

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6424178号
(P6424178)

(45) 発行日 平成30年11月14日(2018.11.14)

(24) 登録日 平成30年10月26日(2018.10.26)

(51) Int.Cl.

F 1

D 2 1 H 11/08 (2006.01)
D 2 1 H 11/18 (2006.01)D 2 1 H 11/08
D 2 1 H 11/18

請求項の数 26 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2015-562307 (P2015-562307)
 (86) (22) 出願日 平成26年3月12日 (2014.3.12)
 (65) 公表番号 特表2016-513759 (P2016-513759A)
 (43) 公表日 平成28年5月16日 (2016.5.16)
 (86) 國際出願番号 PCT/GB2014/050728
 (87) 國際公開番号 WO2014/140564
 (87) 國際公開日 平成26年9月18日 (2014.9.18)
 審査請求日 平成29年3月13日 (2017.3.13)
 (31) 優先権主張番号 1304717.0
 (32) 優先日 平成25年3月15日 (2013.3.15)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

(73) 特許権者 516341914
 ファイバーリーン テクノロジーズ リミテッド
 イギリス ピーエル24 2エスキュー
 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
 (74) 代理人 100094569
 弁理士 田中 伸一郎
 (74) 代理人 100088694
 弁理士 弟子丸 健
 (74) 代理人 100103610
 弁理士 ▲吉▼田 和彦
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】紙組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高エネルギーサーモメカニカルパルプ(TMP)、低エネルギーTMPおよびマイクロフィブリル化セルロースを含む紙製品であって、該紙製品の総質量に対して少なくとも30質量%の高エネルギーTMPおよび低エネルギーTMPを含み、高エネルギーTMPと低エネルギーTMPとの質量比が99:1~1:99であり、低エネルギーTMPが80~130cm³のカナダ標準ろ水度を有し、高エネルギーTMPが10~60cm³のカナダ標準ろ水度を有する、紙製品。

【請求項 2】

無機粒子材料を更に含む、請求項1に記載の紙製品。

10

【請求項 3】

前記マイクロフィブリル化セルロースが紙製品の0.1~5質量%を構成する、請求項1または2に記載の紙製品。

【請求項 4】

前記マイクロフィブリル化セルロースが、20~50の纖維勾配を有する、請求項1~3のいずれか1項に記載の紙製品。

【請求項 5】

前記マイクロフィブリル化セルロースが、粉碎媒体の存在下で、水性環境において、セルロースを含む纖維基材をマイクロフィブリル化することを含む方法により得ることができる、請求項1~4のいずれか1項に記載の紙製品。

20

【請求項 6】

前記マイクロフィブリル化プロセスが、粉碎媒体および無機粒子材料の存在下で、セルロースを含む纖維基材を粉碎することを含む、請求項 2 に記載の紙製品。

【請求項 7】

前記高エネルギー TMP が、総投入エネルギー量がパルプにおける纖維の総乾燥質量に對して 2.7 MW h t^{-1} 以上である TMP パルプリファイニングプロセスから得られ、かつ前記低エネルギー TMP が、総投入エネルギー量がパルプにおける纖維の総乾燥質量に對して 2.0 MW h t^{-1} 以下であるパルプリファイニングプロセスから得られる、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の紙製品。

【請求項 8】

前記無機粒子材料が、アルカリ土類金属の炭酸塩もしくは硫酸塩、含水カンダイトクレイ、無水カンダイトクレイ、タルク、雲母、パーライト、珪藻土、水酸化マグネシウム、三水和アルミニウム、およびそれらの組合せ、のうちの少なくとも一つを含む、請求項 2 または 6 に記載の紙製品。

【請求項 9】

前記アルカリ土類金属の炭酸塩もしくは硫酸塩が、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトもしくは石膏であるか、前記含水カンダイトクレイが、カオリン、ハロイサイトもしくはボールクレイであるか、または前記無水カンダイトクレイが、メタカオリンもしくは完全焼成カオリンである、請求項 8 に記載の紙製品。

【請求項 10】

前記無機粒子材料が、カオリンである、請求項 8 に記載の紙製品。

【請求項 11】

前記カオリンが、10 ~ 70 の形状係数、および / または 10 ~ 50 の勾配を有する、請求項 10 に記載の紙製品。

【請求項 12】

高エネルギー TMP と低エネルギー TMP との質量比が、9 9 : 1 ~ 4 0 : 6 0 である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の紙製品。

【請求項 13】

以下の特性：

(i) 3 0 0 $\text{cm}^3 \text{分}^{-1}$ 未満のベンドステン透気度；

(i i) 少なくとも 0 . 7 $\text{kPa m}^2 \text{g}^{-1}$ の破裂強度指数；

(i i i) 少なくとも 2 Nm g^{-1} の MD 引張強度指数

のうちの 1 つ以上を有する、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の紙製品。

【請求項 14】

該紙製品がカレンダー加工されている紙を含む、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の紙製品。

【請求項 15】

該紙製品がスーパーカレンダー加工されている紙を含む、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の紙製品。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の紙製品を調製するのに適した製紙用組成物。

【請求項 17】

(i) 適切な量で、高エネルギー TMP、低エネルギー TMP、マイクロフィブリル化セルロースを混合して、製紙用組成物を形成すること、および (i i) 前記製紙用組成物から紙製品を形成することを含む、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の紙製品を調製する方法。

【請求項 18】

形成した紙製品が、カレンダリングおよびスーパーカレンダリングのうちの少なくとも一つの前に、コーティング組成物によりコートされる、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

10

20

30

40

50

1 0 ~ 6 0 cm^3 のカナダ標準ろ水度を有する高エネルギー TMP、および 8 0 ~ 1 3 0 cm^3 のカナダ標準ろ水度を有する低エネルギー TMP を含む紙製品における、2 0 ~ 5 0 の纖維勾配を有するマイクロフィブリル化セルロースの使用であって、前記紙製品が、該紙製品の総質量に対して少なくとも 3 0 質量 % の高エネルギー TMP および低エネルギー TMP を含み、高エネルギー TMP と低エネルギー TMP との質量比が 9 9 : 1 ~ 1 : 9 9 である、前記使用。

【請求項 2 0】

(i) 紙製品の透気度を低下させるため、および / または (ii) 紙製品の強度を向上させるための、請求項 1 9 に記載のマイクロフィブリル化セルロースの使用。

【請求項 2 1】

強度が破裂強度と引張強度のうちの一方である、請求項 2 0 に記載のマイクロフィブリル化セルロースの使用。

【請求項 2 2】

最大 5 0 質量 % の前記無機粒子材料を含む、請求項 2 、 6 及び 8 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の紙製品。

【請求項 2 3】

前記カオリיןの少なくとも 5 0 質量 % が、2 μm 未満の等価球径を有する、請求項 1 0 または 1 1 に記載の紙製品。

【請求項 2 4】

前記製紙用組成物の形成が、無機粒子を、前記高エネルギー TMP 、低エネルギー TMP およびマイクロフィブリル化セルロースと適切な量で混合することを含む、請求項 1 7 または 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記紙製品をカレンダリングすること、および前記紙製品をスーパーカレンダリングすること、のうちの少なくとも一つを更に含む、請求項 1 7 または 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記紙製品が、最大 5 0 質量 % の無機粒子材料を含む、請求項 1 9 ~ 2 1 のいずれか 1 項に記載の紙製品におけるマイクロフィブリル化セルロースの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、高エネルギー TMP 、低エネルギー TMP 、マイクロフィブリル化セルロースを含み、無機粒子材料を含んでもよい紙製品、前記紙製品を作製するのに適した製紙用組成物、紙製品を調製する方法、および前記紙製品において約 2 0 ~ 約 5 0 の纖維勾配 (fibre steepness) を有してもよい、マイクロフィブリル化セルロースの使用に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

スーパーカレンダー加工した雑誌 (SC) 用紙は、通常、比較的高い投入エネルギー量を使用してリファイニングされるサーモメカニカルパルプ (TMP) から作製される。こうした紙には、高い充填量の無機物も通常使用される。高エネルギーパルプのリファイニングの主要な目的は、紙の透気度を低下させることであり、その結果、グラビア印刷によって得られることが多い SC 用紙上への印刷時に、許容されるインク抵抗性が得られる。しかし、 TMP リファイニングに高いエネルギーが必要であることは、コストが高く、環境的観点から望ましくない。したがって、 SC 用紙の 1 つまたは複数の物理特性に悪影響を及ぼさないが、 TMP および SC 用紙を製造するエネルギーコストを削減することが望ましいと思われる。

【発明の概要】

【0 0 0 3】

第 1 の態様によれば、本発明は、高エネルギー TMP 、低エネルギー TMP 、マイクロフィブリル化セルロースを含み、無機粒子材料を含んでもよい紙製品であって、紙製品の

10

20

30

40

50

総質量に対して少なくとも約30質量%の高エネルギーTMPおよび低エネルギーTMPを含み、高エネルギーTMPと低エネルギーTMPとの質量比が約99:1～約1:99である、紙製品を対象とする。

第2の態様によれば、本発明は、本発明の第1の態様による紙製品を調製するのに適切な製紙用組成物を対象とする。

第3の態様によれば、本発明は、本発明の第1の態様による紙製品を調製するための方法であって、(i)適切な量で、高エネルギーTMP、低エネルギーTMP、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を混合して、製紙用組成物を形成するステップ、(ii)前記製紙用組成物から紙製品を形成するステップを含み、(iii)紙製品をカレンダリングし、スーパーカレンダリングしてもよいステップを含んでもよい、方法を対象とする。

第4の態様によれば、本発明は、高エネルギーTMPおよび低エネルギーTMPを含む紙製品において、約20～約50の纖維勾配を有してもよいマイクロフィブリル化セルロースの使用であって、紙製品がその総質量に対して少なくとも約30質量%の高エネルギーTMPおよび低エネルギーTMPを含み、高エネルギーTMPと低エネルギーTMPとの質量比が約99:1～約1:99、例えば約99:1～約40:60、または約55:45～約45:55であり、紙製品が最大約50質量%の無機粒子材料を含んでもよい、使用を対象とする。

【発明を実施するための形態】

【0004】

本発明に関連して使用される「紙製品」という用語は、例えば、白ボールおよびライナーボード、段ボール、板紙、塗工紙などのボードを含む、すべての形態の紙を意味すると理解すべきである。本、雑誌、新聞など、および事務用紙に適した紙を含む、本発明により作製することができる様々なタイプの紙、塗工紙または非塗工紙がある。紙は必要に応じてカレンダリングまたはスーパーカレンダリングされ得る。例えば、グラビア印刷およびオフセット印刷用の、スーパーカレンダリングされた雑誌用紙が、本発明の方法に従って作製され得る。軽量塗工(LWC)、中量塗工(MWC)または機械仕上げ顔料塗工(machine finished pigmentisation)(MFP)に適した紙もまた、本発明の方法により作製することができる。食品包装などに適したバリア特性を有する塗工紙および厚紙もまた、本発明の方法により作製することができる。

【0005】

本明細書で使用する場合、用語「サーモメカニカルパルプ(TMP)」は、例えば、蒸気により、セルロース含有材料を加熱し、加圧したリファイナーで加熱材料を機械処理することにより生成するパルプを意味する。例示的な方法では、セルロース含有材料は、再利用処理蒸気により蒸らされ、この蒸らされた材料を、例えば回転ディスク板間にある機械的手段を介して纖維を分離する加圧リファイナーに通される。次に、リファイナー後、例えばサイクロン内で処理蒸気をパルプから分離し、次に、このパルプをふるいにかけて清浄する。サーモメカニカルパルプは、当分野で認識されている用語であり、当業者は、サーモメカニカルパルプは、例えば化学パイプ、碎木パルプ、およびケミサーモメカニカルパルプなどの他のタイプのパルプとは異なる、比較的特異的なタイプのパルプであることを理解する。セルロース含有材料は、木材、草(例えば、サトウキビ、竹)、または布(例えば、紡織ウエイスト、綿、麻、または亜麻)などの、任意の適切な供給源を由来とすることができます。ある種の実施形態では、セルロース含有材料は、草または木材、例えば、通常木材チップの形態にある軟木材である。

【0006】

本明細書で使用する場合、用語「高エネルギー」および「低エネルギー」とは、パルプリファイニング工程間の総投入エネルギー量に応じて、TMPを区別するために使用される。この総投入エネルギー量は、パルプにおける纖維の総乾燥質量に基づく。したがって、「高エネルギーTMP」は、「低エネルギーTMP」を生成させるためのリファイニング工程において、総投入エネルギー量よりも大きな総投入エネルギー量を有するリファイ

10

20

30

40

50

ニング工程から得られる。

本明細書で使用する場合、用語「総投入エネルギー量」とは、TMPリファイニング工程のすべてのリファイニング段階、すなわちセルロース含有材料の加熱開始から機械的に処理された材料がリファイナーを出る（すなわち、熱、例えばパルプからの蒸気の除去ステップ、およびその後の加工ステップを含まない）までの段階における、投入エネルギー量を意味する。

【0007】

ある種の実施形態では、高エネルギーTMPは、総投入エネルギー量が、パルプにおける纖維の総乾燥質量に対して 2.5 MWh t^{-1} 以上であるTMPリファイニング工程から得られ、かつ／または低エネルギーTMPは、総投入エネルギー量が、パルプにおける纖維の総乾燥質量に対して 2.5 MWh t^{-1} 未満であるTMPリファイニング工程から得られる。

【0008】

ある種の実施形態では、高エネルギーTMPは、総投入エネルギー量が、約 2.6 MWh t^{-1} 以上、例えば約 2.7 MWh t^{-1} 以上、または約 2.8 MWh t^{-1} 以上、または約 2.9 MWh t^{-1} 以上、または約 3.0 MWh t^{-1} 以上、または約 3.1 MWh t^{-1} 以上、または約 3.2 MWh t^{-1} 以上、または約 3.3 MWh t^{-1} 以上、または約 3.4 MWh t^{-1} 以上、または約 3.5 MWh t^{-1} 以上である、TMPリファイニング工程から得られる。ある種の実施形態では、総投入エネルギー量は、 2.5 Wh t^{-1} ～約 3.5 MWh t^{-1} 、例えば、約 2.6 MWh t^{-1} ～約 3.3 MWh t^{-1} 、または約 2.7 MWh t^{-1} ～約 3.2 MWh t^{-1} 、または約 2.8 MWh t^{-1} ～約 3.1 MWh t^{-1} 、または約 2.8 MWh t^{-1} ～約 3.0 MWh t^{-1} の範囲である。ある種の実施形態では、総投入エネルギー量は、約 4.0 MWh t^{-1} 以下、例えば約 3.5 MWh t^{-1} 以下、または約 3.2 MWh t^{-1} 以下、または約 3.0 MWh t^{-1} 以下である。

ある種の実施形態では、高エネルギーTMPは、カナダ標準ろ水度（CSF）が、約 10 ～約 60 cm^3 、例えば、約 20 ～約 50 cm^3 、または約 30 ～約 40 cm^3 を有する。ある種の実施形態では、高エネルギーTMPは、総投入エネルギー量が約 2.7 MWh t^{-1} ～約 3.2 MWh t^{-1} であり、CSFが約 30 ～約 40 cm^3 を有する、TMPリファイニング工程から得られる。

【0009】

ある種の実施形態では、低エネルギーTMPは、総投入エネルギー量が、 2.5 MWh t^{-1} 未満、例えば、約 2.4 MWh t^{-1} 以下、または約 2.3 MWh t^{-1} 以下、または約 2.2 MWh t^{-1} 以下、または約 2.1 MWh t^{-1} 以下、または約 2.0 MWh t^{-1} 以下、または約 1.9 MWh t^{-1} 以下、または約 1.8 MWh t^{-1} 以下、または約 1.7 MWh t^{-1} 以下、または約 1.6 MWh t^{-1} 以下、または約 1.5 MWh t^{-1} である、TMPリファイニング工程から得られる。ある種の実施形態では、総投入エネルギー量は、 1.5 Wh t^{-1} ～ 2.5 MWh t^{-1} 、例えば、約 1.6 MWh t^{-1} ～約 2.4 MWh t^{-1} 、または約 1.7 MWh t^{-1} ～約 2.3 MWh t^{-1} 、または約 1.8 MWh t^{-1} ～約 2.2 MWh t^{-1} 、または約 1.8 MWh t^{-1} ～約 2.1 MWh t^{-1} 、または約 1.8 MWh t^{-1} ～約 2.0 MWh t^{-1} の範囲にある。ある種の実施形態では、総投入エネルギー量は、約 1.0 MWh t^{-1} 以上、例えば約 1.5 MWh t^{-1} 以上、または約 1.8 MWh t^{-1} 以上である。

【0010】

ある種の実施形態では、低エネルギーTMPは、CSFが、約 80 ～約 130 cm^3 、例えば、約 90 ～約 120 cm^3 、または約 100 ～約 110 cm^3 を有する。ある種の実施形態では、低エネルギーTMPは、総投入エネルギー量が約 1.8 MWh t^{-1} ～約 2.2 MWh t^{-1} であり、CSFが約 100 ～約 110 cm^3 を有する、TMPリファイニング工程から得られる。

【0011】

ある種の実施形態では、高エネルギーTMPを得るために使用されるTMPリファイニ

10

20

30

40

50

ング工程と、低エネルギーTMPを得るために使用されるTMPリファイニング工程との間の総投入エネルギー量の差は、少なくとも約0.1MWh t⁻¹、例えば、少なくとも約0.2MWh t⁻¹、または少なくとも約0.3MWh t⁻¹、または少なくとも約0.4MWh t⁻¹、または少なくとも約0.5MWh t⁻¹、または少なくとも約0.6MWh t⁻¹、または少なくとも約0.7MWh t⁻¹、または少なくとも約0.8MWh t⁻¹、または少なくとも約0.9MWh t⁻¹、または少なくとも約1.0MWh t⁻¹、または少なくとも約1.1MWh t⁻¹、または少なくとも約1.2MWh t⁻¹、または少なくとも約1.3MWh t⁻¹、または少なくとも約1.5MWh t⁻¹である。ある種の実施形態では、総投入エネルギー量の差は、約2.0MWh t⁻¹以下である。前記実施形態では、低エネルギーTMPは、総投入エネルギー量が2.5MWh t⁻¹未満、例えば約2.0MWh t⁻¹未満である、TMPリファイニング工程から得られる。有利には、高エネルギーTMPを得るために使用されるTMPリファイニング工程と、低エネルギーTMPを得るために使用されるTMPリファイニング工程との間の総投入エネルギー量の差は、少なくとも約0.8MWh t⁻¹、例えば少なくとも約1.0MWh t⁻¹であり、約1.5MWh t⁻¹以下でもよく、または約1.2MWh t⁻¹以下である。10

【0012】

ある種の実施形態では、高エネルギーTMPは、総投入エネルギー量が、約2.7MWh t⁻¹以上、例えば約2.8MWh t⁻¹以上、または約2.9MWh t⁻¹以上であるTMPリファイニング工程から得られ、低エネルギーTMPは、総投入エネルギー量が約2.1MWh t⁻¹以下、例えば約2.0MWh t⁻¹以下、または約1.9MWh t⁻¹以下である、TMPリファイニング工程から得られる。20

紙製品は、少なくとも約30質量%の高エネルギーTMPおよび低エネルギーTMPを含み、すなわち高エネルギーTMPおよび低エネルギーTMPの総質量は、紙製品の総質量に対して、少なくとも約30質量%である。ある種の実施形態では、紙製品は、少なくとも約35質量%の高エネルギーTMPおよび低エネルギーTMP、例えば、少なくとも約40質量%、または少なくとも約45質量%、少なくとも約50質量%、または少なくとも約55質量%、または少なくとも約60質量%、または少なくとも約65質量%、または少なくとも約70質量%、または少なくとも約75質量%、または少なくとも約80質量%の高エネルギーTMPおよび低エネルギーTMPを含む。ある種の実施形態では、紙製品は、約30～約90質量%の高エネルギーTMPおよび低エネルギーTMP、例えば、約40～約85質量%の高エネルギーTMPおよび低エネルギーTMP、または約40～約80質量%、または約45～約75質量%、または約50～約70質量%、または約55～約75質量%、または約50～約75質量%、または約60～約80質量%、または約65～約80質量%の高エネルギーTMPおよび低エネルギーTMPを含む。30

【0013】

高エネルギーTMPと低エネルギーTMPとの質量比は、約99：1～約1：99、例えば、約99：1～約10：90、または約99：1～約20：80、または約99：1～約30：70、または約99：1～約40：60、または約99：5～約40：60、または約90：10～約45：55、または約90：10～約50：50、または約90：10～約42：58、または約85：15～約44：56、または約80：20～約46：54、または約75：25～約48：52、または約70：30～約50：50、または約65：35～約50：50、または約60：40～約50：50、または約55：45～約50：50である。40

【0014】

ある種の実施形態では、紙製品は、TMP以外の纖維パルプ材料を最大約20質量%含む。例えば、本紙製品は、任意の適切な化学処理もしくは機械処理、またはそれらの組合せにより調製されるパルプを含んでもよい。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、または製紙工場のブローカ(broke)、または製紙工場の廃棄物流、または製紙工場からの廃棄物、またはそ50

これらの組合せとすることができます。ある種の実施形態では、本紙製品は、TMP以外の纖維パルプ材料を最大約15質量%、例えばTMP以外の纖維パルプ材料を最大約10質量%、または最大約5質量%、または最大約2質量%、または最大約1質量%含む。

【0015】

ある種の実施形態では、本紙製品は、紙製品の総質量に対して、約0.1～約5質量%のマイクロフィブリル化セルロースを含む。

マイクロフィブリル化セルロースは、適した供給源のいずれからも由来とすることができます。ある種の実施形態では、マイクロフィブリル化セルロースを含む組成物は、粉碎用媒体の存在下で、セルロースを含む纖維基材をマイクロフィブリル化するステップを含む方法により得ることができる。この方法は、水性環境で実施するのが有利である。

ある種の実施形態では、本組成物は、マイクロフィブリル化セルロースおよび無機粒子材料を含み、この組成物は、前記無機粒子材料および粉碎用媒体の存在下で、セルロースを含む纖維基材をマイクロフィブリル化するステップを含む方法により得ることができる。

【0016】

「マイクロフィブリル化する」とは、セルロースのマイクロフィブリルを、マイクロフィブリル化前のパルプの纖維と比べて、個々の種として、または小さな凝集体として解離させるか、または一部を解離させる方法を意味する。製紙に使用するのに適した、通常のセルロース纖維（すなわち、マイクロフィブリル化前のパルプ）には、個々のセルロースフィブリルの数百または数千からなる、より大きな凝集体が含まれる。セルロースをマイクロフィブリル化することにより、本明細書に記載されている特徴および特性を含めた、ある種の特徴および特性が、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。背景技術において議論した通り、TMPを生成するエネルギーコストを削減し、こうしてSC用紙の製造コストを削減することが望ましい。1つの選択肢は、TMPを生成するために使用されるエネルギーを低減すること、すなわち低エネルギーTMPパルプのリファイニング工程から得られるTMPを使用することである。しかし、従来的な高エネルギーTMPの一部を低エネルギーTMPに置きかえることは、SC用紙の1つまたは複数の物理特性に悪影響を及ぼす、例えば（不良なインク抵抗性に繋がる恐れのある）透気度が向上し、強度を低下する恐れがあることが見いだされた。有利なことに、本発明者らは、マイクロフィブリル化セルロースを高エネルギー-TMPおよび低エネルギー-TMPを含む紙製品に添加すると、紙製品の1つまたは複数の物理特性におけるなんらかの悪化を完全にまたは少なくとも一部改善することができるこれを予想外にも見いだした。すなわち、例えば、マイクロフィブリル化セルロースを本発明の紙製品に使用して、紙製品の透気度を、従来的な高エネルギー-TMPからしか形成されない紙製品に相当するレベルにまで低下させることができる。この総合的な効果は、TMP生成、すなわちSC用紙製造のエネルギーコストを低下することである。

【0017】

マイクロフィブリル化は、マイクロフィブリル化前のセルロースのマイクロフィブリル化を促進するよう作用する粉碎用媒体の存在下で行われる。さらに、無機粒子材料は、存在する場合、マイクロフィブリル化剤として作用することができる。すなわち、セルロース出発原料は、無機粒子材料の存在下で、共加工、例えば共粉碎されると、比較的低い投入エネルギー量で、マイクロフィブリル化することができる。

【0018】

セルロースを含む纖維基材は、木材、草（例えば、サトウキビ、竹）、または布（例えば、紡織ウエイスト、綿、麻、または亜麻）などの、任意の適切な供給源を由来とすることができます。セルロースを含む纖維基材は、パルプの形態（すなわち、水中のセルロース纖維の懸濁液）とすることでき、このパルプは、任意の適切な化学的もしくは機械的処理、またはそれらの組合せにより調製することができる。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、または製紙工場のブローカー（broke）、または製紙工場の廃棄物流、または製紙工場からの廃棄

10

20

30

40

50

物、またはそれらの組合せとすることができます。セルロースパルプは、当分野においてカナダ標準ろ水度 (Canadian standard freeness: C S F) として cm^3 で報告される、所定のろ水度のいずれかにまで (例えば、バレービーター (V a l l e y b e a t e r) 内にて) 叩解する、および / または他にはリファイニング (例えば、コニカル又はプレートリファイナーにおける加工) され得る。C S F は、パルプの懸濁液が排出され得る速度によって評価されるパルプのろ水度または排水速度に関する値を意味する。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 10 cm^3 以上 10 のカナダ標準ろ水度を有し得る。セルロースパルプは、約 700 cm^3 以下、例えば約 650 cm^3 以下、または約 600 cm^3 以下、または約 550 cm^3 以下、または約 500 cm^3 以下、または約 450 cm^3 以下、または約 400 cm^3 以下、または約 350 cm^3 以下、または約 300 cm^3 以下、または約 250 cm^3 以下、または約 200 cm^3 以下、または約 150 cm^3 以下、または約 100 cm^3 以下、または約 50 cm^3 以下の C S F を有することができる。次に、セルロースパルプを当分野で周知の方法によって脱水することができる。例えば、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% の固形分を含むウェットシートを得るために、パルプをふるいによりろ過することができる。パルプを、リファイニングしていない状態で、すなわち叩解または脱水または他にはリファイニングをすることなく利用してもよい。

【0019】

セルロースを含む纖維基材は、乾燥状態で粉碎槽に加えることができる。例えば、乾燥撮紙を直接、粉碎槽に加えてもよい。次に、粉碎槽内の水性環境によって、パルプ形成が促進されることになろう。 20

マイクロフィブリル化ステップは、以下に限定されないが、リファイナーを含めた、いずれの適切な装置でも実施することができる。一実施形態では、マイクロフィブリル化ステップは、粉碎槽において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ステップは、ホモジナイザーにおいて行われる。

【0020】

・ 湿式粉碎

粉碎は、粒子状粉碎媒体の存在下での、磨碎工程である。粉碎用媒体とは、セルロースを含む纖維基材と共に粉碎されてもよい、無機粒子材料以外の媒体を意味する。粉碎用媒体は、粉碎の完了後に除去されることは理解されよう。 30

ある種の実施形態では、マイクロフィブリル化工程、例えば粉碎は、粉碎可能な無機粒子材料の非存在下で実施される。

粒子状粉碎媒体は、天然または合成材料であってもよい。粉碎用媒体は、例えば、いずれの硬質鉱物製、セラミック製または金属製材料のボール、ビーズまたはペレットを含むことができる。このような材料は、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、ムライト、またはカオリン質クレイを約 1300 ~ 約 1800 の範囲の温度で焼成することによって生成するムライト高含有材料を含むことができる。

【0021】

ある種の実施形態では、粒子状粉碎用媒体は、約 0.1 mm ~ 約 6.0 mm 、より好ましくは、約 0.2 mm ~ 約 4.0 mm の範囲の平均径を有する粒子を含む。粉碎用媒体 (単数または複数) は、充填物の最大約 70 体積% の量で存在することができる。粉碎用媒体は、充填物の少なくとも約 10 体積%、例えば、充填物の少なくとも約 20 体積%、または充填物の少なくとも約 30 体積%、または充填物の少なくとも約 40 体積%、または充填物の少なくとも約 50 体積%、または充填物の少なくとも約 60 体積% の量で存在することができる。ある種の実施形態では、粉碎用媒体は、充填物の約 30 ~ 約 70 体積%、例えば充填物の約 40 ~ 約 60 体積%、例えば充填物の約 45 ~ 約 55 体積% の量で存在する。 40

【0022】

「充填物」とは、粉碎槽に供給されるフィードである組成物を意味する。充填物には、

水、粉碎用媒体、セルロースを含む纖維基材、および無機粒子材料が含まれ、本明細書に記載されている他の任意の添加物も含まれてもよい。

ある種の実施形態では、粉碎用媒体は、約0.5mm～約6mm、例えば約1mm～約6mmの範囲、または約1mm、または約2mm、または約3mm、または約4mm、または約5mmの平均径を有する粒子を含む、媒体である。

粉碎用媒体は、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(1e a s t)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の比重を有することができる。

ある種の実施形態では、粉碎用媒体は、約1mm～約6mmの範囲の平均径を有する粒子を含み、少なくとも約2.5の比重を有する。 10

ある種の実施形態では、粉碎用媒体は、約3mmの平均径を有する粒子を含む。

一実施形態では、無機粒子材料の平均粒径(d_{50})は、共粉碎工程の間に低下させる。例えば、無機粒子材料の d_{50} は、少なくとも約10%(M a l v e r n M a s t e r s i z e r Sという機械を使用して、レーザー光散乱の分野において使用されている周知の従来法により測定する)低下させることができ、例えば、無機粒子材料の d_{50} は、少なくとも約20%低下させ、または少なくとも約30%低下させ、または少なくとも約50%低下させ、または少なくとも約50%低下させ、または少なくとも約60%低下させ、または少なくとも約70%低下させ、または少なくとも約80%低下させ、または少なくとも約90%低下させることができる。例えば、共粉碎する前に2.5μmの d_{50} を有し、かつ共粉碎後に1.5μmの d_{50} を有する無機粒子材料は、40%の粒径低下を受けたことになる。ある種の実施形態では、共粉碎工程中に、無機粒子材料の平均粒径は著しくは低下しない。「著しくは低下しない」とは、共粉碎工程中に、無機粒子材料の d_{50} が約10%未満しか低下せず、例えば、無機粒子材料の d_{50} が約5%未満しか低下しないことを意味する。 20

【0023】

セルロースを含む纖維基材は、マイクロフィブリル化されて、レーザー光散乱により測定すると、約5μm～約500μm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を得ることができる。セルロースを含む纖維基材は、マイクロフィブリル化されて、約400μm以下、例えば約300μm以下、または約200μm以下、または約150μm以下、または約125μm以下、または約100μm以下、または約90μm以下、または約80μm以下、または約70μm以下、または約60μm以下、または約50μm以下、または約40μm以下、または約30μm以下、または約20μm以下、または約10μm以下の d_{50} を有するマイクロフィブリル化セルロースを得ることができる。 30

【0024】

セルロースを含む纖維基材は、無機粒子材料の存在下でマイクロフィブリル化されて、M a l v e r n により測定すると、約10以上の纖維勾配を有するマイクロフィブリル化セルロースを得ることができる。纖維勾配(すなわち、纖維の粒径分布の勾配)は、以下の式

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

により決定される。 40

マイクロフィブリル化セルロースは、約100以下の纖維勾配を有することができる。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以下の纖維勾配を有することができる。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の纖維勾配を有することができる。

【0025】

無機物およびマイクロフィブリル化セルロースの粒子サイズ分布を決定する手順は、その全内容が参照により本明細書に組み込まれているW O - A - 2 0 1 0 / 1 3 1 0 1 6に記載されている。具体的には、適切な手順は、W O - A - 2 0 1 0 / 1 3 1 0 1 6の40

頁 32 行目から 41 頁 34 行目までに記載されている。

粉碎は、縦型ミルまたは横型ミルで行うことができる。

ある種の実施形態では、粉碎は、回転ミル（例えば、ロッド、ボール、および自生）、攪拌ミル（例えば、SAM または Isamil）、タワーミル、攪拌媒体デトライター（stirred media detritor : SMD）、またはそれらの間で粉碎されることになるフィードが供給される回転式平行粉碎プレートを備えた粉碎槽などの粉碎槽において行われる。

【0026】

一実施形態では、粉碎槽は、縦型ミル、例えば、攪拌ミルまたは攪拌媒体デトライターまたはタワーミルである。

10

縦型ミルは、1つまたは複数の粉碎区域の上部にふるいを備えていてもよい。一実施形態では、ふるいは、静止区域および/または分級器に隣接して配設される。ふるいは、粉碎用媒体を生成物であ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を含む水性懸濁液から分離するよう、および粉碎用媒体の沈降を強化するようなサイズにすることができる。

別の実施形態では、粉碎は、ふるい付き粉碎器、例えば、攪拌媒体デトライターで行われる。ふるい付き粉碎器は、粉碎用媒体を生成物であ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を含む水性懸濁体から分離するためのサイズにされている、1つまたは複数のふるいを備えていてもよい。

ある種の実施形態では、セルロースおよび無機粒子材料を含む纖維基材は、水性環境中に、少なくとも約4質量%の初期固体含量で存在しており、その少なくとも約2質量%がセルロースを含む纖維基材である。初期固体含量は、少なくとも約10質量%、または少なくとも約20質量%、または少なくとも約30質量%、または少なくとも約40質量%とすることができる。初期固体含量の少なくとも約5質量%は、セルロースを含む纖維基材とすることができる、例えば初期固体含量の少なくとも約10質量%、または少なくとも約15質量%、または少なくとも約20質量%を、セルロースを含む纖維基材とすることができる。一般に、セルロースを含む纖維基材および無機粒子材料の相対量は、本発明の第1の態様による、マイクロフィブリル化セルロースおよび無機粒子を含む組成物を得るために、選択される。

20

【0027】

粉碎工程は、粉碎槽において粗無機粒子を粉碎して、所定の粒径分布を得る予備粉碎ステップを含むことができ、このステップの後で、セルロースを含む纖維材料を、予備粉碎された無機粒子材料と混合し、所望のレベルのマイクロフィブリル化が得られるまで、同一または異なる粉碎槽において粉碎が継続される。

30

粉碎される材料の懸濁液は比較的高い粘度となり得るので、粉碎前または粉碎中に、懸濁液に適切な分散化剤を加えてよい。この分散化剤は、例えば水溶性縮合ホスフェート、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）の水溶性塩とすることができます。使用される分散化剤の量は一般に、乾燥無機粒子状固体材料の質量に対して、0.1~2.0質量%の範囲内にあろう。懸濁液は、4~100の範囲の温度で適切に粉碎され得る。

40

【0028】

マイクロフィブリル化ステップ中に含まれ得る他の添加物には、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、酸化剤である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が含まれる。

【0029】

ある種の実施形態では、共粉碎工程の生成物は、一部または実質的にすべての水が除去されるよう処理されて、部分的に乾燥しているかまたは本質的に完全に乾燥した生成物が形成する。例えば、共粉碎工程の生成物中の水の、少なくとも約10体積%、例えば、少

50

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100体積%を除去することができる。例えば加圧によるもしくは非加圧による重力または真空補助排水によるもの、蒸発によるもの、またはろ過によるもの、またはこれらの技法の組合せによるものを含めた、任意の適切な技法を使用して、水を生成物から除去することができる。この部分的に乾燥したまたは本質的に完全に乾燥した生成物は、マイクロフィブリル化セルロース、および無機粒子材料を含み、乾燥前に添加されてもよい任意の他の添加物を含んでもよいであろう。この部分的に乾燥したまたは本質的に完全に乾燥した生成物は、再水和されてもよく、本明細書に記載されている通り、製紙用組成物および紙製品に配合され得る。

【0030】

共粉碎されることになる混合物中の無機粒子材料およびセルロースパルプの量は、存在する場合、無機粒子材料の乾燥質量とパルプ中の乾燥纖維の量に基づいて、約99.5:0.5~約0.5:99.5の比、例えば無機粒子材料の乾燥質量とパルプ中の乾燥纖維の量に基づいて約99.5:0.5~約50:50の比と様々であり得る。例えば、無機粒子材料と乾燥纖維との量の比は、約99.5:0.5~約70:30とすることができる。ある種の実施形態では、無機粒子材料と乾燥纖維との質量比は、約95:5である。別の実施形態では、無機粒子材料と乾燥纖維との質量比は、約90:10である。別の実施形態では、無機粒子材料と乾燥纖維との質量比は、約85:15である。別の実施形態では、無機粒子材料と乾燥纖維との質量比は、約80:20である。さらに別の実施形態では、無機粒子材料と乾燥纖維との質量比は、約50:50である。

例示的なマクロフィブリル化工程において、セルロースを含む纖維基材中の乾燥纖維1トンあたりの総投入エネルギー量は、約10,000kWh t⁻¹未満、例えば約9000kWh t⁻¹未満、または約8000kWh t⁻¹未満、または約7000kWh t⁻¹未満、または約6000kWh t⁻¹未満、または約5000kWh t⁻¹未満、例えば約4000kWh t⁻¹未満、約3000kWh t⁻¹未満、約2000kWh t⁻¹未満、約1500kWh t⁻¹未満、約1200kWh t⁻¹未満、約1000kWh t⁻¹未満、または約800kWh t⁻¹未満となる。総投入エネルギー量は、マイクロフィブリル化される纖維基材中の乾燥纖維の量に応じて変動し、粉碎速度および粉碎時間に応じて変動してもよい。

【0031】

ある種の実施形態では、本紙製品は、約0.1~約5質量%から約4.5質量%のマイクロフィブリル化セルロース、例えば、約0.1~約4.0質量%のマイクロフィブリル化セルロース、または約0.1~約3.5質量%のマイクロフィブリル化セルロース、または約0.1~約3.0質量%のマイクロフィブリル化セルロース、または約0.25~約3.0質量%のマイクロフィブリル化セルロース、または約0.25~約2.8質量%のマイクロフィブリル化セルロース、または約0.4%~約2.7質量%のマイクロフィブリル化セルロース、または約0.5~約3.0質量%のマイクロフィブリル化セルロース、または約0.75~約3.0質量%のマイクロフィブリル化セルロース、または約1.0~約3.0質量%のマイクロフィブリル化セルロース、または約1.25~約3.0質量%のマイクロフィブリル化セルロース、または約1.5~約3.0質量%のマイクロフィブリル化セルロース、または約2.0~約3.0質量%のマイクロフィブリル化セルロース、または約2.2~約2.7質量%のマイクロフィブリル化セルロースを含む。

【0032】

ある種の実施形態では、本紙製品は、少なくとも約50質量%の高エネルギーT M Pおよび低エネルギーT M P、約1.0~約3.0質量%のマイクロフィブリル化セルロースを含み、最大約50質量%の無機粒子材料を含んでもよい。

ある種の実施形態では、本紙製品は、その総質量に対して、最大約50質量%の無機粒子材料を含む。上で議論した通り、無機粒子材料は、存在する場合、マイクロフィブリ

10

20

30

40

50

化セルロースを得る工程に由来することができる。別の実施形態では、無機粒子材料は、マイクロフィブリル化セルロースを得る工程に由来せず、個別に加えられる。別の実施形態では、無機粒子材料の一部は、マイクロフィブリル化セルロースを得る工程に由来し、無機粒子材料の一部が個別に加えられる。

【0033】

無機粒子材料は、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸アルカリ土類金属塩または硫酸アルカリ土類金属塩、ドロマイト、石膏、カオリン、ハロイサイトまたはボールクレイなどの含水カンドイトクレイ、メタカオリンまたは完全焼成カオリンなどの無水（焼成）カンドイトクレイ、タルク、雲母、パーライトまたは珪藻土、または水酸化マグネシウム、または三水和アルミニウム、またはそれらの組合せとすることができます。10

ある種の実施形態では、無機粒子材料は炭酸カルシウムを含むか、または炭酸カルシウムである。これ以降、本発明は、炭酸カルシウムに関して、および炭酸カルシウムが加工される、および／または処理される態様と関連して議論され得る。本発明は、こうした実施形態に限定するものとして解釈すべきではない。

【0034】

本発明において使用される粒子状炭酸カルシウムは、粉碎により天然源から得ることができる。粉碎炭酸カルシウム（GCC）は、通常、チョーク、大理石、または石灰石などの鉱物源を圧碎し、次に粉碎することによって得られ、望ましい微粉度を有する生成物を得るために、粒径の分類ステップが後に続くことができる。漂白、浮遊選鉱、および磁力選鉱などの他の技法を利用して、望ましい微粉度および／または色調を有する生成物を得ることもできる。粒子状固形材料は自生的に、すなわち固形材料の粒子それ自体の間の摩擦によって、あるいは粉碎され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碎用媒体の存在下で粉碎され得る。これらの工程は、分散剤および殺生物剤の存在下または非存在下で行ってもよく、分散剤および殺生物剤は本工程のいずれの段階で添加されてもよい。

【0035】

沈降炭酸カルシウム（PCC）を、本発明における粒子状炭酸カルシウム源として使用することができ、沈降炭酸カルシウムは、当分野において公知方法のいずれによっても製造することができる。TAPPI Monograph Series No.30「Paper Coating Pigments」の34から35頁には、製紙産業で使用するための製品の調製において使用するのに適した沈降炭酸カルシウムを調製するための3つの主な商業的方法が記載されているが、これらの方法は、本発明を実施する際にも使用することができる。3つの方法のすべてにおいて、石灰石などの炭酸カルシウムのフィード原料はまず焼成されて生石灰となり、次にこの生石灰は水中で消和されて水酸化カルシウムまたは石灰乳となる。第1の方法では、この石灰乳を、二酸化炭素ガスにより直接、炭酸塩化する。この方法は、副生成物が形成しないという利点を有しており、炭酸カルシウム生成物の特性および純度の制御が比較的容易である。第2の方法では、石灰乳をソーダ灰と接触させて、複分解により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が生成する。この方法を商業的に使用する場合、この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することができる。第3の主要な商業的方法では、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、この塩化カルシウム溶液をソーダ灰と接触させて、複分解によって沈降炭酸カルシウムおよび塩化ナトリウムの溶液が生成する。結晶は、使用される特定の反応方法に応じて、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、菱面体晶および偏三角面体であり、これらはすべて、それらの混合物を含めて本発明における使用に適している。3040

【0036】

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含み、これは、次に適切な分散化剤の存在下で粉碎してもよい。炭酸カルシウムの湿式粉碎に関するさらなる情報に関しては、例えばEPA-614948（その内容の全体が、参照により組み

10

20

30

40

50

込まれている)を参照することができる。

ある状況では、他の鉱物の少量添加が含まれ、例えばカオリン、焼成カオリン、ウォラストナイト、ボーキサイト、タルクまたは雲母の1種または複数のものが存在し得る。

【0037】

無機粒子材料を天然源から得る場合、若干の無機不純物が粉碎された材料に混入することになることがある。例えば、天然の炭酸カルシウムは、他の無機物を伴って存在し得る。したがって、一部の実施形態では、無機粒子材料はある量の不純物を含む。しかし、一般に、本発明において使用される無機粒子材料は、他の無機不純物を約5質量%未満、好ましくは約1質量%未満、含有するであろう。

無機粒子材料は、粒子の少なくとも約10質量%、例えば少なくとも約20質量%、例えば少なくとも約30質量%、例えば少なくとも約40質量%、例えば少なくとも約50質量%、例えば少なくとも約60質量%、例えば少なくとも約70質量%、例えば少なくとも約80質量%、例えば少なくとも約90質量%、例えば少なくとも約95質量%、または例えば約100%が2μm未満のe.s.d.を有するような粒径分布を有することができる。

ある種の実施形態では、粒子の少なくとも約50質量%が2μm未満のe.s.d.を有し、例えば粒子の少なくとも約55質量%が2μm未満のe.s.d.を有し、または粒子の少なくとも約60質量%が2μm未満のe.s.d.を有する。

【0038】

特に明記しない限り、無機粒子材料に関して本明細書で言及される粒径特性は、Micromeritics Instruments Corporation、Norcross、Georgia、米国(ウェブサイト: www.micromeritics.com)により供給される、本明細書において「Micromeritics Sedigraph 5100ユニット」と称されるSedigraph 5100という機械を使用して、水性媒体中に完全に分散した状態の粒子状材料の沈降による周知の方法で測定される。このような機械によって測定が行われ、当分野において「等価球径(e.s.d.)」と称される、所与のe.s.d.値よりも小さいサイズを有する粒子の累積質量%がプロットされる。平均粒径 d_{50} は、この方法で求められる、粒子のe.s.d.の値であり、この値において、 d_{50} 値よりも小さい等価球径を有する粒子が50質量%存在する。

【0039】

あるいは、明記されている場合、無機粒子材料に関して本明細書で言及される粒径特性は、Malvern Instruments Ltdにより提供されるMalvern Mastersizer Sという機械を使用して、レーザー光散乱の分野において使用される周知の従来法(または、本質的に同じ結果が得られる他の方法によって)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ションの粒子のサイズを、ミーの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することができる。このような機械によって測定が行われ、当分野において「等価球径(e.s.d.)」と称される、所与のe.s.d.値よりも小さいサイズを有する粒子の累積体積%をプロットする。平均粒径 d_{50} は、この方法で求められる粒子のe.s.d.の値であり、この値において、 d_{50} 値よりも小さい等価球径を有する粒子が50質量%存在する。

【0040】

したがって、別の実施形態では、無機粒子材料は、レーザー光散乱の分野において使用されている周知の従来法によって測定すると、粒子の少なくとも約10体積%、例えば少なくとも約20体積%、例えば少なくとも約30体積%、例えば少なくとも約40体積%、例えば少なくとも約50体積%、例えば少なくとも約60体積%、例えば少なくとも約70体積%、例えば少なくとも約80体積%、例えば少なくとも約90体積%、例えば少なくとも約95体積%、または例えば約100体積%が2μm未満のe.s.d.を有するような粒径分布を有することができる。

ある種の実施形態では、粒子の少なくとも約50体積%が2μm未満のe.s.d.を有し、例えば粒子の少なくとも約55体積%が2μm未満のe.s.d.を有し、または粒子

10

20

30

40

50

の少なくとも約60体積%が2μm未満のe.s.dを有する。ある種の実施形態では、粒子の約30体積%～約70体積%が2μm未満のe.s.dを有し、例えば粒子の約35体積%～約65体積%、または約40体積%～約60体積%、または約45～約60体積%、または約50体積%～約60体積%が2μm未満のe.s.dを有する。

レーザー光散乱の分野において使用されている周知の従来法を使用する、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径分布を特徴づけるために使用することができる手順の詳細は上で議論されている。

ある種の実施形態では、無機粒子材料はカオリンクレイである。これ以降、本明細書のこの項目は、カオリンに関して、およびカオリンが加工される、および／または処理される態様と関連して、議論され得る。本発明は、こうした実施形態に限定するものとして解釈すべきではない。すなわち、一部の実施形態では、カオリンは、未加工形態で使用される。

【0041】

本発明で使用されるカオリンクレイは、天然源、すなわち原料天然カオリンクレイ鉱物に由来する加工済み材料とすることができます。この加工済みカオリンクレイは、通常、少なくとも約50質量%のカオリナイトを含有し得る。例えば、最も商業的に加工されているカオリンクレイは、約75質量%より多いカオリナイトを含有し、約90質量%より多く、一部の場合、約95質量%より多いカオリナイトを含有していることがある。

【0042】

本発明で使用されるカオリンクレイは、当業者に周知である1つまたは複数の他の方法により、例えば公知のリファイニングまたは選鉱ステップによって原料天然カオリンクレイ鉱物から調製することができる。

例えば、クレイ鉱物は、亜ジチオン酸ナトリウムなどの還元漂白剤により漂白してもよい。亜ジチオン酸ナトリウムを使用する場合、亜ジチオン酸ナトリウムによる漂白ステップ後に、漂白したクレイ鉱物を脱水してもよく、給水してもよく、再度脱水してもよい。

無機クレイを、例えば当分野で周知のフロキュレーション、浮遊選鉱または磁力選鉱技法により、不純物を除去するよう処理してもよい。あるいは、本発明の第1の態様で使用される無機クレイは、固体の形態、または水性懸濁液として、未処理であってもよい。

【0043】

本発明で使用するための粒子状カオリンクレイを調製するための方法は、1つまたは複数の細分ステップ、例えば、粉碎またはミル粉碎も含んでもよい。粗カオリンのわずかな細分化を使用すると、適切なその剥離がもたらされる。この細分化は、プラスチック（例えば、ナイロン）のビーズもしくは顆粒、砂またはセラミック製粉碎補助物もしくはミル粉碎補助物を使用することにより行うことができる。周知の手順を使用し、粗カオリンをリファイニングして、不純物を除去し、物理特性を改善することができる。カオリンクレイを、公知の粒径の分類手順、例えば、ふるいがけおよび遠心分離（またはその両方）により処理すると、望ましい d_{50} 値または粒径分布を有する粒子を得ることができる。

【0044】

ある種の実施形態では、粒子状カオリンは、M a l v e r n により測定すると、約10以上の平滑度を有する。粒子勾配（すなわち、カオリン粒子の粒子サイズ分布の勾配）は、以下の式

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

により決定される。

粒子状カオリンは、約50以下の勾配を有することができる。粒子状カオリンは、約15～約45、例えば、約20～約40、または約25～約35、または約20～約35、または約25～約40、または約20～約30、または約30～約40の勾配を有することができる。

【0045】

追加的または代替的に、粒子状カオリンは、約10～約70の形状係数を有することができる。本明細書で使用する「形状係数」とは、参照により本明細書に組み込まれている

10

20

30

40

50

、米国特許第5,576,617号において記載されている、導電方法、装置、および式を使用して測定される、様々なサイズおよび形状の粒子集団に関する、粒子径と粒子厚みとの比の尺度である。形状係数を決定するための技法は、上記の特許第'617号にさらに記載されている通り、試験下で得られた配向粒子の水性懸濁液の組成物の導電性は、組成物が槽を通過する際に測定される。導電性の測定値は、槽の一方向に沿って、および槽の別の横断方向から最初の方向に沿って採取される。これらの2つの導電測定値の間の差を使用して、試験下での粒子材料の形状係数が決定される。

粒子状カオリンは、約15～約65、例えば、約20～約60、または約20～約55、または約30～約60、または約40～約60、または約50～約60、または約30～約55、または約35～約55または約40～約55の形状係数を有することができる

10

。

【0046】

さらに、上記の勾配および/または形状を有する粒子状カオリンは、粒子の約30体積%～約70体積%が2μm未満のe.s.dを有し、例えば粒子の約35体積%～約65体積%、または約40体積%～約60体積%、または約45～約60体積%、または約50体積%～約60体積%が、2μm未満のe.s.dを有するような粒子サイズ分布を有することができる。

特定の理論に拘泥するものではないが、こうした比較的粗いカオリンは、紙の表面に移動して、カレンダリング中に同一面に沿って配列する傾向があるので、スーパーカレンダー加工した紙に特に好適であることが見いだされたと考えられている。

20

【0047】

無機粒子材料がマイクロフィブリル化セルロースを得るための工程に由来する実施形態では、マイクロフィブリル化セルロースおよび無機粒子を含む本組成物は、約5,000～12,000MPa.s、例えば、約7,500～約11,000MPa.s、または約8,000～約10,000MPa.s、または約8,500～約9,500MPa.sのブルックフィールド粘度(10rpmにおいて)を有することができる。ブルックフィールド粘度は、以下の手順に従い決定される。組成物の試料、例えば粉碎器生成物を、纖維含量1.5質量%を与えるのに十分な水により希釈する。次に、この希釈試料を十分に混合し、ブルックフィールドR.V粘度計(スピンドル番号4)を使用し、10rpmでその粘度を測定する。読み取りは、試料を安定化するために15秒後に行う。

30

ある種の実施形態では、本紙製品は、約1～約50質量%の無機粒子材料、例えば、約5～約45質量%の無機粒子材料、または約10～約45質量%の無機粒子材料、または約15～約45質量%の無機粒子材料、または約20～約45質量%の無機粒子材料、または約25～約45質量%の無機粒子材料、または約30～約45質量%の無機粒子材料、または約35～約45質量%の無機粒子材料または約20～約40質量%の無機粒子材料、または約30～約50質量%の無機粒子材料、または約30～約40質量%の無機粒子材料、または約40～約50質量%の無機粒子材料を含む。

【0048】

紙製品は、以下に限定されないが、分散剤、殺生物剤、懸濁助剤、塩、および別の添加物、例えばデンプンまたはカルボキシメチルセルロースまたはポリマーを含めた別の添加物を含んでもよく、これらの添加物は、無機粒子と纖維との相互作用を促進することができる。

40

本発明の紙製品を調製するために使用することができる、製紙用組成物も提供される。

通常の製紙法では、セルロース含有パルプは、当分野で周知の任意の適切な化学的もしくは機械的処理、またはこれらの組合せによって調製される。パルプは、木材、草(例えば、サトウキビ、竹)、または布(例えば、紡織ウエイスト、綿、麻、または亜麻)などの、任意の適した供給源を由来とすることができます。パルプを、当業者に周知の方法に従って漂白してもよく、本発明における使用に適したそれらの方法は容易に明らかになろう。漂白セルロースパルプは、(当分野において、カナダ標準ろ水度(CSF)としてcm³で報告される)の所定のろ水度にまで叩解、リファイニングまたはそれらの両方を行う

50

ことができる。次に、適切な紙料を、漂白および叩解したパルプから調製する。

【0049】

本発明の製紙用組成物は、適量の高エネルギーT M P、低エネルギーT M P、マイクロフィブリル化セルロースを含み、無機粒子材料および当分野で公知の他の従来的な添加物を含んでもよく、それから本発明による紙製品が得られる。

本製紙用組成物は、非イオン性、陽イオン性、または陰イオン性の歩留まり向上剤、またはマイクロ粒子歩留まり向上システムを、紙製品の質量に対して約0.01~2質量%の範囲の量で含むこともできる。一般に、無機粒子材料の量がより多いほど、歩留まり向上剤の量も多くなる。製紙用組成物は、例えば、長鎖アルキルケテン二量体、ワックスエマルジョン、またはコハク酸誘導体とすることができるサイジング剤も含有することができる。本製紙用組成物は、色素および/または任意選択の蛍光増白剤も含有することができる。本製紙用組成物は、例えばデンプンまたはエピクロロヒドリンコポリマーなどの乾燥および湿潤紙力強化助剤も含むことができる。

【0050】

本発明による紙製品は、i) 適切な量で、高エネルギーT M P、低エネルギーT M P、マイクロフィブリル化セルロース、任意の無機粒子材料および他の任意の添加物（例えば、上記のものなどの歩留まり向上剤および添加物など）を混合して、製紙用組成物を形成するステップ、(ii) 前記製紙用組成物から紙製品を形成するステップを含み、(iii) 紙製品をカレンダリングし、スーパーカレンダリングしてもよいステップを含んでもよい方法により作製することができる。

【0051】

ある種の実施形態では、本紙製品は、カレンダリングし、スーパーカレンダリングしてもよい前に、塗工用組成物により塗工されてもよい。

塗工用組成物は、質量、表面光沢、平滑度、またはインク吸収度の低下を含めた、ある種の質を紙に付与する組成物とすることができます。例えば、カオリンまたは炭酸カルシウム含有組成物を使用して、紙製品の紙を塗工するために使用することができます。塗工用組成物は、結合剤、例えばスチレン-ブタジエンラテックス、およびデンプンなどの天然の有機結合剤を含むことができる。塗工製剤は、塗工用組成物にとって他の公知の添加物も含有することができる。例示的な添加物は、WO-A-2010/131016の21頁15行目から24頁2行目までに記載されている。

【0052】

紙および別のシート材料に塗工する方法、ならびに本方法を行うための装置は、広く公表されており、周知である。こうした公知の方法および装置は、塗工紙を調製するために使用するのが好都合である。例えば、そのような方法の総説がPulp and Paper International (1994年5月) (18ページ以降) に記載されている。シートは、シート形成機上、すなわち「オンマシン(on-machine)」で、またはコーティングもしくは塗工機上での「オフマシン(off-machine)」で塗工することができる。この塗工方法では、後に蒸発させる水の量が少なくなるので、高固形分組成物の使用が望ましい。しかし、当分野において周知の通り、固形分レベルは、高粘度および平滑化問題が生じる程高くあるべきではない。この塗工方法は、(i) 塗工用組成物を塗工される材料に塗布するためのアプリケーション、および(ii) 正確なレベルの塗工用組成物を塗布するのを確実とするための計量機器を備えた装置を使用して行うことができる。過剰量の塗工用組成物がアプリケーターに適用される場合、計量機器はアプリケーターの下流にある。あるいは、正確な量の塗工用組成物は、例えばフィルムプレスとして、計量機器によってアプリケーターに適用することができる。塗工施用および計量の点で、ペーパーウェブ支持体は、バッキングロールから例えば1つまたは2つのアプリケーターを経由して何もないところに及ぶ（すなわち、張力のみ）。最終的に過剰分が除去される前の塗工が紙と接触している時間が滞留時間(dwell time)であり、この時間は短くても長くてもよく、または変動してもよい。

【0053】

10

20

30

40

50

塗工は、通常、コーティングステーションでコーティングヘッドにより加えられる。望ましい質に応じて、紙のグレードは、非塗工、単層塗工、2層塗工および3層塗工でさえある。2層以上の塗工を実現する場合、最初の塗工（プレコート）は安価な製剤を有してもよく、塗工用組成物中のより粗い顔料を有してもよい。紙の両面に塗工を施用するコーティングヘッドは、両面に施用される塗工層の数に応じて、2つまたは4つのコーティングヘッドを有することになる。ほとんどのコーティングヘッドは、1度で片面しか塗工しないが、一部のロールコーティング（例えば、フィルムプレス、ゲートロール、およびサイズプレス）は1回の通過で両面を塗工する。

【0054】

使用することができる公知のコーティングの例には、非限定的に、エアナイフコーティング、ブレードコーティング、ロッドコーティング、バーコーティング、マルチヘッドコーティング、ロールコーティング、ロールまたはブレードコーティング、キャストコーティング、ラボラトリーコーティング、グラビアコーティング、キスコーティング、液体塗布システム、リバースロールコーティング、カーテンコーティング、スプレーコーティングおよび押出コーティングが含まれる。

塗工用組成物を含む固形分に水を添加することによって、好ましくは、組成物を望ましい目標とする塗工量にまでシート上に塗工する場合に、組成物が1~1.5 barの間の圧力（すなわち、ブレード圧力）により塗工されるのを可能にするのに適切なレオロジーを組成物が有するような固形分濃度にする。

カレンダリングは、紙の平滑度および光沢が改善され、塗工紙シートにカレンダーニップ間またはローラー間を1回または複数回、通過させることによってバルクを低下させる、周知の方法である。通常、エラストマーでコーティングしたロールを使用して、高固形分組成物のプレスを行う。昇温を適用してもよい。ニップに1回または複数（例えば、最高約12回、または時としてそれより多く）通過させることができる。

スーパーカレンダリングは、カレンダリング度の追加からなる、紙の仕上げ作業である。カレンダリングのように、スーパーカレンダリングは、周知の方法である。スーパーカレンダーにより、紙製品に高光沢仕上げをもたらし、スーパーカレンダリングの程度が、光沢の程度を決定する。通常のスーパーカレンダー機械は、ハード研磨綱と、ソフトコットン（または、他の弾力性のある材料）ロール、例えばエラストマーコーティングロールとを縦に交互に積み重ねたものを備える。このハードロールは、ソフトロールに対して大きな力で押圧し、材料を圧縮する。ペーパーウェブはこのニップを通過するので、ソフトロールがその元の寸法に戻ろうとして生じる力が、紙を「研磨する」ことになり、スーパーカレンダリングした紙に典型的な、さらなる艶およびエナメル様仕上げが生じる。

製紙用組成物から最終紙製品の形成におけるステップは、従来的なものであり、当分野で公知であり、一般に、作製される紙のタイプに応じて、目標とする基本質量を有する紙シートの形成を含む。

【0055】

上で議論した通り、本発明の紙製品は、従来的な高エネルギーTMPをある量の低エネルギーTMPに置きかえたにもかかわらず、許容される物理および機械的特性を示すことが、予想外にも見いだされた。物理および機械的特性（高エネルギーTMPの一部を低エネルギーTMPに置きかえることに起因する）において予期される低下（decline）が、本明細書に記載されているある量のマイクロフィブリル化セルロースを添加することにより改善されるかまたは相殺することができる。こうして、比較的小さなエネルギーを使用し、かつ比較的低いコストで紙製品を調製することができる。

【0056】

すなわち、ある種の実施形態では、本紙製品は、SCAN P21、SCAN P60、BS4420およびTappi UM535に従いBendsten Model 5透気度試験器を使用して測定される透気度、例えばベンドステン（Bendsten）透気度を有し、この紙製品は、本明細書に記載されているマイクロフィブリル化セルロースを含まない同等の紙製品の透気度よりも低い。

ある種の実施形態では、本紙製品は、本明細書に記載されているマイクロフィブリル化

10

20

30

40

50

セルロースを含まない、同等の紙製品の強度よりも高い強度を有する。この強度は、S C A N P 2 4 に準拠する M e s s e m e r B u c h n e l 破裂試験器を使用して測定される破裂強度と S C A N P 1 6 に準拠する T e s t o m e t r i c s 引張りを使用して測定される、M D 引張強度の一方または両方とすることができます。

【 0 0 5 7 】

ある種の実施形態では、本紙製品は、約 $300 \text{ cm}^3 \text{分}^{-1}$ 未満、例えば約 $250 \text{ cm}^3 \text{分}^{-1}$ 未満、または約 $200 \text{ cm}^3 \text{分}^{-1}$ 未満のベンドステン透気度を有する。カレンダリング後、本紙製品は、約 $100 \text{ cm}^3 \text{分}^{-1}$ 、例えば約 $75 \text{ cm}^3 \text{分}^{-1}$ 未満、または約 $50 \text{ cm}^3 \text{分}^{-1}$ 未満、または約 $20 \text{ cm}^3 \text{分}^{-1}$ 未満のベンドステン透気度を有することができる。

【 0 0 5 8 】

ある種の実施形態では、本紙製品は、少なくとも約 $0.65 \text{ kPa m}^2 \text{g}^{-1}$ 、例えば、少なくとも約 $0.7 \text{ kPa m}^2 \text{g}^{-1}$ 、または少なくとも約 $0.75 \text{ kPa m}^2 \text{g}^{-1}$ 、または少なくとも約 $0.77 \text{ kPa m}^2 \text{g}^{-1}$ の破裂強度指数を有する。

ある種の実施形態では、本紙製品は、少なくとも約 22 Nm g^{-1} 、例えば、少なくとも約 22.5 Nm g^{-1} 、または少なくとも約 23.0 Nm g^{-1} のM D 引張強度指数を有する。

ある種の実施形態では、本紙製品は、本明細書に記載されている高エネルギーT M P およびマイクロフィブリル化セルロースを含むが、本明細書に記載されている低エネルギーT M P を含まない同等の紙製品のバルク (S C A N P 7 に準拠して測定される見かけ密度の逆数) よりも大きなバルクを有する。

本発明の実施形態は、これから、以下の実施例を参照しながら、例示目的で記載される。

【 実施例 】

【 0 0 5 9 】

実施例 1 マイクロフィブリル化セルロースの調製

マイクロフィブリル化セルロースおよびカオリンを含む組成物は、カオリンおよび粉碎用媒体の存在下で、攪拌媒体デトライター (S M D) でパルプをマイクロフィブリル化することにより調製した。

粉碎器は、 185 kW の底部ふるい式 S M D であった。このふるいは、 1 mm のウェッジワイヤスロット付きふるい (w e d g e w i r e s l o t t e d s c r e e n) であった。

ばらばらになったリファイニングされていない B o t n i a R M 9 0 ノーザン漂白軟木パルプおよびカオリン (粒子サイズ (質量 % < $2 \mu\text{m}$) : 60) を、水を含む S M D に加え、全体積 1000 リットルにした。パルプとカオリンとの質量比は $20 : 80$ であった。このフィードミックスに、粉碎用媒体 2.55 トンを加えた。投入エネルギー量が纖維 1 トンあたり 3000 kWh となるまで粉碎を継続した。粉碎の終わりに、生成物をふるいにより媒体から分離した。共処理材料は、表 1 にまとめられている特性を有した。

【 0 0 6 0 】

【 表 1 】

表1.

固形分(%)	纖維(固形物のパルプ含量) (%)	纖維d ⁵⁰ (μm)	纖維勾配(μm)	1.5%の纖維固形分におけるブルックフィールド粘度(mPas)(10rpm)
5.1	18.7	178	33.7	9200

【 0 0 6 1 】

実施例 2 紙シート製造用のパルプ完成紙料の調製

一連のパルプ完成紙料は以下の通り調製した。

10

20

30

40

50

1) 30 ~ 40 cm³のろ水度 (CSF) を有する高エネルギーTMP (約2.8 MW h t⁻¹の総投入エネルギー量) 90部、および100 kWh t⁻¹および28°ショッパー・リグラー (SR) のろ水度に対する比縁荷重 2.5 W sm⁻¹でリファイニングしたBotnia RM90 化学パインパルプ 10部を含むブレンド、

2) (1) と同様の高エネルギーTMP 45部、100 ~ 110 cm³のろ水度 (CSF) を有する低エネルギー (約1.8 MW h t⁻¹の総投入エネルギー量) 新聞印刷用紙用 TMP 45部、および(1)と同様のリファイニング済みBotnia 化学パインパルプ 10部を含むブレンド、

3) (2) と同様の低エネルギー新聞印刷用紙用 TMP 90部、および(1)と同様のリファイニング済みBotnia 化学パインパルプ 10部を含むブレンド 10

【0062】

実施例3 非カレンダー加工紙の調製

例1において調製した共加工したマイクロフィブリル化セルロース (MFC) / カオリン材料と混合した、例2のパルプブレンドを含む完成紙料ブレンドを使用して、パイロット規模の長網抄紙機で紙リールを製造した。完成紙料ブレンドおよび共加工した材料の量は、シートにおいて、1 ~ 3 質量% および無機物充填量 35 ~ 55 質量% の名目上のマイクロフィブリル化セルロースレベルとなるよう選択した。これは、例1の共加工したMFC / カオリンブレンドを様々な量の追加のカオリン (粒子サイズ (質量% < 2 μm) : 60) とブレンドすることにより調節した。各シートに関すると、目標坪量は 55 g m⁻² あり、12 m分⁻¹ の速度で白水系を再循環することで平衡になるまで機械を操作した。歩留まり向上剤は、完成紙料の乾燥質量に対して 0.02 質量% の用量で加えた、BASF Percol 830 (陽イオン性ポリアクリルアミド) であった。 20

【0063】

充填量に対する非カレンダー加工紙の特性の形態における生データを得た。40 質量% の無機物充填量において内挿した特性を、シートに加えたマイクロフィブリル化セルロースの関数としてプロットした。結果が表2にまとめられている。本発明の紙はDである。紙A、B、C、EおよびFは、比較のために提示されている。

【0064】

試験方法 :

- 破裂強度 : SCAN P 24 に準拠する Messmer Buchnei 破裂試験器 30

- MD引張強度 : SCAN P 16 に準拠する Testometrics 引張試験器
- ベントセン透気度 : SCAN P 21、SCAN P 60、BS 4420 およびTappi UM 535 に準拠した、Bendtsen Model 5 透気度試験器を使用して測定した。

- バルク : これは、SCAN P 7 に準拠して測定した見かけ比重の逆数である。
- ベンドステン平滑度 : SCAN P 21 : 67

【0065】

【表2】

表2.

	完成紙料 中の高エ ネルギーT MPの質量 %	完成紙料 中の低エ ネルギーT MPの質量 %	シート中 のMFC質 量%	破裂指數, kPa m^2 g -1	MD引張 指數, Nm g ⁻¹	ベントセ ン透氣度, cm ³ min ⁻¹	ベント セン平 滑度, cm ³ g ⁻¹	バルク , cm ³ g ⁻¹
紙A	90	0	0	0.82	24.5	177	675	1.84
紙B	90	0	2	0.93	26.4	110	615	1.70
紙C	45	45	0	0.70	21.8	360	745	1.91
紙D	45	45	2.6	0.78	23.0	175	730	1.79
紙E	0	90	0	0.52	16.9	780	815	2.02
紙F	0	90	2.6	0.64	20.5	320	850	1.90

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

[1] 高エネルギーTMP、低エネルギーTMPおよびマイクロフィブリル化セルロースを含み、無機粒子材料を含んでもよい紙製品であって、該紙製品の総質量に対して少なくとも約30質量%の高エネルギーTMPおよび低エネルギーTMPを含み、高エネルギーTMPと低エネルギーTMPとの質量比が約99:1～約1:99である、紙製品。

[2] 最大約50質量%の無機粒子材料、例えば約10～約45質量%の無機粒子材料を含む、前記[1]に記載の紙製品。

[3] 前記マイクロフィブリル化セルロースが紙製品の約0.1～約5質量%を構成する、前記[1]または[2]に記載の紙製品。

[4] 前記マイクロフィブリル化セルロースが、約20～約50の纖維勾配を有する、前記[1]～[3]のいずれか1項に記載の紙製品。

[5] 前記マイクロフィブリル化セルロースが、粉碎媒体の存在下で、かつ前記無機粒子材料の存在下でもよく、水性環境において、セルロースを含む纖維基材をマイクロフィブリル化することを含む方法により得ることができる、前記[1]～[4]のいずれか1項に記載の紙製品。

[6] 前記マイクロフィブリル化工程が、粉碎媒体の存在下で、かつ無機粒子材料の存在下でもよく、セルロースを含む纖維基材を粉碎することを含む、前記[5]に記載の紙製品。

[7] 高エネルギーTMPが、総投入エネルギー量がパルプにおける纖維の総乾燥質量に対して2.7MWh t⁻¹以上であるTMPパルプリファイニング工程から得られ、かつ低エネルギーTMPが、総投入エネルギー量がパルプにおける纖維の総乾燥質量に対して2.0MWh t⁻¹以下であるパルプリファイニング工程から得られる、前記[1]～[6]のいずれか1項に記載の紙製品。

[8] 前記無機粒子材料が、アルカリ土類金属の炭酸塩もしくは硫酸塩、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、含水カンドイトクレイ、例えば、カオリン、ハロイサイトまたはボールクレイ、無水(焼成)カンドイトクレイ、例えば、メタカオリンまたは完全焼成カオリン、タルク、雲母、パーライトまたは珪藻土、または水酸化マグネシウム、または三水和アルミニウム、またはそれらの組合せである、前記[1]～[7]のいずれか1項に記載の紙製品。

[9] 前記無機粒子材料が、カオリンであり、カオリンの少なくとも約50質量%が、約2μm未満のe.s.d.を有してもよい、前記[8]に記載の紙製品。

[10] 前記カオリンが、約10～約70の形状係数、および/または約10～約50の勾配を有する、前記[9]に記載の紙製品。

[11] 高エネルギーTMPと低エネルギーTMPとの質量比が、約99:1～約40:60である、前記[1]～[10]のいずれか1項に記載の紙製品。

[12] 以下の特性：

10

20

30

40

50

(i) 約 $300 \text{ cm}^3 \text{分}^{-1}$ 未満、例えば約 $200 \text{ cm}^3 \text{分}^{-1}$ 未満のペンドステン透気度；

(ii) 少なくとも約 $0.7 \text{ kPa m}^2 \text{g}^{-1}$ 、例えば少なくとも約 $0.75 \text{ kPa m}^2 \text{g}^{-1}$ の破裂強度指数；

(iii) 少なくとも約 22 N m g^{-1} 、例えば少なくとも約 22.5 N m g^{-1} のMD引張強度指数

のうちの1つ以上を有する、前記〔1〕～〔11〕のいずれか1項に記載の紙製品。

〔13〕カレンダー加工またはスーパー・カレンダー加工されている紙、例えば、スーパー・カレンダー加工されている雑誌用紙である、前記〔1〕～〔12〕のいずれか1項に記載の紙製品。

〔14〕前記〔1〕～〔13〕のいずれか1項に記載の紙製品を調製するのに適した製紙用組成物。

〔15〕(i) 適切な量で、高エネルギーTMP、低エネルギーTMP、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を混合して、製紙用組成物を形成すること、(ii) 前記製紙用組成物から紙製品を形成することを含み、(iii) 紙製品をカレンダリングし、かつスーパー・カレンダリングしてもよい工程を含んでもよい、前記〔1〕～〔13〕のいずれか1項に記載の紙製品を調製する方法。

〔16〕形成した紙製品が、カレンダリングし、かつスーパー・カレンダリングしてもよい工程の前に、塗工用組成物により塗工される、前記〔15〕に記載の方法。

〔17〕高エネルギーTMPおよび低エネルギーTMPを含む紙製品において、約20～約50の纖維勾配を有してもよいマイクロフィブリル化セルロースの使用であって、前記紙製品が、該紙製品の総質量に対して少なくとも約30質量%の高エネルギーTMPおよび低エネルギーTMPを含み、高エネルギーTMPと低エネルギーTMPとの質量比が約99:1～約1:99、例えば約99:1～約40:60、または約55:45～約45:55であり、前記紙製品が最大約50質量%の無機粒子材料を含んでもよい、前記使用。

〔18〕(i) 紙製品の透気度を低下させるため、および/または(ii) 紙製品の強度を向上させるための、前記〔17〕に記載のマイクロフィブリル化セルロースの使用。

〔19〕強度が破裂強度と引張強度の一方または両方である、前記〔18〕に記載のマイクロフィブリル化セルロースの使用。

フロントページの続き

(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
(74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信
(74)代理人 100162422
弁理士 志村 将
(72)発明者 ハズバンド ジョン クロード
イギリス コーンウォール ピーエル24 2エヌエックス セント オステル ターナヴェーン
ロード 34
(72)発明者 スヴェンディング ペル
スウェーデン エス-44231 クングエルヴ ボクヴァーゲン 12

審査官 佐藤 玲奈

(56)参考文献 国際公開第2012/066308 (WO, A1)
国際公開第2012/098296 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D 21 B	1 / 0 0	-	1 / 3 8
D 21 C	1 / 0 0	-	1 1 / 1 4
D 21 D	1 / 0 0	-	9 9 / 0 0
D 21 F	1 / 0 0	-	1 3 / 1 2
D 21 G	1 / 0 0	-	9 / 0 0
D 21 H	1 1 / 0 0	-	2 7 / 4 2
D 21 J	1 / 0 0	-	7 / 0 0
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)			