

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6656405号
(P6656405)

(45) 発行日 令和2年3月4日(2020.3.4)

(24) 登録日 令和2年2月6日(2020.2.6)

(51) Int.Cl.		F 1
D 2 1 H 11/18	(2006.01)	D 2 1 H 11/18
D 2 1 H 19/52	(2006.01)	D 2 1 H 19/52
D 2 1 H 15/02	(2006.01)	D 2 1 H 15/02

請求項の数 9 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2018-550549 (P2018-550549)	(73) 特許権者	516341914
(86) (22) 出願日	平成29年3月31日 (2017.3.31)		ファイバーリール テクノロジーズ リミテッド
(65) 公表番号	特表2019-510890 (P2019-510890A)		イギリス ピーエル24 エスキュー
(43) 公表日	平成31年4月18日 (2019.4.18)		コーンウォール パー パー ムーア ロード パー ムーア センター
(86) 国際出願番号	PCT/IB2017/000450	(74) 代理人	100114775
(87) 国際公開番号	W02017/175062		弁理士 高岡 亮一
(87) 国際公開日	平成29年10月12日 (2017.10.12)	(74) 代理人	100121511
審査請求日	平成30年11月2日 (2018.11.2)		弁理士 小田 直
(31) 優先権主張番号	1605797.8	(74) 代理人	100202751
(32) 優先日	平成28年4月5日 (2016.4.5)		弁理士 岩堀 明代
(33) 優先権主張国・地域又は機関	英国 (GB)	(74) 代理人	100191086
			弁理士 高橋 香元
早期審査対象出願			
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紙および板紙製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

紙またはボード製品を作製する方法であって、

(a) パルプのウェットウェブを提供することと、

(b) 抄紙機のウェットエンドのワイヤ上の湿った基材の上に、非加圧または加圧スロット開口を通してフィルムを形成するのに適した塗布器を使用して、頂部プライスラリーを前記パルプのウェットウェブ上に提供することとを含み、

(i) 前記頂部プライスラリーは $15 \text{ g/m}^2 \sim 40 \text{ g/m}^2$ の範囲の量で提供され、

(i i) 前記頂部プライスラリーは、頂部プライの全重量に基づいて、少なくとも 5 重量% ~ 30 重量% のマイクロフィブリル化セルロースを含む頂部プライを有する製品を得るのに十分な量のマイクロフィブリル化セルロースを含み、

(i i i) 前記頂部プライスラリーは、前記頂部プライの全重量に基づいて、少なくとも 6 7 重量% の無機粒子材料を含む頂部プライを有する製品を得るのに十分な量の無機粒子材料を含み、前記無機粒子材料は、粒子の少なくとも 2 0 重量% ~ 少なくとも 9 5 重量% が $2 \mu\text{m}$ 未満の e . s . d を有する粒子径分布を有する、方法。

【請求項 2】

前記パルプのウェットウェブは、前記パルプのウェットウェブの全重量に基づいて、5 0 重量% 超の水を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記パルプのウェットウェブは、前記パルプのウェットウェブの全重量に基づいて、1重量%以下の歩留向上剤を含む、請求項 1に記載の方法。

【請求項 4】

前記頂部プライスラリーは無機粒子材料、および前記頂部プライの全重量に基づいて、少なくとも15重量%のマイクロフィブリル化セルロースを含む頂部プライを有する紙製品を得るのに十分な量のマイクロフィブリル化セルロースを含む、請求項 1に記載の方法。

【請求項 5】

前記頂部プライスラリーは、前記抄紙機のウェットエンドの前記ワイヤ上の湿った基材の上に、加圧スロット開口を使用して塗布される、請求項 1に記載の方法。

10

【請求項 6】

前記頂部プライスラリーはカーテンコーターを使用して塗布される、請求項 1に記載の方法。

【請求項 7】

マイクロフィブリル化セルロースおよび無機粒子材料を含む前記頂部プライ上にさらなる層またはプライ（単数または複数）を塗布することをさらに含む、請求項 1に記載の方法。

【請求項 8】

前記さらなる層もしくはプライの少なくとも1つは、バリア層もしくはプライ、またはワックス層もしくはプライ、またはシリコン層もしくはプライである、請求項 7に記載の方法。

20

【請求項 9】

前記頂部プライは、無機粒子およびマイクロフィブリル化セルロースから本質的になるか、または無機粒子およびマイクロフィブリル化セルロースからなる、請求項 1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紙または板紙製品であって、基材、およびマイクロフィブリル化セルロースと少なくとも1つの無機粒子材料との複合体を、そのような紙または板紙製品に改善された光学、表面および/または機械的特性を付与して印刷および他の最終用途の要求に適したものにするのに適した量で含む少なくとも1つの頂部プライを含む、紙または板紙製品、マイクロフィブリル化セルロースと少なくとも1つの無機粒子材料との複合体を、抄紙機のウェットエンドのワイヤ上の湿った基材に塗布するプロセスによって、紙または板紙製品を作製する方法、ならびにそのような紙または板紙製品の関連する使用を対象とする。

30

【背景技術】

【0002】

紙および板紙製品は多く種々様々である。光学、表面および/または機械的特性を有する紙および板紙製品の品質を改善し、印刷および他の最終用途の要求に適したものにすること、ならびにコストを低減し、プロセスをよりエネルギー効率良くかつ環境に優しくし、および/または紙製品のリサイクル性を改善することによって、改善された印刷適性および表面特性を有するそのような紙および板紙製品を作製するための方法を改善することに対する継続的なニーズが存在する。

40

【0003】

白色頂部ライナーボードは、従来、マルチフォーマ抄紙機で作製される。白色頂部ライナーボードの頂部層は、しばしば、軽く叩解された（refined）漂白広葉樹クラフト（短）繊維を含み、約20重量%以下の量のフィラーを含有してもよい。頂部層は、従来、ライナーボードの光学的外観を改善し、印刷に適した高白色度の表面またはコーティングのためのベースとしての表面を達成するための層でベースを被覆するために塗布される。ベース層は、通常、未漂白クラフトパルプまたは再生板紙（「OCC」、段ボール古

50

紙)のいずれかを含み、従って、非常に荒く、従来の設備によるコーティングに適さないため、パルプベースの層が従来使用される。白色頂部ライナーボードは、一部オフセット印刷が使用されるが、フレキソ印刷が最も頻繁に行われ、インクジェット技術は重要性を増している。

【0004】

伝統的な印刷および筆記グレードの低下に伴い、多くの工場は、印刷用紙抄紙機をライナーボードまたは他の包装製品用に変換しようとしていた。単一層の機械のマルチフォーマへの変換は大規模な再構築および投資を必要とし、これがなければ、機械は単純なライナーボードグレードの作製に限定される。抄紙機のウェットエンドで動作する好適なコーティング装置を通して白色頂部ライナーボード製品を製造するための好適なコーティング複合体の塗布は、機械が白色頂部ライナーボード製品を経済的に製造するための単純で低コストの可能性を提供する。ライナーボード製造プロセスのこの時点でマイクロフィブリル化セルロースおよび有機粒子材料の低固形分含有量のスラリーをライナーボード基材の表面に塗布することにより、既存の排水要素を使用して白色頂部ライナーボードを排水し、得られる白色頂部ライナーボードを従来のシートのように圧搾および乾燥させることが可能になる。

10

【0005】

湿った、新しく形成された基材上へのコーティングは、課題を示す。これらの課題の中に、湿った基材の表面は圧搾および乾燥されたシートよりもはるかに粗くなるという事実がある。この理由により、マイクロフィブリル化セルロースおよび有機粒子材料の複合体の頂部プライスラリーは、好適な流量で複合材料の均一な流れまたはカーテンを形成しなければならない。さらに、頂部プライスラリーは、輪郭に沿ったコーティングを得るためにウェットウェブ上に均等に導入されなければならない。圧搾および乾燥されたら、頂部プライは、直接印刷または単一コーティングのいずれかに適した表面を示さなければならない。従って、低透気度および良好な表面強度は、完成した白色トップライナーボードにとって非常に重要な特性である。

20

【発明の概要】

【0006】

本発明の第1の態様によると、
(i)セルロース含有基材と、
(ii)無機粒子材料、および頂部プライの全重量に基づいて少なくとも約5重量%のマイクロフィブリル化セルロースを含む頂部プライと
を含み、頂部プライ中の無機粒子材料対マイクロフィブリル化セルロースの重量比は約20:1~約3:1であり、さらに、頂部プライは、少なくとも約65%のISO規格11475による白色度を有する、
紙または板紙製品が提供される。

30

【0007】

ある実施形態では、板紙製品は、白色頂部板紙または白色頂部ライナーボードである。

【0008】

本発明の第2の態様によると、
(i)セルロース含有基材と、
(ii)頂部プライの全重量に基づいて、約67重量%~約90重量%の範囲の無機粒子材料、および少なくとも約10重量%のマイクロフィブリル化セルロースを含む頂部プライと
を含み、頂部プライは紙または板紙製品中に約15g/m²~約40g/m²の範囲の量で存在する、
紙または板紙製品が提供される。

40

【0009】

第2の態様のある実施形態では、頂部プライは、製品中に約20g/m²~約30g/m²の範囲の量で、具体的には少なくとも約30g/m²の量で存在する。

50

【0010】

第1および第2の態様のある実施形態では、頂部プライについて（ISO規格11475（F8；D65-400nm）によって）測定された白色度は、頂部プライの反対側の表面上の基材について測定された白色度と比較して増加した。

【0011】

有利には、ある実施形態では、頂部プライは、暗色基材上で良好な光学のおよび物理的被覆を提供し、例えば、15～25の白色度の基材上で、約30g/m²のコーティング重量で少なくとも約65%、少なくとも約70%、または少なくとも約80%の改善された白色度を得る可能性がある。

【0012】

ある実施形態では、製品は板紙製品を含むか、または板紙製品であり、いくつかの実施形態では、製品は白色頂部板紙、ボール紙、またはライナーボード製品である。加えて、白色度の改善は、約30g/m²の被覆で第1および第2の態様を利用してなされ得、典型的には5～15重量%のより少ないフィラー充填量で典型的には50～60g/m²を必要とする従来の白色頂部コーティングと比較して、80%以上の白色度レベルに達する。

【0013】

第3の態様によると、

(i)セルロース含有基材と、

(ii)頂部プライの全重量に基づいて、約67重量%～約92重量%の範囲の無機粒子材料、および5重量%～約30重量%の範囲のマイクロフィブリル化セルロースを含む頂部プライと

を含む、紙または板紙製品が提供される。

【0014】

ある実施形態では、頂部プライ中の無機粒子材料対マイクロフィブリル化セルロースの重量比は、約8：1～約1：1、または約6：1～約3：1、または約5：1～約2：1、または約5：1～約3：1、または約4：1～約3：1である。

【0015】

本発明の第4の態様によると、紙またはボード製品を作製する方法が提供され、方法は、(a)パルプのウェットウェブを提供することと、(b)頂部プライスラリーをパルプのウェットウェブ上に提供することとを含み、(i)頂部スラリーは15g/m²～40g/m²の範囲の量で提供され、(ii)頂部プライスラリーは、頂部プライの全重量に基づいて、少なくとも約5重量%のマイクロフィブリル化セルロースを含む頂部プライを有する製品を得るのに十分な量のマイクロフィブリル化セルロースを含み、(iii)頂部プライスラリーは、無機粒子材料およびマイクロフィブリル化セルロースを含む。追加の実施形態では、頂部プライは、頂部プライの全重量に基づいて、少なくとも約10重量%、少なくとも約20重量%、または約30重量%以下を含む。

【0016】

第5の態様によると、本発明は、頂部プライの全重量に基づいて、少なくとも約20重量%のマイクロフィブリル化セルロースを、板紙基材の白色頂部層として含む頂部プライの使用を対象とする。追加の実施形態では、本発明は、頂部プライの全重量に基づいて、約30重量%以下のマイクロフィブリル化セルロースを、板紙基材の白色頂部層として含む頂部プライの使用を対象とする。ある実施形態では、本発明は、頂部プライの全重量に基づいて、約67重量%～約92重量%の範囲の無機粒子材料、および約5重量%～約30重量%の範囲のマイクロフィブリル化セルロースを含む頂部プライの使用を対象とする。

【0017】

第6の態様によると、本発明は、抄紙機のウェットエンドのワイヤ上の湿った基材の上に、非加圧または加圧スロット開口を通してカーテンまたはフィルムを形成して基材に頂部プライを塗布し、第1～第3の態様の紙または板紙製品を製造することを対象とする。

【0018】

10

20

30

40

50

ある追加の実施形態では、マイクロフィブリル化セルロースと無機粒子材料との複合体は、白色頂部層または他の頂部層として塗布されてもよい。有利には、プロセスは、カーテンコーター、加圧押出コーター、二次ヘッドボックス、または加圧もしくは非加圧スロットコーターのような、従来の二次繊維層またはコーティングを乾燥または半乾燥の紙または板紙製品に塗布することと比較して低コストの設備を塗布に利用して実施されてもよい。さらに、長網抄紙機の排水テーブルのような、既存の排水要素および抄紙機の圧搾セクションが、水の除去に利用されてもよい。マイクロフィブリル化セルロースおよび無機粒子材料の頂部プライは、基材の頂部に留まり、低い坪量の紙または板紙製品で良好な光学および物理的被覆を提供する能力を有する。

【図面の簡単な説明】

10

【0019】

【図1】例1による様々な坪量で作製されたシートの構造を示す。

【図2】例1による様々な坪量で作製されたシートの白色度をまとめたグラフである。

【図3】例1による様々な坪量で作製されたシートのPPS粗さをまとめたグラフである。

【図4】例2の試験1～4についての白色度対コーティング重量レベルのプロットである。

【図5】 85 g/m^2 の基材に試験点T2で塗布された、20重量%のマイクロフィブリル化セルロースおよび80重量%の重質炭酸カルシウムを含む 35 g/m^2 の頂部プライでコーティングされた基材の走査型電子顕微鏡画像である。

20

【図6】 85 g/m^2 の基材に試験点T4で塗布された、20重量%のマイクロフィブリル化セルロース、20重量%の重質炭酸カルシウムおよび60重量%のタルクを含む 48 g/m^2 の頂部プライでコーティングされた基材の走査型電子顕微鏡画像である。

【図7】フレキソ印刷された試料の断面を示す。

【発明を実施するための形態】

【0020】

驚くべきことに、無機粒子材料とマイクロフィブリル化セルロースとの複合体を含むプライが、抄紙機（長網抄紙機のような）のウェットエンドにある紙ウェブ上に、ウェットラインの形成直後に、およびウェブが依然として10～15重量%未満の固形分であるところに、添加され得ることが見出された。開示されたプロセスによって作製された頂部プライ紙または板紙製品は、好適な機械的特性（例えば、最終用途のための強度）を維持しながら、有利な光学特性（例えば、白色度）、ならびに軽量化および/または表面改善（例えば、平滑度および低透気度）を提供する。

30

【0021】

「頂部」プライとは、頂部プライが基板上または基板上に塗布されることを意味し、基材は頂部プライの下に中間のプライまたは層を有してもよい。ある実施形態では、頂部プライは外側プライであり、すなわち、その上に別のプライを有さない。ある実施形態では、頂部プライは、少なくとも約 15 g/m^2 ～約 40 g/m^2 の坪量を有する。

【0022】

「マイクロフィブリル化セルロース」とは、セルロースのマイクロフィブリルが、個々の種として、またはマイクロフィブリル化前のセルロースの繊維と比較してより小さな集合体として遊離した、または部分的に遊離したセルロース組成物を意味する。マイクロフィブリル化セルロースは、セルロースをマイクロフィブリル化することによって得られてもよく、本明細書に記載のプロセスを含むが、これらに限定されない。製紙での使用に適した典型的なセルロース繊維（すなわち、マイクロフィブリル化前のパルプまたはまだフィブリル化されていないパルプ）は、数百から数千の個々のセルロースマイクロフィブリルのより大きな集合体を含む。セルロースをマイクロフィブリル化することによって、本明細書に記載の特徴および特性を含むがこれらに限定されない特定の特性および特性が、マイクロフィブリル化セルロースおよびマイクロフィブリル化セルロースを含む組成物に付与される。

40

【0023】

50

多くのタイプの、本開示のマイクロフィブリル化セルロースおよび無機粒子材料の組成物で、本明細書に開示された製造プロセスによって作製が可能な紙または板紙製品が存在する。紙製品と板紙製品との間に明確な区別はない。後者は、増加した坪量を有するより厚い紙ベースの材料である傾向がある。板紙は単一のプライであってもよく、それにマイクロフィブリル化セルロースおよび無機粒子材料の複合体の頂部プライが塗布され得、または板紙は多重プライの基材であってもよい。本発明は、板紙の多くの形態を対象とし、例として、折り畳みカートンおよび硬質組み立て箱および折り畳み箱用板紙、例えば液体容器用板紙等を含む、箱用板紙またはカートンボードが挙げられるが、これらに限定されない。板紙はチップボールまたは裏白チップボールであってもよい。板紙はクラフトボール、積層ボードであってもよい。板紙は漂白済板紙または未漂白板紙であってもよい。波形繊維板（これは組み立て材料であり、紙または板紙製品自体ではない）、ライナーボードまたは製本用ボール紙のような様々な形態のボール紙が本発明の板紙製品に包含される。本明細書に記載の板紙は、例えば食品を含む、様々な最終製品の包装（wrapping）および包装（packaging）に適していてもよい。

10

【0024】

ある実施形態では、製品はボール紙であるか、またはボール紙を含み、基材および頂部プライはボール紙における使用またはボール紙としての使用に適している。ある実施形態では、製品は褐色クラフトライナー、白色頂部クラフトライナー、テストライナー、白色頂部テストライナー、褐色軽量再生ライナー、空調テストライナー、および白色頂部再生ライナーの1つであるか、またはそれを含む。

20

【0025】

ある実施形態では、製品はカートンボードであるか、またはカートンボードを含む。

【0026】

ある実施形態では、製品はクラフト紙であるか、またはクラフト紙を含む。

【0027】

ある実施形態では、基材は板紙製品を含むか、または板紙製品における使用もしくは板紙製品としての使用に適している。ある実施形態では、基材は、例えばライナーボードとして、白色頂部板紙製品における使用に適している。ある実施形態では、製品は、例えばライナーボードのような、板紙製品を含むか。または板紙製品である。ある実施形態では、製品は、例えばライナーボードのような、白色頂部板紙製品を含むか。または白色頂部板紙製品である。そのような実施形態では、板紙製品は、例えば、ライナーボードとして基材および頂部プライを含む製品を有する、段ボールであってもよい。ある実施形態では、板紙製品は、片面、単一壁、二重壁または三重壁の波形である。

30

【0028】

別に記載がない限り、量は、頂部プライおよび/または基材の全乾燥重量に基づく。

【0029】

別に記載がない限り、無機粒子材料に関して本明細書で言及される粒子径特性は、Micromeritics Instruments Corporation、Norcross、ジョージア州、米国（電話番号：+1 770 662 3620；ウェブサイト：www.micromeritics.com）が供給するSedigraph 5100マシン（本明細書においては「Micromeritics Sedigraph 5100ユニット」と称される）を使用して、水性媒体中に完全に分散された状態の粒子状材料の沈降による周知の方法によって測定されるものである。そのようなマシンが測定、および当該技術分野において「球相当径（e.s.d）」と称される、所定のe.s.d値より小さいサイズを有する粒子の累積重量%のプロットを提供する。平均粒子径 d_{50} は、粒子e.s.dの、このように決定される値であり、 d_{50} 値より小さい球相当径を有する粒子が50重量%存在する。

40

【0030】

あるいは、記載がある場合、無機粒子材料に関して本明細書で言及される粒子径特性は、レーザー光散乱の分野で用いられる周知の従来の方法によって測定されるものであり、

50

Malvern Instruments Ltdによって供給されるMalvern Mastersizer Sマシンを使用する(または本質的に同じ結果を与える他の方法によって測定される)。レーザー光散乱法では、粉末、懸濁液およびエマルジョン状の粒子のサイズが、ミー理論の応用に基づいたレーザービームの回折を使用して測定される。そのようなマシンが測定、および当該技術分野において「球相当径(e.s.d)」と称される、所定のe.s.d値より小さいサイズを有する粒子の累積体積%のプロットを提供する。平均粒子径 d_{50} は、粒子e.s.dの、このように決定される値であり、 d_{50} 値より小さい球相当径を有する粒子が50体積%存在する。

【0031】

別に記載がない限り、マイクロフィブリル化セルロース材料の粒子径特性は、レーザー光散乱の分野で用いられる周知の従来の方法によって測定されるものであり、Malvern Instruments Ltdによって供給されるMalvern Mastersizer Sマシンを使用する(または本質的に同じ結果を与える他の方法によって測定される)。

10

【0032】

Malvern Mastersizer Sマシンを使用する無機粒子材料とマイクロフィブリル化セルロースとの混合物の粒子径分布の特徴づけに使用された手順の詳細が以下に提供される。

【0033】

頂部プライ

20

ある実施形態では、頂部プライは、頂部プライの全重量に基づいて、少なくとも約5重量%のマイクロフィブリル化セルロースを含む。ある実施形態では、頂部プライは、頂部プライの全重量に基づいて、約5重量%~約30重量%のマイクロフィブリル化セルロース、例えば、5重量%~約25重量%、または約10重量%~約25重量%、または約15重量%~約25重量%、または約17.5重量%~約22.5重量%のマイクロフィブリル化セルロースを含む。

【0034】

ある実施形態では、頂部プライは、頂部プライの全重量に基づいて、少なくとも約67重量%の無機粒子材料、または少なくとも約70重量%の無機粒子材料、または少なくとも約75重量%の無機粒子材料、または少なくとも約80重量%の無機粒子材料、または

30

【0035】

少なくとも約85重量%の無機粒子材料、または少なくとも約90重量%の無機粒子材料、および任意に、0~3重量%の他の添加剤を含む。

【0036】

ある実施形態では、マイクロフィブリル化セルロースおよび無機粒子材料は約15g/m²~約40g/m²の頂部プライ坪量を提供する。このおよび他の実施形態では、頂部プライ中の無機粒子材料対マイクロフィブリル化セルロースの重量比は約20:1、または約10:1、または約5:1、または約4:1、または約3:1、または約2:1である。

40

【0037】

ある実施形態では、頂部プライは、任意に、追加の有機化合物、すなわちマイクロフィブリル化セルロース以外の有機化合物を含有してもよい。

【0038】

ある実施形態では、頂部プライは、任意に、カチオン性ポリマー、アニオン性ポリマー、および/または多糖親水コロイドを含有してもよい。

【0039】

ある実施形態では、頂部プライは、任意に、ワックス、ポリオレフィン、および/またはシリコーンを含有してもよい。

50

【 0 0 4 0 】

ある実施形態では、頂部プライは、蛍光増白剤を含まない。

【 0 0 4 1 】

ある実施形態では、頂部プライは、無機粒子材料およびマイクロフィブリル化セルロースから本質的になり、従って、無機粒子材料およびマイクロフィブリル化セルロース以外に、約3重量%以下、例えば、約2重量%以下、または約1重量%以下、または約0.5重量%以下の添加剤を含む。そのような実施形態では、頂部プライは、約3重量%以下の、凝集剤、形成/排水助剤（例えば、ポリ（アクリルアミド-co-ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）、Polydamac（登録商標））、水溶性増粘剤、デンプン（例えば、カチオン性デンプン）、サイズ剤、例えばロジン、アルキルケテンダイマー（「AKD」）、アルケニルコハク酸無水物（「ASA」）、または類似の材料およびそれらの組み合わせから選択される添加剤を含んでもよく、例えば、約2重量%以下のそのような添加剤、または約1重量%以下のそのような添加剤、または約0.5重量%以下のそのような添加剤を含んでもよい。

10

【 0 0 4 2 】

ある実施形態では、通常の製紙において使用されるはるかに多くの量とは対照的に、ポリ（アクリルアミド-co-ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）溶液（Polydamac（登録商標））のような、少量の歩留向上剤/排水助剤を添加すると、歩留向上剤の量の減少は、基材の構造に目に見える悪影響を及ぼさずにマイクロスケールの凝集を引き起こすが、脱水に好影響をもたらすことを見出した。これは、脱水速度の大幅な向上をもたらす。

20

【 0 0 4 3 】

ある実施形態では、頂部プライは、無機粒子材料およびマイクロフィブリル化セルロースからなり、従って、無機粒子材料およびマイクロフィブリル化セルロース以外に、約0.25重量%未満、例えば、約0.1重量%未満の添加剤、すなわち、凝集剤、形成/排水助剤（例えば、ポリ（アクリルアミド-co-ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）溶液（Polydamac（登録商標）））、水溶性増粘剤、デンプン（例えば、カチオン性デンプン）、およびそれらの組み合わせから選択される添加剤を含むか、または添加剤を含まない。

【 0 0 4 4 】

マイクロフィブリル化セルロースは任意の好適な原料由来であってよい。

30

【 0 0 4 5 】

ある実施形態では、マイクロフィブリル化セルロースは、レーザー光散乱によって測定された場合に約5 μm ~約500 μm の範囲の d_{50} を有する。ある実施形態では、マイクロフィブリル化セルロースは、約400 μm 以下、例えば、約300 μm 以下、または約200 μm 以下、または約150 μm 以下、または約125 μm 以下、または約100 μm 以下、または約90 μm 以下、または約80 μm 以下、または約70 μm 以下、または約60 μm 以下、または約50 μm 以下、または約40 μm 以下、または約30 μm 以下、または約20 μm 以下、または約10 μm 以下の d_{50} を有する。

【 0 0 4 6 】

ある実施形態では、マイクロフィブリル化セルロースは、約0.1~約500 μm の範囲のモード繊維粒子径を有する。ある実施形態では、マイクロフィブリル化セルロースは、少なくとも約0.5 μm 、例えば、少なくとも約10 μm 、または少なくとも約50 μm 、または少なくとも約100 μm 、または少なくとも約150 μm 、または少なくとも約200 μm 、または少なくとも約300 μm 、または少なくとも約400 μm のモード繊維粒子径を有する。

40

【 0 0 4 7 】

加えて、または代替で、マイクロフィブリル化セルロースはMalvernで測定した場合に約10以上の繊維勾配（fibre steepness）を有してよい。繊維勾配（すなわち、繊維の粒子径分布の勾配）は、以下の式：

50

$$\text{勾配} = 100 \times (d_{30} / d_{70})$$

によって決定される。

【0048】

マイクロフィブリル化セルロースは約100以下の繊維勾配を有してよい。マイクロフィブリル化セルロースは約75以下、または約50以下、または約40以下、または約30以下の繊維勾配を有してよい。マイクロフィブリル化セルロースは約20～約50、または約25～約40、または約25～約35、または約30～約40の繊維勾配を有してよい。

【0049】

無機粒子材料は、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、石膏のようなアルカリ土類金属炭酸塩または硫酸塩、カオリン、ハロイサイトまたはボールクレーのような含水カンダイト粘土、メタカオリンまたは完全か焼カオリンのような無水（か焼）カンダイト粘土、タルク、マイカ、ハントライト、ハイドロマグネサイト、粉末ガラス、パーライトまたは珪藻土、またはウォラストナイト、または二酸化チタン、または水酸化マグネシウム、またはアルミニウム三水和物、石灰、グラファイト、またはそれらの組み合わせであってもよい。

10

【0050】

ある実施形態では、無機粒子材料は、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、石膏、無水カンダイト粘土、パーライト、珪藻土、ウォラストナイト、水酸化マグネシウム、またはアルミニウム三水和物、二酸化チタン、またはそれらの組み合わせを含むか、またはそれらである。

20

【0051】

本発明における使用のための例示的な無機粒子材料は炭酸カルシウムである。以下、本発明は、炭酸カルシウムの観点から、ならびに炭酸カルシウムが加工および/または処理される態様に関して論議される傾向があり得る。本発明は、そのような実施形態に限定されるものとして解釈されるべきではない。

【0052】

本発明で使用される粒子状炭酸カルシウムは、天然原料を粉砕することによって得られ得る。重質炭酸カルシウム（GCC）は、典型的には、チョーク、大理石、石灰石のような鉱物原料を圧砕し、次に粉砕することによって得られ、続いて、所望の微粉度を有する生成物を得るために、粒子径分類工程を行ってもよい。所望の微粉度および/または色を有する生成物を得るために、漂白、浮遊選鉱、磁力選鉱のような他の技法が使用されてもよい。粒子状固形材料は自発的に、すなわち固形材料の粒子それ自体の摩耗によって、あるいは粉砕対象である炭酸カルシウムとは異なる材料の粒子を含む粒子状粉砕媒体の存在下で粉砕され得る。これらのプロセスは、分散剤および殺生物剤の存在下または不在下で行われてもよく、分散剤および殺生物剤はプロセスのいずれの段階で添加されてもよい。

30

【0053】

本発明では、軽質炭酸カルシウム（PCC）は、粒子状炭酸カルシウムの原料として使用され得、当該技術分野で利用可能な既知の方法のいずれかによって生成され得る。TAPPI Monograph Series No. 30「Paper Coating Pigments」の34～35頁には、製紙産業で使用する生成物の調製における使用に適した軽質炭酸カルシウムを調製するための3つの主要な商業的プロセスが記載されているが、これは本発明の実践にも使用され得る。3つのプロセスの全てでは、石灰石等の炭酸カルシウムの供給材料をまずか焼して生石灰を生成し、生石灰を水中で消和して水酸化カルシウムまたは石灰乳を得る。第1のプロセスでは、石灰乳を二酸化炭素ガスで直接炭酸塩化する。このプロセスは副生成物が形成されないという利点を有し、炭酸カルシウム生成物の性質および純度の制御が比較的容易である。第2のプロセスでは、石灰乳をソーダ灰と接触させて、複分解によって炭酸カルシウムの沈殿物および水酸化ナトリウムの溶液を生成する。このプロセスを商業的に使用すると、水酸化ナトリウムを、実質的に完全に炭酸カルシウムから分離し得る。第3の主要な商業的プロセスでは、石灰乳をまず塩化アンモニウムと接触させて塩化カルシウム溶液およびアンモニアガスを得る。次に、

40

50

塩化カルシウム溶液をソーダ灰と接触させて、複分解によって軽質炭酸カルシウムおよび塩化ナトリウムの溶液を生成する。使用する特定の反応プロセスに応じて、結晶を様々な異なる形状およびサイズで生成することができる。PCC結晶の3つの主要な形態はアラゴナイト、菱面体晶およびスカルノヘドラル（例えば方解石）であり、これらは全て、その混合物を含めて、本発明での使用に適している。

【0054】

ある実施形態では、PCCはマイクロフィブリル化セルロースの生成プロセス中に形成されてもよい。

【0055】

炭酸カルシウムの湿式粉碎は炭酸カルシウムの水性懸濁液の形成を伴い、次に任意に好適な分散剤の存在下で粉碎されてよい。炭酸カルシウムの湿式粉碎に関するさらなる情報については、例えば、EP-A-614948（その内容は、参照により全て本明細書に組み込まれる）が参照され得る。

【0056】

本発明の無機粒子材料を天然原料から得る場合、若干の鉱物不純物が粉碎された材料を汚染する場合がある。例えば、天然の炭酸カルシウムは、他の鉱物を伴って存在し得る。従って、いくつかの実施形態では、無機粒子材料はある量の不純物を含む。しかしながら、一般に、本発明で使用される無機粒子材料は約5%重量%未満、または約1%重量%未満の他の鉱物不純物を含有するであろう。

【0057】

無機粒子材料は、粒子の少なくとも約10%重量%が2 μ m未満のe.s.dを有する粒子径分布、例えば、粒子の少なくとも約20%重量%、または少なくとも約30%重量%、または少なくとも約40%重量%、または少なくとも約50%重量%、または少なくとも約60%重量%、または少なくとも約70%重量%、または少なくとも約80%重量%、または少なくとも約90%重量%、または少なくとも約95%重量%、または約100%が2 μ m未満のe.s.dを有する粒子径分布を有してよい。

【0058】

別の実施形態では、Malvern Mastersizer Sマシンを使用して測定した場合、無機粒子材料は、粒子の少なくとも約10%体積%が2 μ m未満のe.s.dを有する粒子径分布、例えば、粒子の少なくとも約20%体積%、または少なくとも約30%体積%、または少なくとも約40%体積%、または少なくとも約50%体積%、または少なくとも約60%体積%、または少なくとも約70%体積%、または少なくとも約80%体積%、または少なくとも約90%体積%、または少なくとも約95%体積%、または約100%体積%が2 μ m未満のe.s.dを有する粒子径分布を有する。

【0059】

Malvern Mastersizer Sマシンを使用する無機粒子材料とマイクロフィブリル化セルロースとの混合物の粒子径分布の特徴づけに使用された手順の詳細が以下に提供される。

【0060】

ある実施形態では、無機粒子材料はカオリン粘土である。以下、本明細書のこのセクションは、カオリンの観点から、ならびにカオリンが加工および/または処理される態様に関して論議される傾向があり得る。本発明は、そのような実施形態に限定されるものとして解釈されるべきではない。従って、いくつかの実施形態では、カオリンは未加工の形態で使用される。

【0061】

本発明で使用されるカオリン粘土は、天然原料、すなわち原料天然カオリン粘土鉱物由来の加工材料であり得る。加工カオリン粘土は、典型的には、少なくとも約50%重量%のカオリナイトを含有し得る。例えば、最も商業的な加工カオリン粘土は、約75%重量%超のカオリナイトを含有し、約90%重量%超、場合によっては約95%重量%超のカオリナイトを含有し得る。

10

20

30

40

50

【0062】

本発明で使用されるカオリン粘土は、当業者に周知の1つまたは複数の他のプロセス、例えば既知の精錬または選鉱工程によって原料天然カオリン粘土鉱物から調製され得る。

【0063】

例えば、粘土鉱物は、ハイドロサルファイトナトリウム等の還元漂白剤で漂白され得る。ハイドロサルファイトナトリウムを使用する場合、ハイドロサルファイトナトリウム漂白工程後、漂白した粘土鉱物を任意に脱水し、任意に洗浄し、任意に再度脱水してもよい。

【0064】

粘土鉱物を、例えば、当該技術分野で周知の凝集、浮遊選鉱または磁力選鉱法で処理して不純物を除去してもよい。あるいは、本発明の第1の態様で使用される粘土鉱物は、未処理の、固体または水性懸濁液の形態であってもよい。

10

【0065】

本発明で使用される粒子状カオリン粘土を調製するためのプロセスはまた、1つまたは複数の細分化工程、例えば、粉碎またはミル粉碎を含んでもよい。粗カオリンの軽い細分化が、その好適な剥離を与えるために使用される。細分化は、プラスチック（例えば、ナイロン）のビーズもしくは顆粒、砂もしくはセラミック粉碎またはミル粉碎助剤を使用して行われ得る。周知の手順を使用して粗カオリンを精錬して不純物を除去し、物性を改善し得る。カオリン粘土を、既知の粒子径分類手順、例えば、篩過および遠心分離（またはその両方）で処理して、所望の d_{50} 値または粒子径分布を有する粒子が得られ得る。

20

【0066】

基材

基材（およびマイクロフィブリル化セルロース）はセルロース含有パルプ由来であってよく、当該技術分野で周知の任意の、好適な化学的もしくは機械的処理、またはそれらの組み合わせによって調製され得る。パルプは、木材、草類（例えば、サトウキビ、タケ）または布くず（例えば、繊維廃棄物、綿、麻もしくは亜麻）などの、任意の好適な原料由来であってよい。パルプは、当業者に周知のプロセスに従って漂白されてよく、本発明での使用に適したこれらのプロセスは容易に明らかになるであろう。ある実施形態では、パルプは未漂白である。漂白または未漂白セルロースパルプは、既定のろ水度（当該技術分野においてカナダ標準ろ水度（CSF）として cm^3 で報告される）まで叩解され（beat 30
ten）、叩解され（refined）、またはその両方を行われる。次に、好適なストックが、漂白または未漂白の、叩解されたパルプから調製される。

30

【0067】

ある実施形態では、基材は、クラフトパルプを含むか、またはクラフトパルプ由来であり、天然色である（すなわち、漂白されていない）。ある実施形態では、基材は、暗色クラフトパルプ、再生パルプ、またはそれらの組み合わせを含むか、またはそれら由来である。ある実施形態では、基材は、再生パルプを含むか、または再生パルプ由来である。

【0068】

基材が調製されるもととなるストックは、当該技術分野で既知の他の添加剤を含有してもよい。例えば、ストックは、非イオン性、カチオン性もしくはアニオン性歩留向上剤、または微粒子歩留システムを含有する。例えば、長鎖アルキルケテンダイマー（「AKD」）、ワックスエマルジョンまたはコハク酸誘導体、例えばアルケニルコハク酸無水物（「ASA」）、alumを加えたロジンまたはカチオン性ロジンエマルジョンであり得るサイズ剤も含有してもよい。基材組成物のためのストックは、染料および/または蛍光増白剤を含有してもよい。ストックは、例えば、デンブンまたはエピクロロヒドリンコポリマーのような、乾燥および湿潤強度助剤も含んでよい。

40

【0069】

製品

ある実施形態では、基材は、ボール紙製品における使用またはボール紙製品としての使用に適した坪量、例えば、約 50 g/m^2 ~ 約 500 g/m^2 の範囲の坪量を有する。こ

50

のおよび他の実施形態では、頂部プライは、約 10 g/m^2 ~ 約 50 g/m^2 、具体的には約 15 g/m^2 ~ 40 g/m^2 の範囲、およびより具体的には約 20 g/m^2 ~ 30 g/m^2 の範囲の坪量を有してもよい。

【0070】

ある実施形態では、基材は、約 75 g/m^2 ~ 約 400 g/m^2 、例えば、約 100 g/m^2 ~ 約 375 g/m^2 、または約 100 g/m^2 ~ 約 350 g/m^2 、または約 100 g/m^2 ~ 約 300 g/m^2 、または約 100 g/m^2 ~ 275 g/m^2 、または約 100 g/m^2 ~ 約 250 g/m^2 、または約 100 g/m^2 ~ 約 225 g/m^2 、または約 100 g/m^2 ~ 約 200 g/m^2 の坪量を有する。このおおよび他の実施形態では、頂部プライは、約 15 g/m^2 ~ 40 g/m^2 、または約 25 g/m^2 ~ 35 g/m^2 の範囲の坪量を有してもよい。

10

【0071】

ある実施形態では、頂部プライは、 40 g/m^2 以下、または 35 g/m^2 以下、または 30 g/m^2 以下、または 25 g/m^2 以下、または 2.5 g/m^2 以下、または 20 g/m^2 以下、または 18 g/m^2 以下、または 15 g/m^2 以下の坪量を有する。

【0072】

ある実施形態では、頂部プライは、 40 g/m^2 以下、または 35 g/m^2 以下、または 30 g/m^2 以下、または 25 g/m^2 以下、または 2.5 g/m^2 以下、または 20 g/m^2 以下、または 18 g/m^2 以下、または 15 g/m^2 以下の坪量を有する。

【0073】

有利には、無機粒子材料およびマイクロフィブリル化セルロースを含む頂部プライの塗布は、例えば、所望の光学、表面、および機械的特性を有する、板紙またはボール紙のような製品の製造を可能にし、それらは比較的少ない量の、高いファイラ含有量を有する頂部プライを利用しながら得られ、それにより、従来の頂部プライ/基材構成と比較して、製品の軽量化を提供する。さらに、後の頂部プライの塗布で起こり得る機械的特性における任意の低下は、比較的安価な材料である基材の坪量を増加することによって相殺され得る。

20

【0074】

従って、ある実施形態では、製品は、以下、
 (i) 頂部プライのない基材もしくは頂部プライの反対側の表面上の基材について測定された白色度と比較して増加した、頂部プライについて (ISO規格 11475 (F8; D65 - 400 nm) によって) 測定された白色度、および/または少なくとも約 60.0% の、ISO規格 11475 (F8; D65 - 400 nm) によって頂部プライについて測定された白色度;
 (ii) 約 $6.0 \mu\text{m}$ 以下の頂部プライについて測定された PPS 粗さ (@ 1000 kPa)、および/または頂部プライのない基材の PPS 粗さより少なくとも $2.0 \mu\text{m}$ 小さい、頂部プライについて測定された PPS 粗さ (@ 1000 kPa)、
 の1つまたは複数を含む。

30

【0075】

ある実施形態では、頂部プライについて測定された白色度は、少なくとも約 70.0%、例えば、少なくとも約 75.0%、または少なくとも約 80.0%、または少なくとも約 81.0%、または少なくとも約 82.0%、または少なくとも約 83.0%、または少なくとも約 84.0%、または少なくとも約 85.0% である。白色度は Elrepho 分光光度計を使用して測定され得る。

40

【0076】

ある実施形態では、製品は、約 $5.9 \mu\text{m}$ 未満、例えば約 $5.8 \mu\text{m}$ 未満、または約 $5.7 \mu\text{m}$ 未満、または約 $5.6 \mu\text{m}$ 未満、または約 $5.5 \mu\text{m}$ 未満の頂部プライについて測定された PPS 粗さ (@ 1000 kPa) を有する。ある実施形態では、PPS 粗さは、約 $5.0 \mu\text{m}$ ~ 約 $6.0 \mu\text{m}$ 、例えば、約 $5.2 \mu\text{m}$ ~ 約 $6.0 \mu\text{m}$ 、または約 $5.2 \mu\text{m}$ ~ 約 $5.8 \mu\text{m}$ または約 $5.2 \mu\text{m}$ ~ 約 $5.6 \mu\text{m}$ である。

50

【 0 0 7 7 】

ある実施形態では、頂部プライは、約 30 ~ 約 50 g / m² の範囲の坪量、少なくとも約 65 . 0 % の白色度、任意に約 5 . 6 μ m 未満の P P S 粗さを有する。

【 0 0 7 8 】

ある実施形態では、製品は、少なくとも約 50 重量 % のマイクロフィブリル化セルロースを含むプライの上に、さらなる層またはプライ（単数または複数）を含む。例えば、1つもしくは複数の層もしくはプライ、または少なくとも2つのさらなる層もしくはプライ、または約5つ以下のさらなる層もしくはプライ、または約4つ以下のさらなる層もしくはプライ、または約3つ以下のさらなる層もしくはプライ。

【 0 0 7 9 】

ある実施形態では、さらなる層もしくはプライの1つもしくは少なくとも1つは、バリア層もしくはプライ、またはワックス層もしくはプライ、またはシリコン層もしくはプライ、またはそのような層の2つもしくは3つの組み合わせである。

【 0 0 8 0 】

本開示のマイクロフィブリル化セルロースおよび無機粒子材料を含む頂部プライコーティングされた基材の別の有利な特徴は、頂部プライへの印刷性の改善である。従来の白色頂部ライナーは、典型的には、比較的フィラー含有量の低い、典型的には5 ~ 15 % のフィラー範囲である白色紙からなる白色表面を有する。その結果、そのような白色頂部ライナーは、粗い細孔構造を有し、かなり粗く開いている傾向がある。これは印刷用インクを受け取るのに理想的ではない。

【 0 0 8 1 】

以下の図6は、マイクロフィブリル化セルロースおよび有機粒子材料を含む本発明の頂部プライの塗布によって実現された印刷性の改善を示す。

【 0 0 8 2 】

全体として、プライの低い透気度はバリア用途における特性を改善し得、リサイクルできないワックス、PEおよびシリコン等のコーティングをリサイクルできる配合物に置き換えることを可能にするため、そのようなプライの使用は「より環境に優しい (g r e e n e r) 」包装製品を提供し得、全体として、リサイクルできないものと等しいかまたは改善された性能を得る。

【 0 0 8 3 】

製造方法

紙製品を作製する方法が提供される。方法は、

(a) パルプのウェットウェブを提供することと、

(b) 頂部プライスラリーをパルプのウェットウェブ上に提供することと

を含む。頂部プライスラリーは (i) 15 g / m² ~ 40 g / m² の範囲の量で提供され、(i i) 頂部プライスラリーは、少なくとも約5重量%のマイクロフィブリル化セルロースを含む頂部プライを有する製品を得るのに十分な量のマイクロフィブリル化セルロースを含み、(i i i) 頂部プライスラリーは、少なくとも約67重量%の無機粒子材料を含む。

【 0 0 8 4 】

この方法は、水性コーティングが実質的に乾燥した紙製品に塗布される従来の紙コーティング方法（すなわち「ウェットオンドライ」）と異なる「ウェットオンウェット」方法である。

【 0 0 8 5 】

ある実施形態では、頂部スラリーは、15 g / m² ~ 40 g / m² の範囲の量で提供される。

【 0 0 8 6 】

ある実施形態では、頂部プライスラリーは、最終用途の要求を満たすために必要な強度特性を有する製品を得るのに十分な量のマイクロフィブリル化セルロースを含む。典型的には、これは、頂部プライの全重量（すなわち、紙製品の頂部プライの全乾燥重量）に基づ

10

20

30

40

50

いて、少なくとも約5重量%のマイクロフィブリル化セルロースを含む頂部プライを意味することになる。

【0087】

頂部プライスラリーは、任意の好適な塗布方法によって塗布されてよい。一実施形態では、頂部プライスラリーは、抄紙機のウェットエンドのワイヤ上の湿った基材の上に位置する開口を有する、非加圧または加圧スロット塗布器を通して塗布される。用いられてよい既知の塗布器の例としては、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、パーコーター、マルチヘッドコーター、ロールコーター、ロールまたはブレードコーター、キャストコーター、実験用コーター、グラビアコーター、キスコーター、スロットダイ塗布器（例えば、非接触計量スロットダイ塗布器を含む）、ジェットコーター、液体塗布システム、リバースロールコーター、ヘッドボックス、二次ヘッドボックス、カーテンコーター、スプレーコーターおよび押出コーターが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0088】

ある実施形態では、頂部プライスラリーは、カーテンコーターを使用して塗布される。さらに、頂部プライスラリーが白色頂部ライナー層として塗布されるある実施形態では、カーテンコーターの使用は、ツインヘッドボックス抄紙機の必要性ならびに関連するコストおよびエネルギーを排除する。

【0089】

ある実施形態では、頂部プライスラリーは、例えばスプレーコーターを使用して、スプレー塗布される。

20

【0090】

その方法では、排水される水の残りがより少ないため、高固形分組成物の使用が望ましい。しかしながら、当該技術分野で周知のように、固形分レベルは、高粘度およびレベリングの問題が発生するほど高くすべきではない。

【0091】

塗布方法は、基材に頂部プライを塗布するために、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、パーコーター、マルチヘッドコーター、ロールコーター、ロールまたはブレードコーター、キャストコーター、実験用コーター、グラビアコーター、キスコーター、スロットダイ塗布器（例えば、非接触計量スロットダイ塗布器、および非加圧もしくは加圧スロット塗布器を含む）、ジェットコーター、液体塗布システム、リバースロールコーター、ヘッドボックス、二次ヘッドボックス、カーテンコーター、スプレーコーターまたは押出コーターのような好適な塗布器を使用して実施されてよい。

30

【0092】

ある実施形態では、頂部プライスラリーは、例えば長網抄紙機のような、抄紙機のウェットエンドのワイヤ上の湿った基材の上に、非加圧または加圧スロット開口によって、基材へのコーティングとして塗布される。

【0093】

ある実施形態では、パルプのウェットウェブは、パルプのウェットウェブの全重量に基づいて、約50重量%超の水、例えば、パルプのウェットウェブの全重量に基づいて、少なくとも約60重量%、または少なくとも約70重量%、または少なくとも約80重量%、または少なくとも約90重量%の水を含む。典型的には、パルプのウェットウェブは、約85~95重量%の水を含む。

40

【0094】

ある実施形態では、頂部プライスラリーは、無機粒子材料、ならびに頂部プライの全重量に基づいて少なくとも約5重量%のマイクロフィブリル化セルロースを含む頂部プライを有する紙製品を得るように、および紙製品がその最終用途に必要な強度特性を有する紙製品を得るのに十分なマイクロフィブリル化セルロースを有するように、十分な量のマイクロフィブリル化セルロースを含む。

【0095】

50

ある実施形態では、頂部ブライスラリーは、紙製品の頂部ブライの全重量に基づいて、少なくとも約67重量%の無機粒子材料を含む頂部ブライを有する紙製品を得るのに十分な量の無機粒子材料を含む。そのような実施形態では、その目的は、可能な限り多くの無機微粒子材料を有する可能な限り少ないマイクロフィブリル化セルロースを、基材材料の表面上に最上層として組み込むことである。従って、頂部ブライ中の無機粒子材料対マイクロフィブリル化セルロースの比は4:1以上が好ましい。

【0096】

ある実施形態では、頂部ブライスラリーは、約20重量%以下、例えば、約15重量%以下、または12重量%以下、または約10重量%以下、または約1重量%~約10重量%、または約2重量%~12重量%、または約5重量%~約10重量%、または約1重量%~約20重量%、または約2重量%~約12重量%の合計固形分含有量を有する。無機粒子材料とマイクロフィブリル化セルロースとの相対量は、最終製品において要求されるそれぞれの成分の量に応じて変えられてもよい。

10

【0097】

頂部ブライスラリーの塗布および適切な滞留時間の後に、紙製品は、任意の好適な方法を使用して圧搾および乾燥される。

【0098】

マイクロフィブリル化セルロースおよび無機粒子材料の製造方法

ある実施形態では、マイクロフィブリル化セルロースは無機粒子材料の存在下または不在下で調製され得る。

20

【0099】

マイクロフィブリル化セルロースはセルロースを含む繊維状基材由来である。セルロースを含む繊維状基材は、木材、草類（例えば、サトウキビ、タケ）または布くず（例えば、繊維廃棄物、綿、麻もしくは亜麻）などの、任意の好適な原料由来であってよい。セルロースを含む繊維状基材はパルプの形態（すなわち、セルロース繊維の水中懸濁液）であってもよく、任意の好適な化学的もしくは機械的処理、またはそれらの組み合わせによって調製され得る。例えば、パルプは化学パルプ、またはケミサーモメカニカルパルプ、または機械パルプ、または再生パルプ、または製紙ブローク、または製紙廃棄物ストリーム、または製紙工場由来廃棄物、または溶解パルプ、ケナフパルプ、市販パルプ、部分カルボキシメチル化パルプ、アバカパルプ、ヘムロックパルプ、バーチパルプ、草パルプ、竹パルプ、パームパルプ、ピーナッツ殻、またはそれらの組み合わせであり得る。セルロースパルプは、当該技術分野においてカナダ標準ろ水度（CSF）として cm^3 で報告される既定のろ水度まで、叩解（beaten）され得（例えば、バレービーター（Valley beater）内で）、および/または別の形で叩解（refined）され得る（例えば、コニカルまたはプレートリファイナーでの加工）。CSFは、パルプ懸濁液が排水され得る速度によって測定されるパルプのろ水度または排水速度の値を意味する。例えば、セルロースパルプは、マイクロフィブリル化前に約 10cm^3 以上のカナダ標準ろ水度を有し得る。セルロースパルプは、約 700cm^3 以下、例えば、約 650cm^3 以下、または約 600cm^3 以下、または約 550cm^3 以下、または約 500cm^3 以下、または約 450cm^3 以下、または約 400cm^3 以下、または約 350cm^3 以下、または約 300cm^3 以下、または約 250cm^3 以下、または約 200cm^3 以下、または約 150cm^3 以下、または約 100cm^3 以下、または約 50cm^3 以下のCSFを有し得る。

30

40

【0100】

次に、セルロースパルプは当該技術分野で周知の方法によって脱水され得、例えば、パルプは、少なくとも約10%の固形分、例えば、少なくとも約15%の固形分、または少なくとも約20%の固形分、または少なくとも約30%の固形分、または少なくとも約40%の固形分を含む濡れたシートを得るために、スクリーンを通して濾過され得る。パルプは、叩解されていない状態で、すなわち叩解（beaten）または脱水、または別の形で叩解（refined）されることなく利用されてもよい。

50

【0101】

ある実施形態では、パルプは炭酸カルシウムのような無機粒子材料の存在下で叩解され得る。

【0102】

マイクロフィブリル化セルロースの調製では、セルロースを含む繊維状基材を、乾燥状態で粉碎槽またはホモジナイザーに添加してもよい。例えば、乾燥した紙ブロークを粉碎槽に直接加えてもよい。次に、粉碎槽内の水性環境がパルプの形成を促進するであろう。

【0103】

マイクロフィブリル化工程は任意の好適な装置で行われてよく、リファイナーを含むがこれに限定されない。一実施形態では、マイクロフィブリル化工程は、粉碎槽内で湿式粉碎条件下で行われる。別の実施形態では、マイクロフィブリル化工程は、ホモジナイザー内で行われる。これらの実施形態のそれぞれを、以下でより詳細に説明する。

10

【0104】

湿式粉碎

粉碎は、従来の方法で好適に実施される。粉碎は、粒子状粉碎媒体の存在下での摩耗粉碎プロセスであってもよく、または自己粉碎プロセス、すなわち、粉碎媒体の不在下でのプロセスであってもよい。粉碎媒体とは、ある実施形態ではセルロースを含む繊維状基材と共粉碎され得る無機粒子材料以外の媒体を意味する。

【0105】

粒子状粉碎媒体は、存在する場合、天然または合成材料のものであってよい。粉碎媒体は、例えば、いずれの硬質鉱物、セラミックまたは金属材料のボール、ビーズまたはペレットを含んでよい。そのような材料は、例えば、アルミナ、ジルコニア、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸アルミニウム、またはカオリン質粘土を約1300 ~ 約1800 の範囲の温度で焼することによって生成されるムライト高含有材料を含んでよい。例えば、いくつかの実施形態では、Carbolite (登録商標) 粉碎媒体が使用される。あるいは、好適な粒径の天然の砂の粒子が使用されてよい。

20

【0106】

一実施形態では、硬材粉碎媒体 (例えば、木粉) が使用され得る。

【0107】

一般に、本発明での使用のために選択される粉碎媒体のタイプおよび粒子径は、粉碎される材料の供給懸濁液の特性、例えば、粒子径および化学組成等に依存し得る。いくつかの実施形態では、粒子状粉碎媒体は、約0.1mm ~ 約6.0mmの範囲、例えば約0.2mm ~ 約4.0mmの範囲の平均直径を有する粒子を含む。粉碎媒体 (単数または複数) は、投入物の約70体積%以下の量で存在し得る。粉碎媒体は、投入物の少なくとも約10体積%、例えば、投入物の少なくとも約20体積%、または投入物の少なくとも約30体積%、または投入物の少なくとも約40体積%、または投入物の少なくとも約50体積%、または投入物の少なくとも約60体積%の量で存在し得る。

30

【0108】

粉碎は、1つまたは複数の段階において行われ得る。例えば、粗無機粒子材料は粉碎槽で既定の粒子径分布まで粉碎され得、その後、セルロースを含む繊維状材料が添加され、粉碎は所望のレベルのマイクロフィブリル化が得られるまで継続される。

40

【0109】

無機粒子材料は、粉碎媒体の不在下または存在下で、湿式または乾式粉碎され得る。湿式粉碎の場合、粗無機粒子材料は粉碎媒体の存在下で水性懸濁液中で粉碎される。

【0110】

一実施形態では、無機粒子材料の平均粒子径 (d_{50}) は、共粉碎プロセス中に減少する。例えば、無機粒子材料の d_{50} は、(Malvern Mastersizer S マシンで測定した場合に)、少なくとも約10%減少し得、例えば、無機粒子材料の d_{50} は、少なくとも約20%減少し得、または少なくとも約30%減少し得、または少なくとも約50%減少し得、または少なくとも約50%減少し得、または少なくとも約60%

50

減少し得、または少なくとも約70%減少し得、または少なくとも約80%減少し得、または少なくとも約90%減少し得る。例えば、共粉碎前に $2.5\ \mu\text{m}$ の d_{50} を有し、共粉碎後に $1.5\ \mu\text{m}$ の d_{50} を有する無機粒子材料は、40%の粒子径の減少を経ているであろう。

【0111】

ある実施形態では、無機粒子材料の平均粒子径は、共粉碎プロセス中に大幅に減少しない。「大幅に減少しない」とは、無機粒子材料の d_{50} の減少が約10%未満であることを意味し、例えば、無機粒子材料の d_{50} の減少は約5%未満である。

【0112】

セルロースを含む繊維状基材は、レーザー光散乱によって測定した場合に、約 $5\ \mu\text{m}$ ～約 $500\ \mu\text{m}$ の範囲の d_{50} を有するマイクロフィブリル化セルロースが得られるように、任意に無機粒子材料の存在下で、マイクロフィブリル化され得る。セルロースを含む繊維状基材は、約 $400\ \mu\text{m}$ 以下、例えば、約 $300\ \mu\text{m}$ 以下、または約 $200\ \mu\text{m}$ 以下、または約 $150\ \mu\text{m}$ 以下、または約 $125\ \mu\text{m}$ 以下、または約 $100\ \mu\text{m}$ 以下、または約 $90\ \mu\text{m}$ 以下、または約 $80\ \mu\text{m}$ 以下、または約 $70\ \mu\text{m}$ 以下、または約 $60\ \mu\text{m}$ 以下、または約 $50\ \mu\text{m}$ 以下、または約 $40\ \mu\text{m}$ 以下、または約 $30\ \mu\text{m}$ 以下、または約 $20\ \mu\text{m}$ 以下、または約 $10\ \mu\text{m}$ 以下の d_{50} を有するマイクロフィブリル化セルロースが得られるように、任意に無機粒子材料の存在下で、マイクロフィブリル化され得る。

10

【0113】

セルロースを含む繊維状基材は、約 $0.1\sim 500\ \mu\text{m}$ の範囲のモード繊維粒子径を有するマイクロフィブリル化セルロース、および $0.25\sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲のモード無機粒子材料粒子径が得られるように、任意に無機粒子材料の存在下で、マイクロフィブリル化され得る。セルロースを含む繊維状基材は、少なくとも約 $0.5\ \mu\text{m}$ のモード繊維粒子径、例えば、少なくとも約 $10\ \mu\text{m}$ 、または少なくとも約 $50\ \mu\text{m}$ 、または少なくとも約 $100\ \mu\text{m}$ 、または少なくとも約 $150\ \mu\text{m}$ 、または少なくとも約 $200\ \mu\text{m}$ 、または少なくとも約 $300\ \mu\text{m}$ 、または少なくとも約 $400\ \mu\text{m}$ のモード繊維粒子径を有するマイクロフィブリル化セルロースが得られるように、任意に無機粒子材料の存在下で、マイクロフィブリル化され得る。

20

【0114】

セルロースを含む繊維状基材は、上記のような繊維勾配を有するマイクロフィブリル化セルロースが得られるように、任意に無機粒子材料の存在下で、マイクロフィブリル化され得る。

30

【0115】

粉碎は、例えば、回転ミル（例えば、ロッド、ボールおよび自生粉碎）、攪拌ミル（例えば、SAMまたはIsaMill）、タワーミル、攪拌媒体デトライター（SMD）、またはプレートの間に粉碎される供給原料が供給される、回転する平行粉碎プレートを含む粉碎槽等の、粉碎槽で実施され得る。

【0116】

一実施形態では、粉碎槽はタワーミルである。タワーミルは、1つまたは複数の粉碎ゾーンの上に静止ゾーンを含み得る。静止ゾーンは、タワーミルの内部の最上部に向かって位置する領域であり、ここでは粉碎は最小限で起こるか、または全く起こらず、マイクロフィブリル化セルロースおよび任意の無機粒子材料を含む。静止ゾーンは、粉碎媒体の粒子がタワーミルの1つまたは複数の粉碎ゾーン内へ沈降する領域である。

40

【0117】

タワーミルは、1つまたは複数の粉碎ゾーンの上に分級機を含み得る。一実施形態では、分級機は最上部に取り付けられ、静止ゾーンに隣接して配置される。分級機は液体サイクロンであってよい。

【0118】

タワーミルは、1つまたは複数の粉碎ゾーンの上にスクリーンを含み得る。一実施形態では、スクリーンは静止ゾーンおよび/または分級機に隣接して配置される。スクリーン

50

は、マイクロフィブリル化セルロースおよび任意の無機粒子材料を含む生成物水性懸濁液から粉碎媒体を分離し、粉碎媒体の沈降を強化するように寸法設計され得る。

【0119】

一実施形態では、粉碎はプラグ流条件下で実施される。プラグ流条件下でタワーを通る流れは、タワーを通して粉碎材料の混合が制限されるようなものである。これはタワーミルの長さに沿った異なる地点において、マイクロフィブリル化セルロースの微粉度が上昇するにつれて水性環境の粘度が変化することを意味する。従って、事実上、タワーミル内の粉碎領域は、特徴的な粘度を有する1つまたは複数の粉碎ゾーンを含むとみなすことができる。当業者は、隣接する粉碎ゾーン間で粘度に関してははっきりした境界はないことを理解するであろう。

10

【0120】

一実施形態では、1つまたは複数の粉碎ゾーンの上の静止ゾーンまたは分級機またはスクリーンに近接したミルの最上部で水を加えて、ミル内のこれらのゾーンでのマイクロフィブリル化セルロースおよび任意の無機粒子材料を含む水性懸濁液の粘度を低下させる。ミル内のこの地点で生成物マイクロフィブリル化セルロースおよび任意の無機粒子材料を希釈することによって、静止ゾーンおよび/または分級機および/またはスクリーンへの粉碎媒体のキャリアオーバーの防止が改善されることが見出された。さらに、タワーを通して混合が制限されることにより、タワーのより下でのより高い固形分での加工が可能になり、希釈水がタワーを下って1つまたは複数の粉碎ゾーン内に逆流するのを制限した、最上部での希釈が可能になる。マイクロフィブリル化セルロースおよび任意の無機粒子材料を含む生成物水性懸濁液の粘度を低下させるのに効果的な任意の好適な量の水が添加され得る。水は、粉碎プロセス中に連続的に、または一定の間隔で、または不規則な間隔で添加され得る。

20

【0121】

別の実施形態では、水は1つもしくは複数の粉碎ゾーンに、タワーミルの長さに沿って位置決めされた1つもしくは複数の注水点を經由して添加され得、または各注水点は1つもしくは複数の粉碎ゾーンに対応した地点に配置されている。有利には、タワーに沿った様々な地点での注水能によって、ミルに沿ったいずれかのまたは全ての位置での粉碎条件のさらなる調節が可能になる。

【0122】

タワーミルは、一連のインペラローターディスクをその長さに全体にわたって備えた垂直インペラシャフトを含み得る。インペラローターディスクの作動は、ミル全体にわたって一連の個別の粉碎ゾーンを形成する。

30

【0123】

別の実施形態では、粉碎はスクリーン粉碎機、例えば攪拌媒体デトライターで実施される。スクリーン粉碎機は、少なくとも約250 μm の公称開口サイズを有する1つまたは複数のスクリーンを含み得、例えば、1つまたは複数のスクリーンは、少なくとも約300 μm 、または少なくとも約350 μm 、または少なくとも約400 μm 、または少なくとも約450 μm 、または少なくとも約500 μm 、または少なくとも約550 μm 、または少なくとも約600 μm 、または少なくとも約650 μm 、または少なくとも約700 μm 、または少なくとも約750 μm 、または少なくとも約800 μm 、または少なくとも約850 μm 、または少なくとも約900 μm 、または少なくとも約1000 μm の公称開口サイズを有し得る。

40

【0124】

直前に記載したスクリーンサイズは、上記のタワーミルの実施形態に適用可能である。

【0125】

上述したように、粉碎は、粉碎媒体の存在下で実施され得る。一実施形態では、粉碎媒体は、約1mm~約6mm、例えば、約2mm、または約3mm、または約4mm、または約5mmの範囲の平均直径を有する粒子を含む粗い媒体である。

【0126】

50

別の実施形態では、粉碎媒体は、少なくとも約 2.5、例えば、少なくとも約 3、または少なくとも約 3.5、または少なくとも約 4.0、または少なくとも約 4.5、または少なくとも約 5.0、または少なくとも約 5.5、または少なくとも約 6.0 の比重を有する。

【0127】

別の実施形態では、粉碎媒体は、約 1 mm ~ 約 6 mm の範囲の平均直径を有する粒子を含み、かつ少なくとも約 2.5 の比重を有する。

【0128】

別の実施形態では、粉碎媒体は、約 3 mm の平均直径および約 2.7 の比重を有する粒子を含む。

10

【0129】

上記のように、粉碎媒体（単数または複数）は、投入物の約 70 体積%以下の量で存在し得る。粉碎媒体は、投入物の少なくとも約 10 体積%、例えば、投入物の少なくとも約 20 体積%、または投入物の少なくとも約 30 体積%、または投入物の少なくとも約 40 体積%、または投入物の少なくとも約 50 体積%、または投入物の少なくとも約 60 体積%の量で存在し得る。

【0130】

一実施形態では、粉碎媒体は、投入物の約 50 体積%の量で存在する。

【0131】

用語「投入物」は、粉碎槽に供給される供給原料である組成物を意味する。投入物は、水、粉碎媒体、セルロースを含む繊維状基材、および任意の無機粒子材料、および本明細書に記載されるようなその他の任意の添加剤を含む。

20

【0132】

比較的粗いおよび/または高密度な媒体の使用は、改善された（すなわちより速い）沈降速度、ならびに静止ゾーンおよび/または分級機および/またはスクリーン（単数もしくは複数）を通しての媒体のキャリアオーバーの低減という利点を有する。

【0133】

比較的粗い粉碎媒体の使用におけるさらなる利点は、粉碎プロセス中に無機粒子材料の平均粒子径（ d_{50} ）が大幅に減少しないことから、粉碎システムに付与されるエネルギーが主としてセルロースを含む繊維状基材のマイクロフィブリル化に費やされることである。

30

【0134】

比較的粗いスクリーンを使用するさらなる利点は、マイクロフィブリル化工程で比較的粗いまたは高密度な粉碎媒体を使用できることである。加えて、比較的粗いスクリーン（すなわち、少なくとも約 250 μm の公称開口サイズを有する）の使用によって、比較的高固形分の生成物を加工および粉碎機から除去することが可能になり、これによって比較的高固形分の供給原料（セルロースを含む繊維状基材および無機粒子材料を含む）を採算の合うプロセスで加工することが可能になる。後述するように、初期固形分含有量が高い供給原料がエネルギー効率の観点から望ましいことが見出された。さらに、より低い固形分で（所定のエネルギーで）生成された生成物はより粗い粒子径分布を有することも見出された。

40

【0135】

粉碎は粉碎槽のカスケードで実施され、その 1 つまたは複数の粉碎槽は 1 つまたは複数の粉碎ゾーンを含み得る。例えば、セルロースを含む繊維状基材および無機粒子材料は、2 つ以上の粉碎槽のカスケード、例えば、3 つ以上の粉碎槽のカスケード、または 4 つ以上の粉碎槽のカスケード、または 5 つ以上の粉碎槽のカスケード、または 6 つ以上の粉碎槽のカスケード、または 7 つ以上の粉碎槽のカスケード、または 8 つ以上の粉碎槽のカスケード、または直列の 9 つ以上の粉碎槽のカスケード、または 10 以下の粉碎槽を含むカスケードで粉碎され得る。粉碎槽のカスケードは、直列、または並列、または直列と並列との組み合わせで動作可能に連結され得る。カスケードを構成する粉碎槽の 1 つもしくはは

50

複数からの産出物および/または粉碎槽の1つもしくは複数への投入物は、1つもしくは複数の篩過工程および/または1つもしくは複数の分級工程を受け得る。

【0136】

回路は、1つまたは複数の粉碎層およびホモジナイザーの組み合わせを含み得る。

【0137】

一実施形態では、粉碎は閉回路で実施される。別の実施形態では、粉碎は開回路で実施される。粉碎は、バッチモードで実施され得る。粉碎は、再循環バッチモードで実施され得る。

【0138】

上記のように、粉碎回路は、粗無機粒子が粉碎槽で既定の粒子径分布まで粉碎される予備粉碎工程を含み得、その後、セルロースを含む繊維状材料が予備粉碎された無機粒子材料と組み合わせられ、粉碎は、所望のレベルのマイクロフィブリル化が得られるまで、同じか、または異なる粉碎槽で継続される。

10

【0139】

粉碎される材料の懸濁液は比較的高粘度となり得るため、好適な分散剤が粉碎前に懸濁液に添加され得る。分散剤は、例えば、水溶性縮合リン酸塩、ポリケイ酸もしくはその塩、または高分子電解質、例えば80,000以下の数平均分子量を有するポリ(アクリル酸)もしくはポリ(メタクリル酸)の水溶性塩であり得る。使用される分散剤の量は、一般に、乾燥無機粒子固形材料の重量に基づいて0.1~2.0重量%の範囲となるであろう。懸濁液は、4~100の範囲の温度で好適に粉碎され得る。

20

【0140】

マイクロフィブリル化工程中に含まれ得る他の添加剤は、カルボキシメチルセルロース、両性カルボキシメチルセルロース、酸化剤、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(TEMPO)、TEMPO誘導体、および木材分解酵素を含む。

【0141】

粉碎される材料の懸濁液のpHは約7、または約7超(すなわち、塩基性)であってよく、例えば、懸濁液のpHは約8、または約9、または約10、または約11であってよい。粉碎される材料の懸濁液のpHは約7未満(すなわち、酸性)であってよく、例えば、懸濁液のpHは約6、または約5、または約4、または約3であってよい。粉碎される材料の懸濁液のpHは、適切な量の酸または塩基の添加によって調節されてよい。好適な塩基は、アルカリ金属水酸化物、例えばNaOH等を含む。他の好適な塩基は炭酸ナトリウムおよびアンモニアである。好適な酸は、塩酸および硫酸等の無機酸、または有機酸を含む。例示的な酸はオルトリン酸である。

30

【0142】

共粉碎される混合物中の、存在する場合、無機粒子材料の量、およびセルロースパルプの量は、頂部プライスラリーもしくはプライスラリーとしての使用に適したスラリーを生成するために変えられてもよく、または頂部プライスラリーもしくはプライスラリーとしての使用に適したスラリーを生成するために、例えばさらなる無機粒子材料の添加でさらに調整されてもよい。

【0143】

均質化

セルロースを含む繊維状基材のマイクロフィブリル化は、湿潤条件下、任意に無機粒子材料の存在下で、セルロースパルプと任意の無機粒子材料との混合物を加圧し(例えば、約500バールの圧力まで)、次により低圧のゾーンに送る方法によって達成され得る。混合物を低圧ゾーンに送る速度は十分に高く、低圧ゾーンの圧力は、セルロース繊維のマイクロフィブリル化を引き起こすのに十分な程に低い。例えば、狭い入口オリフィスとはるかに広い出口オリフィスとを有する環状開口部に混合物を押し通すことによって圧力低下が起こり得る。混合物が加速してより大きな容積内(すなわち、より低い圧力ゾーン)に入る際の急激な圧力低下は、マイクロフィブリル化を引き起こすキャピテーションを誘発する。一実施形態では、セルロースを含む繊維状基材のマイクロフィブリル化は、ホモジナイザ

40

50

ーで、湿潤条件下、任意に無機粒子材料の存在下で達成され得る。ホモジナイザーでは、セルロースパルプおよび任意の無機粒子材料は加圧され（例えば、約500バールの圧力まで）、小さいノズルまたはオリフィスに押し通される。混合物は、約100バール～約1000バールの圧力、例えば300バール以上、または約500バール以上、または約200バール以上、または約700バール以上の圧力に加圧され得る。均質化は繊維を高せん断力にさらし、加圧されたセルロースパルプがノズルまたはオリフィスを出る際に、キャビテーションがパルプ中のセルロース繊維のマイクロフィブリル化を引き起こす。ホモジナイザーを通る懸濁液の流動性を改善するために、追加の水を添加してもよい。結果として得られるマイクロフィブリル化セルロースおよび任意の無機粒子材料を含む水性懸濁液は、ホモジナイザーを複数回通過させるためにホモジナイザーの入口に戻されてもよい。無機粒子材料が存在する場合、および無機粒子材料がカオリンのような天然の板状鉱物である場合、均質化はセルロースパルプのマイクロフィブリル化を促進するだけでなく、板状粒子材料の剥離を促進してもよい。

10

【0144】

例示的なホモジナイザーはManton Gaulin (APV) ホモジナイザーである。

【0145】

マイクロフィブリル化工程を行った後、マイクロフィブリル化セルロースおよび任意の無機粒子材料を含む水性懸濁液を篩過して、特定のサイズより大きい繊維および任意の粉碎媒体を除去し得る。例えば、篩を通過しない繊維を除去するために、懸濁液は、選択された公称開口サイズを有する篩を使用した篩過を受けることができる。公称開口サイズとは、方形開口部の対辺間の公称中心距離、または円形の開口部の公称直径を意味する。篩は、公称開口サイズ150 μm 、例えば、公称開口サイズ125 μm 、または106 μm 、または90 μm 、または74 μm 、または63 μm 、または53 μm 、45 μm 、または38 μm を有するBSS篩(BS 1796に準拠)であり得る。一実施形態では、水性懸濁液は、公称開口サイズ125 μm を有するBSS篩を使用して篩過される。次に、水性懸濁液は任意に脱水され得る。

20

【0146】

その結果、粉碎または均質化された懸濁液を処理して選択されたサイズより大きい繊維を除去すると、粉碎または均質化後の水性懸濁液中のマイクロフィブリル化セルロースの量（すなわち、重量%）は、パルプ中の乾燥繊維の量より少なくなることが理解されるであろう。従って、粉碎機またはホモジナイザーに供給されるパルプおよび任意の無機粒子材料の相対量を、選択されたサイズより大きい繊維を除去した後の水性懸濁液に必要とされるマイクロフィブリル化セルロース量に応じて調節することができる。

30

【0147】

ある実施形態では、マイクロフィブリル化セルロースは、水性環境で粉碎媒体（本明細書に記載）の存在下で粉碎することによりセルロースを含む繊維状基材をマイクロフィブリル化する工程を含む方法によって調製され得、粉碎は、無機粒子材料の不在下で行われる。ある実施形態では、頂部プライスラリーまたはプライスラリーを生成するために、無機粒子材料が粉碎後に添加され得る。

40

【0148】

ある実施形態では、粉碎媒体は粉碎後に除去される。

【0149】

他の実施形態では、粉碎媒体は粉碎後に保持され、無機粒子材料または少なくともその一部として機能する。ある実施形態では、頂部プライスラリーまたはプライスラリーを生成するために、追加の無機粒子材料が粉碎後に添加され得る。

【0150】

以下の手順が、無機粒子材料（例えばGCCまたはカオリン）とマイクロフィブリル化セルロースパルプ繊維との混合物の粒子径分布を特徴付けるために使用され得る。

【0151】

50

炭酸カルシウム

3 gの乾燥材料を得るのに十分な共粉碎スラリーの試料をビーカーに計量し、脱イオン水で60 gに希釈し、有効成分が1.5 w/v%のポリアクリル酸ナトリウムの溶液5 cm³と混合する。さらに、80 gの最終スラリー重量になるまで脱イオン水を攪拌しながら添加する。

【0152】

カオリン

5 gの乾燥材料を得るのに十分な共粉碎スラリーの試料をビーカーに計量し、脱イオン水で60 gに希釈し、1.0重量%の炭酸ナトリウムおよび0.5重量%のヘキサメタリン酸ナトリウムの溶液5 cm³と混合する。さらに、80 gの最終スラリー重量になるまで脱イオン水を攪拌しながら添加する。

10

【0153】

次にスラリーを、最適レベルのオブスキュレーション(通常、10~15%)を示すまでMastersizer Sに取り付けられた試料調製ユニット内の水に1 cm³ずつ添加する。次に、光散乱分析手順を行う。選択された計器範囲は300 RF:0.05~900であり、ビーム長は2.4 mmに設定された。

【0154】

炭酸カルシウムおよび繊維を含有する共粉碎試料には、炭酸カルシウムの屈折率(1.596)を使用する。カオリンおよび繊維の共粉碎試料には、カオリンの屈折率(1.5295)を使用する。

20

【0155】

粒子径分布はミー理論から計算され、体積差基準分布として出力される。2つの異なるピークの存在は、鉱物(より微細なピーク)および繊維(より粗いピーク)に起因すると解釈される。

【0156】

より微細な鉱物ピークを測定されたデータ点にフィットさせ、分布から数学的に減じて繊維ピークを残し、これを累積分布に変換する。同様に、繊維ピークを元の分布から数学的に減じて鉱物ピークを残し、これも累積分布に変換する。次に、これらの両方の累積曲線は、平均粒子径(d_{50})および分布の勾配($d_{30}/d_{70} \times 100$)の計算に使用されてよい。鉱物および繊維分の両方についてのモード粒子径を求めるために示差曲線が使用されてよい。

30

【0157】

実施例

例1

1. 150 g/m²の褐色シートを手漉き機で製造した。歩留向上剤としてPercol(登録商標)292を、最終手漉き紙の全固形分に基づいて600 ppmで使用した。
2. 褐色シートが形成されたら、3枚の吸水紙を用いてシートを手動で圧搾することによって保持された水を除去した。吸水紙とシートとの間に付着は観察されなかった。
3. 次に、そのより滑らかな側を上にするために、褐色ベースシートを上下逆さまにした。
4. 白色頂部層のための所望の坪量を得るために、7.88重量%の全固形分含有量(18%マイクロフィブリル化セルロース)での特定の量のマイクロフィブリル化Botnia松漂白クラフトパルプおよび炭酸カルシウム(Intracarb 60)を測定した(20 g/m²、25 g/m²、30 g/m²、40 g/m²、および50 g/m²でシートを調製した)。次に、マイクロフィブリル化セルロース/炭酸カルシウム試料を、水道水を使用して300 mlの最終体積に希釈した。
5. 試料を褐色シートの上に注ぎ、真空を適用した。Polydamac(0.2%溶液、1 ml)を使用して白色頂部層の形成を促した。
6. 次に、廃水を回収し、真空が1分間適用された形成されたシートへ戻した。
7. 2プライのシートをRapid Kothén乾燥器(約89、1バール)へ1

40

50

5 分間移した。

8 . 残留水中に残された試料（工程 6 を参照）を濾紙上に回収し、個々のシートごとに白色頂部の実際の坪量の計算に使用した。

9 . 次に、それぞれのシートを、試験の前に調整された実験室に一晩放置した。

【 0 1 5 8 】

結果：

様々な坪量で製造されたシートの構造を図 1 に示す。画像は、互いに直接比較できるように、標準的なスキャナを使用して同一条件下で反射率スキャンを行って得られた。

【 0 1 5 9 】

製造されたシートの白色度を図 2 に示す。白色頂部ライナーの g / m^2 の増加に伴って白色度は増加した。2 プライシートの褐色側の白色度測定は、白色頂部層の褐色シートへの貫通は生じなかったことを示した。

【 0 1 6 0 】

より高い白色頂部層の坪量で P P S 粗さは減少した（図 3 を参照）。褐色シート単独の粗さの値は $7.9 \mu m$ であった。これは、頂部層の坪量の増加によって表面がより滑らかになったことを示す。

【 0 1 6 1 】

例 2

試験 1 ~ 4

長網抄紙機を 60 フィート / 分（18 m / 分）で運転した。「二次ヘッドボックス」を使用してコーティングを塗布した。これは、完成紙料が一連の「池」に流入し、次に堰を越えてウェブ上に流れる特注の装置であった。特注の二次ヘッドボックスは、カーテンを形成するために G L & V H y d r a s i z e r と同じような高い流量を必要としないため、使用されるマイクロフィブリル化セルロースおよび無機微粒子材料固形分を増加させてなお目標のコーティング重量を達成することが可能であった。より高い固形分での稼働は、二次ヘッドボックスが主ヘッドボックスからより遠い、シートがより固まった位置に、位置し得ることを意味するが、頂部プライとして塗布されるマイクロフィブリル化セルロースおよび無機粒子材料スラリーは、圧搾の前に依然として十分に脱水され得る。

【 0 1 6 2 】

二次ヘッドボックスをウェットラインのすぐ後ろに配置し、プロセスの境界を調査するために、1 : 1 の比のマイクロフィブリル化セルロース対有機粒子材料を塗布した。1 : 1 の比のマイクロフィブリル化セルロース対有機粒子材料スラリーが、基材へ塗布されるマイクロフィブリル化セルロースの坪量がより高いにもかかわらず、1 : 4 の比のマイクロフィブリル化セルロース対有機粒子材料より速く排水したことは明らかであった。コーティングを最初に $15 g / m^2$ で塗布し、次に問題なく $30 g / m^2$ に徐々に増加させた。1 : 1 の比のマイクロフィブリル化セルロース対有機粒子材料で、被覆は良好であるにもかかわらず、フィラー含有量は所望の白色度を得るのに十分な高さではなかった。

【 0 1 6 3 】

シート重量および灰分含有量からの頂部層の g / m^2 の計算を、以下のように行った。

W = 重量、A = 灰分含有量

添字 t = 頂部層、b = 底部層、s = 2 層シート

【 0 1 6 4 】

シートの全灰分は、各層の灰分含有量と重量との積をシート全体の重量で割ったものの合計である。

【 数 1 】

$$A_s = \frac{W_t \times A_t + W_b \times A_b}{W_s}$$

【 0 1 6 5 】

底部層の灰分含有量はコーティングされていない対照シートで測定され、頂部層の灰分

10

20

30

40

50

含有量は、マイクロフィブリル化および無機粒子状物質スラリーの重量%に直接関連する。シートの観察およびSEM断面はマイクロフィブリル化および無機粒子状物質の頂部プライスラリー複合体のベース中への浸透が生じないことを示すことから、100%の保持が達成されている。底部層の重量は $W_b = W_s - W_t$ であるため、上記方程式から排除することができ、従って、上記方程式を既知の量の観点から頂部層の重量を与えるように再編成することができる。

【数2】

$$W_t = W_s \times \frac{(A_s - A_b)}{(A_t - A_b)}$$

【0166】

試験1~4

試験1で使用された構成を使用して一連の追加の試行を行った。長網抄紙機を、約500mlのCSFに叩解された(refined)100%針葉樹未漂白クラフトベースの上に、異なるコーティング重量で利用した。20%マイクロフィブリル化セルロース、80%鉱物および少量の凝集剤からなる頂部プライ。

結果：

結果を表1に報告する。表1では以下の略語を使用する。

BP：コーティングのない原紙

T1：約28g/m²の複合体頂部コーティング、20%マイクロフィブリル化セルロース、80%GCC。

T2：約35g/m²の複合体頂部コーティング、20%マイクロフィブリル化セルロース、80%GCC。

T3：約42g/m²の複合体頂部コーティング、20%マイクロフィブリル化セルロース、80%GCC。

T4：約48g/m²の複合体頂部コーティング、20%マイクロフィブリル化セルロース、20%GCC、60%タルク。

【表1】

表1

	BP	T1	T2	T3	T4
コーティング重量 (g/m ²)	-	28,4	34,6	42,1	48,3
F8白色度 (%)	15,2	74,3	78,4	81,2	79,4
ベントセン透気度 (ml/min)	1939	66	33	30	47
ベントセン平滑度 (ml/min)	1585	517	520	448	289
スコットボンド (J/m ²)	199	194	183	207	215
破裂強さ (KPa)	265	300	325	314	353
SCT指数 横方向 (Nm/g)	11,4	10,5	11,0	10,4	10,8
SCT指数 縦方向 (Nm/g)	22,4	18,5	19,1	18,4	19,0
比引張強さ 横方向 (Nm/g)	26,5	22,3	19,3	17,5	19,4
比引張強さ 縦方向 (Nm/g)	79,5	60,7	63,7	59,0	58,2

10

20

30

40

50

【0167】

試験は、 $28\text{ g/m}^2 \sim 48\text{ g/m}^2$ の範囲の様々なコーティング重量での白色度、透気度および平滑度の結果を示す。ベースシート中にZ方向強度試験での破断が常に生じたため、スコットボンドに影響はなかった。すなわち、頂部プライはベースより強かった。白色度対コーティング重量を図4にプロットする。

【0168】

試験点T2でコーティングされた基板の走査型電子顕微鏡画像を図5に示す。 85 g/m^2 の基材に、20重量%マイクロフィブリル化セルロースおよび80重量%重質炭酸カルシウムからなる 35 g/m^2 で頂部プライを塗布した。頂部プライが[ベース基材中への浸透]なしに別個の頂部層として形成されたことは、図5から明らかである。図6に、試験点4でのSEM画像を示す。コーティングを 48 g/m^2 で塗布し、 85 g/m^2 の基材に塗布された頂部プライは20重量%マイクロフィブリル化セルロースおよび20重量%重質炭酸カルシウムおよび60重量%タルクを含む(すなわち、1:4の比のマイクロフィブリル化セルロースおよび無機粒子材料)。図6は、頂部プライが基材の表面上の層として望ましく留まるように塗布されることをはっきりと示している。

【0169】

比較試験

以下の表2は、 82 g/m^2 のベース基材に塗布された従来の頂部プライを利用して、類似の抄紙機で製造された従来の白色頂部ライナーボードに関するデータを示す。ベースは未漂白針葉樹クラフト繊維から作製され、白色頂部層は、20%以下の典型的なフィラー充填量の範囲内で、漂白広葉樹(カバノキ)クラフト繊維で作製された。基材は 80 g/m^2 を目標とし、白色層は 60 g/m^2 を目標とした。表2は、マイクロフィブリル化セルロースを含まない典型的な結果を示し、15重量%の充填量のスカルノヘドラルPCC(Optical HB)が白色層に使用された。ベースは上記の試験1~4のものよりむしろ強かったが、頂部層の追加による機械的特性指数の低下もかなり大きいことが分かる。試験1~4の頂部プライ層が従来の白色頂部基材よりも低い坪量で目標の白色度に達することができれば、固定合計坪量のためにFiber Leanを使用することにより、ボードメーカーは製品中により高い比率の未漂白長繊維を使用することが可能になり、従って、より強く、より剛性の高い製品が実現する。

【0170】

以下の表2は、様々な従来のライナーボードグレードの典型的な紙特性を示す。

10

20

30

【表 2】

表 2 ライナーボードグレードの典型的な紙特性

約 120 g/m ² の示す特性	白色頂部テストライナー	白色頂部クラフトライナー	コーティングされた白色頂部テストライナー	コーティングされた白色頂部クラフトライナー
かさ	1.15	1.15	1.05	1.05
破裂強さ [kPa]	250	500	300	700
内部結合 [J/m ²]	250	350	300	350
SCT 横方向[kN/m]	1.7 - 2.0	3.0 - 4.0	2.3 - 2.7	3.0 - 4.0
コップ 60 秒 [g/m ²]	30	30	30	30
PPS [μm]	3	3	2	2
R457, C2° [%]	65-75	75	80-85	77-82

10

20

【0171】

本発明の白色頂部ライナーボードの印刷特性の実証。図 7 は、フレキソ印刷された試料の断面を示す。インクは、あるべき状態で、頂部プライの上にある。

【0172】

例 3

例 1 および例 2 に記載された構成およびパラメータに従って、異なるコーティング重量およびベース基材を有するコーティングされた基材の連続製造を研究した。試験 5 ~ 7 は、70 g/m² の目標坪量を有する、約 400 ml の CSF に共に叩解された (refined) 70% 硬材および 30% 軟材で作製された原紙 (BP) を利用した。試験 5 ~ 7 の BP に塗布されたコーティングは以下のように同定されている：

30

T5、原紙 BP 上に約 20 g/m² の複合体コーティング (20% MFC、80% GCC、添加剤なし)

T6、原紙 BP 上に約 30 g/m² の複合体コーティング (20% MFC、80% GCC、添加剤なし)

T7、原紙 BP 上に約 40 g/m² の複合体コーティング (20% MFC、80% GCC、添加剤なし)。

【0173】

試験 5 ~ 7 で得られたデータを表 3 に示す。

【表 3】

表 3

	BP	T5	T6	T7
坪量 g/m ²	72.6	90.3	99.3	111.1
F8 白色度 %	39.0	65.0	77.2	81.8
ガーレー透気度 秒	3	51	185	300

40

【0174】

表 4 に示されたデータから、試験 5 ~ 7 の全ての実行において、暗色基材上にコーティングされた頂部プライの目標白色度が達成されたことが明らかである。

50

【 0 1 7 5 】

例 4

頂部プライコーティングされたライナーボード基材の印刷特性のデータを表 4 に示す。

【 0 1 7 6 】

比較参照 1 および比較参照 2 は、それぞれ市販のコーティングされたインクジェット紙および市販のコーティングされていないインクジェット紙を含む。印刷試料は、以下で構成される：多孔性ベース（70%硬材および30%軟材、約400mL CSF、70g/m²）上に30g/m²の複合体コーティング（20%MFC、80%GCC）。連続製造プロセスで得られた紙。印刷試料を例 3 に従って作製した。50m/分で塗布されたロールツーロールインクジェット印刷。

10

【 0 1 7 7 】

比較参照 1（特殊インクジェット紙、コーティングおよびカレンダー加工されている）ならびに比較参照 2（インクジェットに適したコーティングされていない紙）対本発明の実施形態の印刷試料の印刷結果を表 4 に示す。

【表 4】

表 4

	参照 1	参照 2	印刷試料
光学濃度 黒	1.29	0.94	1.07
光学濃度 シアン	0.98	0.96	0.98
光学濃度 マゼンタ	1.07	0.98	0.87

20

【 図 1 】

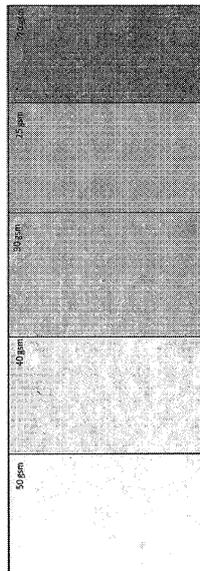
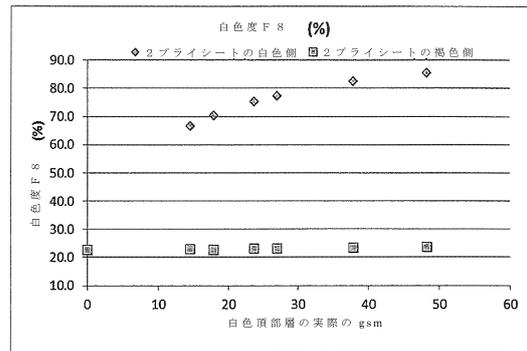
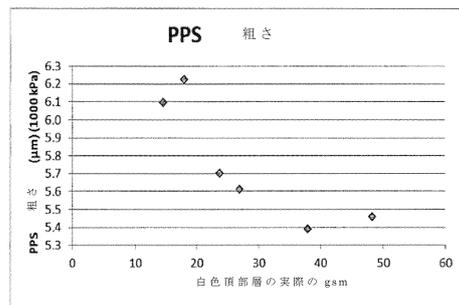


FIG. 1

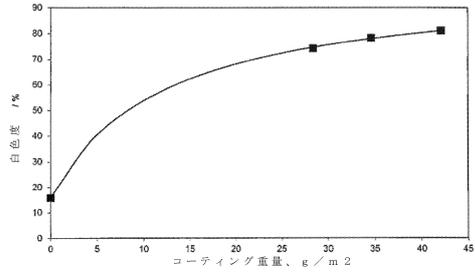
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 6 】

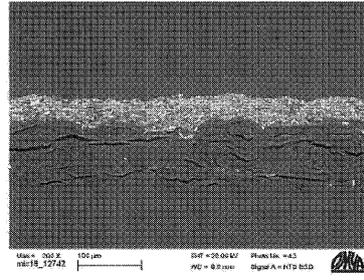


FIG. 6

【 図 5 】

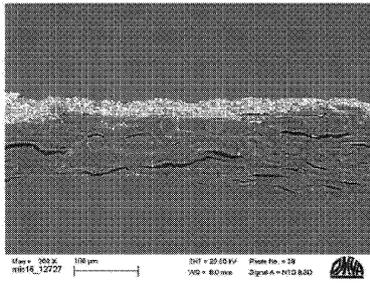


FIG. 5

【 図 7 】

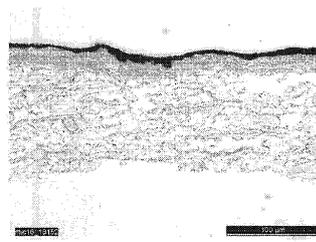


FIG. 7

フロントページの続き

- (72)発明者 スペンディング, ベル
スウェーデン国, 442 31 クングエルブ, ボクバーゲン 12
- (72)発明者 フィップス, ジョナサン, スチュアート
イギリス国, コーンウォール ピーエル26 6ジェイイー, ゴラン ハイブン, ウィルズ ムー
ア, バーレイ ウッド
- (72)発明者 クリツィンガー, ヨハネス
スイス国, スウィツァーランド, 4600 オルテン, ラングハグシュトラーセ 28
- (72)発明者 ラーソン, トム
イギリス国, ユナイテッド キングダム ピーエル25 3エフエス, コーンウォール, セント
オーステル, チャールズタウン, 18 フェッティング レーン
- (72)発明者 セリーナ, タニア
イギリス国, ユナイテッド キングダム ピーエル25 4エステー, コーンウォール, セント
オーステル, 70 イーストボウム ロード, 3 バレー ビュー
- (72)発明者 スクーズ, デイビット
イギリス国, ユナイテッド キングダム ティーアール1 1ピーエイチ, コーンウォール, トウ
ルーロ, 2 プロスペクト ガーデンス

審査官 堀内 建吾

- (56)参考文献 特表2012-514137(JP, A)
国際公開第2013/166285(WO, A1)
特表2016-505727(JP, A)
特表2014-503696(JP, A)
国際公開第2014/181560(WO, A1)
国際公開第2010/113805(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
D21B1/00 - D21J7/00