



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월03일

(11) 등록번호 10-1414800

(24) 등록일자 2014년06월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21H 21/10 (2006.01) *D21H 17/37* (2006.01)
D21H 23/14 (2006.01) *D21H 17/68* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2009-7007590
- (22) 출원일자(국제) 2007년09월14일
심사청구일자 2012년08월20일
- (85) 번역문제출일자 2009년04월13일
- (65) 공개번호 10-2009-0082354
- (43) 공개일자 2009년07월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2007/019976
- (87) 국제공개번호 WO 2008/033490
국제공개일자 2008년03월20일
- (30) 우선권주장
11/531,911 2006년09월14일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
US6605674 A
WO2004029360 A1

- (73) 특허권자
케미라 오와이제이
핀랜드, 헬싱키 00180, 포크카란카투 3
- (72) 발명자
폴베라리 마르코 세비오
캐나다 퀘벡 에이치1엘1와이9 몬트리올 세인트-클레어 8907
- 루이스 크리스토퍼 마이클**
미합중국 워싱턴 밴쿠버 에스이 18번가 17319
- 파비안 매튜 제라드**
미합중국 미네소타 56472 브리지 포인트 팀버레인 포인트 32444
- (74) 대리인
박상수

전체 청구항 수 : 총 39 항

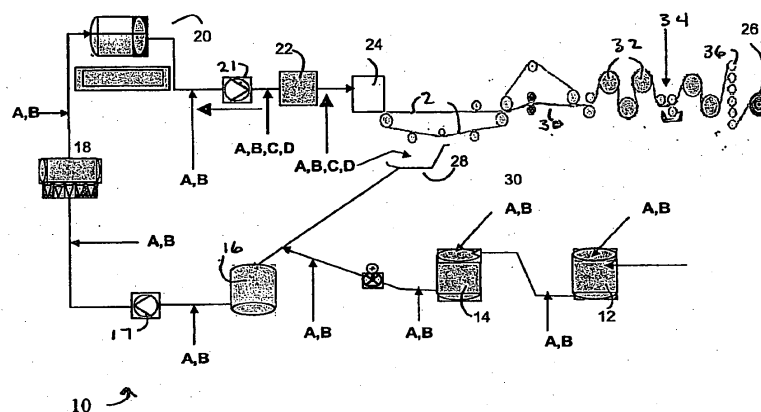
심사관 : 신동환

(54) 발명의 명칭 종이 처리를 위한 조성물 및 방법

(57) 요약

본 발명에 따라, 종이 또는 판지 제조 공정은 충전재를 포함하거나 포함하지 않는 셀룰로오스 현탁액을 형성하는 단계, 상기 셀룰로오스 현탁액을 침전시키는 단계, 상기 셀룰로오스 현탁액을 스크린상에서 배수하여 시트를 형성하는 단계를 포함하되, 상기 셀룰로오스 현탁액은 염 용액 내의 규산 물질 및 유기, 양이온 또는 음이온, 수중 수형 또는 분산 마이크로폴리머의 순차 또는 동시 추가를 포함하는 침전 시스템을 사용하여 침전된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

종이 또는 판지를 제조하는 방법에 있어서,

셀룰로오스 현탁액을 형성하는 단계;

규산 물질 및 유기, 수용성, 음이온 또는 양이온, 수중수형 또는 분산 마이크로폴리머 조성물을 포함하는 침전 시스템을 추가하여 상기 셀룰로오스 현탁액을 침전시키되, 상기 규산 물질 및 상기 유기 마이크로폴리머는 동시에 또는 순차적으로 추가되는 단계;

상기 셀룰로오스 현탁액을 스크린상에 배수하여 시트를 형성하는 단계; 및

상기 시트를 건조하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 분산 마이크로폴리머 조성물은 그램당 0.2 데시리터 이상의 환산점도를 가지며, 5 내지 30 중량퍼센트의 마이크로폴리머 및 5 내지 30 중량퍼센트의 무기 응고 염을 포함하는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 분산 마이크로폴리머 조성물은 수성 염 용액 내에 중합 가능한 단량체의 중합을 개시함으로써 제조되어 유기 마이크로폴리머 분산물을 형성하며, 최종 분산물은 그램당 0.2데시리터 이상의 환산점도를 갖는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 염 용액은 무기 다원자가 이온 염의 수성 용액이며, 염 용액 내의 단량체들의 혼합물은 상기 단량체들의 전체 중량을 토대로 1 내지 30 중량퍼센트의 분산제 중합체를 포함하되, 상기 분산제 중합체는 상기 다원자가 이온 염의 수성 용액 내에서 가용성인 수용성 음이온 또는 양이온 중합체인 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 무기 다원자가 이온 염은 알루미늄, 칼륨 또는 나트륨 및 황산, 질산, 인산 또는 염화물 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 분산 마이크로폴리머 조성물은 0.5 센티푸아즈(밀리파스칼-초) 이상의 용액 점도를 보여 주는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 분산 마이크로폴리머 조성물 용액은 적어도 5.0%의 이온성을 갖는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 수중수형 마이크로폴리머 조성물은 0.2dl/g ~ 4d/g 범위내의 환산점도를 갖는 유기 응고제 내의 합성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 수중수형 마이크로폴리머 조성물은 수성 응고제 용액 내에 중합 가능한 단량체의 수성 혼합물의 중합을 개시함으로써 제조되어 0.2dl/g 이상의 환산점도를 갖는 유기 수중수형 마이크로폴리머를 형성하는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 수중수형 용액은 응고제의 수성 용액이며, 상기 응고제 용액 내의 단량체들의 혼합물은 상기 단량체들의 전체 무게를 토대로 1 내지 30 중량퍼센트의 분산제 중합체를 포함하며, 상기 분산제 중합체는 상기 응고제의 수성 용액 내에서 가용성인 수용성 음이온 또는 양이온 중합체인 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 응고제는 에테르, 하이드록실, 카르복실, 설펜, 설페이트 에스테르-, 아미노, 아미도, 이미노, 3기-아미노, 4기 암모늄 기, 또는 전술한 응고제들 중 적어도 하나를 포함하는 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 작용기를 갖는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 응고제는 polyDIMAPA 또는 polyDADMAC인 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 13

제 8 항에 있어서,

상기 수중수형 마이크로폴리머 조성물은 0.5 센티푸아즈 이상의 용액 점도를 갖는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 14

제 8 항에 있어서,

상기 수중수형 마이크로폴리머 조성물은 적어도 5.0%의 이온성을 갖는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 15

제 3 항에 있어서,

상기 단량체는 아크릴아미드, 메타크릴레이트, 디알릴디메틸암모늄 클로라이드 (diallyldimethylammonium chloride), 4차 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 메틸 클로라이드 염 (dimethylaminoethyl acrylate methyl chloride quaternary salt), 4차 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 메틸 클로라이드 염 (dimethylaminoethyl methacrylate methyl chloride quaternary salt), 아크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드 (acrylamidopropyltrimethylammonium chloride), 메타크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드 (methacrylamidopropyltrimethylammonium chloride), 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산 나트륨, 메타크릴산 나

트륨, 메타크릴산 암모늄, 또는 전술한 단량체들 중 적어도 하나를 포함하는 조합인 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 단량체는 그의 전체 몰 숫자를 토대로 2 몰 퍼센트 이상의 양이온 또는 음이온 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 규산 물질은 음이온 미립자 또는 나노미립자 실리카-계 물질인 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 규산 물질은 벤토나이트 점토인 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 규산 물질은 실리카-계 입자, 실리카 마이크로겔, 콜로이드 모양의 실리카, 실리카 졸, 실리카 겔, 폴리실리케이트, 알루미늄실리케이트, 폴리알루미늄실리케이트, 보로실리케이트, 폴리보로실리케이트, 제올라이트, 팽창성 점토, 및 그들의 조합을 포함하며, 상기 규산 물질은 헥토라이트 (hectorite), 스멕타이트 (smectite), 몬모리로나이트 (montmorillonites), 논트로나이트 (nontronites), 사포나이트 (saponite), 사우코나이트 (sauconites), 호마이트 (hormite), 에타플자이트 (attapulgites), 라포나이트 (laponite), 세피오라이트 (sepiolites), 또는 전술한 물질들 중 적어도 하나를 포함하는 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 물질인 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 유기 마이크로폴리머 및 상기 규산 물질은 순차적으로 또는 동시에 상기 셀룰로오스 현탁액 내로 유입되는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

상기 규산 물질은 상기 유기 마이크로폴리머 전에 상기 현탁액 내로 유입되는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

상기 유기 마이크로폴리머는 상기 규산 물질 전에 상기 현탁액 내로 유입되는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 23

제 1 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 현탁액은 상기 규산 물질 및 상기 유기 마이크로폴리머의 유입 전에 응집제의 유입에 의해 처리되는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 응집제는 수용성 양이온 유기 중합체, 폴리아민류, 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) (poly(diallyldimethylammonium chloride)), 폴리에틸렌이민 (polyethyleneimine), 황화 알루미늄, 폴리염화알루미늄, 삼수화 염화 알루미늄, 알루미늄 클로로하이드레이트 (aluminum chlorohydrate), 및 그들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 양이온 물질인 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 25

제 20 항에 있어서,

상기 침전 시스템은 적어도 하나의 응집제/응고제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 응집제/응고제는 수용성 중합체인 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 27

제 26 항에 있어서,

상기 수용성 중합체는 수용성 에틸렌 불포화 단량체, 또는 적어도 하나의 형태의 음이온 또는 양이온 단량체를 포함하는 에틸렌 불포화 단량체들의 수용성 조합으로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 28

제 1 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 현탁액은 먼저 응고 물질을 유입함으로써 침전되고, 선택적으로 기계적 전단 과정에 들어가며, 그 후, 상기 규산 물질 및 상기 마이크로폴리머 조성물을 유입함으로써 재침전되는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 현탁액은 상기 마이크로폴리머 조성물 전에 상기 규산 물질을 유입함으로써 재침전되는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 30

제 28 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 현탁액은 상기 규산 물질 전에 상기 유기 마이크로폴리머를 유입함으로써 재침전되는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 31

제 1 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 현탁액은, 상기 셀룰로오스 현탁액의 전체 건조 중량을 토대로, 0.01 내지 50 중량퍼센트의 양의 충전재를 포함하는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 32

제 31 항에 있어서,

상기 충전재는 침전된 칼슘 카보네이트, 그라운드 칼슘 카보네이트, 카올린, 초크, 활석, 나트륨 알루미늄 실리케이트, 황산 칼슘, 이산화 티타늄, 및 그들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 33

제 1 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 현탁액은 충전재가 없는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 34

종이 또는 판지를 제조하는 방법에 있어서,

셀룰로오스 현탁액을 형성하는 단계;

0.2d1/g 이상의 환산점도를 갖는 수용성 합성 중합체를 추가하여 상기 셀룰로오스 현탁액을 침전시켜 침전된 셀룰로오스 현탁액을 형성하는 단계;

상기 침전된 셀룰로오스 현탁액을 적어도 한번 기계적 전단을 겪도록 하는 단계;

재침전 시스템을 추가하여 상기 기계적으로 전단된 현탁액을 재침전시키되, 상기 재침전 시스템은

규산 물질 및

수용성, 무-용매 음이온 또는 양이온, 수중수형 또는 분산 마이크로폴리머를 포함하는 단계;

상기 셀룰로오스 현탁액을 스크린상에서 배수하여 시트를 형성하는 단계; 및

상기 시트를 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 35

종이 또는 판지를 제조하는 방법에 있어서,

셀룰로오스 현탁액을 형성하는 단계;

상기 셀룰로오스 현탁액을 하나 또는 그 이상의 전단 스테이지를 통과시키는 단계;

상기 셀룰로오스 현탁액을 스크린상에서 배수하여 시트를 형성하는 단계; 및

상기 시트를 건조하는 단계를 포함하되,

상기 셀룰로오스 현탁액은 0.01 중량퍼센트 이상의 무기 염 용액 또는 유기 응고제 용액 내의 유기 마이크로폴리머; 및

무기 규산 물질을 포함하는 침전 시스템을 추가함으로써 배수 전에 침전되며;

상기 유기 마이크로폴리머 및 상기 무기 규산 물질은 상기 전단 스테이지 중 하나 후에 추가되며;

상기 유기 마이크로폴리머 및 상기 무기 규산 물질은 동시에 또는 순차적으로 추가되며;

상기 침전 시스템은 침전물이 형성되도록 상기 전단 스테이지 전에 상기 셀룰로오스 현탁액에 추가되는, 500,000 원자 질량 단위 이상의 분자량을 갖는 선형의 합성 양이온, 비-이온, 또는 음이온 중합체를 포함하는 유기 수용성 응집제 물질을 더 포함하며;

상기 침전물은 상기 전단에 의해 과쇄되어 마이크로 침전물을 형성하는바, 상기 마이크로 침전물은 상기 전단에 의한 추가 열화에 저항하며, 충분한 음이온 또는 양이온 전하를 운반하여 상기 규산 물질 및 상기 유기 마이크로폴리머를 상호 작용시킴으로써, 상기 응집제 물질을 상기 셀룰로오스 현탁액에 먼저 추가하지 않고 전단의 최종 지점 후에 상기 침전 시스템을 추가하는 경우에 얻어지는 것 보다 더 좋은 보유 특성을 제공하며;

중량퍼센트는 건조 셀룰로오스 현탁액의 전체 중량을 토대로 하는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 36

제 35 항에 있어서,

상기 하나 또는 그 이상의 전단 스테이지는 세척, 혼합, 펄핑, 또는 전술한 전단 스테이지 중 적어도 하나를 포함하는 조합인 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 37

제 35 항에 있어서,

상기 하나 또는 그 이상의 전단 스테이지는 중심 스크린을 포함하되, 상기 응고 물질은 상기 중심 스크린 전에 상기 셀룰로오스 현탁액에 추가되며, 상기 규산 물질 및 유기 마이크로폴리머는 상기 중심 스크린 후에 추가되는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 38

제 35 항에 있어서,

상기 하나 또는 그 이상의 전단 스테이지는 중심 스크린을 포함하며, 상기 마이크로폴리머의 침전 시스템의 도포와 규산 물질 사이에 위치될 수 있으며; 상기 규산 물질은 하나 또는 그 이상의 전단 스테이지 전에 도포 되고 상기 유기 마이크로폴리머는 최종 전단 지점 후에 도포 되며; 양이온, 음이온 또는 비-이온인 상기 선형의 합성 중합체의 도포는 상기 선형 합성 중합체 및 상기 유기 마이크로폴리머가 전하로 이루어지는 경우 최종 전단 지점 후 상기 유기 마이크로폴리머 전 또는 상기 유기 마이크로폴리머와 동시에 도포 되는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

청구항 39

제 35 항에 있어서,

상기 하나 또는 그 이상의 전단 스테이지는 중심 스크린을 포함하며, 상기 마이크로폴리머의 침전 시스템의 도포와 상기 규산 물질 사이에 위치될 수 있으며; 상기 유기 마이크로폴리머는 하나 또는 그 이상의 전단 스테이지 전에 도포 되고 상기 규산 물질은 최종 전단 지점 후에 도포 되며; 양이온, 음이온 또는 비-이온 전하의 선형의 합성 중합체의 도포는 상기 규산 물질 전에 하나 또는 그 이상의 전단 지점 전 또는 전하로 이루어지는 경우 상기 유기 마이크로폴리머와 동시에 도포 되는 것을 특징으로 하는 종이 또는 판지를 제조하는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은, 새로운 마이크로폴리머 기술이 사용되는 신규 침전 시스템을 채용하는, 셀룰로오스 원료로부터 종이 및 판지를 제조하는 공정들에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종이 및 판재의 제조 중에, 셀룰로오스 박막 원료가 이동 스크린(종종 기계 와이어라 칭함) 상에서 배수되어 시트(sheet)를 형성하고, 나중에 건조된다. 셀룰로오스 고형물을 침전시키고 상기 이동 스크린상의 배수를 증대하기 위해 셀룰로오스 현탁액에 수용성 중합체들을 적용하는 것은 공지되어 있다.

[0003] 종이의 생산량을 증가시키기 위해, 많은 현대식 제지 기계들이 고속으로 작동한다. 증가한 기계 속도의 결과, 많은 중요한 요소들은 제지 구성요소들의 배수(drainage) 및 보유(retention) 특성을 증가시키기 위한 배수 및 보유 시스템에 관한 것들이다. 중합 보유 보조제(일반적으로 배수 직전에 추가됨)의 분자량은 배수율을 증가시킬 것이지만, 성형물에 손상 또한 입힐 것이다. 단일 중합 보유 보조제를 추가하여 보유, 배수, 건조 및 성형의 최적 균형을 이루기는 어려울 수 있으며, 따라서, 순차적으로 또는 동시에 두 가지 별개의 물질을 추가하는 것이 통상의 기술이다.

[0004] 제지 공정 중에 배수 및 보유 특성을 향상시키기 위한 최근의 시도는 각기 다른 중합체들 및 규산 성분을 사용하여 이러한 주제에 대한 변수를 사용하는 것이었다. 이러한 시스템들은 다중 구성요소들로 이루어질 수 있다.

[0005] 미국특허 제 4,968,435 호에는 현탁 고형물의 수성 분산물을 침전시키는 방법이 개시되어 있는바, 상기 방법은, 0.1 내지 50,000 ppm(parts per million)의 상기 분산물에, 중합체 내에 존재하는 단량체 단위를 토대로, 비-

수용성의 수성 용액, 가교 결합, 양이온, 0.5마이크로미터 미만의 비-팽창 평균 입경, 1.2 내지 1.8센티푸아즈 (centipoise)의 용액 점도, 및 4 몰 ppm 이상의 가교 결합제 함량을 갖는 중합 침전물의 고형물을 추가 및 혼합하여 현탁 고형물을 침전시키는 단계, 및 상기 분산물로부터 침전된 현탁 고형물을 분리시키는 단계를 포함한다.

[0006] 미국특허 제 5,152,903 호는 본 특허의 계속 출원으로서, 현탁 고형물의 수성 분산물을 침전시키는 방법이 개시되어 있는바, 상기 방법은, 0.1 내지 50,000ppm(parts per million)의 상기 분산물에, 중합체 내에 존재하는 단량체 단위를 토대로, 수용성의 수성 용액, 가교 결합, 양이온, 0.5마이크로미터 미만의 비-팽창 평균 입경, 1.2 내지 1.8 센티푸아즈(centipoise)의 용액 점도, 및 4 몰ppm 이상의 가교 결합제 함량을 갖는 중합 침전물의 고형물을 추가 및 혼합하는 단계를 포함한다.

[0007] 미국특허 제 5,167,766 호에도 제지 방법이 개시되어 있는바, 상기 방법은 이온, 유기, 가교 결합 중합체 마이크로비드의 건조 중량 중이 재료 고형물을 토대로, 톤당 0.05 내지 20 파운드의 수성 종이 공급 재료를 추가하는 단계를 포함하며, 상기 마이크로비드는 750나노미터 미만의 비-팽창 입경 및 적어도 1%, 음이온이며 단독으로 사용되는 경우라면, 5%의 이온성을 갖는다.

[0008] 미국특허 제 5,171,808 호는 적어도 하나의 단량체의 수성 용액의 중합으로부터 단독으로 추출되는 가교 결합 음이온 또는 양성(amphoteric, 산과 염기의 두 성질을 가진) 중합 마이크로폴리머들을 포함하는 조성물을 설명하는 추가 예로서, 상기 마이크로폴리머들은 0.75 마이크로미터 미만의 비-팽창 평균 입경, 적어도 1.1 센티푸아즈의 용액 점도, 중합체 내에 존재하는 단량체 단위를 토대로 4 몰 내지 4000 ppm 함량의 가교 결합제, 및 적어도 5 몰%의 이온성을 갖는다.

[0009] 미국특허 제 5,274,055 호에는 제지 공정이 개시되어 있는바, 향상된 배수 및 보유 특성은, 가교 결합시 직경 1,000 나노미터 미만이고 비-가교 결합시 직경 60 나노미터 미만인, 이온 유기 마이크로비드들이 단독으로 또는 고 분자량 유기 중합체 및/또는 다당류(polysaccharide)와 조합되어 추가되는 경우에 달성된다. 명반(alum)을 추가함으로써, 제지 원료의 배수 성형 및 보유 특성은, 제지 공정에 사용되는 다른 추가제의 존재 유무에 관계없이, 향상된다.

[0010] 미국특허 제 5,340,865 호에는 유상(oil phase) 및 수상(aqueous phase)을 포함하는 유중수형 에멀션(water-in-oil emulsion)을 포함하는 침전물을 개시하는바, 상기 유상은 연료유, 등유, 무취 광물 주정 또는 그 혼합물들, 및 8 내지 11의 전체 친수성-친유성 평형치(HLB)에서 하나 또는 그 이상의 계면활성제로 이루어지며, 상기 수상은 교질 입자(micelles)의 형태를 가지며, 40 내지 99 중량퍼센트의 아크릴아미드 및 N,N-디알킬아크릴레이트(N,N-dialkylacrylates) 및 메타크릴레이트(methacrylates), 및 그들의 4차 또는 산 염, N,N-디알킬아미노알킬아크릴아미드(N,N-dialkylaminoalkylacrylamides) 및 메타크릴아미드(methacrylamides), 및 그들의 4차 또는 산 염, 및 디알릴디메틸암모늄 염(diallyldimethylammonium salts)의 가교 결합, 양이온, 중합체를 포함한다. 상기 교질 입자는 대략 0.1 마이크로미터 미만의 직경을 가지며, 상기 중합체는, 상기 중합체 내에 존재하는 단량체 단위를 토대로, 대략 1.2 내지 대략 1.8 센티푸아즈의 용액 점도를 가지며, 대략 10 몰 내지 100 몰 ppm의 N,N-메틸렌비스아크릴아미드(N,N-methylenebisacrylamide)를 갖는다.

[0011] 미국특허 제 5,393,381 호는 수용성 분기 양이온 폴리아크릴아미드 및 벤토나이트를 펄프의 섬유성 현탁액에 추가함으로써 종이 및 판지를 제조하는 공정을 개시한다. 상기 분기 양이온 폴리아크릴아미드는 아크릴아미드, 양이온 단량체, 분기개질제(branching agent), 및 연쇄전달제(chain transfer agent)를 연쇄 중합에 의해 중합함으로써 준비된다.

[0012] 미국특허 제 5,431,783 호는 액체 미립자 분산 시스템들에 향상된 액체-고체 분리 성능을 제공하는 방법을 개시한다. 상기 방법은 폴리에틸렌이민(polyethylenimines), 개질된 폴리에틸렌이민(modified polyethylenimines), 및 그들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 중합 물질의 500나노미터 미만의 직경, 톤당 0.05 내지 20 파운드의 이온 유기 가교 결합 중합 마이크로비드의 건조 중량을 토대로 톤당 0.05 내지 10 파운드의 복수의 미세 분할 입자들을 포함하는 액체 시스템에 추가하는 단계를 포함한다. 전술한 조성물에 더하여, 유기 이온 다당류와 같은 추가제 또한 상기 액체 시스템과 조합되어 미립자 물질을 그로부터 용이하게 분리하도록 할 수 있다.

[0013] 미국특허 제 5,501,774 호에는 충전지(filled paper)의 제조 공정이 개시되어 있는바, 상기 공정은 충전제(filler) 및 셀룰로오스 파이버를 포함하는 수성 공급 현탁액을 제공하는 단계, 양이온 응고제를 추가하여 상기 현탁액에 상기 파이버 및 충전제를 응고시키는 단계, 상기 응고된 공급 현탁액으로 이루어지거나 형성되는 두꺼

운 재료(thickstock)를 희석함으로써 수용성 얇은 재료(thinstock) 현탁액을 제조하는 단계, 상기 얇은 재료 또는 상기 얇은 재료가 형성되는 상기 두꺼운 재료에 음이온 미립자 물질을 추가하는 단계, 상기 얇은 재료에 중합 보유 보조제를 순차적으로 추가하는 단계, 시트를 형성하도록 상기 얇은 재료를 배수하는 단계, 및 상기 시트를 건조하는 단계를 포함한다.

[0014] 미국특허 제 5,882,525 호에는 30% 초과 용해도 지수를 갖는 양이온 분기 수용성 중합체가 현탁 고형물의 분산물, 예를 들면, 제지 재료에 도포 되어 물을 방출하도록 하는 공정이 개시되어 있다. 상기 양이온 분기 수용성 중합체는 아크릴아미드, 양이온 단량체, 분기제 및 연쇄전달제의 혼합물을 중합함으로써 미국특허 제 5,393,381 호와 유사한 성분으로 제조된다.

[0015] 미국특허 제 4,913,775 호에는 종이 또는 판지가 제조되는 공정이 개시되어 있는바, 상기 공정은 수성 셀룰로오스 현탁액을 형성하는 단계, 상기 현탁액을 그의 세척, 혼합 및 펌핑(pumping)으로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 전단(shear) 스테이지를 통과시키는 단계, 상기 현탁액을 배수하여 시트를 형성하는 단계, 및 상기 시트를 건조하는 단계를 포함한다. 상기 배수되는 현탁액은 침전 또는 보유 보조제인 유기 중합 물질, 및 상기 전단 스테이지들 중 하나 후에 상기 현탁액의 적어도 0.03%의 양만큼 추가되는 벤토나이트를 포함하는 무기 물질을 포함한다. 상기 유기 중합 보유 보조제 또는 응집제는 500,000 이상의 물 무게 및 중합체 킬로그램당 질소의 적어도 0.2 등가의 전하 밀도를 갖는 거의 선형 합성 양이온 중합체를 포함한다. 상기 유기 중합 보유 보조제 또는 응집제는 침전물(flocs)이 형성될 정도 양만큼 전단 스테이지 이전에 상기 현탁액에 추가된다. 상기 침전물은 상기 전단에 의해 절단되어 미세 침전물을 형성하는바, 상기 미세 침전물은 상기 전단에 의한 추가 분해에 저항하며, 고 전단의 마지막 지점 후에 상기 중합체를 단독으로 추가하는 경우 얻어질 수 있는 것보다 우수한 보유 특성을 제공하도록 상기 벤토나이트와 상호작용하도록 충분한 양이온 전하를 운반한다. 이러한 공정은 Hydrocol이라는 등록 상표로 Ciba Specialty Chemicals사에 의해 상용화된다.

[0016] 미국특허 제 5,958,188 호에는 종이가 이중 가용성 중합 공정에 의해 제조되는 공정이 개시되어 있는바, 통상 명반 또는 양이온 응고제를 포함하는 셀룰로오스 현탁액은 높은 고유 점도(IV) 양이온 합성 중합체 또는 양이온 전분과 먼저 침전되며, 전단 후, 상기 현탁액은 그램당 3데시리터(dl/g) 이상의 고유 점도 및 0.005Hz에서 적어도 0.5의 탄젠트 델타를 갖는 분기 음이온 수용성 중합체의 추가에 의해 재침전된다.

[0017] 미국특허 제 6,310,157 호에는 이중 가용성 중합체 공정이 개시되어 있는바, 통상 명반 또는 양이온 응고제를 포함하는 셀룰로오스 현탁액이 먼저 높은 IV 양이온 합성 중합체 또는 양이온 전분과 함께 침전되고, 전단 후, 상기 현탁액은 3dl/g 이상의 IV 및 0.005Hz에서 적어도 0.5의 탄젠트 델타를 갖는 분기 음이온 수용성 중합체의 추가에 의해 재침전된다. 상기 공정은 향상된 조합의 성형, 보유 및 배수 특성을 제공한다.

[0018] 미국특허 제 6,391,156 호에는 종이 및 판지를 제조하는 공정이 개시되어 있는바, 셀룰로오스 현탁액을 형성하는 단계, 상기 현탁액을 침전시키는 단계, 상기 현탁액을 스크린상에 배수하여 시트를 형성하는 단계, 및 상기 시트를 건조하는 단계를 포함하는 공정에 있어서, 상기 현탁액은 침전 시스템을 사용하여 침전되며, 상기 시스템은 점도 및 음이온 분기 수용성 중합체를 포함하며, 상기 중합체는 수용성 에틸렌 불포화 음이온 단량체 또는 단량체 혼합물 및 분기개질제로 이루어졌으며, 상기 중합체는 (a) 1.5 dl/g 이상의 고유 점도 및/또는 2.0 mPa.s 이상의 염류 Brookfield 점도, 및 (b) 0.005 Hz에서 0.7 이상의 탄젠트 델타의 유동 진동, 및/또는 (c) 분기개질제 없이 제조된 대응 비-분기 중합체의 염분 SLV 점도 수의 적어도 세 배인 이온-제거된 SLV 점도 수를 갖는다.

[0019] 미국특허 제 6,454,902 호에는 제지 공정이 개시되어 있는바, 상기 공정은 셀룰로오스 현탁액을 형성하는 단계, 상기 현탁액을 침전시키는 단계, 상기 현탁액을 스크린상에 배수하여 시트를 형성하는 단계, 및 상기 시트를 건조하는 단계를 포함하며, 상기 셀룰로오스 현탁액은 그램당 적어도 4 데시리터의 고유 점도의 다당류 또는 합성 중합체를 추가하여 침전되고, 그 후, 재침전 시스템의 추가에 의해 재침전되며, 상기 재침전 시스템은 규산 물질 및 수용성 중합체를 포함한다. 일 실시예에 있어서, 상기 규산 물질은 상기 수용성 중합체 이전에 또는 그와 동시에 추가된다. 다른 실시예에 있어서, 상기 수용성 중합체는 음이온이며 상기 규산 물질 이전에 추가된다.

[0020] 미국특허 제 6,524,439 호에는 종이 또는 판지를 제조하는 공정이 개시되어 있는바, 상기 공정은 셀룰로오스 현탁액을 형성하는 단계, 상기 현탁액을 침전시키는 단계, 상기 현탁액을 스크린상에 배수하여 시트를 형성하는 단계, 및 상기 시트를 건조하는 단계를 포함한다. 상기 공정은 상기 현탁액이 규산 물질 및 750 나노미터 미만의 비-팽창 입경을 갖는 유기 극미립자를 포함하는 침전 시스템을 사용하여 침전된다.

- [0021] 미국특허 제 6,616,806 호에는 제지 공정이 개시되어 있는바, 상기 공정은 셀룰로오스 현탁액을 형성하는 단계, 상기 현탁액을 침전시키는 단계, 상기 현탁액을 스크린상에 배수하여 시트를 형성하는 단계, 및 상기 시트를 건조하는 단계를 포함하며, 상기 셀룰로오스 현탁액은 a) 다당류 또는 b) 적어도 4dl/g의 고유 점도의 합성 중합체로부터 선택되는 수용성 중합체의 추가에 의해 침전되고, 그 후, 재침전 시스템의 추가에 의해 재침전되며, 상기 재침전 시스템은 i) 규산 물질 및 ii) 수용성 중합체를 포함한다. 일 관점에 있어서, 상기 규산 물질은 상기 수용성 중합체 이전 또는 그와 동시에 추가된다. 선택적 실시예에 있어서, 상기 수용성 중합체는 음이온이며 상기 규산 물질 이전에 추가된다.
- [0022] 일본 특허 공개 제 2003-246909 호에는 중합체 분산물이 개시되어 있는바, 상기 분산물은 특정 양이온 구조 유닛 및 음이온 구조 유닛을 가지며 염 용액에서 용해할 수 있는 양성 중합체와, 염 용액에서 용해할 수 있으며 상기 염 용액 내에서의 교반 하에서의 분산 상태에서 이들을 중합하는 특정 음이온 중합체를 결합함으로써 생산된다.
- [0023] 그러나, 배수, 보유 및 성형 특성을 더 향상시킴으로써 제지 공정 수준을 더 높여야할 필요가 여전히 존재한다. 또한, 고 충전지를 제조하기 위한 보다 효과적인 침전 시스템을 제공하기 위한 필요성 또한 존재한다. 이는 이러한 향상이 적은 수의 메이크다운(make-down) 장비, 덜 복잡한 공급 시스템 및 친환경적인, 예를 들면, 낮은 또는 무 휘발성 유기 화합물(VOC)을 필요로 하는 중합체들의 사용을 포함하는 경우에 바람직하다.

발명의 상세한 설명

- [0024] 전술한 결점 및 단점들은 종이 및 판지 제조 공정에 의해 개선되는바, 상기 공정은 셀룰로오스 현탁액을 형성하는 단계; 상기 현탁액을 침전시키는 단계; 상기 현탁액을 스크린상에 배수하여 시트를 형성하는 단계; 및 상기 시트를 건조하는 단계를 포함하되, 상기 셀룰로오스 현탁액은 규산 물질 및 유기 음이온 또는 양이온 수중수형(water-in-water) 또는 염 분산 마이크로폴리머를 포함하는 침전 시스템을 추가함으로써 침전되며, 상기 규산 물질 및 상기 유기 마이크로폴리머는 동시에 또는 순차적으로 추가된다. 상기 수중수형 또는 염 분산 마이크로폴리머들이, 상기 마이크로 폴리머의 수중수형 또는 염 분산의 형태가 아닌, 마이크로폴리머 전체에 대해 현저한 이점을 제공한다는 것이 밝혀졌다.
- [0025] 다른 실시예에 있어서, 전술한 공정에 의해 제조되는 종이 또는 판지가 제공된다.
- [0026] 본 발명의 추가 이점들은 이하의 도면 및 상세한 설명에서 설명 및 예시될 것이다.

실시예

- [0040] 본 발명의 발명자들은, 종이 또는 판지 제품의 제조에 있어서, 침전은 규산 물질과 조합하여 수중수형 마이크로폴리머 또는 염 분산 마이크로폴리머를 사용함으로써 현저하게 향상된다는 것을 예기치 못하게 발견하였다. 상기 마이크로폴리머는 유기물질이며 양이온 또는 음이온일 수 있다. 이러한 침전 시스템의 사용은, 규산 물질이 없는 시스템 또는 상기 마이크로폴리머가 수중수형 또는 염 분산 마이크로폴리머의 형태가 아닌 경우의 시스템과 비교하여, 보유, 배수 및 성형 특성의 향상을 제공한다.
- [0041] 본 기술분야에 공지된 바와 같이, 마이크로폴리머들은 적어도 세 가지의 다른 형태, 즉, 에멀션, 분산, 및 수중수형으로 제공될 수 있다.
- [0042] 에멀션 마이크로폴리머들은 중합 공정에 의해 제조되며, 반응은 적은 양의 물 및 유기 용매, 통상, 연속 상으로서의, 기름의 존재 시에 발생한다. 제품 중합체들이 아닌, 반응물 단량체들은 유기 용매 내에서 용해 가능하다. 반응이 진행되고 제품 중합체 고리 길이가 성장함에 따라, 이는 작은 물방울들로 이동하고 이들 물방울들 내에 집중된다. 최종 제품의 점도는 낮으며, 최종 중합체는 통상 매우 높은 분자량을 갖는다. 상기 에멀션이 추가의 물과 혼합되는 경우, 상기 중합체는 전화(invert)되며 (물이 연속 상이 되며), 상기 용액 점도는 매우 높게 된다. 이러한 형태의 중합체들은 음이온 또는 양이온일 수 있다.
- [0043] 분산 마이크로폴리머들은 염 용액이 연속 상 및 응고제로서 작용하는 침전 중합 공정에 의해 제조된다. 따라서, 중합은 단량체들이 용해 가능하지만 제품 중합체들이 아닌 염 용액 내에서 발생한다. 상기 중합체가 염 용액 내에서 용해되지 않으므로, 이는 별개 입자들로서 침전하며, 이는 적절한 안정제를 사용하여 현탁 상태를 유지한다. 상기 제품의 최종 점도는 낮으며, 조작이 용이하게 할 수 있다. 상기 공정은 높은 분자량의 중합체들을 함유하는 잘 정제된 입자들을 생산한다. 계면 활성제나 유기 용매(특히 기름)는 없으며, 상기 중합체들은 물과의 단순한 혼합에 의해 가용성이 된다. 이러한 형태의 중합체들은 음이온 또는 양이온일 수 있다.

무기 염(응고제) 및 고 분자량 중합체는 상승효과를 일으키도록 상호 작용한다. 상기 시스템은 양성일 수 있는 바, 이는 상기 고 분자량 중합체가 음이온인 경우, 상기 무기 광물 응고제가 양이온이라는 것을 의미한다. 바람직하게는, 상기 고 분자량 중합체는 소수적으로(hydrophobically) 결합한다. 이러한 형태의 중합체들을 설명하는 참증으로는 미국특허 제 6605674, 4929655, 5006590, 5597859, 및 5597858 호가 있다.

[0044] 수중수형 마이크로폴리머들은, 반응이 물-유기 응고제 혼합물(통상 50:50)에서 발생하고, 상기 단량체들 및 제품 마이크로폴리머들이 용해 가능한 중합 공정에 의해 제조된다. 바람직한 유기 응고제들은 polyDADMAC 또는 polyDIMA와 같은 특정 폴리아민류를 포함한다. 최종 제품의 점도는 높지만 용액 폴리머보다는 낮으며, 최종 중합체는 통상 매우 높은 분자량을 갖는다. 물-유기 응고 용매 시스템은 점도 강하제 및 응고제로서 작용한다. 계면 활성제 또는 유기 용매(기름)는 없으며, 최종 2-in-1 중합체들은 물과의 단순한 혼합에 의해 가용성이 된다. 최종 제품은 유기 액체 응고제 내에서 용해되는 고 분자량 중합체와 같은 것으로 고려될 수 있다. 저 분자량 유기 중합체는 연속 상 및 응고제이다. 상기 유기 응고제 및 고 분자량 중합체는 상승효과를 유발하도록 상호 작용한다. 이러한 형태의 중합체들은 통상 양이온이며 소수적으로 결합한다. 바람직하게는, 고 분자량 폴리머 또한 소수적으로 결합한다. 본 명세서에 사용되는 마이크로폴리머들은 저 분자량 유기 솔벤트(즉, 기름)도 없으므로 "무-용매"로서 불릴 수 있다. 이러한 형태의 폴리머들을 설명하는 참증으로는 미국특허 제 5480934 호 및 공개 제 2004/0034145 호가 있다.

[0045] 따라서, 본 발명에 따라, 종이 또는 판지를 제조하는 공정이 제공되는바, 상기 공정은 셀룰로오스 현탁액을 형성하는 단계; 상기 현탁액을 침전시키는 단계; 상기 현탁액을 스크린상에 배수하여 시트를 형성하는 단계; 및 상기 시트를 건조하는 단계를 포함하되, 상기 셀룰로오스 현탁액은 순차적으로 또는 동시에 추가되는 유기, 음이온 또는 양이온 마이크로폴리머 및 규산 물질을 포함하는 침전 시스템을 추가함으로써 침전된다. 상기 마이크로폴리머는 수중수형 또는 염 분산 마이크로폴리머의 형태를 갖는다. 마이크로폴리머 용액은 그램당 0.2데시리터 이상, 특히 그램당 4 데시리터 이상의 환산점도를 갖는다.

[0046] 특정 실시예에 있어서, 종이 및 판지를 제조하는 공정은 수성 셀룰로오스 현탁액을 형성하는 단계, 상기 수성 셀룰로오스 현탁액을 세척, 혼합, 펄핑 및 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 전단(shear) 스테이지를 통과시키는 단계, 상기 셀룰로오스 현탁액을 배수시켜 시트를 형성하는 단계, 및 상기 시트를 건조하는 단계를 포함한다. 상기 시트를 형성하도록 사용되는 상기 배수된 셀룰로오스 현탁액은 유기, 수중수형 또는 염 분산 마이크로폴리머와 함께 침전되는 셀룰로오스 현탁액, 및 무기 규산 물질을 포함하며, 이들은 상기 전단 단계 중의 하나 후에, 상기 셀룰로오스 현탁액에 대해, 건조 셀룰로오스 현탁액의 전체 중량을 토대로, 적어도 0.01 중량퍼센트의 양으로, 동시에 또는 순차적으로 추가된다. 또한, 상기 시트를 형성하도록 사용되는 상기 배수된 셀룰로오스 현탁액은 침전물이 상기 중합체의 추가에 의해 형성될 정도의 양으로 상기 전단 스테이지 이전에 상기 셀룰로오스 현탁액에 추가되는 500,000 원자 질량 단위 이상의 분자량을 갖는 거의 선형 합성 양이온, 비-이온, 또는 음이온 중합체를 포함하는 유기 중합 보유 보조제 또는 응집제를 포함하며, 상기 침전물은 상기 전단에 의해 파괴되어 미세 침전물을 형성하는바, 이는 상기 전단에 의한 분해에 저항하며 충분한 음이온 및 양이온 전하를 운반하여 규산 물질 및 유기 마이크로폴리머와 상호 작용함으로써, 상기 유기 마이크로폴리머를 고 전단의 마지막 지점 후에 단독으로 추가하는 경우 얻어질 수 있는 보유 특성보다 우수한 보유 특성을 제공한다.

[0047] 몇몇 실시예에 있어서, 하나 또는 그 이상의 전단 스테이지는 중심스크린(centriscreen)을 포함한다. 상기 중합체는 상기 중심스크린 이전에 상기 셀룰로오스 현탁액에 추가되며, 상기 침전 시스템(마이크로폴리머/규산 물질)은 상기 중심스크린 이전에 추가된다.

[0048] 다른 실시예에 있어서, 중심스크린과 같은 하나 또는 그 이상의 전단 스테이지는 마이크로폴리머의 침전 시스템의 적용과 규산 물질 사이일 수 있다. 상기 규산 물질은 하나 또는 그 이상의 전단 스테이지 전에 도포 되며, 상기 유기 마이크로폴리머는 최종 전단 지점 후에 도포 된다. 양이온, 음이온 또는 비-이온 전하의 거의 선형인 합성 폴리머의 도포는 규산 물질 전에 적용되지만, 일반적으로, 최종 전단 지점 후, 유기 마이크로폴리머 이전 또는 유기 마이크로폴리머와 동시에 도포 되는 것이 바람직하다.

[0049] 다른 실시예에 있어서, 중심스크린과 같은 하나 또는 그 이상의 전단 스테이지는 마이크로폴리머의 침전 시스템의 적용과 규산 물질 사이일 수 있다. 상기 유기 마이크로폴리머는 하나 또는 그 이상의 전단 스테이지 전에 도포 되며, 상기 규산 물질은 최종 전단 지점 후에 도포 된다. 양이온, 음이온 또는 비-이온 전하의 거의 선형인 합성 폴리머의 도포는 상기 규산 물질 이전, 바람직하게는, 상기 유기 마이크로폴리머의 동시 도포를 포함할 수 있는, 하나 또는 그 이상의 전단 지점 이전에 적용되는 것이 바람직하다.

- [0050] 최소한, 본 명세서에 개시되는 침전 시스템은 규산 물질과 조합하는 유기, 음이온 또는 양이온, 수중수형 또는 염 분산 마이크로폴리머 용액을 포함한다. 전술한 바와 같이, 이러한 마이크로폴리머들은 저 분자량 유기 응고제 또는 무기 염 응고제를 포함한다. 이들 마이크로폴리머 분산물(유기 응고제 및 무기 염 응고제)은 저 분자량 유기 용매(즉, 기름)이 없으므로 "무-용매"로 칭해질 수 있다. 두 형태의 마이크로폴리머 분산물 모두는 휘발성 유기 화합물(VOC) 및 알킬페놀 에톡실레이트(APE)가 거의 없다. 일 실시예에 있어서, 상기 분산물들은 VOC 및 APE가 없다. 상기 유기 마이크로폴리머들은 선형 중합체들 및/또는 짧은-고리 분기 중합체들의 혼합물일 수 있다. 상기 유기 마이크로폴리머의 수성 용액은 그램당 0.2데시리터(dl/g) 이상, 특히 그램당 4 데시리터 이상의 환산점도를 갖는다. 상기 유기 마이크로폴리머들은 0.5 센티푸아즈(밀리파스칼-초) 이상의 용해 점도를 보여주며 5.0 퍼센트 이상의 이온성을 갖는다. 이들은 5 내지 75 몰 퍼센트 사이의 통상적 전하 밀도, 2 내지 70%의 고형물 함량, 및 1%의 물에서 10 및 20,000mPa 초의 점도를 갖는 액체, 수성, 양이온 또는 음이온 중합체들이다. 하나의 바람직한 특징에 있어서, 유기 수중수형 분산물의 마이크로폴리머들은 소수적으로 결합한다. 다른 실시예에 있어서, 염 분산물의 마이크로폴리머들은 소수적으로 결합한다. 이론에 관계없이, 이들 결합 또는 상호작용은 매우 높은 구조의 폴리머를 산출하며 삼차원 마이크로-네트워크를 생성하되, 어떤 형태의 분산물 내의 폴리머 입자들인 Zimm 분석에 의해 결정되는 바와 같이 10 내지 150 나노미터(nm), 특히 10 내지 100 nm, 더 특히, 50 nm 크기로 평가된다. 상기 구조가 중합체 성분들을 화학적으로 가교 결합시키지 않고 생성되므로, 상기 중합체의 전하는 매우 접근이 용이하여, 반응성을 증가시킨다. 따라서, 일 실시예에 있어서, 마이크로폴리머들은 화학적으로 가교 결합하지 않는다. 다른 실시예에 있어서, 마이크로폴리머들은 매우 작은 선형성을 보여주는 높은 구조의 폴리머들이다. 또 다른 실시예에 있어서, 특히, 유기 수중수형 분산물의 음이온 폴리머들은 0.005 Hz에서 0.7 이상의 탄젠트 델타 및 0.5 이상의 델타 값을 가질 수 있다. 또 다른 실시예에 있어서, 특히 무기 염 분산물의 음이온 폴리머들은 0.005 Hz에서 0.7 이상의 탄젠트 델타 및 0.5 이상의 델타 값을 가질 수 있다. 몇몇 적절한 폴리머들의 합성은 미국특허 제 5480934 호, 유럽특허 제 0664302B1, 0674678B1, 및 624617B1 호에 개시되어 있다.
- [0051] 하나의 일반적 과정에 있어서, 적절한 마이크로폴리머는 무기 광물 응고제 염 또는 유기 응고제 용액 내의 단량체들의 수성 혼합물의 중합을 개시함으로써 제조되어 유기 마이크로폴리머를 형성할 수 있다. 특히, 유기 마이크로폴리머는 적어도 2 몰 퍼센트의 양이온 또는 음이온 단량체를 다원자가 이온 염 또는 저 분자량 유기 응고제의 수성 용액 내에 포함하는 단량체 혼합물을 중합함으로써 제조된다. 상기 중합은 수성 용액 내에서 수행되는바, 상기 용액은 단량체 전체 중량을 토대로 분산제 중합체의 1 내지 30 중량퍼센트를 포함할 수 있으며, 상기 분산제 중합체는 상기 다원자가 이온 염 또는 유기 응고제의 수성 용액 내에서 가용성인 수용성 음이온 또는 양이온 중합체이다.
- [0052] 상기 다원자가 이온 응고제 염은 인산염, 질산염, 황산염, 할로젠화물, 예를 들면, 염화물, 또는 그들의 조합, 특히, 황화 알루미늄 및 폴리염화알루미늄(PAC)일 수 있다. 저 분자량 유기 응고제는 4 dl/g 미만의 고유 점도 및 에테르, 하이드록실, 카르복실, 설펜, 설페이크 에스테르-, 아미노, 아미도 (amido), 이미노 (imino), 3차-아미노 및/또는 4차 암모늄 기와 같은 하나 또는 그 이상의 작용기를 갖는다. 상기 유기 응고제는 폴리에틸렌 이민, 폴리비닐라민, poly(DADMAC) 및 poly(DIMAPA)와 같은 폴리아민일 수 있다.
- [0053] 상기 중합 가능한 단량체들은 에틸렌 불포화이며, 아크릴아미드(acrylamide), 메타크릴아미드(methacrylamide), 디알릴디메틸암모늄 클로라이드 (diallyldimethylammonium chloride), 4차 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 메틸 클로라이드 염 (dimethylaminoethyl acrylate methyl chloride quaternary salt), 4차 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 메틸 클로라이드 염 (dimethylaminoethyl methacrylate methyl chloride quaternary salt), 아크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드 (acrylamidopropyltrimethylammonium chloride), 메타크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드 (methacrylamidopropyltrimethylammonium chloride), 아크릴산 (acrylic acid), 아크릴산 나트륨 (sodium acrylate), 메타크릴산 (methacrylic acid), 메타크릴산 나트륨 (sodium methacrylate), 메타크릴산 암모늄 (ammonium methacrylate) 등, 및 전술한 단량체들 중 적어도 하나를 포함하는 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0054] 특정 실시예에 있어서, 미국특허 제 5480934 호에 개시된 바와 같이, 저-점도, 수용성 고 분자량 수중수형 중합 분산물은 적어도 하나의 중합 분산제(D)의 존재 하에, (i) 99 내지 70 중량퍼센트의 수용성 단량체(a1), 1 내지 30 중량퍼센트의 소수성 단량체(a2), 및, 선택적으로 1 내지 20 중량퍼센트, 바람직하게는 0.1 내지 15중량퍼센트의 양친매성 단량체(a3)를 포함하는 조성물을 중합하여 분산 중합체를 제조하는 단계, 및 수성 용액 내에서 적어도 하나의 중합 분산제를 상기 분산물에 추가하는 제 2 단계에 의해 제조된다.
- [0055] 상기 수성-용액 단량체(a1)는 아크릴산 (acrylic acid), 메타크릴산 (methacrylic acid) 및/또는 메타크릴 아

미드 ((meth)acrylic amide), N-메틸메타크릴 아미드 (N-methyl(meth)acrylic amide), N,N-디메틸메타크릴 아미드 (N,N-dimethyl(meth)acrylic amide), N,N-디에틸메타크릴 아미드 (N,N-diethyl(meth)acrylic amide), N-메틸-N-에틸메타크릴 아미드 (N-methyl-N-ethyl(meth)acrylic amide), 및 N-하이드록시에틸메타크릴 아미드 (N-hydroxyethyl(meth)acrylic amide)와 같은 메타크릴 아미드류 뿐만 아니라, 메타크릴산 나트륨 (sodium (meth)acrylate), 메타크릴산 칼륨 (potassium (meth)acrylate), 메타크릴산 암모늄 (ammonium (meth)acrylate)등 일 수 있다. (a1) 형태의 단량체들의 또 다른 특정 예들은 2-(N,N-디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (2-(N,N-dimethylamino)ethyl (meth)acrylate), 3-(N,N-디메틸아미노)프로필 메타크릴레이트 (3-(N,N-dimethylamino)propyl (meth)acrylate), 4-(N,N-디메틸아미노)부틸 메타크릴레이트 (4-(N,N-dimethylamino)butyl (meth)acrylate), 2-(N,N-디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (2-(N,N-diethylamino)ethyl (meth)acrylate), 2-하이드록시-3-(N,N-디메틸아미노)프로필 메타크릴레이트 (2-hydroxy-3-(N,N-dimethylamino)propyl (meth)acrylate), 2-(N,N,N-트리메틸 암모늄)에틸 메타크릴레이트 클로라이드 ((2-(N,N,N-trimethyl ammonium)ethyl (meth)acrylate chloride)), 3-(N,N,N-트리메틸암모늄)프로필 메타크릴레이트 클로라이드 (3-(N,N,N-trimethylammonium)propyl (meth)acrylate chloride) 및 2-하이드록시-3-(N,N,N-트리메틸암모늄)프로필 메타크릴레이트 클로라이드 (2-hydroxyl-3-(N,N,N-trimethylammonium)propyl (meth)acrylate chloride), 2-디메틸아미노에틸 메타크릴 아미드 (2-dimethylaminoethyl(meth)acrylic amide), 3-디메틸아미노프로필메타크릴 아미드 ((3-dimethylaminopropyl(meth)acrylic amide), 및 3-트리메틸암모늄프로필 메타크릴 아미드 클로라이드 (3-trimethylammoniumpropyl (meth)acrylic amide chloride)를 포함한다. 단량체 구성요소(a1)는 또한 비닐피리딘 (vinylpyridine), N-비닐피롤리돈 (N-vinylpyrrolidone), 스티렌 술폰산 (styrenesulfonic acid), N-비닐이미다졸 (N-vinylimidazole), 디알릴디메틸암모늄 클로라이드 (diallyldimethylammonium chloride), 등과 같은 수용성 중합체들을 생산할 수 있는 에틸렌 불포화 단량체들을 포함할 수 있다. (a1)에 기재된 각기 다른 수용성 단량체들의 조합 또한 가능하다. 상기 메타크릴 아미드류 ((meth)acrylic amides)를 생산하기 위해, 예를 들면, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 15, pages 346 to 276, 3d edition, Wiley Interscience, 1981를 참조하라. 메타크릴 암모늄염을 ((meth)acrylic ammonium salts)을 제조하기 위해, 예를 들면, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 15, pages 346 to 376, Wiley Interscience, 1987를 참조하라.

[0056]

바람직한 소수성 단량체들(a2)은 스티렌 (styrene), 알파-메틸 스티렌(alpha-methyl styrene), p-메틸스티렌 (p-methylstyrene), p-비닐톨루엔 (p-vinyltoluene), 비닐시클로펜탄 (vinylcyclopentane), 비닐시클로헥산 (vinylcyclohexane), 비닐시클로옥탄 (vinylcyclooctane), 이소부텐 (isobutene), 2-메틸부텐-1 (2-methylbutene-1), 헥센-1 (hexene-1), 2-메틸헥센-1 (2-methylhexene-1), 2-프로필헥센-1 (2-propylhexene-1), 에틸 메타크릴레이트(ethyl (meth)acrylate), 프로필 메타크릴레이트 (propyl (meth)acrylate), 이소프로필 메타크릴레이트 (isopropyl (meth)acrylate), 부틸 메타크릴레이트 (butyl (meth)acrylate), 이소부틸 메타크릴레이트 (isobutyl (meth)acrylate), 펜틸 메타크릴레이트 (pentyl (meth)acrylate), 헥실 메타크릴레이트 (hexyl (meth)acrylate), 헵틸 메타크릴레이트 (heptyl (meth)acrylate), 옥틸 메타크릴레이트 (octyl (meth)acrylate), 시클로펜틸 메타크릴레이트 (cyclopentyl (meth)acrylate), 시클로헥실 메타크릴레이트 (cyclohexyl (meth)acrylate), 3,3,5-트리메틸시클로헥실 메타크릴레이트 (3,3,5-trimethylcyclohexyl (meth)acrylate), 시클로옥틸 메타크릴레이트 (cylcooctyl (meth)acrylate), 페닐 메타크릴레이트 (phenyl (meth)acrylate), 4-메틸페닐 메타크릴레이트 (4-methylphenyl (meth)acrylate), 4-메톡시페닐 메타크릴레이트 (4-methoxyphenyl (meth)acrylate), 등과 같은 에틸렌 불포화 화합물을 포함한다. 다른 소수성 단량체들 (a2)은 에틸렌 (ethylene), 염화 비닐리덴 (vinylidene chloride), 불화 비닐리덴 (vinylidene fluoride), 염화 비닐 (vinyl chloride) 또는 중합 가능한 이중 결합을 갖는 다른 주요 아릴 지방족 ((aryl)aliphatic) 화합물을 포함한다. 각기 다른 소수성 단량체들(a2)의 조합이 사용될 수 있다.

[0057]

상기 선택적 양친매성 단량체들(a3)은 친수성 기, 예를 들면, 하이드록실기, 폴리에틸렌 에테르기, 또는 4기 암모늄기, 및 소수성 기, 예를 들면, C₈₋₃₂ 알킬, 아릴, 또는 아릴알킬기를 포함하는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와 같은 공중합 가능한 에틸렌 불포화 화합물이다. 양친매성 단량체들(a3)을 생산하기 위해, 예를 들면, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 1, 3d ed., pages 330 to 354 (1978) and vol. 15, pages 346 to 376 (1981), Wiley Interscience를 참조하라. 각기 다른 양친매성 단량체들(a3)의 조합이 사용 가능하다.

[0058]

바람직한 중합 분산제(D)는 $5 \cdot 10^5$ Dalton 미만의 평균 분자량(평균 중량 M_w)을 갖는 고분자 전해질, 또는 분산된 중합체(A)와 혼합될 수 없는 폴리알킬렌 에테르이다. 상기 중합 분산제(D)는 그의 화학적 조성 및 그이 평균

분자량(M_w)에 있어서 단량체 혼합물(A)로 이루어지는 수용성 중합체와 현저하게 다르다. 중합 분산제들의 평균 분자량(M_w)은 10^3 내지 $5 \cdot 10^5$ Dalton 사이이며, 바람직하게는 10^4 내지 $4 \cdot 10^5$ Dalton이다(M_w 을 결정, H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 10, pages 1 through 19, J. Wiley, 1987을 참조).

[0059] 중합 분산제(D)는 에테르-, 하이드록실-, 카르복실-, 설펜-, 설페이크 에스테르-, 아미노-, 아마이드-, 이미노-, 3차-아미노-, 및/또는 4차 암모늄기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 작용기를 포함한다. 바람직한 중합 분산제(D)는 셀룰로오스 유도체, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜과 폴리프로필렌 글리콜의 공중합체, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 알콜, 전분 및 전분 유도체, 텍스트란, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐 피리딘, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐 이미다졸, 폴리비닐 숙신이미드 (polyvinyl succinimide), 폴리비닐-2-메틸 숙신이미드 (polyvinyl-2-methyl succinimide), 폴리비닐-1,3-옥사졸리돈-2 (polyvinyl-1,3-oxazolidone-2), 폴리비닐-2-메틸 이미다졸린 (polyvinyl-2-methyl imidazoline), 및 전술한 중합체들의 단량체 유닛들의 조합과 별개이며, 다음의 단량체 유닛들: 말산 (maleic acid), 말산 무수화물 (maleic anhydride), 푸마르산 (fumaric acid), 이타콘산 (itaconic acid), 이타콘산 무수물 (itaconic anhydride), 메타크릴산 ((meth)acrylic acid), 메타크릴산 또는 메타크릴 아마이드의 염 (salts of (meth)acrylic acid or (meth)acrylic amide) 화합물을 포함할 수 있는 공중합체들을 포함한다.

[0060] 특정 중합 분산제(D)는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 또는 폴리부틸렌-1,4에테르와 같은 폴리알킬렌 에테르류를 포함한다. 폴리알킬렌 에테르류를 생산하기 위해, 예를 들면, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3d ed., vol. 18, pages 616 to 670, 1982, Wiley Interscience를 참조하라. 특히 적절한 중합 분산제(D)는 메타크릴산 염 (salts of (meth)acrylic acid)과 같은 단량체 유닛, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 (N,N-dimethylaminoethyl (meth)acrylate), N,N-디메틸아미노프로필 메타크릴레이트 N,N-디메틸아미노하이드록시프로필 메타크릴레이트 아마이드 (N,N-dimethylaminopropyl(meth)acrylate N,N-dimethylaminohydroxypropyl(meth) acrylate amide) 및 N,N-디메틸아미노프로필 메타크릴 아마이드 (N,N-dimethylaminopropyl(meth)acrylic amide)와 같은 염화 메틸로 4차화(quaternated)된 음이온 단량체 유닛 또는 유도체 포함하는 중합체들과 같은 고분자 전해질을 포함한다. 특히 적절한 중합 분산제는 $5 \cdot 10^4$ 및 $4 \cdot 10^5$ Dalton 사이의 평균 분자량(M_w)을 갖는 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) (poly(diallyldimethylammonium chloride; poly-DADMAC)이다. 고분자 전해질을 생산하기 위해, 예를 들면, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3d ed., vol. 18, pages 495 to 530, 1982, Wiley Interscience를 참조하라. 또한, 중합체 분산물을 토대로 0 내지 5 중량퍼센트의 양에 있어서 10^3 Dalton 미만의 분자량을 갖는 저분자 유화제가 사용될 수 있다.

[0061] 이들 및 다른 무-용매 중합체들은 단량체들의 수, 형태 또는 농도에 관계없이 본 발명의 범주에 포함된다. 본 발명은 또한 분말을 형성하도록 건조된 양이온 및 음이온 유기 마이크로폴리머를 포함한다.

[0062] 상기 규산 물질은 음이온 극미립자 또는 나노미립자 규소계 물질이다. 상기 규산 물질은 헥토라이트 (hectorite), 스멕타이트 (smectites), 몬모릴로나이트 (montmorillonites), 논트로나이트 (nontronites), 사포나이트 (saponite), 사우코나이트 (sauconite), 호마이트 (hormites), 애타풀자이트 (attapulgites), 라포나이트 (laponite), 세피오라이트 (sepiolites) 등으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 전술한 규산 물질 중 적어도 하나를 포함하는 조합이 사용될 수 있다. 상기 규산 물질은 또한 실리카계 입자, 실리카 마이크로젤, 교질 실리카, 실리카 졸, 실리카 겔, 폴리실리케이트, 알루미늄실리케이트, 폴리알루미늄실리케이트, 보로실리케이트, 폴리보로실리케이트, 제오라이트, 팽창성 점토, 등, 및 전술한 규산 물질 중 적어도 하나의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 물질들 중 어느 것일 수 있다. 벤토나이트-형 점토가 사용될 수 있다. 상기 벤토나이트는 알칼리 금속 벤토나이트로서 분말 또는 슬러리 형태로 제공될 수 있다. 벤토나이트는 나트륨 벤토나이트와 같은 알칼리 벤토나이트, 또는 칼슘 또는 마그네슘염과 같은 알칼리 토 금속염으로서 자연스럽게 발생한다.

[0063] 침전 시스템의 이러한 구성요소들은 순차적으로 또는 동시에 상기 셀룰로오스 현탁액 내로 유입된다. 바람직하게는, 상기 규산 물질 및 상기 중합 마이크로폴리머들은 동시에 유입된다. 동시에 유입되는 경우, 상기 성분들은 추가 전에 분리 상태로 있을 수도 있고, 미리 혼합될 수도 있다. 순차적으로 유입되는 경우, 상기 유기 마이크로폴리머 및 규산 물질이 최종 전단 스테이지 후 상기 셀룰로오스 현탁액에 도포 될 때 상기 유기 마이크로폴리머는 상기 규산 물질 전에 상기 셀룰로오스 현탁액 내로 유입된다.

- [0064] 다른 실시예에 있어서, 상기 침전 시스템은 세 가지 성분을 포함하며, 상기 셀룰로오스 현탁액은 상기 유기 마이크로폴리머 및 규산 물질을 유입하기 전에 응집제의 투입에 의해 사전 처리된다. 상기 사전처리 응집제는 음이온, 비-이온, 또는 양이온일 수 있다. 이는 합성 또는 천연 중합체, 특히, 수용성, 거의 선형 또는 분기, 유기 중합체일 수 있다. 양이온 합성 수용성 중합체들에 있어서, 상기 중합체는 수용성 에틸렌 불포화 양이온 단량체 또는 단량체들의 혼합으로 형성될 수 있으며, 상기 혼합물 내의 단량체들 중 적어도 하나는 양이온 또는 잠재적으로 양이온이다. 수용성 단량체는 100 입방 센티미터의 물 당 적어도 5그램의 용해도를 갖는 단량체이다. 상기 양이온 단량체는 디알릴 디알킬 암모늄 클로라이드 (diallyl dialkyl ammonium chlorides), 산 추가 염, 또는 디알킬 아미노알킬 메타크릴레이트 (dialkyl aminoalkyl (meth)acrylate) 또는 디알킬 아미노 알킬 메타크릴 아마이드 (dialkyl amino alkyl (meth)acrylamides)의 4차 암모늄 염으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 상기 양이온 단량체는 단독으로 중합될 수도 있고 수용성 비-이온 음이온 또는 양이온 단량체와 공중합될 수도 있다. 이러한 중합체들이 그램당 적어도 3데시리터의 고유 점도를 갖는 것이 바람직하다. 특히, 그램당 18데시리터까지가 바람직하다. 특히, 그램당 7 내지 15 데시리터가 더욱 바람직하다. 상기 수용성 양이온 중합체는 분기개질제의 중량을 20ppm까지 혼합함으로써 약간의 분기 구조를 가질 수 있다. 음이온 합성 수용성 폴리머들에 있어서, 이는 적어도 하나의 단량체가 음이온 또는 잠재적으로 음이온인 수용성 단량체 또는 단량체 혼합물로 이루어질 수 있다. 상기 음이온 단량체는 단독으로 중합될 수도 있고, 수용성 비-이온 단량체와 같은 다른 적절한 단량체와 공중합될 수도 있다. 상기 음이온 단량체는 에틸렌 불포화 카르복실산 또는 술폰산인 것이 바람직하다. 통상의 음이온 중합체들은 아크릴산 또는 2-아크릴아미노-2-메틸프로판 술폰산 (2-acrylamido-2-methylpropane sulphonc acid)으로 이루어진다. 상기 수용성 폴리머가 음이온인 경우, 이는 아크릴산 (또는 그의 염)과 아크릴아미드의 공중합체이다. 상기 중합체가 비-이온인 경우, 이는 수용성 비-이온 단량체 또는 단량체들의 혼합물로부터 추출되는 폴리 알킬렌 옥사이드 또는 비닐 추가 중합체일 수 있다. 통상의 수용성 비-이온 중합체는 아크릴아미드 호모폴리머이다. 상기 수용성 유기 중합체들은 폴리아민, 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) (poly(diallyldimethylammonium chloride), 폴리아미도 아민류 (polyamido amines), 및 폴리에틸렌이민 (polyethyleneimine)과 같은 양이온 전분 또는 합성 양이온 중합체들과 같은 천연 중합체일 수 있다. 상기 전처리 응집제는 가교 결합 중합체, 또는 가교 결합 중합체 및 수용성 중합체의 혼합물일 수 있다. 상기 전처리 응집제는 또한 명반, 황산 암모늄, 폴리염화알루미늄 (polyaluminum chloride), 규산화 폴리염화알루미늄 (silicated poly-aluminum chloride), 삼수화알루미늄 클로라이드 (aluminum chloride trihydrate) 및 알루미늄 클로로하이드레이트 (aluminum chlorohydrate), 등과 같은 무기 물질일 수 있다.
- [0065] 따라서, 종이 또는 판지 제조 공정의 특정 실시예에 있어서, 상기 셀룰로오스 현탁액은 먼저 상기 전처리 응집제를 유입함으로써 침전되고, 그 후, 선택적으로 기계적 전단 공정에 들어가며, 그 후, 상기 유기 마이크로폴리머 및 규산 물질을 동시에 유입함으로써 재침전된다. 선택적으로, 상기 셀룰로오스 현탁액은 상기 규산 물질 그리고 다음에 상기 유기 마이크로폴리머를 유입함으로써, 또는 상기 유기 마이크로폴리머 그리고 다음에 상기 규산 물질을 유입함으로써 재침전된다.
- [0066] 상기 전처리는 상기 유기 마이크로폴리머 및 규산 물질의 추가 전의 어떤 시점에서 상기 전처리 응집제를 상기 셀룰로오스 현탁액 내에 혼합하는 단계를 포함한다. 상기 전처리 응집제를 혼합, 스크리닝 또는 세척 스테이지 중 하나 이전에, 그리고, 몇몇 경우에는 원료 셀룰로오스 현탁액이 회석되기 전에 추가되는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 상기 전처리 응집제를 혼합 부문 또는 블렌드 부문 안에 추가하거나, 도공 파지(coated broke)와 같은 셀룰로오스 현탁액, 또는 침전된 침전된 칼슘 카보네이트 슬러리와 같은 필터 현탁액의 하나 또는 그 이상의 성분 내로 추가되는 것이 바람직할 수 있다.
- [0067] 또 다른 실시예에 있어서, 상기 침전 시스템은 네 가지 응집제 성분, 유기 마이크로폴리머 및 규산 물질, 수용성 양이온 응집제, 및 비-이온, 음이온, 또는 양이온 수용성 중합체인 추가의 응집제/응고제를 포함한다.
- [0068] 본 실시예에 있어서, 상기 수용성 양이온 응집제는 유기, 예를 들면, 수용성, 거의 선형 또는 분기 중합체들, 천연(예를 들면, 양이온 전분) 또는 합성(예를 들면, 폴리아민류, 폴리(디알릴메틸암모늄 클로라이드) (poly(diallyldimethylammonium chloride)s), 폴리아미도 아민류 (polyamido amines), 및 폴리에틸렌이민류 (polyethyleneimines)일 수 있다. 상기 수용성 양이온 응집제는 선택적으로, 명반, 황산 알루미늄 (aluminum sulfate), 폴리염화알루미늄 (polyaluminum chloride), 규산화된 폴리염화알루미늄 (silicated polyaluminum chloride), 삼수화 알루미늄 클로라이드 (aluminum chloride trihydrate) 및 알루미늄 클로로하이드레이트 (aluminum chlorohydrate), 등과 같은 유기 물질일 수 있다.
- [0069] 상기 수용성 양이온 응집제는, 예를 들면, 상대적으로 높은 이온성의 상대적으로 낮은 분자량 중합체일 수 있는 수용성 중합체인 것이 바람직하다. 예를 들면, 상기 중합체는 그램당 3데시리터까지의 고유 점도를 갖는 중합

체를 제공하도록 중합되는 적절한 에틸렌 불포화 양이온 단량체의 호모폴리머일 수 있다. 디알릴 디메틸 암모늄 클로라이드 (Diallyl dimethyl ammonium chloride)의 호모폴리머들이 바람직하다. 저 분자량 고 양이온성 중합체들은 다른 적절한 양 또는 삼-기능 종을 갖는 아민류의 응집에 의해 형성되는 추가 중합체들일 수 있다. 예를 들면, 상기 중합체는 디메틸 아민, 트리메틸 아민, 에틸렌 디아민, 에피할로히드린, 에피클로로히드린, 등, 및 전술한 아민류 중 적어도 하나의 조합으로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 아민류에 의해 형성될 수 있다. 상기 양이온 응집제/응고제는 수용성 에틸렌 불포화 양이온 단량체 또는 단량체들의 혼합물로 형성되는 중합체인 것이 바람직하며, 상기 혼합물 내의 상기 단량체들 중 적어도 하나는 양이온 또는 잠재적으로 양이온 이다. 상기 수용성 단량체는 100 입방 센티미터의 물 당 적어도 5그램의 용해도를 갖는 단량체이다. 상기 양이온 단량체는 디알릴 디알킬 암모늄 클로라이드 (diallyl dialkyl ammonium chlorides), 산 추가 염, 또는 디알킬 아미노알킬 메타크릴레이트 (dialkyl aminoalkyl (meth)acrylate) 또는 디알킬 아미노알킬 메타크릴아미드 (dialkyl amino alkyl (meth)acrylamides)의 4차 암모늄염으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 상기 양이온 단량체는 단독으로 중합될 수도 있고, 수용성 비-이온 양이온 또는 음이온 단량체들과 공중합 될 수도 있다. 이러한 중합체들은 그램당 적어도 3데시리터의 고유 점도를 갖는 것이 바람직하다. 특히, 그램당 18 데시리터 까지 바람직하다. 그램당 7 내지 15 데시리터가 더욱 바람직하다. 상기 수용성 양이온 중합체는 또한 분기개 질제의 중량을 20ppm까지 혼합함으로써 약간의 분기 구조를 가질 수 있다.

[0070] 추가의 응집제/응고제는 상기 셀룰로오스 현탁액의 파이버 및 기타 성분의 응집/응고를 유발할 수 있는 비-이온, 양성, 음이온 또는 양이온, 천연 또는 합성, 수용성 중합체이다. 상기 수용성 중합체는 2dl/g 이상의 고유 점도를 갖는 분기 또는 선형 중합체이다. 이는 천연 전분, 양이온 전분, 음이온 전분, 또는 양성 전분일 수 있다. 선택적으로, 이온 특성을 보여주는 것이 바람직한 수용성 합성 중합체일 수 있다. 양이온 중합체들에 있어서, 상기 양이온 중합체는 셀룰로오스 현탁액 내에 충분히 낮은 pH로 일단 유입된 양이온인 유리 아민기로 이루어져 유리 아민기에 양자를 가한다. 상기 양이온 중합체들은 예를 들면 4기 암모늄 기와 같은 영구 양이온 전하를 운반하는 것이 바람직하다. 상기 수용성 중합체는 수용성 에틸렌 불포화 단량체로 이루어질 수 있으며, 하나의 단량체는 적어도 양이온 또는 잠재적으로 양이온이거나, 음이온 또는 양이온 단량체 또는 잠재적으로 양이온 또는 잠재적으로 음이온인 적어도 하나의 형태를 포함하는 에틸렌 불포화 단량체들의 수용성 혼합물이어서, 양성 중합체를 생산한다. 음이온 합성 수용성 중합체들에 있어서, 이는 적어도 하나의 단량체가 음이온 또는 잠재적으로 음이온인 수용성 단량체 또는 단량체 혼합물로 이루어질 수 있다. 비-이온 수용성 중합체들에 있어서, 이는 수용성 비-이온 단량체 또는 단량체들의 혼합물로부터 추출되는 폴리 알킬렌 옥사이드 또는 비닐 추가 중합체일 수 있다.

[0071] 추가의 응집제/응고제 성분은 하나 또는 그 이상의 규산 물질, 유기 마이크로폴리머 또는 수용성 양이온 응집제 이전에 추가되는 것이 바람직하다.

[0072] 사용 중, 상기 침전 시스템의 모든 성분은 전단 스테이지 이전에 추가될 수 있다. 상기 침전 시스템의 최종 성분은 상기 시트를 형성하기 위한 배수 전에 실질적 전단(shearing)이 없는 상기 공정 중 한 지점에서 상기 셀룰로오스 현탁액에 추가되는 것이 바람직하다. 따라서, 상기 침전 시스템의 적어도 하나의 성분이 상기 셀룰로오스 현탁액에 추가되고, 상기 침전된 셀룰로오스 현탁액이 기계적 전단 과정에 들어가되, 상기 침전물이 기계적으로 붕괴 되고 상기 침전 시스템의 적어도 하나의 성분이 추가되어 배수 전에 상기 셀룰로오스 현탁액을 재침전시키는 것이 바람직하다.

[0073] 바람직한 실시예에 있어서, 제 1 수용성 양이온 응집제 중합체는 상기 셀룰로오스 현탁액에 추가되고, 그 후, 상기 셀룰로오스 현탁액은 기계적으로 전단 된다. 추가의 고 분자량 응고제/응집제는 그 후 추가될 수 있고, 그 후, 상기 셀룰로오스 현탁액이 제 2 전단 지점을 통해 전단 된다. 상기 규산 물질 및 상기 유기 마이크로폴리머는 상기 셀룰로오스 현탁액에 최종 추가된다.

[0074] 상기 유기 마이크로폴리머 및 규산 물질은 사전 혼합된 조성물로서 또는 별개지만 동시에, 추가될 수 있지만, 이들은 순차적으로 추가되는 것이 바람직하다. 따라서, 상기 셀룰로오스 현탁액은 상기 마이크로폴리머 다음에 상기 규산 물질을 추가함으로써 재침전될 수 있지만, 상기 셀룰로오스 현탁액은 규산 물질 다음에 상기 유기 마이크로폴리머를 추가함으로써 재침전되는 것이 바람직하다.

[0075] 상기 침전 시스템의 제 1 성분은 상기 셀룰로오스 현탁액에 추가될 수 있고, 그 후, 상기 침전된 셀룰로오스 현탁액이 하나 또는 그 이상의 전단 스테이지를 통과할 수 있다. 상기 침전 시스템의 제 2 성분은 상기 셀룰로오스 현탁액을 재침전하도록 추가될 수 있고, 그 후, 상기 재침전된 셀룰로오스 현탁액은 추가의 기계적 전단 공정에 들어갈 수 있다. 상기 전단 및 재침전된 셀룰로오스 현탁액은 또한 상기 침전 시스템의 제 3 성분의 추가

에 의해 추가 침전될 수 있다. 상기 침전 시스템의 성분들의 추가가 전단 스테이지들에 의해 분리되는 경우, 더 이상의 전단이 없는 공정의 지점에서 상기 유기 마이크로폴리머 및 상기 규산 물질이 추가될 최종 성분들인 것이 바람직하다.

[0076] 다른 실시예에 있어서, 상기 셀룰로오스 현탁액은 상기 침전 시스템의 어떤 성분이든 상기 셀룰로오스 현탁액에 추가된 후에는 실질적 전단 과정에 놓이지 않는다. 상기 규산 물질, 유기 마이크로폴리머, 및 선택적으로 상기 응고 물질은 모두 배수 이전의 최종 전단 스테이지 후에 상기 셀룰로오스 현탁액 내로 유입될 수 있다. 이러한 실시예들에 있어서, 상기 유기 마이크로폴리머는 제 1 구성요소 다음에 상기 응고 물질(포함되는 경우), 그 후, 규산 물질일 수 있다. 그러나, 다른 순서의 추가 또한 사용될 수 있으며, 모든 성분 또는 단지 상기 규산 물질 및 상기 유기 마이크로폴리머만이 추가된다. 일 구조에 있어서, 예를 들면, 하나 또는 그 이상의 전단 스테이지는 마이크로폴리머의 침전 시스템의 도포 및 규산 물질 사이이다. 예를 들면, 상기 규산 물질은 하나 또는 그 이상의 전단 스테이지 전에 도포되며, 상기 유기 마이크로폴리머는 최종 전단 지점 후에 도포된다. 양이온, 음이온, 또는 비-이온 전하의 거의 선형 합성 중합체의 도포는 상기 최종 전단 지점 후일 수 있으며, 상기 선형 합성 중합체 및 상기 유기 마이크로폴리머가 유사한 전하로 이루어지는 경우 상기 유기 마이크로폴리머 이전 또는 상기 유기 마이크로폴리머와 동시일 수 있다. 다른 구조에 있어서, 상기 유기 마이크로폴리머의 도포는 하나 또는 그 이상의 전단 스테이지 전이며, 상기 규산 물질은 상기 최종 전단 지점 후에 도포된다. 양이온, 음이온 또는 비-이온 전하의 거의 선형 합성 중합체의 도포는 상기 규산 물질 이전, 바람직하게는 하나 또는 그 이상의 전단 지점 전 또는 유사 전하로 이루어지는 경우 상기 유기 마이크로폴리머와 동시인 것이 바람직하다.

[0077] 도 1은 혼합 부문(12), 기계 부문(14) 및 사일로(16)를 포함하는 제지 시스템(10)을 전체적으로 도시하는 개략 다이어그램이다. 일차 펌프(17)는 사일로(16) 및 클리너(18) 사이에서 사용될 수 있다. 재료는 공기 제거기(20)를 통과한다. 이차 펌프(21)는 상기 공기 제거기(20) 및 스크린(들)(22) 사이에 위치될 수 있다. 상기 시스템은 헤드 박스(24), 와이어(25) 및 트레이(28)를 더 포함한다. 프레스 섹션(30) 뒤에는 건조기들(32), 사이즈 프레스(34), 캘린더 스택(36), 그리고 마지막으로 릴(26)이 위치한다. 도 1의 개략도는 제지 공정 내의 다양한 지점을 도시하는바, 추가의 응집제/응고제(개략도의 "A"), 전처리 응고제 및 양이온 수용성 응고제(개략도의 "B"), 유기 마이크로폴리머(개략도의 "C"), 및 규산 물질(개략도의 "D")가 공정 중에 추가될 수 있다.

[0078] 상기 침전 시스템의 각각의 성분의 적절한 양은 특정 성분에 의존할 것이며, 종이 및 판지의 조성물이 제조되며, 고려사항들은 다음의 가이드라인에 따른 부적절한 실험 없이도 용이하게 결정된다. 일반적으로, 규산 물질의 양은 건조 파이버의 미터톤 당 0.1 내지 5.0kg (kg/MT), 특히 0.05 내지 5.0 kg/MT이며; 유기 마이크로폴리머 분산물의 양은 0.25 kg/MT 내지 5.0 kg/MT, 특히 0.05 내지 3.0 kg/MT이며; 상기 응집제 및 응고제/분산물 중 어느 하나의 양은 0.25 내지 10.0 kg/MT, 특히, 0.05 내지 10.0 kg/MT이다. 이들 양은 가이드라인 일 뿐, 용액 또는 분산물 내의 활동분자의 각기 다른 형태 및 양으로 인해, 제한되는 것이 아니다.

[0079] 본 명세서에 개시된 공정은 충전지를 제조하는데 사용될 수 있다. 상기 제지 원료는 적절한 양의 충전재를 포함한다. 몇몇 실시예에 있어서, 상기 셀룰로오스 현탁액은, 상기 셀룰로오스 현탁액의 건조 중량을 토대로, 50 중량퍼센트의 충전재, 일반적으로 5 내지 50 중량퍼센트의 충전재, 특히 10 내지 40 중량퍼센트의 충전재를 포함한다. 바람직한 충전재는 침전된 칼슘 카보네이트, 그라운드 칼슘 카보네이트, 카오린, 초크, 활석, 나트륨 알루미늄 실리케이트, 황화 칼슘, 이산화 티타늄, 등, 및 전술한 충전재들 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 포함한다. 따라서, 본 실시예에 따라, 충전지 또는 판지를 제조하기 위한 공정이 제공되며, 셀룰로오스 현탁액은 충전재를 포함하며, 상기 셀룰로오스 현탁액은 전술한 바와 같은 규산 물질 및 유기 마이크로폴리머를 포함하는 침전 시스템을 유입함으로써 침전된다. 다른 실시예들에 있어서, 상기 셀룰로오스 현탁액에는 충전재가 없다.

[0080] 본 발명은 다음의 비-제한 예들에 의해 더 설명된다. 상기 예들에 사용되는 성분들은 표 1에 기재된다.

[0081] 표 1

[0082]

약어	성분
PAM	폴리아크릴아미드 응집제
A-Pam	음이온 폴리아크릴아미드 응집제
ANNP	콜로이드 모양의 실리카
ANMP	30몰 퍼센트 음이온 전하 및 10dl/g 초과 환산점도를 갖는 아크릴아미드 단량체들 및 아크릴산을 포함하는 염 용액 내에서 합성되는 음이온 비-가교 결합 마이크로폴리머

ANMPP	염 용액 내에서 중합되지 않고 기름 및 물 시스템 내에 있는 가교 결합 마이크로폴리머
P-6,524,439	미국특허 제 6,524,439 호에 개시된 바와 같은 교질 실리카를 갖는 ANMPP
C-Pam	선형 양이온 폴리아크릴아미드 응집제
CatMP	25몰 퍼센트 양이온 전하 및 10dl/g 초과 환산점도를 갖는 아크릴아미드 및 N,N-디메틸아미노프로필 아크릴아미드 (N,N-dimethylaminopropyl acrylamide) 유닛들(수중수형)을 포함하는 양이온 마이크로폴리머
P-4,913,775	미국특허 제 4,913,775 호에 개시된 벤토나이트를 갖는 선형 양이온 폴리아크릴아미드 C-Pam
PAC	폴리염화알루미늄 응고제
DDA	동적 배수 분석기
VDT	진공 배수 시험기
CatMP-SS	10몰 퍼센트 양이온 전하 및 10dl/g 초과 환산점도를 갖는 아크릴아미드 및 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트 (2-(dimethylamino)ethyl acrylate) 유닛들을 포함하는, 염 용액 내의 양이온 마이크로폴리머 분산물
IMP-L	라포나이트(Laponite), 유기, 수화(hydrated), 극미립자 실리케이트

[0083] 실시예 1

[0084] 이하의 실시예는 종이 생산에 있어서 염 용액 내의 규산 물질 및 분산 마이크로폴리머의 조합을 사용하는 이점들을 보여준다. 상기 규산 물질은 ANNP이며, 상기 염 용액 내의 분산 마이크로폴리머는 ANMP이다. 데이터는 알칼리 조건 하에서 100 퍼센트 무-목재 비-피복 무-시트 원료로 수행된 연구로부터 나온 것이다. 상기 원료는, 상기 원료의 전체 중량을 토대로, 29 중량퍼센트의 레벨에서 침전된 칼슘 카보네이트 (PCC) 충전재를 포함한다. 표 1은 이하에 설명되는 약어의 목록이다.

[0085] 보유(retention) 데이터는 제 1 통과 고형물 보유(FPR, first pass solids retention) 및 제 1 통과 재 보유(FPAR, first pass ash retention)의 보유 변수들에 대한 비-처리 시스템에 대해 관측되는 퍼센트 향상으로서도 2에 표현된다. 상기 연구의 비-PAM 부분에 있어서, 효율의 명확한 증가는 상기 ANMP 및 ANNP가 함께 도포되는 경우에 관측된다. 향상된 성능은 특히 이들 성분의 낮은 도포율에서 명백하다. 유사한 응답은 A-Pam의 도포를 포함한 평가의 일부에서 관측된다. 또한, A-Pam의 존재 하에서 상기 ANMP 및 ANNP의 조합은 재 및 전체 고형물에 대한 보유 응답을 최대화한다. 더욱이, 데이터는, 상기 ANMP 및 ANNP 조합 프로그램에 따라, 전체 고형물 또는 재의 원하는 보유 레벨을 얻기 위해 요구되는 A-Pam의 레벨은 ANMP 또는 ANNP의 단일 도포의 것보다 훨씬 낮다. A-Pam의 낮은 레벨은 이것이 성형물에 대한 음(negative)의 충격을 최소화할 것임에 따라 보유 특성을 증가시키고자 하는 경우에 바람직하다. 이는 마무리된 종이/판지 제품의 일차 품질 목표이다.

[0086] 실시예 2

[0087] 이하의 실시예는 콜로이드 모양의 실리카를 갖는 염 용액 내의 분산 마이크로폴리머를 도포하는 이점을 설명하는바, 이는 유중수형 에멀션 마이크로폴리머의 도포 위에 음이온 폴리아크릴아미드의 존재 하에 있게 되며, 콜로이드 모양의 실리카는 미국특허 제 6,524,439 호에 설명된 도포에 따른 음이온 폴리아크릴아미드의 존재 하에 있게 된다. 데이터는 알칼리 조건하에서 100% 무-목재, 비-피복, 무-시트 원료로 수행된 연구로부터 도출된다. 상기 원료는 13 중량퍼센트의 레벨에서 PCC 충전재를 포함한다.

[0088] 도 3의 데이터는 가장 높은 보유 응답이 염-계 마이크로폴리머 및 콜로이드 모양의 실리카 도포로 달성되는 것을 보여준다. 이러한 화학 작용의 보유 효율은 미국특허 제 6,524,439 호에 따른 가교 결합 기름 및 물 에멀션 도포보다 높다.

[0089] 실시예 3

[0090] 이하의 데이터는 알칼리 조건하에서 광택(SC) 종이 생산에 사용되는, 70 중량퍼센트의 열기계 펄프(TMP), 15 중량퍼센트의 그라운드 우드 펄프, 및 15 중량퍼센트의 표백 크래프트 펄프를 포함하는 원료를 포함하는 목재로 수행된 연구로부터 도출된다. 상기 원료는 28 중량퍼센트의 레벨에서 PCC 충전재를 포함한다.

[0091] 본 연구 결과는 보유 및 배수율 데이터를 보여준다. 보유 데이터는 도 4에 기재되며, 배수율 데이터는 도 5 및 도 6에 기재된다. 상기 데이터는 ANNP로 도포된 다원자가 염의 수성 용액 내에 양이온 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 중합함으로써 생산되는 CatMP를 갖는 PAC 및 C-Pam, ANNP로 도포된 다원자가 음이온 염의 수성 용액 내에 음이온 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 중합함으로써 생산되는 ANMP를 갖는 PAC 및 C-Pam, 및 미국

특허 제 6,524,439 호에 개시된 팽창성 광물을 갖는 C-Pam에 관한 것이다.

[0092] 도 4의 보유 데이터는 미국특허 제 6,524,439 호에 따른 벤토나이트 및 C-Pam을 사용하는 도포 위의 C-Pam의 존재 하에 ANNP로 도포되는 CatPM을 사용하는 도포의 향상된 성능을 보여 준다. 게다가, C-Pam의 존재 하에 ANNP를 갖는 ANMP를 사용하는 도포는 미국특허 제 6,524,439 호의 도포를 포함하는 적용예보다 우월하다.

[0093] 도 5는 여과액이 재순환되어 다음에 반복적으로 사용되는 DDA를 사용하는 배수 평가로부터의 결과를 보여 준다. 이는 완전한 스케일의 공정에 대한 근접한 시뮬레이션을 제공한다. 본 연구에 있어서, 재순환의 숫자는 4이다. 도시된 변수들은 배수 시간 및 시트 투과성이다. 도 5는, C-Pam 및 PAC의 존재 하에서 ANMP가 ANNP와 연계되어 도포 되는 경우, C-Pam 및 PAC의 존재 하에서 ANMP 단독 도포에서 달성되는 향상된 성능을 보여 준다. ANMP/ANNP 프로그램의 배수 성능은 미국특허 제 6,524,439 호에 개시된 벤토나이트 C-Pam 도포보다 크다. 이는 원료 배수가 생산성을 제한하는 경우의 제지 기계들에 있어서 바람직하다.

[0094] 도 6은 도 5에서 관측된 바와 유사한 결과를 보여 준다. 도 6은 VDT를 사용한 연구의 배수 응답 결과를 보여 준다. 이는 단일 통과 시험으로서, DDA와 유사하게, 배수 시간 비율 및 시트 투과성을 결정한다. PAC 및 C-Pam의 존재 하에서 ANNP와 연계되어 도포되는 ANMP는 가장 높은 배수율을 제공한다. 이러한 비율은 미국특허 제 6,524,439 호에 개시된 도포에 따른 벤토나이트를 사용하는 팽창형 광물 도포에 의해 달성되는 것보다 크다.

[0095] 실시예 4

[0096] 이하의 실시예는, C-Pam이 단독으로 도포 되거나 규산 물질과 조합하여 도포 되는 경우와 비교하여, 염 용액 내의 분산 마이크로폴리머가 단독으로 또는 규산 물질과 조합하여 도포 되는 경우 종이 및 판지 제조 공정의 향상된 성능을 보여 준다. 데이터는 산성 조건 하에서 신문 용지 제조에 사용되는 원료를 포함하는 목재에 대해 수행된 연구로부터 도출된다. 상기 원료는 5 중량퍼센트의 재, 주로 카울린을 포함한다. 염 용액 내의 분산 마이크로폴리머는 CatMP-SS이다.

[0097] 배수 응답은 단일 통과를 사용하는 개량된 Schopper Reigler 배수 시험기로 측정되며, 보유 특성은 동적 배수 양을 사용하여 측정된다. 본 연구의 결과는 도 7에 도시된다.

[0098] 도 7의 데이터는 C-Pam이 단독으로 도포 되거나 ANNP와 조합으로 도포 되는 경우와 비교하여, CatMP-SS가 단독으로 도포 되거나 ANNP와 조합으로 도포 되는 경우 종이 및 판지 제조 공정의 증대된 성능을 보여 준다. 배수 및 보유 비율에서의 향상이 관측된다. 데이터는 또한 전단 이전에 CatMP-SS를 도포하는 것이 바람직하다는 것을 알려 준다. 특정 이론에 관계없이, 관측된 향상은 본 기술 분야에 사용되는 중합체들과 비교하여 CatMP-SS 내의 높은 분기도 및 전하로 인한 것으로 믿어진다. CatMP-SS이 전단 되는 경우, 결과는 더 높은 정도의 전하이며, 그 효과는 중합체의 이온 회복이 된다. 데이터는 CatMP-SS가 100% 초과와 이온 회복 값들인바, 이는 C-Pam과 같은 선형 양이온 폴리아크릴아미드를 사용하는 경우에는 불가능하다. 이온 회복은 ANNP와 같은 규산 물질과의 반응성을 증진하며, 후자는 본 기술 분야에 공지된 산성 조건 하에서는 효과적이지 않다. 도 7의 데이터에 따라, ANNP이 C-Pam에 추가되는 경우, 배수 및 보유 응답의 순 향상은 무시할 만하다. 한편, ANNP가 CatMP-SS에 추가되는 경우, 배수 및 보유 응답은 20% 이상 향상된다.

[0099] 실시예 5

[0100] 이하의 실시예는, 산성 조건 하에서 본 발명에 사용되는 통상의 폴리머들과 조합하는 규산 물질의 사용과 비교하여, 상기 규산 물질이 산성 조건 하에서 염 용액 내의 분산 마이크로폴리머와 조합하여 사용되는 경우에 얻어지는 이점을 보여준다. 데이터는 산성 조건 하에서 신문용지 생산에 사용되는 원료를 포함하는 목재에 대해 수행된 연구로부터 도출된다. 원료는 5 중량퍼센트의 재, 주로 카울린을 포함한다. 배수 유지 및 응답은 전술한 바와 같이 측정된다.

[0101] 결과는 도 8에 기재된다. 예상되는 바와 같이, 미국특허 제 4,913,775 호는, 시스템이 산성 조건 하에 있으므로, ANNP 또는 IMPL을 C-Pam에 추가하는 것과 반대로, C-Pam에 벤토나이트를 추가하는 것이 바람직하다는 것을 보여 준다. 그러나, CatMP-SS가 C-Pam 및 규산 물질의 조합에 추가되는 경우, 배수 성능은 IMP-L 시스템에 대해 30% 초과 및 ANNP 시스템에 대해 40% 이상 증대된다. C-Pam 및 규산 물질과 CatMP-SS의 조합은 미국특허 제 4,913,775 호에 따른 CatMP-SS 없는 C-Pam과 규산 물질의 조합을 능가한다. 이러한 결과는 예 4에서 설명된 바와 같이 CatMP-SS의 이점을 돋보이게 한다.

[0102] 실시예 6

[0103] 이하의 실시예는 벤토나이트가 알칼리 조건 하에서 양이온 염 분산 마이크로폴리머와 조합하여 사용되는 경우

얻어지는 이점을 보여 준다. 테이터는 충전재로서 PCC를 사용하는 알칼리 조건 하에서 SC(광택지) 생산에 사용되는 원료를 포함하는 목재에 대한 제분 시험으로부터 도출된다. 본 시험의 목적들은 높은 평량(grammage)(60g/m² 초과) 및 높은 휘도를 갖는 새로운 종이 등급을 개발하기 위한 것이다. 상기 원료는 5 내지 10 중량퍼센트의 재, 주로 PCC를 포함하였다. 상기 원료는 70 내지 80%의 PGW, 20 내지 30%의 크래프트 및 15 내지 25%의 폐지이다. 작동 pH는 -100meq/L의 양이온 수요 및 100-200ppn의 유리(free) 칼슘 함량을 갖는 7.2 내지 7.5이다. 기계 작동 변수들은 HB 동일성=1.5%, 거품 물(white water) 동일성=0.6%, FPR=50-55%, 및 FPAR=30-35% 이다. 기계의 현재 화학적 성질은 압력 스크린 이후 톤당 200-300그램(g/t)의 양이온 폴리아크릴아미드, 압력 스크린 이후 3kg/t의 벤토나이트, PGW 건조 흐름에 대해 계산된 12-15kg/t의 양이온 전분, 0-4 kg/t에서 혼합 부문 펌프의 흡입에 추가되는 OBA이었다.

[0104] 예상된 바와 같이, 원료의 배수 특성이 향상되었으므로, C-PAM을 벤토나이트에 추가하는 것이 바람직하였다. 그러나, CatMP-SS가 C-Pam 및 벤토나이트의 조합에 추가되는 경우(CatMP-SS가 동시에 C-PAM에 추가되는 경우, 도 9 참조), 배수 성능은 20% 초과 증대되었다. 도 9는 실시예 6에 설명된 제지 시스템(100) 및 공정을 도시하는 개략도로서, CatMP-SS를 C-Pam 및 벤토나이트의 조합에 동시 추가하는 것을 도시한다. 제지 시스템(100)은 혼합 부문(112), 기계 부문(114), 와이어 피트(wire pit, 116), 클리너(118), 다음에, 공기 제거기(120), 헤드 박스(124) 및 선별(압력) 스크린(122)을 포함한다.

[0105] CatMP-SS와 C-Pam 및 규산 물질의 조합은 CatMP-SS 없는 C-Pam 및 규산 물질의 조합을 능가하였다. 결과는 도 10 내지 도 13에 기재되었다. 도 10은 실시예 6에서 사용된 중합체 추가제(C-PAM 및 CatMP-SS)의 투여량(g/ton)을 보여 주는 시간표이며, 벤토나이트의 양은 일정하게 유지된다.

[0106] 도 11은 65g/m²의 기본 중량을 사용하여 시간 경과(일 년)에 따른 제지 기계의 릴 속도의 기록을 보여 준다. 실시예 6은 지시된 시간 200을 넘어 운용되었다. 도면으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 6의 공정을 사용함으로써, 더 높은 중량에서도 균일하게 높은 릴 속도가 가능하였다.

[0107] 도 12는 제지 공정의 시간 주기에 대한 생산의 비율을 도시한다. 도 12에 있어서, 시간 주기(6개월)는 300으로 표시된 표 6의 공정을 포함한다. 도시된 바와 같이, 이 기간 동안의 생산성인 높다.

[0108] 도 13은 제지 공정의 전체 효율을 도시하며, 실시예 6의 테이터는 400으로 표시된다. 또한, 이 기간 동안의 효율은 매우 좋다.

[0109] 용어 "일" 및 "하나의"는 양의 제한을 의미하는 것이 아니고, 해당 항목의 적어도 하나의 존재를 의미하는 것이다. 용어 "수용성"은 물 100 입방 센티미터 당 적어도 5그램의 용해도를 의미한다.

[0110] 모든 인용된 특허, 특허 출원, 및 다른 인용들은 그 내용 전체가 본 명세서에서 참조로 인용된다.

[0111] 본 발명이 몇몇 실시예를 참조로 설명되었다 하더라도, 본 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자라면 다양한 변형 예가 실시 가능하며 균등물이 본 발명의 범주를 이탈하지 않고도 그의 요소와 대체 가능하다는 것을 알 수 있을 것이다. 또한, 많은 수정예가 본 발명의 주요 범주를 이탈하지 않고도 본 발명의 사상의 특정 상황 또는 재료를 적용하도록 실시될 수 있다. 따라서, 본 발명은 이를 수행하기 위한 최선의 모드로서 개시된 특정 실시예들에 제한되지 않으며, 본 발명은 첨부된 청구 범위의 범주 내에 들어오는 모든 실시예를 포함할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 제지 공정의 개략도로서, 침전 시스템의 구성요소들이 종이 및 판지 제조 공정에 추가될 수 있는 경우를 도시한다.

[0028] 도 2는 비-목재 함유 원료에 대한 실시예 1의 보유 테이터에 대한 그래프이다.

[0029] 도 3은 비-목재 함유 원료에 대한 실시예 2의 보유 테이터에 대한 그래프이다.

[0030] 도 4는 광택 등급용 목재-함유 원료에 대한 실시예 3의 보유 테이터에 대한 그래프이다.

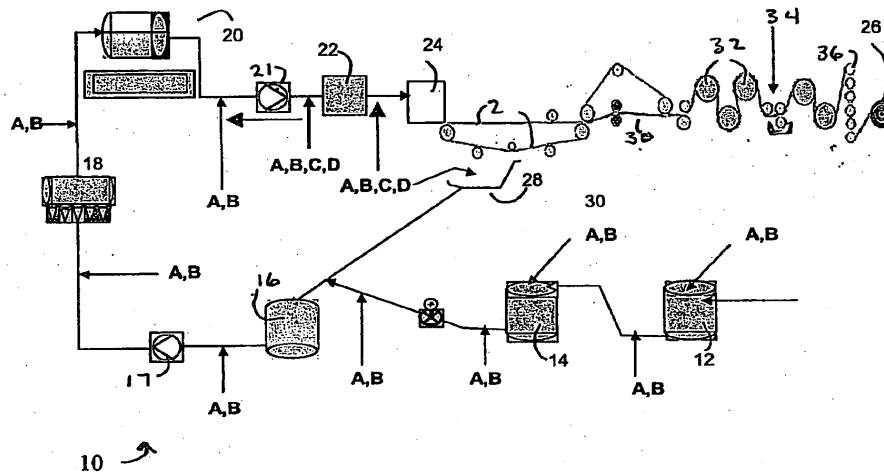
[0031] 도 5는 실시예 3과 같은 광택 등급의 목재-함유 원료의 재순환과 함께 동적 배수 분석기를 통한 배수 응답에 대한 그래프이다.

[0032] 도 6은 실시예 3과 같은 광택 등급의 목재-함유 원료의 단일 통로 내의 진공하에서의 배수 응답에 대한 그래프이다.

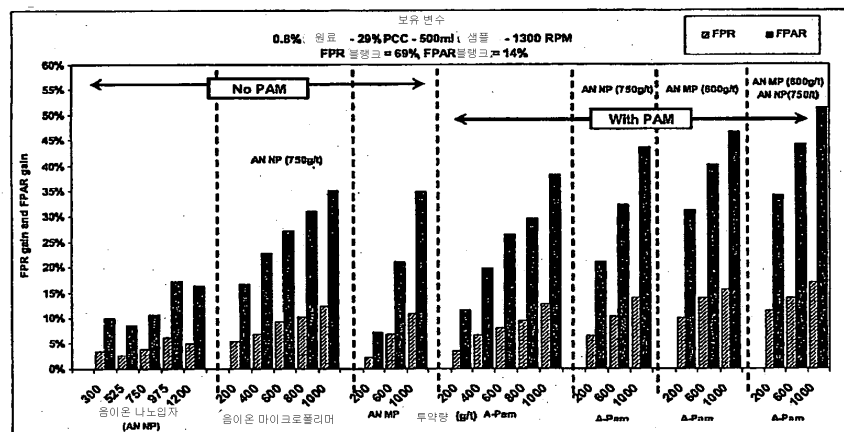
- [0033] 도 7은 실시예 4의 단일 통로 내의 배수 응답 및 보유 응답에 대한 그래프이다.
- [0034] 도 8은 실시예 5의 단일 통로 내의 배수 응답 및 보유 응답에 대한 그래프이다.
- [0035] 도 9는 실시예 6에 설명된 제지 공정을 도시하는 개략 다이어그램으로서, C-Pam 및 벤토나이트의 조합에 대한 CatMP-SS의 동시 추가를 도시한다.
- [0036] 도 10은 실시예 6에 사용된 중합체 추가제 (C-PAM 및 CatMP-SS)의 투여량(g/ton)을 도시하는 시간표로서, 벤토나이트의 양은 일정하게 보유된다.
- [0037] 도 11은 시간에 대한 제지 기계의 릴 속도에 대한 기록을 도시한다.
- [0038] 도 12는 제지 공정의 시간 주기에 대한 생산율을 도시한다.
- [0039] 도 13은 증기/종이(ton) 대 릴 속도에 의해 반영되는 제지 공정의 전체 효율을 도시한다.

도면

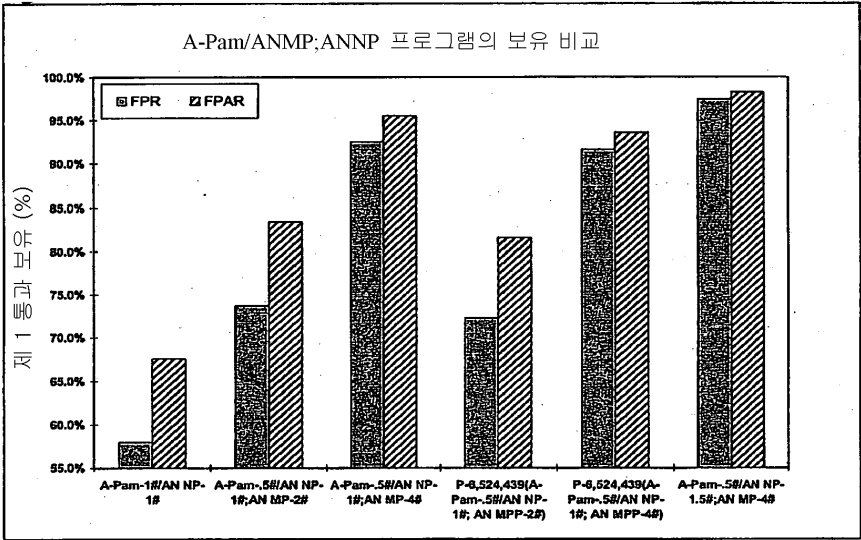
도면1



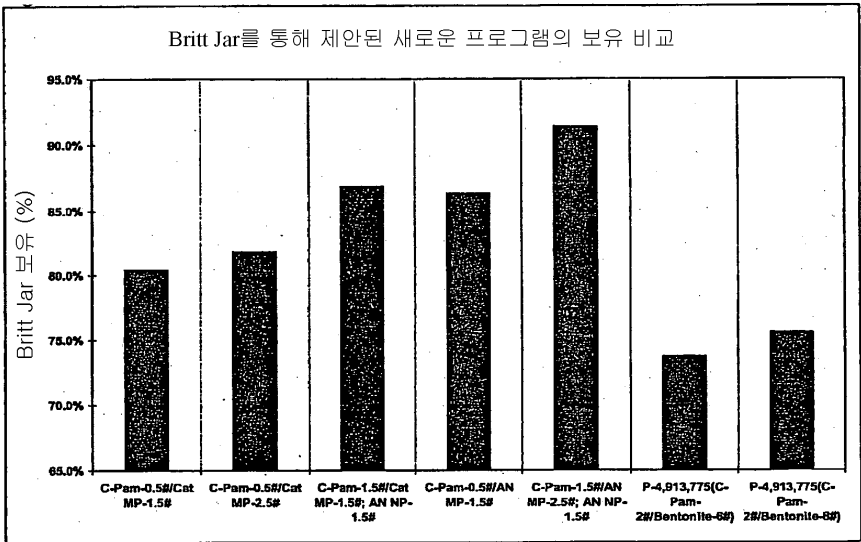
도면2



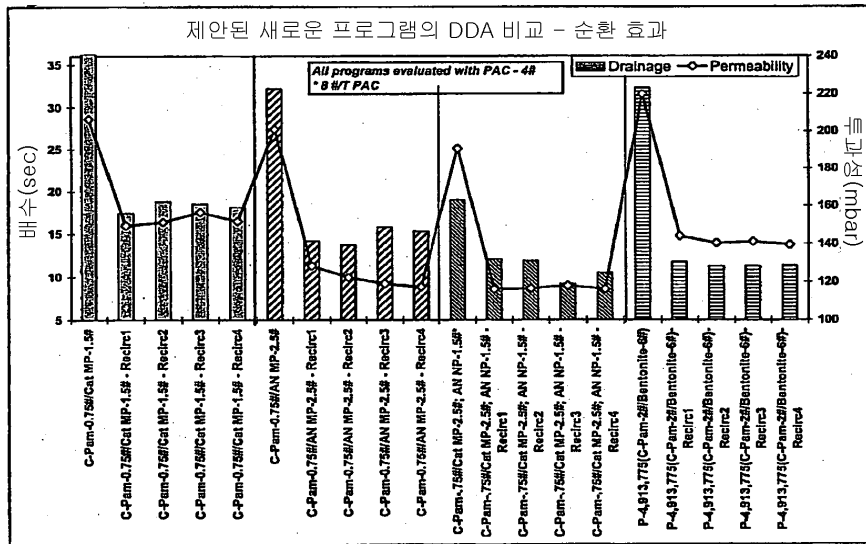
도면3



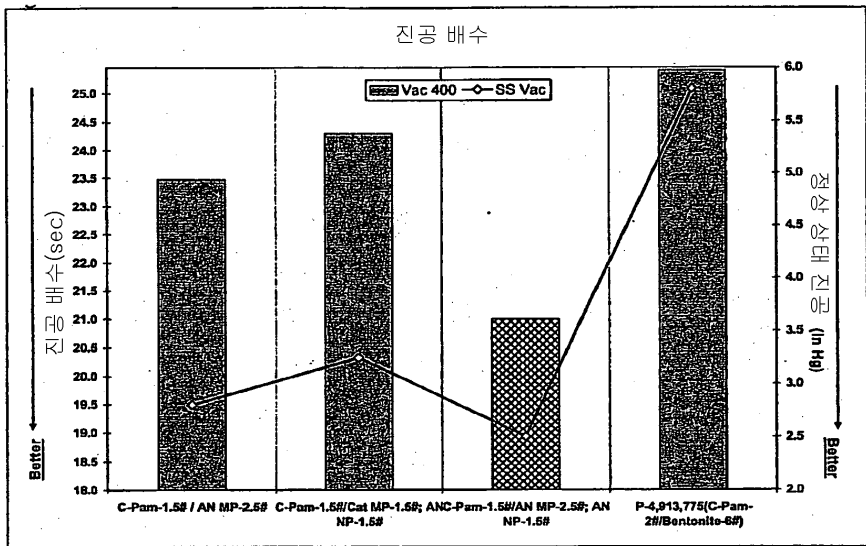
도면4



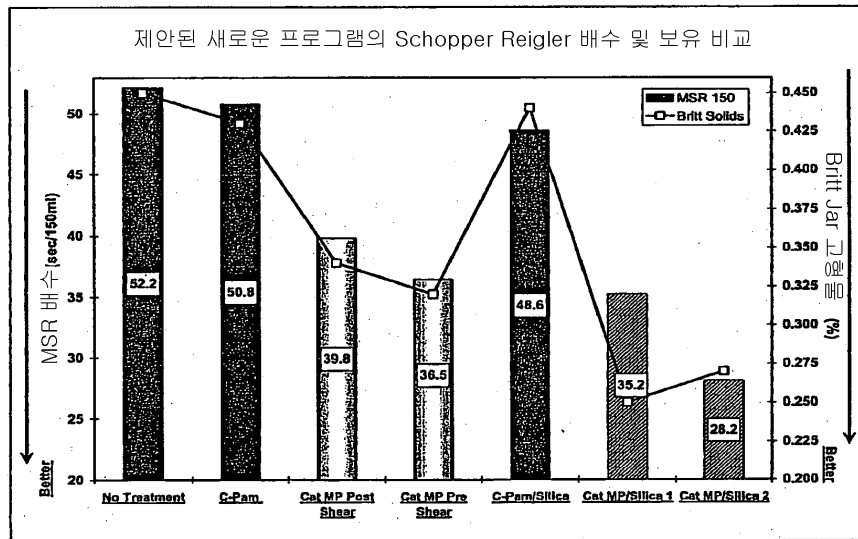
도면5



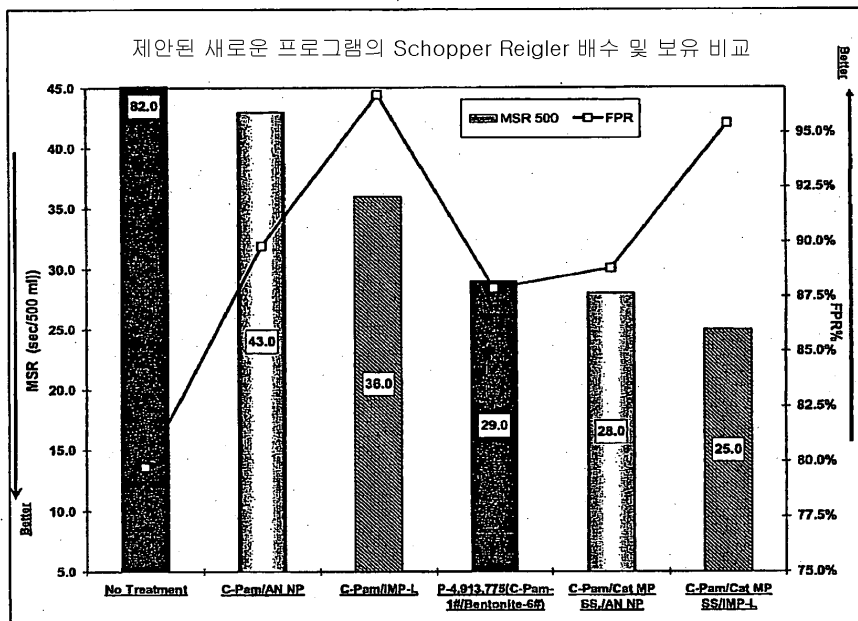
도면6



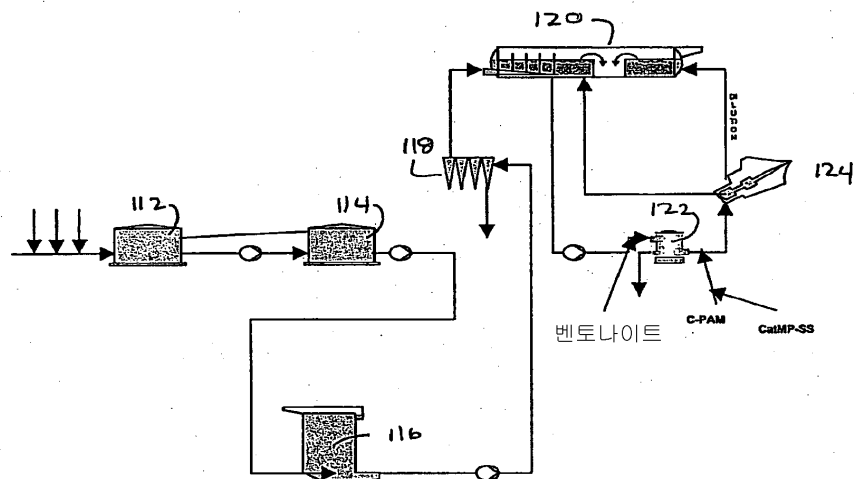
도면7



도면8

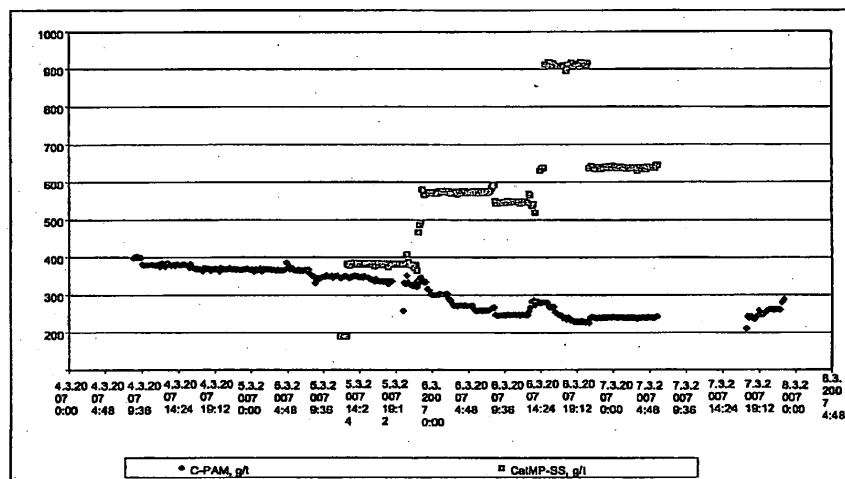


도면9

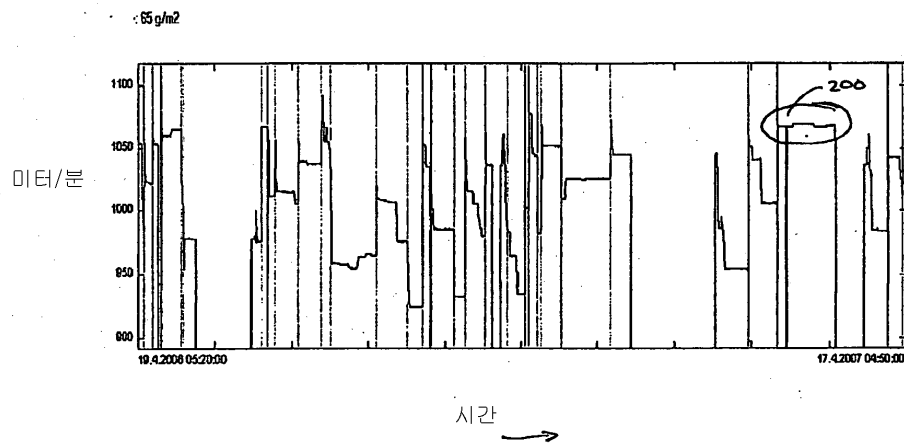


100 ↗

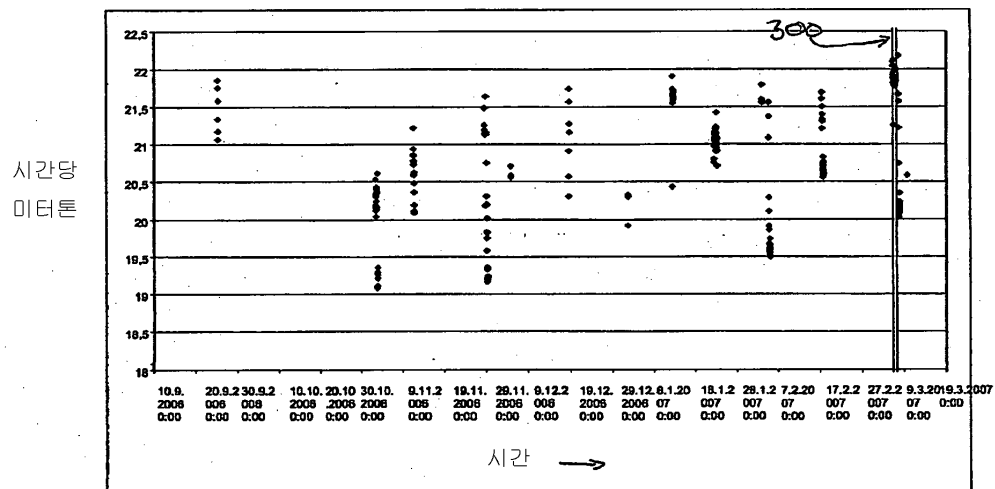
도면10



도면11



도면12



도면13

