(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2004-525281
(P2004-525281A)
(43)公表日　平成16年8月19日(2004.8.19)

(51)Int.Cl.[7]	F I	テーマコード（参考）
D21H 17/69	D21H 17/69	4L055

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 33 頁）

(21)出願番号	特願2002-590163(P2002-590163)
(86)(22)出願日	平成14年4月24日(2002.4.24)
(85)翻訳文提出日	平成15年10月20日(2003.10.20)
(86)国際出願番号	PCT/FI2002/000341
(87)国際公開番号	WO2002/092909
(87)国際公開日	平成14年11月21日(2002.11.21)
(31)優先権主張番号	20010846
(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)

(71)出願人　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　ペトリ　シレニウス
フィンランド国　０８５００　ロフヤ　アス　ライタプロンティエ　５７
(72)発明者　ヤリ　メウロネン
フィンランド国　０２７５０　エスポー　コイヴホヴィンティエ　８　アー　２

最終頁に続く

(54)【発明の名称】コーテッド繊維ウェブ及びその製造方法

(57)【要約】
本発明は、コーテッド繊維ウェブとその製造方法に関するものである。本発明によれば、コーテッド繊維ウェブは、少なくとも一方の面に顔料を含有するコーティング層を有するフィラー含有ベースウェブを備える。ベースウェブのフィラーは、少なくとも部分的にセルロース又はリグノセルロースのフィブリルからなり、その表面上には光散乱物質の粒子が析出している。フィラーは、5μm未満の平均厚さを有し、リファイニングとスクリーニングによって植物繊維から製造し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。本発明によって大きな効果が達成される。複合フィラーの助けによって、保持特性を悪化させることなく、繊維ウェブの地合を大きく改善することができ、コーティング用の非常に平滑な基板を実現することが可能となる。表面の平滑性も改善することができる。更に、フィリーズ(fillees)の微細繊維系の担体画分は、繊維の網目の中に大きく浸透し過ぎることがない。これらによって、少量のコーティングでも、良好な被覆率及び品質を実現し、費用効率を改善することができる。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも一方の表面上に顔料を含有するコーティング層を有し、フィラーを含有するベースウェブを含むコーテッド繊維ウェブにおいて、
前記ベースウェブのフィラーが少なくとも部分的にセルロース又はリグノセルロールのフィブリルからなり、該フィブリル上に光散乱物質の粒子を沈殿させていることを特徴とするコーテッド繊維ウェブ。
【請求項２】
前記フィラーは、平均厚さが5μｍ未満であって、植物繊維のリファイニング及びスクリーニングによって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に記載の繊維ウェブ。
【請求項３】
前記光散乱物質の粒子がフィブリル上に沈殿しており、該フィブリルは、50メッシュのスクリーンを通過する画分に相当し、及び／又は平均厚さが0.01～5μｍで且つ平均長さが10～1500μｍであることを特徴とする請求項２に記載の繊維ウェブ。
【請求項４】
前記光散乱物質の粒子は、水性の溶剤中で沈殿させることによって、その原料物質から形成することができる無機塩であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の繊維ウェブ。
【請求項５】
前記光散乱物質の粒子が、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れらの混合物であることを特徴とする請求項４に記載の繊維ウェブ。
【請求項６】
前記物質の粒子が前記フィブリル上に沈殿していることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の繊維ウェブ。
【請求項７】
前記光散乱物質の粒子の量が、フィラーの量を基準として、フィブリルの量に対して0.0001～95重量％で、好ましくは約0.1～90重量％で、最も望ましくは約60～80重量％であって、紙の約0.1～60重量％で、好ましくは紙の0.5～50重量％であることを特徴とする請求項６に記載の繊維ウェブ。
【請求項８】
炭酸カルシウム、石膏、ケイ酸アルミニウム、カオリン、水酸化アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、タルク、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛、合成顔料又はそれらの混合物でコーティングを施されていることを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載の繊維ウェブ。
【請求項９】
前記フィラーは、セルロース又はリグノセルロースのフィブリルを含み、該フィブリルの一面には前記光散乱物質の粒子が沈殿しており、前記ベースウェブのフィラーの10～100重量％を形成していることを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載の繊維ウェブ。
【請求項１０】
前記フィラーは、セルロース又はリグノセルロースのフィブリルを含み、該フィブリル上には前記光散乱物質の粒子が沈殿しており、前記ベースウェブの繊維物質の10～100重量％を形成していることを特徴とする請求項１～９のいずれかに記載の繊維ウェブ。
【請求項１１】
コート紙、中質紙又は上質紙を構成することを特徴とする請求項１～１０のいずれかに記載の繊維ウェブ。
【請求項１２】
繊維物質を含有するベースウェブの少なくとも一方の面に顔料を含有するコーティング層を塗布する方法に従う繊維ウェブの製造方法において、
前記ベースウェブを前記繊維物質のスラッシュから形成し、該ベースウェブにはセルロー

ス又はリグノセルロースのフィブリルを含む製品がフィラーとして加えられており、該フィブリル上には光散乱物質の粒子が析出していることを特徴とする繊維ウェブの製造方法。

【請求項１３】
平均厚さが5μｍ未満であって、植物繊維のリファイニング及びスクリーニングによって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フィラーを用いることを特徴とする請求項１２に記載の方法。

【請求項１４】
フィラーを用い、該フィラーの光散乱物質粒子がフィブリル上に析出しており、該フィブリルは、50メッシュのスクリーンを通過する及び／又は平均厚さが0.1～10μｍで且つ平均長さが10～1500μｍである画分に相当することを特徴とする請求項１２に記載の方法。

【請求項１５】
前記光散乱顔料粒子の少なくとも80％が前記フィブリルに付着しているフィラーを用いることを特徴とする請求項１２～１４のいずれかに記載の方法。

【請求項１６】
前記ベースウェブを抄紙機中で顔料を含有するコーティング混合物でコーティングすることを特徴とする請求項１２に記載の方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、請求項１の前提部分に従ったコーテッド繊維ウェブに関するものである。

【０００２】
この種の繊維ウェブは、一般にフィラーを有するベースウェブを含み、該ベースウェブは少なくともその一方の面に顔料を含有したコーティング層を有する。

【０００３】
また、本発明は、コーテッド繊維ウェブを製造するための、請求項１２の前提部分に従った方法に関するものである。

【背景技術】
【０００４】
紙及び板紙の印刷適性、即ち、印刷面及び印刷工程の特性は、該紙を種々の鉱物塗料でコーティングすることで改善される。該コーティングの目的は、繊維並びに紙及び板紙の繊維群を被覆し、それによって、表面の粗さ及び表面の孔径を減少させることにある。前記塗料は、通常、顔料及びバインダー、並びに種々の添加剤からなる。

【０００５】
紙のコーティング性、言い換えれば、コーティングで覆われた原紙の能力は、軽量紙グレードの要望が強まるにつれ、より一層重要になってきている。被覆率はコーティング混合物の特性とコーティング方法とに影響され得るが、原紙の品質も重要である。特に、少量の塗料で良好な品質が切望される場合、良好な地合及び平滑度、並びに望ましい気密度及び気孔率は、コーティング性に影響を及ぼす最も重要な因子である原紙の特性である。コーティングが施された繊維ウェブは、通常、フィラーを含む。該フィラーは、繊維間の空間を埋めることによって、紙ウェブの地合を改善する。また、該フィラーの助けによって、前記ウェブの不透明度を改善することができる。

【０００６】
フィンランド国特許明細書第１００７２９号には、微細繊維の表面上に炭酸カルシウムの粒子を沈殿させることによって形成した多孔性凝集体を含む製紙用フィラーが開示されている。この新種のフィラーは、該特許明細書によると、セルロース繊維及び／又は機械パルプ繊維をリファイニングすることによって製造された微細なフィブリル上に炭酸カルシウムを沈殿させることに特徴がある。この微細繊維分級物の粒度分布は、主にワイヤー性スクリーンのフラクションＰ１００に相当する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
前記特許明細書に従って、紙中の炭酸カルシウム含有率を増加させることができ、これによって、紙の”他の重要な”特性を変化させずに、紙の坪量を低減することができる。該公報の結果は、ＳＣＡＮ－Ｃ２６：７６及びＳＣＡＮ－Ｍ５：７６の夫々の基準により、実験用シートについて測定されたデータに基づいている。しかしながら、該公報には、紙のコーティング性についての言及がない。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
本発明によれば、非常に驚くべきことに、紙又は板紙のウェブ或いはそれに対応する繊維ウェブに上記フィラーを充填することによって、紙のその他の重要な特性を維持しつつ、繊維ウェブのコーティング性が著しく改善されることが、ここに明らかになった。
【０００９】
更に、本発明の範疇において、少なくとも部分的にセルロース又はリグノセルロースのフィブリルからなり、該フィブリルの一面に光散乱物質の粒子が沈殿している他のフィラーも、フィラーとして使用できることが分かった。これらの粒子は、通常は、水相中で沈殿した炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム及びシュウ酸カルシウム等の無機塩である。
【００１０】
より具体的には、本発明に従った方法は、請求項１の特徴部分に記載された事項によって主に特徴付けられる。
【００１１】
本発明に従った方法は、請求項１２の特徴部分に記載された事項によって特徴付けられる。
【発明の効果】
【００１２】
本発明は、大きな利点をもたらす。例えば、フィブリルと鉱物顔料とからなる複合フィラーが、コーティング性に関して、現在商業的に利用可能なフィラーで達成され得るよりも良好な特性を、原紙に付与できることが分かった。驚くべきことに、本発明で使用する複合フィラーは、保持特性を悪化させることなく、繊維ウェブの地合を著しく改善できるので、本発明によれば非常に平滑なコーティング基板が得られる。表面の平滑性を改善することもできる。更に、微細繊維系の担体画分が原紙の表面をより緻密にするので、コーティングが繊維の網目の中に大きく浸透し過ぎることがない。これらの理由により、少量の塗料でも、良好な被覆率で高品質なコーティングを付与でき、費用効率を改善することができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１３】
以下に、詳細な説明及び幾つかの実施例の助けを借りて、本発明をより詳細に検証する。
【００１４】
以下の例において、本発明で使用するフィラーは、化学パルプから得られるフィブリルを基にしている。本文中においては、化学パルプとは、セルロース繊維を脱リグニンするための蒸解用化学薬品で処理されたパルプを指す。好適実施態様によると、硫酸塩プロセス又は他のアルカリ法パルプ化工程によって製造されたパルプをリファイニングすることで、フィブリルが得られる。本発明は、化学パルプに加え、化学機械パルプ及び機械パルプから得られたフィブリルの改良にも適用することができる。
【００１５】
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厚さは、5μｍよりも小さく、通常1μｍよりも小さい。該フィブリルは、以下の基準の少なくとも一つで特徴付けられる：
ａ．フィブリルが、50メッシュ（好ましくは100メッシュ）のスクリーンを通過する画分

に相当する；及び
ｂ．フィブリルの平均厚さが0.01～10μｍ（好ましくは最大5μｍ、特に最大1μｍ）で且つ平均長さが10～1500μｍである。
【００１６】
前記フィブリルの原料物質、即ち、セルロース又は他の繊維に基づく微細繊維は、原料物質をパルプリファイナー中で叩くことによってフィブリル化される。必要ならば、スクリーンを用いて望ましい画分を分離してもよいが、微細繊維を篩にかけることは必ずしも必要ではない。望ましいフィブリルの画分は、ワイヤー製スクリーンのフラクションＰ５０－Ｐ４００を含む。好ましくは、溝付きの刃を有するリファイナーを用いる。
【００１７】
フィラー中の光散乱物質の粒子は、それらの原料物質から水性溶媒中での沈殿反応によって形成できる無機又は有機の塩である。かかる化合物としては、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れらの混合物等が挙げられる。前記物質の粒子は、フィブリル上に析出している。フィブリルの量に対する無機塩化合物の量は、フィラーの量から計算して、約0.0001～95重量％で、好ましくは約0.1～90重量％で、最も望ましくは約60～80重量％であり、また、紙の約0.1～80重量％で、好ましくは紙の約0.5～50重量％である。
【００１８】
以下に、フィンランド国特許明細書第１００７２９号による製品に特に関連して本発明を検証するが、光散乱顔料の原料物質を適切に変更することによって、上述の他の製品にも本発明を適用することができることは明らかである。
【００１９】
セルロース繊維及び／又は機械パルプ繊維から調製した微細なフィブリルの表面上に鉱物顔料を沈殿させることによってフィラーを製造する。例えば、フィブリルの水性スラッシュ中に、固体の水酸化カルシウムを含む可能性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）を加えることで、炭酸カルシウムを沈殿させることができる。また、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二酸化炭素ガスを、水相に導入することもできる。真珠の糸様の炭酸カルシウム結晶の凝集体が形成され、該凝集体はフィブリル、即ち微細なストランドで結合されており、凝集体の中では、炭酸カルシウムの粒子が微細なフィブリル上に析出してそれらに付着している。炭酸カルシウムと一緒になった微細なフィブリルは、真珠の糸様のストランドを形成し、堆積中で炭酸カルシウム凝集体が主として真珠の糸に似ている。水（スラッシュ）中では、パルプに対する凝集体の有効体積の比は、フィラーとして用いる通常の炭酸カルシウムの対応する比よりも非常に高い。ここで、”有効体積”とは、顔料に必要な体積を意味する。
【００２０】
前記凝集体中の炭酸カルシウム粒子の直径は、約0.1～5μｍで、通常は約0.2～3μｍである。特に、フィブリルは、ワイヤー製スクリーンのフラクションＰ５０（又はＰ１００）～Ｐ４００に相当する。フィラー中では、少なくとも80％、好ましくは最大90％までの光散乱顔料がフィブリルに付着している。
【００２１】
紙パルプは、それ自体公知の方法でスラッシュされ（通常、固体含有量は約0.1～1％である）、ワイヤー上に広げられる。上述のフィラーは、最も望ましくは紙又は板紙機のヘッドボックス中で、通常、パルプの繊維の約1～100重量％の量で繊維スラッシュに加えられる。換言すれば、フィラーの量は、実際のパルプの量に等しい量まで、又はそれより多くすることができる。原理的には、ベースウェブを製造することもでき、該ベースウェブの繊維物質は完全に前記フィラーのフィブリルからなり、該ベースウェブはベースェブの繊維物質の1～100重量％を形成し得る本発明のフィラーを含む。
【００２２】
前記パルプは、紙又は板紙機中でウェブ化され、紙又は板紙のウェブを形成する。繊維ウ

ェブを乾燥し、コーティングを施し、そして更に加工、例えばカレンダー加工してもよい。

【００２３】

コーティングをシングルコーティング又はダブルコーティングとして実施することができ、その上、シングルコート混合物として、また所謂プレコーティング及び表面コートの混合物としてコーティングカラーを用いることができる。また、トリプルコーティングも可能である。一般には、本発明に従うコーティングカラーは、少なくとも一種の顔料又は複数の顔料の混合物を10～100重量部、少なくとも一種のバインダーを0.1～30重量部及びそれ自体公知の他の添加剤を1～10重量部含む。

【００２４】

プレコーティング混合物の典型的な組成を以下に示す：

コーティング顔料	
（例えば、粗炭酸カルシウム）	100重量部
バインダー	顔料の1～20重量％
添加剤及び助剤	顔料の0.1～10重量％
水	残部

プレコーティング混合物に水を加えることで、固形分含有率が通常40～70％になる。

【００２５】

本発明に従う表面コート混合物又はシングルコート混合物の組成を以下に示す：

コーティング顔料Ｉ	
（例えば、高純度炭酸塩）	10～90重量部
コーティング顔料ＩＩ	
（例えば、高純度カオリン）	10～90重量部
顔料の合計	100重量部
バインダー	1～20重量部
添加剤及び助剤	0.1～10重量部
水	残部

この種のコーティングカラーに水を加えることで、乾燥固形分含有率が通常50～75％になる。

【００２６】

本発明に従って上記で提供されるコーティングカラーにおいては、急勾配の粒子サイズ分布を有する顔料を使用することができ、従って、その場合、最大35％の顔料粒子が0.5μｍよりも小さく、好ましくは最大15％が0.2μｍよりも小さくなる。

【００２７】

本発明は如何なる顔料にも適用できる。顔料の例としては、沈殿させた炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、カオリン（含水ケイ酸カルシウム）、水酸化アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、タルク（含水ケイ酸マグネシウム）、二酸化チタン及び硫酸バリウム、並びにそれらの混合物を挙げることができる。合成顔料を使用することもできる。上述の顔料の中でも、主要な顔料は、カオリン、炭酸カルシウム、沈殿させた炭酸カルシウム及び石膏であり、通常、それら顔料はコーティング混合物中の乾燥固形分の50％以上を構成する。か焼カオリン、二酸化チタン、サテンホワイト、水酸化アルミニウム、ケイ素アルミン酸ナトリウム及びプラスチックの顔料は、追加の顔料であり、それらの量は、通常混合物の乾燥固形分の25％未満である。特別な顔料として、特別品質のカオリン類及び炭酸カルシウム類、並びに硫酸バリウム及び酸化亜鉛を挙げることができる。

【００２８】

本発明は、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム及び水酸化アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、二酸化チタン及び／又は硫酸バリウム、並びにそれらの混合物に特に好ましく適用でき、この場合、特に好ましくは、プレコート混合物中の主たる顔料は炭酸カルシウム又は石膏であり、表面コート混合物及びシングルコート混合物中の主た

る顔料は、炭酸カルシウム又は石膏及びカオリンの混合物からなる。

【００２９】

コーティングカラー中のバインダーとしては、紙の生産で一般に使用される公知の如何なるバインダーをも使用することができる。単一のバインダーに加え、複数のバインダーの混合物を使用することもできる。代表的なバインダーの例としては、例えば、アクリル酸、イタコン酸若しくはマレイン酸等のカルボキシル基を含有するコモノマーを有してもよいブタジエン-スチレンタイプのコポリマー、及びカルボキシル基を含有するコモノマーを有するポリビニルアセテート等のエチレン性不飽和化合物のポリマー又はコポリマーからなる合成ラテックスを挙げることができる。バインダーとしては、上記で挙げた物質と共に、例えば、水溶性ポリマー、デンプン、ＣＭＣ、ヒドロキシエチルセルロース及びポリビニルアルコールを使用することもできる。

【００３０】

更に、コーティング組成物においては、分散剤（例えば、ポリアクリル酸のナトリウム塩）、混合物の粘度及び保水性に作用する薬品（例えば、ＣＭＣ、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリレート類、アルギン酸塩類、安息香酸塩）、いわゆる潤滑剤、耐水性の改善のために用いる硬化剤、光学助剤、消泡剤、ｐＨ調整剤及び防腐剤等の従来の添加剤及び助剤を用いることができる。潤滑剤の例としては、スルホン化油類、エステル類、アミン類、カルシウム又はアンモニウムのステアリン酸塩を挙げることができ；耐水性改良剤の例としては、グリオキサールを挙げることができ；光学助剤の例としては、ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体類を挙げることができ；消泡剤の例としては、リン酸エステル類、シリコーン類、アルコール類、エーテル類、植物油類を挙げることができ；ｐＨ調整剤の例としては、水酸化ナトリウム、アンモニア等を挙げることができ；最後の防腐剤の例としては、ホルムアルデヒド、フェノール、４級アンモニウム塩類を挙げることができる。

【００３１】

前記コーティング混合物は、それ自体公知の方法で、素材のウェブに塗布することができる。紙及び／又は板紙をコーティングするための本発明に従った方法は、従来のコーティング装置、即ち、ブレードコーティングによって、又はフィルムコーティング若しくはＪＥＴ塗布によって実施することができる。

【００３２】

コーティング中に、5～30g/m^2の坪量のコーティング層を少なくとも一方の表面に形成し、好ましくは両面に形成する。コーティングされていない側は、例えばウェブのサイズ剤で処理することができる。

【００３３】

本発明によって、優れた印刷特性、良好な平滑性並びに高い不透明度及び白色度を有し、コーティングを施され任意にカレンダー加工されたセルロースを含有する素材ウェブを製造することができる。ここで、我々は、紙又は板紙、或いはリグノセルロースを含有する原材料に由来する対応のセルロース系材料、特に木に又は一年生若しくは多年生植物に由来するものを”セルロースを含有する材料”と称する。該材料は、木を含んでも、木を含まなくてもよく、機械パルプ、半機械パルプ（化学機械パルプ）又は化学パルプから製造することができる。化学パルプ又は機械パルプは、漂白されていても、漂白されていなくてもよい。前記材料は、リサイクルされた繊維、特にリサイクルされた紙又はリサイクルされた板紙を含んでもよい。前記材料は、リサイクルされた繊維、特にリサイクルされた紙又はリサイクルされた板紙を含んでもよい。素材ウェブの坪量は、典型的には35～500g/m^2の範囲であり、通常約50～450の範囲である。

【００３４】

一般に、前記原紙の坪量は、20～250g/m^2、好ましくは30～80g/m^2である。このタイプの原紙にコーティングを施すことによって、その坪量は約50～70g/m^2になり、10～20gのコーティング/m^2/サイドを有し、該紙をカレンダー加工することによって、70～110g/m^2の坪量で、少なくとも90％の白色度、少なくとも90％の不透明度を有する製品が得られる。

特に好適な製品は、高い光沢と高い不透明度及び嵩を兼ね備えたコーテッドオフセット印刷用紙である。本発明は、コーテッドファインペーパーの生産にも適切であり、機械パルプを含むものにも適切であろう。

【実施例】

【００３５】

以下の非限定的な実施例で、本発明を詳細に説明する。実施例中の紙特性を示す測定結果は、以下の標準的な方法で測定した：

表面粗さ：ＳＣＡＮ－Ｐ７６：９５

気孔率：ＳＣＡＮ－Ｐ６０

空気透過抵抗性：ＳＣＡＮ－Ｍ８，Ｐ１９

【００３６】

実施例１

フィラーの製造

化学パルプのリファイニング

樺材のクラフトパルプをバルメット(Valmet)ＪＣ－０１リファイナーで精製し、フィラーの製造に好適なパルプを製造した。リファイニングのコンシステンシーは約4%で、総エネルギー消費量は343kWh/tで、比エッジロードは0,5J/mであった。

【００３７】

生産物の特性を表１に示す。

【表１】

表１．リファイニング前後の繊維特性

	リファイニング前	リファイニング後
繊維長(長さ)，mm	0.86	0.58
繊維長(重量)，mm	1.00	0.77
ＳＲ°	16	86

【００３８】

パルプのカーボネイティング

フィンランド国特許明細書第１００７２９号に従って、水道水中で炭酸化を行った。水スラリーを得たところ、その乾燥物含量は2.22%で、総量は248m^3であった。最終生産物は、$CaCO_3$含有量が69.7%で、比表面積が10.6m^2/kgであった。

【００３９】

実施例２

原紙の製造

実施例１で製造された生産物をコーテッドファイン紙におけるフィラーとして用いた。ファイン紙をストックホルムのＳＴＦＩの実験装置（ＦＥＸ）で製造した場合の試験で得られた結果を、以下の表に示す：

【表２】

表２．ファイン紙の表面特性

フィラー	フィラー含量, %	地合, %	気孔率 Ml/min (ベントセン)	空気透過抵抗性, s (ガーレー)	粗さ ml/min (ベントセン)
PCC	18.0	10.6	761	17.6	814
PCC	21.0	11.1	799	16.1	862
スーパーフィル	17.8	10.4	543	26.5	771
スーパーフィル	22.4	9.5	439	32.3	611

【００４０】
表の結果から明らかなように、本発明に記載の微細繊維系フィラーは、市販のＰＣＣフィラーに比べて、紙のコーティング性への影響が驚くほど良好な程度に、原紙の地合及び平滑性を改善することができる。その効果は、フィラーの量に正比例して大きくなる。更に、不透過性又は表面の密度が、当該フィラー（スーパーフィル）でより大きく、混合物のコーティング性がより良好なので、特に軽量紙との関連で、特性をうまく生かすことができる。
【００４１】
実施例３
ミル試験
Ａ１．フィラー含有紙の製造
坪量56g/m^2の原紙を、コーティング用の工場の条件で製造した。スラッシュは、樺材パルプ（74%）と松材パルプ（24%）の混合物からなっていた。リファイニングの後、松材のＳＲ値は32～34°で、樺材のＳＲ値は22～25°であった。ヘッドボックス中でのパルプのＳＲ値は、35～40°であった。
【００４２】
抄紙機のワイヤーコンパートメントは、バルメット（シム-フォーマー）のハイブリッド(hybride)ワイヤーを有し、湿式コンパートメントは、トリプルコンプレッサーと従来の乾燥部とを具えるバルメットのシム-プレスIIからなる。
【００４３】
原紙において、種々のフィラー、即ち、製品フィンタルク(Finntalc)Ｆ１５ＳＬ（モンドミネラルズのタルク）、アルバコア(Albacor)ＨＯ（スペシャルティミネラルズのＰＣＣ）及び実施例１に記載の複合フィラー［以降、”スーパーフィル(SuperFill)”と称する］を用いた。フィラーとして用いたタルクの量は10%及び15%で、スーパーフィルの量は10%、15%及び20%である。
【００４４】
ナノ粒子及びカチオン性スターチ（コンポジル(Compozil)プラス：ＥＫＡ ＮＰ７８０ナノ粒子及びＥＫＡ ＰＬ１５１０C-PAM，供給者：ＥＫＡケミカルズ）を保持薬品として用いた。タルク及びＰＣＣの場合の投薬量を以下に示す：ナノ粒子280g/t，ポリマー70g/t、また、スーパーフィルを加えた場合：ナノ粒子280g/t，ポリマー50g/t。使用したカチオン性スターチと樹脂接着剤の量は、8kg/tと5.2g/tであった。ミョウバンをタルクに対し13kg/tで投与し、ＰＣＣ及びスーパーフィルを加えた場合、19kg/tで投与した。
【００４５】
Ａ２．結果
コウルターオイル(coulter-oil)気孔率を原紙サンプルから測定した。低フィラー含量では、孔径分布に有意の違いは見られなかった。全気孔の75%が1.2～1.8μmの範囲にあった（最大点の周り）。フィラー含量が20%に上昇した場合、有意の違いが観測された。ＰＣＣの場合、孔径のメジアンは、フィラー量が増加するにつれ上昇した。スーパーフィル

フィラーでは、メジアンが低下し、分布が狭くなり、その上、値の75％が約0.8μｍになった。同じ効果がタルクの場合にも見られたが、より小さな規模であった。フィラーとしてスーパーフィルを用いフィラー含量が20％の場合、孔径のメジアンはＰＣＣの対応する値のたった60％であり、孔径分布（値の75％）の幅はＰＣＣで得られた値のたった34％であった。

【００４６】

従って、スーパーフィルが紙に与えたデータから、該紙の表面は、ＰＣＣを充填した紙の表面よりも密であり、被覆率がより良好であるため、コーティングを円滑にし、紙の特性を改善すると結論付けることができる。換言すれば、コーティング顔料が原紙中を容易に浸透できない程に、より良好でより光沢がありより平滑な表面が得られる。

【００４７】

Ｂ１ オンライン-コーティング

上記原紙の一方の面にコーティングを施し、他方の面を表面サイズ処理した。コーティングには、ＢＴＧのＡＢＣシングル-ブレードコーターを用いた。表面サイズ処理は、コーターのバッキングロール上でフィルム移転することにより、同じユニットで実施した。機械速度は750m/minでウェブのリーラー(reeler)の長さは252cmであった。４番目の乾燥グループの後、オンライン-コーティング実施し、該コーティングを乾燥シリンダーで乾燥した（５番目の乾燥グループ）。

【００４８】

タルク又はスーパーフィルを15％含有するフィラーを有する原紙に、それぞれオンライン-コーティングを施した。抄紙時にワイヤーに接する面にだけコーティングを施し（13g/m^2）、表面側を表面サイズ処理した（0.5g/m^2）。

【００４９】

スーパーフィルの場合、オンライン-コーターの作業性が良好であった。コーティング条件は一定とし、それらの条件を表３に示す。コーティング混合物の組成又は固形分含有率は、試験中変化させなかった。

【００５０】

【表３】

表３．コーティング条件

	タルク	スーパーフィル
原紙の坪量, g/m^2	53.8	53.0
ローラーの坪量, g/m^2	70.1	68.5
コーティングの坪量, g/m^2	13.1	12.6
原紙の水分, ％	1.5	1.7
ローラーの水分, ％	5.9	5.4
ブレード圧, kPa	188.7	182.9
厚さ, μm	86.0	94.0

【００５１】

コーティングが施され、カレンダー加工された紙の特性を測定した。

スーパーフィルを含み、コーティングが施され、カレンダー加工された紙は、タルクが充填された対応の紙よりも、約5％単位良好な光沢及び0.1pps単位良好な平滑性を有している。スーパーフィル紙のコーター量が幾分少ないことを考慮すると、これは非常によい結果である。また、スーパーフィル紙の光散乱ファクターと白色度は、タルクを充填した対応の紙よりもかなり良好であった。

【００５２】

これらの結果に基づき、複合顔料によって、原紙へのコーティングカラーの浸透を効果的に減ずることができ、被覆率と光沢とがより良好なコーティングを得ることができると結論付けることができる。このことは、紙の孔が小さく、孔径分布が狭く、原紙の平滑性が極めて良好であるという事実に起因するであろう。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
21 November 2002 (21.11.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/092909 A1

(51) International Patent Classification⁷: D21H 17/69, 15/12, 11/16

(21) International Application Number: PCT/FI02/00341

(22) International Filing Date: 24 April 2002 (24.04.2002)

(25) Filing Language: Finnish

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
20010846 24 April 2001 (24.04.2001) FI

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **M-REAL OYJ** [FI/FI]; Revontulentie 6, FIN-02100 Espoo (FI).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **SILENIUS, Petri** [FI/FI]; Raitapurontie 57, FIN-08500 Lohja as. (FI). **MEURONEN, Jari** [FI/GB]; 9 Vicarage Road, Tywardreath, Par, Cornwall PL24 2PQ (GB). **LESKELÄ, Markku** [FI/FI]; Hakulintie 43 A 5, FIN-08500 Lohja as. (FI).

(74) Agent: **SEPPO LAINE OY**; Itämerenkatu 3 B, FIN-00180 Helsinki (FI).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT (utility model), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), CZ, DE (utility model), DE, DK (utility model), DK, DM, DZ, EC, EE (utility model), EE, ES, FI (utility model), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *with international search report*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/092909 A1

(54) **Title:** COATED FIBROUS WEB AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF

(57) **Abstract:** The present invention relates to a coated fibrous web and a method for producing it. According to the present invention, a coated fibrous web comprises a filler-containing base web that has a pigment-containing coating layer on at least one surface. The filler of the base web consists at least partially of cellulose or lignocellulose fibrils, on the surface of which light scattering material particles have been deposited. The filler comprises cellulose or lignocellulose fibrils having an average thickness less than 5μm produced from plant fibres by refining and screening. Considerable advantages are achieved with the present invention. With the help of the composite filler, the formation of the fibrous web can be improved significantly without impairing the retention, which makes it possible to achieve an extremely smooth substrate for the coating. The smoothness of the surface can also be improved. Furthermore, the fines-based carrier fraction of the fillers not penetrate too much into the fibre network. Due to these reasons even a small amount of coating produces good coverage and quality improving cost-efficiency.

Coated fibrous web and process for the production thereof

The present invention relates to a coated fibrous web according to the preamble of claim 1.

This kind of a fibrous web generally comprises a base web with a filler, having a pigment-containing coating layer on at least one surface.

The present invention relates also to the method according to the preamble of claim 12 for producing a coated fibrous web.

The printability of paper and board – properties of the printing surface and the printing process – are improved by coating the paper with different mineral coatings. The purpose of the coating is to cover the fibres and the fibre flocks of the paper and board and, by these measures, to decrease the roughness of the surface and the size of the pores of the surface. The coatings usually consist of pigments and binders, as well as of various additives.

The coatability of paper, in other words the capability of the base paper to be covered with a coating, has become even more important with the increased demand for lightweight paper grades. Although the coverage can be affected by the properties of the coating mix and the coating manner, the qualities of the base paper are also important. Good formation and smoothness as well as suitable air resistance and porosity are properties of the base paper that are the most important factors affecting the coatability, especially when good quality is aspired with a small amount of coating. The fibre web to be coated usually contains filler. The filler improves the formation of the paper web by filling the spaces between the fibres. Also the opacity of the web can be improved with the help of the filler.

Finnish Patent Specification No. 100729 discloses a papermaking filler comprising porous aggregates formed by precipitated calcium carbonate particles on the surface of fines. What characterises this new kind of filler is that, according to the patent specification, the calcium carbonate is precipitated on fine fibrils produced by refining cellulose fibres and/or mechanical pulp fibres. The size distribution of the fines fraction corresponds mainly to the wire screen fraction P100.

Based on said patent specification it is possible to increase the content of calcium carbonate in paper, whereby the grammage of the paper can be lowered without changing "other important" properties of paper. The results of the publication are based on the data measured on laboratory sheets by the standards of SCAN-C 26:76 and SCAN-M 5:76, respectively. No mention about the coatability of the paper is made in the publication.

According to the present invention it has now been found, quite surprisingly, that by filling the paper or board web or a corresponding fibre web with the above-described filler, not only the other important properties of paper remain intact but also the coatability of fibre web is considerably improved.

Furthermore, within the scope of the present invention it has been found that also other fillers consisting at least partly of cellulose or lignocellulose fibrils, over which light scattering material particles has been precipitated, can be used as fillers. These particles are typically inorganic salts precipitating in an aqueous phase, such as calcium carbonate, calcium sulphate, barium sulphate and calcium oxalate.

More specifically, the method according to the present invention is mainly characterised by what is stated in the characterising part of claim 1.

The method according to the present invention is characterised by what is stated in the characterising part of the claim 12.

The present invention provides considerable advantages. Thus, a composite filler consisting of fibrils and mineral pigments has been found to provide the base paper with properties that are, as far as coatability is concerned, better than what can be achieved with fillers that are at the present commercially available. Since the composite filler used in the present invention surprisingly can improve considerably the formation of the fibre web without impairing retention, a very smooth coating substrate can be obtained by means of the present invention. The smoothness of the surface can also be improved. Furthermore, the fines-based carrier fraction makes the surface of the base paper denser so that the coating does not penetrate too much into the fibre network. Due to these reasons, even a small amount of coating provides good coverage and a high quality of the coating, improving the cost efficiency.

In the following, the present invention will be examined more closely with the help of a detailed description and some working examples.

In the examples below, the filler used in the present invention is based on fibrils obtained from chemical pulp. In this context, chemical pulp refers to a pulp, which has been treated with cooking chemicals for delignification of the cellulose fibres. According to a preferred embodiment, fibrils have been obtained by refining a pulp produced by the sulphate process or by another alkaline pulping process. The present invention can also be applied to modification of fibrils obtained from chemimechanical and mechanical pulp, in addition to chemical pulps.

Typically, the average thickness of cellulose or lignocellulose fibrils is smaller than 5 μm, conventionally smaller than 1 μm. The fibrils are characterized by at least one of the following criteria:

a. they correspond to a fraction which passes a 50-mesh (or preferably a 100-mesh) screen; and
b. their average thickness is 0.01 – 10 μm (preferably at maximum 5 μm and in particular at maximum 1 μm) and their average length is 10 – 1500 μm.

The source material for the fibrils, i.e. the fines based on cellulose or other fibers, is fibrillated by beating it in a pulp refiner. The desired fraction may, when necessary, be separated by using a screen, but fines need not always be screened. Suitable fibril fractions include wire screen fractions P50 – P400. Preferably refiners with grooved blades are used.

The light-scattering material particles in the filler are inorganic or organic salts that can be formed from their source materials by precipitation in an aqueous medium. Such compounds include calcium carbonate, calcium oxalate, calcium sulphate, barium sulphate, and mixtures thereof. The material particles are deposited on the fibrils. The amount of an inorganic salt compound in proportion to the fibril amount is approx. 0.0001 – 95 % by weight, preferably approx. 0.1 – 90 % by weight, most suitably approx. 60 – 80 % by weight, calculated from the amount of filler, and approx. 0.1 – 80 % by weight, preferably approx. 0.5 – 50 % by weight, of the paper.

In the following, the present invention is examined with particular reference to a product according to FI Patent Specification No. 100729, but it is clear that the present invention can be adapted for other products mentioned hereinbefore by changing appropriately the source materials of the light scattering pigment.

The filler is produced by precipitating a mineral pigment on the surface of fine fibrils prepared from cellulose fibres and/or mechanical pulp fibres. For example, the precipitation of calcium carbonate can be carried out by feeding into an aqueous slush of fibrils an aqueous calcium hydroxide solution which possibly contains a solid calcium hydroxide, and a compound which contains carbonate ions and is at least partly dissolved in water (e.g. sodium carbonate or ammonium carbonate). It is also possible to introduce into the aqueous phase carbon dioxide gas that, in the presence of calcium hydroxide, produces calcium carbonate. There are formed string-of-pearls-like calcium carbonate crystal aggregates, which are held together by fibrils, i.e. fine strands, and in which the calcium carbonate particles are deposited onto the fine fibrils and attached to them. The fine fibrils together with calcium carbonate form string-of-pearls-like strands, and the calcium carbonate aggregates primarily resemble strings of pearls in a pile. In water (slush) the ratio of the effective volume of the aggregates to the pulp is very high compared with the corresponding ratio of conventional calcium carbonate used as filler. By "effective volume" is meant, in this case, the volume required by the pigment.

The diameter of the calcium carbonate particles in the aggregates is about 0.1 to 5 μm, typically about 0.2 to 3 μm. In particular, the fibrils correspond to wire screen fractions P50 (or P100) to P400. In the filler at least 80 %, preferably up to 90 %, of the light scattering pigments are attached to the fibrils.

The paper pulp is slushed by a process known per se (typically to solids content of about 0.1 to 1 %) and it is spread on the wire. The above-mentioned filler is added to the fibre slush most suitably in the headbox of a paper or board machine, usually in an amount of about 1 to 100 % by weight of fibres of pulp. In other words, the amount of the filler can be up to equal to – or greater than – the amount of the actual pulp. In principle, it is also possible to produce a base web, the fibre material of which consists totally of fibrils of the filler, which implies that the present filler can form from 1 to 100 % by weight of the fibre material of the base web.

The pulp is webbed in a paper or board machine to form a paper or board web. The fibre web is dried and coated and possibly processed further, for example, by calendering.

Coating can be carried out as single-coating or double-coating, whereupon the coating colour can be used as single-coat mixes and as so called precoating and surface-coat mixes. Also triple coatings are possible. In general, the coating colour according to the present invention contains from 10 to 100 parts by weight of at least one pigment or mixture of pigments, from 0.1 to 30 parts by weight of at least one binder and from 1 to 10 parts by weight of other additives known per se.

The typical composition of a precoating mixture is as follows:

Coating pigment (for example, coarse calcium carbonate)	100 parts by weight
Binder	1 - 20 % of the weight of the pigments
Additives and auxiliary agents	0.1 - 10 % of the weight of the pigments
Water	the rest

Water is added to the precoating mix so that the solids content is generally from 40 to 70 %.

According to the present invention, the composition of the surface-coat mixture or single-coat mixture is as follows:

Coating pigment I (for example, fine carbonate)	10 - 90 parts by weight
Coating pigment II (for example fine kaolin)	10 - 90 parts by weight
Pigment total	100 parts by weight
Binder	1 - 20 parts by weight
Additives and auxiliary agents	0.1 - 10 parts by weight
Water	the rest

Water is added to this kind of a coating colour so that the dry solids content is typically from 50 to 75 %.

According to the present invention, in the coating colours presented above it is possible to use pigments that have a steep particle size distribution, so that the case at maximum 35 % of the pigment particles are smaller than 0.5 μm, preferably at maximum 15 % are smaller than 0.2 μm.

The present invention is applicable to any pigment. Precipitated calcium carbonate, ground calcium carbonate, calcium sulphate, calcium oxalate, aluminium silicate, kaolin (hydrous aluminium silicate), aluminium hydroxide, magnesium silicate, talc (hydrous magnesium silicate), titanium dioxide and barium sulphate, and mixtures thereof can be mentioned as examples of the pigments. Synthetic pigments can also be used. Of the pigments mentioned above, the main pigments are kaolin, calcium carbonate, precipitated calcium carbonate and gypsum, which in general constitute over 50 % of the dry solids in the coating mix. Calcined kaolin, titanium dioxide, satin white, aluminium hydroxide, sodium silicoaluminate and plastics pigments are additional pigments, and their amounts are in general less than 25 % of the dry solids in the mix. Of the special pigments, special-quality kaolins and calcium carbonates, as well as barium sulphate and zinc oxide, should be mentioned.

The present invention is applied especially preferably to calcium carbonate, calcium sulphate, aluminium silicate and aluminium hydroxide, magnesium silicate, titanium dioxide and/or barium sulphate, as well as mixtures thereof, in which case, especially preferably, the principal pigment in the pre-coat mixes is calcium carbonate or gypsum and in surface-coat mixes and single-coat mixes the principal pigment consists of mixtures of calcium carbonate or gypsum and kaolin.

It is possible to use any known binders generally employed in paper production as binders in the coating colours. Besides the individual binders, it is also possible to use mixtures of binders. Examples of typical binders include synthetic latexes made up of polymers or copolymers of ethylenically unsaturated compounds, e.g. copolymers of the butadiene-styrene type, which possibly also have a comonomer containing a carboxyl group, such as acrylic acid, itaconic acid or maleic acid, and polyvinyl acetate having comonomers that

contain carboxyl groups. Together with the materials cited above, it is also possible to use, for example, the water-soluble polymers, starch, CMC, hydroxyethyl cellulose and polyvinyl alcohol as binders.

Furthermore, it is possible to use conventional additives and auxiliary agents, such as dispersants (e. g. sodium salt of polyacrylic acid), agents affecting the viscosity and water retention of the mix (e. g. CMC, hydroxyethyl cellulose, polyacrylates, alginates, benzoate), so-called lubricants, hardeners used for improving water-resistance, optical auxiliary agents, anti-foaming agents, pH control agents, and preservatives in the coating composition. Examples of lubricants include sulpfonate oils, esters, amines, calcium or ammonium stearates; of agents improving water resistance, glyoxal; of optical auxiliary agents, diaminostilbene disulfonic acid derivatives; of anti-foaming agents, phosphate esters, silicones, alcohols, ethers, vegetable oils; of pH control agents, sodium hydroxide, ammonia; and finally of preservatives, formaldehyde, phenol, quaternary ammonium salts.

The coating mix can be applied to the material web in a manner known per se. The method according to the present invention for coating paper and/or board can be carried out with a conventional coating apparatus, i.e. by blade coating, or by film coating or JET application.

During coating, a coating layer having a grammage of 5-30 g/m^2 is formed at least on one surface, preferably on both surfaces. An uncoated side can be treated, for example, by web sizing.

With the aid of the present invention, coated and optionally calendared cellulose-containing material webs having excellent printing properties, good smoothness and high opacity and brightness, can be produced. By "cellulose-containing material" we refer to the paper or board or a corresponding cellulosic material derived from a lignocellulose-containing raw material, in particular from wood or from annual or perennial plants. The said material can be wood-containing or wood-free, and it can be produced from mechanical, semi-mechanical (chemimechanical) or chemical pulp. Chemical pulp or mechanical pulp may be bleached or unbleached. The material may also contain recycled fibers, in particular recycled paper or recycled board. The material may also contain recycled fibers, in particular recycled paper or recycled board. The grammage of the material web ranges typically from 35 to 500 g/m^2, typically it is about 50 to 450 g/m^2.

In general the grammage of the base paper is 20-250 g/m^2, preferably 30-80 g/m^2. By coating a base paper of this type, the grammage of which is approx. 50-70 g/m^2, with 10-20 g of coating/m^2/side and by calendering the paper a product that has a grammage of 70-110 g/m^2, a brightness of at least 90 %, an opacity of at least 90 % is obtained. An especially preferred product is a coated offset paper in which high gloss and high opacity and bulk are combined. The present invention is suitable also for production of coated fine paper, possibly also for those that contain mechanical pulp.

The following non-limiting examples illustrate the present invention. The measurement results indicated for the paper properties in the examples have been determined by the following standard methods:

Surface roughness: SCAN-P76:95
Porosity: SCAN-P60
Resistance of air permeability: SCAN-M8,P19

Example 1

Production of filler

Refining of chemical pulp

Birch sulphate pulp was refined with a Valmet JC-01 refiner to produce pulp that is suitable for production of the filler. The consistency of refining was about 4 % and the total energy consumption was 343 kWh/t and the specific edge load was 0,5 J/m.

Properties of the product are presented in Table 1.

Table 1. Fibre properties before and after refining

	Before refining	After refining
Fibre length (length), mm	0.86	0.58
Fibre length (weight), mm	1.00	0.77
SR°	16	86

Carbonating of pulp

Carbonating was performed in tap water according to the FI Patent Specification No. 100729. The water slurry was obtained, the dry matter content of which was 2.22 % and total amount 248 m^3. The final product had $CaCO_3$ content of 69.7 % and a specific surface area 10.6 m^2/kg.

Example 2

Production of base paper

The product produced in Example 1 was used as a filler in coated fine papers. The following table presents the results that were obtained in the test where fine paper was produced on the pilot machine (FEX) of STFI in Stockholm:

Table 2. Properties of the surface of fine paper

Filler	Filler content, %	Formation, %	Porosity Ml/min (Bendtsen)	Resistance of air permeability, s (Gurley)	Roughness ml/min (Bendtsen)
PCC	18.0	10.6	761	17.6	814
PCC	21.0	11.1	799	16.1	862
SuperFill	17.8	10.4	543	26.5	771
Superfill	22.4	9.5	439	32.3	611

It appears from the results of the table that a fines-based filler described in this invention improves formation and smoothness of the base paper in comparison to a commercial PCC filler to the degree that the effect on the coatability of paper is surprisingly good. The effect grows in direct relation to the amount of the filler. Moreover, the impermeability or density of the surface is greater with the filler in question (SuperFill), a property, which

can be taken advantage of, especially in the context of the lightweight papers, as the coatability of the mix is better.

Example 3.

Mill trial

A1. Production of filler-containing paper

A base paper that has a grammage of 56 g/m^2, was produced in factory conditions for coating. The slush consisted of a mixture of birch pulp (74 %) and pine pulp (24 %). After refining, the SR value of the pine was 32 to 34° and that of birch was 22 to 25 °. The SR value of the pulp in the headbox was 35 to 40°.

The wire compartment of the paper machine had a hybride wire of Valmet (Sym-former), and the wet pressing compartment consisted of a Valmet Sym-Press II that has a triple compressor and a conventional drying section.

Three different fillers were used in the base paper, namely products Finntalc F 15 SL (talc of Mondo Minerals), Albacor HO (PCC of Specialty Minerals) and a composite filler described in the Example 1, refered to hereinafter as "SuperFill". Talc was used as filler in amounts of 10 % and 15 % and SuperFill in amount of 10 %, 15 % and 20 %.

Nanoparticles and cationic starch (Compozil Plus: EKA NP 780 nanoparticle and EKA PL 1510 C-PAM, supplier: EKA Chemicals) were used as retention chemicals. The dosage amounts in the case of talc and PCC were as follows: nanoparticle 280 g/t, polymer 70 g/t, and with SuperFill: nanoparticle 280 g/t, polymer 50 g/t. The amounts of cationic starch and resin adhesive used were 8 kg/t and 5.2 g/t. The alum was administered for talc at 13 kg/t and with PCC and SuperFill at 19 kg/t.

A2. Results

The coulter-oil porosity was measured from the base paper samples. No significant differences were observed in the pore size distribution with low filler contents. 75 % of all pores were in the range of 1.2 to 1.8 μm (around the maximum point). When the filler content was increased to 20 %, significant differences were observed. In the case of PCC, the median of the pore size increased as the amount of filler was increased. The median decreased and the distribution narrowed with the SuperFill filler, whereupon 75 % of the values were around 0.8 μm. The same effect can be seen with talc but in a smaller scale. When the filler content is 20 % with Superfill as the filler, the median of the pore size was only 60 % of the corresponding value of the PCC, and the width of the pore size distribution (75 % of values) was only 34 % of values obtained with the PCC.

Thus, it can be concluded from the data that the SuperFill provides paper, the surface of which is more enclosed than the surface of the paper filled with PCC, which facilitates the coating and improves the quality of paper due to the better coverage. In other words, better glossier and smoother surface is obtained as the coating pigments cannot penetrate into the base paper as easily.

B1 Online-coating

The base paper described hereinbefore was coated one-side and the other side was surface-sized. The ABC single-blade coater of BTG was used for coating. The surface sizing was performed in the same unit by film transferring on the backing-roll of the coater. The machine velocity was 750 m/min and length of the reeler of the web was 252 cm. Online-coating was carried out after the fourth drying group and the coating was dried with drying cylinders (the 5^{th} drying group).

Online-coating was made on base papers that had fillers containing 15 % of talc or SuperFill, respectively. Only the wire side was coated (13 g/m^2), the surface side was surface-sized (0.5 g/m^2).

Runnability of the online-coater was good with the SuperFill. The coating conditions were kept constant and they are presented in the Table 3. The composition of the coating mix or solids content did not change during the test.

Table 3. Coating conditions

	Talc	SuperFill
Basis weight of base paper, g/m^2	53.8	53.0
Basis weight of roller, g/m^2	70.1	68.5
Basis weight of coating, g/m^2	13.1	12.6
Moisture of base paper, %	1.5	1.7
Moisture of roller, %	5.9	5.4
Blade pressure, kPa	188.7	182.9
Thickness, µm	86.0	94.0

Properties of coated and calendered papers were determined.

The coated and calendered paper that contains SuperFill has about 5 % units better gloss and 0.1 pps units better smoothness than a corresponding paper filled with talc. This is a very good result, taking into account that the coater amounts of the SuperFill papers were even slightly smaller. The light scattering factor and brightness of the SuperFill papers were also considerably better than the corresponding papers filled with talc..

On the basis of these results, it can be concluded that with composite pigments the penetration of the coating colour into the base paper can be effectively decreased and a better coverage and gloss of the coating obtained. This is probably due to the fact that the pores of the paper are small, their size distribution is narrow and the smoothness of the base paper is extremely good.

Claims:

1. A coated fibrous web comprising
- a filler-containing base web, which has a pigment-containing coating layer at least on one of the surfaces,

characterised in that
- the filler of the base web consists at least partially of cellulose or lignocellulose fibrils, on which light scattering material particles have been precipitated.

2. A fibrous web according to Claim 1, characterised in that the filler comprises cellulose or lignocellulose fibrils that have an average thickness of less than 5 µm, produced by refining and screening of plant fibres.

3. A fibrous web according to Claim 2, characterised in that the light scattering material particles are precipitated on fibrils, which correspond to a fraction passing through a 50-mesh screen and/or having an average thickness of 0.01 to 5 µm and an average length of 10 to 1500 µm.

4. A fibrous web according to any of Claims 1 to 3, characterised in that the light scattering material particles are inorganic salts that can be formed from their source materials by precipitating in an aqueous medium.

5. A fibrous web according to Claim 4, characterised in that the light scattering material particles are calcium carbonate, calcium oxalate, calcium sulphate, barium sulphate or mixtures thereof.

6. A fibrous web according to any of Claims 1 to 5, characterised in that the material particles are precipitated on the fibrils.

7. A fibrous web according to Claim 6, characterised in that the amount of the light scattering material particle in proportion to the amount of fibrils is 0.0001 to 95 % by weight, preferably about 0.1 to 90 % by weight, most suitably about 60 to 80 % by weight,

based on the amount of filler, and about 0.1 to 60 % by weight, preferably 0.5 to 50 % by weight of paper.

8. A fibrous web according to any of the preceding claims, characterised in that it is coated with calcium carbonate, gypsum, aluminium silicate, kaolin, aluminium hydroxide, magnesium silicate, talc, titanium oxide, barium sulphate, zinc oxide, synthetic pigment or mixtures thereof.

9. A fibrous web according to any of the preceding claims, characterised in that the filler, which comprises cellulose or lignocellulose fibrils, over which the light scattering material particles have been precipitated, forms from 10 to 100 % by weight of the filler of the base web.

10. A fibrous web according to any of the preceding claims, characterised in that the filler, which comprises cellulose or lignocellulose fibrils, on which the light scattering material particles have been precipitated, forms from 10 to 100 % by weight of the fibre material of the base web.

11. A fibrous web according to any of the preceding claims, characterised in that it comprises coated, wood-containing or wood-free paper.

12. A method of producing a fibrous web, according to which method a pigment-containing coating layer is applied at least on one surface of a base web containing fibre material, characterised by forming the base web from a slush of the fibre material, to which a product comprising cellulose or lignocellulose fibrils, on which light scattering material particles have been deposited, is added as a filler.

13. A method according to Claim 12, characterised by using a filler that comprises cellulose or lignocellulose fibrils having an average thickness of less than 5 μm produced by refining and screening plant fibres.

14. A method according to Claim 12, characterised by using a filler, the light scattering material particles of which have been deposited on fibrils, which correspond to a

fraction, which passes through a 50-mesh screen and/or have an average thickness of 0.1 to 10 μm and an average length of 10 to 1500 μm.

15. A method according to any of Claims 12 to 14, characterised by using a filler in which at least 80 % of the light scattering pigment particles are attached to the fibrils.

16. A method according to Claim 12, characterised by coating the base web in a paper machine with a pigment containing coating mixture.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FI 02/00341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7: D21H 17/69, D21H 15/12, D21H 11/16
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)

IPC7: D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

SE,DK,FI,NO classes as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, PAPERCHEM

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 9701670 A1 (METSÄSERLA OY), 16 January 1997 (16.01.97), page 3, line 15 - page 4, line 4; page 4, line 20 - line 28 --	1-16
X	EP 0930345 A2 (METSÄ-SERIA CORPORATION), 21 July 1999 (21.07.99), abstract --	1-16
A	WO 9636750 A1 (J.M. HUBER CORPORATION), 21 November 1996 (21.11.96), page 3, line 1 - line 17, claim 1, abstract --	1-16

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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	Date of mailing of the international search report
23 August 2002	26 -08- 2002
Name and mailing address of the ISA/ Swedish Patent Office Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. +46 8 666 02 86	Authorized officer Marie Karlsson/Els Telephone No. +46 8 782 25 00

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FI 02/00341

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5824364 A (LAURENT COUSIN ET AL), 20 October 1998 (20.10.98), column 1, line 10 - line 22; column 2, line 32 - line 64 --	1-16
A	EP 0791685 A2 (METSÄ-SERLA OY), 27 August 1997 (27.08.97), page 5, line 2 - line 5 --	1-16
A	US 5223090 A (JOHN H. KLUNGNESS ET AL), 29 June 1993 (29.06.93), abstract --	1-16

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

06/07/02

International application No.
PCT/FI 02/00341

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9701670 A1	16/01/97	AT 205562 T	15/09/01
		AU 699733 B	10/12/98
		AU 6227096 A	30/01/97
		CA 2223955 A	16/01/97
		DE 69615192 D,T	04/07/02
		DK 835343 T	12/11/01
		EP 0835343 A,B	15/04/98
		SE 0835343 T3	
		ES 2163640 T	01/02/02
		FI 100729 B	00/00/00
		FI 953238 A	30/12/96
		JP 11508331 T	21/07/99
		NZ 311044 A	28/07/98
		PT 835343 T	30/01/02
		US 6251222 B	26/06/01
		US 6375794 B	23/04/02
		US 2001000063 A	29/03/01
		US 2002084050 A	04/07/02
EP 0930345 A2	21/07/99	AU 739447 B	11/10/01
		AU 9405398 A	10/06/99
		FI 106140 B	00/00/00
		FI 974297 A	22/05/99
		JP 11217794 A	10/08/99
		NZ 332838 A	28/04/00
		US 6156118 A	05/12/00
WO 9636750 A1	21/11/96	CA 2195300 A	21/11/96
		EP 0772702 A	14/05/97
		NO 970060 A	05/03/97
		US 5914190 A	22/06/99

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

06/07/02

International application No.
PCT/FI 02/00341

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5824364 A	20/10/98	AT 70993 A	15/06/95
		AT 400565 B	25/01/96
		BE 1006908 A	24/01/95
		CA 2093545 A	08/10/93
		CH 686963 A	15/08/96
		DE 4311505 A,C	14/10/93
		DK 41793 A	08/10/93
		ES 2100781 A,B	16/06/97
		FI 931584 A	08/10/93
		FR 2689530 A,B	08/10/93
		GB 2265916 A,B	13/10/93
		GB 9307486 D	00/00/00
		IT 1260643 B	22/04/96
		IT T0930240 D	00/00/00
		JP 3187598 B	11/07/01
		JP 6158585 A	07/06/94
		NL 194508 B	01/02/02
		NL 9300612 A	01/11/93
		NO 308594 B	02/10/00
		NO 931326 A	08/10/93
		PT 101250 A,B	29/04/94
		SE 506115 C	10/11/97
		SE 9301169 A	08/10/93
		US 5731080 A	24/03/98
EP 0791685 A2	27/08/97	AU 712365 B	04/11/99
		AU 1478197 A	28/08/97
		CA 2198045 A	21/08/97
		FI 100670 B	00/00/00
		FI 960774 A	21/08/97
		JP 9316794 A	09/12/97
		NO 970760 A	21/08/97
		NZ 314272 A	24/10/97

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

06/07/02

International application No.
PCT/FI 02/00341

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5223090 A	29/06/93	AT 158036 T	15/09/97
		AU 650968 B	07/07/94
		AU 1584592 A	06/10/92
		BG 98139 A	30/06/94
		BR 9205696 A	24/05/94
		CA 2103549 A	07/09/92
		CZ 9301830 A	13/04/94
		DE 69222190 D,T	26/02/98
		EP 0690938 A,B	10/01/96
		SE 0690938 T3	
		ES 2107532 T	01/12/97
		FI 933789 A	30/08/93
		HU 67632 A	28/04/95
		HU 9302500 D	00/00/00
		JP 3145707 B	12/03/01
		JP 6507944 T	08/09/94
		KR 213456 B	02/08/99
		MX 9200975 A	01/09/92
		PL 171323 B	30/04/97
		RO 110837 A,B	30/04/96
		RU 2098534 C	10/12/97
		SK 87293 A	06/04/94
		US RE35460 E	25/02/97
		WO 9215754 A	17/09/92

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1998)

フロントページの続き

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

(72)発明者 マルック レスケレ
フィンランド国 ０８６８０ ムイヤラ ウースニーチュンクヤ １

Ｆターム(参考) 4L055 AF09 AF43 AF44 AF46 AG05 AG08 AG12 AG17 AG19 AG20
AG27 AG34 AG94 AG98 AH01 AH02 AJ04 BD10 BE08 EA16
EA19 FA10 FA14 FA30 GA17 GA18 GA19