



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월08일

(11) 등록번호 10-1509288

(24) 등록일자 2015년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 8/00 (2006.01) D21H 17/68 (2006.01)

D21H 21/18 (2006.01) D21H 23/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7025606

(22) 출원일자(국제) 2010년04월14일

심사청구일자 2013년01월17일

(85) 번역문제출일자 2011년10월28일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/030986

(87) 국제공개번호 WO 2010/126712

국제공개일자 2010년11월04일

(30) 우선권주장

12/431,356 2009년04월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR100314900 B1\*

KR1019940018524 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

날코 컴퍼니

미합중국, 일리노이주 60563-1198, 네이퍼빌, 웨스트 딜 로드 1601

(72) 발명자

첸, 웨이구오

미국 일리노이 60540, 네이퍼빌, 네이퍼빌 블러드 아파트 30. 45 에스

그레이, 로스 티

미국 일리노이 플레인필드 아버 폴스 드라이브 2006

(74) 대리인

양두열

전체 청구항 수 : 총 3 항

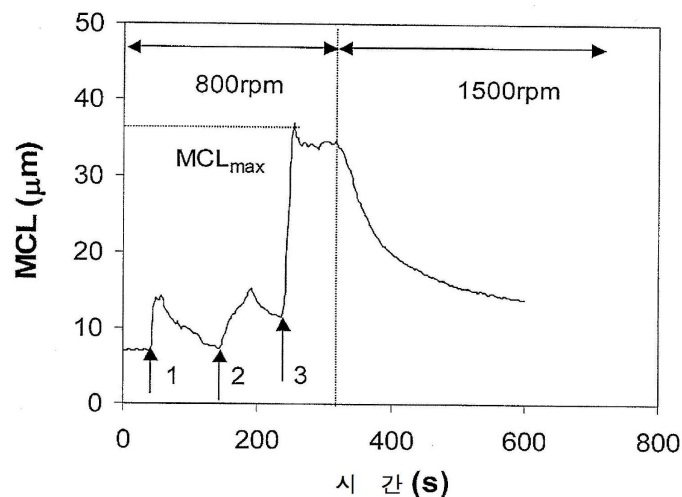
심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 이중 고분자 시스템을 이용하여 제어할 수 있는 충전제의 선응집

### (57) 요약

제지 공정에 쓰일 응집된 충전물 입자의 안정된 분산액을 제조하는 방법으로서, 이 방법은 순서대로 충전물 입자의 수성 분산액에 제1 응집 처리제를 가하고 상기 분산액에 전단력을 가한 다음 이어서 제2 응집 처리제를 상기 분산액에 가한 뒤 이렇게 하여 얻은 충전물 플럭(floc)을 원하는 입자 크기로 하는 전단력을 한 번 더 가함으로써, 크기 분포가 정의되고 제어 가능한, 전단 저항성(shear resistant) 충전물 플럭을 생성하는 것을 포함한다. 그리고 이 분산액에 중화 응고제를 가하여 제1 응집 처리제의 부가 전에 상기 충전물의 전하를 전적으로 또는 부분적으로 중화할 수 있다.

### 대표도



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

삭제

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

a) 음이온성 분산제로 분산된 충전물 입자의 수성 슬러리로서, 셀룰로오스 섬유를 포함하지 않는 수성 슬러리를 제공하는 단계;

b) 양으로 하전된 응고제를 상기 분산 슬러리에 가하는 단계;

c) 고도 혼합(high mixing) 조건에서 상기 분산된 슬러리에 음이온성인 제 1 응집 처리제를 가하는 단계;

d) 응집제, 응고제, 마이크로입자 및 이들의 조합물 중에서 선택하는 물질을 포함하는, 양이온성인 제 2 응집 처리제를 고도 혼합 조건에서 상기 분산된 슬러리에 가하는 단계; 및

e) 선택적 단계로서, 원하는 입자 크기를 갖는 충전물 플럭의 분산액을 제공하기 위해, 상기 응집된 분산 슬러리에 전단력을 가하는 단계를 포함하는,

제지 공정에 사용하기 위한, 고전하를 이용하여 분산한 충전물 입자를 응집한 안정한 분산액을 제조하는 방법.

#### 청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 양으로 하전된 응고제는 에피클로로하이드린-디메틸아민(EPI-DMA) 공중합체, 암모니아로 가교한 EPI-DMA 공중합체, 할로젠화 디알릴-N,N-이중치환암모늄(diallyl-N,N-disubstituted ammonium halide)의 호모중합체 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택하는 것을 특징으로 하는 충전물 입자 분산액의 제조 방법.

#### 청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 할로젠화 디알릴-N,N-이중치환암모늄의 호모중합체는 환산 비점도(RSV)가 0.1 내지 2인 것을 특징으로 하는 충전물 입자 분산액의 제조 방법.

#### 청구항 12

삭제

#### 청구항 13

삭제

#### 청구항 14

삭제

#### 청구항 15

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 교차 조회

[0002] 본 출원은 2007년 9월 12일자 출원된, 계속 중인 미국 특허 출원 번호 제 11/854,044호의 부분 연속 출원이다.

[0003] 미 연방 자금 지원의 연구 또는 개발 보고: 해당 없음

[0004] 본 발명은 제지에 사용되는 충전물의 선응집에 관한 것이며, 특히 고품 충전물 함량이 높으며, 크기 분포가 정의되고, 제어 가능한 전단 저항성 충전물 플럭(shear resistant filler floc)을 생산하는 것을 개시한다.

### 배경 기술

[0005] 인쇄 용지 및 필기 용지에서 충전물 함량을 높이는 것은 제품 품질 향상뿐만 아니라 원료 및 에너지 비용 감소의 큰 이점이 있다. 그러나, 셀룰로오스 섬유를 탄산칼슘과 점토와 같은 충전물로 치환하는 것은 완성된 시트(sheet)의 강도를 감소시킨다. 충전물 함량이 높아지면 생기는 또 다른 문제점은, 3차원적인 시트 구조에 걸쳐서 충전물의 균일한 분포를 유지하기가 어려워진다는 것이다. 충전물 함량을 증가시킬 때의 이러한 부정적인 영향을 감소시키기 위한 접근 방법은, 제지 기계의 습단부 접근 시스템(wet end approach system)에 충전물을 첨가하기 이전에 이 충전물을 선응집하는 것이다.

[0006] 선응집(先凝集 preflocculation)이라는 용어의 정의는 충전물 입자를 응고제(coagulants) 및/또는 응집제(flocculant)로 처리함으로써 응집체(aggregate)로 변경시키는 것을 의미한다. 이 공정의 응집 처리 및 전단력(shear force)은 지료(紙料 paper stock)에 첨가되기 전 플럭의 크기 분포 및 안정성을 결정한다. 현대화된 고속 제지술이 처한 화학 환경 및 여기에 존재하는 유체의 높은 전단율(shear rate)은 안정되고 전단 저항력이 있는 충전물 플럭을 요구한다. 선응집 처리에 의해 제공되는 플럭의 크기 분포는, 증가된 충전물의 함량에 의한 시트 강도의 감소를 최소화해야 하며, 충전물 입자의 광학 효율의 손실을 최소화해야 하며, 시트의 균일성 및 인쇄성에 주는 부정적인 영향을 최소화해야 한다. 나아가, 전체 시스템이 경제적으로 실행할 수 있어야 한다.

[0007] 따라서, 높은 전단 안정성 및 좁은 입자 크기 분포의 조합은 충전물 선응집 기술의 성공에 있어 중요하다. 그러나, 일반적으로 사용되는 녹말을 비롯한, 저분자량의 응고제만으로 형성되는 충전물 플럭은 상대적으로 입자 크기가 작아 제지 기계의 높은 전단력 하에서 부서지는 경향이 있다. 단일의 고분자량의 응집제에 의해 형성되는 충전물 플럭은 제어하기 어려운 넓은 입자 크기 분포를 갖는 경향이 있고, 고품 충전물 함량이 높아질수록 입자 크기 분포가 악화하는데, 그 주된 까닭은 점성이 있는 응집제 용액이 슬러리에 잘 안 섞이기 때문이다. 따라서 개선된 선응집 기술에 대해 꾸준한 수요가 있다.

[0008] 본란에서 기술한 내용은 달리 그렇게 명시하지 않는 한 여기서 언급한 특허, 간행물 또는 기타 정보가 본 발명에 대한 "선행 기술"이라고 자백하는 취지가 아니다. 나아가 본란은 선행 기술 검색을 하였다거나 37. C.F.R § 1.56(a)에서 정의하는 다른 관련 정보가 없다는 의미로 해석하여서는 아니 된다.

## 발명의 내용

### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 실시 형태 중 적어도 하나는 제지 공정에 사용하기 위한, 특정 입자 크기 분포를 갖는 응집된 충전물 입자의 안정한 분산액을 제조하는 방법이며, 상기 방법은 a) 충전물 입자의 수성 분산액을 제공하는 단계; b) 상기 충전물 입자의 상당한 응집을 야기하지 않으면서 상기 분산액에 균일하게 혼합되기에 충분한 양으로 제 1의 응집 처리제를 상기 분산액에 첨가하는 단계; c) 상기 제 1의 응집 처리제의 존재하에서 상기 충전물 입자의 응집을 개시하기에 충분한 양으로 제 2의 응집 처리제를 상기 분산액에 첨가하는 단계; d) 선택적 단계로서, 원하는 입자 크기를 갖는 충전물 플럭의 분산액을 제공하기 위해, 상기 응집된 분산액에 전단력을 가하는 (shearing) 단계를 포함한다.

[0010] 본 발명의 실시 형태 중 적어도 하나는 펄프로부터 종이 제품을 제조하는 방법이며, 상기 방법은 수성의 셀룰로오스성 완성 지료(furnish)를 형성하는 단계, 상기 완성 지료에 본 명세서에서 기술한 방식으로 제조한 충전물 플럭의 수성 분산액을 가하는 단계, 상기 완성 지료를 배수하여 시트를 형성하는 단계 및 이 시트를 건조하는 단계를 포함한다. 상기 제지 완성 지료를 형성하는 단계, 배수 및 건조 단계는 해당 기술 분야의 기술자에게 알려진 모든 통상적인 방법으로 수행될 수 있다.

[0011] 본 발명의 실시 형태 중 적어도 하나는 본 명세서에서 기술한 방식으로 제조한 충전물 플럭을 포함하는 종이 제품이다.

### 도면의 간단한 설명

[0012] 이하 도면을 구체적으로 언급하여 본 발명을 더 자세히 설명하는데, 이 때 도 1은 응집 반응에서 MCL의 시간 분해도(MCL time resolution)를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 출원에서 아래 용어의 정의는 다음과 같다.

[0014] "응고제(coagulant)"는 응집제(flocculant)보다 전하 밀도가 높고 저분자량인 조성물로서, 미세한 크기의 현탁 입자를 함유하는 액체에 가하였을 때 이온성 전하의 중성화 메커니즘으로 해당 고형물을 불안정화하고 응집시키는 물질을 의미한다.

[0015] "응집제(flocculant)"는 전하 밀도가 낮고 고분자량(1,000,000 초과)인 조성물로서, 미세한 크기의 현탁 입자를 함유하는 액체에 가하였을 때 입자간 가교화(interparticle bridging) 메커니즘으로 해당 고형물을 불안정화하고 응집시키는 물질을 의미한다.

[0016] "응집 처리제(flocculating agent)"는 액체에 가하였을 때 그 액체 속의 콜로이드성 입자와 미세한 크기의 현탁 입자를 불안정화하고 응집시키는 물질을 의미한다. 응집제와 응고제도 응집 처리제가 될 수 있다.

[0017] "GCC"는 분쇄 탄산칼슘(ground calcium carbonate)을 의미하는데, 이는 천연 탄산칼슘 암석을 분쇄하여 제조할 수 있다.

[0018] "PCC"는 침강 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate)을 의미하며, 이는 합성 방식으로 제조한다.

[0019] 본 발명에 유용한 충전물은 잘 알려져 있고 상업적으로 입수할 수 있다. 전형적인 경우에 상기 충전물에는 불투명도(opacity) 또는 휘도(brightness)를 증가시키고, 평활도(smoothness)를 증가시키거나, 종이 또는 판지 시트의 비용을 줄이는 데에 사용되는 모든 무기 또는 유기 입자 또는 안료가 포함된다. 대표적인 충전물은 탄산칼슘, 고령토(kaolin clay), 활석, 이산화티탄, 알루미늄 삼수화물, 황산바륨, 수산화마그네슘 등을 포함한다. 탄산칼슘에는 건조 또는 분산된 슬러리 형태에 있는 GCC, 백악(白堊 chalk), 모든 형상의 PCC와 분산된 슬러리 형태의 PCC가 포함된다. GCC와 PCC 슬러리의 몇 가지 예는 공동 출원 계속 중인 미국 특허 출원 번호 제 12/323,976호에서 제공한다. 상기 GCC 또는 PCC의 분산된 슬러리 형태는 폴리아크릴산 중합체 분산제나 폴리인산나트륨 분산제를 사용하여 일반적으로 생산한다. 이러한 분산제 각각은 상기 탄산칼슘 입자에 상당한 음이온성 전하를 부여한다. 고령토 슬러리도 폴리아크릴산 중합체나 폴리인산나트륨을 이용하여 분산할 수 있다.

[0020] 한 실시 형태에서, 상기 충전물은 탄산칼슘, 고령토 및 이들의 조합으로부터 선택한다.

- [0021] 한 실시 형태에서, 상기 충전물은 침강 탄산칼슘, 분쇄 탄산칼슘 및 고령토, 그리고 이들의 혼합물로부터 선택한다.
- [0022] 제 1의 응집 처리제는 양이온으로 대전된 충전물과 함께 사용되는 경우에 바람직하게는 양이온성 고분자 응집제이고, 음이온으로 대전된 충전물과 함께 사용되는 경우에는 음이온성이다. 그러나, 상당한 응집을 야기하지 않으면서 고형물 함량이 높은 슬러리에 균일하게 혼합되는 한, 음이온성, 비이온성, 쌍극 이온성(zwitterionic), 또는 양쪽성(amphoteric)일 수 있다.
- [0023] "상당한 응집을 야기하지 않으면서"의 정의는 제1 응집 처리제의 존재 하에서 충전물이 응집하지 않거나 제2 응집 처리제의 첨가로 생성되는 것보다 더 작고, 중간 정도의 전단력 조건에서 불안정한 플럭을 형성하는 것이다. 중간 정도의 전단력이란 5 cm 직경, 4개의 날이 있는 터빈 임펠러(turbine impeller)를 갖는 IKA RE16 교반용 모터를 800 rpm으로 사용하여, 600 mL 비커 속의 300 mL 시료를 혼합할 때 얻을 수 있는 전단력으로 정의한다. 이러한 전단력은 현대의 제지 기계의 접근 시스템에 존재하는 것과 유사해야 한다.
- [0024] 적당한 응집제는 일반적으로 1,000,000 초과와 5,000,000 이하의 분자량을 갖고, 종종 5,000,000 이하의 분자량을 갖는다.
- [0025] 중합체 응집제는, 하나 이상의 양이온성, 음이온성 또는 비이온성 단량체의 비닐 부가 중합, 하나 이상의 양이온성 단량체와 하나 이상의 비이온성 단량체의 공중합, 하나 이상의 음이온성 단량체와 하나 이상의 비이온성 단량체의 공중합, 양쪽성 고분자를 생성하기 위한 하나 이상의 양이온성 단량체와 하나 이상의 음이온성 단량체 및 선택적으로는 하나 이상의 비이온성 단량체의 공중합, 또는 쌍극 이온성 고분자를 생성하기 위한 하나 이상의 쌍극 이온성 단량체 및 선택적으로는 하나 이상의 비이온성 단량체의 중합에 의해 일반적으로 제조된다. 상기 쌍극 이온성 고분자에 양이온성 또는 음이온성 전하를 부여하기 위해 하나 이상의 쌍극 이온성 단량체 및 선택적으로는 하나 이상의 비이온성 단량체를 하나 이상의 음이온성 또는 양이온성 단량체와 공중합할 수 있다. 적당한 응집제는 일반적으로 80 몰% 미만의 전하 함량을 갖고, 종종 40 몰% 미만의 전하 함량을 갖는다.
- [0026] 양이온성 중합체 응집제가 양이온성 단량체를 사용하여 형성될 수 있는 반면에, 양이온으로 대전된 중합체를 생성하기 위해 몇몇 비이온성 비닐 부가 중합체를 반응시킬 수도 있다. 이러한 유형의 중합체에는 만니히 유도체(Mannich derivative)를 생성하기 위한 폴리아크릴아미드와 디메틸아민 및 포름알데히드의 반응으로 제조되는 것도 포함된다.
- [0027] 유사하게, 음이온성 단량체를 써서 음이온성 중합체 응집제를 형성할 수 있는 반면에, 몇몇 비이온성 비닐 부가 중합체를 개질하여 음이온으로 대전된 중합체를 형성할 수도 있다. 이러한 유형의 중합체에는 예를 들어, 폴리아크릴아미드의 가수분해에 의해 제조되는 것이 포함된다.
- [0028] 응집제는 고체 형태, 수용액, 유중수(water-in-oil) 유화액이나 수성 분산액으로 제조할 수 있다. 대표적인 양이온성 중합체에는, (메트)아크릴아미드와 메트아크릴산 디메틸아미노에틸(DMAEM), 아크릴산 디메틸아미노에틸(DMAEA), 아크릴산 디에틸아미노에틸(DEAEA), 메트아크릴산 디에틸아미노에틸(DEAEM) 사이의 공중합체와 3원 공중합체 및 이들과 황산디메틸, 염화메틸 또는 염화벤질 사이에서 형성된 4급 암모늄 형태가 포함된다. 대표적인 음이온성 중합체에는 아크릴아미드와 아크릴산나트륨 및/또는 2-아크릴아미도 2-메틸프로판술포산(2-acrylamido 2-methylpropane sulfonic acid, AMPS) 사이의 공중합체와 3원 공중합체, 또는 아크릴아미드 호모중합체로서 일부분이 아크릴산으로 변환되도록 가수분해된 것이 포함된다.
- [0029] 한 실시 형태에서, 상기 응집제는 3 dL/g 이상의 RSV를 갖는다.
- [0030] 한 실시 형태에서, 상기 응집제는 10 dL/g 이상의 RSV를 갖는다.
- [0031] 한 실시 형태에서, 상기 응집제는 15 dL/g 이상의 RSV를 갖는다.
- [0032] 본 명세서에서 사용되는 "RSV"라는 용어는 환산 비점도(reduced specific viscosity)를 가리킨다. Paul J. Flory의 *Determination of Molecular Weights* 266~316쪽과 *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University 출판, 뉴욕주 Ithaca(1953) 제7장에 따르면 실질적으로 선형이고 잘 용매화된 중합체 동족체(polymer homolog)의 계열에서는 묽은 중합체 용액에 대한 "환산 비점도(RSV)" 측정이 중합체 사슬 길이 및 평균 분자량의 지표이다. RSV는 해당 중합체의 농도 및 온도에서 측정하고 다음과 같이 계산한다:
- [0033] 
$$RSV = [(\eta/\eta_0)-1]/c$$
, 이 때  $\eta$  = 중합체 용액의 점도,  $\eta_0$  = 동일한 온도에서 용매의 점도,  $c$  = 용액에 있는 중합체의 농도.
- [0034] 농도 "c"의 단위는 (그램/100 mL 또는 g/데시리터)이다. 따라서, RSV의 단위는 dL/g이다. 달리 특정하지 않는

다면, RSV를 측정하기 위해 1 몰의 질산나트륨 용액을 사용한다. 이 용매에서 중합체 농도는 0.045 g/dL이다. RSV는 30℃에서 측정한다. 점도  $\eta$  및  $\eta_0$ 는, 크기가 75인 Cannon Ubbelohde 세미-마이크로(semi-micro) 희석 점도계를 사용하여 측정한다. 상기 점도계는 30±0.02℃로 조절된 항온조에서 완벽히 수직인 위치에서 설치된다. 본 명세서에서 기술하는 중합체에 대한 RSV 계산에 내재하는 오차는 전형적으로 약 0.2 dL/g이다. 한 계열 속의 두 중합체 동족체가 유사한 RSV 값을 갖는 것은 이들의 분자량이 서로 유사한 것을 가리킨다.

[0035] 앞서 논한 바와 같이, 제1 응집 처리제는 충전물 입자의 상당한 응집을 야기하지 않으면서 분산액에 균일하게 혼합되기에 충분한 양으로 가한다. 한 실시 형태에서, 상기 제1 응집 처리제의 투여량은 처리하는 충전물 1톤당 0.2 내지 6.0 lb이다. 한 실시 형태에서는 상기 응집제의 투여량이 처리하는 충전물 1톤당 0.4 내지 3.0 lb이다. 본 발명에서는 "lb/톤(lb/ton)"이란 충전물 2,000 파운드당 활성 중합체(응고제 또는 응집제)의 파운드를 의미하는 투여량의 단위이다.

[0036] 제2 응집 처리제는 상기 제1 응집 처리제의 존재 하에서 충전물의 응집을 개시할 수 있는 어떠한 물질이라도 가능하다. 한 실시 형태에서, 상기 제2 응집 처리제는 응고제, 마이크로입자(microparticle), 및 이들의 혼합물로부터 선택한다.

[0037] 적당한 마이크로입자는 규산질의 물질 및 고분자성 마이크로입자를 포함한다. 대표적인 규산질의 물질에는 실리카 계열의 입자, 실리카 마이크로겔, 콜로이드성 실리카, 실리카졸, 실리카겔, 폴리규산염, 양이온성 실리카, 알루미늄규산염, 폴리알루미늄규산염, 보로규산염, 폴리보로규산염, 제올라이트 및 합성 또는 천연 팽창성 점토(swelling clays)가 포함된다. 이러한 팽창성 점토는, 벤토나이트(bentonite), 헥토라이트(hectorite), 스멕타이트(smectite), 몬트모릴로나이트(montmorillonite), 논트로나이트(nontronite), 사포나이트(saponite), 사우코나이트(sauconite), 모르마이트(mormite), 애타풀자이트(attapulgite), 및 세피올라이트(sepiolite)일 수 있다.

[0038] 본 발명에 유용한 중합체성 마이크로입자는 음이온성, 양이온성, 또는 양쪽성 유기 마이크로입자를 포함한다. 이러한 마이크로입자는 일반적으로 물에 대한 용해도가 제한적이고, 가교시킬 수 있으며, 비팽창성 입자 크기가 750 nm 미만이다.

[0039] 음이온성 유기 마이크로입자는 미국 특허 제 6,524,439호에서 기술한 것으로서 아크릴아미드 중합체 마이크로입자를 가수분해하거나, 음이온성 단량체를 중합하여 제조되는 것을 포함하는데, 이러한 단량체에는 (메트)아크릴산 및 그의 염, 프로판술포산 2-아크릴아미도-2-메틸(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate), (메트)아크릴산 술포에틸(sulfoethyl-(meth)acrylate), 비닐술포산, 스티렌술포산, 말레산 또는 다른 2염기산(dibasic acids) 또는 이들의 염 또는 이들의 혼합물이 있다. 이러한 음이온성 단량체를 (메트)아크릴아미드, N-알킬아크릴아미드, N,N-디알킬아크릴아미드, (메트)아크릴산메틸, 아크릴로니트릴, N-비닐 메틸아세트아미드, N-비닐 메틸 포름아미드, 아세트산비닐, N-비닐피롤리돈 및 이들의 혼합물과 같은 비이온성 단량체와 공중합할 수도 있다.

[0040] 양이온성 유기 마이크로입자에는 미국 특허 제 6,524,439호에서 기술한 것으로서, 할로젠화디알릴디알킬암모늄, 염화 아크릴옥시알킬트리메틸암모늄, 디알킬아미노알킬 화합물의 (메트)아크릴산화물((meth)acrylates) 및 이들의 염류와 4급화물, N,N-디알킬아미노알킬(메트)아크릴아미드 단량체, 염화 (메트)아크릴아미도프로필트리메틸암모늄 및 N,N-디메틸아미노에틸아크릴산화물의 산이나 4급 염 등의 단량체를 중합하여 제조한 것이 포함된다. 이러한 양이온성 단량체를 (메트)아크릴아미드, N-알킬아크릴아미드, N,N-디알킬아크릴아미드, (메트)아크릴산메틸, 아크릴로니트릴, N-비닐 메틸아세트아미드, N-비닐 메틸 포름아미드, 아세트산비닐, N-비닐피롤리돈 및 이들의 혼합물과 같은 비이온성 단량체와 공중합할 수도 있다.

[0041] 양쪽성 유기 마이크로입자는 앞서 열거한 음이온성 단량체 중 적어도 하나, 앞서 열거한 양이온성 단량체 중 적어도 하나, 그리고 선택적으로는 앞서 열거한 비이온성 단량체 중 적어도 하나를 조합하여 중합하여 제조한다.

[0042] 유기 마이크로입자에서 단량체의 중합은 일반적으로 다작용기 가교제와 더불어 이루어진다. 이러한 가교제는 적어도 2개의 이중 결합, 한 이중 결합과 반응성 작용기, 또는 2개의 반응성 작용기를 지닌다고 미국 특허 제 6,524,439호에서는 설명한다. 이러한 가교제의 예로는, N,N-메틸렌비스(메트)아크릴아미드, 폴리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, N-비닐 아크릴아미드, 디비닐벤젠, 트리알릴암모늄 염, (메트)아크릴산 N-메틸알릴아크릴아미드 글리시딜(N-methylallylacrylamide glycidyl (meth)acrylate), 아크롤레인, 메틸올아크릴아미드, 글리옥살 등의 디알데하이드류, 디에폭시 화합물과 에피클로로하이드린이 있다.

[0043] 한 실시 형태에서, 상기 마이크로입자의 투여량은 처리하는 충전물 1톤당 0.5 내지 8 lb이다. 한 실시 형태에



서, 상기 마이크로입자의 투여량은 처리하는 충전물 1톤당 1.0 내지 4.0 lb이다.

- [0044] 적절한 응고제는 일반적으로 응집제보다 분자량이 작고, 양이온성 하전 작용기를 높은 밀도로 지닌다. 본 발명에 유용한 응고제는 잘 알려져 있고 상업적으로 입수할 수 있다. 이러한 응고제는 무기성 또는 유기성일 수 있다. 대표적인 무기 응고제에는 명반(明礬, alum), 알루미늄산나트륨, 염화폴리알루미늄(polyaluminum chloride)이나 PAC(이들은 또한 알루미늄 클로로하이드록사이드, 염화수산화알루미늄, 염화수산화 폴리알루미늄(polyaluminum hydroxidechloride)의 명칭으로 불릴 수 있음), 황산화 염화 폴리알루미늄(sulfated polyaluminum chloride), 황산 폴리알루미늄실리카(polyaluminum silica sulfate), 황산제이철, 염화제이철 등과 이들의 혼합물이 포함된다.
- [0045] 많은 유기 응고제는 축합 중합으로 형성된다. 이러한 유형의 중합체의 예에는 에피클로로하이드린-디메틸아민(EPI-DMA) 공중합체와 암모니아로 가교된 EPI-DMA 공중합체가 포함된다.
- [0046] 응고제를 더 들자면 암모니아를 첨가하거나 첨가하지 않은, 이염화에틸렌 과 암모니아, 또는 이염화에틸렌과 디메틸아민의 중합체, 디에틸렌트리아민, 테트라에틸렌펜타민, 헥사메틸렌디아민 등의 다작용기 아민과 이염화에틸렌 또는 아디프산 등의 다작용기산 사이의 축합 중합체 및 멜라민 포름알데히드 수지 등의 축합 반응으로 제조된 중합체가 포함된다.
- [0047] 추가적인 응고제에는 양이온 대전된 비닐 부가 중합체(예를 들어, (메트)아크릴아미드, 할로젠화 알릴-N,N-이중치환 암모늄, 메트아크릴산 디메틸아미노에틸 및 그 4급 암모늄염, 아크릴산 디메틸아미노에틸과 그 4급 암모늄염, 염화 메타크릴아미도프로필트리메틸암모늄, 염화 디알릴메틸(베타-프로피온아미도)암모늄(diallylmethyl(beta- propionamido)ammonium chloride), 메틸황산 (베타-메타크릴로일옥시에틸)트리메틸 암모늄((beta-methacryloyloxyethyl)trimethyl ammonium methylsulfate), 4급화 폴리비닐락탐(quaternized polyvinylactam), 비닐아민 및 만니히 또는 4급 만니히 유도체를 생성하도록 반응시킨 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드의 중합체, 공중합체, 및 삼원 공중합체)를 포함한다. 적당한 4급 암모늄 염은 염화메틸, 황산디메틸 또는 염화벤질을 사용하여 제조할 수 있다. 상기 삼원 공중합체에는 중합체 상의 전체 전하가 양이온성인 한, 아크릴산 또는 2-아크릴아미도 2-메틸프로판술폰산과 같은 음이온성 단량체가 포함될 수 있다. 이러한 비닐 부가 및 축합 중합체 양쪽 모두의 분자량 범위는 몇 백만급 낮거나 몇 백만만급 높을 수 있다.
- [0048] 상기 제2 응집 처리제로서 유용한 다른 중합체에는 앞서 그 화학 특성이 응집제라고 기술한 양이온성, 음이온성, 또는 양쪽성 중합체가 포함된다. 이러한 중합체와 응집제의 구별은 주로 분자량에 따른다.
- [0049] 상기 제2 응집 처리제는 단독으로 또는 하나 이상의 추가적인 제2 응집 처리제와 혼합하여 사용될 수 있다. 한 실시 형태에서는 상기 제2 응집 처리제가 첨가된 이후에, 하나 이상의 마이크로입자가 응집된 충전물 슬러리에 첨가된다.
- [0050] 상기 제2 응집 처리제는, 제1 응집 처리제의 존재 하에서 충전물 입자의 응집을 개시하기에 충분한 양으로 분산액에 첨가된다. 한 실시 형태에서, 상기 제2 응집 처리제의 투여량은 처리하는 충전물 1톤당 0.2 내지 8.0 lb이다. 한 실시 형태에서, 상기 제 2의 성분의 투여량은 처리하는 충전물 1톤당 0.5 내지 6.0 lb이다.
- [0051] 한 실시 형태에서는 전단력 부가 이전에 상기 응집된 분산액에 하나 이상의 마이크로입자를 가하여 추가적 응집 및/또는 좁은 입자 크기 분포를 제공할 수 있다.
- [0052] 한 실시 형태에서, 상기 제2 응집 처리제 및 제1 응집 처리제는 반대로 대전된다.
- [0053] 한 실시 형태에서, 상기 제1 응집 처리제는 양이온성이고, 상기 제2 응집 처리제는 음이온성이다.
- [0054] 한 실시 형태에서, 상기 제1 응집 처리제는, 아크릴아미드와 메트아크릴산 디메틸아미노에틸(DMAEM) 또는 아크릴산 디메틸아미노에틸(DMAEA)의 공중합체 및 이들의 혼합물로부터 선택한다.
- [0055] 한 실시 형태에서, 상기 제1 응집 처리제는, 5 내지 50 몰%의 양이온성 전하 함량 및 15 dL/g 초과 RSV를 갖는, 아크릴아미드와 아크릴산 디메틸아미노에틸(DMAEA)의 공중합체이다.
- [0056] 한 실시 형태에서, 상기 제2 응집 처리제는, 부분적으로 가수분해된 아크릴아미드 및 아크릴아미드와 아크릴산나트륨의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택한다.
- [0057] 한 실시 형태에서, 상기 제2 응집 처리제는, 5 내지 40 몰%의 음이온성 전하 및 0.3 내지 5 dL/g의 RSV를 갖는, 아크릴아미드-아크릴산나트륨 공중합체이다.

- [0058] 한 실시 형태에서, 상기 제1 응집 처리제는 음이온성이고, 상기 제2 응집 처리제는 양이온성이다.
- [0059] 한 실시 형태에서, 상기 제1 응집 처리제는, 부분적으로 가수분해된 아크릴아미드 및 아크릴아미드와 아크릴산 나트륨의 공중합체로 이루어진 군에서 선택한다.
- [0060] 한 실시 형태에서, 상기 제1 응집 처리제는, 5 내지 75 몰%의 음이온성 전하 및 15 dL/g 이상의 RSV를 갖는, 아크릴아미드와 아크릴산나트륨의 공중합체이다.
- [0061] 한 실시 형태에서, 상기 제2 응집 처리제는, 에피클로로하이드린-디메틸아민(EPI-DMA) 공중합체, 암모니아로 개교 EPI-DMA 공중합체 및 할로젠화 디알릴-N,N-이중치환 암모늄의 호모중합체로 이루어진 군에서 선택한다.
- [0062] 한 실시 형태에서, 상기 제2 응집 처리제는 0.1 내지 2 dL/g의 RSV를 갖는 할로젠화 디알릴디메틸암모늄(diallyl dimethyl ammonium chloride)의 호모중합체이다.
- [0063] 한 실시 형태에서, 상기 제2 응집 처리제는, 아크릴아미드와 메트아크릴산 디메틸아미노에틸(DMAEM) 또는 아크릴산 디메틸아미노에틸(DMAEA)의 공중합체 및 이들의 혼합물로부터 선택한다.
- [0064] 한 실시 형태에서, 상기 제2 응집 처리제는, 5 내지 50 몰%의 양이온성 전하 함량 및 15 dL/g 초과 RSV를 갖는, 아크릴아미드와 아크릴산 디메틸아미노에틸(DMAEA)의 공중합체이다.
- [0065] 본 발명에 따른 충전물 플럭의 분산액은 제지용 완성 지료에 첨가되기 전에 제조된다. 이는 회분식 또는 연속식 반응기 유형에서 이루어질 수 있다. 이러한 슬러리 내의 충전물 농도는 일반적으로 80 질량% 미만이다. 더 전형적으로는 5 내지 65 질량%이다.
- [0066] 회분식 공정은, 선반(overhead)을 갖는 큰 혼합 탱크, 프로펠러 혼합기(propeller mixer)로 이루어질 수 있다. 충전물 슬러리가 상기 혼합 탱크에 채워지고, 제1 응집 처리제가 연속적인 혼합 하에서 원하는 투여량으로 상기 슬러리에 공급된다. 상기 슬러리 및 응집제는 상기 제1 응집 처리제를 시스템 전체에 걸쳐서 균일하게 분포시키기 위해 충분한 시간 동안, 전형적인 경우 사용되는 혼합 에너지에 따라 일반적으로 약 10 내지 60초 동안 혼합된다. 사용되는 혼합 에너지에 따라 전형적인 경우에 몇 초 내지 몇 분으로 혼합 시간을 늘려가면서 상기 충전물 플럭을 부수기에 충분한 혼합 속도에서 교반하는 동안에, 제2 응집 처리제를 원하는 양으로 첨가한다. 선택적으로, 재응집 및 좁은 플럭 크기 분포를 야기하기 위해, 제 3의 성분으로서 마이크로입자가 첨가된다. 상기 충전물 플럭의 크기 분포를 적당하게 얻으면, 혼합 속도를 상기 플럭이 안정하게 되는 수준으로 낮춘다. 이러한 응집된 충전물의 뱃치를 상기 충전물 플럭이 분산액에서 균일하게 현탁되는데 충분하게 혼합하는 더 큰 혼합 탱크로 이동한다. 이 응집된 충전물을 상기 혼합 탱크로부터 제지용 완성 지료로 펌프하여 낸다.
- [0067] 연속식 공정에서는 원하는 분량의 상기 제1 응집 처리제를 충전물을 함유하는 파이프를 펌프하여 내고, 필요하다면 직렬의 고정식 혼합기(in-line static mixer)로 혼합한다. 상기 충전물 및 응집제를 적절하게 혼합하기에 충분한 소정 길이의 파이프 또는 혼합 용기를 적정량의 제2 응집 처리제를 주입하기 전에 포함시킬 수 있다. 그런 다음, 상기 제2 응집 처리제를 상기 충전물을 함유하는 파이프를 펌프하여 내고 직렬 고정식 혼합기로 혼합한다. 선택적으로, 재응집 및 좁은 플럭 크기 분포를 야기하기 위해, 제 3의 성분으로서 마이크로입자가 첨가된다. 이어서 상기 충전물 플럭의 원하는 크기 분포를 얻기 위해서는 고속 혼합이 필요하다. 해당 혼합 장치의 전단율 또는 혼합 시간 중 어느 하나를 조절하여 상기 플럭 크기 분포를 제어할 수 있다. 연속식 공정은, 부피가 고정된 장치에서 전단율을 조절하면서 사용할 수 있게 하여 줄 것이다. 그러한 장치 중 하나는 미국 특허 제 4,799,964호에서 설명한다. 이 장치는 속도를 조절 가능한 원심 펌프로서, 차단 압력(shut off pressure)을 초과하는 역압(back pressure)에서 작동되는 경우에 펌프 능력(pumping capacity)이 없는 기계적인 전단기로 작동한다. 다른 적당한 전단 장치로는 압력 강하를 조절할 수 있는 노즐, 터빈 유형의 유화 장치, 또는 부피가 고정된 용기에서 속도를 조절할 수 있는 고강도 혼합기를 들 수 있다. 전단 후에, 상기 응집된 충전물 슬러리는 제지용 완성 지료에 바로 공급된다.
- [0068] 전술한 회분식 공정 및 연속식 공정 양쪽에서, 크기 초과 RSV의 충전물 플럭을 제거하기 위해 필터나 스크린을 사용할 수 있다. 이들을 사용하면 종이 또는 판지에 큰 충전물 플럭이 삽입되면 생기는 잠재적인 기계의 운전성 문제 및 종이 품질 문제를 없애준다.
- [0069] 한 실시 형태에서, 상기 충전물 플럭의 입자 크기 중앙값은 10  $\mu\text{m}$  이상이다. 한 실시 형태에서, 상기 충전물 플럭의 입자 크기 중앙값은 10 내지 100  $\mu\text{m}$ 이다. 한 실시 형태에서, 상기 충전물 플럭의 입자 크기 중앙값은 10 내지 70  $\mu\text{m}$ 이다.



- [0070] [실시예]
- [0071] 전술한 내용은 다음의 실시예를 참고하면 더 잘 이해할 수 있는데, 이 실시예들은 예시 목적이며 본 발명의 범위를 제한하고자 함은 아니다.
- [0072] 실시예 1~7
- [0073] 각 실시예에 쓰인 충전물은, 미분산 또는 분산된 부등면 삼각면체 형태(scalenohederal) PCC(미국 펜실베이니아주 베들레헴에 위치한 Specialty Minerals Inc에서 Albacar HO로서 입수 가능)이다. 미분산 PCC를 사용하는 경우에, 건조된 생성물은 수돗물을 사용하여 고형물 10%로 희석하였다. 분산 PCC를 사용하는 경우에, 이는 고형물 10% 슬러리로 얻어 수돗물을 써서 고형물 10%로 희석하였다. 상기 PCC의 크기 분포를, 응집되는 동안에 3초 간격으로, 워싱턴주 레드몬드에 위치한 Lasentec사가 제조하는 Lasentec<sup>®</sup> S400 FBRM(초점 빔 반사율 측정기(focused beam reflectance measurement)) 탐침을 사용하여 측정하였다. 상기 FBRM의 작동에 대한 배후 이론은 미국 특허 제 4,871,251호에서 찾을 수 있다. 상기 PCC 플럭의 평균 시위 길이(mean chord length, MCL)는 전체적인 응집의 정도를 측정하는 데에 사용된다. 레이저 탐침(laser probe)을, 300 mL의 10% PCC 슬러리를 함유하는 600 mL 비커에 삽입한다. 응집 처리제를 첨가하기 이전에, IKA RE16 교반용 모터를 800 rpm으로 사용하여 적어도 30초 동안 상기 용액을 교반한다.
- [0074] 주사기를 사용하여, 제1 응집 처리제를 30초 내지 60초에 걸쳐서 천천히 첨가한다. 제2 응집 처리제를 사용하는 경우에, 상기 제 1 응집제가 섞이도록 10초 동안 기다린 후에 동일한 방식으로 상기 제1 응집 처리제에 첨가한다. 마지막으로, 마이크로입자를 첨가하는 경우에, 상기 제 2 응집제가 섞이도록 10초 동안 기다린 후에 동일한 방식으로 상기 응집제들에 첨가한다. 사용하기 전에, 응집제는 고형물 기준으로 0.3% 농도로 희석하고, 응고제는 고형물 기준으로 0.7% 농도로 희석하고, 녹말은 고형물 기준으로 5% 농도로 희석하고, 마이크로입자는 고형물 기준으로 0.5% 농도로 희석한다. 전형적인 MCL 시간 분해도 프로파일을 도 1에 나타낸다.
- [0075] 도 1의 MCL 시간 분해도 프로파일은 Lasentec<sup>®</sup> S400 FBRM에 의해 기록되었다. 지점 1에서 제1 응집 처리제를 슬러리에 삽입하자, 800 rpm 혼합 속도 하에서 MCL이 증가한 후 빠르게 감소하는데, 이는 충전물 플럭이 상기 전단력 하에서는 안정하지 않다는 것을 가리킨다. 지점 2에서 제2 응집 처리제를 삽입하자, 800 rpm 혼합 속도 하에서 MCL이 또한 증가한 후 약간 감소한다. 지점 3에서 마이크로입자를 삽입하자, MCL이 급격하게 증가한 후 평평한 상태에 도달하는데 이는 상기 충전물 플럭이 800 rpm 혼합 속도 하에서 안정하다는 것을 가리킨다. 상기 전단력이 1500 rpm으로 증가하고나면 MCL이 줄어들기 시작한다.
- [0076] 모든 충전물 응집 실험은 응집 처리제를 첨가한 후의 MCL 최대값을 기록하고 표 2에서 열거한다. MCL 최대값은 응집의 정도를 나타낸다. 이어서 고전단 조건 하에서 충전물 플럭의 안정성을 시험하기 위해 1500 rpm에서 8분 동안 슬러리를 교반한다. 4분 및 8분에서 MCL 값을 기록하고, 각각을 표 3 및 표 4에서 열거한다.
- [0077] 충전물 플럭의 입자 크기 분포의 특징은 미국 매사추세츠 사우스보로우 소재 Malvern Instruments Ltd로부터 구입 가능한 Mastersizer Micro를 사용한 레이저 광 산란으로 파악할 수도 있다. 이 분석은 다분산성 모형(polydisperse model) 및 프리젠테이션(presentation) 4PAD를 사용하여 수행한다. 이러한 프리젠테이션은 충전물의 굴절률이 1.60이고 연속상인 물에 대해서는 굴절률이 1.33이라고 추정한다. 분포의 품질은 플럭 크기의 부피 가중 중앙값(volume-weighted median),  $D(V,0.5)$ , 분포의 범위 및 분포의 균일도가 지표가 된다. 이러한 범위와 균일도는 다음과 같이 정의된다:
- [0078]
- $$\text{범위} = \frac{D(V,0.9) - D(V,0.1)}{D(V,0.5)}$$
- $$\text{균일도} = \frac{\sum V_i |D(V,0.5) - D_i|}{D(V,0.5) \sum V_i}$$
- [0079]
- [0080] 여기서  $D(v,0.1)$ ,  $D(v,0.5)$ 와  $D(v,0.9)$  각각은 충전물 입자 부피의 10%, 50% 및 90%와 동등하거나 이보다 큰 직경으로 정의된다.  $V_i$  및  $D_i$ 는 크기군  $i$ 의 입자의 부피 분율 및 직경이다. 더 작은 범위 및 균일도 값은, 제지에서 더 우수한 성능을 갖는다고 일반적으로 믿고 있는 더 균일한 입자 크기 분포를 가리킨다. 1500 rpm 전단력에서 4분 및 8분, MCL 최대값 하의 충전물 플럭의 이러한 특징을 각각의 실시예에 대해 표 2, 표 3 및 표 4

에서 열거한다. 각각의 실시예에서 사용된 PCC 유형, 응집 처리제, 및 응집 처리제의 투여량을 표 1에서 열거한다.

실시예 8

이 실험은 PCC 슬러리를 응집시키기 위해 연속식 공정을 사용할 수 있는 타당성을 증명한다. 수돗물 속의 고형물 10% 미분산 PCC(미국 펜실베이니아주 베틀레햄에 위치한 Specialty Minerals Inc로부터 Albacar H0로서 구입 가능) 18 L 배치를, 원심 펌프를 사용하여 7.6 L/분으로 5 갤런 들이 양동이에 퍼내었다. 고형물 0.3%의 응집제 A 용액 활성 투여량 1.0 lb/톤을 추진 공동형 펌프(progressive cavity pump)를 사용하여 원심 펌프 입구에서 PCC 슬러리로 공급한다. 그런 다음, 상기 PCC를 고형물 0.7% 응고제 A 용액의 활성 투여량 1.0 lb/톤과 함께 고정식 혼합기로 공급한다. 충전물 플럭의 크기 분포를 Mastersizer Micro를 사용하여 측정하고 표 2에서 기록한다. 이렇게 하여 얻은 슬러리 300 mL를 실시예 1 내지 7에서와 동일한 방식으로 1500 rpm에서 8시간 동안 비커에서 교반한다. 4분 및 8분에서 상기 충전물 플럭의 특징을 표 3 및 표 4에서 각각 열거한다.

실시예 9

충전물 슬러리 및 실험 절차는, 응고제 A를 원심 펌프로 공급하고 응집제 A를 고정식 혼합기로 공급하는 것을 제외하고, 실시예 8과 동일하다. 충전물 플럭의 크기 특징을 표 2, 표 3 및 표 4에서 열거한다.

실시예 1 내지 9에 대한 PCC 유형, 응집 처리제 설명 및 응집 처리제 투여량

표 1

실시예	PCC 유형	중합체 1		중합체 2		마이크로입자	
		명칭	투여량 (lb/톤)	명칭	투여량 (lb/톤)	명칭	투여량 (lb/톤)
1	미분산	Stalok 400	20	없음		없음	
2	미분산	응집제 A	1	응고제 A	1	없음	
3	미분산	응고제 A	1	응집제 A	1	없음	
4	미분산	응집제 B	1	응고제 B	3	B	2
5	미분산	응고제 B	3	응집제 B	1	B	2
6	분산됨	응집제 A	1.5	응고제 A	4	없음	
7	분산됨	응고제 A	1	응집제 A	1.5	없음	
8	미분산	응집제 A	1	응고제 A	1	없음	
9	미분산	응고제 A	1	응집제 A	1	없음	
Stalok 400	미국 일리노이주 디케이터 소재 Tate & Lyle에서 입수할 수 있는 양이온성 녹말						
응집제 A	미국 일리노이주 네이퍼빌 소재 Nalco Co에서 입수할 수 있는, RSV 약 32 dL/g, 전하 함량 29 몰%의 음이온성 아크릴산나트륨-아크릴아미드 공중합체 응집제						
응집제 B	미국 일리노이주 네이퍼빌 소재 Nalco Co에서 입수할 수 있는, RSV 약 25 dL/g, 전하 함량 20 몰%의 양이온성 아크릴아미드-메트아크릴산 디메틸아미노에틸-염화메틸 4급 염 공중합체 응집제						
응고제 A	미국 일리노이주 네이퍼빌 소재 Nalco Co에서 입수할 수 있는, RSV 약 0.7 dL/g의 양이온성 폴리(염화 디알릴디메틸암모늄) 응고제						
응고제 B	미국 일리노이주 네이퍼빌 소재 Nalco Co에서 입수할 수 있는, RSV 약 1.8 dL/g, 전하 함량 6 몰%의 음이온성 아크릴산나트륨-아크릴아미드 공중합체						
마이크로 입자 B	미국 일리노이주 네이퍼빌 소재 Nalco Co에서 입수할 수 있는 음이온성 콜로이드성 보로규산 염 마이크로입자						

최대 MCL 또는 1500 rpm 전단 하의 0분에서 충전물 플럭의 특징

표 2

실시예	MCL( $\mu\text{m}$ )	D(v, 0.1)( $\mu\text{m}$ )	D(v, 0.5)( $\mu\text{m}$ )	D(v, 0.9)( $\mu\text{m}$ )	범위	균일도
1	12.52	10.42	23.07	46.48	1.56	0.49
2	16.81	13.48	32.08	98.92	2.66	0.83
3	30.13	53.94	130.68	228.93	1.34	0.41
4	18.52	19.46	43.91	90.86	1.63	0.51

5	38.61	67.2	147.73	240.04	1.17	0.36
6	34.39	53.21	111.48	209.04	1.40	0.43
7	45.63	34.17	125.68	240.63	1.64	0.52
8	해당 없음	24.4	58.17	125.47	1.74	0.52
9	해당 없음	29.62	132.79	234.62	1.54	0.46

[0089] 1500 rpm 전단 하의 4분 후에 충전물 플럭의 특징

표 3

[0090]

실시예	MCL( $\mu\text{m}$ )	D(v,0.1)( $\mu\text{m}$ )	D(v,0.5)( $\mu\text{m}$ )	D(v,0.9)( $\mu\text{m}$ )	범위	균일도
1	7.46	4.76	9.51	17.39	1.33	0.41
2	13.21	11.29	27.26	91.78	2.95	0.92
3	16.13	13.25	42.73	142.37	3.02	0.92
4	13.86	14.91	28.46	51.63	1.29	0.4
5	17.66	21.8	58.08	143.31	2.09	0.65
6	14.77	15.77	35.62	85.29	1.95	0.6
7	21.26	12.88	45.00	197.46	4.10	1.24
8	해당 없음	14.91	35.88	76.29	1.71	0.53
9	해당 없음	8.08	48.64	152.89	2.98	0.93

[0091] 1500 rpm 전단 하의 8분 후에 충전물 플럭의 특징

표 4

[0092]

실시예	MCL( $\mu\text{m}$ )	D(v,0.1)( $\mu\text{m}$ )	D(v,0.5)( $\mu\text{m}$ )	D(v,0.9)( $\mu\text{m}$ )	범위	균일도
1	7.02	4.01	8.03	15	1.37	0.43
2	12.43	8.57	20.47	48.67	1.96	0.67
3	13.62	9.46	28.93	110.3	3.49	1.06
4	12.88	12.48	23.48	42.36	1.27	0.45
5	15.30	15.64	41.16	106.73	2.21	0.7
6	12.06	10.47	23.88	52.81	1.77	0.62
7	17.42	9.2	30.37	176	5.49	1.53
8	해당 없음	12.67	30.84	65.95	1.73	0.53
9	해당 없음	6.66	34.82	116.3	3.15	0.99

[0093] 표 2 내지 표 4에 나타낸 바와 같이, 양이온성 녹말만이 사용된 실시예 1에서 형성되는 충전물 플럭은 전단 안정성이 없다. 다른 한편으로, 여러 개의 중합체에 의해 형성되는 충전물 플럭은, 실시예 2 내지 9에서 증명된 바와 같이 전단 안정성이 향상된다. 실시예 2, 4, 6 및 8은 본 발명에 따라 제조되는 충전물 플럭을 나타내고, 실시예 3, 5, 7 및 9는 공지된 방법을 사용하여 제조된 충전물 플럭을 나타낸다. 일반적으로 본 발명에 따라 제조된 충전물 플럭은 공지 방법에 의해 형성된 충전물 플럭과 비교할 때 (표 3 및 표 4에서 범위와 균일도가 더 작은 것에서 볼 수 있듯이) 전단력을 받은 후의 입자 크기 분포가 더 좁다.

[0094] 실시예 10

[0095] 이 실시예의 목적은 수초지(手抄紙 handsheet)의 물리적인 성질에 대해 상이한 크기의 PCC 플럭이 미치는 영향을 평가하기 위한 것이다. PCC 고형물 농도가 2%인 점을 제외하고, 실시예 2에서 설명된 절차를 사용하여 PCC 시료를 얻었다. 1500 rpm의 전단력을 가하는 시간을 달리함으로써 선응집된 충전물 플럭 중 4개의 시료(10-A, 10-B, 10-C 및 10-D)를 서로 다른 입자 크기로 제조하였다. 전단 시간 및 그 결과 얻은 입자 크기의 특성을 표 5에서 열거한다.

[0096] 2.5% 농도(consistency)의 진한 지료(stock)를 웨스트버지니아주 페어몬트 소재 American Fiber Resources(AFR) LLC에서 얻은 경재(硬材) 건조 랩 펄프(hardwood dry lap pulp) 80%와 재활용된 섬유 20%로부터 제조하였다. 상기 경재는 Valley Beater(위스콘신주 애플레톤 소재 Voith Sulzer로부터)로 캐나다 표준 자유도(Canadian Standard Freeness)(TAPPI 테스트 방법 T 227 om-94)에 따른 자유도(freeness)로 300 mL로 제련

하였다. 이 진한 지료를 수돗물을 이용하여 0.5% 농도로 희석하였다.

[0097] 배수를 방지하는 플라스틱제의 견고한 시트(solid sheet)로 덮힌 스크린이 있는 동적인 배수 병(Dynamic Drainage Jar)에서 수초지를 800 rpm에서 0.5% 농도의 완성 지료 650 mL를 혼합하여 제조하였다. 상기 동적인 배수 병 및 혼합기는 뉴욕주 카르멜에 위치한 Paper Chemistry Consulting Laboratory, Inc로부터 구입 가능하다. 혼합을 시작하고 15초 후에 PCC 시료들 중 한 시료 1 g을 가한 후, 30초에서 6 lb/톤(생성물 기준임)의 GC7503 폴리염화알루미늄 용액(미국 뉴저지주 클린톤에 위치한 Gulbrandsen Technologies로부터 구입 가능)을 첨가하고, 45초에서 RSV가 약 32 dL/g이고 전하 함량이 29 몰%인 아크릴산나트륨-아크릴아미드 공중합체 응집제(미국 일리노이주 네이퍼빌에 위치한 Nalco Company로부터 구입 가능) 1 lb/톤(생성물 기준임)을 첨가하고, 60초에서 보로규산염 마이크로입자(미국 일리노이주 네이퍼빌에 위치한 Nalco Company로부터 구입 가능) 3.5 lb/톤(활성임)을 첨가한다.

[0098] 75초에서 혼합을 정지하였고, 이 완성 지료(furnish)를 Noble & Wood 수초지틀(handsheet mold)의 땀틀 상자(deckle box)로 옮겼다. 100 메시 형성 와이어(mesh forming wire)를 통한 배수에 의해 8"×8" 수초지를 형성한다. 이 젖은 수초지에 금속판과 2개의 압지대(blotter)를 놓고 25 lb 금속 롤러에 6회 통과시켜 물 압연함으로써 상기 수초지를 상기 수초지틀의 와이어로부터 안치하였다. 상기 형성 와이어 및 1개의 압지대를 들어내고, 이 수초지를 2개의 새로운 압지대와 프레스 펠트(press felt) 사이에 위치시키고, 50 psig에서 물 프레스를 사용하여 압축한다. 모든 압지대를 들어내고, 상기 수초지를 220°F에서 회전식 드럼 건조기 세트(drum drier set)를 사용하여 60초 동안 (상기 수초지 상면이 건조기와 접하게) 건조한다. 수초지의 평균 근량(basis weight)은 84 g/m<sup>2</sup>이다. 상기 수초지틀, 물 프레스, 및 회전식 드럼 건조기는, 뉴욕주 퀸스버리에 위치한 Adirondack Machine Company로부터 구입할 수 있다. PCC 시료마다 수초지 복제품 5개를 마련한다.

[0099] 완성된 수초지를 50%의 상대 습도 및 23℃의 TAPPI 표준 조건에서 하룻밤 저장한다. 각각의 수초지에 대해, TAPPI 시험법 T 410 om-98을 사용하여 근량을 결정하고, TAPPI 시험법 T 211 om-93을 사용하여 재(ash)의 함량을 결정하고, ISO 시험법 2470:1999를 사용하여 휘도를 결정하고, ISO 시험법 2471:1998을 사용하여 불투명도를 결정한다. 핀란드 헬싱키에 위치한 Metso Automation으로부터 구입 가능한 Kajaani<sup>®</sup> Formation Analyzer를 사용하여 근량 균일도의 척도인 시트 형성을 결정한다. 이러한 측정 결과를 표 6에서 열거한다. TAPPI 시험법 T 494 om-01을 사용하여 시트의 인장 강도를 측정하고, TAPPI 시험법 T 569 pm-00을 사용하여 스캇 본드(Scott Bond)를 측정하고, TAPPI 시험법 T 541 om-89를 사용하여 z-방향의 인장 강도(ZDT)를 측정한다. 이러한 결과를 표 7에 열거한다.

[0100] 시료 10-A 내지 10-E의 충전물 플럭 크기 특징. 시료 10-E는 처리되지 않은 PCC 슬러리임.

표 5

실시예	전단 시간(초)	MCL( $\mu\text{m}$ )	D(v,0.1)( $\mu\text{m}$ )	D(v,0.5)( $\mu\text{m}$ )	D(v,0.9)( $\mu\text{m}$ )	범위	균일도
10-A	210	70.4	30.4	83.6	181.2	1.8	0.55
10-B	330	49.3	29.2	64.0	129.1	1.6	0.49
10-C	450	39.4	22.5	45.1	87.4	1.4	0.44
10-D	1500	29.8	13.8	25.8	46.3	1.3	0.39
10-E	해당 없음	9.24	0.64	1.54	3.28	1.7	0.66

[0102] 충전물 플럭 크기가 서로 다른 시트들의 광학 성질

표 6

PCC의 해당 실시예 번호	근량(g/m <sup>2</sup> )	재의 함량(%)	60 g/m <sup>2</sup> 에서의 불투명도(% ISO)	휘도(%ISO)	형성 지수(formation index)
10-A	84.3	15.0	89.6	87.8	87.6
10-B	83.8	13.3	89.1	87.8	93.3
10-C	84.6	14.4	89.6	87.9	94.3
10-D	83.5	13.9	89.8	87.8	102.6
10-E	83.0	14.5	92.8	87.6	101.2

[0104] 충전물 플럭 크기가 서로 다른 시트들의 기계적인 강도 성질

표 7

[0105]

PCC의 해당 실시예 번호	기계적인 강도				개선(%)			
	ZDT(kPa)	스캇 본드 (psi)	인장 지수 (N · m/g)	TEA (N · cm/cm <sup>2</sup> )	ZDT	스캇 본드	인장 지수	TEA
10-A	733.2	226.3	82.9	2.6	14	26	3.8	44
10-B	709.7	254.8	81.7	2.2	10	52	2.3	20
10-C	675.9	217.2	83.0	2.5	4.8	29	3.9	36
10-D	681.4	219.6	85.5	2.3	5.7	31	7.0	30
10-E	644.9	179.0	79.9	1.8	0	0	0	0

[0106]

표 5에서 나타낸 바와 같이, 1500 rpm 전단 하에서 시간이 증가함에 따라 충전물 플럭의 크기는 감소하는데, 이는 높은 전단력 하에 둔 시간에 따라 충전물 플럭의 크기를 제어하는 것의 타당성을 입증한다. 4개의 선응집된 충전물(10-A 내지 10-D) 각각과 미처리 충전물(10-E)로부터 제조한 수초지는 표 6에서 열거한 바와 같이 대략 균등한 재 함량과 근량을 지닌다. 플럭 크기를 늘려도 휘도를 손상하지 않았으나, 시트 형성 및 불투명도를 약간 감소시켰다. z-방향의 인장 강도, 스캇 본드, 인장 지수, 및 인장 에너지 흡수(tensile energy absorption, TEA)로 측정한 시트의 기계적인 강도는 충전물 플럭의 크기를 늘림에 따라 상당히 커졌다. 이는 표 7에서 볼 수 있다. 일반적으로, PCC 플럭 크기의 중앙값이 더 클수록 시트 강도의 증강으로 이어진다. 실제로는 약간의 불투명도의 감소는 시트의 시트 강도를 향상시키거나 고정된 채로 시트의 PCC 함량을 늘림으로써 달성할 수 있다.

[0107]

적어도 한 실시 형태에서는 제지 공정에 사용하기 위한 충전물 입자의 선응집 방법이 a) 충전물 입자의 수성 슬러리를 제공하는 단계; c) 고도 혼합(high mixing) 조건에서 상기 분산액에 제 1 응집 처리제를 첨가하는 단계; d) 상기 제 1 응집 처리제의 존재하에서 상기 충전물 입자의 응집을 개시하기에 충분한 양으로 제 2 응집 처리제를 고도 혼합 조건에서 상기 분산액에 첨가하는 단계; e) 선택적 단계로서, 원하는 입자 크기를 갖는 충전물 플럭의 분산액을 제공하기 위해, 상기 응집된 분산액에 전단력을 가하는 단계를 포함한다. 바람직하게는 상기 제1 응집 처리제가 전술한 음이온성 응집제 중 하나이다. 바람직하게는 상기 제2 응집 처리제가 전술한 양이온성 응집제 중 하나이다. 상기 두 응집제는 각각 고분자량과 저밀도 내지 중밀도의 전하 밀도를 지닌다.

[0108]

어느 이론이나 설계법에 구애받지 않는 의도는 아니지만, 상기 고분자량 제1 응집 처리제는 흡수 전에 상기 슬러리 내에서 고르게 분산된 혼합물을 생성하는 것으로 여기고 있다. 이 고르게 분산된 혼합물은 상기 양이온성 제2 응집 처리제가 상기 슬러리내 물질을 효과적으로 합쳐 상기 플럭 입자를 형성하는 것을 돕는다. 다음의 실시예에서 입증하고 있듯이, 두 종류의 고분자량 응집 처리제를 신규하게 사용하여 슬러리내 입자 크기 분포를 제어하는 이 실시 형태를 적용하면 예상하지 못한 효율적인 플럭 생산을 얻을 수 있다. 이 실시 형태는 실시예 11~16을 참조하면 가장 잘 이해할 수 있다.

[0109]

실시예 11, 12

[0110]

부등면 삼각면체 형태의 PCC(Omya사의 Syncarb S NY로 입수할 수 있음)를 수돗물을 사용하여 고형물 10%로 희석하였다. 상기 충전물의 크기 분포를, 응집되는 동안에 3초 간격으로 Lasentec<sup>®</sup> S400 FBRM을 사용하여 측정하였다. 레이저 탐침은 300 mL의 10% PCC 슬러리를 함유하는 600 mL 비커에 삽입하였다. 응집 처리제를 첨가하기 이전에, IKA RE16 교반용 모터를 800 rpm으로 사용하여 적어도 30초 동안 상기 용액을 교반하였다.

[0111]

주사기를 사용하여, 제1 응집 처리제를 묽은 용액으로 수분에 걸쳐서 천천히 첨가하였다. 제2 응집 처리제를 사용하는 경우에, 상기 제 1 응집제가 섞이도록 10초 동안 기다린 후에 동일한 방식으로 상기 제1 응집 처리제에 첨가하였다. 이어서 고전단 조건 하에서 충전물 플럭의 안정성을 시험하기 위해 1500 rpm에서 2~4분 동안 이 슬러리를 교반한다. 이들 실시예에서 사용된 PCC 유형, 응집 처리제, 및 응집 처리제의 투여량은 표 8에서 열거하고, 이렇게 하여 얻은 입자들의 특성은 표 9에서 열거한다.

[0112]

실시예 13~16

[0113]

이 실험은 PCC 슬러리를 응집시키기 위해 연속식 공정을 사용할 수 있다는 타당성을 증명하였다. 수돗물 속의 고형물 10% 미분산 PCC(미국 펜실베이니아주 베들레헴에 위치한 Specialty Minerals Inc로부터 Albacar H0로서 구입 가능) 18 L 배치를, 원심 펌프를 사용하여 7.2 kg PCC/분으로 5 갤런 들이 양동이에 퍼내었다. 제1 응집



제를 적절한 투여량으로 상기 원심 펌프 입구에 있는 PCC 슬러리에 추진 공동형 펌프를 써서 공급한다. 그런 다음, 상기 PCC를 적절한 투여량의 제2 응집 처리제와 함께 고정식 혼합기에 투입한다. 충전물 플럭스의 크기 분포를 Mastersizer Micro를 사용하여 측정하고 표 10에서 기록한다. 이렇게 하여 얻은 시료를 원심 펌프를 통하여 순환시킴으로써 이 시료에 추가 전단력을 가한다. 이 결과는 표 10에도 나타내었다.

[0114] 표 9와 표 10에 나타낸 결과는 본 발명의 이중 응집제 처리법의 이점을 부각하여 준다. 실시예 12, 14~16은 10 마이크로미터보다 작은 크기의 입자들의 부피 백분율이 낮아졌다는 점에서 전단 안정성이 향상된 것을 가리킨다. 이 시료들은 실시예 11과 13보다 성능이 우월한 것으로 밝혀졌다.

[0115] 실시예들에 대한 탄산칼슘 유형, 응집 처리제 설명 및 응집 처리제 투여량

표 8

실시예	탄산칼슘의 유형	중합체 1		중합체 2		마이크로입자	
		명칭	투여량 (lb/톤)	명칭	투여량 (lb/톤)	명칭	투여량 (lb/톤)
11	미분산 PCC	응집제 A	2	응고제 A	1	없음	
12	미분산 PCC	응집제 A	1.5	응집제 B	1.5	없음	
13	미분산 PCC	응집제 A	1.5	응고제 A	1.5	없음	
14	미분산 PCC	응집제 A	1	응집제 B	1	없음	
15	미분산 PCC	응집제 A	1	응집제 C	1	A	1
16	미분산 PCC	응집제 A	1	응집제 B	1	A	1
응집제 A	미국 일리노이주 네이퍼빌 소재 Nalco Co에서 입수할 수 있는, RSV 약 32 dL/g, 전하 함량 29 몰%의 음이온성 아크릴산나트륨-아크릴아미드 공중합체 응집제						
응집제 B	미국 일리노이주 네이퍼빌 소재 Nalco Co에서 입수할 수 있는, RSV 약 25 dL/g, 전하 함량 10 몰%의 양이온성 아크릴아미드-아크릴산 디메틸아미노에틸-염화메틸 4급 염 공중합체 응집제						
응집제 C	미국 일리노이주 네이퍼빌 소재 Nalco Co에서 입수할 수 있는, RSV 약 25 dL/g, 전하 함량 20 몰%의 양이온성 아크릴아미드-아크릴산 디메틸아미노에틸-염화메틸 4급 염 공중합체 응집제						
응고제 A	미국 일리노이주 네이퍼빌 소재 Nalco Co에서 입수할 수 있는, RSV 약 0.7 dL/g의 양이온성 폴리(염화 디알릴디메틸암모늄) 응고제						
마이크로 입자 A	미국 일리노이주 네이퍼빌 소재 Nalco Co에서 입수할 수 있는 음이온성 콜로이드성 보로규산 염 마이크로입자						

[0117] 800 rpm과 후속의 1500 rpm에서 전단력을 가하여 제조한 실시예 11과 12의 응집된 탄산칼슘 시료의 특징.

표 9

실시예	1500 rpm에서의 시간(분)	D(v,0.1)( $\mu\text{m}$ )	D(v,0.5)( $\mu\text{m}$ )	D(v,0.9)( $\mu\text{m}$ )	10 $\mu\text{m}$ 미만인 부피%	범위
11	0	28.6	70.9	149.4	0.9	1.7
12	0	55.4	109.1	201.9	0.2	1.3
11	2	14.4	37.7	87.5	3.8	1.9
12	2	20.3	45.3	94.1	1.3	1.6
11	4	11.4	28.6	70.0	6.7	2.0
12	4	14.9	33.8	73.4	2.9	1.7

[0119] 실시예 13~16의 응집된 탄산칼슘 시료의 특징.

표 10

실시예	1500 rpm에서의 시간(분)	D(v,0.1)( $\mu\text{m}$ )	D(v,0.5)( $\mu\text{m}$ )	D(v,0.9)( $\mu\text{m}$ )	10 $\mu\text{m}$ 미만인 부피%	범위
13	0	18.6	36.8	68.6	1.47	1.36
14	0	57.3	115.0	211.5	0.18	1.34
15	0	49.1	99.6	192.0	0.62	1.43
16	0	36.8	76.2	148.6	0.77	1.47
13	3	10.9	21.5	39.6	6.94	1.34
14	3	23.7	45.1	81.1	1.22	1.27
15	3	17.3	34.5	63.7	2.04	1.35
16	3	16.0	35.2	69.0	2.83	1.51
13	6	9.0	18.0	33.3	12.44	1.35
14	6	16.7	32.2	58.3	1.76	1.29
15	6	12.2	26.0	51.1	5.26	1.50
16	6	13.7	30.1	59.0	4.14	1.51
13	9	8.0	16.2	30.0	17.28	1.36
14	9	14.0	27.3	49.9	2.89	1.31
15	9	10.2	21.7	42.3	8.87	1.48
16	9	11.7	26.2	52.1	6.27	1.54

적어도 한 실시 형태는 고전하, 저분자량의 음이온성 분산제를 써서 분산한 충전물의 선응집 방법이다. 이 방법은 a) 음이온성 분산제로 분산된 충전물 입자의 수성 슬러리를 제공하는 단계; b) 상기 시스템 속의 전하를 완전히 또는 일부 중화하기 위하여 상기 분산액에 저분자량 응고제를 가하는 단계; c) 고도 혼합 조건에서 상기 분산액에 제 1 응집 처리제를 첨가하는 단계; d) 고도 혼합 조건에서 (응고제일 수도, 응집제일 수도 있는) 제 2 응집 처리제를 상기 분산액에 첨가하는 단계; 및 e) 선택적 단계로서, 원하는 입자 크기를 갖는 충전물 플럭의 분산액을 제공하기 위해, 상기 응집된 분산액에 전단력을 가하는 단계를 포함한다. 바람직하게는 상기 제1 응집 처리제가 전술한 음이온성 응집제 중 하나이다.

바람직하게는 전술한 바와 같이, 상기 저분자량, 전하 중화성 구성 요소는 응고제이다. 바람직하게는 상기 제1 응집 처리제가 전술한 바와 같이 음이온성 또는 양이온성 응집제이다. 바람직하게는 상기 제2 응집 처리제가 상기 제1 응집 처리제와 반대 전하를 지니는 응고제이거나 응집제이다. 이는 아래 실시예 17~20을 참조하여 가장 잘 이해할 수 있다.

실시예 17~20

시료들에 쓰여 분산된 분쇄 탄산칼슘(GCC)은 Hydrocarb HO G-ME이거나 Omya사의 Omyafil 90이다. 고형물 65%로 얻은 분산된 GCC를 수돗물을 사용하여 고형물 10%로 희석하였다. 상기 충전물의 크기 분포를, 응집되는 동안에 3초 간격으로 Lasentec<sup>®</sup> S400 FBRM(Focused Beam Reflectance Measurement) 탐지자를 이용하여 실시예 1~7에 기재한 것처럼 측정하였다. 레이저 탐침은 300 mL의 10% PCC 슬러리를 함유하는 600 mL 비커에 삽입하였다. 응집 처리제를 첨가하기 이전에, IKA RE16 교반용 모터를 800 rpm으로 사용하여 적어도 30초 동안 상기 용액을 교반하였다.

주사기를 사용하여, 전술한 중화성 고분자를 약 수분에 걸쳐서 천천히 첨가하였다. 이어서 주사기를 사용하여 상기 제1 응집 처리제를 수분에 걸쳐서 천천히 첨가하였다. 제2 응집 처리제를 사용하는 경우에, 상기 제 1 응집제가 섞이도록 10초 동안 기다린 후에 동일한 방식으로 상기 제1 응집 처리제에 첨가하였다. 이어서 고전단 조건 하에서 충전물 플럭의 안정성을 시험하기 위해 1500 rpm에서 2~4분 동안 이 슬러리를 교반한다.

실시예 17~20에 대한 분쇄 탄산칼슘의 출처, 응집 처리제 설명 및 응집 처리제 투여량

표 11

[0127]

실시예	분산된 분쇄 탄산칼슘의 출처	중합체 A		중합체 1		중합체 2	
		명칭	투여량 (lb/톤)	명칭	투여량 (lb/톤)	명칭	투여량 (lb/톤)
17	Hydrocarb HO G-ME	없음		응고제 A	4	응집제 A	1.5
18	Hydrocarb HO G-ME	응고제 A	4	응집제 A	1.5	응고제 A	1
19	Hydrocarb HO G-ME	없음		응고제 B	2	응집제 B	1.4
20	Omyafil 90	응고제 A	1.5	응집제 A	1	응고제 A	0.5
응집제 A	미국 일리노이주 네이퍼빌 소재 Nalco Co에서 입수할 수 있는, RSV 약 32 dL/g, 전하 함량 29 몰%의 음이온성 아크릴산나트륨-아크릴아미드 공중합체 응집제						
응집제 B	미국 일리노이주 네이퍼빌 소재 Nalco Co에서 입수할 수 있는, RSV 약 25 dL/g, 전하 함량 10 몰%의 양이온성 아크릴아미드-아크릴산 디메틸아미노에틸-염화메틸 4급 염 공중합체 응집제						
응고제 A	미국 일리노이주 네이퍼빌 소재 Nalco Co에서 입수할 수 있는, RSV 약 0.7 dL/g의 양이온성 폴리(염화 디알릴디메틸암모늄) 응고제						
응고제 B	미국 일리노이주 네이퍼빌 소재 Nalco Co에서 입수할 수 있는, RSV 약 0.3 dL/g의 암모니아 가교 양이온성 에피클로로하이드린-디메틸아민 공중합체						

[0128]

800 rpm과 후속의 1500 rpm에서 전단력을 가하여 제조한 실시예 17~20의 응집된 분쇄 탄산칼슘 시료의 특징.

표 12

[0129]

실시예	1500 rpm에서의 시간	D(v,0.1)	D(v,0.5)	D(v,0.9)	10 $\mu$ m 미만인 부피%	범위
17	0	12.2	35.1	13.2	5.2	2.9
18	0	59.9	139.5	235.9	0.0	1.3
19	0	24.9	101.8	211.9	2.1	1.8
20	0	27.4	77.4	171.3	0.3	1.9
17	2분	8.4	21.5	62.6	14.0	2.5
18	2분	34.7	74.2	148.7	0.6	1.5
19	2분	7.5	36.1	130.6	13.9	3.4
20	2분	18.4	45.3	101.9	1.4	1.8
18	4분	27.6	57.6	46.8	0.7	0.3 (착오 있음)
20	4분	14.6	35.9	84.2	3.2	1.9
18	8분	22.6	46.9	91.7	0.7	1.5

[0130]

표 11에 나타내었듯이 실시예 18과 20은 여기서 개시된 본 발명, 즉 전하 중화성 고분자로 먼저 처리하고 이어서 두 종류의 응집성 고분자로 처리하는 것을 예시한다. 실시예 17과 19는 응고제를 사용하고 이어서 응집제를 사용하는 것을 나타낸다. 표 12에 나타내었듯이 실시예 18과 20의 선응집된 GCC 시료는 같은 세기의 전단력에서 입자 크기 D(v,0.5)의 중앙값이 더 큰 점에서 향상된 전단 안정성을 가리킨다. 실시예 18과 20은 입자 크기의 범위가 좁아지고 10 마이크로미터 미만의 부피 백분율이 낮아진 점에서 입자 크기 분포도 향상되었다.

[0131]

실시예 21

[0132]

이 실시예의 목적은 종이 시트의 물리적인 성질에 대해 선응집된 분쇄 탄산칼슘이 미치는 영향을 평가하기 위한 것이다. 실시예 20의 선응집된 시료를 이 목적을 위하여 사용하였고, 미처리 Omyafil 90과 비교하였다.

[0133]

2.3% 농도(consistency)의 진한 지료를 경제 건조 랩 펄프 75%와 연재(軟材) 건조 랩 펄프 75%로부터 마련하였다. 이 두 가지 목재를 Valley Beater(위스콘신주 애플레톤 소재 Voith Sulzer로부터)를 써서 캐나다 표준 자유도(TAPPI 시험법 T 227 om-94)에 따른 자유도(freeness)로 400 mL로 제련하였다. 이 진한 지료를 수돗물을 이용하여 0.5% 농도로 희석하였다.

[0134] 배수를 방지하는 플라스틱제의 견고한 시트(solid sheet)로 덮힌 스크린이 있는 동적인 배수 병(Dynamic Drainage Jar)에서 수초지를 800 rpm에서 0.5% 농도의 완성 지료 650 mL를 혼합하여 제조하였다. 상기 동적인 배수 병 및 혼합기는 뉴욕주 카르멜에 위치한 Paper Chemistry Consulting Laboratory, Inc로부터 구입 가능하다. 혼합을 시작하고 15초 후에 상기 GCC 시료를 가한 후, 15초에서 11 lb/톤의 양이온성 녹말과 3 lb/톤의 Nalco 7542 호제(糊劑 sizing agent)를 첨가하고, 마지막으로 RSV가 약 32 dL/g이고 전하 함량이 29 몰%인 아크릴산나트륨-아크릴아미드 공중합체 응집제(미국 일리노이주 네이퍼빌에 위치한 Nalco Company로부터 구입 가능) 0.6 lb/톤(생성물 기준임)을 첨가하였다.

[0135] 45초에서 혼합을 정지하였고, 이 완성된 지료를 Noble & Wood 수초지틀의 뜸틀 상자로 옮겼다. 100 메시 형성 와이어를 통한 배수에 의해 8"×8" 수초지를 형성한다. 이 젖은 수초지에 금속판과 2개의 압지대를 놓고 25 lb 금속 롤러에 6회 통과시켜 롤 압연함으로써 상기 수초지를 상기 수초지틀의 와이어로부터 안치하였다. 상기 형성 와이어 및 1개의 압지대를 들어내고, 이 수초지를 2개의 새로운 압지대와 프레스 펠트 사이에 놓고, 50 psig에서 평판 프레스(flat press)를 사용하여 압축한다. 모든 압지대를 들어내고, 상기 수초지를 220°F에서 회전식 드럼 건조기 세트(drum drier set)를 사용하여 60초 동안 (상기 수초지 상면이 건조기와 접하게) 건조한다. 상기 수초지틀, 롤 프레스, 및 회전식 드럼 건조기는, 뉴욕주 켄스버리에 위치한 Adirondack Machine Company로부터 구입할 수 있다. PCC 시료마다 수초지 복제품 5개를 마련한다.

[0136] 완성된 수초지를 50%의 상대 습도 및 23°C의 TAPPI 표준 조건에서 하룻밤 저장한다. PCC 함량 측정을 위한 근량(TAPPI 시험법 T 410 om-98)과 재 함량(TAPPI 시험법 T 211 om-93)을 측정하였고, 상기 수초지의 휘도(ISO 시험법 2470:1999), 불투명도(ISO 시험법 2471:1998), 인장 강도(TAPPI 시험법 T 494 om-01), 스캇 본드(TAPPI 시험법 T 569 pm-00), z-방향 인장 강도(ZDT, TAPPI 시험법 T 541 om-89) 사용하여 z-방향을 인장 강도(ZDT)를 측정하였다. 핀란드 헬싱키에 위치한 Metso Automation으로부터 구입 가능한 Kajaani<sup>®</sup> Formation Analyzer를 사용하여 근량 균일도의 척도인 시트 형성을 측정하였다.

[0137] 미처리 분쇄 탄산칼슘 또는 실시에 20에서 기술한 선응집 시료를 함유하는 시트들의 성질

표 13

GCC 출처	근량(g/m <sup>2</sup> )	재의 함량(%)	ZDT(kPa)	인장 강도(Nm/g)	TEA(J/m <sup>2</sup> )
Omyafil 90	86.0	12.6	562	49.3	135
Omyafil 90	81.4	18.4	553	44.0	102
실시에 20	91.4	17.8	608	53.7	163
실시에 20	91.4	27.7	598	45.4	129

[0139] 표 13의 기계적 강도 데이터는 실시에 20에서 제조한 선응집 충전물을 함유하는 시트가 미처리 GCC를 함유하는 시트에 견주었을 때, 재 함량 18%에서 인장 강도가 20%, 내부 결합 강도가 10% 향상되었음을 가리킨다.

[0140] 본 발명을 여러 다른 형태로 구현할 수 있지만, 본 명세서와 도면에서는 본 발명의 구체적인 바람직한 실시 형태를 상술하고 제시한다. 본 명세서 개시 내용은 본 발명의 원리를 예시한 것이지만 본 발명을 도시한 해당 특정 실시 형태로 한정하기 위한 의도가 아니다. 나아가 본 발명은 본 명세서에서 기술하는 다양한 실시 형태와 그 특성의 전부 또는 그 일부의 모든 가능한 조합도 망라하고 있다. 본 명세서에서 언급하는 모든 특허, 특허 출원과 참고 문헌은 그 전문이 여기서 인용으로 포함된다.

[0141] 전술한 내용은 예시를 한 것일 뿐 모든 것을 포괄하였다는 의도가 아니다. 본 명세서 기술 내용은 이 분야의 평균적 기술자에게 많은 변형예와 대안예를 시사할 수 있다. 이러한 모든 대안예와 변형예도 청구 범위에 포함 된다는 것을 밝혀두는데, 여기서 청구 범위의 "포함하는"이란 용어는 "포괄하지만, 그에 한정되지는 않는"이란 의미이다. 당업자라면 본 명세서에서 기술하는 구체적인 실시 형태에 대한 다른 균등물을 인식할 수도 있을 것인데, 이러한 균등물 역시 청구 범위에 포함됨을 밝혀 둔다.

도면

도면1

