

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-536329

(P2013-536329A)

(43) 公表日 平成25年9月19日(2013.9.19)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
D 2 1 H 17/70	(2006.01)	D 2 1 H 17/70		4 G 0 7 6
C 0 1 F 11/18	(2006.01)	C 0 1 F 11/18	C	4 L 0 5 5
D 2 1 H 17/67	(2006.01)	D 2 1 H 17/67		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2013-525331 (P2013-525331)	(71) 出願人	509335384 ウーペーエムーキュンメネ コーポレイ ション UPM-Kymmene Corpora tion フィンランド国 ヘルシンキ, エテラエス プラナーディ 2
(86) (22) 出願日	平成23年8月16日 (2011. 8. 16)	(74) 代理人	100075557 弁理士 西教 圭一郎
(85) 翻訳文提出日	平成25年4月22日 (2013. 4. 22)	(72) 発明者	ソリスマー, ペーヴィ フィンランド国 ラッペーンランタ ヴァ ルト カーケラーン カツ 5 アース. 6
(86) 国際出願番号	PCT/FI2011/050716	Fターム(参考)	4G076 AA16 AB06 BA34 CA02 CA26 DA14 DA15 DA30
(87) 国際公開番号	W02012/022836		最終頁に続く
(87) 国際公開日	平成24年2月23日 (2012. 2. 23)		
(31) 優先権主張番号	20105868		
(32) 優先日	平成22年8月20日 (2010. 8. 20)		
(33) 優先権主張国	フィンランド (FI)		

(54) 【発明の名称】 炭酸カルシウムの沈殿のための方法およびシステムならびに炭酸カルシウムを含む製品

(57) 【要約】

本発明は、炭酸カルシウムを沈殿させる方法に関し、該方法において、水酸化カルシウムがセルロース含有繊維を含む繊維の懸濁液に導入され、予め定める時間の間、水酸化カルシウムが繊維の表面上に付着させられ、炭酸カルシウムを沈殿させるために、水酸化カルシウムおよび繊維の水性懸濁液を二酸化炭素と接触させる。本発明は、セルロース含有繊維に関して炭酸カルシウムを沈殿させるための対応するシステムにも関する。加えて、本発明は、前記方法によって製造されるパルプ材料を含み、炭酸カルシウムを含む繊維製品にも関する。

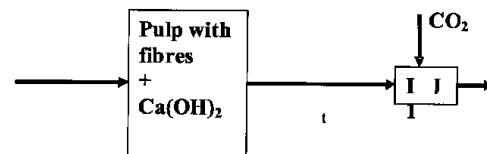


Fig.2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水酸化カルシウムを、セルロース含有繊維を含む繊維の懸濁液に導入することと、
水酸化カルシウムおよび繊維の水性懸濁液を二酸化炭素と接触させる前に、少なくとも
1 分間、好ましくは少なくとも 1 . 5 分間、水酸化カルシウムを繊維の表面上に付着させ
ることと、

炭酸カルシウムを沈殿させるために、水酸化カルシウムおよび繊維の水性懸濁液を二酸
化炭素と接触させることと、
を含む、炭酸カルシウムを沈殿させる方法。

【請求項 2】

炭酸カルシウムの沈殿が、二酸化炭素が数秒でほぼ完全に流れに混合されるように、二
酸化炭素を水酸化カルシウムおよび繊維を含有する、流れている水性懸濁液に注入するこ
とによって実施されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

繊維が、硬材パルプを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

繊維が、軟材パルプを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法

【請求項 5】

沈降炭酸カルシウムの粒径の中央値が、2 . 0 μ m 未満であることを特徴とする請求項
1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

沈降炭酸カルシウムの粒径の中央値が、1 . 7 μ m 未満であることを特徴とする請求項
1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

水酸化カルシウムの水性懸濁液が、水酸化カルシウムとして使用されることを特徴とす
る請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

セルロース含有繊維に関する炭酸カルシウムを沈殿させるシステムであって、
水酸化カルシウムをセルロース含有繊維に導入する第 1 の添加要素と、
水酸化カルシウムおよび繊維の水性懸濁液を二酸化炭素と接触させる前に、水酸化カル
シウム導入後、少なくとも 1 分間、好ましくは少なくとも 1 . 5 分間の遅延時間を設ける
手段と、

炭酸カルシウムを沈殿させるために、前記予め定める遅延時間の後、二酸化炭素を繊維
- 水酸化カルシウム混合物に導入する第 2 の添加要素と、
を含む、システム。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法によって製造されるパルプ材料を含み、炭酸
カルシウムを含む繊維製品。

【請求項 10】

製品が、紙、板紙または繊維複合構造物であることを特徴とする請求項 9 に記載の繊維
製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭酸カルシウムを沈殿させる方法およびシステムに関する。加えて、本発明
は、炭酸カルシウムを含む製品に関する。

【背景技術】

【0002】

PCC は、沈降炭酸カルシウムである。工業界においては、通例、水酸化カルシウム C

10

20

30

40

50

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ を沈殿薬剤と反応させることによって生成され、たとえば、結果として生じる生成物が沈降炭酸カルシウム (PCC) である場合、沈殿薬剤は二酸化炭素 CO_2 である。前記反応において使用される水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、たとえば、水と、生石灰 CaO とを消和することによって、生成されてもよく、該反応は水酸化カルシウムを生成する。

【0003】

通例、炭酸カルシウム CaCO_3 は、工業界においては、二酸化炭素を含むガスを水中で水酸化カルシウムの懸濁液に導入することによって沈殿され、乳状石灰としても知られている。そのような方法において沈殿させた炭酸カルシウムは、たとえば、紙填料または被覆顔料として使用される。製造条件を変更することによって、沈殿させた炭酸カルシウムの結晶および粒形状と、その特性とに影響を与えることができる。

10

【0004】

紙中の沈降炭酸カルシウムの使用は、紙の光学特性および印刷特性を向上し、加えて、製造された紙 1 トン当たりの製造コストを、通例、低減する。米国特許第 5679220 号、米国特許第 5731080 号および欧州特許 1297220 号は、紙の繊維原料に炭酸カルシウムを沈殿させる先行技術の方法を開示している。

【0005】

紙または板紙の炭酸カルシウム含量を増やすことは、通例、経費削減となり、これは主として、より高価な繊維材料の量の減少割合に起因する。したがって、一般的に、紙中にできるだけ多くの填料を導入することが、製紙における目的である。しかし、先行技術に従って填料含量を増やすことは、通例、紙の強度特性の悪化を引き起こす。特に、紙の湿潤強さを減少することは、抄紙機において重要な問題を引き起こし得る。したがって、工業界においては、先行技術の解決策と同様に湿潤強さを有意に減少させないで、製造される製品の填料含量の増加を容易にする解決手段の必要性がある。

20

【発明の概要】

【0006】

本発明の目的は、填料含量を増やすために上述された問題に対する解決手段を提供することである。この目的のため、炭酸カルシウムを沈殿させる新規な方法および新規なシステムが提供される。加えて、炭酸カルシウムを含む、紙、繊維複合構造物、および板紙が提供される。

30

【0007】

本発明は、炭酸カルシウムが繊維材料と水酸化カルシウムとの混合物から沈殿されて、少なくとも一部の炭酸カルシウムが繊維の表面上に直接沈殿するという、新規な方法に基づく。本発明に従う方法の目的は、従来の方法によって製造された紙と比較して、繊維製品における填料含量を増加することが可能となるように、繊維製品の製造を容易にすることである。有利な実施形態に従えば、製造される製品の湿潤強さは、先行技術に従って紙または板紙を製造するときと同じくらい多く、本発明に従う方法によって紙または板紙を製造するときに填料を添加しても減少しない。別の有利な実施形態に従えば、製造された製品の不透明度は、先行技術に従う製品と比較して向上している。したがって、たとえば、樺のパルプ材で製造された製品の不透明度は、従来の方法によってユーカリまたはアカシアから製造された製品の不透明度とほとんど同じくらい良好であってもよい。

40

【0008】

本発明に従う方法は、請求項 1 に示される。本発明に従うシステムは、請求項 9 に示される。本発明に従う製品は、請求項 11 に示される。

【0009】

本発明に従う炭酸カルシウムを沈殿させる方法は、水酸化カルシウム、たとえば、水酸化カルシウムの水性懸濁液が、繊維を含むセルロース含有繊維の懸濁液に導入されるステップと、水酸化カルシウムが、予め定める時間の間、繊維の表面に付着させられるステップと、炭酸カルシウムを沈殿させるために、水酸化カルシウムの水性懸濁液および繊維を二酸

50

化炭素と接触させるステップと、
を少なくとも含むことを主に特徴とする。

【0010】

本発明に従う炭酸カルシウムを沈殿させるシステムは、
繊維に水酸化カルシウムを導入する第1の添加要素と、
水酸化カルシウムを導入した後、予め定める遅延時間を設ける手段、
炭酸カルシウムを沈殿させるために、予め定める遅延時間後、繊維と水酸化カルシウム
との混合物に二酸化炭素を導入する第2の添加要素と、
を含むことを主に特徴とする。

【0011】

本発明に従う製品は、炭酸カルシウムを含み、本発明に従う方法によって製造される繊維製品であることを主に特徴とする。有利な点としては、本発明に従う製品は、紙、繊維複合構造物または板紙であり、本発明に従ういくつかの方法によって製造される。有利な例に従えば、本発明に従う製品の填料含量は少なくとも15%である。

【0012】

本発明に従う方法において、水酸化カルシウムは、水酸化カルシウムが二酸化炭素によって炭酸カルシウムに沈殿される前に、十分に長い間、繊維表面に付着させられる。したがって、二酸化炭素は、通例、水酸化カルシウムの導入からある遅延時間の後にだけ、主流に導入される。有利な実施形態に従えば、水酸化カルシウムは、繊維パルプが精製供給タンクから精製装置を経て実際のパルプ供給タンクに移動するのにかかる時間の間、繊維の表面上に付着させられる。

【0013】

本発明に従う方法およびシステムの1つの利点は、前記方法の単純さにある。既存の処理装置で主として、前記方法および前記装置を実施することが可能であり、相対的に小さな追加投資のみが必要とされる。

【0014】

本発明に従う方法によって、炭酸カルシウムは、バッチ処理または連続処理で沈殿されてもよい。好ましくは、本発明に従う沈殿は、連続処理において実行される。

【0015】

以下において、本発明は、添付の図面を参照してより詳細に説明されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】先行技術に従う炭酸カルシウムを沈殿させる方法を示す概略図である。

【図2】本発明に従う炭酸カルシウムを沈殿させる連続法を示す概略図である。

【図3a】先行技術に従う方法によって繊維間に沈殿された炭酸カルシウムを示す。

【図3b】本発明に従う方法によって樺のパルプ材間に沈殿された炭酸カルシウムを示す。

【図3c】本発明に従う方法によって松のパルプ材間に沈殿された炭酸カルシウムを示す。

【図4a】試験運転結果を示す。

【図4b】試験運転結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明に従う製品は、好ましくは、たとえば、紙、板紙または繊維混合構造物などの繊維製品である。有利な実施形態に従えば、本発明に従う方法によって製造された製品は、上質紙であり、好ましくは樺のパルプ材を含む。

【0018】

使用される反応性鉱物は、水酸化カルシウム、有利には、水酸化カルシウムの水性懸濁液である。水酸化カルシウムの水性懸濁液は、乳状石灰とも呼ばれる。使用される沈殿薬剤は、望ましくは、たとえば、二酸化炭素を含むガスのような、二酸化炭素である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

繊維製品を作成するための、PCCとして少なくとも部分的な繊維表面上への本発明に従う水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の沈殿は、バッチ処理または連続処理で実施されてもよい。バッチ処理では、水酸化カルシウム水性懸濁液が繊維状パルプ懸濁液にまず導入される。水酸化カルシウムは、予め定める遅延時間の間、繊維表面上に付着させられる。この予め定める時間の後、二酸化炭素 CO_2 が、繊維および水酸化カルシウムの水性懸濁液に導かれる。このように、水酸化カルシウムは炭酸カルシウムに沈殿し、炭酸カルシウムは繊維表面上に付着する。二酸化炭素は、実質的にすべての乳状石灰が沈殿する間、有利に反応器に導かれる。

【 0 0 2 0 】

本発明の有利な実施形態に従えば、バッチ処理の代わりに、連続沈殿が本方法で使用される（連続沈殿された炭酸カルシウム、CPC）。連続沈殿において、たとえばいわゆる管型反応器において、炭酸カルシウムは、本発明に従う方法を使用することによって沈殿されて、少なくとも部分的に繊維表面に付着してもよい。本方法において、水酸化カルシウム、たとえば、水性懸濁液は、繊維状パルプ懸濁液にまず導入される。その後、水酸化カルシウムは、予め定める遅延時間の間、繊維表面に付着させられる。予め定める時間の後、二酸化炭素は、少なくとも乳状石灰および繊維を含むこの混合物、有利には前記混合物の流れに導入される。二酸化炭素は、有利には、注入（injecting）によって導入される。注入によって二酸化炭素を導入するとき、注入によって強い混合がもたらされることが重要であり、数秒で、二酸化炭素および繊維-乳状石灰混合物のほぼ完全な混合を可能にし、その結果として、炭酸カルシウムは、素早く、有利には5秒未満で、繊維表面に沈殿することができる。

【 0 0 2 1 】

本発明に従う沈殿反応を考慮して、セルロース含有繊維と水と水酸化カルシウムとを少なくとも含む混合物の別個の要素が、水酸化カルシウムの少なくとも一部が繊維表面に付着するのに十分に長く互いに接触する時間があることが重要である。この遅延時間の間、水酸化カルシウムは繊維表面でカルボキシル基と化学反応し、したがって、繊維と沈殿した水酸化カルシウムとの間に強い付着を形成する。このようにして継続することによって、水酸化カルシウムが二酸化炭素と反応するとき、水酸化カルシウムは、特に、繊維表面に炭酸カルシウムを沈殿させる。約11~12というありふれたpHの水酸化カルシウムが反応に適しており、したがって、混合物に特別なpHの調整薬品を添加することを通例必要としない。

【 0 0 2 2 】

有利な実施形態に従えば、繊維および水酸化カルシウムは、二酸化炭素が反応器に導かれる前に、少なくとも1分間、同じ空間に存在すべきである。有利な実施形態に従えば、繊維および水酸化カルシウムは、二酸化炭素の導入前に、少なくとも100秒間または少なくとも1.5分間、好ましくは5分間に、同じ空間に存在すべきである。有利な実施形態に従えば、上述の遅延時間は、約15分である。

【 0 0 2 3 】

十分長い間乳状石灰に本発明に従う繊維懸濁液を溶解させ、その後、乳状石灰を二酸化炭素によって、繊維上に炭酸カルシウムを沈殿させることによって、とりわけ小さな炭酸カルシウム結晶にすることが可能である。このように製造された結晶の平均寸法は約1.5 μm である。一方、対応する状況において先行技術の方法によって製造された結晶の平均寸法は約2.2 μm である。本発明に従う方法によって製造された炭酸カルシウム結晶の寸法分布の傾きが小さいことも重要である。本発明に従う方法によって製造された製品の d_{30}/d_{70} 値は、2.8まで下げることができる。一方、先行技術の方法に従い製造された製品の d_{30}/d_{70} 値は4.7である。換言すれば、製造された結晶の一部は、通常寸法のPCCであってもよいが、それに応じて、前記結晶は、約1 μm の寸法の、非常に小さい結晶を含んでもよい。

【 0 0 2 4 】

本発明に従う方法によって、繊維は、繊維表面に束縛される、形成された小さな炭酸カルシウム結晶の影響によって、PCCによって、少なくとも部分的に、好ましくはほとんど覆われる。換言すれば、本発明に従う方法によって沈殿された炭酸カルシウム層は、言わば、繊維を被覆する。

【0025】

本発明は、水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が付着によって繊維表面と反応することを特徴とする。二酸化炭素 CO_2 が混合物に導入されるとき、水酸化カルシウムが繊維表面に付着するにつれて、形成される結晶寸法は増大することができないので、とりわけ小さな結晶が形成される。

【0026】

例示の実施形態に従えば、本発明に従う方法は、炭酸カルシウム立方結晶だけでなく炭酸カルシウム柱状結晶も形成するために使用される。水酸化カルシウムはその付着点に実質的に沈殿することによって繊維表面上に付着するので、柱状結晶が形成されてもよい。従来の方法によって沈殿される炭酸カルシウムは、実質的に立方結晶のみを含む。なぜなら、水酸化カルシウムおよび二酸化炭素は過剰に利用可能であり、二酸化炭素は繊維表面上に付着しないからである。

【0027】

驚くべきことに、本発明に従う方法によって製造された繊維および炭酸カルシウムの混合物は、通例、従来の方法で製造される繊維および炭酸カルシウムの混合物と比較して、特定のPCC充填量のより良い湿潤強さの値を有することに注目されたい。紙の製造、とりわけ、上質紙の製造において、実質的な湿潤引張強さは、従来製造方法と比べ、本発明に従う紙または板紙を製造するとき、実質的に増大する。湿潤引張強さの向上によって、パルプ懸濁液に以前よりも実質的に大量の充填物を導入することが可能であり、通例、紙および板紙の製造コストを下げる効果がある。向上された湿潤強さは、たとえば、上質紙の製造において主となるパルプ原料として、樺材、または比較的小さい湿潤強さを含む他の繊維材料を使用するとき、特に有益である。

【0028】

本発明に従う製品の特性は、上述されたように変更してもよい。なぜなら、本発明に従う方法によって製造された製品において、PCCの粒径は、先行技術に従う方法によって製造された製品におけるものよりも平均して小さいからである。この結果として、製造されている製品の湿潤強さは、通例、たとえば、繊維間の摩擦が増加するときに向上する。光の散乱および不透明度も向上する。なぜなら、より多くの光散乱面が存在するからである。しかしながら、製造された製品の乾燥強さは、通例、弱まる。なぜなら、繊維は、繊維の表面がPCCによって覆われているので、先行技術に従う製造方法と同様に水素結合を形成することができないからである。しかしながら、前記乾燥強さの低下は、通例、製造時に問題となる。

【0029】

図4aおよび図4bは、試験運転結果のいくつかの例を示す。図は、製造されている製品の固有の特性における本発明の実施形態に従う処理の効果を示す。両パルプ材、すなわち、対照パルプ材“REF”および試験点“TP11”は、実質的に同じ樺パルプ材である。対照点REFにおいて、沈降炭酸カルシウム(PCC)は、石灰乳処理の遅滞なしに、先行技術に従う繊維の存在において形成される。試験点TP11において、沈降炭酸カルシウム(PCC)は、同様に、本発明に従う方法によって形成され、ここで、水酸化カルシウムがまず繊維間に導入され、本発明に従う遅延時間は、水酸化カルシウム導入と二酸化炭素導入との間で使用される。

【0030】

図4aに示されるように、本発明に従う方法によって製造された製品の湿潤引張強さは、先行技術に従う方法によって製造される対照点の湿潤引張強さと同様に、すでに、約10%少ない乾物含量とほとんど同じレベルになっている。実質的に同じ乾物含量において、本発明に従う方法によって製造された製品の湿潤引張強さは、先行技術の方法によって

10

20

30

40

50

製造された製品の湿潤引張強さよりも約100%高くなる。

【0031】

図4bは、同様に、先行技術の方法によって製造される対照点製品REFの特性と比較して、試験点TP11の特性の試験運転結果を表形式で示している。図4bから分かるように、本発明に従う方法によって製造される製品TP11は、対照製品REFと比較して、図4aに示される湿潤引張強さに加えて、向上した光散乱係数および不透明度を有する。しかしながら、試験点TP11において、乾燥強さは、予想されるように、対照点と比較して弱くなった。

【0032】

製造された製品の湿潤引張強さに有利な影響を与える本発明に従う方法に加えて、本発明に従う方法による最終製品のダスティングを減少することが可能である。これは、主に繊維に付着している本発明に従う方法によって製造されるPCCによる。減少されたダスティングは、一方で、最終製品への増加された填料含量を導入することを容易にする。なぜなら、通常、ある量以上の填料含量の増加は、紙または板紙などの最終製品においてダスティングの問題を生じるからである。

10

【0033】

試験運転は、本発明に従う方法によって製造された製品の光散乱特性における向上を示している。このことは、特に、樺のパルプ材の使いやすさの観点から重要である。なぜなら、樺の光散乱特性は、通例、たとえばアカシアおよびユーカリのような、他の硬材の光散乱特性よりも低いからである。

20

【0034】

本発明に従う方法によって製品に炭酸カルシウムを沈殿させるとき、沈殿中に形成された結晶は、通例、実質的に繊維表面全面に中分配される。これは、多すぎる、不都合な結晶の形成を防ぎ、繊維表面上に形成された結晶を良好に付着させる。

【0035】

本発明に従う方法は、たとえば、既存の、比較的成本効率の良い製紙工場および板紙工場に関して、実施されてもよい。一例に従えば、本発明に従う方法における新規の構造部分は、二酸化炭素のための供給溶液（たとえば、いわゆるTrumpJet（登録商標））だけでなく、たとえば、乳状石灰および繊維の懸濁液の比較的長い混合時間のためのタンクを含む。別の有利な例に従えば、新規のタンクへの出資が全く無いパルプ処理に関しても、二酸化炭素だけでなく、水酸化カルシウムおよび繊維の導入間の十分な遅延をもたらすことが可能である。一例に従えば、水酸化カルシウムは、精製装置の前に、たとえば、精製装置の前のタンクにおいて、繊維に混合されてもよく、その場合、二酸化炭素は、精製装置の後、たとえば、精製装置の後のタンクに導入されてもよい。換言すれば、たとえば精製ラインにおける遅延は、二酸化炭素の影響によって生じる沈殿前に、繊維表面上に水酸化カルシウムを付着させるのに十分である。加えて、本例に従う溶液における精製段階は、水酸化カルシウムと繊維との間の化学反応を促進する。

30

【0036】

本発明に従う方法で使用される繊維混合物は、通常のパルプ懸濁液でもよく、ここで、繊維部分は、主に、硬材から形成される。このように、有利な例に従えば、繊維の懸濁液の繊維部分は、主に樺を含む。パルプ懸濁液の繊維部分は、硬材に代えて、または、硬材に加えて、軟材をも含んでよい。そのような場合、繊維部分は、完全に均一な軟材であってもよい。有利な例に従えば、硬材の部分は、繊維の40wt%以下、好ましくは、30wt%以下である。なぜなら、このように、本発明からの利点、特に、向上された湿潤強さの利点は、通例、強調されるからである。木の種類に関係なく、使用されている繊維の懸濁液の精製度は、わずかに精製された繊維懸濁液から、非常に精製された繊維の懸濁液まで、様々でよい。

40

【0037】

以下の実施例は、本発明に従う方法が使用された場合の試験運転とともに、本発明に従う方法によって製造された製品、この場合紙シートからの試験結果を示す。

50

【0038】

実施例 1

試験運転は、連続管型反応器において実行された。図 2 は使用されている方法を概略図で示す。パルプは、通常、精製された樺パルプであるが、タンク内で、約 100 分間、水酸化カルシウムの水性懸濁液中に留めた。二酸化炭素は、この後、Trump Jet (登録商標) 装置を用いて、混合物に導入された。この工程の温度は約 50 であり、反応器内の圧力は約 4.1 bar であった。管型反応器における主処理流の流量は約 2 L/s であった。図 1 ~ 図 2 において、“I N J” は成分の導入を表し、これは試験運転において注入によって行われた。

【0039】

パルプ懸濁液および本発明に従う方法によって製造された製品に加えて、対照試料が製造され、これらは同じパラメータの別の方法で製造されたが、前記方法において、二酸化炭素は、まず水流に注入され、その後、乳状石灰に注入された。図 1 は、対照試料に使用された方法を概略図で示す。

【0040】

本発明に従う試験点において形成された PCC の粒径は対照試料と比較して非常に小さく、粒子は実質的に完全に繊維表面を覆った。本発明に従う方法によって製造された PCC に対して、粒径の中央値は約 1.5 μm に過ぎなかったが、対照点においては、粒径の中央値が約 2.2 μm であった。

【0041】

紙シートは、製造されたパルプから作られた。本発明に従う方法によって製造された紙シートの特性は、先行技術に従う繊維に関して沈殿された PCC から成る繊維の懸濁液から製造された紙シートの特性とは、本発明に従う方法によって実施された繊維の懸濁液から製造された紙が、少なくとも 1 つの対照ラインにおいて実質的に良好な湿潤引張強さ (乾物含量 50% において 317 N/m 対 143 N/m) を有するという点で異なっていた。本発明に従う方法によって実施された繊維の懸濁液から製造された紙は、明らかに良好な光散乱係数 (75 m^2/kg 対 61 m^2/kg) とともに、良好な不透明度 (91.2% 対 88.9%) をも有していた。両方の製造方法を使用したとき、脱水特性は実質的に同じであった。認められた特性の差は、主に、繊維と水酸化カルシウムとの間の化学反応によるものであった。

【0042】

実施例 2

試験運転は全部で 10 の試験点で実施され、そのうち 4 つの試験点 1 ~ 4 は対照点であり、繊維は乳状石灰と遅延を有さない、または遅延は短かった。加えて、本発明に従う方法に従う 6 つの実際の試験運転試験点、すなわち、試験点 5 ~ 10 があり、図 2 に従う方法が使用された。

【0043】

試験環境

対照点：

対照点全てにおいて使用された繊維は、樺のセルロース繊維であった。二酸化炭素および乳状石灰は、以下の方法で、以下に記載された試験点 1 ~ 4 (対照点) に投与された。

1. 二酸化炭素は、乳状石灰より前に 4 s 投与された。
2. 乳状石灰は、二酸化炭素より前に 4 s 投与された。
3. 二酸化炭素および乳状石灰は、実質的に同時に投与された。
4. 乳状石灰は、二酸化炭素より前に 22 s 投与された。

【0044】

試験点：

実際の試験点 5 ~ 10 の 3 つにおいて、樺のセルロース繊維 (試験点 5 ~ 7) が使用され、3 つにおいて、松のセルロース繊維 (試験点 8 ~ 10) が使用された。乳状石灰が前記繊維に投与された後、二酸化炭素は、以下で詳述される方法で、試験点へ 15 ~ 125

10

20

30

40

50

分の遅延投与で導入された。ここで、試験点 5 ~ 7 は樺のパルプを含み、試験点 8 ~ 10 は松のパルプを含む。

- 5 . 乳状石灰は、二酸化炭素を導入する前に樺の繊維に 15 分導入された。
- 6 . 乳状石灰は、二酸化炭素を導入する前に樺の繊維に 45 分導入された。
- 7 . 乳状石灰は、二酸化炭素を導入する前に樺の繊維に 105 分導入された。
- 8 . 乳状石灰は、二酸化炭素を導入する前に松の繊維に 15 分導入された。
- 9 . 乳状石灰は、二酸化炭素を導入する前に松の繊維に 45 分導入された。
- 10 . 乳状石灰は、二酸化炭素導入する前に松の繊維に 125 分導入された。

【0045】

対照点 1 ~ 4 全てと試験点 5 ~ 7 とにおいて使用された繊維材料は、濃度 1 . 13 % の樺のパルプであった。試験点 8 ~ 10 において繊維材料として使用される松のパルプは、濃度 0 . 9 % であった。試験点全てにおける温度は約 50 であり、圧力は約 3 . 8 bar であった。試験点全部における主処理流の流量は、約 2 L / s であった。

【0046】

結果

パルプおよびパルプから製造された製品の特性は、対照点 1 ~ 4 全てにおいて実質的に同じであった。換言すれば、二酸化炭素を乳状石灰に、実質的に同時にまたは二酸化炭素より前の約 30 秒導入するとき、パルプ特性はほとんど同じであった。しかしながら、パルプおよび製品の特性は、実際の試験点 5 ~ 10 に移動するとき、顕著に変化した。

【0047】

図 3 a ~ 図 3 c は、第 1 の対照点 1 と第 1 の樺を含有する試験点 5 と第 1 の松を含有する試験点 8 における走査型電子顕微鏡 (SEM) 像における沈降炭酸カルシウムを示す。図 3 a は、対照点 1 から取り出された繊維 - PCC 混合物を示す。図 3 b は、試験点 5 から取り出された繊維 - PCC 混合物を示す。図 3 c は、試験点 8 から取り出された繊維 - PCC 混合物を示す。図に基づいて、対照点の粒径が試験点における粒径よりも有意に大きいことに、注目することができる。同様に、粒径の偏差は、対照点においてよりも試験点において、有意に大きかった。

【0048】

試験シートは、試験点 1 ~ 10 全てから約 80 g / m² の坪量で製造された。各々の試験点に従う方法によって製造された PCC だけが、試験点シートにおける填料として使用された。パルプの割当量は、樺 / 松が 50 % / 50 % となるように常に調節された。すなわち、PCC 沈殿無しの松または樺が、シートのパルプ組成が常に一定になるよう、混合物に最後に導入された。換言すれば、この差異は、主として前記 PCC が樺のパルプまたは松のパルプに導入されたか否かであった。

【0049】

製造される前記製品の光の散乱特性および不透明度特性は、対照点 1 ~ 4 においてよりも、試験点 5 ~ 10 において有意に優れていた。

【0050】

湿潤強さの値は、樺のパルプの試験点 5 ~ 7 全てと松のパルプの試験点 8 ~ 9 において、実質的に向上した。しかしながら、松のパルプに対する 125 分の試験点 10 において、湿潤強さの値におけるこの向上は、もはや検出可能なものではなかった。

【0051】

特に繊維材料として樺のパルプを使用するとき、石灰乳と繊維との混合間の遅延時間と二酸化炭素の導入とが増大するにつれて、灰分保持率が向上した。これによって、填料添加無しの樺の試験点の灰分は 21 %、松の試験点の灰分は 18 % である一方、対照点の灰分は 17 % であった。

【0052】

本発明は、図および上述の説明において示された例にのみ限定されず、本発明は、本発明の着想に従って適用されてもよいことに注目すべきである。したがって、本発明は、特許請求の範囲に示されるものにおいて特徴づけられる。

10

20

30

40

50

【 図 1 】

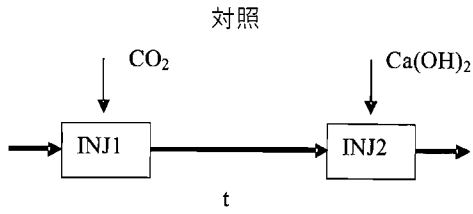


Fig.1

【 図 2 】

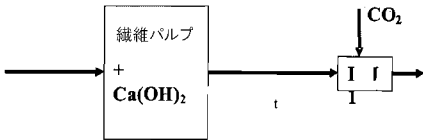
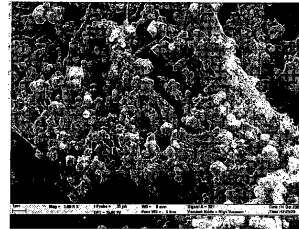


Fig.2

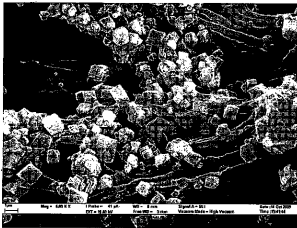
【 図 3 b 】



【 図 3 c 】



【 図 3 a 】



【 図 4 a 】

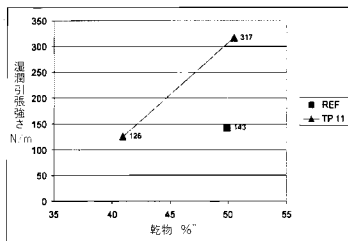


Fig. 4a

【 図 4 b 】

		REF	TP11
坪量	g/m ²	80,9	79,6
灰分525°C	%	25,06	26,34
光散乱係数	m ² /kg	61,5	75,2
不透明度	%	88,9	91,2
厚さ	μm	110	108
引張	Nm/g	34,5	20,5
結合強度SB	J/m ²	208	104
ISO白色度	%	88,7	89,0
透気度 ベントセン	ml/min	1102	1150
粗さ ベントセン 150/1	ml/min	261	212

Fig. 4b

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FI2011/050716

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER See extra sheet According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: D21H Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched FI, SE, NO, DK Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI, XPESP	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
X A	WO 2005005725 A1 (FP PIGMENTS OY et al.) 20 January 2005 (20.01.2005) page 8 line 15- page 9 line 2; claims 23, 24, figure 7 8-10 1-7
X A	US 2004154771 A1 (RHEIMS JOERG et al.) 12 August 2004 (12.08.2004) chapters [0050]-[0051], claims 27-29, figure 1 8-10 1-7
X A	US 2008210391 A1 (PFALZER LOTHAR et al.) 04 September 2008 (04.09.2008) chapter [0024], figure 1 8 1-7, 9, 10
A	US 2009229772 A1 (RIOU CLAUDE RAYMOND) 17 September 2009 (17.09.2009) 1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 08 December 2011 (08.12.2011)	Date of mailing of the international search report 09 December 2011 (09.12.2011)
Name and mailing address of the ISA/FI National Board of Patents and Registration of Finland P.O. Box 1160, FI-00101 HELSINKI, Finland Facsimile No. +358 9 6939 5328	Authorized officer Antti Hoikkala Telephone No. +358 9 6939 500

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FI2011/050716

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members(s)	Publication date
WO 2005005725 A1	20/01/2005	JP 4778423B2 B2	21/09/2011
		KR 20060080172 A	07/07/2006
		US 2007131360 A1	14/06/2007
		JP 2007528947 A	18/10/2007
		GB 2420793 A	07/06/2006
		WO 2005005726 A1	20/01/2005
		DE 112004001313T T5	19/10/2006
		US 2007272376 A1	29/11/2007
		RU 2346097 C2	10/02/2009
		JP 2007528946 A	18/10/2007
		EP 1644580 A1	12/04/2006
		CN 101094955 A	26/12/2007
		CA 2528337 A1	20/01/2005
		BR PI0412531 A	19/09/2006
		AU 2004256243 A1	20/01/2005
		FI 20040147 A	16/01/2005
FI 20031072 A	16/01/2005		
US 2004154771 A1	12/08/2004	WO 02072945 A2	19/09/2002
		EP 1366232 A2	03/12/2003
		CA 2438607 A1	19/09/2002
		DE 10107448 A1	22/08/2002
US 2008210391 A1	04/09/2008	WO 2007006368 A2	18/01/2007
		EP 1904681 A2	02/04/2008
		CN 101208476 A	25/06/2008
		CA 2614813 A1	18/01/2007
		DE 102006003721 A1	18/01/2007
US 2009229772 A1	17/09/2009	US 2005045288 A1	03/03/2005
		FI 20040607 A	28/06/2004
		RU 2309212 C2	27/10/2007
		PL 369228 A1	18/04/2005
		WO 03038184 A1	08/05/2003
		CA 2464136 A1	08/05/2003
		FR 2831565 A1	02/05/2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FI2011/050716

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.
D21H 17/70 (2006.01)
C01F 11/18 (2006.01)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM

Fターム(参考) 4L055 AA02 AA03 AG12 AH02 EA16 FA13 GA17