**

청구항 21에 있어서, 상기 습식 펄프 용지는 상기 습식 펄프 용지의 총 중량을 기준으로, 50 중량%보다 많은 물을 포함하는, 방법.

**청구항 25**

청구항 21에 있어서, 상기 습식 펄프 용지는 상기 습식 펄프 용지의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이하의 보류 보조제를 포함하는, 방법.

**청구항 26**

청구항 21에 있어서, 상기 맨 윗겹 슬러리는 무기 미립자 물질 및 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 최소 15 중량%의 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하는 상기 맨 윗겹을 갖는 종이 제품을 얻기에 충분한 양의 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하는, 방법.

**청구항 27**

청구항 21에 있어서, 상기 맨 윗겹 슬러리는 제지기의 습식 단부의 와이어 상에서 습식 기재 위에 가압 슬롯 개구를 사용하여 적용되는, 방법.

**청구항 28**

청구항 21에 있어서, 상기 맨 윗겹 슬러리는 커튼 코터( curtain coater)를 사용하여 적용되는, 방법.

**청구항 29**

청구항 21에 있어서, 상기 판지 제품은 백색 상부 골판지 제품인, 방법.

**청구항 30**

청구항 21에 있어서, 상기 기재는  $50 \text{ g/m}^2$  내지  $500 \text{ g/m}^2$  범위의 평량을 포함하여, 골판지 제품에 사용되는, 방법.

**청구항 31**

청구항 21에 있어서, 상기 무기 미립자 물질 및 상기 미소섬유상 셀룰로오스는 상기 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 상기 맨 윗겹의 95 중량% 넘게 포함되는, 방법.

**청구항 32**

청구항 21에 있어서, 상기 맨 윗겹은 상기 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 최소 70 중량%의 무기 미립자 물질을 포함하는, 방법.

**청구항 33**

청구항 21에 있어서, 상기 맨 윗겹은 상기 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 최소 80 중량%의 무기 미립자 물질을 포함하는, 방법.

**청구항 34**

청구항 21에 있어서, 상기 맨 윗겹은 상기 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 최소 10 중량% 내지 20 중량%의 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하는, 방법.

**청구항 35**

청구항 21에 있어서, 상기 맨 윗겹은 탄산칼슘, 탄산 마그네슘, 백운석, 석고, 무수 칸다이트 점토(anhydrous kandite clay), 카올린, 펄라이트, 규조토, 규회석(wollastonite), 탈크, 수산화 마그네슘, 이산화 티타늄 또는 삼수산화 알루미늄, 또는 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 무기 미립자 물질을 포함하는, 방법.

**청구항 36**

청구항 21에 있어서, 상기 무기 미립자 물질은 탄산칼슘을 포함하거나 탄산칼슘인, 방법.

**청구항 37**

청구항 21에 있어서, 상기 맨 윗겹은 응집제, 형성/배수 보조제, 수용성 증점제, 전분, 보류 보조제 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 첨가제들을 합계하여 2 중량% 이하로 포함하는, 방법.

**청구항 38**

청구항 21에 있어서, 맨 윗겹에는 부가적인 유기 화합물이 없는, 방법.

**청구항 39**

청구항 21에 있어서, 상기 맨 윗겹에는 양이온성 중합체, 음이온성 중합체 또는 다당류 친수콜로이드가 없는, 방법.

**청구항 40**

청구항 21에 있어서, 상기 맨 윗겹은 가장 바깥 겹인, 방법.

**청구항 41**

청구항 21에 있어서, 상기 맨 윗겹에는 왁스, 폴리올레핀 및 실리콘이 없는, 방법.

**청구항 42**

청구항 21에 있어서, 상기 맨 윗겹은 필수적으로 무기 미립자 및 미소섬유상 셀룰로오스로 이루어지는, 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 종이 또는 판지 제품들을 인쇄 및 기타 최종 용도 요구에 적합하게 만들기 위해 그것들에 개선된 광

[0001]

학적, 표면 및/또는 기계적 속성들을 부여하는데 적합한 양으로 기재 및 미소섬유상 셀룰로오스 및 적어도 하나의 무기 미립자 물질의 복합물을 포함하는 적어도 하나의 맨 윗겹을 포함하는 종이 또는 판지 제품들, 제지기의 습식 단부의 와이어 상에서 습식 기재 상에 미소섬유상 셀룰로오스 및 적어도 하나의 무기 미립자 물질의 복합물을 적용하는 프로세스에 의해 종이 또는 판지 제품들을 제조하는 방법들, 그리고 그러한 종이 또는 판지 제품들의 관련 용도들에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 종이 및 판지 제품들은 많고 다양하다. 인쇄 및 기타 최종 용도 요구에 적합하게 만드는, 광학적, 표면 및/또는 기계적 속성들을 갖는 종이 및 판지 제품들의 품질 향상에 대한, 그리고 예를 들어, 비용을 절감하고/거나 공정을 더 에너지 효율적이고 환경 친화적이게 만들고/거나 종이 제품의 재생성을 개선함으로써, 그러한 종이 및 판지 제품들을 향상된 인쇄 적성 및 표면 속성들을 갖게 제조하기 위한 방법들의 개선에 대한 요구가 계속되고 있다.

[0003] 백색 상부 라이너원지는 통상적으로 다형의 제지기에서 만들어진다. 백색 상부 라이너원지의 맨 위층은 종종 밝게 리파이닝된 표백 경재 크라프트(쇼트) 섬유를 포함하며, 이는 약 20 중량% 이하의 양의 충전제를 함유할 수 있다. 맨 위층은 통상적으로 라이너원지의 시각적인 모습을 개선하기 위해 층으로 베이스를 덮기 위해 그리고 인쇄에 적합하거나 코팅을 위한 베이스로서 고휘도의 표면을 얻기 위해 적용된다. 베이스 층은 보통 표백되지 않은 크라프트 펄프 또는 재활용 판지("OCC(old corrugated containers)", 골판지 상자 폐지)를 포함하고, 그에 따라 매우 거칠고 통상적인 장비로 코팅하기에 부적합하기 때문에 펄프계 층이 통상적으로 사용된다. 일부 옵션 인쇄가 사용되고 잉크젯 기술들의 중요도가 높아지고 있지만, 화이트 탑 라이너원지들은 철판 인쇄되는 경우가 가장 흔하다.

[0004] 전통적인 인쇄 및 쓰기 품질이 하락함에 따라, 많은 공장에서는 라이너원지 또는 기타 포장 제품들을 만들 그래픽 제지기들을 개조할 길을 모색하고 있다. 단층 기계를 다형체로 전환하는 것에는 주요한 재건 및 투자가 필요하며, 이것이 없이 기계는 단순한 라이너원지 품질을 만드는 것으로 제한될 것이다. 제지기의 습식 단부에서 작동하는 적합한 코팅 장치를 통해 백색 상부 라이너원지 제품을 생산하는데 적합한 코팅 조성물을 적용하는 것은 기계가 백색 상부 라이너원지 제품들을 경제적으로 생산할 수 있는 간단하고 저렴한 비용의 가능성을 제공할 것이다. 라이너원지 제조 공정에서의 이러한 시점에서 미소섬유상 셀룰로오스 및 유기 미립자 물질의 낮은 고체 함량 슬러리를 라이너원지 기재의 표면에 적용하면 기존의 배수 요소들을 사용하여 백색 상부 라이너원지를 배수시키고 결과적인 백색 상부 라이너원지를 종래의 시트로서 가압 및 건조시킬 수 있다.

[0005] 막 형성된 습식 기재 위에 코팅하면 문제가 발생한다. 이러한 문제들 중, 습식 기재의 표면이 가압 및 건조된 시트보다 훨씬 더 거칠 것이라는 사실이 있다. 이러한 이유로, 미소섬유상 셀룰로오스 및 유기 미립자 물질 복합물의 맨 윗겹 슬러리는 복합 물질의 균일한 흐름 또는 커튼을 적절한 유속으로 생성해야 한다. 더욱이, 윤곽 코팅을 얻기 위해서는 맨 윗겹 슬러리가 습윤 용지 상에 균등하게 삽입되어야 한다. 일단 가압되고 건조되면, 맨 윗겹은 직접 인쇄 또는 단일 코팅용으로 적합한 표면을 나타내야 한다. 따라서 낮은 다공도와 우수한 표면 강도는 완성된 백색 상부 라이너원지에 매우 중요한 속성들이다.

**발명의 내용**

[0006] 본 발명의 제1 측면에 따르면, 종이 또는 판지 제품들로서,

- [0007] (i) 셀룰로오스-함유 기재; 및
- [0008] (ii) 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 무기 미립자 물질 및 적어도 약 5 중량%의 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하는 맨 윗겹을 포함하되;

[0009] 상기 맨 윗겹 내 무기 미립자 물질 대 미소섬유상 셀룰로오스의 중량비는 약 20:1 내지 약 3:1이고 또한 상기 맨 윗겹은 ISO 표준 11475에 따라 적어도 약 65%의 밝기를 갖는, 종이 또는 판지 제품들이 제공된다.

[0010] 특정 실시 예들에서 상기 판지 제품들은 백색 상부 판지 또는 백색 상부 라이너원지이다.

[0011] 본 발명의 제2 측면에 따르면, 종이 또는 판지 제품으로서,

- [0012] (i) 셀룰로오스-함유 기재; 및
- [0013] (ii) 상기 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 약 67 중량% 내지 약 90 중량% 범위의 무기 미립자 물질 및 적어도

약 10 중량% 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하는 맨 윗겹을 포함하되, 상기 맨 윗겹은 상기 종이 또는 판지 제품에 약  $15 \text{ g/m}^2$  내지  $40 \text{ g/m}^2$  범위의 양으로 존재하는, 종이 또는 판지 제품이 제공된다.

[0014] 제2 측면의 특정 실시 예들에서, 상기 맨 윗겹은 상기 제품에 약  $20 \text{ g/m}^2$  내지  $30 \text{ g/m}^2$  범위, 특히 적어도 약  $30 \text{ g/m}^2$ 의 양으로 존재한다.

[0015] 제1 및 제2 측면의 특정 실시 예들에서, 상기 맨 윗겹에서 (ISO 표준 11475(F8; D65 - 400 nm)에 따라) 측정된 밝기는 상기 맨 윗겹 반대 표면 상의 상기 기재에서 측정된 밝기에 비해 증가된다.

[0016] 바람직하게는, 특정 실시 예들에서, 상기 맨 윗겹은 어두운 기재, 예를 들어 15-25의 밝기의 기재 위에 양호한 광학적 그리고 물리적 커버리지를 제공하며, 약  $30 \text{ g/m}^2$ 의 코팅 중량에서 적어도 약 65%, 적어도 약 70%, 또는 적어도 약 80%의 개선된 밝기를 낼 가능성을 지닌다.

[0017] 특정 실시 예들에서 상기 제품은 판지 제품을 포함하거나 판지 제품이고, 일부 실시 예에서 상기 제품은 백색 상부 판지, 골판지 또는 라이너원지 제품이다. 또한, 밝기의 개선은 약  $30 \text{ g/m}^2$ 의 커버리지에서 제1 및 제2 측면들을 이용하여 이루어져 통상적으로 5-15 중량%의 더 낮은 충전제 부하율에서 통상적으로  $50\text{-}60 \text{ g/m}^2$ 를 필요로 하는 종래 백색 탑 코트에 비해 80% 이상의 밝기 수준들에 이를 수 있다.

[0018] 제3 측면에 따르면, 종이 또는 판지 제품으로서,

[0019] (i) 셀룰로오스-함유 기재; 및

[0020] (ii) 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 약 67 중량% 내지 약 92 중량% 범위의 무기 미립자 물질 및 5 중량% 내지 약 30 중량% 범위의 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하는 맨 윗겹을 포함하는, 종이 또는 판지 제품이 제공된다.

[0021] 특정 실시 예들에서, 상기 맨 윗겹 내 무기 미립자 대 미소섬유상 셀룰로오스의 중량비는 약 8:1 내지 약 1:1, 또는 약 6:1 내지 약 3:1, 또는 약 5:1 내지 약 2:1, 또는 약 5:1 내지 약 3:1, 또는 약 4:1 내지 약 3:1이다.

[0022] 본 발명의 제4 측면에 따르면, 종이 또는 판지 제품을 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은: (a) 습식 펄프 용지를 제공하는 단계; (b) 상기 습식 펄프 용지 상에 맨 윗겹 슬러리를 제공하는 단계를 포함하되, (i) 상기 맨 윗겹 슬러리는  $15 \text{ g/m}^2$  내지  $40 \text{ g/m}^2$  범위의 양으로 제공되고 (ii) 상기 맨 윗겹 슬러리는 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 적어도 약 5 중량% 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하는 맨 윗겹을 갖는 제품을 얻기에 충분한 미소섬유상 셀룰로오스의 양을 포함하며; (iii) 상기 맨 윗겹 슬러리는 무기 미립자 물질 및 미소섬유상 셀룰로오스를 포함한다. 추가 실시 예들에서, 상기 맨 윗겹은 상기 맨 윗겹 총 중량을 기준으로, 적어도 약 10 중량%, 적어도 약 20 중량%, 또는 약 30 중량% 이하를 포함한다.

[0023] 제5 측면에 따르면, 본 발명은 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 적어도 약 20 중량% 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하는 상기 맨 윗겹의 판지 기재 상의 백색 상부 레이어로서의 용도에 관한 것이다. 추가 실시 예들에서, 본 발명은 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 약 30 중량% 이하의 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하는 상기 맨 윗겹의 판지 기재 상의 백색 상부 레이어로서의 용도에 관한 것이다. 본 발명의 특정 실시 예들은 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 약 67 중량% 내지 약 92 중량% 범위의 무기 미립자 물질 및 5 중량% 내지 약 30 중량% 범위의 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하는 상기 맨 윗겹의 사용에 관한 것이다.

[0024] 제6 측면에 따르면, 본 발명은 제1 내지 제2 측면들의 제지기의 습식 단부의 와이어 상에서 습식 기재 위에 비가압 또는 가압 슬롯 개구를 통해 커튼 또는 필름을 형성하여 맨 윗겹을 기재에 적용하여 종이 또는 판지 제품을 제조하는 것에 관한 것이다.

[0025] 특정 추가 실시 예들에서, 미소섬유상 셀룰로오스 및 무기 미립자 물질의 복합물은 백색 상부 레이어 또는 다른 상부 레이어로서 적용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 공정은 종래의 이차 섬유 레이어 또는 코팅을 건조 또는 반건조 종이 또는 판지 제품에 적용하는 것에 비해 커튼 코터, 가압 압출 코터, 이차 헤드박스 또는 가압 또는 비가압 슬롯 코터와 같은 저비용 어플리케이션 장비를 이용하여 수행될 수 있다. 더욱이, 초지기(Fourdrinier machine)의 배수 테이블과 같은 제지기의 기존 배수 요소들 및 프레스 섹션이 수분 제거에 이용될 수 있다. 미소섬유상 셀룰로오스 및 무기 미립자 물질의 상기 맨 윗겹은 상기 기재 위에 머무르고 상기 종이 또는 판지 제품의 낮은 기본 중량으로 양호한 광학적 그리고 물리적 커버리지를 제공할 수 있는 능력을 갖는다.



**도면의 간단한 설명**

- [0026] 도 1은 예 1에 따라 다양향 평량으로 생산된 시트들의 형성을 도시한다.
- 도 2는 예 1에 따라 다양향 평량으로 생산된 시트들의 밝기를 요약한 그래프이다.
- 도 3은 예 1에 따라 다양향 평량으로 생산된 시트들의 PSS 거칠기를 요약한 그래프이다.
- 도 4는 예 2의 시험 1-4에 대한 밝기 대 코팅 중량 수준의 플롯이다.
- 도 5는 시행점 T2에서 85 g/m<sup>2</sup> 기재에 적용되는 20 중량%의 미소섬유상 셀룰로오스 및 80 중량%의 중질 탄산칼슘(ground calcium carbonate)을 포함하는 35 g/m<sup>2</sup> 맨 윗겹으로 코팅된 기재의 주사 전자 현미경 이미지이다.
- 도 6은 시행점 T4에서 85 g/m<sup>2</sup> 기재에 적용되는 20 중량%의 미소섬유상 셀룰로오스, 20 중량%의 중질 탄산칼슘 및 60 중량%의 탈크를 포함하는 48 g/m<sup>2</sup> 맨 윗겹으로 코팅된 기재의 주사 전자 현미경 이미지이다.
- 도 7은 철판 인쇄된 샘플의 단면을 제시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0027] 놀랍게도, 무기 미립자 물질 및 미소섬유상 셀룰로오스의 복합물을 포함하는 층은 습식 라인이 형성된 직후에 제지기(초지기(Fourdrinier machine)와 같은)의 습식 단부에서 종이 용지 상에 첨가될 수 있으며, 여기서 용지는 여전히 10-15 고체 중량% 미만이다. 개시된 공정에 의해 제조된 맨 윗겹 종이 또는 판지는 적절한 기계적 속성들(예를 들어, 최종 용도 적용을 위한 강도)를 유지하면서, 경량화 및/또는 표면 개선(예를 들어, 평활도 및 낮은 다공도)뿐만 아니라 유리한 바람직한 광학적 속성들(예를 들어, 밝기)을 제공한다.
- [0028] "상" 층은 맨 윗겹이 기재 상에 또는 기재에 적용되는 것을 의미하며, 이 기재는 맨 윗겹 아래에 중간 층들 또는 레이어들을 가질 수 있다. 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹은 외곽층이다, 즉, 맨 위에 다른 층을 갖지 않는다. 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹은 적어도 15 g/m<sup>2</sup> 내지 약 40 g/m<sup>2</sup>의 평량을 갖는다.
- [0029] "미소섬유상 셀룰로오스"는 셀룰로오스의 미소섬유들이 미소섬유상 전 셀룰로오스의 섬유들에 비해 개개의 종들로서 또는 더 작은 응집체들로서 유리되거나 부분적으로 유리된 셀룰로오스 조성물을 의미한다. 미소섬유상 셀룰로오스는 본원에 설명된 공정에 제한되지는 않지만 이를 포함하여, 셀룰로오스를 미세섬유화함으로써 얻어질 수 있다. 제지 공정에 사용하기에 적합한 전형적인 셀룰로오스 섬유(즉, 미세섬유상 전 펄프 또는 아직 섬유화되지 않은 펄프)는 수백 또는 수천 개의 개별 셀룰로오스 미세섬유의 더 큰 응집체들을 포함한다. 셀룰로오스를 미세섬유화시킴으로써, 본 명세서에 설명된 특성들 및 속성들에 제한되지는 않지만 이들을 포함하는 특성 특성들 및 속성들이 미세섬유상 셀룰로오스 및 미세섬유상 셀룰로오스를 포함하는 조성물들에 부여된다.
- [0030] 개시된 미소섬유상 셀룰로오스 및 무기 미립자 물질의 조성물들로 본원에 설명된 제조 공정들에 의해 제조될 수 있는 수많은 유형의 종이 또는 판지가 있다. 종이와 판지 제품들 사이에는 명확한 구분이 없다. 후자는 평량이 증가된 더 두꺼운 종이계 물질들인 경향이 있다. 판지는 미소섬유상 셀룰로오스 및 무기 미립자 물질의 복합물의 맨 윗겹이 적용될 수 있는 단층일 수 있거나, 또는 판지는 다층 기재일 수 있다. 본 발명은 예로서 비 제한적으로, 접을 수 있는 판지 상자들 및 강성의 셋업 박스들 및 접을 수 있는 상자용 판지; 예를 들어, 액체 포장용 판지를 포함하는 상자용 판지 또는 마분지를 포함하는 수많은 형태의 판지에 관한 것이다. 판지는 합판이거나 흰 줄이 있는 합판일 수 있다. 판지는 크라프트판, 적층판일 수 있다. 판지는 단단한 표백된 판 또는 단단한 표백되지 않은 판일 수 있다. 다양한 형태의 용기용 판지는 골판지(종이 또는 판지 제품 자체가 아닌 건축 자재), 라이너원지 또는 제분용 판지와 같은 본 발명의 판지 제품들 내에 포함된다. 본원에 설명된 판지는 예를 들어 식품을 포함하여, 다양한 최종 제품을 싸고 포장하기에 적합할 수 있다.
- [0031] 특정 실시 예들에서, 제품은 용기용 판지이거나 또는 용기용 판지를 포함하고, 기재 및 맨 윗겹은 용기용 판지에 또는 용기용 판지로서 사용하기에 적합하다. 특정 실시 예들에서, 제품은 갈색 크라프트 라이너, 백색 상부 크라프트 라이너, 테스트 라이너, 백색 상부 테스트 라이너, 갈색 경량 재생 라이너, 얼룩 테스트 라이너 및 백색 상부 재생 라이너 중 하나이거나 이를 포함한다.
- [0032] 특정 실시 예들에서, 제품은 마분지이거나 마분지를 포함한다.
- [0033] 특정 실시 예들에서, 제품은 크라프트지이거나 크라프트지를 포함한다.

- [0034] 특정 실시 예들에서, 기재는 판지 제품을 포함하거나 판지 제품에 또는 판지 제품으로서 사용하기에 적합하다. 특정 실시 예들에서, 기재는 예를 들어, 라이너원지로서 백색 상부 판지 제품에 사용하기에 적합하다. 특정 실시 예들에서, 제품은 판지 제품, 예를 들어, 라이너원지를 포함하거나 판지 제품, 예를 들어, 라이너원지이다. 특정 실시 예들에서, 제품은 백색 상부 판지 제품, 예를 들어, 라이너원지를 포함하거나 백색 상부 판지 제품, 예를 들어, 라이너원지이다. 그러한 실시예들, 판지 제품은 예를 들어, 제품이 기재 및 맨 윗겹을 라이너원지로서 포함하는 골판지일 수 있다. 특정 실시 예들에서, 판지 제품은 단면, 일중, 이중 또는 삼중 골판지이다.
- [0035] 달리 언급되지 않는 한, 양은 맨 윗겹 및/또는 기재의 총 건조 중량을 기준으로 한다.
- [0036] 달리 언급되지 않는 한, 무기 미립자 물질에 대해 본원에서 언급된 입자 크기 속성들은 USA, Georgia, Norcross, Micromeritics Instruments Corporation(전화번호: +1 770 662 3620; 웹 사이트: www.micromeritics.com)에 의해 공급되는 Sedigraph 5100 기계(본원에서는 "Micromeritics Sedigraph 5100 장치"라고도 함)를 사용하여 수성 매질에 완전히 분산된 상태에서 미립자 물질을 침강시킴으로써 주지된 방식으로 측정된다. 그러한 기계는 소정의 e.s.d 값보다 작은 '등가 구경'(e.s.d)으로 당업계에서 언급되는 크기를 갖는 입자들의 누적 중량 퍼센트의 측정 및 플롯을 제공한다. 평균 입자 크기 d50은 d50 값 미만의 등가 구경을 갖는 입자들의 50 중량%가 존재하는 입자 e.s.d의 이러한 방식으로 결정된 값이다.
- [0037] 대안적으로, 언급될 경우, 무기 미립자 물질에 대해 본원에서 언급되는 입자 크기 속성들은 Malvern Instruments Ltd에 의해 공급되는 Malvern Mastersizer S 기계를 사용하여, 레이저 광 산란 분야에서 채용되는 주지의 통상적인 방법에 의해(또는 기본적으로 동일한 결과를 주는 다른 방법들에 의해) 측정된다. 레이저 광 산란 기술에서, 분말, 현탁액 및 유화액 중의 입자 크기는 Mie 이론의 적용에 기초하여, 레이저 빔의 회절을 사용하여 측정될 수 있다. 그러한 기계는 소정의 e.s.d 값보다 작은 '등가 구경'(e.s.d)으로 당업계에서 언급되는 크기를 갖는 입자들의 누적 체적 퍼센트의 측정 및 플롯을 제공한다. 평균 입자 크기 d50은 d50 값 미만의 등가 구경을 갖는 입자들의 50 체적%가 존재하는 입자 e.s.d의 이러한 방식으로 결정된 값이다.
- [0038] 다르게 언급되지 않는 한, 미소섬유상 셀룰로오스 물질의 입자 크기 속성들은 Malvern Instruments Ltd에 의해 공급되는 Malvern Mastersizer S 기계를 사용하여, 레이저 광 산란 분야에서 채용되는 주지의 통상적인 방법에 의해(또는 기본적으로 동일한 결과를 주는 다른 방법들에 의해) 측정된다.
- [0039] Malvern Mastersizer S 기계를 사용하여 무기 입자 물질 및 미소섬유상 셀룰로오스의 혼합물들의 입자 크기 분포들을 특성화하기 위해 사용된 절차의 세부 사항을 아래에 제공한다.
- [0040] 맨 윗겹
- [0041] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹은 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 적어도 약 5 중량%의 미소섬유상 셀룰로오스를 포함한다. 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹은 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 약 5 중량% 내지 약 30 중량% 미소섬유상 셀룰로오스, 예를 들어, 5 중량% 내지 약 25 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 25 중량%, 또는 약 15 중량% 내지 약 25 중량%, 또는 약 17.5 중량% 내지 약 22.5 중량% 미소섬유상 셀룰로오스를 포함한다.
- [0042] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹은 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 적어도 약 67 중량% 무기 미립자 물질, 또는 적어도 약 70 중량% 또는 적어도 약 75 중량% 무기 미립자 물질, 무기 미립자 물질, 또는 적어도 약 80 중량% 무기 미립자 물질, 또는 적어도 약 85 중량% 무기 미립자 물질, 또는 적어도 약 90 중량% 무기 미립자 물질, 그리고, 선택적으로, 0 내지 3 중량%의 다른 첨가제들을 포함한다.
- [0043] 특정 실시 예들에서, 미소섬유상 셀룰로오스 및 무기 미립자 물질은 약  $15 \text{ g/m}^2$  내지 약  $40 \text{ g/m}^2$ 의 맨 윗겹 평량을 제공한다. 이러한 그리고 다른 실시 예들에서, 맨 윗겹 네 무기 미립자 대 미소섬유상 셀룰로오스의 중량비는 약 20:1, 또는 약 10:1, 또는 약 5:1, 또는 약 4:1, 또는 약 3:1 또는 약 2:1이다.
- [0044] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹은 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 약 70 중량% 내지 약 90 중량% 무기 미립자 물질 및 약 10 중량% 내지 약 30 중량% 미소섬유상 셀룰로오스, 그리고 선택적으로 3 중량% 이하의 다른 첨가제들을 포함한다.
- [0045] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹은 선택적으로 추가 유기 화합물, 즉, 미소섬유상 셀룰로오스 이외의 유기 화합물을 함유할 수 있다.
- [0046] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹은 선택적으로 양이온성 중합체, 음이온성 중합체 및/또는 다당류 친수폴로이드를 함유할 수 있다.

- [0047] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹은 선택적으로 왁스, 폴리올레핀 및/또는 실리콘을 함유할 수 있다.
- [0048] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹은 광증백제가 없다.
- [0049] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹은 필수적으로 무기 미립자 물질 및 미소섬유상 셀룰로오스로 이루어지고, 그에 따라 무기 미립자 물질 및 미소섬유상 셀룰로오스 이외에 약 3 중량% 이하, 예를 들어, 약 2 중량% 이하, 또는 약 중량% 이하, 또는 약 0.5 중량% 이하의 첨가제들을 포함한다. 그러한 실시예들에서, 맨 윗겹은 응집제, 형성/배수 보조제(예를 들어, 폴리(아크릴아마이드-코- 디알릴디메틸암모늄 클로라이드, Polydadmac®), 수용성 증점제, 전분(예를 들어, 양이온성 전분), 사이즈제, 예를 들어, 로진, 알킬케텐 다이머("AKD"), 알케닐숙신산 무수물("ASA") 또는 유사한 물질들 및 이들의 조합물들로부터 선택되는 약 3 중량% 이하의 첨가제들, 예를 들어, 약 2 중량% 이하의 상기한 첨가제들, 또는 약 1 중량% 이하의 상기한 첨가제들, 또는 약 0.5 중량% 이하의 상기한 첨가제들을 포함한다.
- [0050] 특정 실시 예들에서, 우리는 소량의 보류/배수 보조제들, 이를테면 폴리(아크릴아마이드-코- 디알릴디메틸암모늄 클로라이드) 용액(Polydadmac®)을 추가하면, 보통 제지에 사용되는 훨씬 더 많은 양과는 대조적으로, 더 적은 양의 보류 보조제가 기재의 형성에 시각적 악영향을 미치지 않고 미소 규모의 침전을 제공하나, 탈수에 긍정적 영향을 미치게 된다. 이는 탈수 속도를 상당히 향상시킨다.
- [0051] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹은 무기 미립자 물질 및 미소섬유상 셀룰로오스로 이루어지고, 그에 따라 무기 미립자 물질 및 미소섬유상 셀룰로오스 이외에 약 0.25 중량% 미만, 예를 들어, 약 0.1 중량% 미만의 첨가제들(즉, 응집제, 형성/배수 보조제(예를 들어, 폴리(아크릴아마이드-코- 디알릴디메틸암모늄클로라이드) 용액 (Polydadmac®)), 수용성 증점제, 전분(예를 들어, 양이온성 전분) 및 이들의 조합물들로부터 선택되는 첨가제들)을 포함하거나, 무기 미립자 물질 및 미소섬유상 셀룰로오스 이외의 첨가제들이 없다.
- [0052] 미소섬유상 셀룰로오스는 임의의 적합한 공급원으로부터 얻어질 수 있다.
- [0053] 특정 실시 예들에서, 미소섬유상 셀룰로오스는 레이저 광 산란에 의해 측정될 때, 약 5 μm 내지 약 500 μm 범위의 d50을 갖는다. 특정 실시 예들에서, 미소섬유상 셀룰로오스는 약 400 μm 이하, 예를 들어 약 300 μm 이하, 또는 약 200 μm 이하, 또는 약 150 μm 이하, 또는 약 125 μm 이하, 또는 약 100 μm 이하, 또는 약 90 μm 이하, 또는 약 80 μm 이하, 또는 약 70 μm 이하, 또는 약 60 μm 이하, 또는 약 50 μm 이하, 또는 약 40 μm 이하, 또는 약 30 μm 이하, 또는 약 20 μm 이하, 또는 약 10 μm 이하의 d50을 갖는다
- [0054] 특정 실시 예들에서, 미소섬유상 셀룰로오스는 약 0.1-500 μm 범위의 모달 섬유 입자 크기를 갖는다. 특정 실시 예들에서, 미소섬유상 셀룰로오스는 적어도 약 0.5 μm, 예를 들어 적어도 약 10 μm, 또는 적어도 약 50 μm, 또는 적어도 약 100 μm, 또는 적어도 약 150 μm, 또는 적어도 약 200 μm, 또는 적어도 약 300 μm, 또는 적어도 약 400 μm의 모달 섬유 입자 크기를 갖는다.
- [0055] 추가적으로 또는 대안적으로, 미소섬유상 셀룰로오스는 Malvern에 의해 측정될 때, 약 10 이상의 섬유 침도 (fibre steepness)를 가질 수 있다. 섬유 침도(즉, 섬유들의 입자 크기 분포의 침도)는 다음 식에 의해 결정된다:
- [0056] 침도 = 100 x (d30/d70)
- [0057] 미소섬유상 셀룰로오스는 약 100 이하의 섬유 침도를 가질 수 있다. 미소섬유상 셀룰로오스는 약 75 이하, 또는 약 50 이하, 또는 약 40 이하, 또는 약 30 이하의 섬유 침도를 가질 수 있다. 미소섬유상 셀룰로오스는 약 20 내지 약 50, 또는 약 25 내지 약 40, 또는 약 25 내지 약 35, 또는 약 30 내지 약 40의 섬유 침도를 가질 수 있다.
- [0058] 무기 미립자 물질은 예를 들어, 탄산 또는 황상 알칼린 토류 금속, 이를테면 탄산칼슘, 탄산 마그네슘, 백운석, 석고, 무수 칸다이트 점토(anhydrous kandite clay) 이를테면 카올린, 할로이사이트 또는 보올 클레이, 무수(하소) 칸다이트 점토 이를테면 메타카올린 또는 완전히 하소된 카올린, 탈크, 마이카, 훈타이트(huntite), 히드로 마그네사이트, 그라운드 글라스, 펠라이트 또는 규조토, 또는 규회석(wollastonite), 또는 이산화 타이타늄, 또는 수산화 마그네슘, 또는 삼수산화 알루미늄, 석회, 흑연, 또는 이들의 조합물들일 수 있다.
- [0059] 특정 실시 예들에서, 무기 미립자 물질은 탄산칼슘, 탄산 마그네슘, 백운석, 석고, 무수 칸다이트 점토, 펠라이트, 규조토, 규회석, 수산화 마그네슘, 또는 삼수산화 알루미늄, 이산화 티타늄 또는 이들의 조합물들이거나 이를 포함한다.

- [0060] 본 발명에 사용할 대표적인 무기 미립자 물질은 탄산칼슘이다. 이후로, 본 발명은 탄산칼슘의 면에서, 그리고 탄산칼슘이 처리되고/거나 취급되는 측면들에 관해서 논의되는 경향이 있을 수 있다. 본 발명은 그러한 실시예들로 제한되는 것으로 간주되지 않아야 한다.
- [0061] 본 발명에 사용되는 무기 탄산칼슘은 천연 공급원으로부터 분쇄에 의해 얻어질 수 있다. 중질 탄산칼슘(GCC)은 원하는 분말도(fineness)를 갖는 제품을 얻기 위해, 통상적으로 광물질 공급원 이를테면 백악, 대리석 또는 석회석을 파쇄한 다음 분쇄에 의해(그 다음 입자 크기 분류 단계가 이어질 수 있음) 얻어진다. 또한 다른 기술들 이를테면 표백, 부상 및 자력 분리를 사용하여 원하는 분말도 및/또는 색상을 갖는 제품을 얻을 수 있다. 무기 미립자 고체 물질은 자동적으로, 즉 고체 물질 자체의 입자들 사이의 마찰에 의해, 또는 대안적으로, 분쇄될 탄산칼슘으로부터의 상이한 물질의 입자들을 포함하는 무기 탄산칼슘 분쇄 매질이 있을 때 분쇄될 수 있다. 이러한 공정들은 공정의 임의의 스테이지에서 첨가될 수 있는 분산제 및 살생물제들이 있을 때 또는 없을 때 수행될 수 있다.
- [0062] 침강 탄산칼슘(PCC, Precipitated calcium carbonate)은 본 발명에서 무기 탄산칼슘의 공급원으로 사용될 수 있고, 당업계에서 이용 가능한 공지된 임의의 방법들에 의해 생성될 수 있다. TAPPI Monograph Series No 30, "Paper Coating Pigments", 34-35 페이지가 종이 산업에서 사용하기 위한 제품들의 제조에 사용하기에 적합한 침강 탄산칼슘을 제조하기 위한 세 가지 주요 공업용 공정을 설명하나, 본 발명의 실시에도 사용될 수 있다. 모든 세 가지 공정에서, 석회석과 같은 탄산칼슘 공급 물질을 먼저 하소시켜 생석회를 생성한 다음, 생석회를 물에서 소화시켜 수산화 칼슘 또는 석회유를 얻는다. 첫 번째 공정에서는 석회유를 탄산 가스로 바로 탄화시킨다. 이러한 공정은 부산물이 형성되지 않는다는 이점을 갖고, 탄산칼슘 제품의 속성들 및 순도를 제어하는 것은 비교적 쉽다. 두 번째 공정에서는 석회유를 소다회와 접촉시켜, 복분해에 의해, 탄산칼슘 침전물과 수산화 나트륨 용액을 생성한다. 이러한 공정이 공업용으로 사용된다면 수산화 나트륨은 탄산칼슘으로부터 실질적으로 완전히 분리될 수 있다. 세 번째 주요 공업 공정에서는 석회유를 먼저 염화 암모늄과 접촉시켜 염화 칼슘 용액 및 암모니아 가스를 내놓게 한다. 그 다음 염화 칼슘 용액을 소다회와 접촉시켜 복분해에 의해 침강 탄산칼슘 및 염화 나트륨 용액을 생성한다. 결정들은 사용되는 특정 반응 공정에 따라, 다양한 상이한 형상 및 크기로 생성될 수 있다. PCC 결정들의 세 가지 주요 형태는 아라고나이트, 능면체 및 편삼각면체(예를 들어, 방해석)이며, 이들 모두는 이들의 혼합물들을 포함하여, 본 발명에서 사용하기에 적합하다.
- [0063] 특정 실시 예들에서, PCC는 미소섬유상 셀룰로오스를 생성하는 공정 동안 형성될 수 있다.
- [0064] 탄산칼슘의 습식 분쇄는 탄산칼슘의 수성 현탁액의 형성을 수반하며 이는 그 다음 선택적으로 적합한 분산제가 있을 때 분쇄될 수 있다. 탄산칼슘의 습식 분쇄에 관한 더 많은 정보를 위해 예를 들어, EP-A-614948(이의 내용은 그 전체가 참고 문헌으로 인용됨)을 참조할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 무기 미립자 물질이 자연 발생원들로부터 얻어질 때, 일부 광물질 불순물이 지반 물질을 오염시킬 수 있다. 예를 들어, 자연적으로 발생하는 탄산칼슘은 다른 광물질과 함께 존재할 수 있다. 그에 따라, 몇몇 실시 예에서, 무기 미립자 물질은 일정량의 불순물을 포함한다. 그러나, 일반적으로, 본 발명에서 사용되는 무기 미립자 물질은 약 5 중량% 미만, 또는 약 1 중량% 미만의 다른 광물질 불순물을 함유할 것이다.
- [0066] 무기 미립자 물질은 적어도 약 10 중량%의 입자들이 2  $\mu\text{m}$  미만의 e.s.d를 갖는 입자 크기 분포를 가질 수 있다, 예를 들어, 적어도 약 20 중량%, 또는 적어도 약 30 중량%, 또는 적어도 약 40 중량%, 또는 적어도 약 50 중량%, 또는 적어도 약 60 중량%, 또는 적어도 약 70 중량%, 또는 적어도 약 80 중량%, 또는 적어도 약 90 중량%, 또는 적어도 약 95 중량%, 또는 적어도 약 100 %의 입자들이 2  $\mu\text{m}$  미만의 e.s.d를 갖는다.
- [0067] 다른 실시 예에서, 무기 미립자 물질은 Malvern Mastersizer S 기계를 사용하여 측정될 때, 적어도 약 10 체적%의 입자들이 2  $\mu\text{m}$  미만의 e.s.d를 갖는 입자 크기 분포를 갖는다, 예를 들어, 적어도 약 20 체적%, 또는 적어도 약 30 체적%, 또는 적어도 약 40 체적%, 또는 적어도 약 50 체적%, 또는 적어도 약 60 체적%, 또는 적어도 약 70 체적%, 또는 적어도 약 80 체적%, 또는 적어도 약 90 체적%, 또는 적어도 약 95 체적%, 또는 적어도 약 100 %의 입자들이 2  $\mu\text{m}$  미만의 e.s.d를 갖는다.
- [0068] Malvern Mastersizer S 기계를 사용하여 무기 입자 물질 및 미소섬유상 셀룰로오스의 혼합물들의 입자 크기 분포들을 특성화하기 위해 사용된 절차의 세부 사항을 아래에 제공한다.
- [0069] 특정 실시 예들에서, 무기 미립자 물질은 카울린 클레이이다. 이후로, 본 명세서의 본 섹션은 카울린의 면에서, 그리고 카울린이 처리되고/거나 취급되는 측면들에 관해서 논의되는 경향이 있을 수 있다. 본 발명은 그러한 실시예들로 제한되는 것으로 간주되지 않아야 한다. 그에 따라, 몇몇 실시 예에서, 카울린은 가공되지 않은 형태로 사용된다.



- [0070] 본 발명에서 사용되는 카울린 클레이는 천연 공급원, 즉 미가공 천연 카울린 클레이 광물질로부터 얻어지는 가공된 물질일 수 있다. 가공된 카울린 클레이는 통상적으로 적어도 약 50 중량% 카올리나이트를 함유할 수 있다. 예를 들어, 공업용으로 가장 가공된 카울린 클레이는 약 75 중량%를 초과하는 카올리나이트를 함유하고 약 90 중량%를 초과하는, 경우에 따라 약 95 중량%를 초과하는 카올리나이트를 함유할 수 있다.
- [0071] 본 발명에서 사용되는 카울린 클레이는 당업계의 통상의 기술자들에게 주지된 하나 이상의 다른 공정, 예를 들어 공지된 리파이닝 또는 선광 단계들에 의해 미가공 천연 카울린 클레이 광물질로부터 제조될 수 있다.
- [0072] 예를 들어, 점토 광물질은 차아황산 나트륨과 환원 표백제로 표백될 수 있다. 차아황산 나트륨이 사용되는 경우, 차아황산 나트륨 표백 단계 이후, 표백된 점토 광물질은 선택적으로 탈수되고, 선택적으로 세척 그리고 다시 선택적으로 탈수될 수 있다.
- [0073] 점토 광물질은 불순물을 제거하기 위해, 예를 들어, 당업계에 주지되어 있는 응집, 부상, 또는 자기 분리 기술들에 의해 취급될 수 있다. 대안적으로 본 발명의 제1 측면에서 사용되는 점토 광물질은 고체 형태로 또는 수성 현탁액으로 취급되지 않을 수 있다.
- [0074] 본 발명에서 사용되는 미립자 카울린 클레이의 제조 공정은 또한 예를 들어, 분쇄 또는 밀링과 같은 하나 이상의 과분쇄 단계를 포함할 수도 있다. 거친 카울린의 가벼운 과분쇄가 사용되어 적절한 박리가 이루어진다. 과분쇄는 플라스틱(예를 들어, 나일론), 모래 또는 세라믹 분쇄 또는 밀링 보조제의 비즈 또는 파립들의 사용에 의해 수행될 수 있다. 거친 카울린은 리파이닝되어 불순물이 제거되고 주지된 절차들을 사용하여 물리적 속성들을 향상시킬 수 있다. 카울린 클레이는 공지된 입자 크기 분류 절차, 예를 들어, 선별 및 원심 분리(또는 양자)에 의해 취급되어, 원하는 d50 값 또는 입자 크기 분포를 갖는 입자들을 얻을 수 있다.
- [0075] *기재*
- [0077] \*기재(및 미소섬유상 셀룰로오스)은 당업계에 주지된 임의의 적합한 화학적 또는 기계적 취급, 또는 이들의 조합에 의해 제조될 수 있는 셀룰로오스-함유 펄프로부터 얻어질 수 있다. 펄프는 목재, 풀(예를 들어, 사탕수수, 대나무) 또는 해진 천(예를 들어, 폐원단, 면, 삼 또는 아마)과 같은 임의의 적합한 공급원으로부터 얻어질 수 있다. 펄프는 당업자들에게 주지된 공정들에 따라 표백될 수 있고 본 발명에서 사용하기에 적합한 공정들은 쉽게 명백해질 것이다. 특정 실시 예들에서, 펄프는 표백되지 않는다. 표백되거나 표백되지 않은 셀룰로오스 펄프는 미리 결정된 여수도(당업계에서  $\text{cm}^3$  단위의 캐나다 표준 여수도(CSF)로 보고됨)로 비팅, 리파이닝 또는 둘 다 될 수 있다. 그 다음 표백되거나 표백되지 않은 그리고 비팅된 펄프로 적절한 제지 재료가 제조된다.
- [0078] 특정 실시 예들에서, 기재는 자연적으로(즉, 표백되지 않은) 유색인 크라프트 펄프를 포함하거나 이로부터 얻어진다. 특정 실시 예들에서, 기재는 크라프트 펄프, 재생 펄프, 또는 이들의 조합들을 포함하거나 이들로부터 얻어진다. 특정 실시 예들에서, 기재는 재생 펄프를 포함하거나 이로부터 얻어진다.
- [0079] 기재를 제조하는 제지 재료는 당업계에 공지된 다른 첨가제들을 함유할 수 있다. 예를 들어, 제지 재료는 비이온성, 양이온성 또는 음이온성 보류 보조제 또는 극미립자 보류 시스템을 함유한다. 그것은 또한 예를 들어, 장쇄 알킬케텐 다이머("AKD"), 왁스 유제 또는 숙신산 유도체, 예를 들어, 알케닐숙신산 무수물("ASA"), 로진 + 명반 또는 양이온성 로진 유제일 수 있는 사이즈제를 함유할 수 있다. 기재 조성용 제지 재료는 또한 염료 및/또는 광증백제를 함유할 수도 있다. 제지 재료는 또한 건조 및 습윤 강도 보조제, 이블테면, 예를 들어, 전분 또는 에피클로로히 드린 공중합체를 포함할 수도 있다.
- [0080] *제품*
- [0081] 특정 실시 예들에서, 기재는 용기용 판지 제품에 또는 용기용 판지 제품으로 사용하기에 적합한 평량, 예를 들어, 약  $50 \text{ g/m}^2$  내지 약  $500 \text{ g/m}^2$  범위의 평량을 갖는다. 이러한 그리고 다른 실시 예들에서, 맨 윗겹은 약  $10 \text{ g/m}^2$  내지 약  $50 \text{ g/m}^2$ , 특히 약  $15 \text{ g/m}^2$  내지  $40 \text{ g/m}^2$ , 그리고 더 상세하게는 약  $20 \text{ g/m}^2$  내지  $30 \text{ g/m}^2$  범위의 평량을 가질 수 있다.
- [0082] 특정 실시 예들에서, 기재는 약  $75 \text{ g/m}^2$  내지 약  $400 \text{ g/m}^2$ , 예를 들어, 약  $100 \text{ g/m}^2$  내지 약  $375 \text{ g/m}^2$ , 또는 약  $100 \text{ g/m}^2$  내지 약  $350 \text{ g/m}^2$ , 또는 약  $100 \text{ g/m}^2$  내지 약  $300 \text{ g/m}^2$ , 또는 약  $100 \text{ g/m}^2$  내지 약  $275 \text{ g/m}^2$ , 또는 약  $100 \text{ g/m}^2$  내지 약  $250 \text{ g/m}^2$ , 또는 약  $100 \text{ g/m}^2$  내지 약  $225 \text{ g/m}^2$ , 또는 약  $100 \text{ g/m}^2$  내지 약  $200 \text{ g/m}^2$ 의 평량을

갖는다. 이러한 그리고 다른 실시 예들에서, 맨 윗겹은 약  $15 \text{ g/m}^2$  내지  $40 \text{ g/m}^2$ , 또는 약  $25 \text{ g/m}^2$  내지  $35 \text{ g/m}^2$  범위의 평량을 가질 수 있다.

- [0083] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹은  $40 \text{ g/m}^2$  이하, 또는  $35 \text{ g/m}^2$  이하, 또는  $30 \text{ g/m}^2$  이하, 또는  $25 \text{ g/m}^2$  이하, 또는  $22.5 \text{ g/m}^2$  이하, 또는  $20 \text{ g/m}^2$  이하, 또는  $18 \text{ g/m}^2$  이하, 또는  $15 \text{ g/m}^2$  이하인 평량을 갖는다.
- [0084] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹은  $40 \text{ g/m}^2$  이하, 또는  $35 \text{ g/m}^2$  이하, 또는  $30 \text{ g/m}^2$  이하, 또는  $25 \text{ g/m}^2$  이하, 또는  $22.5 \text{ g/m}^2$  이하, 또는  $20 \text{ g/m}^2$  이하, 또는  $18 \text{ g/m}^2$  이하, 또는  $15 \text{ g/m}^2$  이하인 평량을 갖는다.
- [0085] 바람직하게는, 무기 미립자 물질 및 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하는 맨 윗겹의 적용은 바람직한 광학적, 표면 그리고 기계적 속성들의 조합을 갖는 판지 또는 용기용 판지와 같은 제품의 제조를 가능하게 하며, 이 바람직한 광학적, 표면 그리고 기계적 속성들은 충전제 함량이 높은 비교적 적은 양의 맨 윗겹을 이용하면서 얻어질 수 있음으로써, 종래의 맨 윗겹/기재 구성들에 비해 제품의 경량화를 제공한다. 또한, 맨 윗겹의 적용 이후에 발생할 수 있는 기계적 속성들의 임의의 감소는 비교적 저렴한 물질인 기재의 평량을 증가시킴으로써 상쇄될 수 있다.
- [0086] 따라서, 특정 실시 예들에서, 제품은 다음 중 하나 이상을 갖는다:
- [0087] (i) 맨 윗겹에서 (ISO 표준 11475(F8; D65 - 400 nm)에 따라 측정되거나(맨 윗겹이 없는 기재에 비해 증가됨) 맨 윗겹 반대 표면 상의 기재에서 측정된 밝기 및/또는 ISO 표준 11475(F8; D65 - 400 nm)에 따라 적어도 약 60.0%의 맨 윗겹에서 측정된 밝기;
- [0088] (ii) 약  $6.0 \mu\text{m}$  이하의 맨 윗겹에서 측정된 PPS 거칠기(@1000 kPa) 및/또는 맨 윗겹이 없는 기재의 PPS 거칠기보다 적어도  $2.0 \mu\text{m}$  더 미만인 맨 윗겹에서 측정된 PSS 거칠기(@1000 kPa).
- [0089] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹에서 측정된 밝기는 적어도 약 70.0%, 예를 들어 적어도 약 75.0%, 또는 적어도 약 80.0%, 또는 적어도 약 81.0%, 또는 적어도 약 82.0%, 또는 적어도 약 83.0%, 또는 적어도 약 84.0%, 또는 적어도 약 85.0%이다. 밝기는 Elrepho 분광 광도계를 사용하여 측정될 수 있다.
- [0090] 특정 실시 예들에서, 제품은 약  $5.9 \mu\text{m}$  미만, 예를 들어, 약  $5.9 \mu\text{m}$  미만, 또는 약  $5.7 \mu\text{m}$  미만, 또는 약  $5.6 \mu\text{m}$  미만, 또는 약  $5.5 \mu\text{m}$  미만의 맨 윗겹에서 측정된 PPS 거칠기(@1000 kPa)를 갖는다. 특정 실시 예들에서, PSS 거칠기는 약  $5.0 \mu\text{m}$  내지 약  $6.0 \mu\text{m}$ , 예를 들어, 약  $5.2 \mu\text{m}$  내지 약  $6.0 \mu\text{m}$ , 또는 약  $5.2 \mu\text{m}$  내지 약  $5.8 \mu\text{m}$ , 또는 약  $5.2 \mu\text{m}$  내지 약  $5.6 \mu\text{m}$ 이다.
- [0091] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹은 약 30 내지  $50 \text{ g/m}^2$ 의 평량, 적어도 약 65.0%의 밝기, 그리고, 선택적으로, 약  $5.6 \mu\text{m}$  미만의 PPS 거칠기를 갖는다.
- [0092] 특정 실시 예들에서, 제품은 적어도 약 50 중량% 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하는 층 상에, 추가 레이어 또는 층, 또는 추가 레이어들 또는 층들을 포함한다. 예를 들어, 하나 이상의 레이어 또는 층, 또는 적어도 두 개의 추가 레이어 또는 층, 또는 약 5개 이하의 추가 레이어 또는 층, 또는 약 4개 이하의 추가 레이어 또는 층, 또는 약 3개 이하의 레이어 또는 층.
- [0093] 특정 실시 예들에서, 추가 레이어들 또는 층들 중 하나, 또는 적어도 하나는 장벽 레이어 또는 층, 또는 왁스 레이어 또는 층, 또는 실리콘 레이어 또는 층, 또는 상기한 레이어들 중 둘 또는 세 개의 레이어의 조합이다.
- [0094] 미소섬유상 셀룰로오스 및 무기 미립자 물질을 포함하는 개시된 맨 윗겹이 코팅된 기재들의 다른 유리한 특징은 맨 윗겹 상의 개선된 인쇄이다. 종래 백색 상부 라이너는 통상적으로 5-15 % 충전제 범위의 비교적 낮은 충전제 함량을 갖는 백지로 이루어진 백색 표면을 통상적으로 갖는다. 그 결과, 그러한 백색 상부 라이너들은 매우 거칠고 거친 기공 구조로 시작되는 경향이 있다. 이는 인쇄용 잉크를 수용하기에 이상적이지 않다.
- [0095] 도 6은 아래에서 미소섬유상 셀룰로오스 및 유기 미립자 물질을 포함하는 본 발명의 맨 윗겹의 적용에 의해 실현되는 인쇄 개선을 예시한다.
- [0096] 전반적으로, 상기한 층의 낮은 다공도는 재생 불가능한 왁스, PE 및 실리콘 등의 코팅들이 재활용할 수 없는 대응물들과 비교하여 전반적으로 동등하거나 향상된 성능을 얻기 위해, 재활용할 수 있는 제제들에 의해 대체되게 하는 배리어 적용시 개선된 속성들을 허용할 수 있기 때문에 상기한 층의 사용은 '더 친환경적(greener)'인 포

장 제품을 제공할 수 있다.

- [0097] 제조 방법들
- [0098] 종이 제품을 제조하는 방법이 제공된다. 그것은 다음을 포함한다:
- [0099] (a) 습식 펄프 용지를 제공하는 단계; 및
- [0100] (b) 습식 펄프 용지 상에 맨 윗겹 슬러리를 제공하는 단계.
- [0101] 맨 윗겹 슬러리는 (i) 15 g/m<sup>2</sup> 내지 40 g/m<sup>2</sup> 범위의 양으로 제공되고; (ii) 맨 윗겹 슬러리는 적어도 약 5 중량% 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하는 맨 윗겹을 갖는 제품을 얻기에 충분한 양의 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하며 (iii) 맨 윗겹 슬러리는 적어도 약 67 중량% 무기 미립자 물질을 포함한다.
- [0102] 이러한 방법은 실질적으로 건조한 종이 제품에 수성 코팅이 적용되는 종래 종이 코팅 방법들(즉, '웨트 온 드라이(wet on dry)')과는 다른 '웨트 온 웨트(wet on wet)' 방법이다.
- [0103] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹 슬러리는 15 g/m<sup>2</sup> 내지 40 g/m<sup>2</sup> 범위의 양으로 제공된다.
- [0104] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹 슬러리는 최종 용도 요구를 충족하는데 요구되는 강도 속성들을 갖는 제품을 얻기에 충분한 양의 미소섬유상 셀룰로오스를 포함한다. 통상적으로 이는 맨 윗겹의 총 중량(즉, 종이 제품의 맨 윗겹의 총 건조 중량)을 기준으로, 적어도 약 5 중량% 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하는 맨 윗겹을 의미할 수 있다.
- [0105] 맨 윗겹 슬러리는 임의의 적합한 적용 방법에 의해 적용될 수 있다. 일 실시 예에서, 맨 윗겹 슬러리는 제지기의 습식 단부의 와이어 상에서 습식 기재 위에 위치되는 개구를 갖는 비 가압 또는 가압 슬롯 어플리케이션을 통해 적용된다. 채용될 수 있는 공지된 어플리케이션들의 예들은 제한 없이, 에어 나이프 코터, 블레이드 코터, 로드 코터, 바 코터, 멀티 헤드 코터, 롤 코터, 롤 또는 블레이드 코터, 캐스트 코터, 랩 코터, 그라비아 코터, 키스 코터, 슬롯 다이 어플리케이션(예를 들어, 비접촉 계량 슬롯 다이 어플리케이션을 포함함) 제트 코터, 액체 적용 시스템, 리버스 롤 코터, 헤드박스, 2차 헤드박스, 커튼 코터, 스프레이 코터 및 압출 코터를 포함한다.
- [0106] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹 슬러리는 커튼 코터를 사용하여 적용된다. 또한, 맨 윗겹 슬러리가 백색 상부 라이너 레이어로서 적용되는 특정 실시 예들에서, 커튼 코터의 사용은 트윈 헤드박스 제지기 및 관련 비용 및 에너지의 필요를 제거할 수 있다.
- [0107] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹 슬러리는 예를 들어, 스프레이 코터를 사용하여, 분무에 의해 적용된다.
- [0108] 고 고체 조성물의 사용은 물을 덜 배출하기 때문에 상기 방법에서 바람직하다. 그러나, 당업계에 주지된 바와 같이, 고체 수준은 고점도 및 레벨링 문제들이 도입될 정도로 높아서는 안 된다.
- [0109] 맨 윗겹 슬러리를 기재에 적용하기 위한 적용 방법들은 이를테면 에어 나이프 코터, 블레이드 코터, 로드 코터, 바 코터, 멀티 헤드 코터, 롤 코터, 롤 또는 블레이드 코터, 캐스트 코터, 랩 코터, 그라비아 코터, 키스 코터, 슬롯 다이 어플리케이션(예를 들어, 비접촉 계량 슬롯 다이 어플리케이션 및 비 가압 또는 가압 슬롯 어플리케이션을 포함함), 제트 코터, 액체 적용 시스템, 리버스 롤 코터, 헤드박스, 2차 헤드박스, 커튼 코터, 스프레이 코터 또는 압출 코터를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0110] 일 실시 예에서, 맨 윗겹 슬러리는 제지기, 예를 들어 초치기의 습식 단부의 와이어 상에서 습식 기재 위의 비 가압 또는 가압 슬롯 개구에 의해 기재에 코팅이 제공된다.
- [0111] 특정 실시 예들에서, 습윤 펄프 용지는 습윤 펄프 용지의 총 중량을 기준으로, 약 50 중량%를 초과하는 물, 예를 들어, 습윤 펄프 용지의 총 중량을 기준으로, 적어도 약 60 중량%, 또는 적어도 약 70 중량%, 또는 적어도 약 80 중량%, 또는 적어도 약 90 중량%를 초과하는 물을 포함한다. 통상적으로, 습윤 펄프 용지는 약 85-95 중량% 물을 포함한다.
- [0112] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹 슬러리는 무기 미립자 물질 및 맨 윗겹의 총 중량을 기준으로, 적어도 약 5 중량% 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하는 맨 윗겹을 갖는 종이 제품을 얻기에 충분한 양의 미소섬유상 셀룰로오스를 포함하고 그에 따라 종이 제품이 그것의 최종 용도 적용에 요구되는 강도 속성들을 갖는 종이 제품을 얻기에 충분한 미소섬유상 셀룰로오스를 갖게 된다. 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹 슬러리는 종이 제품의 맨 윗겹의 총 중

량을 기준으로, 적어도 67 중량% 무기 미립자 물질을 포함하는 맨 윗겹을 갖는 종이 제품을 얻기에 충분한 양의 무기 미립자 물질을 포함한다. 그러한 실시 예들에서, 목적은 가능한 한 많은 무기 미립자 물질과 적은 소섬유상 셀룰로오스를 맨 윗겹으로서 기재 재료의 표면 상에 혼입시키는 것이다. 그에 따라, 맨 윗겹 내 무기 미립자 물질 대 미소섬유상 셀룰로오스의 4:1 이상의 비들이 바람직하다.

[0113] 특정 실시 예들에서, 맨 윗겹 슬러리는 약 20 중량% 이하, 예를 들어, 약 15 중량% 이하, 또는 약 12 중량% 이하, 또는 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 2 중량% 내지 12 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 약 2 중량% 내지 약 12 중량%의 총 고체 함유량을 갖는다. 무기 미립자 물질 및 미소섬유상 셀룰로오스의 상대적인 양들은 최종 제품에 요구되는 각 성분의 양에 따라 달라질 수 있다.

[0114] 맨 윗겹 슬러리의 적용 및 적절한 체류 시간 이후, 임의의 적합한 방법을 사용하여 종이 제품을 가압하고 건조시킨다.

[0115] *미소섬유상 셀룰로오스 및 무기 미립자 물질의 제조 방법들*

[0116] 특정 실시 예들에서, 미소섬유상 셀룰로오스는 무기 미립자 물질이 있을 때 또는 없을 때 제조될 수 있다.

[0117] 미소섬유상 셀룰로오스는 셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재로부터 얻어진다. 셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재는 목재, 풀(예를 들어, 사탕수수, 대나무) 또는 해진 천(예를 들어, 폐원단, 면, 삼 또는 아마)과 같은 임의의 적합한 공급원으로부터 얻어질 수 있다. 셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재는 임의의 적절한 화학적 또는 기계적 취급, 또는 이들의 조합에 의해 제조될 수 있는 펄프(즉, 셀룰로오스 섬유들의 수중 현탁액) 형태일 수 있다. 예를 들어, 펄프는 화학 펄프, 화학-열 기계 펄프, 또는 기계 펄프, 또는 재생 펄프, 제지 공장 파쇄물, 또는 제지 공장 폐기물 흐름, 또는 제지 공장으로부터의 폐기물, 또는 용해 펄프, 또는 케나프 펄프, 마켓 펄프, 부분적으로 카복시메틸화된 펄프, 마닐라삼 펄프, 송송나무 펄프, 자작나무 펄프, 풀 펄프, 대나무 펄프, 종려나무 펄프, 땅콩 껍질, 또는 이들의 조합일 수 있다. 셀룰로오스 펄프는 임의의 미리 결정된 여수도(당업계에서  $\text{cm}^3$  단위의 캐나다 표준 여수도(CSF)로 보고됨)로 비팅(예를 들어, 밸리 비터(Valley beater)에서)하고/거나 다른 방법으로 리파이닝(예를 들어, 코니컬 또는 플레이트 리파이너에서의 가공)될 수 있다. CSF는 펄프 현탁액이 배수될 수 있는 속도로 측정된 펄프의 여수 또는 배수율에 대한 값을 의미한다. 예를 들어, 셀룰로오스 펄프는 미소섬유화되기 전에 약  $10 \text{ cm}^3$  이상의 캐나다 표준형 여수도를 가질 수 있다. 셀룰로오스 펄프는 약  $700 \text{ cm}^3$  이하, 예를 들어, 약  $650 \text{ cm}^3$  이하, 또는 약  $600 \text{ cm}^3$  이하, 또는 약  $550 \text{ cm}^3$  이하, 또는 약  $500 \text{ cm}^3$  이하, 또는 약  $450 \text{ cm}^3$  이하, 또는 약  $400 \text{ cm}^3$  이하, 또는 약  $350 \text{ cm}^3$  이하, 또는 약  $300 \text{ cm}^3$  이하, 또는 약  $250 \text{ cm}^3$  이하, 또는 약  $200 \text{ cm}^3$  이하, 또는 약  $150 \text{ cm}^3$  이하, 또는 약  $100 \text{ cm}^3$  이하, 또는 약  $50 \text{ cm}^3$  이하의 CSF를 가질 수 있다.

[0118] 그 다음 셀룰로오스 펄프는 해당 기술분야에 주지되어 있는 방법들에 의해 탈수될 수 있다, 예를 들어, 펄프는 스크린을 통해 여과되어 적어도 약 10%의 고형분, 예를 들어 적어도 약 15%의 고형분, 또는 적어도 약 20%의 고형분, 또는 적어도 약 30%의 고형분, 또는 적어도 약 40%의 고형분을 포함하는 습윤 시트를 얻을 수 있다. 펄프는 리파이닝되지 않은 상태로 이용될 수 있으며, 이는 다시 말해서 비팅 또는 탈수되지 않거나, 또는 그 외 리파이닝되지 않는 것이다.

[0119] 특정 실시 예들에서, 펄프는 탄산칼슘과 같은 무기 미립자 물질이 있을 때 비팅될 수 있다.

[0120] 미소섬유상 셀룰로오스의 제조를 위해, 셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재를 분쇄 용기 또는 균일화기에 건조 상태로 첨가할 수 있다. 예를 들어, 건조한 손지가 분쇄 용기에 직접 첨가될 수 있다. 그 다음 분쇄 용기 내의 수성 환경은 펄프의 형성을 용이하게 할 것이다.

[0121] 미소섬유화의 단계는 리파이너에 제한되지는 않지만 이를 포함하여, 임의의 적합한 장치에서 수행될 수 있다. 일 실시 예에서, 미소섬유화 단계는 습식 분쇄 조건 하에서 분쇄 용기에서 수행된다. 다른 실시 예에서, 미소섬유화 단계는 균일화기에서 수행된다. 이러한 각각의 실시 예들이 아래에서 더 상세하게 설명된다.

[0122] · *습식 분쇄*

[0123] 분쇄는 종래 방식으로 적절하게 수행된다. 분쇄는 미립자 분쇄 매질이 있는 데서의 마모 분쇄 공정일 수 있거나, 자생 분쇄 공정, 즉 분쇄 매질이 없는 데서의 분쇄 공정일 수 있다. 분쇄 매질은 특정 실시 예들에서



셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재와 함께 분쇄될 수 있는 무기 미립자 물질 이외의 매질을 의미한다.

- [0124] 미립자 분쇄 매질은 존재하는 경우, 천연 또는 합성 물질일 수 있다. 분쇄 매질은 예를 들어, 경질 광물질, 세라믹 또는 금속성 물질의 보울, 비드 또는 펠렛을 포함할 수 있다. 이러한 물질들은 예를 들어, 알루미늄, 지르코니아, 규산 지르코늄, 규산 알루미늄 또는 약 1300℃ 내지 약 1800℃ 범위의 온도에서 카올리나이트 점토를 하소시켜 생성된 멀라이트가 풍부한 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 예에서 카보라이트® 분쇄 물질이 사용된다. 대안적으로, 적절한 입자 크기의 천연 모래 입자들이 사용될 수 있다.
- [0125] 다른 실시 예들에서, 경목 분쇄 매질(예를 들어, 목분)이 사용될 수 있다.
- [0126] 일반적으로, 본 발명에 사용하기 위해 선택될 분쇄 매질의 유형 및 입자 크기는 분쇄될 물질의 공급 현탁액의 입자 크기 및 화학적 조성과 같은 속성들에 따를 수 있다. 일부 실시 예에서, 미립자 분쇄 매질은 평균 직경이 약 0.1 mm 내지 약 6.0 mm 범위 내, 예를 들어, 약 0.2 mm 내지 약 4.0 mm 범위 내인 입자들을 포함한다. 분쇄 매질(또는 매질들)은 투입물의 약 70 부피%까지의 양으로 존재할 수 있다. 분쇄 매질은 투입물의 적어도 약 10%, 예를 들어, 투입물의 적어도 약 20%, 또는 투입물의 적어도 약 30%, 또는 투입물의 적어도 약 40%, 또는 투입물의 적어도 약 50%, 또는 투입물의 적어도 약 60%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0127] 분쇄는 하나 이상의 스테이지에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 거친 무기 미립자 물질을 분쇄 용기에서 소정의 입자 크기 분포로 분쇄한 후, 셀룰로오스를 포함하는 섬유성 물질을 첨가하고 원하는 수준의 미소섬유가 얻어질 때까지 분쇄를 계속할 수 있다.
- [0128] 무기 미립자 물질은 분쇄 매질이 있을 때 또는 없을 때 습식 또는 건식 분쇄될 수 있다. 습식 분쇄 스테이지의 경우, 거친 무기 미립자 물질을 분쇄 매질이 있는 수성 현탁액에서 분쇄한다.
- [0129] 일 실시 예에서, 무기 미립자 물질의 평균 입자 크기(d50)는 공-분쇄 공정 중에 감소된다. 예를 들어, 무기 미립자 물질의 d50은 적어도 약 10%만큼(Malvern Mastersizer S 기계로 측정될 때) 감소될 수 있다, 예를 들어, 무기 미립자 물질의 d50은 적어도 약 20%만큼 감소, 또는 적어도 약 30%만큼 감소, 또는 적어도 약 50%만큼 감소, 또는 적어도 약 50%만큼 감소, 또는 적어도 약 60%만큼 감소, 또는 적어도 약 70%만큼 감소, 또는 적어도 약 80%만큼 감소, 또는 적어도 약 90%만큼 감소될 수 있다. 예를 들어, 공-분쇄 전에 2.5 μm의 d50을 그리고 공-분쇄 후에 1.5 μm의 d50을 갖는 무기 미립자 물질은 입자 크기가 40% 감소될 것이다.
- [0130] 특정 실시 예들에서, 무기 미립자 물질의 평균 입자 크기는 공-분쇄 공정 동안 현저히 감소되지 않는다. '현저히 감소되지 않음'은 무기 미립자 물질의 d50이 약 10%보다 적게 감소됨, 예를 들어, 무기 미립자 물질의 d50이 약 5%보다 적게 감소됨을 의미한다.
- [0131] 셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재는 선택적으로 무기 미립자 물질이 있을 때, 미소섬유화되어 레이저 광 산란에 의해 측정될 때, 약 5μm 내지 약 500μm 범위의 d50을 갖는 미소섬유상 셀룰로오스를 얻을 수 있다. 셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재는 선택적으로 무기 미립자 물질이 있을 때, 미소섬유화되어 약 400 μm 이하, 예를 들어 약 300 μm 이하, 또는 약 200 μm 이하, 또는 약 150 μm 이하, 또는 약 125 μm 이하, 또는 약 100 μm 이하, 또는 약 90 μm 이하, 또는 약 80 μm 이하, 또는 약 70 μm 이하, 또는 약 60 μm 이하, 또는 약 50 μm 이하, 또는 약 40 μm 이하, 또는 약 30 μm 이하, 또는 약 20 μm 이하, 또는 약 10 μm 이하의 d50을 갖는 미소섬유상 셀룰로오스를 얻을 수 있다.
- [0132] 셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재는 선택적으로 무기 미립자 물질이 있을 때, 미소섬유화되어 약 0.1μm 내지 약 500μm 범위의 모달 섬유 입자 크기 및 약 0.25μm 내지 약 20μm 범위의 모달 무기 미립자 물질 입자 크기를 갖는 미소섬유상 셀룰로오스를 얻을 수 있다. 셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재는 선택적으로 무기 미립자 물질이 있을 때, 미소섬유화되어 적어도 약 0.5 μm, 예를 들어 적어도 약 10 μm, 또는 적어도 약 50 μm, 또는 적어도 약 100 μm, 또는 적어도 약 150 μm, 또는 적어도 약 200 μm, 또는 적어도 약 300 μm, 또는 적어도 약 400 μm의 모달 섬유 입자 크기를 갖는 미소섬유상 셀룰로오스를 얻을 수 있다.
- [0133] 셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재는 선택적으로 무기 미립자 물질이 있을 때, 미소섬유화되어 위에서 설명된 바와 같이, 섬유 침도를 갖는 미소섬유상 셀룰로오스를 얻을 수 있다.
- [0134] 분쇄는 회전 밀(예를 들어, 막대, 보울 및 자생), 교반 밀(예를 들어, SAM 또는 Isa Mill), 타워 밀(tower mill), 교반 매질 마모기(SMD, stirred media detritor) 또는 분쇄 밀과 같은 분쇄 용기, 또는 분쇄될 공급 물질이 사이에 공급되는 회전 평행 분쇄 플레이트들을 포함하는 분쇄 용기에서 수행될 수 있다.
- [0135] 일 실시 예에서, 분쇄 용기는 타워 밀이다. 타워 밀은 하나 이상의 분쇄 구역 위에 대기 휴지 구역을 포함할 수

있다. 대기 휴지 구역은 미소섬유상 셀룰로오스 및 임의적인 무기 미립자 물질을 포함하고 분쇄가 최소로 일어나거나 전혀 일어나지 않는 타워 밀 내부의 최상부를 향해 위치하는 영역이다. 대기 휴지 구역은 분쇄 매질의 입자들이 타워 밀의 하나 이상의 분쇄 구역으로 침강되는 영역이다.

- [0136] 타워 밀은 하나 이상의 분쇄 구역 위에 분급기를 포함할 수 있다. 일 실시 예에서, 분급기는 최상부에 장착되고 대기 휴지 구역에 인접하여 위치한다. 분급기는 하이드로사이클론일 수 있다.
- [0137] 타워 밀은 하나 이상의 분쇄 구역 위에 스크린을 포함할 수 있다. 일 실시 예에서, 스크린은 대기 휴지 구역 및/또는 분급기에 인접하여 위치한다. 스크린은 미소섬유상 셀룰로오스 및 임의적인 무기 미립자 물질을 포함하는 산물 수성 현탁액으로부터 분쇄 매질을 분리하고 분쇄 매질 침전을 증강시키는 크기로 조정될 수 있다.
- [0138] 일 실시 예에서, 분쇄는 플러그 흐름 조건 하에서 수행된다. 플러그 흐름 조건 하에서, 타워를 통과하는 흐름은 타워를 통하는 분쇄 물질들의 혼합이 제한적하도록 한다. 이는 타워 밀의 길이를 따라 상이한 지점들에서 수성 환경의 점도가 미소섬유상 셀룰로오스의 미세도가 증가함에 따라 변할 것임을 의미한다. 그에 따라, 사실상, 타워 밀에서의 분쇄 영역은 특유의 점도를 갖는 하나 이상의 분쇄 구역을 포함하는 것으로 여겨질 수 있다. 당업자는 점도에 대하여 인접한 분쇄 구역들 사이에 예리한 경계가 없다는 것을 이해할 것이다.
- [0139] 일 실시 예에서, 하나 이상의 연쇄 구역 위 대기 휴지 구역 또는 분급기 또는 스크린에 근접한 밀의 최상부에 물이 첨가되어 밀에서의 그러한 구역들에서 미소섬유상 셀룰로오스 및 임의적인 무기 미립자 물질을 포함하는 수성 현탁액의 점도를 감소시킨다. 밀 내 이러한 지점에서 산물 미소섬유상 셀룰로오스 및 임의적인 무기 미립자 물질을 희석시킴으로써 분쇄 매질이 대기 휴지 구역 및/또는 분급기 및/또는 스크린으로 넘어가는 것을 방지하는 것이 개선된다는 것이 밝혀졌다. 또한, 타워를 통한 제한된 혼합은 타워 아래쪽의 더 높은 고형물에서의 처리를 허용하고 희석수의 역류가 제한되어 타워에서 희석되어 하나 이상의 분쇄 구역으로 타워 아래로 되돌아간다. 미소섬유상 셀룰로오스 및 임의적인 무기 미립자 물질을 포함하는 산물 수성 현탁액의 점도를 희석하는데 효과적인 임의의 적절한 양의 물이 첨가될 수 있다. 물은 분쇄 공정 중에 지속적으로, 또는 일정한 간격으로, 또는 불규칙한 간격으로 첨가될 수 있다.
- [0140] 다른 실시 예에서, 물은 타워 밀의 길이를 따라 위치된 하나 이상의 물 분사 지점, 또는 하나 이상의 분쇄 구역에 대응하는 위치에 위치되는 각각의 물 분사 지점을 통해 하나 이상의 분쇄 구역에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 타워를 따라 다양한 지점에서 물을 첨가할 수 있는 능력은 밀을 따라 임의의 또는 모든 위치에서 분쇄 조건을 추가로 조절할 수 있게 한다.
- [0141] 타워 밀은 그 길이 전체에 걸쳐 일련의 임펠러 로터 디스크가 장착된 수직 임펠러 샤프트를 포함할 수 있다. 임펠러 로터 디스크들의 작용은 밀 전반에 걸쳐 일련의 분리된 분쇄 구역을 생성한다.
- [0142] 다른 실시 예에서, 분쇄는 교반 매질 마모기와 같은 스크린 분쇄기(screened grinder)에서 수행된다. 스크린 분쇄기는 적어도 약 250  $\mu\text{m}$ 의 공칭 개구 크기를 갖는 하나 이상의 스크린(들)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 스크린이 적어도 약 300  $\mu\text{m}$ , 또는 적어도 약 350  $\mu\text{m}$ , 또는 적어도 약 400  $\mu\text{m}$ , 또는 적어도 약 450  $\mu\text{m}$ , 또는 적어도 약 500  $\mu\text{m}$ , 또는 적어도 약 550  $\mu\text{m}$ , 또는 적어도 약 600  $\mu\text{m}$ , 또는 적어도 약 650  $\mu\text{m}$ , 또는 적어도 약 700  $\mu\text{m}$ , 또는 적어도 약 750  $\mu\text{m}$ , 또는 적어도 약 800  $\mu\text{m}$ , 또는 적어도 약 850  $\mu\text{m}$ , 또는 적어도 약 900  $\mu\text{m}$ , 또는 적어도 약 1000  $\mu\text{m}$ 의 공칭 개구 크기를 가질 수 있다.
- [0143] 바로 위에 언급된 스크린 크기들은 위에 설명된 타워 밀 실시 예들에 적용 가능하다.
- [0144] 위에서 언급된 바와 같이, 분쇄는 분쇄 매질이 있을 때 수행될 수 있다. 일 실시 예에서, 분쇄 매질은 약 1 mm 내지 약 6 mm 범위 내, 예를 들어 약 2 mm, 또는 약 3 mm, 또는 약 4 mm 또는 약 5 mm의 평균 직경을 갖는 입자들을 포함하는 거친 매질이다.
- [0145] 다른 실시 예에서, 분쇄 매질은 적어도 약 2.5, 예를 들어, 적어도 약 3, 또는 적어도 약 3.5, 또는 적어도 약 4.0, 또는 적어도 약 4.5, 또는 적어도 약 5.0, 또는 적어도 약 5.5, 또는 적어도 약 6.0의 비중을 갖는다.
- [0146] 다른 실시 예에서, 분쇄 매질은 약 1 mm 내지 약 6 mm 범위 내 평균 직경을 갖는 입자들을 포함하고 적어도 약 2.5의 비중을 갖는다.
- [0147] 다른 실시 예에서, 분쇄 매질은 평균 직경이 약 3 mm이고 비중이 약 2.7인 입자들을 포함한다.
- [0148] 상술된 바와 같이, 분쇄 매질(또는 매질들)은 투입물의 약 70%까지의 양으로 존재할 수 있다. 분쇄 매질은 투입물의 적어도 약 10%, 예를 들어, 투입물의 적어도 약 20%, 또는 투입물의 적어도 약 30%, 또는 투입물의 적어도

약 40%, 또는 투입물의 적어도 약 50%, 또는 투입물의 적어도 약 60%의 양으로 존재할 수 있다.

- [0149] 일 실시 예에서, 분쇄 매질은 충전 부피로 약 50 %의 양으로 존재한다.
- [0150] '투입물(term)'이라는 용어는 분쇄 용기에 공급되는 공급 물질인 조성물을 의미한다. 투입물은 물, 분쇄 매질, 셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재 및 임의의 무기 미립자 물질, 및 본원에 기술된 임의의 다른 임의적인 첨가제들을 포함한다.
- [0151] 비교적 조악한 그리고/또는 조밀한 매질의 사용은 대기 휴지 구역 및/또는 분급기 및/또는 스크린(들)을 통해 개선된(즉, 더 빨라진) 침전 속도 및 감소된 매질 이동의 이점을 갖는다.
- [0152] 비교적 조악한 분쇄 매질을 사용함에 있어서의 추가 이점은 무기 미립자 물질의 평균 입자 크기(d50)가 분쇄 공정 중에 현저하게 감소되지 않을 수 있어 분쇄 시스템에 부여된 에너지가 셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재의 미소섬유화에 주로 소모되게 된다는 점이다.
- [0153] 비교적 조악한 스크린들을 사용함에 있어서의 추가 이점은 비교적 조악한 또는 조밀한 분쇄 매질이 미소섬유화 단계에서 사용될 수 있다는 점이다. 또한, 비교적 조악한 스크린들(즉, 최소 약 250  $\mu\text{m}$ 의 공칭 개구를 갖는)의 사용은 비교적 높은 고형체 산물이 분쇄기로부터 처리되어 제거될 수 있게 하며, 이는 비교적 높은 고형체 공급 물질(셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재 및 무기 미립자 물질을 포함하는)이 경제적으로 실행 가능한 공정으로 처리될 수 있게 한다. 아래에서 논의될 바와 같이, 높은 초기 고형분 함량을 갖는 공급 물질이 에너지 충분 면에서 바람직하다는 것이 밝혀졌다. 또한, 더 낮은 고형체로 생성된 산물(소정의 에너지에서)은 더 거친 입자 크기 분포를 갖는 것으로 밝혀졌다.
- [0154] 분쇄는 연속하는 분쇄 용기들에서 수행 될 수 있으며, 이의 하나 이상은 하나 이상의 분쇄 구역을 포함할 수 있다. 예를 들어, 셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재 및 무기 미립자 물질은 연속하는 두 개 이상의 분쇄 용기, 예를 들어, 연속하는 세 개 이상의 분쇄 용기, 또는 연속하는 네 개 이상의 분쇄 용기, 또는 연속하는 다섯 개 이상의 분쇄 용기, 또는 연속하는 여섯 개 이상의 분쇄 용기, 또는 연속하는 일곱 개 이상의 분쇄 용기, 또는 연속하는 여덟 개 이상의 분쇄 용기, 또는 연속하는 아홉 개 이상의 분쇄 용기(직렬), 또는 연속하는 열 개까지의 분쇄 용기에서 분쇄될 수 있다. 연속하는 분쇄 용기는 직렬 또는 병렬 또는 직렬 및 병렬의 조합으로 작동 가능하게 연결될 수 있다. 연속하는 분쇄 용기 중 하나 이상의 분쇄 용기로부터의 출력 및/또는 하나 이상의 분쇄 용기로의 입력은 하나 이상의 스크리닝 단계 및/또는 하나 이상의 분류 단계를 거칠 수 있다.
- [0155] 회로는 하나 이상의 분쇄 용기 및 균일화기의 조합을 포함할 수 있다.
- [0156] 일 실시 예에서, 분쇄는 폐회로에서 수행된다. 다른 실시 예에서, 분쇄는 개회로에서 수행된다. 분쇄는 배치 모드(batch mode)로 수행될 수 있다. 분쇄는 재순환 배치 모드로 수행될 수 있다.
- [0157] 전술한 바와 같이, 분쇄 회로는 분쇄 용기에서 거친 무기 미립자 분쇄물을 소정의 입자 크기 분포로 분쇄하는 예비 분쇄 단계를 포함할 수 있으며, 이 예비 분쇄 단계 이후 셀룰로오스를 포함하는 섬유성 물질을 예비 분쇄된 무기 미립자 물질과 결합시키고 원하는 수준의 미소섬유가 얻어 질 때까지 동일한 또는 상이한 분쇄 용기에서 분쇄를 계속한다.
- [0158] 분쇄될 물질의 현탁액이 비교적 점도가 높을 수 있기 때문에, 분쇄 전에 현탁액에 적합한 분산제를 첨가할 수 있다. 분산제는 예를 들어, 수용성 축합 인산염, 고분자 규산 또는 이의 염, 또는 고분자 전해질, 예를 들어, 평균 분자량이 80,000 이하인 폴리(아크릴산) 또는 폴리(메타크릴산)의 수용성 염일 수 있다. 사용되는 분산제의 양은 건조 무기 미립자 고체 물질의 중량을 기준으로, 일반적으로 0.1 중량% 내지 2.0 중량% 범위 내일 수 있다. 현탁액은 적절하게 4°C 내지 100°C 범위 내 온도에서 분쇄될 수 있다.
- [0159] 미소섬유화 단계 중에 포함될 수 있는 다른 첨가제들은: 카르복시메틸 셀룰로오스, 양쪽성 카르복시메틸 셀룰로오스, 산화제들, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(TEMPO), TEMPO 유도체들 및 목재 분해 효소들을 포함한다.
- [0160] 분쇄될 물질의 현탁액의 pH는 약 7 또는 약 7 초과(즉, 염기성)일 수 있다, 예를 들어, 현탁액의 pH는 약 8, 또는 약 9, 또는 약 10, 또는 약 11일 수 있다. 분쇄될 물질의 현탁액의 pH는 약 7 미만(즉, 산성)일 수 있다, 예를 들어, 현탁액의 pH는 약 6, 또는 약 5, 또는 약 4, 또는 약 3일 수 있다. 분쇄될 물질의 현탁액의 pH는 적절한 양의 산 또는 염기의 첨가에 의해 조절될 수 있다. 적합한 염기들은 알칼리 금속 수산화물들, 이를테면, 예를 들어, NaOH를 포함한다. 다른 적합한 염기들은 탄산나트륨 및 암모니아이다. 적합한 산들은 염산 및 황산과 같은 무기산, 또는 유기산을 포함한다. 대표적인 산은 오르토인산이다.

- [0161] 공-분쇄될 혼합물 내의 무기 미립자 물질(존재하는 경우) 및 셀룰로오스 펄프의 양이 달라져 맨 윗겹 슬러리 또는 층 슬러리로서 사용하기에 적합한 슬러리를 생성할 수 있거나, 또한 예를 들어, 추가 무기 미립자 물질의 추가로 개질되어 맨 윗겹 슬러리 또는 플라이 슬러리로서 사용하기에 적합한 슬러리를 생성할 수 있다.
- [0162] · 균일화
- [0163] 셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재의 미소섬유화는 셀룰로오스 펄프 및 임의적인 무기 미립자 물질의 혼합물을 가압한(예를 들어, 약 500 bar의 압력으로) 다음 저압 구역으로 통과시키는 방법에 의해, 선택적으로, 무기 미립자 물질이 있을 때, 습윤 조건 하에서 이루어질 수 있다. 혼합물이 저압 구역으로 전달되는 속도는 충분히 높고 저압 구역의 압력은 셀룰로오스 섬유의 미소섬유화를 일으키기에 충분히 낮다. 예를 들어, 압력 강하는 훨씬 더 큰 출구 오리피스를 갖는 좁은 진입 오리피스를 갖는 환형 개구를 통해 혼합물을 미는 것에 의해 이루어질 수 있다. 혼합물이 더 큰 부피(즉, 더 저압 구역)으로 가속함에 따른 급격한 압력 감소는 미소섬유화를 유발하는 공동 현상을 유도한다. 일 실시 예에서, 셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재의 미소섬유화는 선택적으로 무기 미립자 물질이 있을 때, 습윤 조건 하에서 균일화기에서 이루어질 수 있다. 균일화기에서, 셀룰로오스 펄프 및 임의적인 무기 미립자 물질이 가압되고(예를 들어, 약 500 bar의 압력으로), 작은 노즐 또는 오리피스를 통해 밀린다. 혼합물은 약 100 bar 내지 약 1000 bar의 압력으로, 예를 들어 300 bar 이상, 또는 약 500 bar 이상, 또는 약 200 bar 이상, 또는 약 700 bar 이상의 압력으로 가압될 수 있다. 균일화는 가압된 셀룰로오스 펄프가 노즐 또는 오리피스를 빠져 나올 때, 공동 현상이 펄프 내의 셀룰로오스 섬유의 미소섬유화를 야기하도록 섬유에 높은 전단력을 가한다. 균일화기를 통한 현탁액의 유동성을 향상시키기 위해 추가의 물을 첨가할 수 있다. 그 결과로 생성된 미소섬유상 셀룰로오스 및 임의적인 무기 미립자 물질을 포함하는 수성 현탁액을 균일화기를 통한 다중 통과를 위해 균일화기의 유입구로 다시 공급할 수 있다. 존재하는 경우, 그리고 무기 미립자 물질이 카울린과 같은 자연적으로 판상의 광물질인 경우, 균일화는 셀룰로오스 펄프의 미소섬유화를 용이하게 할뿐만 아니라, 판상 미립자 물질의 박리도 용이하게 할 수 있다.
- [0164] 대표적인 균일화기는 Manton Gaulin(APV) 균일화기이다.
- [0165] 미소섬유화 단계가 수행된 후에, 미소섬유상 셀룰로오스 및 임의적인 무기 미립자 물질을 포함하는 수성 현탁액을 스크리닝하여 특정 크기를 초과하는 섬유를 제거하고 임의의 분쇄 매질을 제거할 수 있다. 예를 들어, 현탁액은 체(sieve)를 통과하지 못한 섬유를 제거하기 위해 선택된 공칭 개구 크기를 갖는 체를 사용하여 스크리닝될 수 있다. 공칭 개구 크기는 정사각형 개구의 대향 측들의 공칭 중심 분리 또는 원형 개구의 공칭 직경을 의미한다. 체는 150  $\mu\text{m}$ 의 공칭 개구 크기, 예를 들어, 공칭 개구 크기 125  $\mu\text{m}$ , 또는 106  $\mu\text{m}$ , 또는 90  $\mu\text{m}$ , 또는 74  $\mu\text{m}$ , 또는 63  $\mu\text{m}$ , 또는 53  $\mu\text{m}$ , 45  $\mu\text{m}$ , 또는 38  $\mu\text{m}$ 를 갖는 BSS 체(BS 1796에 따른)일 수 있다. 일 실시 예에서, 수성 현탁액은 125  $\mu\text{m}$ 의 공칭 개구를 갖는 BSS 체를 사용하여 스크리닝된다. 그 다음 수성 현탁액을 선택적으로 탈수시킬 수 있다.
- [0166] 따라서 분쇄 또는 균일화 이후 수성 현탁액 내 미소섬유상 셀룰로오스의 양(즉, 중량% 단위)은 분쇄되거나 균일화된 현탁액을 처리하여 선택된 크기를 초과하는 섬유를 제거할 경우 펄프 내 건조 섬유의 양보다 적을 수 있음이 이해될 것이다. 그에 따라, 분쇄기 또는 균일화기에 공급되는 펄프 및 임의적인 무기 미립자 물질의 상대적인 양은 선택된 크기를 초과하는 섬유가 제거된 후에 수성 현탁액에서 요구되는 미소섬유상 셀룰로오스의 양에 따라 조절될 수 있다.
- [0167] 특정 실시 예들에서, 미소섬유상 셀룰로오스는 분쇄 매질(본원에 기술된 바와 같은)이 있을 때 분쇄하여 수성 환경에서 셀룰로오스를 포함하는 섬유 기재를 미소섬유화하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있으며, 이때 분쇄는 무기 미립자 물질이 없을 때 수행된다. 특정 실시 예들에서, 무기 미립자 물질은 분쇄 후 맨 윗겹 슬러리 또는 플라이 슬러리를 생성하기 위해 첨가될 수 있다.
- [0168] 특정 실시 예들에서, 분쇄 매질은 분쇄 이후 제거된다.
- [0169] 다른 실시 예들에서, 분쇄 매질은 분쇄 이후 유지되고 무기 미립자 물질 또는 이의 적어도 일부로서 작용할 수 있다. 특정 실시 예들에서, 추가 미립자가 분쇄 후 맨 윗겹 슬러리 또는 플라이 슬러리를 생성하기 위해 첨가될 수 있다.
- [0170] 무기 미립자 물질(예를 들어, GCC 또는 카울린) 및 미소섬유상 셀룰로오스 펄프 섬유의 혼합물들의 입자 크기 분포를 특성화하기 위해 다음의 절차를 사용할 수 다.
- [0171] - 탄산칼슘



- [0172] 3g의 건조 물질을 제공하기에 충분한 공-분쇄된 슬러리 샘플을 비이커에 칭량하고, 탈이온수로 60g으로 희석하며, 1.5 w/v% 활성의 폴리아크릴산 나트륨 용액 5cm<sup>3</sup>과 혼합한다. 또한 탈이온수를 교반하면서 80g의 최종 슬러리 중량으로 첨가한다.
- [0174] \*- 카올린
- [0175] 5g의 건조 물질을 제공하기에 충분한 공-분쇄된 슬러리 샘플을 비이커에 칭량하고, 탈이온수로 60g으로 희석하며, 1.0 중량% 탄산나트륨 및 0.5 중량% 헥사메타인산나트륨 용액 5cm<sup>3</sup>과 혼합한다. 또한 탈이온수를 교반하면서 80g의 최종 슬러리 중량으로 첨가한다.
- [0176] 그 다음 최적 수준의 흐려짐이 보일 때까지(보통 10% 내지 15%) Mastersizer S에 부착된 시료 준비 장치에서 슬러리를 1 cm<sup>3</sup> 부분 표본으로 물에 첨가한다. 그 다음 광 산란 분석 절차를 수행한다. 선택한 계측기 범위는 300RF : 0.05-900이고, 빔 길이는 2.4 mm로 설정했다.
- [0177] 탄산칼슘 및 섬유를 함유하는 공-분쇄된 샘플들의 경우, 탄산칼슘의 굴절률(refractive index)(1.596)이 사용된다. 카올린 및 섬유의 공-분쇄된 샘플들의 경우, 카올린의 RI(1.5295)가 사용된다.
- [0178] 입자 크기 분포는 미에 이론(Mie theory)으로 계산되고 차동 부피 기반 분포로서 출력을 제공한다. 두 개의 뚜렷한 피크의 존재는 광물질(더 미세한 피크)과 섬유(더 거친 피크)에서 비롯된 것으로 해석된다.
- [0179] 더 미세한 광물질 피크는 측정된 데이터 포인트들에 맞춰지고 섬유 피크를 남기기 위해 분포에서 수학적으로 감하여지며, 이는 누적 분포로 변환된다. 유사하게, 광물질 피크를 남기기 위해 섬유 피크가 원래 분포에서 수학적으로 감하여지며, 이 또한 누적 분포로 변환된다. 이러한 두 누적 곡선 양자는 평균 입자 크기(d50) 및 분포의 척도(d30 /d70 x 100)를 계산하는 데 사용될 수 있다. 미분 곡선은 광물질 및 섬유 분획 양자의 모달 입자 크기를 찾는 데 사용될 수 있다.
- [0180] **예들**
- [0181] *예 1*
- [0182] 1. 핸드 시트 포머에서 150g/m<sup>2</sup>의 갈색 시트를 만들었다. Percol(RTM) 292를 최종 핸드 시트의 총 고형분을 기준으로 600 ppm의 보류 보조제로 사용했다.
- [0183] 2. 갈색 시트가 형성되면, 세 개의 흡수지와 시트를 수동으로 가압함으로써 보유된 물의 일부를 제거했다. 흡수지들과 시트 사이에는 어떠한 접촉도 관찰되지 않았다.
- [0184] 3. 그 다음 갈색 바탕 시트를 거꾸로 뒤집어 매끄러운 면이 위로 오게 했다.
- [0185] 4. 백색 상부 레이어에 대해 원하는 평량을 얻기 위해 7.88 중량%의 총 고형분 함량으로 미소섬유화된(18% 미소섬유상 셀룰로오스) 보트니아 파인(Botnia Pine) 및 표백 크라프트 펄프(Bleached Kraft Pulp) 및 탄산칼슘(Intracarb 60)의 양을 측정했다(시트들은 20 g/m<sup>2</sup>, 25 g/m<sup>2</sup>, 30 g/m<sup>2</sup>, 40 g/m<sup>2</sup> 및 50 g/m<sup>2</sup>로 제조되었다). 그 다음 미소섬유상 셀룰로오스/탄산칼슘 샘플을 수돗물을 사용하여 최종 부피가 300 ml가 되도록 희석했다.
- [0186] 5. 샘플을 갈색 시트 상에 붓고 진공을 가했다. 백색 맨 위층의 형성을 돕기 위해 폴리데드맥(0.2% 용액 1 ml)을 사용했다.
- [0187] 6. 그 다음 버려진 물을 모으고 1분 동안 진공을 가하여 형성된 시트에 다시 첨가했다.
- [0188] 7. 2겹 시트를 Rapid Kothern 건조기(~ 89°C, 1 bar)로 15분간 옹졌다.
- [0189] 8. 잔류물에 남아있는 샘플(단계 6 참조)을 여과지 상에 모으고 각 개별적인 시트에 대한 백색 상부 레이어의 실제 평량을 계산하는데 사용했다.
- [0190] 9. 그 다음 각 시트를 시험하기 전에 통제된 실험실에 하룻밤 방치했다.
- [0191] **결과들:**
- [0192] 도 1에 다양함 평량으로 생산된 시트들의 형성이 도시되어 있다. 사진들은 동일한 조건 하에서 일반 스캐너를 사용한 반사율 스캔으로 얻었으므로 서로 직접 비교될 수 있다.

- [0193] 도 2에는 생산된 시트들의 밝기가 도시되어 있다. 밝기는 백색 탑 라이너의  $g/m^2$  증가에 따라 증가했다. 2겹 시트의 갈색면의 밝기 측정은 갈색 시트를 통한 백색 상부 레이어의 침투가 일어나지 않았음을 나타냈다.
- [0194] PPS 거칠기는 백색 상부 레이어의 더 높은 평량으로 감소했다(도 3 참조). 갈색 시트 단독의 거칠기 값은 7.9  $\mu m$ 이었다. 이는 표면이 맨 위층의 평량이 증가함에 따라 매끈해짐을 보여준다.
- [0196] \*예 2
- [0197] 시행 1-4
- [0198] 초지기를 60 ft/분(18 m/분)으로 작동했다. '이차 헤드박스'는 코팅을 적용하는 데 사용했다. 이는 완성 지료(furnish)가 일련의 '폰드(pond)'로 흘러 들어간 다음 웨어(weir)를 거쳐 용지로 흐르는 맞춤형 장치였다. 맞춤형 이차 헤드박스는 커튼을 형성하기 위해 GL & V Hydrasizer와 같이 높은 유속을 필요로 하지 않으므로, 사용된 미소섬유상 셀룰로오스 및 무기 미립자 물질 고형물을 늘려 목표 코팅 중량을 달성할 수 있었다. 더 높은 고형물로 작업하는 것은 이차 헤드박스가 주요 헤드박스로부터 더 멀리 시트가 더 강화된 위치에 위치될 수 있음을 의미하지만, 맨 윗겹으로서 적용된 미소섬유상 셀룰로오스 및 무기 미립자 물질 슬러리는 여전히 가압 전에 적절하게 탈수될 수 있었다.
- [0199] 습식 라인 이후 가까이에 제 위치의 이차 헤드박스를 이용하여 1:1 비의 미소섬유상 셀룰로오스 대 유기 미립자 물질을 적용하여 공정 경계들을 조사했다. 1:1 비의 미소섬유상 셀룰로오스 대 유기 미립자 물질 슬러리는 기계에 적용되는 미소섬유상 셀룰로오스의 평량이 더 높았음에도 불구하고, 1:4 비의 미소섬유상 셀룰로오스 대 유기 미립자 물질보다 더 빠르게 배수되었음이 명백해졌다. 코팅은 초기에  $15 g/m^2$ 로 적용한 다음, 문제 없이  $30 g/m^2$ 로 점차 증가시켰다. 1:1 비의 미소섬유상 셀룰로오스 대 유기 미립자 물질에서 커버리지가 양호했지만, 충전제 함량은 원하는 밝기를 낼기에 충분히 높지 않았다.
- [0200] 시트 중량 및 회분 함량(ash content)으로부터 맨 위층  $g/m^2$ 의 계산은 다음과 같은 방식으로 이루어졌다.
- [0201]  $W$ =중량,  $A$ =회분 함량
- [0202] 첨자  $t$ =맨 위층,  $b$ =맨 아래층,  $s$ =2층 시트.
- [0203] 시트의 총 회분은 회분 함량과 각 층의 중량의 곱의 합을 전체 시트 중량으로 나눈 값이다.
- [0204] 
$$A_s = \frac{W_t \times A_t + W_b \times A_b}{W_s}$$
- [0205] 맨 아래층의 회분 함량은 코팅되지 않은 대조 시트 상에서 측정되고, 맨 위층의 회분 함량은 미소섬유상 및 무기 미립자 물질 슬러리의 중량%와 직접적인 연관이 있다. 시트 및 SEM 단면들을 관찰한 결과 미소섬유상 및 무기 미립자 물질의 맨 윗겹 슬러리 복합물이 베이스로 전혀 침투하지 않아 100% 보유력이 달성됨을 보여준다. 맨 아래층의 중량은 상기 방정식에서 제거될 수 있는데 이는
- [0206] 
$$W_b = W_s - W_t$$
- [0207] 이기 때문이고, 그에 따라, 그것은 알려진 양의 관점에서 맨 위층의 중량을 제공하기 위해 재배열될 수 있다.
- [0208] 
$$W_t = W_s \times \frac{(A_s - A_b)}{(A_t - A_b)}$$
- [0209] 시행 1-4
- [0210] 시행 1에서 사용된 설정으로 일련의 추가 시행을 실행했다. 초지기는 약 500 ml CSF로 리파이닝된 100% 연재 표백되지 않은 크라프트 베이스의 위에 상이한 코팅 중량으로 이용되었다. 맨 윗겹은 20% 미소섬유상 셀룰로오스, 80% 광물질 및 소량의 응집제로 이루어진다.
- [0211] 결과들:
- [0212] 결과들은 표 1에 보고된다. 다음 약자들이 표 1에서 이용된다.
- [0213] BP: 코팅되지 않은 원지

- [0214] T1: Ca 28 g/m<sup>2</sup> 복합물 탑 코트, 20% 미소섬유상 셀룰로오스, 80% GCC.
- [0215] T2: Ca 35 g/m<sup>2</sup> 복합물 탑 코트, 20% 미소섬유상 셀룰로오스, 80% GCC.
- [0216] T3: Ca 42 g/m<sup>2</sup> 복합물 탑 코트, 20% 미소섬유상 셀룰로오스, 80% GCC.
- [0217] T4: Ca 48 g/m<sup>2</sup> 복합물 탑 코트, 20% 미소섬유상 셀룰로오스, 20% GCC, 60% 탈크

**표 1**

|                            | BP   | T1   | T2   | T3   | T4   |
|----------------------------|------|------|------|------|------|
| 코팅 중량(g/m <sup>2</sup> )   | -    | 28,4 | 34,6 | 42,1 | 48,3 |
| F8 밝기(%)                   | 15,2 | 74,3 | 78,4 | 81,2 | 79,4 |
| 벤드첸 다공도(ml/분)              | 1939 | 66   | 33   | 30   | 47   |
| 벤드첸 평활도(ml/분)              | 1585 | 517  | 520  | 448  | 289  |
| 스코트 접착력(J/m <sup>2</sup> ) | 199  | 194  | 183  | 207  | 215  |
| 파열 강도(KPa)                 | 265  | 300  | 325  | 314  | 353  |
| SCT 지수 CD(Nm/g)            | 11,4 | 10,5 | 11,0 | 10,4 | 10,8 |
| SCT 지수 MD(Nm/g)            | 22,4 | 18,5 | 19,1 | 18,4 | 19,0 |
| 인장 지수 CD(Nm/g)             | 26,5 | 22,3 | 19,3 | 17,5 | 19,4 |
| 인장 지수 MD(Nm/g)             | 79,5 | 60,7 | 63,7 | 59,0 | 58,2 |

[0219] 시행들은 28 g/m<sup>2</sup> ~ 48 g/m<sup>2</sup> 범위의 다양한 코팅 중량에서 밝기, 다공도 및 평활도에 대한 결과들을 보여준다. z-방향 강도 시험 시 베이스 시트에서 파손이 항상 발생했기 때문에 스코트 접착력에 아무런 영향도 미치지 않았다, 즉, 맨 윗겹이 베이스보다 더 강했다. 밝기 대 코팅 중량이 도 4에 그려졌다. 지점(T2)에서 코팅된 기재의 전자 현미경 이미지를 스캐닝한 것이 도 5에 도시되어 있다. 맨 윗겹은 20 중량%의 미소섬유상 셀룰로오스 및 80 중량%의 중질 탄산칼슘으로 이루어진 35 g/m<sup>2</sup>로 적용되어 85 g/m<sup>2</sup> 기재에 적용되었다. 도 5에서 맨 윗겹은 [베이스 기재로의 침투] 없이 별개의 맨 위층으로서 형성된다는 것이 명백하다. 도 6에는, 시행점 4에서의 SEM 이미지가 도시되어 있다. 코팅은 48 g/m<sup>2</sup>로 적용되었고 맨 윗겹은 20 중량% 미소섬유상 셀룰로오스 및 20 중량% 중질 탄산칼슘 및 60 중량% 탈크(즉, 1:4 비의 미소섬유상 셀룰로오스 대 무기 미립자 물질)를 포함하여 85 g/m<sup>2</sup> 기재에 적용된다. 도 6은 맨 윗겹이 바람직하게는 기재의 표면 상에 레이어로서 남기 위해 적용됨을 분명히 나타낸다.

[0220] 비교 시행:

[0221] 아래의 표 2는 유사한 제지기에서 생산되었으나 82 g/m<sup>2</sup>의 베이스 기재에 적용된 종래의 맨 윗겹을 이용하는 종래의 백색 상부 라이너원지에 대한 데이터를 나타낸다. 베이스는 표백되지 않은 연제 크라프트 섬유로 만들어졌고, 백색 상부는 표백된 경제(자작 나무) 크라프트 섬유로 20%까지의 전형적인 충전제 부하 범위 내에서 만들어졌다. 베이스는 80 g/m<sup>2</sup>를 목표로 하였고, 백색 레이어는 60 g/m<sup>2</sup>를 목표로 하였다. 표 2는 미소섬유상 셀룰로오스가 없는 전형적인 결과를 나타내며, 이때 백색 레이어에는 15 중량% 부하의 스키타노헤드론 PCC(광학 HB)를 사용했다. 베이스는 위의 시행들 1-4보다 다소 강했지만, 맨 위를 추가할 때의 기계적 속성 지수들의 강하가 상당히 크다는 것을 알 수 있다. 시행 1-4 맨 윗겹 레이어가 종래 백색 상부 기재보다 더 낮은 평량에서 목표 밝기에 도달할 수 있다는 것을 고려하면, 고정된 총 평량에 대해 FiberLean을 사용하면 판지 제조업체는 더 높은 비율의 표백되지 않은 긴 섬유를 제품에 사용하여 더 강하고 더 강경한 제품을 얻을 수 있다.

[0222] 아래의 표 2는 다양한 종래 라이너원지 등급의 전형적인 종이 속성들을 나타낸다

**표 2**

| ca. 120 g/m <sup>2</sup> 표시 속성들 | 백색 상부 테스트 라이너 | 백색 상부 크라프트 라이너 | 코팅된 백색 상부 테스트 라이너 | 코팅된 백색 상부 크라프트 라이너 |
|---------------------------------|---------------|----------------|-------------------|--------------------|
| 벌크                              | 1.15          | 1.15           | 1.05              | 1.05               |

|                      |           |           |           |           |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 과열 강도 [kPa]          | 250       | 500       | 300       | 700       |
| 내부 접착력 [ $J/m^2$ ]   | 250       | 350       | 300       | 350       |
| SCT cd [kN/m]        | 1.7 - 2.0 | 3.0 - 4.0 | 2.3 - 2.7 | 3.0 - 4.0 |
| Cobb 60초 [ $g/m^2$ ] | 30        | 30        | 30        | 30        |
| PPS [ $\mu m$ ]      | 3         | 3         | 2         | 2         |
| R457, C2° [%]        | 65-75     | 75        | 80-85     | 77-82     |

[0224] 라이너원지 등급의 전형적인 종이 속성들본 발명의 백색 상부 라이너원지들의 인쇄 속성들을 입증하기 위해. 도 7은 절판 인쇄된 샘플의 단면을 나타낸다. 잉크는 맨 윗겹의 맨 위에 있어야 한다.

[0225] 예 3.

[0226] 예 1 및 예 2에서 제시된 설정 및 파라미터들에 따라, 상이한 코팅 중량들을 갖는 코팅된 기재들 및 베이스 기재들의 연속 생산이 연구되었다. 시행 5-7은  $70 g/m^2$ 의 목표 평량을 갖고, ca. 400 ml CSF로 함께 리파이닝되는, 70%의 경재 및 30%의 연재로 만들어진 원지(BP)를 이용했다. 시행 5-7의 BP에 적용된 코팅은 다음과 같이 식별된다:

[0227] T5, 원지(BP) 상에 ca.  $20 g/m^2$  복합물 코팅(20% MFC, 80% GCC, 첨가제 없음)

[0228] T6, 원지(BP) 상에 ca.  $30 g/m^2$  복합물 코팅(20% MFC, 80% GCC, 첨가제 없음)

[0229] T7, 원지(BP) 상에 ca.  $40 g/m^2$  복합물 코팅(20% MFC, 80% GCC, 첨가제 없음)

[0230] 표 3은 시행 5-7에서 얻어진 데이터를 나타낸다.

표 3

|             | BP   | T5   | T6   | T7    |
|-------------|------|------|------|-------|
| 평량 $g/m^2$  | 72.6 | 90.3 | 99.3 | 111.1 |
| F8 밝기 %     | 39.0 | 65.0 | 77.2 | 81.8  |
| 걸리 다공도 Sec. | 3    | 51   | 185  | 300   |

[0232] 표 4에 나타난 데이터로부터, 어두운 기재 상에 코팅된 맨 윗겹의 목표 밝기가 모든 시행 5-7 회 실행에서 달성되었음이 명백하다. 예 4

[0233] 표 4는 맨 윗겹 코팅 라이너원지 기재들의 인쇄 성능에 관한 데이터를 나타낸다.

[0234] 비교 기준들 1 및 2는 각각 공업용 코팅 잉크젯 종이 및 공업용 비 코팅 잉크젯 용지를 포함한다. 인쇄 샘플은: 다공성 베이스(70% 경재 및 30% 연재, ca. 400 ml CSF,  $70 g/m^2$ ) 상에  $30 g/m^2$  복합물 코팅(20% MFC, 80% GCC)으로 구성된다. 종이는 연속 생산 공정에서 얻어졌다. 인쇄 샘플은 예 3에 따라 만들어졌다. 롤 투 롤(roll-to-roll) 방식의 잉크젯 인쇄가 50 m/분으로 적용되었다.

[0235] 표 4는 비교 기준 샘플들 1(특수 잉크젯 종이, 코팅 및 캘린더 처리) 및 2(잉크젯에 적합한 비 코팅 종이) 대본 발명의 일 실시 예에 따른 인쇄 샘플의 인쇄 결과를 나타낸다.

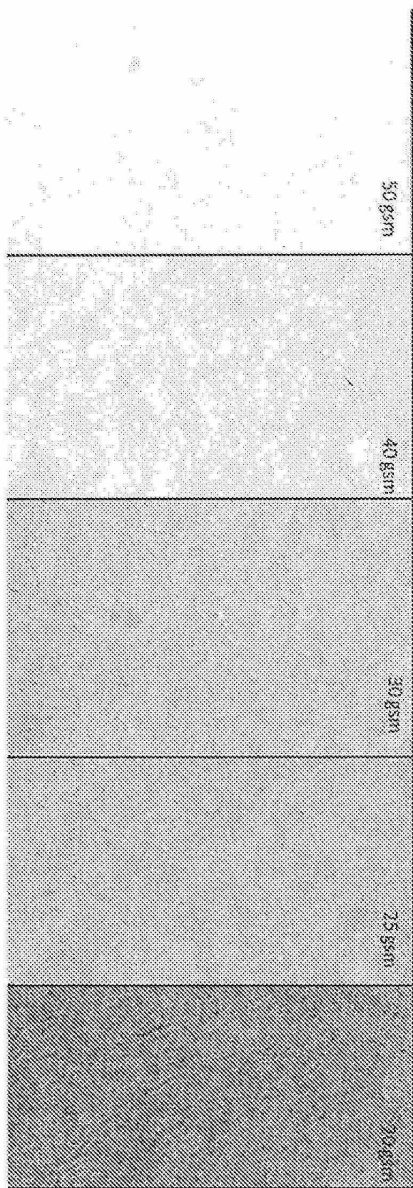
표 4

|         | 기준 1 | 기준 2 | 인쇄 샘플 |
|---------|------|------|-------|
| 흑색 흡광도  | 1.29 | 0.94 | 1.07  |
| 청록색 흡광도 | 0.98 | 0.96 | 0.98  |
| 적자색 흡광도 | 1.07 |      |       |

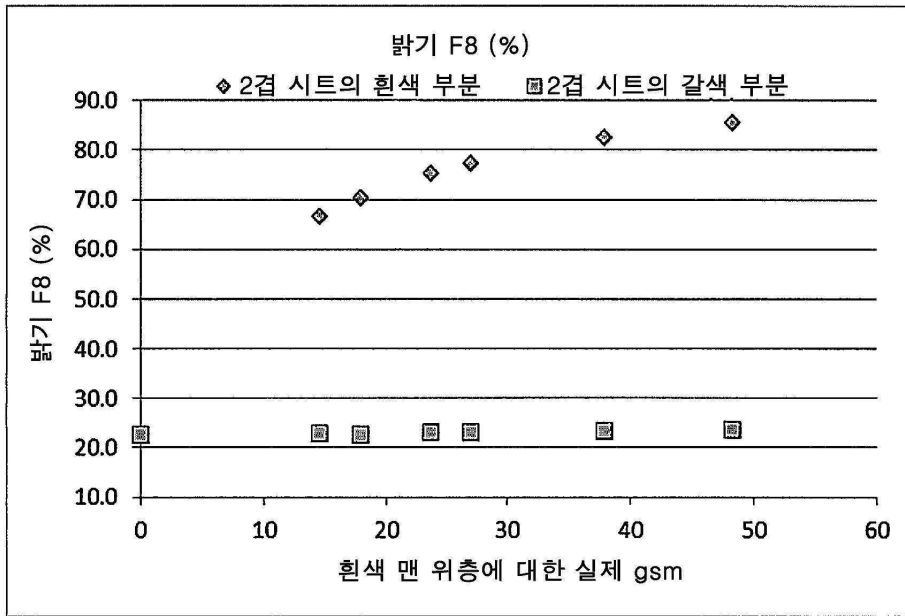


도면

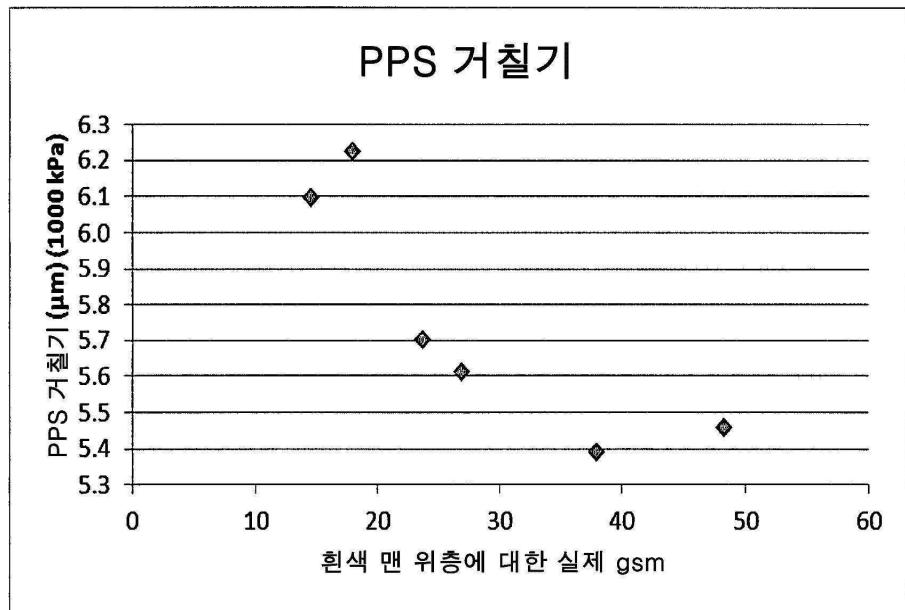
도면1



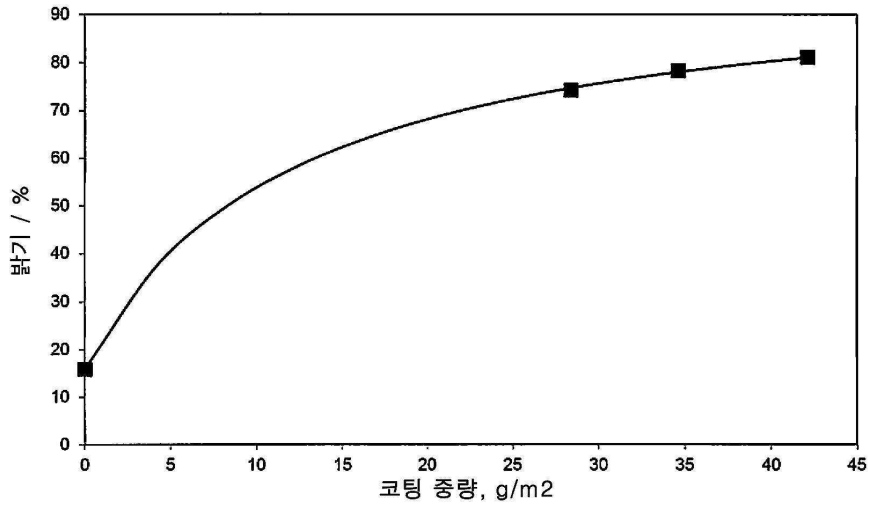
도면2



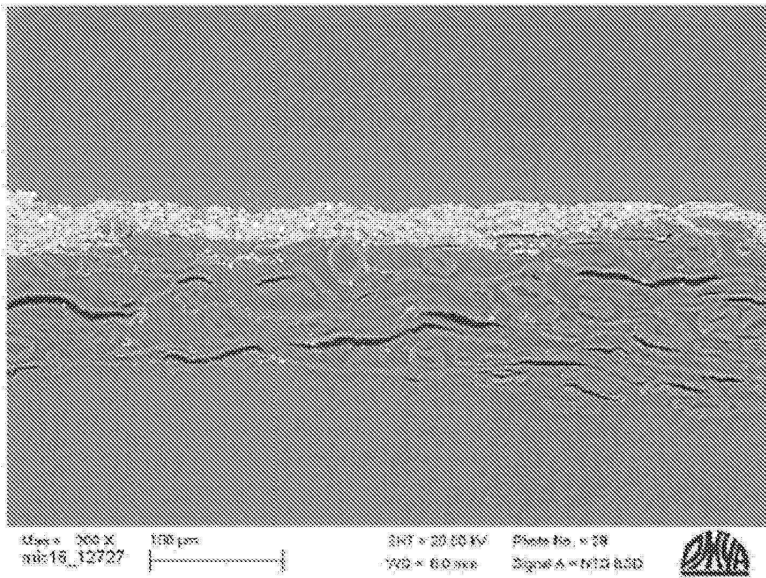
도면3



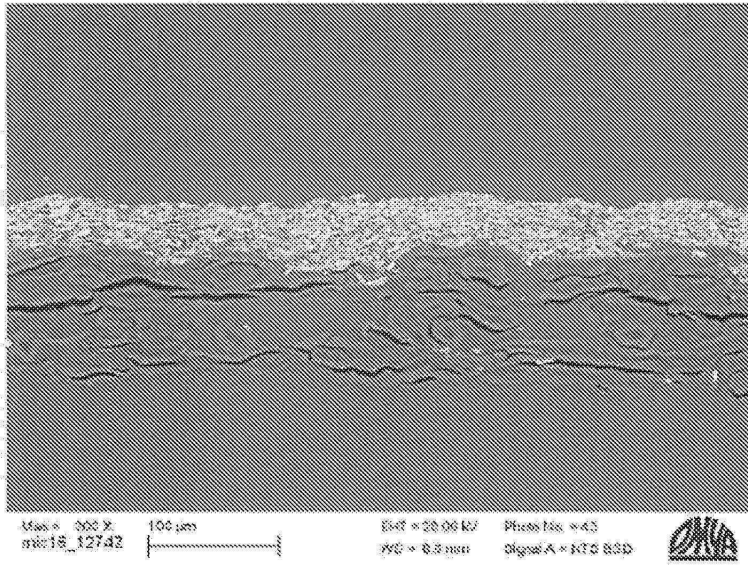
도면4



도면5



도면6



도면7

