(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-16704
(P2012-16704A)
(43)公開日　平成24年1月26日(2012.1.26)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
B05D 7/00	(2006.01)	B05D 7/00	F	4D075
D21H 23/48	(2006.01)	D21H 23/48		4L055
D21H 19/80	(2006.01)	D21H 19/80		
B05D 1/30	(2006.01)	B05D 1/30		

審査請求 有　請求項の数 28　ＯＬ　外国語出願　（全 29 頁）

(21)出願番号　特願2011-203188 (P2011-203188)
(22)出願日　平成23年9月16日 (2011.9.16)
(62)分割の表示　特願2003-355319 (P2003-355319)の分割
原出願日　平成15年10月15日 (2003.10.15)

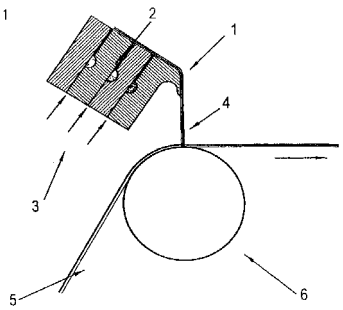
(71)出願人　502141050
ダウ　グローバル　テクノロジーズ　エルエルシー
アメリカ合衆国　ミシガン州　４８６７４，ミッドランド，ダウ　センター　２０４０
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100093665
弁理士　蛯谷　厚志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】コーテッド紙または板紙を製造する方法

(57)【要約】
【課題】高い剪断条件下に高い粘度を有する塗料を紙または板紙に適用する、コーテッド紙または板紙を製造する方法を提供する。
【解決手段】(a)少なくとも１層を含む自由流動性カーテンを形成すること、ここでこの自由流動性カーテンの少なくとも１層を形成する組成物は、25℃の温度および500,000s^{-1}の剪断速度において、少なくとも50mPa・sの高剪断粘度を有する、そして(b)前記カーテンを原紙または板紙の連続的ウェブ支持体と接触させること、の工程を含む、印画紙を除く、コーテッド紙または板紙を製造する方法。
【選択図】図１

図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
(a)少なくとも１層を含む自由流動性カーテンを形成すること、ここでこの自由流動性カーテンの少なくとも１層を形成する組成物は、25℃の温度および500,000s^{-1}の剪断速度において、少なくとも50mPa・sの高剪断粘度を有する、そして
(b)前記カーテンを原紙または板紙の連続的ウェブ支持体と接触させること、
の工程を含む、印画紙を除く、コーテッド紙または板紙を製造する方法。
【請求項２】
工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層が少なくとも75mPa・s、好ましくは少なくとも100mPa・s、最も好ましくは少なくとも125mPa・sの高剪断粘度を有する、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
(a)少なくとも１層を含む自由流動性カーテンを形成すること、ここでこの自由流動性カーテンの少なくとも１層を形成する組成物は少なくとも１種の顔料を含み、その形態および構造は500,000s^{-1}より低い剪断速度において破壊され、そして
(b)前記カーテンを原紙または板紙の連続的ウェブ支持体と接触させること、
の工程を含む、印画紙を除く、コーテッド紙または板紙を製造する方法。
【請求項４】
(a)少なくとも１層を含む自由流動性カーテンを形成すること、ここでこの自由流動性カーテンの少なくとも１層を形成する組成物は、25℃の温度において30,000s^{-1}における粘度／3,000s^{-1}における粘度の比として定義した、剪断増粘指数が少なくとも1.2であり、そして
(b)前記カーテンを原紙または板紙の連続的ウェブ支持体と接触させること、
を含む、印画紙を除く、コーテッド紙または板紙を製造する方法。
【請求項５】
工程(a)の自由流動性カーテンが多層自由流動性カーテンであることを特徴とする、請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】
工程(a)の自由流動性カーテンが印刷性を保証する上層を含むことを特徴とする、請求項５に記載の方法。
【請求項７】
工程(a)の自由流動性カーテンが少なくとも３層を含むことを特徴とする、請求項５または６に記載の方法。
【請求項８】
工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層が少なくとも１種の顔料を含むことを特徴とする、請求項１～７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項９】
前記顔料が白土、カオリン、焼成クレー、共構造化顔料、タルク、炭酸カルシウム、二酸化チタン、サテンホワイト、合成ポリマー顔料、酸化亜鉛、硫酸バリウム、石膏、シリカ、アルミナ三水和物、雲母、合成マガディーアイト、およびケイ藻土から成る群から選択されることを特徴とする、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層が少なくとも1.5：1のアスペクト比を有する少なくとも１種の顔料を含むことを特徴とする、請求項１～９のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１１】
工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層が結合剤を含むことを特徴とする、請求項１～１０のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１２】
前記結合剤がスチレン－ブタジエンラテックス、スチレン－アクルレートラテックス、

スチレン－ブタジエン－アクリロニトリルラテックス、スチレン－アクルレート－アクリロニトリルラテックス、スチレン－ブタジエン－アクルレート－アクリロニトリルラテックス、スチレン－無水マレイン酸ラテックス、スチレン－アクルレート－無水マレイン酸ラテックス、多糖類、タンパク質、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、セルロース誘導体、およびそれらの混合物から成る群から選択されることを特徴とする、請求項１１に記載の方法。

【請求項１３】

工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層が少なくとも30wt％、好ましくは少なくとも40wt％、最も好ましくは少なくとも50wt％の固形分を有することを特徴とする、請求項１～１２のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１４】

工程(a)の自由流動性カーテンが少なくとも40wt％、好ましくは少なくとも45wt％、最も好ましくは少なくとも50wt％の固形分を有することを特徴とする、請求項１～１３のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１５】

工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層が少なくとも１種の蛍光増白剤を含むことを特徴とする、請求項１～１４のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１６】

工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層が少なくとも１種の界面活性剤を含むことを特徴とする、請求項１～１５のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１７】

工程(a)の自由流動性カーテンが少なくとも４層、好ましくは少なくとも５層、より好ましくは少なくとも６層を含むことを特徴とする、請求項１～１６のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１８】

工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層が、乾燥したとき、10g/m^{2}より小さい、好ましくは８g/m^{2}より小さい、最も好ましくは６g/m^{2}より小さい塗布量を有することを特徴とする、請求項１～１７のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１９】

工程(b)の連続的ウェブ支持体が下塗または予備カレンダー仕上されていないことを特徴とする、請求項１～１８のいずれか１項に記載の方法。

【請求項２０】

工程(b)の連続的ウェブ支持体が少なくとも300m/分、好ましくは少なくとも400m/分、最も好ましくは少なくとも500m/分のウェブ速度を有することを特徴とする、請求項１～１９のいずれか１項に記載の方法。

【請求項２１】

工程(b)の連続的ウェブ支持体が20～350g/m^{2}のグラメージを有することを特徴とする、請求項１～２０のいずれか１項に記載の方法。

【請求項２２】

請求項１～２１のいずれか１項に記載の方法により得ることができるコーテッド紙または板紙。

【請求項２３】

(a)少なくとも１層を含む自由流動性カーテンを形成すること、ここでこの自由流動性カーテンの少なくとも１層を形成する組成物は剪断ブロッキング挙動を有し、そして

(b)前記カーテンを原紙または板紙の連続的ウェブ支持体と接触させること、

を含む、印画紙を除く、コーテッド紙または板紙を製造する方法。

【請求項２４】

(a)少なくとも１層を含む自由流動性カーテンを形成すること、ここでこの自由流動性カーテンの少なくとも１層を形成する組成物は17より小さい固定化固形分と塗布適用固形分との間の差を有し、そして

(b)前記カーテンを原紙または板紙の連続的ウェブ支持体と接触させること、
を含む、印画紙を除く、コーテッド紙または板紙を製造する方法。
【請求項２５】
(a)少なくとも１層を含む自由流動性カーテンを形成すること、ここでこの自由流動性カーテンの少なくとも１層を形成する組成物の顔料は少なくとも２ミクロンの粒度を有し、そして
(b)前記カーテンを原紙または板紙の連続的ウェブ支持体と接触させること、
を含む、印画紙を除く、コーテッド紙または板紙を製造する方法。
【請求項２６】
塗料中の顔料が10ミクロンより大きい直径の粒子を少なくとも0.5wt％の比率で含有する、請求項２５に記載の方法。
【請求項２７】
連続的ウェブ支持体が少なくとも800m/分、好ましくは少なくとも1000m/分の速度を有する、請求項１～２６のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２８】
カーテンがスロットダイにより形成される、請求項１～２７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２９】
カーテンがスライドダイにより形成される、請求項１～２７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項３０】
カーテンの少なくとも１層がポリエチレンオキシドを含む、請求項１～２９のいずれか１項に記載の方法。
【請求項３１】
カーテンが界面層中にポリエチレンオキシドを含む、請求項１～３０のいずれか１項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、コーテッド紙または板紙を製造する方法に関する。さらに、本発明は、高剪断条件下に高い粘度を有する塗料を支持体に適用する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
印刷用紙の製造において、着色塗料は、写真溶液または乳剤よりもかなり高い固形分および粘度を有し、典型的には、例えば、1000m/分以上の高い線速度において、ナイフ型、バー(ロッド)型またはリバースロール(フィルム)型塗布法により適用される。これらの方法の任意のまたはすべての方法は着色塗料を動く紙または板紙表面に順次に適用する。
【０００３】
しかしながら、これらの適用法の各々は劣った塗布表面品質を生ずることがある、それ自身の１組の問題を固有に有する。ナイフ型塗布法の場合において、ナイフ下の粒子の堆積は塗層の中にたてすじを生じ、コーテッド紙または板紙の品質を低下することがある。さらに、必要な塗布量を達成するために適用しなくてはならない高圧は支持体に対して非常に高いストレスを与え、支持体自由流動性カーテンを破壊し、生産能率を低下することがある。その上、着色塗料は高度に磨耗性であるので、コーテッド表面の均一性を維持するために、ナイフを規則的に交換しなくてはならない。また、紙または板紙支持体の表面上の塗料分布は支持体の表面不規則性により影響を受ける。紙または板紙表面を横切る塗料の不均一な分布は、劣った印刷結果に導く、ぶちまたはまだらの表面外観を生ずることがある。
【０００４】
バー(ロッド)型塗布法は、適用すべき着色塗料着色剤の固形分および粘度に関して制限

される。典型的には、バー型塗布法により適用される着色塗料は、ナイフ型法により適用される着色塗料着色剤よりも固形分および粘度が低い。したがって、バー型塗布法について、紙または板紙支持体の表面上に適用できる塗料の量を自由に変化させることは不可能である。塗料の固形分、粘度および塗布量のパラメーターが不均衡であるとき、コーテッド紙または板紙表面の品質が望ましくないほどに低下することがある。その上、着色塗料によるバーの磨耗のために、コーテッド表面の均一性を維持するために、バーを規則的に交換しなくてはならない。

【０００５】

ロール型(フィルム)塗布法は、達成すべき各塗布速度および各必要な塗布量について観測しなくてはならない、支持体の表面特性、支持体の多孔度、塗料の固形分、および塗料の粘度に関する操作条件の範囲が狭いために、紙および板紙に着色塗料を適用する特に複雑なプロセスである。これらの変数が不均衡であると、コーテッド紙の表面上の不均一なフィルム－分割パターンに導き、これは劣った印刷結果、またはシートが塗布ニップを出るとき、塗料小滴の駆逐に導くことがある。これらの滴は、シート表面上に再付着する場合、劣った印刷結果に導くことがある。その上、１回通過で紙または板紙表面に適用できる塗料の最大量は、典型的には、ナイフまたはバー型塗布法により１回通過で適用できる量より少ない。この塗布量の制限は、高い塗布速度において顕著である。

【０００６】

すべてのこれらの方法における共通の特徴は、一般に丘および谷が存在する不規則な表面を有する紙ウェブに適用される塗布液の量が、丘または谷に適用されるかどうかに依存して異なることである。したがって、塗層厚さ、こうしてインキ受容性質はコーテッド紙表面を横切って変化するであろう。それらの欠点にかかわらず、これらの塗布法は、それらの経済性のために、特に非常に高い線速度を達成できるので、紙産業において優勢なプロセスである。

【０００７】

前述の塗布法のすべては、高剪断および／または剪断増粘挙動の条件下に非常に高い粘度を有する塗料が、受容されえない困難、例えば、塗層中のたてすじに導くか、あるいは目標とする塗布量を満足することができないので、支持体に適用不可能であるという共通の欠点を有する。その上、このような塗料は一般に劣った水保持性質ならびに低い固定化固形分示す。一般に、劣った水保持性質を有する塗料は、塗料固形分を低下せずにおよび／または水保持剤を添加せずに、前述の塗布法で塗布することができない。さらに乾燥効率のために、固定化固形分に密接した高い塗布固形分において塗布することが望ましい。これが意味するように、低い固定化固形分および劣った水保持性質を有する塗料は、前述の塗布法を使用する塗布に対して特に魅力的である。

【０００８】

他方において、紙産業において、一般に狭い粒度分布または形態、例えば、高いアスペクト比、針状、または不規則な形状ならびに焼成クレーにおいて見出されるような内部の多孔性を有する顔料である、工学的に作り出された顔料を使用する傾向が存在する。また、工学的に作り出された顔料(以後において共構造化(co-structured)顔料と呼ぶ)が開発された。用語「共構造化顔料」は、このような顔料が、例えば、特定の粒子を他の特定の粒子に対して凝集することによって変性されているという意味において解釈すべきである；これらの1例はタルク粒子上に凝集した炭酸カルシウム粒子であり、このような組み合わせは特定の紙の性質、例えば、乳白度、光沢および印刷性質を改良すると考えられる。その上、このような顔料は紙の機械的性質を改良する。

【０００９】

工学的に作り出された顔料を塗料に20wt％より高いレベルで添加するとき、塗料は典型的には高い剪断および／または剪断増粘挙動の条件下に高い粘度を有する。これは顔料が高い剪断速度の条件下に効率よい圧縮した構造体に充填することができないためである。また、高い剪断速度の条件において同様な体積充填効果は、普通の塗料配合を使用して、固形分が固定化点に近づくにつれて起こる。この現象は、前述の塗布技術を使用して紙ま

たは板紙上に塗料を塗布することを困難するか、あるいは不可能とすることさえある。概して、100,000s^{-1}より大きい剪断速度における粘度は50mPa・sより高く、運転可能性が問題となる。75mPa・s以上の粘度を有する塗料は通常運転が困難であると考えられ、そして100mPa・s以上の粘度を有する塗料は運転が非常に困難となる。

【００１０】

さらに、剪断増粘挙動を有する塗料は前述の装置により運転がほとんど不可能である。剪断増粘挙動は、剪断速度が増加するにつれて、粘度が増加する現象である。剪断速度の増加とともに粘度が増加する程度と同様に、剪断増粘挙動の開始のための剪断速度は広く変化することがある。剪断増粘挙動の両方の面は重要であり、そして塗料の固形分に非常に依存する。本発明の目的に対して、剪断増粘する塗料配合物は、1000s^{-1}を超える剪断速度について剪断速度変化の大きさの程度(10倍)よりも少なくとも20％だけ粘度が増加する配合物として定義される。

【００１１】

いくつかの塗料について、剪断増粘挙動の開始および程度は突然の転移であり、そして剪断増粘(ダイラタント)挙動を表す。本発明の目的に対して、この挙動は剪断ブロッキング挙動と呼ばれ、そして平行板粘度試験を使用して測定したとき、剪断速度増加の大きさの程度よりも少なくとも100％だけ小さい粘度増加を有する塗料により定義される。剪断ブロッキング挙動の開始についての剪断速度は広く変化し、塗料の固形分ならびに塗料顔料の因子および粒度分布に非常に依存する。

【００１２】

カーテン塗布は比較的新しい技術である。EP-A 517 223および日本国特許出願JP－94－89437、JP－93－311931、JP－93－177816、JP－93－131718、JP－92－298683、JP－92－51933、JP－91－298229、JP－90－217327、およびJP－8－310110には、動く表面に１または２以上の着色塗料を適用するカーテン塗布法の使用が開示されている。より詳しくは、先行技術は下記に関する：

(i)着色塗料の単一層を原紙支持体に適用して、紙上に単一層の着色塗層を生成するために使用されるカーテン塗布法。

(ii)ナイフ型塗布プロセスにより適用される着色トップコートの単一層を適用する前に、原紙支持体に着色塗料の単一の下塗層を適用するために使用されるカーテン塗布法。こうして、紙の多層の着色塗布は着色塗料の順次の適用により達成された。

(iii)ナイフまたは計量ロール型塗布プロセスにより適用された単一層の着色下塗で前もって下塗された原紙支持体に着色塗料の単一のトップコートを適用するために使用されるカーテン塗布法。こうして、多層着色紙の塗布は着色塗料の順次の適用により達成された。

(iv)単一層が連続的プロセスにおいて適用されるように、原紙支持体に２つの単一層の特殊化着色塗料を適用するために使用されるカーテン塗布法。こうして、紙の多層着色塗布は着色塗料の順次の適用により達成された。

【００１３】

前述の先行技術に開示されているように、動く紙ウェブの表面に単一層の着色塗料を適用するためにカーテン塗布法を使用することは、普通の手段により製造されたものに比較してよりすぐれた品質のコーテッド紙を製造する機会を提供することが述べられている。しかしながら、カーテン塗布技術を使用する単一層の着色塗料を順次に適用することは、カーテン塗布プロセスの力学により拘束される。詳しくは、軽量塗層の適用は普通の塗布プロセスにより現在使用されているものより低い塗布速度においてのみ実施できる。なぜなら、高い塗布速度において、カーテンは不安定となり、これにより劣ったコーテッド表面が生ずるからである。不都合なことには、連続的塗布ステーションにおける紙または板紙に単一層の着色塗料を適用することは、上記塗布法のいずれかを使用するかどうかにかかわらず、必要な塗布ステーションの数、必要な補助的ハードウェア、例えば、推進単位装置、乾燥器、およびその他の量、および機械の収容に必要な空間のために、資本集約的プロセスに止まる。

【００１４】
機能的性質、例えば、バリヤー性質、印刷適性、接着性、剥離性、および光学的性質、例えば、着色剤、増白剤、乳白度、光沢、およびその他を付与するように設計された添加剤を含有する塗料を受容したコーテッド紙および板紙は機能的製品として記載され、そしてそれらの塗層は機能的塗層と呼ぶことができる。また、これらの性質を付与する塗料は機能的添加剤と呼ばれることがある。機能的製品は、紙型、例えば、自己接着性紙、スタンプ紙、壁紙、食品包装紙、グリースプルーフ紙、防湿紙、および飽和テープ裏紙を包含する。

【００１５】
多層を同時塗布するカーテン塗布法はよく知られており、そして紙およびプラスチックウェブに写真乳剤を適用することについて米国第3,508,947号および米国特許第3,632,374号に記載されている。しかしながら、写真溶液または乳剤は低い粘度および低い固形分を有し、そして低い塗布速度で適用される。

【００１６】
写真適用に加えて、カーテン塗布法による多数の塗層の同時適用は感圧コピー紙を製造する技術分野において知られている。例えば、米国特許第4,230,743号には、１つの態様において、主成分としてマイクロカプセルを含んでなる下塗および主成分として発色現像剤を含んでなる第２層を移動するウェブ上に同時に適用することが開示されている。しかしながら、生ずる紙は層の順次の適用により作られた紙と同一の特性を有することが報告されている。その上、発色現像剤を含有する塗料は22℃において10～20cpsの粘度を有するとして記載されている。

【００１７】
JP－A－10－328613には、カーテン塗布により２つの塗層を紙ウェブ上に同時に適用して、インクジェット紙を製造することが開示されている。その参考文献の教示に従い適用される塗料は、８wt％という極端に低い固形分を有する水溶液である。さらに、増粘剤を添加して、塗布溶液の非ニュートン挙動を得る。JP－A－10－328613中の実施例は、許容される塗層品質は400m/分以下の線速度においてはじめて達成される。塗布プロセスの低い操作速度は、印刷用紙、特に商品の印刷用紙の経済的製造に不適当である。

【００１８】
前述の文献には、カーテン塗布技術を使用して、高い剪断条件下に高い粘度を有する塗料を支持体に適用できることが開示されていない。また、前述の文献には、カーテン塗布技術を使用して、剪断増粘挙動を有する塗料を支持体に適用できることが開示されていない。

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１９】
本発明の基礎をなす技術問題は、高い剪断条件下に高い粘度を有する塗料を紙または板紙に適用する、コーテッド紙または板紙を製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】
【００２０】
この技術的問題は、下記の工程を含む、印画紙を排除する、コーテッド紙または板紙を製造する方法により解決される。(a)少なくとも１層を含んでなる自由流動性カーテンを形成すること、ここでこの自由流動性カーテンの少なくとも１層を形成する組成物は、後述する毛管高剪断粘度試験を使用して測定したとき、500,000s^{-1}の剪断速度において、少なくとも50mPa・sの高剪断粘度を有し、そして(b)前記カーテンを原紙または板紙の連続的ウェブ支持体と接触させること。

【００２１】
本発明の他の態様において、本発明の問題は、下記の工程を含む、コーテッド紙または板紙を製造する方法により解決される。(a)少なくとも１層を含む自由流動性カーテンを形成すること、ここでこの自由流動性カーテンの少なくとも１層を形成する組成物は、25

℃の温度において、少なくとも1.2の剪断増粘指数を有し、そして(b)前記カーテンを原紙または板紙の連続的ウェブ支持体と接触させること。

【図面の簡単な説明】

【００２２】

【図１】本発明の方法を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【００２３】

剪断増粘指数は、30,000s^{-1}における粘度／3,000s^{-1}における粘度の比により決定される。粘度値は、下記において特定する平行板粘度試験を使用して測定される。30,000s^{-1}における粘度が3,000s^{-1}における粘度より大きい場合、剪断増粘指数は剪断増粘挙動示すものよりも大きい値を有するであろう。

【００２４】

予期せざることには、少なくとも１層が少なくとも1.2の剪断増粘指数を有する組成物を含むとき、工程a)のカーテンを支持体に首尾よく適用することが可能である。好ましくは、剪断増粘指数は少なくとも1.3、より好ましくは少なくとも1.4、最も好ましくは少なくとも1.5である。

【００２５】

本発明の他の態様において、本発明の問題は、下記の工程を含む、コーテッド紙または板紙を製造する方法により解決される。(a)少なくとも１層を含む自由流動性カーテンを形成すること、ここでこの自由流動性カーテンの少なくとも１層を形成する組成物は、25℃の温度において、剪断ブロッキング挙動を有し、そして(b)前記カーテンを原紙または板紙の連続的ウェブ支持体と接触させること。

【００２６】

剪断ブロッキング挙動の存在は、10倍より小さい剪断速度増加における100％より大きい粘度増加を観測することによって決定され、ここで下記において特定する平行板粘度試験を使用して粘度値を測定する。他の好ましい態様において、工程(a)の自由流動性カーテンは多層自由流動性カーテンである。好ましくは、本発明に従い、複数の液体層を送出して連続的多層カーテンを形成するスライドノズル配置を有するカーテン塗布単位装置を使用することによって、自由流動性カーテンを適用することができる。選択的に、押出型供給ヘッド、例えば、いくつかの隣接押出ノズルを有するスロットダイまたはノズルを本発明の実施において使用することができる。

【００２７】

工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層は、25℃の温度および500,000s^{-1}の剪断速度において、少なくとも75mPa・s、好ましくは少なくとも100mPa・s、最も好ましくは少なくとも125mPa・sの高剪断粘度を有することが好ましい。

【００２８】

他の好ましい態様において、コーテッド紙または板紙は感圧コピー紙ではない。本明細書において使用するとき、用語「紙」は、この用語を使用する関係から明らかなように、特記しない限り、板紙をまた包含する。用語「印画紙を除く」は、本発明の実施において使用するカーテン層のいずれもが銀化合物を含まないという意味において解釈すべきである。用語「印画紙を除く」は、本発明の実施において使用するカーテン層が、単一層または異なる層中に、マイクロカプセル化発色剤と発色現像剤との組み合わせを含有しないという意味において解釈すべきである。

【００２９】

本発明の多層の自由流動性カーテンは、下部層および界面層、上部層および必要に応じて１または２以上の内部層を有する。自由流動性カーテンは、本発明の教示に従う特定の流動学的性質を有する少なくとも１層に加えて、それ以上の層を含むことができる。普通の塗料配合物(この産業において塗料着色剤と呼ばれる)をカーテンにおいて使用することができる。各層は液体、乳剤、懸濁液、分散液、溶液、またはそれらの組み合わせを含んでなることができる。本発明のカーテンは少なくとも１層、望ましいくは少なくとも２層

、少なくとも３層、少なくとも４層、少なくとも５層、または少なくとも６層またはそれ以上の層を含む。カーテンの層は、１または２以上の塗料層、１または２以上の機能的層、および／または１または２以上の印刷層を含むことができる。

【００３０】

本発明の自由流動性カーテンの少なくとも１層は少なくとも１種の顔料を含むことが好ましい。適当な顔料の例は、白土、カオリン、焼成クレー、共構造化顔料、タルク、炭酸カルシウム、二酸化チタン、サテンホワイト、合成ポリマー顔料、酸化亜鉛、硫酸バリウム、石膏、シリカ、合成マガディーアイト、アルミナ三水和物、雲母、およびケイ藻土を包含する。顔料は天然に産出する、合成、または工学的に作り出された顔料であることができる。塗料において使用するとき、このような顔料は改良された紙の性質、例えば、改良された光沢および／またはよりすぐれた印刷性質を示す。顔料の混合物を使用することができる。この分野において知られているように、顔料は種々の形状、例えば、塊、樹枝状、板状、針状、球状、およびその他を有することができる。本発明の１つの利点は、ナイフ塗布プロセスとともに使用することが困難である、針状顔料を包含する、いずれの形状の顔料をも使用できるという驚くべき能力である。

【００３１】

予期せざることには、工学的に作り出された顔料は、500,000s^{-1}の剪断速度において少なくとも50mPa・sの高剪断粘度を有する塗料中に配合したとき、本発明の方法を使用して支持体に容易に適用することができる。

【００３２】

いくつかの顔料、例えば、共構造化顔料の形態および構造は高い剪断速度において破壊され、こうして、このような顔料の性質は悪影響を受ける。予期せざることには、本発明の方法を使用すると、500,000s^{-1}より低い剪断速度においてその形態および構造が破壊される、少なくとも１種の顔料を、自由流動性カーテンの少なくとも１層の１成分として、含んでなる組成物を支持体に適用することが可能である。好ましい態様において、前記顔料の形態および構造が悪影響を受ける剪断速度は、100,000s^{-1}より低く、より好ましくは50,000s^{-1}より低く、最も好ましくは少なくとも10,000s^{-1}である。

【００３３】

さらに他の態様において、工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層は少なくとも1.5：1のアスペクト比を有する少なくとも１種の顔料を含む。好ましくは、このような顔料は少なくとも5：1、より好ましくは少なくとも10：1、さらにより好ましくは少なくとも15：1、最も好ましくは少なくとも20：1のアスペクト比を有する。それ以上の好ましい態様において、前記顔料のアスペクト比は少なくとも30：1、より好ましくは少なくとも40：1、最も好ましくは少なくとも60：1である。

【００３４】

好ましくは、本発明の自由流動性カーテンの少なくとも１層は結合剤を含む。結合剤は当業者にとって慣用の任意の結合剤であることができる。結合剤の例は次の通りである。スチレン－ブタジエンラテックス、スチレン－アクルレートラテックス、スチレン－ブタジエン－アクリロニトリルラテックス、スチレン－アクルレート－アクリロニトリルラテックス、スチレン－ブタジエン－アクルレート－アクリロニトリルラテックス、スチレン－無水マレイン酸ラテックス、スチレン－アクルレート－無水マレイン酸ラテックス、多糖類、タンパク質、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、およびセルロース誘導体。広範な種類の結合剤は商業的に入手可能である。

【００３５】

本発明のカーテンは１または２以上の機能的層を含むことができる。機能的層の目的は、コーテッド紙に必要な機能性を付与することである。機能的層は、例えば、印刷適性、バリヤー性質、湿気バリヤー、芳香バリヤー、水および／または水蒸気バリヤー、溶媒バリヤー、油バリヤー、グリースバリヤーおよび酸素バリヤー性質、シート剛性、折り目亀裂抵抗、紙サイズ性質、剥離性、接着性、および光学的性質、例えば、着色剤、増白剤、乳白度、光沢、およびその他を付与するように選択することができる。特性が非常に粘着

性である機能的塗料は、通常、普通の連続的塗布プロセスにより塗布されないであろう。なぜなら、粘着性塗料は支持体をガイドロールまたは他の塗布装置に付着させる傾向を有するからである。同時の多層法は、他方において、機能的塗層を塗層装置との接触から遮断するトップコートの下に、機能的塗層を配置することを可能とする。

【００３６】

機能的層の固形分は必要な機能に依存して広く変化させることができる。好ましくは、本発明の機能的層は、機能的層の全質量に基づいて75wt％までの固形分、および3,000cps(ブルックフィールド、スピンドル５、100rpm、25℃)、より好ましくは50～2,000cpsの粘度を有する。好ましくは、機能的層の塗布量は0.1～10g/m^2、より好ましくは0.5～3g/m^{2}である。ある場合において、例えば、色素層を使用するとき、機能的層の塗布量は0.1g/m^{2}より小さいことができる。

【００３７】

本発明の機能的層は１または２以上の物質、例えば、下記の物質を含有することができる。エチレンアクリル酸のポリマー；ポリエチレン；他のポリオレフィン；ポリウレタン；エポキシ樹脂；ポリエステル；接着剤、例えば、スチレンブタジエンラテックス、スチレンアクルレートラテックス、カルボキシル化ラテックス、澱粉、タンパク質、またはその他；サイズ剤、例えば、澱粉、スチレン－アクリル酸コポリマー、スチレン－無水マレイン酸、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、カルボキシメチルセルロースまたはその他；バリヤー、例えば、エチレンビニルアルコール、シリコーン、または蝋またはその他。機能的層は各塗層について前に記載した顔料または結合剤を包含するが、これらに限定されない。

【００３８】

本発明の目的に対して、多層カーテンにおいて、支持体紙から最も遠い層を上層と呼ぶ。好ましい態様において、工程(a)の自由流動性カーテンは印刷適性を保証する上層を含んでなる。なぜなら、この層は典型的にはその上に印刷する層であるからである。本発明のコーテッド紙は慣用手段、ロッド、ナイフ、ロール、バー、または空気ナイフ塗布技術、およびその他を使用してさらに塗布することもできる。上層は塗層または機能的層、例えば、光沢層であることができる。本発明の好ましい態様において、上層は非常に薄く、例えば、0.5～３g/m^{2}の塗布量を有する。好都合には、これは上層の下に高価ではない材料の使用を可能とすると同時に、すぐれた印刷適性を有する紙の製造を可能とする。１つの態様において、上層は鉱物顔料を含まない。

【００３９】

特に好ましい態様によれば、上層は光沢配合物を含んでなる。光沢配合物と同時の多層カーテン塗料との新規な組み合わせは、カーテン塗布およびすぐれた光沢の両方の利点を組み合わせる。

【００４０】

本発明において有用な光沢配合物は、光沢添加剤、例えば、ポリマー顔料を含み、このような顔料は、例えば、スチレン、アクリロニトリルおよび／またはアクリレートモノマーの重合により製造された中空ポリマー顔料を包含する。適当には、合成ポリマー顔料は40～200℃、より好ましくは50～130℃のガラス転移温度、および0.02～10μm、より好ましくは0.05～２μmの粒度を有する。光沢配合物は、固形分に基づいて５～100wt％、より好ましくは60～100wt％の光沢添加剤を含有する。他の型の光沢配合物は、光沢ワニス、例えば、エポキシアクルレート、ポリエステル、ポリエステルアクルレート、ポリウレタン、ポリエーテルアクルレート、含油樹脂、ニトロセルロース、ポリアミド、ビニルコポリマーおよび種々の形態のポリアクリレートに基づくワニスを含んでなる。

【００４１】

カーテンが少なくとも３層を有するとき、それは少なくとも１つの内部層を有する。安定なカーテンを維持できるかぎり、１または２以上の内部層の粘度は臨界的ではない。２以上の内部層が存在するとき、機能的層と塗層との組み合わせを使用することができる。例えば、内部層は同一または異なる機能的層の組み合わせ、同一または異なる塗層の組み

合わせ、または塗層および機能的層の組み合わせを含んでなることができる。

【００４２】

界面層は塗布すべき支持体と接触するようになる層である。界面層の１つの重要な機能は支持体のぬれを促進することである。界面層は２以上の機能を有することができる。例えば、ぬれに加えて、界面層は支持体の被覆、および改良された機能的性能、例えば、接着、サイズ、剛性または機能の組み合わせを提供することができる。本発明の多層カーテンの場合において、界面層は比較的薄い層であることが好ましい。界面層の塗布量は適当には0.1～５g/m^2、好ましくは１～３g/m^{2}である。界面層の固形分は、カーテン中の界面層の重量に基づいて0.1～65wt％である。１つの態様において、界面層は比較的低い固形分であり、好ましくは0.1～40％の固形分を有する。

【００４３】

工程a)のカーテンの固形分は、カーテンの全質量に基づいて10～80wt％、好ましくは20～75wt％である。さらに、工程(a)の自由流動性カーテンは少なくとも30wt％、好ましくは少なくとも40wt％、より好ましくは少なくとも50wt％、なおより好ましくは少なくとも55wt％、最も好ましくは少なくとも60wt％の固形分を有することが好ましい。

【００４４】

好ましい態様によれば、複合自由落下カーテンを形成する層の少なくとも１つの固形分は塗層の全質量に基づいて60wt％より高い。本発明のさらに他の態様において、工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層は少なくとも30wt％、好ましくは少なくとも40wt％、最も好ましくは少なくとも50wt％の固形分を有することが好ましい。

【００４５】

印画紙または感圧コピー紙の技術と反対に、本発明の方法は高い塗布速度においてさえ広い範囲の粘度および高い固形分を有するカーテン層を使用して実施することができる。

【００４６】

好都合には、本発明の方法は、多層複合構造において層の組成および相対厚さを変化させることが可能である。多層の組成は製造する紙の等級に依存して同一または異なることができる。例えば、接着のために設計された原紙に隣接する薄い層、シートの嵩を提供するように設計された厚い内部層、および最適な印刷を与えるように設計された非常に薄い上層を多層カーテンにおいて組み合わせて複合構造を形成する。他の態様において、特に隠蔽を増強するように設計された内部層を使用することができる。多層複合体中の可変塗布量の層の他の態様は、複合塗層の上層、内層または下層の少なくとも１つとして２g/m^{2}より低い薄層を含む。本発明の方法を使用して、支持紙の一方または両方の側を塗布することができる。

【００４７】

好ましい態様において、工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層は、当業者にとって普通の添加剤、例えば、少なくとも１種の界面活性剤、少なくとも１種の分散剤、少なくとも１種の滑剤、少なくとも１種の水保持剤、少なくとも１種の架橋剤、少なくとも１種の蛍光増白剤、少なくとも１種の顔料、色素または着色剤、少なくとも１種の増粘剤、少なくとも１種の脱泡剤、少なくとも１種の消泡剤、少なくとも１種の殺生物剤および／または少なくとも１種の可溶性色素または着色剤、またはその他を適当には含む。ポリエチレンオキシドは好ましい添加剤の例であり、そして任意の層において使用することができる。好ましい態様において、ポリエチレンオキシドは増粘剤として、好ましくは少なくとも界面層において使用される。好都合には、ポリエチレンオキシドは少なくとも50,000、好ましくは少なくとも100,000、より好ましくは少なくとも500,000、最も好ましくは少なくとも800,000の重量平均分子量を有する。好ましくは、ポリエチレンオキシドの使用量はクレーター形成を防止するために十分であり、それを使用する層中の固形分に基づいて、好ましくは２wt％より少ない。

【００４８】

さらに他の態様において、工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層は、10g/m^{2}より小さい、好ましくは８g/m^{2}より小さい、最も好ましくは６g/m^{2}より小さい乾燥塗布量

を有する。

【００４９】

本発明の１つの態様において、工程(b)の連続的ウェブ支持体は前もって塗布されていず、また前もってカレンダー仕上されていない。他の態様において、ウェブ支持体は前もって塗布されていない。それ以上の態様において、ウェブ支持体は前もってカレンダー仕上されていない。好ましくは、工程(b)の連続的ウェブ支持体は少なくとも300m/分、なおより好ましくは少なくとも400m/分、最も好ましくは少なくとも500m/分のウェブ速度を有する。さらに他の態様において、連続的ウェブ支持体は少なくとも800m/分、好ましくは少なくとも1000m/分の速度を有する。

適当には、連続的ウェブ支持体は20～350g/m^2のグラメージまたは秤量を有する。

【００５０】

図１は、カーテン層の多数の流れ３を送出して連続的、多層カーテン４を形成するスライドノズル集成装置２を有する、好ましいカーテン塗布単位装置１の典型的な断面図である。動的平衡状態に到達したとき、スライドノズル集成装置２の中に流れるカーテン層の流量は、スライドノズル集成装置の中から外に流れる流量と完全に釣合っている。自由流動性多層カーテン４は連続的に走行するウェブ５と接触するようになり、こうしてウェブ５はそれぞれのカーテン層で塗布される。ウェブ５の走行方向はローラー６により塗布領域直前に変化して、速く動くウェブ５に付随する空気流の作用を最小にする。

【００５１】

下記の実施例により、本発明を説明する。特記しない限り、すべての部および百分率は質量による。

【実施例】

【００５２】

配合物

下記の材料を塗布液体において使用した。

・炭酸塩(A)：水中の90％＜２μmの粒度を有する炭酸カルシウムの分散液(HYDROCARB 90 ME、Pluess－Staufferから入手可能である)、77％の固形分。

・炭酸塩(B)：水中の60％＜２μmの粒度を有する炭酸カルシウムの分散液(HYDROCARB 60 ME、Pluess－Staufferから入手可能である)、77％の固形分。

・炭酸塩(C)：狭い粒度分布および75％＜２μmの粒度を有する工学的に作り出された炭酸カルシウムの水中分散液(COVERCARB 75、Pluess－Staufferから入手可能である)、77％の固形分。

・炭酸塩(D)：36％＜２μmの粒度を有する炭酸カルシウム(MILLCARB OG、Pluess－Staufferから入手可能である)、粉末として入手可能。

・クレー(A)：焼成クレーの水中分散液(ANSILEX 93、微細な粒状焼成カオリン、２ミクロン以下の86～90％の粒度分布、平均粒度＝0.8ミクロン、50％の固形分、Engelhard Corporation、ニュージャージー州アイセリン、から入手可能である)。

・クレー(B)：高いアスペクト比のクレーの水中分散液(KSZ 81、AKW－Kick、ドイツ国ヒルシャウ、から入手可能である)、59.8％の固形分、アスペクト比55～60：1。

・クレー(C)：水中の98％＜２μmの粒度を有する最も高い白色度のカオリンクレー分散液(HYDRAGLOS 90、J. M. Huber Corp.、米国メリーランド州ハブ・デ・グレイス、から入手可能である)、71％の固形分。

・ラテックス：カルボキシル化スチレン－ブタジエンラテックス(DL 966、The Dow Chemical Companyから入手可能である)、水中の50％の固形分。

・PVOH：15％の低分子量の合成ポリビニルアルコール溶液(MOWIOL 6/98、Clariant AG、スイス国バーゼル、から入手可能である)。

・増粘剤(A)：アクリルアミド－アクリル酸コポリマーのアニオン油中水型エマルジョン(STEROCOL BL、BASF、ドイツ国ルズウィグシャフェン、から入手可能である)、37％の固形分。

・増粘剤(B)：分子量900,000の非イオン高分子量水溶性ポリ(エチレンオキシド)ポリマー

(POLYOX WSR－1105、The Dow Chemical Companyから入手可能である)、４％の固形分の溶液として調製された。
・界面活性剤：ジ－アルキルスルホコハク酸ナトリウムの水溶液(AEROSOL OT、Cyanamid、米国ニュージャージー州ワイン、から入手可能である)、75％の固形分。
・白色体質顔料：ジアミノスチルベンジコハク酸から誘導された蛍光白化剤(TINOPAL ABP/Z、Ciba Specialty Chemicals Inc.、スイス国バーゼル、から入手可能である)。

【００５３】

NaOH溶液(10％)の添加により、着色塗料配合物のｐＨを調節した。水を必要に応じて添加して、配合物の固形分を調節した。

【００５４】

塗布手順

下記の手順に従い、下に詳述する配合物を紙上に塗布した。多層ダイ型カーテンコーター(製造会社：Troller Schweizer Engineering、TSE、スイス国マーゲンタル)を使用した。少量の水で潤滑したへりガイドと、真空吸引装置とをカーテン塗布装置に装備した。真空吸引装置は、コーテッド紙のへりの真上に位置するへりガイド下部におけるへり潤滑水を除去する。さらに、カーテン衝突ゾーンから上流において紙支持体から界面表面空気を除去する真空吸引装置をカーテンコーターに設置した。カーテンの高さは300mmであった。塗料配合物を使用前に脱気して、気泡を除去した。カーテン塗布ヘッドに塗料を送出すポンプの既知の体積流速、連続的紙ウェブがカーテン塗布ヘッドの下を動く速度、カーテンの密度および固形分％、およびカーテンの幅から、各塗布装置において達成される塗布量を計算した。

【００５５】

普通のナイフコーターを使用して、比較ナイフ塗布実験を実施した。ヘッド角度を最大24度まで調節することによって、ナイフ圧力を調節する。

【００５６】

試験法

ブルックフィールド粘度

ブルックフィールドRVT粘度計(Brookfield Engineering Laboratories, Inc.、米国マサチューセッツ州スタフトン、から入手可能である)を使用して、粘度を測定する。粘度を測定するために、600mlの試料を1000mlのビーカーの中に入れ、25℃、スピンドル速度100rpmにおいて粘度を測定する。

【００５７】

平行板粘度試験

Physica UD 200粘度計(Paar Physicaから入手可能である)を使用して、粘度を測定する。25℃において直径50mmの平行板の配置を使用して0.03mmの測定ギャップで、試料を試験した。10ステップ／桁の剪断速度で剪断速度の対数ステップを使用して、剪断速度を$10s^{-1}$から$100,000s^{-1}$に２分かけて増加させる。$3000s^{-1}$および$30,000s^{-1}$における粘度を測定値の内挿により決定する。$30,000s^{-1}$における粘度値を$3000s^{-1}$における粘度値で割ることによって、剪断増粘指数を計算する。１より大きい剪断増粘指数値は剪断増粘挙動を示す。粘度vs剪断速度流れ曲線が粘度の急速な鋭い増加(剪断速度の10倍より小さい増加における粘度の100％より大きい増加)を示す場合、塗料は剪断ブロッキング挙動を有すると見なす。

【００５８】

毛管高剪断粘度

ACAV II毛管粘度計(ACA Systems、フィンランド国、から入手可能である)を使用して、高剪断粘度を測定する。ほぼ1000ccの試料をメスシリンダーの中に入れ、そして測定温度は25℃である。直径0.5mmおよび長さ50mmのガラス毛管を測定に使用する。100の長さ／直径比を有する毛管を使用すると、測定に対する最終の衝撃を最小にする。剪断速度の12対数ステップを使用して、$100,000s^{-1}$～$1,500,000s^{-1}$において試料の粘度を測定する。$1,500,000s^{-1}$の剪断速度の前に最大試験圧力(300バール)に到達する場合、試験を停止する。

測定した圧力vs流速曲線から、粘度を計算する。ACAV IIソフトウェアは運動エネルギーについてデータを補正する。次いで、実験データの内挿により、500,000s^{-1}における粘度を決定する。

【００５９】

水保持

AA－GWR重力測定水保持メーター(OY Gradek Ab、フィンランド国カウイニアネン)を使用して、塗料着色剤の水保持を測定する。前もって秤量した吸取紙(Whatman Chromatographic紙17 CHR、VMR International AG、スイス国ディエティケン、から入手可能である)の上部に配置された、孔大きさが0.8ミクロンである非ハイドロスコープのポリカーボネートフィルター(Sterico AG、スイス国ディエティケン、から入手可能である)の上部に、試験セルを配置する。このアセンブリーをバッキングテーブル上に配置し、締結する。次いで、10mlの塗料着色剤を試験セルの中に入れ、これを直ちに栓で閉じる。タイマーを始動させる。15秒後、セルを１バールに加圧する。90秒になったとき、圧力を解放し、栓セルを除去する。さらに15秒後、吸取紙をフィルター膜から分離する。精度0.0001gの天秤で吸取紙を秤量することによって、吸収された液体の量を決定する。３回の測定の平均を使用して、吸収された液体の量／平方メートルを計算する。

【００６０】

固定化固形分

コースフェルド最小フィルム形成温度装置(Coesfeld Minimum Film Forming Temperature device)(Coesfeld、ドイツ国ドルトムンド、から入手可能である)を使用する。金属板上に置いた長さ50cmのガラス板上で、１端を50℃に加熱し、他端を10℃に保持することによって、温度勾配を発生させる。引落しバーを使用して、幅14cmおよび湿潤厚さの塗料着色剤層を板上に置く。板に適用する前に塗料着色剤の固形分を測定し、そして本発明の目的に対して塗料適用固形分として定義する。乾燥前面は熱い端から冷たい端に向かって進行する。約15分後、塗料着色剤の試料を乾燥前面においてスパチュラで採取する。試料の固形分を測定する。６回の測定の平均を固定化固形分として取る。

【００６１】

塗布量

カーテン塗布ヘッドに塗料を送出すポンプの既知の体積流速、連続的紙ウェブがカーテン塗布ヘッドの下を動く速度、カーテンの密度および固形分％、およびカーテンの幅から、各紙塗布実験において達成された塗布量を計算する。

【００６２】

クレーター形成の程度

クレーター形成の程度を燃焼した試料の観察により決定する。10％のNH_4Clを含有する(50／50)水／イソプロピルアルコール溶液を使用する。１つの側のみを塗布した紙をこの溶液の中に30秒間浸漬させ、両側を塗布した紙を60秒間浸漬させる。吸取紙で過剰の溶液を除去した後、試料を一夜空気乾燥する。炉中で225℃において3.5分間、燃焼を実施する。拡大鏡(倍率×10)の助けを借りて燃焼した試料の3×3cmの区画内において、クレーターを計数する。完全な円形を有する、非常に小さい未塗布スポットはクレーターとして採用しない。それらは空気連行から塗層中の微小気泡により与えられたピットであると考える。また、脱気により除去されない塗料配合物中に存在する、より大きい気泡により与えられた、機械方向(紙が動く方向)の長軸で配向された楕円形領域ををを考慮しない。

【００６３】

塗布密度

比重壜中の塗料の100mlの試料を秤量することによって、カーテン層の密度を決定する。

【００６４】

紙の粗さ

パーカー・プリンチサーフ(Parker PrintSurf)粗さテスターで、コーテッド紙表面の粗さを測定する。コーテッド紙の試料シートを、コルク－メリネックス(melinex)定盤と測

定ヘッドとの間に、1,000kPaの締付圧力でクランプする。圧縮空気を計器に400kPaにおいて供給し、測定ヘッドとコーテッド紙表面との間の空気漏出を測定する。より高い数は、コーテッド紙表面のより高い程度の粗さを示す。

【００６５】

白色度

白色度をツァイス・エルレフォ(Zeiss Elrepho)2000で測定する。ISO標準規格2469に従いシートの積み重ね上で白色度を測定する。結果をR457として記載する。

【００６６】

乳白度

乳白度をツァイス・エルレフォ(Zeiss Elrepho)2000で測定する。黒色標準により支持された単一シート上(R_0)およびシートの積み重ね上(R_∞)において、乳白度を測定する。結果をR_0／R_∞として記載する。

【００６７】

粒度

Ｘ線セディグラフ(sedigraph)器具(SediGraph 5100 Particle Size Analysis System、Micromeritics、米国ジョージア州ノークロス、から入手可能である)を使用して、メジアンストークス等価球形粒度および粒度分布を測定する。原料製造会社は粒度を供給し、そして原料についての粒度分布数を実施例において使用する。

【００６８】

アスペクト比

下記の文献に記載されている電子顕微鏡像の解析法を使用して、アスペクト比を測定する：“Aspect Ratio of Pigment Particles Determined by Different”、Nordic Pulp and Paper Research Journal、Vol. 15、No. 3/2000、pp. 221－230。

【００６９】

実施例１

上記成分を表１に記載されている量で混合して、高いアスペクト比のクレーの使用を証明した。

【００７０】

【表１】

	スロット1	スロット2
炭酸塩 (A)	100	
クレー (B)		100
ラテックス	13	13
PVOH	1	3.5
界面活性剤	0.4	0.2
白色体質顔料		1
pH	8.5	8.6
固形分 (%)	60.1	55.7
密度 (g/m^2)	1.51	1.43
ブルックフィールド粘度 [mPa·s]	120	755
3,000s^{-1}における粘度 [mPa·s]	29.9	114
30,000s^{-1}における粘度 [mPa·s]	13.5	150
500,000s^{-1}における粘度 [mPa·s]	13.6	57.9
剪断増粘指数	0.45	1.32

【００７１】
スロット２における塗料の500,000s^{-1}における粘度はナイフコーターによる運転について問題となることが観測された範囲を超え(50mPa・sより大きい)、そして剪断増粘指数は1.2より大きい。
【００７２】
実施例１の各層についての実験の速度および塗布量を表２に記載する。原紙は4.3ミクロンの表面粗さを有する木材含有紙である。
【００７３】
【表２】

速度［m／分］	スロット1 塗布量g/m^2（乾燥）	スロット2 塗布量g/m^2（乾燥）
1000	2	6
1000	2	8
1200	2	8
1500	2	8

【００７４】
着色層(スロット１)を紙に隣接させて配置した。スロット２を使用して、第２層を同時に添加した。この層は高いアスペクト比のクレーを含有した。運転能力について問題なしに、表２に記載するすべての条件において、多層塗料を連続的に適用した。
【００７５】
実施例２
上記成分を表３に記載されている量で混合して、焼成クレーの使用を証明した。
【００７６】
【表３】

	スロット1	スロット2
炭酸塩（A）	100	
クレー		100
ラテックス（A）	13	13
PVOH	1	3.5
界面活性剤	0.4	0.2
白色体質顔料		1
pH	8.5	8.6
固形分（%）	60.1	47.9
密度（g/m^2）	1.51	1.36
ブルックフィールド粘度［mPa・s］	120	470
3,000s^{-1}における粘度［mPa・s］	29.9	30.7
30,000s^{-1}における粘度［mPa・s］	13.5	47.6
500,000s^{-1}における粘度［mPa・s］	13.6	105.2
剪断増粘指数	0.45	1.55

【００７７】
スロット２における塗料の500,000s^{-1}における粘度はナイフコーターによる運転について非常に問題となることが観測された範囲を超え(100mPa・sより大きい)、そして剪断増粘指数は1.5より大きい。
【００７８】
実施例２の各層についての実験の速度および塗布量を表４に記載する。原紙は4.3ミクロンの表面粗さを有する木材含有紙である。
【００７９】
【表４】

速度［m／分］	スロット1 塗布量g/m^2（乾燥）	スロット2 塗布量g/m^2（乾燥）
1000	2	6
1000	2	8
1200	2	6
1200	2	8

【００８０】
着色層(スロット１)を紙に隣接させて配置した。スロット２を使用して第２層を同時に添加し、そしてこの層は焼成クレーを含有した。運転能力について問題なしに、表４に記載するすべての条件において、多層塗料を連続的に適用した。表３に記載するスロット２の配合物におけるクレー(A)をクレー(C)の代わりに使用した、単一の８g/m^2の実験室用ナイフ塗布試料と比較したとき、表４に記載する第１試験条件からのコーテッド紙試料は有意に改良された乳白度(92.6 vs 90.4)および有意に改良された白色度(80.4 vs 73.7)を有した。
【００８１】
実施例３
上層(スロット２)においてポリビニルアルコール(PVOH)の一部分の代わりに増粘剤を使用して、実施例１の方法を反復した。比較実験において使用した増粘剤は、高速ナイフ塗布ならびに高い塗布速度において無クレーターカーテン塗布を提供するその能力に対する適合性を有するように選択した。さらに、下層(スロット１)中のPVOHの量を２部に増加し、そして白色体質顔料を上層(スロット２)から除去した。塗料成分を表５に記載する量で混合した。
【００８２】

【表５】

	スロット1	スロット2
炭酸塩 (A)	100	
クレー (B)		100
ラテックス	13	13
PVOH	2	1.0
増粘剤 (A)		0.2
界面活性剤	0.4	0.2
pH	8.5	8.6
固形分 (%)	60.3	55.8
密度 (g/m^2)	1.51	1.43
ABO水保持 (g/m^2)	NM*	76
ブルックフィールド粘度 [mPa·s]	350	740
3,000s^{-1}における粘度 [mPa·s]	NM	153
30,000s^{-1}における粘度 [mPa·s]	NM	214
500,000s^{-1}における粘度 [mPa·s]	NM	96
剪断増粘指数	NM	1.39

(*NM＝測定せず)

【００８３】

スロット２における塗料の500,000s^{-1}における粘度はナイフコーターによる運転について困難であることが観測された範囲を超え(75mPa・sより大きい)、そして剪断増粘指数は1.2より大きい。

【００８４】

各層の塗布量はスロット１について1.5g/m^2(乾燥)およびスロット２について6.5g/m^2(乾燥)であった。８g/m^2(乾燥)全塗布量の多層塗料を1250m/分および1500m/分で適用した。原紙は4.8ミクロンの表面粗さを有する35g/m^2の木材含有紙であった。1250m/分で適用した塗料は無クレーター塗層を与えたが、1500m/分で適用した塗料は他の運転能力の問題をもたない、ほとんどクレーターを含まない塗層を与えた。これが証明するように、高いアスペクト比の顔料および高い高剪断粘度を有する塗料は、本発明のプロセスを使用して、高い塗布速度でカーテン塗布により容易に適用することができる。

【００８５】

比較実験A

ジェット適用装置のナイフコーターを使用して、高いアスペクト比の顔料を含む塗料(実施例３のスロット２)を実施例３の同一原紙上に適用する試みをした。ジェット適用装置を使用して、1250m/分における塗布の適切な適用は、塗料が紙ウェブ突き当たるとき、塗料がウェブから偏向するので、不可能であった。

【００８６】

比較実験B

表６に示す塗料混合物を使用する以外、比較実験Ａの方法を反復した。この塗料は実施例３において使用する２つの塗料(スロット１および２)のための顔料組成物のブレンドを表す。PVOH、界面活性剤、および増粘剤のレベルは、実施例３における上層(スロット２)についてと同一であった。

【００８７】
【表６】

炭酸塩 (A)	19
クレー (B)	81
ラテックス	13
PVOH	1.0
増粘剤 (A)	0.2
界面活性剤	0.2
pH	8.6
固形分 (%)	59.2
密度 (g/m^2)	1.46
ABO水保持 (g/m^2)	74
ブルックフィールド粘度 [mPa·s]	1690
3,000s^{-1}における粘度 [mPa·s]	215
30,000s^{-1}における粘度 [mPa·s]	294
500,000s^{-1}における粘度 [mPa·s]	110
剪断増粘指数	1.37

【００８８】
ジェット適用装置のナイフコーターを使用して、8.3g/m^2(乾燥)の全塗布量の塗料を実施例３において使用した同一原紙上に適用した。計量ナイフは、12.1度のナイフ負荷(ヘッド角度)で操作する45度のベベルを有する厚さ0.4mmのナイフであった。このナイフは極端な量の湿潤ブリード(２分の運転時間において30gの塗料のブリード)を示した。さらに、紙は未塗布の領域である、多数のスキップ塗布領域を有した。ナイフベベルを40度に変化したとき、ナイフの走行はきれいであったが、ナイフ負荷は非常に高かった(24度の最大ヘッド角度において、塗布量は8.3g/m^2であった)。これらのナイフ条件は頻繁なウェブ破壊および急速なナイフ摩耗に導き、こうして製造設備において許容されえない高いレベルの停止時間を引き起こした。
【００８９】
1500m/分において45度のベベルを有する厚さ0.4mmの遮断を使用すると、運転能力の問題は非常に過酷となった。8.0g/m^2(乾燥)の全塗布量に到達するために必要なナイフ圧力(ヘッド角度)は22.7度であった。非常に顕著なブリード(２分間の運転後、37.5gの塗料ブリード)が存在し、そしてスキップ塗布の程度は許容されえなかった。
【００９０】
実施例４
上層(スロット２)においてポリビニルアルコール(PVOH)の一部分の代わりに増粘剤を使用して、実施例１の方法を反復した。増粘剤は、比較実験における高速ナイフ塗布ならびに高い塗布速度において無クレーターカーテン塗布を提供するその能力に対する適合性を有するように選択した。さらに、下層(スロット１)中のPVOHの量を２部に増加し、そして白色体質顔料を上層(スロット２)から除去した。塗料成分を表７に記載する量で混合した。
【００９１】

【表７】

	スロット1	スロット2
炭酸塩 (A)	100	
クレー (A)		100
ラテックス	13	13
PVOH	2	2.0
増粘剤 (A)		0.2
界面活性剤	0.4	0.2
pH	8.5	8.6
固形分 (%)	60.3	48.8
密度 (g/m^2)	1.51	1.38
ブルックフィールド粘度 [mPa·s]	350	410
3,000s^{-1}における粘度 [mPa·s]	NM*	595
30,000s^{-1}における粘度 [mPa·s]	NM	高過ぎて測定不可能
500,000s^{-1}における粘度 [mPa·s]	NM	137
剪断増粘指数	NM	計算不可能
剪断ブロッキング挙動	NM	あり

(*NM＝測定せず)

【００９２】

スロット２における塗料の500,000s^{-1}における粘度はナイフコーターによる運転について非常に困難であることが観測された範囲を超え(100mPa・sより大きい)、そしてさらに塗料は剪断ブロッキング挙動を示す。

【００９３】

塗布速度は1500m/分であり、そして各層の塗布量はスロット１について1.5g/m^2(乾燥)およびスロット２について6.5g/m^2(乾燥)であった。原紙は4.8ミクロンの表面粗さを有する35g/m^2の木材含有紙であった。８g/m^2(乾燥)全塗布量の多層塗料を1500m/分で適用し、そして他の運転能力の問題をもたないほとんどクレーターを含まない塗層を与えた。これが証明するように、剪断ブロッキング挙動を有する塗料はカーテン塗布により容易に適用することができる。

【００９４】

比較実験C

厚さ0.4mmの角度45度のナイフ操作を装備したジェット適用装置のナイフコーターを使用して、実施例４と同一の原紙上に、焼成クレー顔料を含む塗料(実施例４のスロット２)を適用した。1500m/分において、８g/m^2(乾燥)の全塗布量に到達するために必要なナイフ圧力(ヘッド角度)は21.4度であり、そしてナイフは清浄に走行した。これが証明するように、この焼成クレー顔料は比較的高いナイフ負荷を必要とする。

【００９５】

比較実験D

表８に示す塗料混合物を使用した以外、比較実験Ｃの方法を反復した。この塗料は、実施例４において使用した２つの塗料(スロット１および２)についての顔料組成物のブレンドを表す。PVOH、界面活性剤、および増粘剤のレベルは、実施例４における上層と同一に保持した。1500m/分において、８g/m^2(乾燥)の全塗布量に到達するために必要なナイフ圧力(ヘッド角度)は22.4度であり、そしてナイフは清浄に走行した。

【００９６】
【表８】

炭酸塩（A）	19
クレー（A）	81
ラテックス	13
PVOH	2.0
増粘剤（A）	0.2
界面活性剤	0.2
pH	8.6
固形分（%）	51.7
密度（g/m^2）	1.41
ブルックフィールド粘度［単位］	420
3,000s^{-1}における粘度［mPa･s］	523
30,000s^{-1}における粘度［mPa･s］	高過ぎて測定不可能
500,000s^{-1}における粘度［mPa･s］	124
剪断増粘指数	計算不可能
剪断ブロッキング挙動	あり

【００９７】
実施例５
表９の配合物を使用した以外、実施例１の手順を反復した。この実施例は、普通の粉砕した炭酸カルシウムに比較して、狭い粒度分布を有する工学的に作り出された炭酸カルシウム顔料の使用を証明する。低い水保持および低い固定化固形分を有する塗料を与える、低い増粘剤含量を有する高い固形分において、塗料配合物を調製した。
【００９８】

【表９】

	スロット1	スロット2
炭酸塩 (A)	100	
炭酸塩 (C)		100
ラテックス	13	11
PVOH	1.0	0.5
増粘剤 (A)		0.17
界面活性剤	0.4	0.2
pH	8.5	8.6
固形分 (%)	60.0	67.2
密度 (g/m^2)	1.51	1.38
水保持 (g/m^2)	NM*	133
固定化固形分 (%)	NM	82.3
ブルックフィールド粘度 [mPa·s]	240	1160
3,000s^{-1}における粘度 [mPa·s]	NM	162
30,000s^{-1}における粘度 [mPa·s]	NM	141
500,000s^{-1}における粘度 [mPa·s]	NM	127
剪断増粘指数	NM	0.87

(*NM＝測定せず)

【００９９】
スロット２における塗料着色剤の500,000s^{-1}における粘度は、ナイフコーターによる運転について非常に困難であることが観測された範囲を超えた(100mPa・sより大きい)。
【０１００】
各層の塗布量はスロット１について1.5g/m^2(乾燥)およびスロット２について6.5g/m^2(乾燥)であった。８g/m^2(乾燥)全塗布量の多層塗料を1250m/分で、4.8ミクロンの表面粗さを有する35g/m^2の木材含有紙に適用した。塗層は無クレーターであり、他の運転能力の問題を発生せずに適用された。これが証明するように、塗料の高い脱水速度および急速な固定化速度を有する塗料適用するために、カーテン塗布を容易に使用できる。
【０１０１】
実施例６
スロット１の塗料の代わりに、58.3%の固形分に希釈したスロット２において使用した同一塗料を使用した以外、実施例５の方法を反復した。これにより、２層間で固形分のみが異なる、同一の全体の組成を有する多層カーテンが得られる。適用された塗層はクレーターまたは他の運転能力の欠陥を示さなかった。
【０１０２】
比較実験E
ジェット適用装置のナイフコーターを使用して実施例５と同一の原紙上に、工学的に作り出された炭酸塩顔料を含む塗料(実施例５のスロット２)を適用する試みを行った。24度の最大ナイフ圧力(ヘッド角度)において、塗布量は11g/m^2(乾燥)であった。塗料を65.5%の固形分に希釈し、そしてこの塗料は890mPa・sのブルックフィールド粘度、107mPa・sの500,000s^{-1}における粘度、および137の水保持値を有した。最大ナイフ圧力(ヘッド角度＝24度)における塗布量は9.3g/m^2(乾燥)であった。塗料をさらに64.3%の固形分に希釈し、そしてこの塗料は730mPa・sのブルックフィールド粘度、88mPa・sの500,000s^{-1}における

粘度、および146の水保持値を有した。この塗料について塗布量は8.3g/m^2(乾燥)に到達することができたが、ナイフ圧力について安定な値は存在しなかった。この塗布量を維持し、この時塗布が８g/m^2(乾燥)の目標とする塗布量を超えることを試みるために、ナイフ圧力（ヘッド角度)を最大値に連続的に増加させなくてはならなかった。さらに、乾燥塗料の付着物がナイフ先端上に蓄積した(3.75分の運転時間後、3.3g)。これらの乾燥「ビーズ」を非常に大きく、究極的にコーテッド紙表面上にたてすじを生ずるであろう。この塗料の劣った運転能力は急速な脱水、およびナイフ下の塗料の固定化に帰する。

【０１０３】

実施例７

上記成分を表10に記載する量で混合して、炭酸塩Ｄ、すなわち、粗い炭酸塩顔料の使用を証明する。この炭酸塩顔料は12μｍより大きい直径の粒子を２wt％の比率で含有した。このような顔料は、粒子が大きく、直径が湿潤塗層厚さのそれに到達するので、たてすじ形成を激烈にしないでナイフコーターで塗布することができない。

【０１０４】

【表１０】

	スロット1	スロット2	スロット3
炭酸塩 (A)	25		30
炭酸塩 (D)		100	70
クレー (C)	75		
ラテックス	13	10	11
PVOH	1.0	0.8	0.8
増粘剤 (B)	0.2	0.15	0.07
界面活性剤	0.4		0.2
pH	9.3	8.6	8.6
固形分 (%)	60.1	70.0	62.3
密度 (g/m^2)	1.50	1.67	1.54
ブルックフィールド粘度 [mPa･s]	980	210	1120

【０１０５】

増粘剤(B)を塗料に添加して、クレーター形成の防止を促進した。実施例７の各層についての実験の速度および塗布量を表11に記載する。原紙は表面粗さが8.5ミクロンである75g/m^{2}の木材を含まない紙であった。

【０１０６】

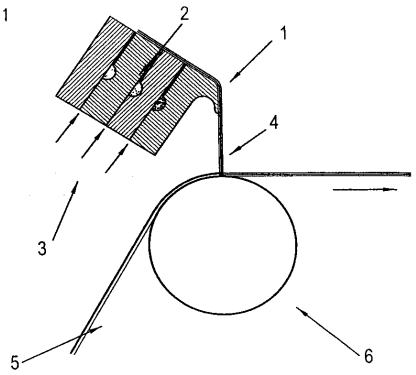
【表１１】

速度 [m/分]	スロット1 塗布量g/m^2 (乾燥)	スロット2 塗布量g/m^2 (乾燥)	スロット3 塗布量g/m^2 (乾燥)
1200	1.5	5.5	3
1200	2.5	12.5	5

【０１０７】
塗層はクレーターを含まず、他の運転能力の問題をもたなかった。10g/m^2(乾燥)の全塗布量の塗層はカレンダー仕上しない表面粗さ5.52μmおよびカレンダー仕上した表面粗さ2.1μmを有した。20g/m^2(乾燥)の全塗布量の塗層はカレンダー仕上しない表面粗さ3.95μmおよびカレンダー仕上した表面粗さ1.3μmを有した。これが証明するように、主塗層内に粗い顔料を使用する多層塗料をカーテンコーターで容易に適用することができ、そしてこれは非常に微細な顔料で塗布された紙に匹敵する表面円滑性を達成することができる。
【符号の説明】
【０１０８】
1 カーテン塗布単位装置
2 スライドノズル集成装置
4 自由流動性カーテン
5 ウェブ
6 ローラー

【図１】

図１



【手続補正書】
【提出日】平成23年10月14日(2011.10.14)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
(a)少なくとも１層を含む自由流動性カーテンを形成すること、ここでこの自由流動性カーテンの少なくとも１層を形成する組成物は、25℃の温度において30,000s^{-1}における粘度／3,000s^{-1}における粘度の比として定義した、剪断増粘指数が少なくとも1.2であり、この自由流動性カーテンの少なくとも１層が少なくとも1.5：1のアスペクト比を有する少なくとも１種の顔料を含み、そして
(b)前記カーテンを原紙または板紙の連続的ウェブ支持体と接触させること、
を含む、印画紙を除く、コーテッド紙または板紙を製造する方法。
【請求項２】
工程(a)の自由流動性カーテンが多層自由流動性カーテンであることを特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
工程(a)の自由流動性カーテンが印刷性を保証する上層を含むことを特徴とする、請求項２に記載の方法。
【請求項４】
工程(a)の自由流動性カーテンが少なくとも３層を含むことを特徴とする、請求項２または３に記載の方法。
【請求項５】
前記顔料が白土、カオリン、焼成クレー、共構造化顔料、タルク、炭酸カルシウム、二酸化チタン、サテンホワイト、合成ポリマー顔料、酸化亜鉛、硫酸バリウム、石膏、シリカ、アルミナ三水和物、雲母、合成マガディーアイト、およびケイ藻土から成る群から選択されることを特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層が結合剤を含むことを特徴とする、請求項１～５のいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
前記結合剤がスチレン－ブタジエンラテックス、スチレン－アクルレートラテックス、スチレン－ブタジエン－アクリロニトリルラテックス、スチレン－アクルレート－アクリロニトリルラテックス、スチレン－ブタジエン－アクルレート－アクリロニトリルラテックス、スチレン－無水マレイン酸ラテックス、スチレン－アクルレート－無水マレイン酸ラテックス、多糖類、タンパク質、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、セルロース誘導体、およびそれらの混合物から成る群から選択されることを特徴とする、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層が少なくとも30wt％の固形分を有することを特徴とする、請求項１～７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項９】
工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層が少なくとも40wt％の固形分を有することを特徴とする、請求項８記載の方法。
【請求項１０】
工程(a)の自由流動性カーテンが少なくとも50wt％の固形分を有することを特徴とする、請求項１～９のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１１】
工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層が少なくとも１種の蛍光増白剤を含むことを特徴とする、請求項１～１０のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１２】
工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層が少なくとも１種の界面活性剤を含むことを特徴とする、請求項１～１１のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１３】
工程(a)の自由流動性カーテンが少なくとも４層を含むことを特徴とする、請求項１～１２のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１４】
工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層が、乾燥したとき、10g/m^{2}より小さい塗布量を有することを特徴とする、請求項１～１３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１５】
工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層が、乾燥したとき、８g/m^{2}より小さい塗布量を有することを特徴とする、請求項１４記載の方法。
【請求項１６】
工程(a)の自由流動性カーテンの少なくとも１層が、乾燥したとき、６g/m^{2}より小さい塗布量を有することを特徴とする、請求項１４記載の方法。
【請求項１７】
工程(b)の連続的ウェブ支持体が下塗または予備カレンダー仕上されていないことを特徴とする、請求項１～１６のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１８】
工程(b)の連続的ウェブ支持体が少なくとも300m/分のウェブ速度を有することを特徴とする、請求項１～１７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１９】
工程(b)の連続的ウェブ支持体が少なくとも400m/分のウェブ速度を有することを特徴とする、請求項１８記載の方法。
【請求項２０】
工程(b)の連続的ウェブ支持体が少なくとも500m/分のウェブ速度を有することを特徴とする、請求項１８記載の方法。
【請求項２１】
工程(b)の連続的ウェブ支持体が20～350g/m^{2}のグラメージを有することを特徴とする、請求項１～２０のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２２】
(a)少なくとも１層を含む自由流動性カーテンを形成すること、ここでこの自由流動性カーテンの少なくとも１層を形成する組成物は剪断ブロッキング挙動を有し、そして
(b)前記カーテンを原紙または板紙の連続的ウェブ支持体と接触させること、
を含む、請求項１記載の、印画紙を除く、コーテッド紙または板紙を製造する方法。
【請求項２３】
連続的ウェブ支持体が少なくとも800m/分の速度を有する、請求項１～２２のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２４】
連続的ウェブ支持体が少なくとも1000m/分の速度を有する、請求項２３記載の方法。
【請求項２５】
カーテンがスロットダイにより形成される、請求項１～２４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２６】
カーテンがスライドダイにより形成される、請求項１～２４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２７】

カーテンの少なくとも１層がポリエチレンオキシドを含む、請求項１～２６のいずれか１項に記載の方法。

【請求項２８】

カーテンが支持体と接触するようになる界面層中にポリエチレンオキシドを含む、請求項１～２７のいずれか１項に記載の方法。

フロントページの続き

(74)代理人 100111903
弁理士 永坂 友康
(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
(72)発明者 ロベルト ウルシェラー
スイス国, ツェーハー－８８１０ ホルゲン, ヒンテレ リーツビース ６０
(72)発明者 ペッカ ヨット. サルミネン
スイス国, ８８５４ ガルゲニン, ヨステンシュトラーセ １２
(72)発明者 ジャメル エフ. アッタル
アメリカ合衆国, ミシガン ４８６４２, ミッドランド, イースト ウィリス コート ２２１５
(72)発明者 ジョン エー. ローパー ザ サード
アメリカ合衆国, ミシガン ４８６４２, ミッドランド, ジョージタウン ドライブ ２８０５

Ｆターム(参考) 4D075 AC14 AC15 AC72 AC80 AC92 AC96 CA48 CB09 DA04 DB18
EB12 EB19 EB22 EB44 EB52 EC07 EC13 EC53 EC54
4L055 AG08 AG17 AG18 AG19 AG20 AG25 AG26 AG27 AG44 AG46
AG54 AG56 AG63 AG64 AG70 AG71 AG74 AG76 AG88 AG89
AH02 AH07 AH29 AH37 AJ04 BE08 BE09 CH10 EA08 EA14
EA15 EA16 EA25 EA26 GA19 GA50

【外国語明細書】
2012016704000001.pdf