

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4133343号
(P4133343)

(45) 発行日 平成20年8月13日(2008.8.13)

(24) 登録日 平成20年6月6日(2008.6.6)

(51) Int.Cl.

F I

D 2 1 H 17/69 (2006.01)

D 2 1 H 17/69

D 2 1 H 17/26 (2006.01)

D 2 1 H 17/26

請求項の数 19 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-583746 (P2002-583746)
 (86) (22) 出願日 平成14年4月24日(2002.4.24)
 (65) 公表番号 特表2004-523676 (P2004-523676A)
 (43) 公表日 平成16年8月5日(2004.8.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/FI2002/000343
 (87) 国際公開番号 W02002/086238
 (87) 国際公開日 平成14年10月31日(2002.10.31)
 審査請求日 平成16年8月30日(2004.8.30)
 (31) 優先権主張番号 20010849
 (32) 優先日 平成13年4月24日(2001.4.24)
 (33) 優先権主張国 フィンランド(FI)

(73) 特許権者 598005085
 アムーレアル オサケ ユキチュア ユル
 キネン
 フィンランド国 02100 エスポー
 レヴォントゥレンティエ 6
 (74) 代理人 100072051
 弁理士 杉村 興作
 (72) 発明者 オウティ アホ
 フィンランド国 00100 ヘルシンキ
 メチュリニカトゥ 12-14 セー
 86
 (72) 発明者 ペトリ シレニウス
 フィンランド国 08500 ロフヤ ア
 ス ライタブロンティエ 57

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィラー及びその製造方法。

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光散乱物質粒子が堆積しているセルロース又はリグノセルロースのフィブリルを含むフィラーであり、セルロースのアルキル誘導体が前記フィブリルに吸着しており、前記セルロースのアルキル誘導体は、50メッシュのスクリーンを通過するフラクションからなるか、かつ/又は0.01-5 μ mの平均的な厚さ及び10-1500 μ mの平均的な長さを有するフィブリルに吸着することを特徴とする、前記フィラー。

【請求項 2】

叩解して、希望するのであれば選別して、フィブリルの平均的な厚さを5 μ mより小さくすることによって植物繊維から製造されたセルロース又はリグノセルロースのフィブリルを含むことを特徴とする、請求項 1 記載のフィラー。

【請求項 3】

前記光散乱物質粒子は、水性媒体中で沈殿することによってその原料物質から形成され得る無機又は有機塩であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載のフィラー。

【請求項 4】

前記光散乱物質粒子は、炭酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム又はその混合物であることを特徴とする、請求項 3 記載のフィラー。

【請求項 5】

前記物質粒子は、一連の真珠様の凝集体を製造するために前記フィブリル上に堆積されたことを特徴とする、請求項 1 乃至 4 のいずれか一つの請求項に記載のフィラー。

10

20

【請求項 6】

前記セルロースのアルキル誘導体は、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース又はそのエーテル誘導体であることを特徴とする、請求項 1 乃至 5 のいずれか一つの請求項に記載のフィラー。

【請求項 7】

前記セルロースのアルキル誘導体は、0.1-1.2、好ましくは約0.4-0.9の置換度 (degree of substitution, DS) を有するカルボキシメチルセルロースであることを特徴とする、請求項 6 記載のフィラー。

【請求項 8】

フィブリルの量に対する前記光散乱物質粒子の量は、フィラーの量から計算して、0.0001-95重量%、好ましくは約0.1-90重量%、最も好適には約60-80重量%であって、フィブリルの量に対する前記セルロースのアルキル誘導体の量は、フィラー中の微粉から計算して、約0.1-30重量%、好ましくは約1-20重量%であることを特徴とする、請求項 1 乃至 7 のいずれか一つの請求項に記載のフィラー。

【請求項 9】

光散乱物質粒子を、水性の媒体中でセルロース又はリグノセルロースのフィブリル上に堆積する方法によってフィラーを製造する方法であって、セルロースのアルキル誘導体を媒体に加え、前記フィラーのフィブリルに吸着させ、前記セルロースのアルキル誘導体は、50メッシュのスクリーンを通過するフラクシオンからなるか、かつ/又は0.01-5 μ mの平均的な厚さ及び10-1500 μ mの平均的な長さを有するフィブリルに吸着することを特徴とする、フィラーの製造方法。

【請求項 10】

セルロースのフィブリル又はリグノセルロースのフィブリルを含む原料物質からフィブリルの懸濁液を製造し、
光散乱顔料を形成する無機塩を形成する原料物質を、沈殿により前記フィブリルの懸濁液に供給し、
沈殿させて、光散乱顔料を前記フィブリルに付着させ、
前記光散乱顔料が堆積して前記フィブリルに付着すると同時に、前記光散乱顔料が堆積した後に、又は前記光散乱顔料が堆積して前記フィブリルに付着する前に、フィブリルの懸濁液と、少なくとも部分的には水に溶解する形であるセルロースのアルキル誘導体を混合し、
前記誘導体を前記フィブリルに吸着させることを特徴とする、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

使用する前記セルロースのアルキル誘導体は、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース又はそのエーテル誘導体であることを特徴とする、請求項 9 又は 10 記載の方法。

【請求項 12】

前記セルロースのアルキル誘導体は、0.1-0.2、好ましくは約0.4-0.9の置換度 (degree of substitution, DS) を有するカルボキシメチルセルロースであり、水又はアルカリ溶液に溶解することを特徴とする、請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

前記セルロースアルキル誘導体をセルロース及び/又はリグノセルロースのフィブリルに付着させ、その結果水相中に含まれる前記セルロースのアルキル誘導体の少なくとも10%、好ましくは少なくとも20%、特に好ましくは少なくとも30%がフィブリルに付着することを特徴とする、請求項 9 乃至 12 のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【請求項 14】

前記フィブリルに吸着する前記アルキル誘導体の量が、前記フィブリルの重量の0.1-30%、好ましくは1-20%である前記セルロース誘導体を、前記フィブリル懸濁液に供給することを特徴とする、請求項 9 乃至 13 のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【請求項 15】

前記フィブリルの懸濁液のpHを、前記セルロースのアルキル誘導体が吸着している間、7又はそれ以上の値に維持することを特徴とする、請求項9乃至14のいずれか1つの請求項に記載の方法。

【請求項16】

前記フィブリルの懸濁液に、固体の水酸化カルシウム塩を含むことのある水酸化カルシウム水溶液及び炭酸化合物の水溶液及び／又はガス状の二酸化炭素を供給することを特徴とする、請求項9乃至15のいずれか1つの請求項に記載の方法。

【請求項17】

光散乱物質粒子が堆積して前記フィブリルに付着すると同時に、前記セルロースのアルキル誘導体を前記フィブリルに吸着させるか、又は前記光散乱物質粒子が堆積した後に吸着を行うことを特徴とする、請求項9乃至16のいずれか1つの請求項に記載の方法。

10

【請求項18】

光散乱物質粒子が堆積して前記フィブリルに付着する前に前記セルロースのアルキル誘導体を前記フィブリルに吸着させることを特徴とする、請求項9乃至16のいずれか1つの請求項に記載の方法。

【請求項19】

優れた湿潤強度を有する紙の製造に用いる、請求項1乃至8のいずれか1つの請求項に記載のフィラーの使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、請求項1の前文に記載のフィラーに関する。

【0002】

このようなフィラーは、セルロース又はリグノセルロースのフィブリルを含み、前記フィブリル上に光散乱物質粒子が堆積しているものである。

【0003】

本発明は、また、請求項10の前文に記載の前記フィラーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0004】

フィンランド特許第100729号明細書には、製紙に用いるフィラーが開示されており、前記フィラーは、微粉の表面上に堆積した炭酸カルシウム粒子から形成される多孔性の凝集体を含むものである。この新しい型のフィラーは、前記微粉が、セルロース繊維及び／又は機械パルプ繊維から叩解することによって製造した細いフィブリルから構成されていることを特徴とする。前記微粉フラクションの大部分のサイズ分布は、ワイヤー・スクリーン・フラクションP100に相当する。

30

【0005】

前記特許公報を基にして、新しい型の前記フィラーは、紙の強度特性を改善し、紙内の炭酸カルシウム濃度を上げることが可能であり、それによって紙の他の重要な性質を変えことなく紙の坪量を少なくする。前記フィラーを使用することで、市販のPCC等級と比較して光散乱と強度特性を非常に良く併せ持つものが完成した。

40

【0006】

微粉を基にしたフィラーと関連して、フィラー含有量を増加させると、パルプから製造された紙又は厚紙の強度が減少するという問題が一般的にある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、現時点の技術水準に伴う不利益を除去し、新しい型のフィラーを提供することにあり、前記フィラーは、強度が向上している一方で、上記のフィラーの優れた光散乱効率を維持するものである。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 8 】

本発明は、フィブリルを基にしたフィラーの強度は、微粉へのカルボキシメチルセルロース（CMC）又は類似したセルロースのアルキル誘導体が吸着することで増大するという観念に基づいている。

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、意外なことに、セルロースのアルキル誘導体が、炭酸カルシウムの結晶質または顆粒状の形状に影響を及ぼさずに微粉に吸着することが可能であることがここで観察されている。さらに、本発明では、少なくとも部分的にはセルロース又はリグノセルロースのフィブリルから構成される他のフィラーもまた、それらに光散乱物質粒子が堆積することにより、フィラーとして使用することが可能であることがさらに観察されている。これらの粒子は、典型的には硫酸カルシウム、硫酸バリウム及びシュウ酸カルシウムなどの水相中で沈殿する無機または有機塩である。

10

【 0 0 1 0 】

さらに具体的には、本発明によるフィラーは、請求項 1 の特徴部分に記載されているものを主な特徴とする。

【 0 0 1 1 】

本発明による方法は、請求項 10 の特徴部分に記載されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明は、多数の利点を提供する。従って、上記のフィンランド特許によるフィラーで達成される強度特性よりも優れた強度特性が新規フィラーで達成され、とりわけ結合強度が増大する。一般的に、フィラー含有量を増加すると、光散乱水準が増大する。新規フィラーにより紙の強度が優れたものとなり、紙内の無機顔料（例えば CaCO_3 ）の濃度を上げることが可能であり、さらに紙の他の重要な性質が劣化することなく紙の坪量を少なくすることができる。従って、光散乱水準は上昇し、同時に繊維の量がより少ないためにコスト削減が達成される。前記新規フィラーは、また非常に優れた保持率も有する。フィラーの保持率が、以前のものよりも優れているので、保持剤の使用を減らすことが可能であり、またそれによって紙の製造コストも大きく節約できる。

20

【 0 0 1 3 】

本発明を、詳細な説明といくつかの実施例を用いて以下にさらに詳しく記述する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

本発明を、カルボキシメチルセルロース及びセルロース又はリグノセルロースのフィブリルへカルボキシメチルセルロースを吸着させることを例として用いて説明する。カルボキシメチルセルロース（carboxymethyl cellulose, CMC）は、特に好ましい実施態様であるが、本発明に記述した原理を、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース及びヒドロキシプロピルセルロースなどの付着に関して類似した他のセルロース誘導体に、例えば強度及び／又は吸水について改良することが可能な手段を用いて、フィブリルの性質を適用することもできることをこの文脈で強調する。

【 0 0 1 5 】

40

以下に示す実施例において、本発明による解決手段を、化学パルプから得られたフィブリルの改良に用いる。この文脈において、「化学パルプ」とは、セルロース繊維の脱リグニン用の消化薬品で処理したパルプを意味する。1つの好ましい実施態様によれば、本発明を、硫酸処理及びアルカリ処理によって製造したパルプから叩解して得られたフィブリルに適用する。化学パルプに加えて、本発明は、化学的・機械的及び機械パルプから得られるフィブリルの改良にも適している。

【 0 0 1 6 】

典型的には、セルロース又はリグノセルロースのフィブリルの平均的な厚さは $1\mu\text{m}$ 以下である。前記フィブリルは、

a. 50メッシュのスクリーンを通過するフラクションに相当し、

50

b. その平均的な厚みが $0.01\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ (好ましくは最大で $5\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは最大で $1\text{ }\mu\text{m}$) であり、平均的な長さが $10\text{--}1500\text{ }\mu\text{m}$ である、
という基準のうちの少なくとも1つの基準により特徴づけられる。

【0017】

前記フィブリルの原料物質、すなわちセルロース又は他の繊維を基にした微粉は、パルプ・リファイナーでそれを叩解することによってフィブリル化される。望ましいフラクションは、必要であればスクリーンを用いて分離してもよいが、微粉を常に変別する必要はない。適したフィブリル・フラクションには、ワイヤー・スクリーン・フラクションP50-P400 (好ましくは少なくともこれらの約55%) が挙げられる。リファイナーには、溝付きのブレードを備えたリファイナーを用いるのが好ましい。

10

【0018】

前記フィラー中の光散乱物質粒子は、その原料物質から水性の媒体中で沈殿することによって形成することができる無機又は有機塩である。そのような化合物には、炭酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム及びその混合物がある。前記物質粒子は、前記フィブリル上に堆積する。無機塩化合物の量は、フィブリルの量に比例して約 $0.0001\text{--}95$ 重量%、好ましくは約 $0.1\text{--}90$ 重量%最も好適には約 $60\text{--}80$ 重量%であり、フィラーの量から計算され、前記フィラーの量は、紙の約 $0.1\text{--}80$ 重量%、好ましくは約 $0.5\text{--}50$ 重量%である。炭酸カルシウムは、水酸化カルシウム及びアルカリ金属の炭酸塩又は炭酸ガスなどの水相中に炭酸イオンを生成する物質から最も好ましく得られ、シュウ酸カルシウムは、シュウ酸及び可溶性カルシウム塩から得られ、硫酸カルシウム及び硫酸バリウムは、それぞれ可溶性カルシウム塩又はバリウム塩及びアルカリ金属の硫酸塩もしくは硫酸アンモニウムなどの適した硫酸化合物から得られる。

20

【0019】

本発明を、以下に、とりわけFI特許第100729号明細書による製造物の改良を基にして論ずるが、本発明を、微粉を基にした他の上記の製造物に適用してもよいことは明らかである。

【0020】

前記フィラーは、セルロース繊維及び/又は機械パルプ繊維より製造した微細なフィブリルの表面上に無機顔料を堆積して製造される。例えば、フィブリルの水性のスラッシュに、固体の水酸化カルシウムを含むことのある水酸化カルシウム水溶液及び、炭酸イオンを含み、少なくとも部分的には水に溶解する化合物 (例えば炭酸ナトリウム又は炭酸アンモニウム) を供給することによって炭酸カルシウムを沈殿させることができる。また、水相に、水酸化カルシウムの存在下で炭酸カルシウムを生成する炭酸ガスを入れることもできる。一連の真珠のような炭酸カルシウムの結晶の凝集体が形成され、前記凝集体は、フィブリル、すなわち細い糸でまとまっており、前記炭酸カルシウム粒子は前記微細なフィブリル上に堆積して、それらに付着する。前記微細なフィブリルは、炭酸カルシウムと共に一連の真珠のような糸を形成し、炭酸カルシウムの凝集体は、主にパイル内の数連の真珠と似ている。水 (スラッシュ) 中においてパルプに対する前記凝集体の有効な体積比は、従来のフィラーとして用いた炭酸カルシウムの相当する比率と比べて非常に高い。「有効な体積」とは、この場合、顔料によって必要とされる体積を意味する。

30

40

【0021】

前記凝集体内の炭酸カルシウム粒子の直径は、約 $0.1\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ 、典型的には約 $0.2\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ である。沈殿した光散乱顔料の粒子のうち少なくとも80%、好ましくは90%までがフィブリルに付着する。

【0022】

本発明によると、セルロース誘導体は、以下CMCで示されるように、液相中でフィブリルと接触して、セルロース誘導体がフィブリルに付着する (吸着する) まで、好ましくはセルロース誘導体をフィブリルから洗い落とすことができないようにして前記フィブリルと前記セルロース誘導体との接触を続ける。CMCの付着は、無機顔料の沈殿と同時に又は沈殿後に行うことができる。また、沈殿前にCMCを加えることも可能である。その場合、

50

叩解中又は叩解後に別個に吸着させる際のいずれかにおいてCMCを加える。

【0023】

以下、すでに無機顔料を含むフィブリル（すなわち、「フィブリル」という言葉は、無機顔料を含むフィブリルも対象とする）上でCMCの付着を行う場合について主に記述する。しかしながら、CMCを沈殿の途中で加えた場合、CMCの添加により、無機顔料の沈殿は妨げられなかったということに留意すべきである。形成した顔料の結晶又は粒子は、大きさと結晶の形が両方の場合においても類似する。

【0024】

前記セルロース誘導体を、フィブリルを含むスラッシュに固体として直接加えることができ、このような場合、前記スラッシュは効果的に分散してCMCを溶解する。しかしながら、CMCの水性又はアルカリ性溶液を最初に形成して接触を行うことが好ましく、前記CMC溶液は、繊維物質を含むスラッシュと混合したものである。そのような溶液又は懸濁液を室温又は高温（ <100 ）で均質化し、希望するのであれば、不溶の物質を、例えば遠心又は濾過により分離してもよく、透明な母液を回収して吸着に用いる。しかしながら、前記CMC溶液は、例えば均質化後に遠心するといった処理をする必要がなく、溶解後、直接使用することができる。

10

【0025】

吸着溶液内の前記セルロース誘導体は、少なくとも10重量%、好ましくは少なくとも20重量%、特に好ましくは少なくとも30重量%、最も好適には少なくとも50重量%であり、水又は吸着のアルカリ条件の水相に溶解する。

20

【0026】

本発明の目的は、水性又はアルカリ溶液中に存在するCMCのうちかなりの比率を付着させることにあり、少なくとも10重量%、好ましくは少なくとも20重量%、特に好ましくは少なくとも30重量%、最も好適には少なくとも40重量%のCMCが溶液からフィブリルに吸着するようにする。その結果、前記フィブリルは、CMC又は相当する誘導体を、典型的にはそれらの重量の約0.1-30%、好ましくは0.5-20%、通常は約1-15%を含む。それは、フィブリルの表面に付着するか及び/又はフィブリルに吸着する。

【0027】

CMC等級の置換度（degree of substitution of the CMC grade, アンヒドログルコース・ユニットにつき置換された水産基の数、以下、「DS」と略す）は、広範囲で異なってもよく、典型的には約0.1-1.2の範囲である。最も一般的なCMC等級では、置換度は、0.45から1.0の間で異なる。置換度が高い誘導体は、概して水への溶解性が大変優れているので、強いアルカリを使用しなくても水に溶解することができる。本発明で用いるCMCを、最初にアルカリ溶液に溶解することで製造することもできる。置換度が低い誘導体、すなわちDSが0.5より小さいCMC等級は、pH8以上、典型的には少なくともpH10以上である水溶液を形成することによって、主にアルカリ条件の水に溶解することができる。

30

【0028】

以下に示す結果から明らかであるように、0.5の置換度（DS）を有し、pH8の水に溶解するCMC等級を用いて、沈殿中又は沈殿後に前記CMCを加えることで、光散乱及び強度を非常に良く併せ持つものに達することができる。従って、特に好ましい実施態様によれば、約0.40-0.90のDS、例えば0.45-0.55のDSを有するCMCを用いる。

40

【0029】

CMCの分子量は、広く異なってもよい。典型的には、その重合度（degree of polymerization, DP）は、約100-20,000、特に好ましくは約200-5,000である。低いDPを有するCMCを大量にフィブリルに吸着させることができ、このことは、例えば吸水及び繊維の電荷度に対して有利な効果を及ぼす可能性がある。

【0030】

CMC混合物又は溶液のpHを、CMCの吸着のために、6-13の値、好ましくは6-10の値、特に好ましくは少なくともpH8に通常は調整する。適した塩基又は酸をpH調整に用いることができる。使用する前記アルカリは、アルカリ金属の重炭酸塩又は炭酸塩又はアルカリ金属

50

の水酸化物であることが特に好ましい。使用する酸は、無機酸又は酸の塩である。硫酸及びミョウバンなどの硫酸塩は、最も好適な酸であると考えられ、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム及び水酸化ナトリウムは、最も好適なアルカリであると考えられる。

【0031】

フィブリルの懸濁液を、フィルターで回収する前に、セルロース誘導体と少なくとも1分間、好ましくは5分間、特に好ましくは10分間、最も好適には20分間混合する。希望するのであれば、数時間（1-10時間）混合して高い吸着度に達することができる。温度は重要ではなく、操作中、加圧しない条件で、典型的には約10-100、好ましくは約20-80である。上記で指摘したように、セルロース誘導体の量は、フィブリル（無機顔料を含まない）の重量の0.1-30重量%、好ましくは約1-20重量%である。無機顔料の量に比例して、前記セルロース誘導体の量は、典型的には約0.01-50重量%、好ましくは約0.1-20重量%、最も好適には約0.5-15重量%である。

10

【0032】

セルロース又はリグノセルロースのフィブリル及びCMCはいずれも陰イオン性であり、このような場合、それらは互いを拒絶するので、いくつかの陽イオンを繊維懸濁液に加えることで付着させることが容易になる。典型的には、吸着条件において、ナトリウムイオン（又は相当する陽イオン）の濃度は、0.01M、好ましくは0.01M、特に好ましくは0.1Mを越えるべきである。

【0033】

吸着に用いるセルロース繊維の懸濁液は添加剤を含んでもよい。具体例として、酢酸ナトリウムなどの保持 - 促進剤を挙げることができる。

20

【0034】

付着に供給されるフィブリルのスラッシュの乾燥分量は、約0.1-10%である。スラッシュに用いる水相は、例えばペーパー・マシンの循環水のきれいな濾液である。

【0035】

セルロース誘導体の付着を、バッチ又は半バッチ工程又は連続工程として、用いる工程装置内で十分に長くなるようにパルプの保持時間を取り決めて行ってもよい。連続工程が好都合であると考えられる。

【0036】

吸着懸濁液をそのようにして製紙に用いることができる。もし、フィラーの分離を希望するのであれば、通常は製紙前に乾燥せず、例えば濾過又は選別することによって懸濁液から分離し、湿潤した生成物をそのようにして用いる。しかしながら、回収した生成物を別個の乾燥段階に送ることができる。

30

【0037】

新規フィラーを、優れた湿潤強度を有する紙の製造に特に用いることができる。

【0038】

本発明を、実施例によって以下に更に詳細に説明するが、以下の実施例は、本発明の範囲を何ら限定するものではない。

【実施例1】

【0039】

（フィラーの製造）

パルプの叩解

CMCを堆積させる前に加える場合、微粉の叩解を、Voith-Sulzerリファイナーを用いてKCL中で行った。密度の高い樺のブレード（Dense birch blades）を用い、切断角を40°として用いた。叩解におけるコンシステンシーは4.0%であった。叩解における回転速度は2000rpmであり、流速は、100 l/mlであった。CMCを含む叩解における比縁荷重を、単にパルプを叩解する際のものよりも低水準に設定した。表は、種々の叩解の条件を示す。

【0040】

40

【表 1】

Voith-Sulzer 叩解における叩解条件

測定した量	BoteniaPlus Birch TCF	BoteniaPlus Birch TCF 及び CMC (DS 0.2)	BoteniaPlus Birch TCF 及び CMC (DS 0.5)	KemiBrite Birch ECF
アイドリング力、kW	2.625	2.442	2.353	2.360
SEL、Ws/km	250	200	200	250
SEC、kWh/t	160	158	157	197
叩解時間、分	19.2	21.5	22.1	23.5
叩解温度、℃	54.0	49.5	51.6	50.6
SR 数	92	89	89	93

10

【0041】

CMCを沈殿中又は沈殿後に高温で加えた場合、AnjalankoskiにあるValmet Mechanical Pulping Oyの技術センターで生産規模の叩解を行うことによって微粉を製造した。その時
用いたパルプはKemiBrite Birch ECFという樺のパルプであった。コンシステンシーが低
いコーン・リファイナーであるConflo JC-01を用いて叩解を行った。叩解に用いたブレ
ードはSFタイプのものであった。叩解におけるコンシステンシーは約4%であった。アイ
ドリング力は、50kWと決定した。叩解における回転速度は1000rpmであり、流速は1500 l/分
であった。目標としたSR数90を11連続の運転により達成した。叩解における比縁荷重 (sp
ecific edge load) は500Ws/kmであり、比エネルギー消費量 (specific energy consumpti
on) は330kWh/tであった。叩解の温度は59.6 °Cであった。繊維の長さは、Kajaani FS-200
装置によって0.54mmと決定した。

20

【0042】

繊維パルプの炭酸化

炭酸化は、フィンランド特許公報第100729号に開示されている事項に従って、水道水中
で行った。反応容積は2.0 lとし、微粉のコンシステンシーは0.5%とした。製造したフィ
ラー中のCaCO₃濃度は約70%であった。PCC粒子の大きさは、フィンランド特許第100729号
の実施例1と同じ桁であった。

30

【実施例2】

【0043】

生成物の強度を向上させるために、カルボキシメチルセルロースを上記で製造した製造
物に付着させた。吸着の際に、2つのCMC等級を用い、それらの置換度 (DS) は0.2と0.5
であった。0.2の置換度を有するCMCは市販のCMC Nymcel ZSB 10であり、0.5の置換度を有
するCMCは、パイロット・スケールで製造した等級であった。NaOH濃度が0.4mol/lである
溶液をCMC等級から製造した。置換度がより高い (DS 0.5) CMCは水に可溶であった。前記
CMCを水に溶解し、pHを8.0に調整することによって前記CMCから溶液を製造した。従って
、濃いNaOH溶液の使用を避けることができ、より中性である工程条件を達成することがで
きた。微粉の5%を分量として、実施例1に記述した工程の種々の段階で前記CMCを吸着さ
せた。

40

【0044】

沈殿中又は沈殿後にCMCを加えた場合、CMCの添加により炭酸カルシウムの沈殿が妨げら
れなかったことが観察された。CMCで改良したフィブリルを基にしたフィラーの炭酸カル
シウムの結晶形及び結晶の大きさの階級は望むものであった。結晶は、偏三角面体形 (sc
alenohedral form) であった。

【0045】

50

紙のフィラーとして、CMCを含むフィラーの可能性を、フィラーシートを作製して調べた。調べた炭酸カルシウム濃度は10%及び20%であった。CMCで改良したフィラーを、2つの対照のフィラー、すなわち市販の沈殿した炭酸カルシウムPCC Albacar LO及び製品名がスーパーフィル (Superfill) であるフィンランド特許第100729号によるフィラーと比較した。

【0046】

結果を、図1に示す。図1は、叩解後、沈殿中又はその後にCMCを高温で加えた場合の光散乱係数を結合強度の関数として表している。CMC1は、DSが0.2で、0.4M NaOH溶液に溶解したものであり、CMC3は、DSが0.5で、pH8の水に溶解したものである。

【0047】

10

図2に示すように、CMCで改良したフィラーにより、対照であるPCCによるものよりも優れた保持率が得られた。CMCで改良した大部分のフィラーによる保持率は、対照のスーパーフィル (Superfill) によるものよりもさらに優れていた。

【0048】

対照のスーパーフィル (Superfill) と比べて、CMCで改良したフィラーにより強度特性は増大した。中でも結合強度は最も増大した。図1は、フィラーシートの光散乱を結合強度の関数として示している。CMCで改良した製造物の結合強度は著しく増大した。張力インデックス及び比破裂強さの増大は対照と比べて小さかった。

【0049】

CMCを含む新規フィラーによる紙の光散乱水準は、対照のスーパーフィル (Superfill) によるものよりも若干低くなったが、対照のPCCの光散乱水準と同じ桁であった。光散乱と強度特性を最も良く併せ持つものは、pH8の水に溶解した置換度が高い (DS 0.5) CMC等級で、前記CMCを沈殿中又は沈殿後に加えることによって得られた。関係のあるCMCで改良したフィラーの光散乱係数、張力インデックス及び結合強度は互いに同じ桁であった。

20

【0050】

一般的には、光散乱水準は、フィラーの濃度が上昇するにつれて上昇する。CMCで改良したフィラーを有する紙において対照のスーパーフィル (Superfill) を有するものよりも高い強度が得られたので、本発明を用いて紙の炭酸カルシウム濃度を上げることが可能であり、さらに紙の坪量を、紙の他の重要な性質が劣化することなく少なくすることが可能であることが結果から推論される。従って、光散乱水準を上昇させることができ、さら

30

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】図1は、炭酸化中又は炭酸化後に高温でCMCを加えた際のフィラーシートの光散乱効率を結合強度の関数として示す図である (CMC1:DS 0.2, 0.4M NaOH; CMC3:DS 0.5, pH8の純粋な水に溶解)。

【図2】図2は、フィラーの保持率を示す図である (CMC1:DS 0.2, 0.4M NaOH; CMC2:DS 0.5, 0.5M NaOH; CMC3:DS 0.5, pH8の純粋な水に溶解)。

【図 1】

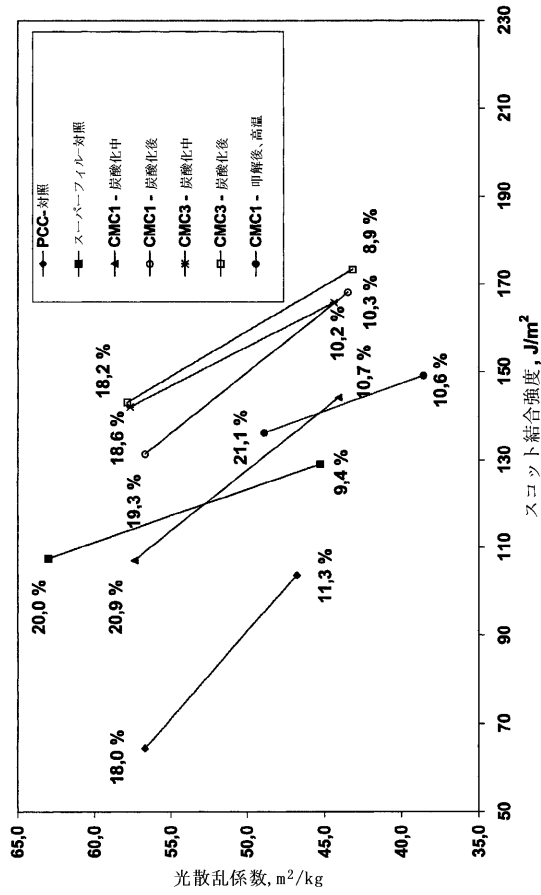


Fig. 1

【図 2】

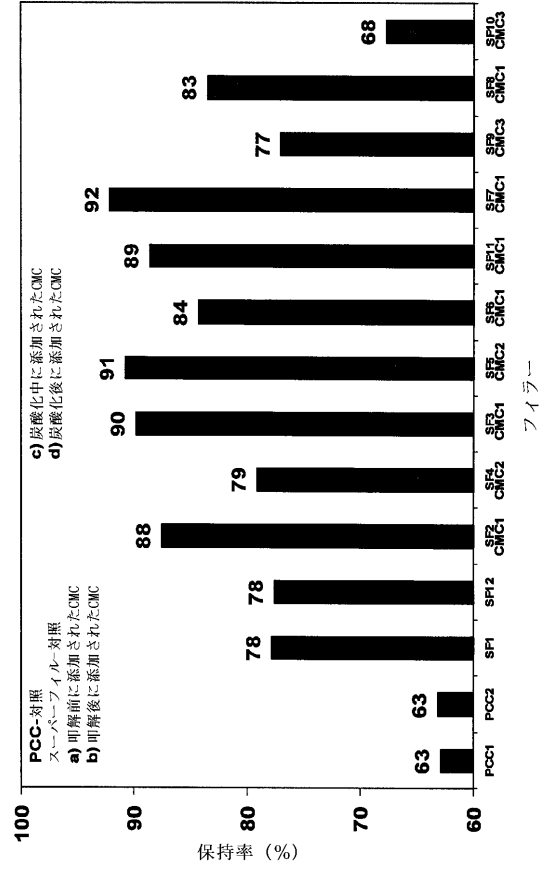


Fig. 2

フロントページの続き

(72)発明者 マイヤ ピトカネン

フィンランド国 40250 イユヴァスキュラ カサラ 4 アス 6

(72)発明者 ソイリ ヒエタネン

フィンランド国 02270 エスポー ハンヌクセンクヤ 3 アー

審査官 菊地 則義

(56)参考文献 特開昭59-068204(JP,A)

特表平09-505099(JP,A)

特開平09-291490(JP,A)

特表平11-508331(JP,A)

特開平09-316794(JP,A)

特開昭63-309699(JP,A)

特開平08-081896(JP,A)

特表平09-506397(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D21H 11/00-27/42