

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷

D21C 9/00

(11) 공개번호 특2001-0013680

(43) 공개일자 2001년02월26일

(21) 출원번호	10-1999-7011692	
(22) 출원일자	1999년 12월 10일	
번역문제출일자	1999년 12월 10일	
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/11943	(87) 국제공개번호 WO 1998/56981
(86) 국제출원출원일자	1998년 06월 09일	(87) 국제공개일자 1998년 12월 17일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 캐나 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 감비아 짐바브웨 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 핀란드 사이프러스 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 캐나 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투칼 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 가나 감비아 기네비 쏘이에라리온	

(30) 우선권주장	60/049,457 1997년 06월 12일 미국(US)
	09/087,037 1998년 05월 29일 미국(US)
(71) 출원인	더 프록터 앤드 캠블 캠파니 데이비드 엠 모이어
	미국 오하이오 45202 신시내티 프록터 앤드 캠블 플라자 1
(72) 발명자	시거조프리유진 미국오하이오주45211신시네티센튜리온드라이브3584 마케이래리네일 미국오하이오주45014페어필드크레스트뷰애비뉴5856 트로칸폴데니스 미국오하이오주45013해밀턴웨벨로드1356

(74) 대리인 김창세

심사청구 : 있음**(54) 개질된 셀룰로즈 섬유 및 이를 함유하는 섬유 웹****요약**

본 발명은 개질되지 않은 상응하는 셀룰로즈 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수보다 작은 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수를 갖는 개질된 셀룰로즈 섬유에 관한 것이다. 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수가 작은 섬유는 개질되지 않은 섬유로부터 제조된 섬유와 비교시 개선된 촉감을 갖는 섬유 구조물을 제공한다. 특히, 이러한 개질된 섬유는 개선된 부드러움으로 감지되는 개선된 가용성을 갖는 섬유성 구조물을 제공한다. 감소된 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수는 섬유를 하나 이상의 셀룰라제 효소 및 하나 이상의 탈결합제를 반응시킴으로써 수득된다. 본 발명은 약 0.4 g/cc 이하의 밀도를 갖고, 셀룰로즈 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수보다 약 15% 이상 작은 개질된 셀룰로즈 섬유를 포함하고, 개질되지 않은 상응하는 섬유로부터 제조된 섬유 구조물의 단위 건조 인장력 당 굴곡 모듈러스보다 약 30% 이상 작은 단위 건조 인장력당 굴곡 모듈러스를 갖는 섬유 구조물에 관한 것이다.

명세서

기술분야

본 발명은 종이 타월, 고급 티슈, 화장지 등과 같은 일회용 제품에 유용한 섬유 구조물에 관한 것이다. 이러한 섬유 구조물은 습윤/건조 인장 강도를 감소시키지 않으면서 개선된 촉감/유연성을 제공한다.

배경기술

종이와 같은 셀룰로즈 섬유 구조물은 당해분야에 잘 공지되어 있다. 이러한 섬유 구조물은 오늘날 종이 타월, 화장지, 고급 티슈등에 흔히 사용된다. 소비자의 요구를 만족시키기 위해서, 이들 섬유 구조물은 여러 가지 경쟁적인 관심 부분에 균형을 맞추어야 한다. 일례로, 섬유 구조물은 상기 구조물이 통상적인 사용중에 또는 비교적 작은 인장력이 적용될 때 찢기거나 끊기는 것을 방지하기에 충분한 인장 강도를 가져야 한다. 셀룰로즈 섬유 구조물은 또한 액체를 상기 셀룰로즈 섬유 구조물에 의해 신속히 흡수하고 충분히 유지시킬 수 있도록 흡수성이어야 한다. 셀룰로즈 섬유 구조물은 또한 촉감적으로 상쾌하고 사용하는 동안 거친 느낌을 주지 않도록 충분한 유연성을 나타내어야 한다. 이러한 경쟁적인 관심 부분 배경에 반해서, 섬유 구조물은 이윤을 위해 제조 및 판매할 수 있고 또한 소비자에게 알맞은 가격에 제공하기 위해서 경제적이어야 한다.

상기 언급한 성질들중 하나인 인장 강도는 사용중에 섬유 구조물이 그의 물리적 일체성을 유지할 수 있는 능력이다. 문헌[D.H. Page, "A Theory for the Tensile Strength of Paper", TAPPI, Vol 52(4), p. 674-82(1969)]에 논의된 바와 같이, 인장 강도는 2개의 주요 인자, 즉 간격이 0인 경우의 섬유의 인장 강도와 섬유-섬유 결합(예를 들어 섬유 전단 강도, 상대적인 결합 면적, 섬유 길이, 섬유 단면적, 및 섬유 단면의 평균 둘레에 의해 영향을 받는다)에 의해 조절된다. 티슈 및 타월 제품 등에 대해서, 상기 간격이 0인 경우의 섬유의 인장 강도는 일반적으로 사이트의 전체 인장 강도보다 10 배 이상 크다. 차례로 이는 섬유 대 섬유(즉, 섬유간) 결합에 영향을 주는 인자들이 웹의 인장 강도를 조절하고, 간격이 0인 경우의 섬유 강도(즉, 섬유내 강도)를 전체 제품 강도에 불리한 영향을 미치지 않으면서 감소시킬 수 있음을 가리킨다.

유연성은 사용자의 피부에 특히 바람직한 촉감을 부여하는 섬유 구조물의 능력이다. 일반적으로, 유연성은 섬유 구조물의 면에 대해 수직인 방향의 변형에 저항하는 상기 구조물의 능력에 반비례 한다. 유연성은 별크한 표면 조직(크레이프 빈도, 다양한 영역들의 크기 및 매끄러움), 스틱-슬립 표면의 마찰 계수, 및 굽힘 강성 또는 드레이프성(또한 손에 달는 촉감으로 지칭됨)에 의해 영향을 받는다. 이러한 성질들중 하나 이상은 섬유 가요성, 섬유 형태, 결합 밀도, 지지되지 않은 섬유 길이 등에 영향을 받는다.

당연히, 섬유 기재의 (습윤 및/또는 건조) 인장 강도를 향상시키고자 상당한 노력이 소모되었으며, 특히 문헌은 이러한 노력을 반영하고 있다. 인장 강도를 증가시키기 위한 종래 기술 수단의 예로 화학적인 습윤 및 건조 강도제, 결합제 섬유, 예를 들어 2 성분 섬유, 라텍스 결합제 등을 첨가하는 것을 들 수 있다. 유사하게, 손에 달는 촉감 또는 유연성이 개선된 기재를 제공하고자 상당한 노력이 수행되었다. 일례로, 화학적 유연제, 표면 개질제, 탈결합제 등의 첨가를 들 수 있다. 다른 예로는 크레이핑, 클루팩(Clupak; 등록상표),マイ크렉스(Micrex;등록상표), 습윤 미세수축 등과 같은 기계적 처리가 있다.

섬유 기재의 강도(전형적으로 습윤 및/또는 건조 인장 강도로 측정)와, 상기 기재의 유연성은 적어도 일부는 종속적으로 관련되어 있음이 일반적인 견해이다. 즉, 기재 유연성을 향상시키려면, 전형적으로 기재 강도가 감소될 것이다. 실제로, 기재 유연성을 개선시키고자 한 다수의 선행의 시도들은 화학적 및/또는 기계적 처리, 예를 들어 크레이핑을 통해 섬유-섬유 결합을 변경(감소)시키는데 중점을 두었다. 유연성의 잇점은 성취되었지만, 섬유간 결합의 감소로 기재의 인장 강도가 감소되고 제품 린트성(lintiness)이 증가되었다. 따라서, 기재 유연성과 강도간의 관계를 분리시키는 수단이 계속 요구되고 있다. 특히, 웹 강도의 감소없이 손에 달는 촉감이 개선된 섬유 제품이 요구되고 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 강도에 상당한 정도로 불리한 영향을 주지 않으면서 개선된 유연성을 나타내는 셀룰로즈 기재 섬유를 포함하는 섬유 웹을 제공하는 것이다. 이는 웹의 섬유간 결합 수준(즉, 섬유간 강도)을 감소시키는 것과 반대로, 간격이 0인 경우의 인장 강도(즉, 감소된 섬유내 강도)가 감소된 개질된 셀룰로즈 섬유를 사용하여 상기 웹을 제조함으로써 성취된다. 보다 구체적으로, 본 출원인은 간격이 0인 경우의 섬유의 건조 인장력을 적당히 감소시킴으로써 전형적으로 개선된 가요성("단위 건조 인장력 당 굴곡 모듈러스"의 감소의 용어로 측정)을 나타내는 섬유 구조물을 제공함을 발견하였다. 간격이 0인 경우의 건조 인장 강도의 감소가 구조물의 가요성을 향상 개선시키는 것은 아니지만, 본 발명에 따르면 가요성이 보다 큰 구조물을 얻기 위해서는 이러한 감소가 필요한 것으로 여겨진다.

본 발명의 추가의 목적은 상기 개시한 개질된 셀룰로즈 섬유, 및 상기 개질된 셀룰로즈 섬유를 수득하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 요약

하나의 태양으로, 본 발명은 셀룰로즈 간격이 0인 경우의 섬유의 건조 인장력(dry zero span tensile)(또한 이후부터는 "DZST"라고도 칭함) 지수가, 개질되지 않은 상응하는 셀룰로즈 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수(dry zero span tensile index)보다 약 35% 이상 작은 개질된 셀룰로즈 섬유에 관한 것이다.

또 다른 태양으로, 본 발명은 약 0.4 g/cc 이하의 밀도를 갖고, 셀룰로즈 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수가 개질되지 않은 상응하는 셀룰로즈 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수보다 약 15% 이상 작은 개질된 셀룰로즈 섬유를 포함하고, 개질되지 않은 상응하는 섬유로부터 제조된 섬유 구조물의 단위 건조 인장력 당 굴곡 모듈러스보다 약 30% 이상 작은 단위 건조 인장력 당 굴곡 모듈러스를 갖는 섬유 구조물에 관한 것이다. 바람직하게는, 단지 상기 개질된 섬유들로만 이루어진 핸드시이트(handsheet)를 제조시, 상기와 같은 섬유 구조물을 형성하는 개질된 섬유는, 적어도 개질되지 않은 상응하는 섬유로부터 제조된 핸드시이트의 건조 인장 지수 만큼 큰 건조 인장력(또한 이후부터는 "DT"라고도 칭함) 지수를 갖게 될 것이다.

건조 인장 지수, 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수 및 단위 건조 인장력 당 굴곡 모듈러스, 및 이를 변수들을 측정하는 방법을 하기에 상세히 개시한다. 간단히 설명하면, 섬유 웹의 건조 인장 지수는 조합물의 강도에 상응한다. 이와 대조적으로, 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수는, 섬유 기재에 대해 측정하지만, 건조 웹을 구성하는 개별적인 섬유들의 고유 강도의 상대적인 측정치이다. 간격이 0인 경우의 습윤 인장력은 일반적으로 고유 섬유 강도의 측정치로서 인식된다. 본 출원인은 상기 간격이 0인 경우의 건조 인장력 값이 상대적인 섬유와 웹 가요성을 보다 잘 예견할 수 있고, 따라서 상기 섬유로부터 제조된 기재의 유연성도 보다 잘 예견할 수 있는 것으로 여긴다. 단위 건조 인장력 당 굴곡 모듈러스는 문제시되는 섬유 구조물의 단위 캘리퍼당 강성 및 인장력의 측정치이다.

상기 논의된 바와 같이, 웹 유연성을 개선시키기 위한 종래의 시도는 섬유 대 섬유 결합이 감소되어 웹 인장 강도를 감소시켰다. 이와 대조적으로, 본 발명의 섬유 구조물은, 건조 웹을 제조시 가요성과 유연성을 본질적으로 보유하기에 충분한 정도로 약한 섬유를 포함하지만, 전체 웹 인장 강도가 동등하거나 보다 큰 섬유간 결합 수준을 유지한다.

또 다른 태양으로, 본 발명은 개질된 셀룰로즈 섬유의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 하나 이상의 셀룰라제 효소를 셀룰로즈 섬유와 배합하고, 개질되지 않은 상응하는 섬유과 비교시, 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수를 약 15% 이상까지 감소하기에 충분한 기간동안 상기 배합물을 반응시킴을 포함한다. 하나의 바람직한 실시태양으로, 탈결합제 또는 화학적 유연제를 개질된 섬유의 가공에 사용할 수 있다.

발명의 상세한 설명

I. 정의

본원에 사용되는 "건조 인장 지수"란 용어는, 시험 방법편에 개시된 바와 같이 전기 인장력 시험 기를 사용하여 TAPPI 표준법 T220 om-88 및 T494 om-88에 따라 측정된 섬유 구조물의 인장 강도를 샘플 기본 중량(단위 면적 당 샘플 중량)으로 나눈 값을 의미한다.

본원에 사용되는 "간격이 0인 경우의 건조 인장 지수"란 용어는 시험 방법편에 개시된 바와 같이 전기/압축된 공기 시험기 조합을 사용하여 측정된 섬유 구조물을 형성하는 개별적인 건조 섬유들의 인장 강도를 샘플 기본 중량(단위 면적 당 샘플 중량)으로 나눈 값을 의미한다. 상기 간격이 0인 경우의 인장 지수의 측정은 시험 샘플로서 섬유 기재를 사용하는 반면, 수득된 인장 지수는 섬유 고유 강도의 측정치로 여겨진다. 이것은, 건조 인장 강도 시험에서는 시험기의 조(jaw)의 간격이 4 인치인 반면, 시험기의 조 사이의 간격이 반드시 0인 간격을 제공함으로써 수득된다.

본원에 사용되는 "간격이 0인 경우의 습윤 인장 지수"란 용어는 시험 방법편에 개시된 바와 같이 전기/압축된 공기 시험기 조합물을 사용하여 측정된, 섬유 구조물을 형성하는 습윤 섬유들의 고유 강도를 의미한다.

본원에 사용되는 "단위 건조 인장력 당 굴곡 모듈러스의 비"란 용어는 시험 방법편에 개시된 바와 같이 단위 인장력 당 섬유 구조물의 강성을 지칭한다.

상기 간격이 0인 경우의 건조 및 습윤 인장 지수의 측정 뿐 아니라 단위 건조 인장력 당 굴곡 모듈러스의 측정은 시험 방법편에 개시된 설명에 따라 제조된 저 밀도 핸드시이트 구조물에서 수행된다.

본원에 사용되는 "개질된 섬유"란 용어는 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수가 출발 섬유에 비해 지정된 퍼센트(예를 들어 15% 이상, 35% 이상 등)까지 감소되도록 본 발명에 따라 개질된 섬유를 의미한다. 본원에 사용되는 "개질되지 않은 섬유"란 용어는 산업상 통상적으로 실행되는 하나 이상의 공정들, 예를 들어 필핑, 표백, 정제, 프로토펄핑(frotopulping) 등을 통해 가공되었을 수도 있지만, 본원의 교시에 따라 개질되지는 않은 섬유를 지칭한다.

본원에 사용되는 "연재"란 용어는 침엽수로부터의 목재를 의미한다.

II. 개질된 섬유 및 섬유 구조물

하나의 태양으로, 본 발명은, 개질되지 않은 상응하는 셀룰로즈 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수보다, 셀룰로즈 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수가 약 35% 이상, 바람직하게는 약 40% 이상, 더욱 바람직하게는 약 45% 이상, 더욱 더 바람직하게는 약 50% 이상, 이보다 더 바람직하게는 약 55% 이상 작은 개질된 셀룰로즈 섬유에 관한 것이다. 전형적으로, 개질된 섬유의 DZST 지수는 개질되지 않은 상응하는 섬유의 DZST 보다 약 35 내지 약 65% 작을 것이다. 또 다른 태양으로, 본 발명은 셀룰로즈 섬유의 간격이 0인 경우의 습윤 인장력(또한 이후부터는 "WZST"라 칭함) 지수는, 개질되지 않은 상응하는 셀룰로즈 섬유의 간격이 0인 경우의 습윤 인장 지수 보다 약 70% 이상, 바람직하게는 약 75% 이상 작은 개질된 셀룰로즈 섬유에 관한 것이다. 더욱 또 다른 태양으로, 본 발명은 약 1.5 내지 약 3, 전형적으로는 약 1.7 내지 약 3, 더욱 전형적으로는 약 2 내지 약 3의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수 대 간격이 0인 경우의 습윤 인장 지수의 비

를 나타내는 개질된 셀룰로즈 섬유에 관한 것이다. 더욱 또 다른 태양으로, 본 발명은 약 0.4 g/cc 이하, 바람직하게는 약 0.04 내지 약 0.4 g/cc, 더욱 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.3 g/cc의 밀도를 갖는 섬유 구조물에 관한 것으로, 이때 상기 섬유 구조물은 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수가 개질되지 않은 상응하는 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수보다 약 15% 이상 작은 개질된 셀룰로즈 섬유를 포함하고, 개질되지 않은 상응하는 섬유로부터 제조된 섬유 구조물의 단위 건조 인장력 당 굴곡 모듈러스보다 약 30% 이상, 바람직하게는 약 35% 이상, 더욱 바람직하게는 약 40% 이상 작은 단위 건조 인장력 당 굴곡 모듈러스를 갖는다. 본 발명의 목적을 위해서, 밀도는 건조 섬유 구조물에 대해 측정하여, 상기 구조물의 두께 또는 캘리퍼로 나눈 구조물의 공기 건조된 기본 중량으로서 계산한다. 공기 건조된 기본 중량 및 캘리퍼는, 73 °F ± 4 °F(22.8 °C ± 2.2 °C)의 온도 및 50% ± 10%의 상대습도로 조절한 실내에서 측정한다. 구조물의 캘리퍼는 캘리퍼 시험기의 시험대 부분에 0.2 psi의 압력을 가하는 변형을 포함한 TAPPI 시험 방법 T 411 om-89에 따라 측정한다. 바람직하게는, 섬유 구조물은 셀룰로즈 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수가 개질되지 않은 상응하는 셀룰로즈 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수보다 약 20% 이상, 더욱 바람직하게는 약 25% 이상, 더욱 더 바람직하게는 약 30% 이상, 이보다 더 바람직하게는 약 35% 이상 작은 개질된 셀룰로즈 섬유를 포함한다.

본원에 개시된 밀도 범위는 최종 형태의 섬유 구조물(즉, 임의의 결합제, 강도 부여제, 첨가제, 유연제, 표면 개질제, 털결합제 등을 포함할 뿐 아니라 습윤 및 건조 크레이핑, 습윤 및 건조 미세수축 등과 같은 기계적 처리가 수행될 수 있음)의 밀도를 지칭함이 이해될 것이다. 이와 대조적으로, 간격이 0인 경우의 인장 지수, 건조 인장 지수, 및 단위 건조 인장력 당 굴곡 모듈러스의 측정은 모두 하기 시험 방법편에 개시된 바와 같이 단지 섬유(개질되거나 개질되지 않은 섬유)만을 포함하는 저 밀도 핸드시이트상에서 수행한다.

섬유 구조물에 대해서, 이러한 구조물은, 바람직하게는 단지 섬유만을 포함하는(즉 첨가제 등이 없는) 핸드시이트로 제조시, 적어도 개질되지 않은 상응하는 섬유로부터 제조된 핸드시이트의 건조 인장 지수 만큼 큰 건조 인장력(또한 이후부터는 "DT"라고도 칭함)을 갖는 개질된 섬유를 포함할 것이다. 본원에 사용되는 "적어도 ~ 만큼 큰"이란 용어는 개질된 섬유를 포함하는 핸드시이트가 개질되지 않은 섬유로부터 제조된 유사한(밀도, 기본 중량 등에 대해) 핸드시이트의 건조 인장 지수의 약 90% 이상인 건조 인장 지수를 갖는 것을 의미한다. 상기 개질된 섬유로부터 제조된 핸드시이트가 개질되지 않은 상응하는 섬유로부터 제조된 핸드시이트보다 큰 건조 인장 지수를 갖는, 예를 들어 약 5% 이상, 더욱 바람직하게는 약 15% 이상 큰 건조 인장 지수를 갖는 것이 훨씬 더 바람직하다.

본 출원인은 간격이 0인 경우의 섬유의 건조 인장력의 적당한 감소가 전형적으로 개선된 가요성("단위 건조 인장력 당 굴곡 모듈러스"의 감소로 측정) 및 유연성을 나타내는 섬유 구조물을 제공함을 발견하였다. 간격이 0인 경우의 건조 인장력의 감소가 구조물의 가요성을 항상 개선시키는 것은 아니지만, 이러한 감소는 본 발명에 따라 상기 구조물을 더욱 가요성으로 만드는데 필요한 것으로 여겨진다. 특히, 본 출원인은 섬유를 효소 처리하면 가요성이 증가된 섬유 형태가 제공됨을 발견하였다. 이론으로 한정하려는 것은 아니지만, 이러한 증가된 섬유 가요성은 감소된 간격이 0인 경우의 건조 인장력 값과 관련되는 것으로 여겨진다. 또한, 개질된 섬유가 서로 결합하는 능력은 현저하게 감소되지 않았기 때문에, 이들 섬유로부터 제조된 웹의 인장 강도는 예상된 정도로 불리한 영향을 받지 않는다. 실제로, 본 출원인은 웹 인장 강도가 비처리된 상응하는 섬유로부터 제조된 웹에 비해 실제로 증가할 수도 있음을 발견하였다. 따라서, 본 발명의 바람직한 실시태양에서, 상기 개질된 섬유로부터 제조된 섬유 기재는 상기 논의된 간격이 0인 경우의 건조 인장력 및 굴곡 모듈러스 성질들 이외에 비처리된 상응하는 섬유로부터 제조된 웹의 건조 인장 지수와 대략 동일하거나 또는 이보다 큰 건조 인장 지수를 가질 것이다.

A. 개질용 섬유

다양한 천연 섬유들은, 이들이 효소 활성을 용이하게 수용할 수 있는 한, 본 발명에 적용할 수 있다. 연재(첨엽수로부터 유래된 것), 경재(활엽수로부터 유래된 것), 면 또는 면 린터로부터 절단된 셀룰로즈 섬유를 사용할 수 있다. 아프리카래새, 버개스, 대마, 아마, 및 다른 리그닌성 섬유 및 셀룰로즈 섬유 공급원으로부터 수득된 섬유를 또한 본 발명의 원료 물질로서 사용할 수도 있다. 출발 섬유의 최적 공급원은 목적하는 특정한 최종 용도에 따라 좌우될 것이다. 일반적으로 목재 펄프가 사용될 것이다. 본 발명에 유용한 목재 펄프로는 살파이트와 살페이트 펄프, 및 최초 또는 재생 섬유 원료로부터 유래된 기계적, 열-기계적 및 화학-열-기계적 펄프가 있으며, 이들은 모두 제지 분야의 속련가들에게 잘 공지되어 있다. 바람직한 목재 펄프로는 화학적 펄프, 예를 들어 북부, 남부 및 열대성 연재 크래프트(즉, 살페이트); 북부, 남부 및 열대성 경재 크래프트, 예를 들어 유칼립투스(예: 유칼립투스 그랜디스(Eucalyptus grandis), 유칼립투스 살리그나(Eucalyptus saligna), 유칼립투스 유로필리아(Eucalyptus urophyllia), 유칼립투스 글로불루스(Eucalyptus globulus)); 북부, 남부 및 열대성 경재 및 연재를 포함한 살파이트 펄프 등이 있다. 완전히 표백된, 부분적으로 표백된, 및 표백되지 않은 섬유들을 사용할 수 있다. 종종 우수한 광도 및 소비자 선호로 인해 표백된 펄프를 사용하는 것이 바람직 할 수도 있다. 재생지로부터 유래된 섬유(상기 범주의 임의의 물질 또는 모든 물질, 및 원래의 제지 공정을 용이하게 하기 위해 사용되는 접착제 및 충전제와 같은 다른 비-섬유성 물질을 함유할 수 있다)가 또한 본 발명에 유용하다.

본 발명의 개질된 섬유로부터 제조된 종이 제품들은 또한 비-셀룰로즈 섬유 물질, 예를 들어 유리 섬유 및 합성 중합체성 섬유를 함유할 수도 있다. 본 발명에 유용한 합성 중합체성 섬유는 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 하나 이상의 올레핀계 성분을 갖는 공중합체를 포함한다. 폴리에스테르, 나일론, 그의 공중합체, 및 상기 물질들의 임의의 조합물과 같은 다른 물질들도 또한 중합체성 섬유 물질로서 적합할 수 있다. 상기 섬유들의 임의의 혼합물을 사용할 수도 있다.

B. 효소

본 출원인의 명세서를 읽으면, 본 발명을 수행하기 위해서 임의의 공지된 셀룰라제 효소 및/또는 셀룰라제 효소 제제(헤미셀룰라제, 펙티나제, 아밀라제 등과 같은 다른 효소를 함유할 수도 있다)를 사용할 수도 있음을 인식할 것이다. 셀룰라제들중에서, 다수의 엔도글루카나제 및 엑소글루카나제가 공지되어 있으며, 이들을 본 발명에 따라 별도로 또는 함께 사용할 수 있다. 상기 효소들은 펄프 처리 공정중에 우세한 조건, 특히 우세한 pH 및 온도와 같은 조건에서 활성적이고 안정적이어야 한다. 적합한 효소의 대표적인 예로 하기 표 a 및 b에 열거된 미생물들로부터 유래된 효소들이 있다.

[표 a1]

셀룰라제 - 생산 진균의 예

아가리쿠스 비스포루스(<i>Agaricus bisporus</i>)
아스코보울루스 푸르푸르아세우스(<i>Ascodiulus furfuraceus</i>)
아스퍼질러스 아클레아투스(<i>Aspergillus aculeatus</i>), 에이. 푸미가투스(<i>A. fumigatus</i>), 에이. 니거(<i>A. niger</i>), 에이. 포에니시스(<i>A. phoenicis</i>), 에이. 테레우스(<i>A. terreus</i>) 및 에이. 웬티(<i>A. wentii</i>)
보트리오디플로이다 테오브로마에(<i>Botryodiploida theobromae</i>)
카에토미움 셀룰룰리톨리쿰(<i>Chaetomium cellulolyticum</i>), 씨. 글로보솜(<i>C. globosum</i>) 및 씨. 써모필레(<i>C. thermophile</i>)
크리소스포리움 리그노룸(<i>Chrysosporium lignorum</i>)
클라도스포리움 클라도스포리오이데스(<i>Cladosporium cladosporioides</i>)
코리오루스 베르시콜로르(<i>Coriolus versicolor</i>)
디코미투스 스쿠알렌스(<i>Dichomitus squalens</i>)
에우페니실리움 자바니쿰(<i>Eupenicillium javanicum</i>)
포메스 파멘타리움(<i>Fomes fomentarium</i>)
푸사리움 모닐리포르메(<i>Fusarium moniliforme</i>), 에프. 솔라니(<i>F. solani</i>) 및 에프. 에스파피(<i>F. spp</i>)
휴미콜라 그리세아(<i>Humicola grisea</i>) 및 에이치. 인솔렌스(<i>H. insolens</i>)
히포카프라 메르다리아(<i>Hypocapra merdaria</i>)
이르펙스 락테우스(<i>Irpex lacteus</i>)
렌지테스 트라베아(<i>Lenzites trabea</i>)
미셀로프토라 써모필라(<i>Mycelophtora thermophila</i>)
미리오코쿰 알보미세스(<i>Myriococcum albomyces</i>)
미로테시움 베르루카를라(<i>Myrothecium verrucaria</i>)
네오칼리마스틱스 프론탈리스(<i>Neocallimastix frontalis</i>)
네우로스포라 크라싸(<i>Neurospora crassa</i>)
파에실로미세스 푸시스포루스(<i>Paecilomyces fusisporus</i>) 및 피. 바리오틀리(<i>P. variotily</i>)
파풀라스포라 써모필리아(<i>Papulaspora thermophilica</i>)
펠리큘라리아 필란멘토사(<i>Pellicularia filamentosa</i>)
페니실리움 크리소제늄(<i>Penicillium chrysogenum</i>), 피. 시트리오비리데(<i>P. citrioviride</i>), 피. 푸니콜로솜(<i>P. funiculosum</i>), 피. 노타툼(<i>P. notatum</i>), 피. 피노필리움(<i>P. pinophilum</i>), 피. 바리아빌레(<i>P. variabile</i>) 및 피. 베르루콜로솜(<i>P. verruculosum</i>)

[표 a2]

페스탈로티오프시스 베르시콜로르(*Pestalotiopsis versicolor*)
 파네로카에테 크리소스포리움(*Phanerochaete chrysosporium*)
 피알로포라 말로룸(*Phialophora malorum*)
 포마 히베르니카(*Phoma hibernica*)
 피사룸 폴리세팔룸(*Physarum polycephalum*)
 플레우로투스 오스트레아투스(*Pleurotus ostreatus*) 및 피. 사조르-카쥬
 (*P. sajor-caju*)
 포도스포라 데시플렌스(*Podospora decipiens*)
 폴리포루스 슈웨이니트질(*Polyporus schweinitzii*) 및 피. 베르시콜로르
 (*P. versicolor*)
 포리아 플라센타(*Poria placenta*)
 포로니아 퐁크타타(*Poronia punctata*)
 피리큘라리아 오르지자에(*Pyricularia orzyzae*)
 사코볼루스 트룬크타투스(*Saccobolus truncatus*)
 시조필룸 콤뮤네(*Schizophyllum commune*)
 스클레로티니아 리베르티아나(*Sclerotinia libertiana*)
 스클레로티움 롤프시(*Sclerotium rolfsii*)
 시탈리디움 리그니콜라(*Scytalidium lignicola*)
 소르다리아 피미콜라(*Sordaria fimicola*)
 스포로트리쿰 풀베를렌툼(*Sporotrichum pulverulentum*) 및 에스. 써모필레
 (*S. thermophile*)
 스테레움 산구이놀렌툼(*Stereum sanguinolentum*)
 탈라로미세스 에메르소니(*Talaromyces emersonii*)
 써모아스쿠스 아우란티아쿠스(*Thermoascus aurantiacus*)
 쓰라우시오템카 클라바타(*Thrausiotheca clavata*)
 토룰라 써모필레(*Torula thermophile*)
 트리코데르마 코닌지(*Trichoderma koningii*), 티. 슈도코닌지(*T. pseudokoningii*) 및 티. 레에세이(*T. reesei*)
 트리큐루스 스피랄리스(*Trichurus spiralis*)
 베르티실리움 알보-아트룸(*Verticillium albo-atrum*)
 볼바리엘라 볼바세아(*Volvariella volvacea*)

[표 b]

셀룰라제-생산 박테리아의 예¹

셀룰로모나스 플라비제나(*Cellulomonas flavigena*), 씨. 비아조테아(*C. biazotea*), 씨. 셀라세아(*C. cellasea*), 씨. 피미(*C. fimi*), 씨. 젤리다(*C. gelida*), 씨. 쿠르타에(*C. curtae*), 씨. 우다(*C. uda*) 및 씨. 투르바타(*C. turbata*)

바실러스 브레비스(*Bacillus brevis*), 비. 피르무스(*B. firmus*), 비. 리켄포르미스(*B. licheniformis*), 비. 푸밀루스(*B. pumilus*), 비. 서브틸리스(*B. subtilis*), 비. 폴리믹사(*B. polymixa*) 및 비. 세레우스(*B. cereus*)

세라타 마르세센스(*Serrata marcescens*)

'슈도모나스 플루오레센스 변종 셀룰로사(*Pseudomonas fluorescens* var. *cellulosa*)'

'셀비브리오 비리두스(*Cellvibrio viridus*), 씨. 플라베센스(*C. flavescent*), 씨. 오크라세우스(*C. ochraceus*), 씨. 풀부스(*C. fulvus*), 씨. 불가리스(*C. vulgaris*) 및 씨. 질부스(*C. gilvus*)'

시토파가 헛친소니(*Cytophaga hutchinsonii*), 씨. 아우란티아카(*C. aurantiaca*), 씨. 루브라(*C. rubra*), 씨. 태눌시마(*C. tenulissima*), 씨. 위노그라드스키(*C. winogradskii*) 및 씨. 크르제미엔레프스코치(*C. krzemieniewskii*)

헤르페토시폰 제이세리콜루스(*Herpetosiphon geysericola*)

스프로르시토파가 막소코코이데스(*Sporocytophaga myxococcoides*)

스트렙토마이세스 플라보그리세우스(*Streptomyces flavogriseus*)

'써모액티노마이세스 스페시즈(*Thermoactinomyces sp.*)'

써모모노스포라 쿠르바타(*Thermomonospora curvata*)

상기 열거된 진균 및 박테리아는 단지 예로서 제공된다. 현재, 휴미콜라(예: 에이치. 인솔렌스(*H. insolens*)) 및 트리코데르마(예: 티. 레에세이(*H. reesei*))의 군주인 미생물들이 본 발명에 유용한 효소들의 생산에 특히 적합한 것으로 간주되지만, 본 발명의 범위를 상기 언급된 미생물들의 사용으로 제한하지는 않는다. 본 발명에 적합한 다른 효소 생산 미생물은 이미 존재하거나 또는 돌연변이 및 선별, 또는 유전자 조작 방법을 사용하여 개발되는 것도 가능하다. 또한, 기존 미생물의 효소 생산 능력을 유전자 조작을 통해 추가로 향상시킬 수도 있다.

본 발명에 유용한 바람직한 셀룰라제 효소는 셀루클라스트(*Celluclast*; 등록상표)로, 이는 엔자임 프로세스 디비죤(Enzyme Process Division, Bioindustrial Group, Novo Nordisk A/S, Bagsvaerd, Denmark)에 의해 시판되는 효소이다. 셀루클라스(등록상표)는 트리코데르마 레에세이 진균으로부터 유래된다. 셀루클라스트 1.5 L은 1500 NCU/g의 활성을 갖는 액체 셀룰라제 제제이다. 활성은 노보 셀룰라제 단위(Novo Cellulase Units, 또는 "NCUs")를 기준으로 측정한다. 1 NCU는 40 °C, pH 4.8 및 반응 시간 20 분의 표준 조건하에서 분당 1×10^{-6} 글루코оз 몰/분에 상응하는 환원력으로 카복시 메틸셀룰로즈를 환원 탄수화물로 분해시키는 효소의 양이다. 활성 측정에 대한 보다 상세한 설명은 노보 노르디스크 분석 방법 AF 187.2 번(Novo Nordisk Analytical Method's No. AF 187.2, Novo Nordisk로부터 입수할 수 있음)에 개략되어 있다.

본 발명에 유용한 또 다른 바람직한 셀룰라제 제제는 셀루자임(*Celluzyme*; 등록상표)으로, 이는 엔자임 프로세스 디비죤((Enzyme Process Division, Bioindustrial Group, Novo Nordisk A/S, Bagsvaerd, Denmark)에 의해 시판되는 효소이다. 셀루자임 0.7T는 대략 700 CEU/g의 효소 활성을 갖고 휴미콜라 인솔렌스로부터 유래된 과립 셀룰라제 제제이다. 활성은 1991년 11월 14일 자로 라스무센 등(Rasmussen et al)에 의해 공개된 국제 특허 공보 제 WO 91/17243 호(본 발명에 참고로 인용된다) 및 노보 노르디스크 분석 방법 AF 253 번(Novo Nordisk로부터 입수)에 개략된 특정 조건하에서 셀룰라제 정도 단위(CEU)를 기준으로 측정한다.

본 발명에 유용한 더욱 또 다른 바람직한 셀룰라제 제제는 페르고라제(*Pergolase*; 등록상표)로, 이는 시바(Ciba, Greensboro, NC)에서 시판된다. 상기 사용된 페르고라제 A40은 로우리 방법(Lowrey Method)에 의해 측정시 대략 140 g/L의 활성 단백질 함량을 갖고 트리코데르마 레에세이로부터 유래된 액체 셀룰라제 제제이다. 페르고라제 A40은 엔도- 및 엑소-셀룰라제, 자일리나제 및 만나제의 혼합물이다.

경제적인 이유로 선택된 더욱 또 다른 바람직한 셀룰라제는 상표명 케어자임(Carezyme; 등록상표)으로, 이는 노보 노르디스크 에이/에스에서 시판되는 제품이다. 케어자임 5.0L은 대략 5,000 CEU/g의 효소 활성을 갖는 액체 셀룰라제 제제이다. 활성은 1991년 11월 14일 자로 라스무센 등에 의해 공개된 국제 특허 공보 제 WO 91/17243 호(본 발명에 참고로 인용된다) 및 노보 노르디스크 분석 방법 AF 253 번(Novo Nordisk로부터 입수)에 개략된 특정 조건하에서 셀룰라제 정도 단위(CEU)를 기준으로 측정한다. 케어자임은 WO 91/17243에 개시된 바와 같이 45 계열 엔도글루카나제, EG V(~43,000 KD 분자량) 또는 그의 동족체(휴미콜라 인솔렌스로부터 유래)로 주로 구성된다. 케어자임에서 발견되는 45 계열 엔도글루카나제의 변종들이 또한 1994년 4월 14일 자로 공개된 엠 슐레인 등(M. Schulein et al)의 국제 특허 공보 제 WO 94/07998 호(본 발명에 참고로 인용된다)에 개시되어 있으며, 본 발명에 따른 섬유의 개질에 유용한 것으로 여겨진다. 본원에 사용된 "45 계열" 효소는 문헌[Henrissat, B. et al, Biochem. J. Vol. 293, p. 781-788(1993)](본

발명에 참고로 인용된다)에 개시된 바와 같은 효소이다.

케어자임에서 발견되는 엔도글루카나제는 고도로 결정성인 셀룰로즈를 분해하는 것이 아니라, 비결정성 셀룰로즈를 주로 셀로비오즈, 셀로트리오즈 및 셀로테트라오즈로 분해한다는 것이 일반적인 견해이다. 한편으로, 셀루클라스트(Cel lulast; 등록상표), 셀루자임 및 페르고라제는 엔도 및 엑소글루카나제 및/또는 헤미셀룰라제의 조합물이다. 하기 실시예에 개시된 바와 같이, 간격이 0인 경우의 건조 인장력의 허용가능한 감소는 모든 효소 제제의 사용시 발견되며, 이는 본 발명에 따라 간격이 0인 경우의 건조 인장력을 감소시키는데 광범위한 엑소/엔도 셀룰로즈 분해 활성을 사용할 수도 있음을 시사한다.

섬유에 대한 효소의 침가는 단리된 효소 제제를 통해 수행할 수도 있음을 인식할 것이다. 한편으로, 셀룰라제 또는 셀룰로즈 분해 효소를 함유하거나 생산하는 미생물들을 개질용 섬유와 직접 배합할 수도 있다.

C. 개질된 섬유 및 상응하는 섬유 구조물의 제조

i. 개질된 섬유

일반적으로, 본 발명의 개질된 섬유를 수득하기 위한 섬유의 효소 처리는 셀룰라제 함유 효소 제제를 섬유의 수성 슬러리에 가하고, 상기 혼합물을 상기 효소에 의한 작용이 섬유의 형태를 변경시키기에 충분한 기간동안 교반함으로써 수행된다. 상기 섬유와 효소 제제를 혼합한 후에, 혼합물을 바람직하게는 탈결합제 또는 화학적 유연제(본원에서는 모두 "탈결합제"로 지칭하며, 이는 효소 작용으로부터 발생된 섬유 형태의 변경을 유지시키는 것으로 여겨진다)와 배합하는데, 이는 필수적인 것은 아니다. 종이 타월, 고급 티슈 및 화장지 등과 같은 목적하는 최종 용도에 적합한 성질들을 갖는 섬유 구조물을 수득하기 위해서, 상기 개질 공정동안 섬유 길이를 현저한 정도로 감소시키지 않는 것이 바람직하다.

숙련가들은 섬유 처리 조건을, 예를 들어 처리하려는 섬유의 성질, 사용되는 효소(들) 등에 따라 변화시킬 수도 있음을 인식할 것이다. 이와 같이, 하기 설명을 사용되는 특정 물질에 따라 상응하게 변경할 수도 있다.

일반적으로, 목적하는 섬유의 분해된 펄프를 물로 회석시켜 섬유 슬러리로 만든 다음 효소와 배합한다. 상기 슬러리는 바람직하게는 약 0.5% 이상, 더욱 바람직하게는 약 1% 이상, 더욱 더 바람직하게는 약 2% 이상의 펄프 점조도를 갖는다. 본원에 사용된 "펄프 점조도"란, 슬러리의 전체 질량으로 건조 섬유의 질량을 나눈 값이다. 바람직하게는, 상기 슬러리의 펄프 점조도는 효소와 슬러리의 혼합을 용이하게 하기 위해서 약 40%를 넘지 않을 것이다. 물론, 보다 큰 점조도를 갖는 펄프를 본 발명의 실시에 사용할 수도 있다. 일반적으로, 별도의 효소 용액은 섬유와의 배합 전에 제조한다. 상기 효소 용액의 농도는 광범위하게 다양할 수 있으며, 사용된 효소의 상대 활성, 처리하려는 섬유, 목적하는 간격이 0인 경우의 건조 인장력 감소, 반응 시간 및 온도, 및 다른 관련 조건들에 의해 결정될 것이다.

섬유 슬러리/효소 혼합물의 pH는 경우에 따라 사용되는 효소에 대해 적합한 수준으로 조절한다. pH의 조절은 경우에 따라 효소와 섬유 슬러리를 배합하기 전, 배합하는 도중 또는 배합한 후에 수행할 수 있다. 생성된 혼합물의 pH를 각종 완충액 또는 다양한 산 또는 염기를 사용하여 조절할 수 있다. 케어자임 및/또는 셀루자임을 사용하는 특히 바람직한 실시태양에서, 약 5 내지 약 9의 pH가 바람직하다. 다른 효소들, 예를 들어 셀루클라스트 및 페르고라제에 대해서는 약 4 내지 약 6의 pH가 보다 바람직한 것으로 밝혀졌다. 섬유 슬러리 및 효소를 배합하고, 임의의 선택적인 pH로 조절한 후에, 본 발명에 따라 섬유 고유 강도를 감소시키기에 충분한 기간동안 상기 혼합물을 바람직하게는 교반하면서 반응시킨다. 상기 혼합물의 온도는 바람직하게는 약 80 내지 160 °F, 더욱 바람직하게는 100 내지 140 °F, 더욱 더 바람직하게는 약 120 내지 140 °F로 조절한다. 전형적으로, 상기 혼합물을 약 0.25 시간 이상, 더욱 전형적으로는 약 0.5 시간 이상, 훨씬 더 전형적으로는 약 1 시간 이상동안 반응시킨다. 전형적으로는 상기 혼합물을 약 4 시간 이하, 더욱 전형적으로는 약 3 시간 이하의 기간동안 반응시킨다.

또한, 숙련가들은 목적하는 섬유 개질을 성취하기 위해서, 처리하려는 섬유, 사용되는 효소(들), 반응 온도, 반응 시간, 목적하는 간격이 0인 경우의 건조 인장력 감소의 정도, 사용되는 교반의 유형 등에 따라 상이한 반응 조건, 농도 등이 요구될 수도 있음을 인식할 것이다. 숙련자라면 이를 변수들을 적절히 조절할 수 있을 것이다.

본 출원인은 효소 반응 후의 습윤 섬유에 대해 유리한 섬유내 연화(즉 감소된 간격이 0인 경우의 습윤 인장 강도)를 측정할 수 있는 반면, 섬유의 건조시(즉 간격이 0인 경우의 건조 인장 강도) 특정량의 감소된 섬유 강도가 상실됨을 발견하였다(하기 표 1 내지 9 참조). 그러나, 습윤 효소 개질된 섬유에 탈결합제를 가함으로써, 효소만으로 처리된 섬유에 비해 간격이 0인 경우의 건조 인장력을 추가로 감소시킬 수 있다. 본 출원인은 또한 몇몇 탈결합제가 섬유의 DZST를 상당히 감소시키지 않으면서 섬유 구조물의 건조 인장 강도에 불리한 영향 없이 가요성이 개선된 섬유 구조물을 제공함을 발견하였다. 이와 같이, 특히 바람직한 실시태양에서, 펄프 슬러리와 효소 용액의 필수적인 반응 후에, 탈결합제를 상기 혼합물에 가하고, 일정하게 혼합하면서, 전형적으로는 약 30 초 이상, 바람직하게는 약 5 분 이상, 더욱 바람직하게는 약 30 분 내지 약 60 분 동안 반응시킨다. 탈결합제가, 사용된 효소의 활성을 방해하지 않는 한, 상기 탈결합제를 효소와의 배합 전에 또는 배합 도중에 섬유에 가할 수도 있음을 인식할 것이다.

당해분야에 공지된 임의의 탈결합제(또는 유연제)를 상기 바람직한 실시태양에 사용할 수 있다. 유용한 탈결합제의 예로는 3급 아민 및 그의 유도체; 아민 산화물; 4급 아민; 실리콘 기재 화합물; 포화 및 불포화 지방산 및 지방산 염; 알케닐 숙신산 무수물; 알케닐 숙신산 및 상응하는 알케닐 숙시네이트 염; 비제한적으로 스테아레이트, 팔미테이트, 올리에이트, 미리스테이트 및 베네이트 솔비탄 에스테르를 포함한, 솔비탄 모노-, 디- 및 트리에스테르; 및 미립자 탈결합제, 예

를 들어 점토 및 실리케이트 총전제가 있다. 유용한 탈결합제는 예를 들어 미국 특허 제 3,395,708 호(1968년 8월 6일자로 허비(Hervey) 등에게 허여됨), 미국 특허 제 3,554,862 호(1971년 1월 12일자로 허비 등에게 허여됨), 미국 특허 제 3,554,863 호(1971년 1월 12일자로 허비 등에게 허여됨), 미국 특허 제 3,775,220 호(1973년 8월 28일자로 프赖이마크(Freimark) 등에게 허여됨), 미국 특허 제 3,844,880 호(1974년 10월 29일자로 마이셀(Meisel) 등에게 허여됨), 미국 특허 제 3,916,058 호(1975년 10월 28일자로 보소스(Vossos) 등에게 허여됨), 미국 특허 제 4,028,172 호(1977년 6월 7일자로 마짜렐라(Mazzarella) 등에게 허여됨), 미국 특허 제 4,069,159 호(1978년 1월 17일자로 하이액(Hayek)에게 허여됨), 미국 특허 제 4,144,122 호(1979년 3월 13일자로 엠마뉴엘슨(Emanuelsson) 등에게 허여됨), 미국 특허 제 4,158,594 호(1979년 6월 19일자로 벤커(Becker) 등에게 허여됨), 미국 특허 제 4,255,294 호(1981년 3월 10일자로 루디(Rudy) 등에게 허여됨), 미국 특허 제 4,314,001 호(1982년 2월 2일자로 허여됨), 미국 특허 제 4,377,543 호(1983년 3월 22일자로 스트로빈(Strohbeen)등에게 허여됨), 미국 특허 제 4,432,833 호(1984년 2월 21일자로 브레세(Bresse) 등에게 허여됨), 미국 특허 제 4,776,965 호(1988년 10월 11일자로 뉴슬레이인(Nuesslein) 등에게 허여됨), 미국 특허 제 4,795,530 호(1989년 1월 3일자로 소에렌스(Soerens) 등에게 허여됨), 미국 특허 제 4,937,008 호(1990년 6월 26일자로 야마무라(Yamamura) 등에게 허여됨), 미국 특허 제 4,950,545 호(1990년 8월 21일자로 월터(Walter) 등에게 허여됨), 미국 특허 제 5,026,489 호(1991년 6월 25일자로 스노우(Snow) 등에게 허여됨), 미국 특허 제 5,051,196 호(1991년 9월 24일자로 블루멘코프(Blumenkopf) 등에게 허여됨), 미국 특허 제 5,529,665 호(1996년 6월 25일자로 카운(Kaun) 등에게 허여됨), 미국 특허 제 5,552,020 호(1996년 9월 3일자로 스미스(Smith) 등에게 허여됨), 미국 특허 제 5,558,873 호(1996년 9월 24일자로 평크(Funk) 등에게 허여됨), 미국 특허 제 5,580,566 호(1996년 12월 3일자로 사이버슨(Syverson) 등에게 허여됨), PCT 공보 제 WO 97/01470 호(1997년 2월 6일자로 크라이지시크(Kryzysik) 등에 의해 공개됨), 제 WO 97/04171 호(1997년 2월 6일자로 슈뢰더(Schroeder) 등에 의해 공개됨), 및 제 WO 96/04424 호(1996년 2월 15일자로 빈슨(Vinson)에 의해 공개됨)에 개시되어 있으며, 이들은 각각 본 발명에 참고로 인용된다. 본 발명에 사용하기에 바람직한 탈결합제는 양이온성 물질, 예를 들어 4급 암모늄 화합물, 이미다졸리늄 화합물, 및 기타, 지방족의 포화되거나 불포화 탄소 쇄를 갖는 상기와 같은 화합물이다. 상기 탄소 쇄는 비치환되거나, 또는 상기 쇄의 하나 이상이 예를 들어 하이드록실 그룹으로 치환될 수도 있다. 본 발명에 유용한 4급 암모늄 탈결합제의 비제한적인 예로 헥사메토늄 브로마이드, 테트라에틸암모늄 브로마이드, 라우릴 트리메틸암모늄 클로라이드, 및 이수소화된 탈로우 디메틸암모늄 메틸설페이트가 있다. 섬유 구조물의 가요성을 개선시키기 위해서 본 발명에 사용되는 다른 바람직한 탈결합제는 알케닐 숙신산, 및 그의 상응하는 알케닐 숙시네이트 염이다. 알케닐 숙신산 화합물의 비제한적인 예로는 n-옥타데세닐숙신산 및 n-도데세닐숙신산, 및 그의 상응하는 숙시네이트 염들이 있다. 상기 알케닐 숙시네이트가 다가 금속 염 또는 양이온성 탈결합제와 이온 짹을 이룬 것이 섬유 구조물의 단위 건조 인장력 당 물곡 모듈러스를 더욱 감소시키는데 특히 유용하다. 이론에 염매이려는 것은 아니지만, 상기 탈결합제는 섬유에 가해진 효소 공격에 의해 야기된 섬유 "손상"을 유지시키는 것으로 여겨진다. 즉, 효소가 섬유의 형태를 변형시킨 후에, 탈결합제는 상기 섬유의 "복구"를 적어도 어느 정도 방지한다(그렇지 않으면 건조시 섬유의 복구가 일어날 수도 있다). 이는 차례로 섬유 대 섬유 결합을 유지 또는 개선시키면서 생성된 섬유 웹의 가요성을 증가시킨다. 이에 대해서, 간격이 0인 경우의 건조 인장력 감소 및 가요성을 향상시키기 위해 동일한 기능을 수행하는 다른 물질들을 사용할 수도 있다. 탈결합제는 바람직하게는 건조 섬유를 기준으로 약 0.1% 이상, 바람직하게는 약 0.2% 이상, 더욱 바람직하게는 약 0.3% 이상의 수준으로 첨가될 것이다. 전형적으로는 탈결합제를 건조 섬유를 기준으로 활성 물질 약 0.1 내지 약 6%, 더욱 전형적으로는 약 0.2 내지 약 3%의 수준으로 첨가할 것이다. 탈결합제의 양에 대해 주어진 퍼센트는 섬유에 의해 실제로 보유되는 양으로서가 아니라, 섬유에 첨가되는 양으로서 주어진다.

본 출원인은 본 발명에 따른 섬유의 처리 공정 동안 교반 정도가 또한 간격이 0인 경우의 건조 인장력 감소의 정도에 영향을 미치는 중요한 변수임을 발견하였다. 교반이 본 발명에 반드시 필요한 것은 아니지만, 일반적으로 교반은 다른 조건들이 동일할 때 간격이 0인 경우의 건조 인장력의 감소를 증가시킨다. 실제로, 실시예 1, 및 특히 실시예 10 및 1P에 나타낸 바와 같이, 10 내지 13.3% 점조도의 슬러리를 고 강도 실험실용 혼합기를 사용하여 처리하는 경우, 다른 모든 변수들이 동일할 때 보다 낮은 점조도를 갖는 슬러리를 저 강도 샤프트 혼합(실시예 1E)을 사용하여 수득되는 것보다 간격이 0인 경우의 건조 인장력이 낮은 섬유가 제공된다. 실시예 1에 사용된 고 강도 실험실용 혼합기는 일반적으로 산업적인 실시에 사용되는 중간 경도 펌프 및 고 전단 혼합기에서 발견되는 혼합 강도를 나타내는 것으로 인정된다. 숙련가들은 교반의 정도에 영향을 미치는 변수들에는 혼합물의 점조도, 혼합 속도, 및 반응 용기의 크기 및 형태, 및 혼합 장치가 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

ii. 섬유 구조물

효소 및 바람직한 탈결합제의 처리 후에, 개질된 섬유를 웹 제조에 공지된 임의의 방법들을 사용하여 섬유 구조물로 제조한다. 이들 섬유 구조물은 목적하는 최종 용도에 적합한 기본 중량, 캘리퍼(두께), 흡수성 및 강도 특성들을 갖는 임의의 통상적으로 형상화된 시이트 또는 웹을 포함할 수 있다. 본 발명의 섬유 구조물은 효소 개질된 섬유가 "공기-적층" 또는 특정한 "습식-적층" 공정에서와 같이 랜덤하게 분포되거나, 또는 특정한 "습식-적층" 또는 "카딩" 공정에서와 같은 배향 정도를 갖는 결합된 섬유 제품으로서 일반적으로 정의될 수 있다. 섬유들을 임의로 중합체성 결합제 수지와 함께 결합시킬 수 있다.

통상적으로, 본 발명의 섬유 구조물은 습식-적층 공정으로 제조한다. 이러한 공정에서, 웹은 본 발명의 부분적으로 또는 모두 효소-개질된 섬유를 포함하는 수성 제지 원료를 제조하고, 상기 원료를 다공성 표면, 예를 들어 포드리니어 와이어상에 침착시키고, 이어서 상기 원료로부터 예를 들어 중력, 진공 보조 건조 및/또는 증발에 의해, 압착시키거나 또는 압착없이, 물을 제거하여 목적하는 섬유 점조도를 갖는 섬유 구조물을 형성시킴으로써 제조된다. 많은 경우에, 제지 장치는

특히 바람직한 강도, 손에 닿는 촉감, 벌크성, 외관, 흡수성 등을 갖는 웨를 제조하기 위해서 탈수의 진행에 따라 제지 원료 슬러리중의 섬유들이 재배열되도록 설치된다.

바람직한 섬유 구조물을 제조하는데 사용되는 제지 원료는 본 발명의 개질된 섬유들의 수성 슬러리를 필수적으로 포함하며, 임의로 습윤 강도 수지, 계면활성제, pH 조절제, 유연 첨가제, 탈결제 등과 같은 광범위하게 다양한 화학물질들을 함유할 수 있다.

특별히 유용하거나 바람직한 섬유 형태를 갖는 웨를 형성시키는 제지 장치를 사용하는 다수의 제지 공정들이 개발되었다. 상기와 같은 섬유 형태는 향상된 벌크성, 흡수성 및 강도와 같은 종이 웨의 특성을 부여할 수 있다. 이러한 공정들중 하나는 제지 공정에, 생성되는 종이 웨에 고밀도의 너클 패턴과 저 밀도 대역을 부여하는 날영 직물을 사용한다. 이러한 유형의 공정, 및 상기 공정을 수행하는 제지 장치가 1967년 1월 31일자로 샌포드(Sanford) 등에게 허여된 미국 특허 제 3,301,746 호(본 발명에 참고로 인용된다)에 보다 상세히 개시되어 있다.

기재상에 망상 부분 전체를 통해 산재된 다수의 "돔(dome)"에 의해 형성된 독특하고 연속적인 망상 부분을 갖는 종이 웨를 제공하는, 특별한 제지 장치에 의해 수행되는 또 다른 제지 공정이 있다. 이러한 돔들은 제지 공정중에 형성된 초기 웨를, 편향 부재 표면의 다수의 별도로 분리된 편향 도관에 의해 형성된 패턴화된 망상 표면을 갖는 다공성 편향 부재내로 압착시킴으로써 형성된다. 이러한 유형의 공정, 및 이 공정을 수행하기 위한 장치가 1985년 7월 16일자로 트로칸(Trokan)에게 허여된 미국 특허 제 4,529,480 호; 1987년 1월 20일자로 트로칸에게 허여된 미국 특허 제 4,637,859 호; 및 1991년 12월 17일자로 트로칸에게 허여된 미국 특허 제 5,073,235 호(모두 본 발명에 참고로 인용된다)에 보다 상세히 개시되어 있다. 총상화된 복합 종이 기재의 제조에 적합한 또 다른 유형의 제지 공정 및 이를 수행하기 위한 장치가 1976년 11월 30일자로 모건(Morgan) 등에게 허여된 미국 특허 제 3,994,771 호(본 발명에 참고로 인용된다)에 개시되어 있다.

본 발명의 섬유를 사용할 수 있는 더욱 또 다른 제지 공정은 분리된 저 기본 중량 부분을 둘러싸는 연속적인 고 기본 중량 망상 부분을 갖는 종이 웨를 제공하는 것이다. 상기 웨은 특정한 흐름 저항 비로 배열된 상이한 흐름 저항 대역들을 갖는 성형 벨트를 사용하여 제조한다. 일반적으로는, 주어진 부분의 기본 중량은 성형 벨트의 상응하는 대역의 흐름 저항에 반비례한다. 이러한 유형의 공정, 및 이 공정을 수행하기 위한 장치가 1993년 9월 14일자로 트로칸에게 허여된 미국 특허 제 5,245,025 호; 1996년 4월 2일자로 트로칸에게 허여된 미국 특허 제 5,503,715 호; 및 1996년 7월 9일자로 트로칸에게 허여된 미국 특허 제 5,534,326 호(모두 본 발명에 참고로 인용된다)에 보다 상세히 개시되어 있다.

본 발명의 섬유를 사용할 수 있는 더욱 또 다른 제지 공정은 매끄럽고 부드러운 벨벳형 표면을 갖는 총상화된 종이 웨를 제공하는 것이다. 웨를 비교적 짧은 섬유를 사용하여 제조하며, 이때 상기 웨의 상면은 섬유간 결합이 파괴되어 촉감을 개선시키는 자유 섬유 단부를 제공하도록 가공된다. 이러한 유형의 공정은 1981년 11월 17일자로 카스텐스(Carstens)에게 허여된 미국 특허 제 4,300,981 호(본 발명에 참고로 인용된다)에 개시되어 있다.

또 다른 제지 공정은 직물면위로 각인 너클이 솟아있는 통풍건조 직물을 사용한다. 이러한 각인은 통풍건조된 사이트에 돌출부를 생성시키며, 횡기계 방향으로 신장된 사이트를 제공한다. 이러한 유형의 공정이 1995년 10월 18일자로 지 웬트(G. Wendt) 등에 의해 공개된 유럽 특허 공보 제 677,612A2 호(본 발명에 참고로 인용된다)에 개시되어 있다.

바람직한 섬유 구조물은 함께 적층시킬 수 있는 2 개 이상의 플레이트들중 하나를 형성할 수 있다. 적층 공정, 및 적층된 제품에 다수의 용기부를 형성시키는 엠보싱 공정과 함께 수행되는 적층 공정이 1968년 12월 3일자로 웰스(Wells)에게 허여된 미국 특허 제 3,414,459 호(본 발명에 참고로 인용된다)에 보다 상세히 개시되어 있다. 이를 종이 기재는 바람직하게는 약 10 g/m^2 내지 약 65 g/m^2 의 기본 중량 및 약 0.6 g/cc 이하의 밀도를 갖는다. 더욱 바람직하게는, 상기 기본 중량은 약 40 g/m^2 이하이고, 상기 밀도는 약 0.3 g/cc 이하일 것이다. 가장 바람직하게는 상기 밀도는 약 0.04 g/cc 내지 약 0.2 g/cc 일 것이다. 달리 나타내지 않는 한, 종이 웨 기재에 대한 모든 양 및 중량은 건조 중량 기준이다.

섬유 구조물의 제조에 사용되는 제지 원료는 본 발명의 개질된 섬유이외에, 당해분야에 공지되거나 또는 나중에 공지될, 상기 원료에 첨가되는 다른 성분들 또는 물질들을 가질 수 있다. 바람직한 첨가제의 유형은 고려되는 티슈 사이트의 특정한 최종 용도에 따라 좌우될 것이다. 예를 들어, 화장지, 종이 타월, 고급 티슈 및 아기 물티슈와 같은 제품 및 다른 유사 제품들에서, 고 습윤 강도가 바람직한 특성이다. 따라서, "습윤 강도" 수지로서 당해분야에 공지된 화학 물질을 상기 제지 원료에 첨가하는 것이 종종 바람직하다.

종이 분야에서 사용되는 습윤 강도 수지의 유형에 대한 일반적인 논의를 문헌[TAPPI monograph series No. 29, Wet Strength in Paper and Paperboard, Technical Association of the Pulp and Paper Industry(New York, 1965)]에서 찾을 수 있다. 가장 유용한 습윤 강도 수지는 일반적으로 특성상 양이온성이었다. 영구적인 습윤 강도의 생성을 위해서, 폴리아미드-에피클로로히드린 수지가 특별한 유용성을 갖는 것으로 밝혀진 양이온성 습윤 강도 수지이다. 이러한 수지의 적합한 유형들이 1972년 10월 24일자로 케임(Keim)에게 허여된 미국 특허 제 3,700,623 호; 및 1973년 11월 13일자로 케임에게 허여된 미국 특허 제 3,772,076 호(모두 본 발명에 참고로 인용된다)에 개시되어 있다. 유용한 폴리아미드-에피클로로히드린 수지의 상업적인 출처중 하나는 헤르쿨레스 인코포레이티드(Hercules, Inc., Wilmington, Delaware)로, 키멘(Kymene; 등록상표) 557H라는 상표명으로 상기와 같은 수지를 시판하고 있다.

폴리아크릴아이드 수지가 또한 습윤 강도 수지로서 유용한 것으로 밝혀졌다. 이러한 수지는 1971

년 1월 19일자로 코사(Coscia) 등에게 허여된 미국 특허 제 3,556,932 호 및 1971년 1월 19일자로 윌리암스(Williams) 등에게 허여된 미국 특허 제 3,556,933 호(모두 본 발명에 참고로 인용된다)에 개시되어 있다. 폴리아크릴아미드의 상업적인 출처중 하나는 아메리칸 사이아나미드カン파니(American Cyanamid Co., Sanford, Connecticut)로, 파레즈(Parez: 등록상표) 631 NC라는 상표명으로 상기와 같은 수지를 시판하고 있다.

습윤 강도 수지로서 유용성이 발견되는 더욱 또 다른 수용성 양이온성 수지는 우레아 포름알데히드 및 멜라민 포름알데히드 수지이다. 이들 다작용성 수지의 보다 통상적인 작용 그룹은 질소 함유 그룹, 예를 들어 아미노 그룹 및 질소에 결합된 메틸을 그룹이다. 폴리에틸렌이민 유형의 수지가 또한 본 발명에 사용될 수 있다. 또한, 칼다스(Caldas) 10(Japan Carlit에서 제조), 코본드(CoBond) 1000(National Starch and Chemical Company에서 제조) 및 파레즈 750(아메리칸 사이아나미드カン파니에서 제조)과 같은 일시적인 습윤 강도 수지를 본 발명에 사용할 수 있다. 상기 논의된 습윤 강도 및 일시적인 습윤 강도 수지와 같은 화학물질을 펄프 원료에 첨가하는 것은 선택적이며 본 발명의 실시에 필수적인 것은 아님은 물론이다.

습윤 강도 첨가제 이외에, 제지 섬유에 당해분야에 공지된 몇몇 건조 강도 및 조면성 조절 첨가제를 포함시키는 것이 또한 바람직할 수 있다. 이에 대해서, 전분 결합제가 특히 적합한 것으로 밝혀졌다. 젖은 수준의 전분 결합제는 또한 섬유 구조물의 조면성을 감소시키는 것 이외에, 다량의 전분 첨가로부터 생성될 수 있는 경도를 부여하지 않으면서 건조 인장 강도는 적절히 개선시킨다. 전형적으로 전분 결합제는 종이 기재의 약 0.01 내지 약 2 중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1 중량%의 수준을 유지하는 양으로 포함된다.

일반적으로, 이들 섬유 구조물에 적합한 전분 결합제는 수 용해도와 친수성을 특징으로 한다. 적합한 전분 결합제의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니지만, 대표적인 전분 물질에는 옥수수 전분과 감자 전분이 있으며, 산업적으로 아미오카 전분으로서 공지된 왁스성 옥수수 전분이 특히 바람직하다. 아미오카 전분은 전적으로 아밀로펙틴인 반면, 통상적인 옥수수 전분은 아밀로펙틴과 아밀로즈를 모두 함유한다는 점에서 상기 통상적인 옥수수 전분과 다르다. 아미오카 전분의 다양하고 독특한 특징들이 문헌[H.H. Schopmeyer, "Amioca-The Starch From Waxy Corn", Food Industries, 1945년 12월, pp. 106-108(Vol. pp. 1476-1478)]에 추가로 개시되어 있다.

전분 결합제는 과립 또는 분산된 형태일 수 있으며, 과립형이 특히 바람직하다. 전분 결합제를 바람직하게는 과립의 팽창을 유도하기 위해서 충분히 소성시킨다. 보다 바람직하게는, 전분 과립을 상기 전분 과립의 분산 직전의 시점까지 소성에 의해서 팽창시킨다. 이러한 고도로 팽창된 전분 과립을 "충분히 소성된"으로 지칭할 것이다. 분산 조건은 일반적으로 전분 과립의 크기, 상기 과립의 결정도 및 존재하는 아밀로즈의 양에 따라 변할 수 있다. 충분히 소성된 아미오카 전분은 예를 들어 약 4% 점조도의 전분 과립의 수성 슬러리를 약 30 내지 약 40 분 동안 약 190 °F(약 88 °C)에서 가열하여 제조할 수 있다. 사용될 수 있는 다른 전형적인 전분 결합제로는 개질된 양이온성 전분, 예를 들어 아미노 그룹 및 질소에 결합된 메틸을 그룹을 포함한 질소 함유 그룹을 갖도록 개질된 전분[내쇼날 스타치 앤드 케미칼坎파니(Bridgewater, New Jersey)로부터 입수할 수 있다]이 있으며, 이는 습윤 및/또는 건조 강도를 증가시키기 위해 펄프 원료 첨가제로서 앞서 사용되었다.

라텍스, 폴리비닐 알콜, 열가소성 결합제 섬유 등과 같은 다른 결합제들을 또한 본 발명의 섬유 구조물의 제조에 사용할 수도 있다.

III. 종이 제품

본 발명의 섬유 기재는 사용후에 폐기되는 종이 제품, 또는 종이 제품의 구성성분에 특히 적합하다. 따라서, 본 발명을 가정용, 신체용 또는 다른 세척 용도에 사용되는 것들과 같은 일회용 흡수성 종이 제품(이들로 제한하는 것은 아니다)을 포함한 다양한 종이 제품에 적용할 수 있음은 물론이다. 따라서 예시적인 종이 제품에는 화장지 및 고급 티슈를 포함한 티슈 페이퍼, 종이 타월, 및 생리대, 팬티라이너 및 탐폰을 포함한 여성용 위생 제품, 기저귀, 성인 실금자용 제품 등과 같은 흡수 제품의 코어 물질이 있다.

IV. 시험 방법편-샘플 제조

하기는 섬유 구조물을 개질된 섬유(즉 본 발명에 따라 처리된 것)와 개질되지 않은 (즉 비처리된 것 또는 대조용) 섬유 모두로부터 어떻게 제조하는지에 대한 설명이다. 이어서 이들 구조물에 대해 이후에 개시하는 물리적 시험(즉 간격이 0인 경우의 인장력, 건조 인장력, 및 단위 건조 인장력 당 굴곡 모듈러스)을 실시한다.

저 밀도 핸드시이트

저 밀도 핸드시이트는 필수적으로, 티슈 제조 공정을 보다 정확하게 반영하는 것으로 여겨지는 하기와 같은 변형이 포함된 TAPPI 표준 T205에 따라 제조한다.

(1) pH가 조절되지 않은 수돗물을 사용한다:

(2) 크기: 13.5 in x 13.5 in; 기계 방향 와프 카운트(Warp count): 84 1/5 섬유/in; 횡방향 와프 카운트: 76 ± 3.0 섬유/in; 와프 크기/유형: 0.17 mm/9FU; 슈트(shute) 크기/유형: 0.17 mm/WP-110; 캘리퍼: 0.016 ± 0.0005 in; 및 공기 투과도: 720 ± 25 ft³/분의 모노필라멘트 폴리에스테르 와이어[Appleton Wire Co.(Appleton, WI)에서 공급]상에 핸드시이트 제조 장치로 12 in x 12 in의 초기 웹을 형성시킨다;

(3) 초기 웹을 모노필라멘트 폴리에스테르 와이어로부터 진공에 의해 모노필라멘트 폴리에스테르 제지 직물[Appleton Wire Co.(Appleton, WI)에서 공급]로 이동시키고 압착 대신에 진공 흡입에 의해 탈수시킨다[직물에 대한 설명: 크기: 16 in x 14 in; 기계 방향 와프 카운트: 36 ± 1

섬유/in; 횡방향 와프 카운트: 30 ± 3 섬유/in; 와프 크기/유형: 0.40 mm/WP-87-12A-W;
슈트(shute) 크기/유형: 0.40 mm/WP-801-12A-W; 캘리퍼: 0.0270 ± 0.001 in; 및 공기 투과도:
397 ± 25 ft³/분; 시이트 면은 단일 평면임].

상기 이동 및 탈수에 대한 상세한 설명: 상기 초기 웨이 직물과 접촉하도록 초기 웨 및 제지 와이어를 상기 직물의 상부에 놓는다. 이어서 3 개의 층(와이어, 웨, 직물면이 아래로 향한 직물)을, 수은 진공이 대략 4.0 in인 피이크 게이지에서 90 도 플레이어 셋트를 갖는 13 in x 1/16 in의 넓은 진공 슬롯 상자에 길이방향으로 통과시킨다. 상기 진공 슬롯을 통과하는 3 개 층의 속도는 16 ± 5 in/초의 속도로 균일해야 한다.

이어서 진공을 증가시켜 피이크 게이지를 약 9 in의 수은 진공으로 만들고 상기 3 개의 층을 16 ± 5 in/초의 동일한 속도로 상기와 동일한 진공 슬롯에 2 회 더 길이방향으로 통과시킨다. 상기 피이크 게이지 판독치는 3 개의 층이 슬롯을 통과할 때 측정된 진공의 측정치이다. 섬유가 와이어에 들러붙지 않도록 웨를 상기 와이어로부터 조심스럽게 제거한다.

(4) 이어서 웨과 직물을 건조 펠트와 회전 드럼사이에 통과시킴(이때, 직물은 드럼면에 대향하고, 다시 두 번째 통과시 웨이 드럼면에 대향한다)으로써, 건조 펠트가 장착된 회전 드럼 건조기상에서 시이트를 건조시킨다[건조기에 대한 설명: 내부가 증기 가열되고 수평으로 적재된 스테인레스 스틸의 연마된 마무리 실린더; 외부 치수: 길이 17 in x 직경 13 in; 온도: 230 ± 5 °F; 회전 속도 0.90 ± 0.05 회전/분; 건조기 펠트: 순환형, 원주 80 in x 너비 16 in, No. 11614, 스타일 X225, 모두 울(Noble and Wood Lab Machine Company, Hoosick Falls, NY); 펠트 장력: 펠트와 건조기 드럼사이에 어떠한 미끄러짐도 발생하지 않고 균일하게 트랙킹되도록 가능한 한 낮고 균일해야 함].

(5) 생성된 핸드시이트는 12 in x 12 in 크기이고, 달리 나타내지 않는 한 생성된 목적물의 기본 중량은 16.5 ± 1 lb/3000 ft²이고 표적 밀도는 0.15 ± 0.06 g/cc이다. 이어서 섬유의 건조된 12 in x 12 in 핸드시이트를 시험 전에 온도가 73 ± 4 °F(22.8 ± 2.2 °C)이고 상대 습도가 50 ± 10%로 조건화된 방에서 최소 2 시간동안 조건화시킨다.

V. 시험 방법편-물리적 시험

본 방법편에서 기술한 시험 방법이 전술한 특정한 공정에 따라 핸드시이트를 제조할 것을 요구함을 인식할 것이다. 주어진 제품이 화학적 첨가제를 포함하는 형태이거나, 또는 제품 제조시 섬유 구조물에 기계적 조작을 가하는 경우, 상기 제품이 본 발명의 범위내에 있는지의 여부는, 핸드시이트를 본 설명에 따라 제조하고, 제품 자체의 물성을 측정하지 않고 상기 핸드시이트의 물성을 측정으로써 결정됨을 인지해야 한다. 즉, 제품의 제조에 사용된 섬유는 상기 개시된 바와 같이 핸드시이트의 제조에 사용하며; 상기 논의된 것을 제외하고 어떠한 첨가제 또는 기계적 조작도 적용되지 않아야 한다. 그러나, 상기 논의된 바와 같이, 밀도 측정은 기계적으로 처리되고 목적하는 화학적 첨가제 등이 포함된 최종 제품에 대해서 수행한다.

A. 건조 인장 강도 지수

본 시험은 온도가 73 ± 4 °F(약 28 ± 2.2 °C)이고 상대 습도가 50 ± 10%로 조건화된 방에서 TAPPI 표준 T220 om-88 및 T494 om-88에 따라 1 in x 6 in(약 2.5 cm x 15.2 cm) 크기의 종이 스트립상에서 수행한다. 전기 인장력 시험기(Intellect II-STD, Thwing Albert Corp., 미국 팬실바니아주 필라델피아 소재)를 사용하고 4 in/분(약 10 cm/분)의 크로스헤드 속도 및 4 in(약 10 cm)의 출발 게이지 길이로 작동시킨다. 각각의 종이 샘플에 대해 최소 8 회의 시험을 수행한다.

g/in로 기록된 수득된 인장 강도 값을 샘플의 평균 기본 중량으로 나누고, N^{*}m/g에 상응하는 인장 지수 값으로 변환시킨다.

B. 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수

본 시험은 온도가 73 ± 4 °F(약 28 ± 2.2 °C)이고 상대 습도가 50 ± 10%로 조건화된 방에서 1 in x 4 in(약 2.5 cm x 10.2 cm)의 종이 스트립(상기 개시된 바와 같은 핸드시이트 뿐 아니라, 다른 종이 시이트도 포함)상에서 수행한다. 전기/압축 공기 시험기 조합물(Troubleshooter, Pulmac Instruments International, Montpelier, VT)을 사용하고 100 psi의 공기 공급 압력에서 작동시킨다. 상기 시험기의 조는 폭이 15 mm이고 80 psi의 조임 압력을 부합되어 있다. 최초 조 분리를 0으로 하여 15 mm 너비의 스트립을 절단하는데 필요한 압력을 psi의 단위로 기록한다. (상기 압력 판독치가 9 psi 이하인 경우, 2 겹의 핸드시이트 물질을 결합시켜 시험하여 상기 장비 용량 내에서 측정치를 얻는다.) "스트립을 절단하는데 필요한 압력 - 기기의 0점화 압력"을 샘플의 평균 기본 중량으로 나누고, 변환시켜, N^{*}m/g 단위의 상응하는 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수 값을 수득한다. 각각의 펄프 샘플에 대해 최소 8 회의 시험을 수행한다.

C. 간격이 0인 경우의 습윤 인장 지수

본 시험은 하기와 같이 변형시킨 간격이 0인 경우의 건조 인장 강도 과정과 유사하게 수행한다.

3 개의 노취 컷(notch cut)이 장착된 장비와 함께 공급된 2 개의 습윤 샘플 삽입기 사이에 건조한 1 in x 4 in 크기의 종이 스트립을 삽입시킨다. 노취의 옆에서 소량의 물을 분사하여 이를 중앙의 노취에 배수시킴(과도한 분사 압력을 피하거나 또는 샘플을 분사 병의 끝과 접촉시킴)으로써 73 ± 4 °F(약 28 ± 2.2 °C)의 증류수로 채워진 분사 병을 사용하여, 중앙의 노취 컷에서 종이 스트립을 습윤시킨다. 이어서 상기 샘플 및 삽입기를 상기 유니트(이때 상기 노취들은 조의 텀니를 따라 정렬된다)의 헤드에 넣고 상기 개시된 바와 같이 시험을 실시한다. 스트립을 절단하는데 필요한 압력 - 기기의 0점화 압력을 파괴하는 압력을 샘플의 평균 기본 중량으로 나누고, 변환시켜, N^{*}m/g 단위의 간격이 0인 경우의 습윤 인장 지수를 수득한다. 각각의 펄프 샘플에 대해 최소

8 회의 시험을 수행한다.

D. 굽힘 강연성(외팔보 굽힘 방법)

본 시험은 시험전 최소 2 시간 동안 온도가 $73 \pm 4^{\circ}\text{F}$ (약 $28 \pm 2.2^{\circ}\text{C}$)이고 상대 습도가 $50 \pm 10\%$ 로 조건화된 방에서 하기 설명에 따라 1 in x 6 in(약 2.5 cm x 15.2 cm) 크기의 종이 스트립 상에서 수행한다. ASTM 표준 D 1388(Model 5010, Instrument Marketing Services, Fairfield, NJ)에 개시된 바와 같은 외팔보 굽힘 시험기를 사용하고 $41.5 \pm 0.5^{\circ}$ 의 램프 각도 및 0.5 ± 0.2 in/초(약 1.3 ± 0.5 cm/초)의 샘플 미끄러짐 속도로 작동시킬 수 있다. 8 개의 샘플 스트립으로부터의 각 종이 샘플에 대해 최소 16 회의 시험을 수행한다.

i. 샘플 제조

하나의 핸드시이트로부터, "MD" 방향으로 샘플 길이 6.0 ± 0.1 in x 너비 1 in 크기의 스트립 4 개를 조심스럽게 절단한다. 동일한 샘플 셋트의 두 번째 핸드시이트로부터, "CD" 방향으로 샘플 길이 6.0 ± 0.1 in x 너비 1 in 크기의 스트립 4 개를 조심스럽게 절단한다. 상기 스트립의 길이 부분에 정확히 수직방향으로 절단되는 것이 중요하다. 상기 스트립은 또한 가요성에 영향을 줄 수 있는 주름이나 과도한 기계적 조작이 없어야 한다. 모든 스트립에 대해서 동일한 샘플 면을 윗방향으로 유지시키면서, 한쪽 단부에 방향을 매우 가볍게 표시한다. 이후에, 상기 스트립들은 시험을 위해 뒤집혀질 것이며, 따라서 스트립의 한면을 명확히 표시하는 것이 중요하지만, 어떤 샘플 면을 윗면으로 표시하는 가는 차이가 없다.

ii. 작동

시험기를 진동, 과도한 열 및 통풍이 비교적 없는 벤치 또는 테이블에 놓아야 한다. 기포 수준이 가리키는 대로 플랫폼을 수평으로 조절하고, 굽힘 각을 $41.5 \pm 0.5^{\circ}$ 로 변화시킨다.

샘플 슬라이드 바를 상기 굽힘 시험기의 플랫폼 상단으로부터 제거한다. 시험 샘플 스트립들 중 하나를 조심스럽게 상기 수평 플랫폼상에 놓아 상기 스트립을 이동식 슬라이드와 평행하게 정렬시킨다. 샘플을 각도 램프가 부착되거나 0 점 선이 새겨진 시험기의 수직 테두리와 정확히 고르게 정렬시킨다. 샘플 슬라이드의 배면을 시험기에서 샘플 스트립의 상단에 조심스럽게 놓는다. 샘플 슬라이드를 스트립이 구겨지거나 그의 초기 위치로부터 이동되지 않도록 조심스럽게 놓아야 한다.

샘플 및 샘플 슬라이드를 대략 0.5 ± 0.2 in/초(약 1.3 ± 0.5 cm/초)의 속도로 램프가 부착된 시험기의 단부를 향해 이동시킨다. 이는 수동 또는 자동 시험기를 사용하여 수행할 수 있다. 샘플과 이동식 슬라이드 사이에 어떠한 미끄러짐도 일어나지 않도록 해야 한다. 샘플 슬라이드 바 및 샘플 스트립이 시험기의 테두리 이상으로 돌출될 때, 상기 샘플 스트립은 휘거나 아래로 늘어지기 시작할 것이다. 샘플 스트립의 선두 테두리가 램프 테두리와 만나는 순간 샘플 슬라이드 바의 이동은 멈춘다. 직선 자로부터 최소한 0.5 mm 까지 돌출된 길이를 판독하고 기록한다. 샘플 슬라이드 바가 돌출 길이로서 이동한 거리(cm)를 기록한다.

시험 과정을 시험편 당 총 2 회의 판독을 위해서 각각의 샘플 스트립의 전면 및 배면상에서 수행한다. 이는 차례로 각각의 종이 샘플에 대해 8 개의 MD의 판독치 및 8 개의 CD 판독치를 포함한 총 16 개의 판독치를 제공한다.

iii. 계산

하기와 같이 종이 샘플상에서 얻은 16 개의 결과를 평균하여 평균 돌출 길이를 측정한다.

$$\text{평균 돌출 길이} = \frac{(\text{16개 결과의 합})}{16}$$

하기와 같이 평균 돌출 길이를 2로 나누어 굽힘 길이를 계산한다.

$$\text{굽곡 길이} = \frac{(\text{전체 돌출 길이})}{2}$$

휨 강성

휨 강성(G)를 하기와 같이 계산한다.

$$G=0.1629 \times W \times C^3$$

상기 식에서,

W는 샘플 기본 중량($\text{lb}/3000 \text{ ft}^2$)이고,

C는 굽힘 길이(cm)이다.

결과를 $\text{mg}-\text{힘}^*\text{cm}$ 로 나타내며, 상수 0.1629는 기본 중량을 영국식에서 미터 단위로 변환시키는데 사용된다.

굽곡 모듈러스

일반적으로, 휨 강성(경도)는 샘플 두께(캘리퍼)에 따라 대단히 좌우된다. 동일하지 않은 캘리퍼

를 갖는 샘플들을 비교하기 위해서, 굴곡 모듈러스를 비교 수단으로 사용한다.

$$Q=G/I$$

상기 식에서, G는 (상기)샘플의 흐름 강성이고, I는 관성 모멘트이다.

판 이론에 대한 표준 기법을 사용하여, 상기 식을 조작하여 보다 유용한 관계식을 얻을 수 있다:

$$Q=G/(1/12t^3)=(732xG)/t^3$$

상기 식에서,

Q는 굴곡 모듈러스($\text{kg-힘}/\text{cm}^2$)이고,

G는 흐름 강성(상기, $\text{mg-힘}/\text{cm}$)이고,

t는 샘플 두께(캘리퍼)(밀, 1/1000 in)이고,

732는 변환 상수이다.

굴곡 모듈러스/건조 인장력 비

시이트 강성은 또한 섬유 구조물의 건조 인장 강도에 의존적으로 연관된다. 시이트 강도의 상을 하는 감소없이 보다 낮은 경도를 갖는 샘플을 제조하는 것이 바람직하기 때문에, 굴곡 모듈러스/단위 건조 인장력의 비를 기록한다. 이는 동일하지 않은 인장 강도와 캘리퍼를 갖는 샘플들을 비교할 수 있게 하며, 보다 낮은 비율에서 보다 큰 유연성의 잠재성이 실현된다. 이에 대한 관계식은 하기와 같다:

$$M=(Q^* 1000)/\text{건조 인장력}$$

상기 식에서,

M은 굴곡 모듈러스/건조 인장력 비($1/\text{cm}^2$)이고,

Q는 굴곡 모듈러스($\text{kg-힘}/\text{cm}^2$)이고,

건조 인장력의 단위는 g-힘이다.

실시예

A. 출발 섬유

북부 연재 크래프트(NSK) 펄프: 표준 기준 물질 8495 북부 연재 표백된 크래프트 펄프[미국 상무성, 내쇼날 인스티튜트 오브 스텠다드 앤드 테크놀로지(National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899)], 드라이랩 형태.

유칼립투스(Euc) 펄프: 표준 기준 물질 8496 유칼립투스 경재 표백된 크래프트 펄프[미국 상무성, 내쇼날 인스티튜트 오브 스텠다드 앤드 테크놀로지(Gaithersburg, MD 20899)], 드라이랩 형태.

북부 경재 설파이트(NHS) 펄프: 건조되지도, 표백되지도, 혼합되지도 않은 산성 비설파이트 경재 펄프[더 프록터 앤드 캠블 페이퍼 프로덕츠 캄파니(Mehoopany, PA)]. EOP 표백을 통해 93.7, -0.5, 6.4 헉터 L, a, b 색상으로 완전 무 염소 표백된 것.

남부 연재 크래프트(SSK) 펄프: 벡크아이 셀룰로즈 코포레이션(Buckeye Cellulose Corporation, Memphis, TN). 드라이랩 형태로 슬래시(Slash)와 로브롤리(Loblolly) 소나무로 구성된 FF(Foley Fluff) 유형의 완전 표백된 펄프.

B. 펄프 분해

펄프 점조도를 측정한 후에, 상기 펄프들을 각각 대략 30 g의 완전 건조된 다수개의 섬유 배치로 분할하고 실온의 증류수로 2,000 mL까지 희석시킨다. 이어서 상기 섬유와 물을 TAPPI 표준 펄프 분해기(모델 D-111, Testing Machines Incorporated, Islandia, NY)에서 50,000 회전수로 분해시킨다. 분해시킨 후에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너(Buchner) 깔때기에서 탈수시킨다. 생성된 펄프 케이크를 여과지로부터 박리시키고 상기 여과지를 상기 케이크 위에서 세정하여 외부 섬유를 유지시킨다. 이어서 펄프 케이크를 최대 1 주일간 하기 개략된 추가의 시험일까지 냉장보관한다.

C. 효소 제제

냉장보관된 농축 액체 효소를 증류수와 1,2 프로판디올 80/20 혼합물로 1 또는 2% 농도(부피/부피)로 희석하고 사용 때까지 냉장보관한다. 케어자임 5.0 L 또는 셀루클라스 1.5 L 또는 셀루자임 0.7 T(모두 Novo Nordisk, Bagsvaerd, Denmark로부터 입수), 또는 페르고라제 A40(Ciba, Greensboro, N.C.로부터 입수)을 사용한다.

실시예 1

NSK 섬유의 케어자임에 의한 처리

상기 B 항의 북부 연재 크래프트(NSK) 펄프 케이크를 상기 개략된 공정을 사용하여 처리하고 18 개의 저 밀도 핸드시이트 샘플(샘플 당 6 개의 시이트)로 제조한다. 대조용 NSK 펄프는 개질시키

지 않은 채로 두고 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 1A는 효소없이 처리된 NSK 펄프이다:

대략 3%의 점조도로 섬유를 처리한다. 120 °F로 예열된 종류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌(Lightnin; 등록상표) 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 헥사메토늄 브로마이드 용액(건조 섬유 중량 기준으로 활성 화학물 1 중량%) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 탈결합제/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 종류수 약 500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 1B는 효소없이 처리된 NSK 펄프이다:

대략 3%의 점조도로 섬유를 처리한다. 120 °F로 예열된 종류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 3% 테트라에틸암모늄 브로마이드 용액(건조 섬유 중량 기준으로 활성 화학물 1 중량%) 90 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 탈결합제/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 종류수 약 500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 1C는 효소없이 처리된 NSK 펄프이다:

대략 3%의 점조도로 섬유를 처리한다. 120 °F로 예열된 종류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 라우릴 트리메틸 암모늄 클로라이드(Sherex Chemical Co., Witco Corp., Greenwich, CT)(건조 섬유 중량 기준으로 활성 화학물질 1 중량%) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 탈결합제/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 종류수 약 500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 1D는 효소없이 처리된 NSK 펄프이다:

대략 3%의 점조도로 섬유를 처리한다. 120 °F로 예열된 종류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 3% N-데실-N,N-디메틸아민 옥사이드(Bar Iox(등록상표) 10S-Lonza, Inc., Fairlawn, NJ)(건조 겉유 중량 기준으로 N-데실-N,N-디메틸아민 옥사이드 1 중량%) 10 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 탈결합제/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 종류수 약 500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 1E를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

대략 3%의 점조도로 섬유를 처리한다. 120 °F로 예열된 종류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w) 케어자임 5.0 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl[종류수 2,000 mL중의 클로록스(Clorox; 등록상표)(The Clorox Co., Oakland, CA로부터 입수) 4 mL] 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 종류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 1F를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

대략 3%의 점조도로 섬유를 처리한다. 120 °F로 예열된 종류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 2 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 60 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과

지가 장착된 부호너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(증류수 2,000 mL중의 클로록스 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 증류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부호너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 회석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 1G를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 캐어자임 용액(완전 건조 펄프에 대해 1 %(v/w)의 캐어자임 5.0 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 증류수중의 헥사메토늄 브로마이드(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, 카탈로그 번호 21,967-3) 1%(중량/부피) 용액 30 mL를 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 두 번째로 1 시간동안 계속 혼합시킨다. 상기 두 번째 시간이 끝날 때에, 개질된 섬유의 슬러리를 여과, 반응 중지 또는 분해 없이 저밀도 핸드시이트로 직접 제조한다.

샘플 1H를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 캐어자임 용액(완전 건조 펄프에 대해 2 부피%의 캐어자임 5.0 L 첨가) 60 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 증류수중의 헥사메토늄 브로마이드(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, 카탈로그 번호 21,967-3) 1%(중량/부피) 용액 30 mL를 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 두 번째로 1 시간동안 계속 혼합시킨다. 상기 두 번째 시간이 끝날 때에, 개질된 섬유의 슬러리를 여과, 반응 중지 또는 분해 없이 저밀도 핸드시이트로 직접 제조한다.

샘플 1I를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 캐어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 캐어자임 5.0 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 증류수중의 테트라에틸암모늄 브로마이드(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, 카탈로그 번호 14,002-3) 1%(중량/부피) 용액 30 mL를 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 두 번째로 1 시간동안 계속 혼합시킨다. 상기 두 번째 시간이 끝날 때에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부호너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(증류수 2,000 mL중의 클로록스 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 증류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부호너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 회석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 1J를 하기 공정에 의해 개질된 펄프로부터 제조한다:

펄프 케이크를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 캐어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 캐어자임 5.0 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 펄프/슬러리의 혼합 속도를 증가시켜 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 증류수중의 라우릴 트리메틸 암모늄 클로라이드(Sherex Chemical Co., Witco Corp., Greenwich, CT) 1%(중량/부피) 용액 30 mL를 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 두 번째로 1 시간동안 계속 혼합시킨다. 상기 두 번째 시간이 끝날 때에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부호너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(증류수 2,000 mL중의 클로록스 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 증류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부호너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 회석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 1K를 하기 공정에 의해 개질된 펄프로부터 제조한다:

펄프 케이크를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 캐어자임

용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 펄프/효소 슬러리의 혼합 속도를 증가시켜 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 종류수중의 트리에탄올아민 (Dow Chemical Co., Midland MI) 1%(중량/부피) 용액 30 mL을 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 두 번째로 1 시간동안 계속 혼합시킨다. 상기 두 번째 시간이 끝날 때에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(종류수 2,000 mL중의 클로록스 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈 와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 종류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 1L을 하기 공정에 의해 개질된 펄프로부터 제조한다:

펄프 케이크를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 종류수를 먼저 120 °F의 수 옥에서 라이트닝 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 펄프/효소 슬러리의 혼합 속도를 증가시켜 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 효소/펄프 슬러리의 pH를 0.01 N NaOH를 첨가시켜 7.5로 조절한다. 종류수중의 N-데실-N,N-디메틸아민 옥사이드(Barlox 10S-Lonza, Inc., Fairlawn, NJ) 3%(중량/부피) 용액 10 mL을 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 두 번째로 1 시간동안 계속 혼합시킨다. 상기 두 번째 시간이 끝날 때에, 개질된 섬유의 슬러리를 HCl로 pH 3.8로 산성화시킨다. 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 종류수 약 500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 1M을 하기 공정에 의해 개질된 펄프로부터 제조한다:

펄프 케이크를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 종류수를 먼저 120 °F의 수 옥에서 라이트닝 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 펄프/효소 슬러리의 혼합 속도를 증가시켜 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 종류수중의 라우릴 트리메틸 암모늄 클로라이드(Sherex Chemical Co., Witco Corp., Greenwich, CT) 1%(중량/부피) 용액 30 mL을 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 55 분동안 계속 혼합시킨다. 상기 라우릴 트리메틸 암모늄 클로라이드와 개질된 펄프 슬러리를 혼합시킨 후에, 카복시메틸 셀룰로즈(Aqualon Company, Wilmington, DE) 2% 용액(활성 화학물질 1 중량%/건조 섬유 중량 기준) 15 mL을 가하고 5 분간 계속해서 반응시킨다. 이어서 개질된 섬유의 슬러리를 여과, 반응 중지 또는 분해없이 저밀도 핸드시이트로 직접 제조한다.

샘플 1N을 하기 공정에 의해 개질된 펄프로부터 제조한다:

상기 B 항으로부터 제조된 3 개의 개질되지 않은 펄프 케이크를 콘텀 마크(Quantum Mark) III 고 강도 실험실용 혼합기에서 대략 5%의 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 종류수를 먼저 대략 10 초동안 2% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 45 mL과 혼합하고 120 °F를 유지하도록 프로그래밍된 혼합 용기로 옮긴다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 뚜껑을 상기 용기의 상부에 고정시킨 후에, 혼합기 축을 맞물려 10 초동안 대략 1,200 RPM(고 강도 혼합)의 속도로 혼합시킨 다음 정지시킨다. 나머지 시간 동안, 1,200 RPM에서의 10 초동안 혼합이 매 10 분마다 일어난다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 가능한 한 많은 물질을 유지시키기 위해서 투박한 무명천이 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 생성된 펄프 케이크를 상기 무명천으로부터 박리시키고, 이어서 대략 3,000 mL의 100 ppm NaOCl(종류수 2,000 mL중의 클로록스 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈 와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 가능한 한 많은 물질을 유지시키기 위해서 투박한 무명천이 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 케이크를 종류수 대략 1,500 mL로 세정하고 탈수시킨다. 생성된 펄프 케이크를 상기 무명천으로부터 박리시키고, 이어서 완전 건조 질량 30 g에 상응하는 샘플을 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 10를 하기 공정에 의해 개질된 펄프로부터 제조한다:

상기 B 항으로부터 제조된 6 개의 개질되지 않은 펄프 케이크를 콘텀 마크 III 고 강도 실험실용 혼합기에서 대략 10%의 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 종류수를 먼저 대략 10 초동안 2% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 90 mL과 혼합하고 120 °F를 유지하도록 프로그래밍된 혼합 용기로 옮긴다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 뚜껑을 상기 용기의 상부에 고정시킨 후에, 혼합기 축을 맞물려 10 초동안 대략 1,200 RPM(고 강도 혼합)의 속도로 혼합시킨 다음 정지시킨다. 나머지 시간 동안, 1,200 RPM에서의 10 초동안 혼합이 매 10 분마다 총 70 초동안 일어난다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 가능한 한 많은 물질을 유지시키기 위해서 투박한 무명천이 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 생성

된 펄프 케이크를 상기 무명천으로부터 박리시키고, 이어서 대략 6,000 mL의 100 ppm NaOCl(증류수 2,000 mL중의 클로록스 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 가능한 많은 물질을 유지시키기 위해서 투박한 무명천이 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 케이크를 대략 3,000 mL의 증류수로 세정하고 탈수시킨다. 생성된 펄프 케이크를 상기 무명천으로부터 박리시키고, 이어서 완전 건조 질량 30 g에 상응하는 샘플을 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 1P를 하기 공정에 의해 개질된 펄프로부터 제조한다:

상기 B 항으로부터 제조된 8 개의 개질되지 않은 펄프 케이크를 판텀 마크 III 고 강도 실험실용 혼합기에서 대략 13.3%의 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 대략 10 초동안 2% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1.12%(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 135 mL과 혼합하고 120 °F를 유지하도록 프로그래밍된 혼합 용기로 옮긴다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 뚜껑을 상기 용기의 상부에 고정시킨 후에, 혼합기 축을 맞물려 10 초동안 대략 1,200 RPM(고 강도 혼합)의 속도로 혼합시킨 다음 정지시킨다. 나머지 시간 동안, 1,200 RPM에서의 10 초동안 혼합이 매 10 분마다 일어난다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 가능한 많은 물질을 유지시키기 위해서 투박한 무명천이 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 생성된 펄프 케이크를 상기 무명천으로부터 박리시키고, 이어서 대략 6,000 mL의 100 ppm NaOCl(증류수 2,000 mL중의 클로록스 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 가능한 많은 물질을 유지시키기 위해서 투박한 무명천이 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 케이크를 대략 5,000 mL의 증류수로 세정하고 탈수시킨다. 생성된 펄프 케이크를 상기 무명천으로부터 박리시키고, 이어서 완전 건조 질량 30 g에 상응하는 샘플을 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 1Q를 하기 공정에 의해 개질된 펄프로부터 제조한다:

상기 B 항으로부터 제조된 6 개의 개질되지 않은 펄프 케이크를 판텀 마크 III 고 강도 실험실용 혼합기에서 대략 10%의 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 대략 10 초동안 2% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 90 mL과 혼합하고 120 °F를 유지하도록 프로그래밍된 혼합 용기로 옮긴다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 뚜껑을 상기 용기의 상부에 고정시킨 후에, 혼합기 축을 맞물려 10 초동안 대략 1,200 RPM(고 강도 혼합)의 속도로 혼합시킨다. 상기 초기 고 강도 혼합 단계 후에, 1,200 RPM에서의 10 초동안의 저 강도 혼합이, 1,200 RPM에서의 고 강도 혼합이 20 초동안 수행되는 25, 40 및 50 분의 시간을 제외한 나머지 시간 동안 매 2 분마다 일어난다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 증류수중의 이수소화된 탈로우디메틸 암모늄 메틸 설페이트(Sherex Chemical Co., Witco Corp., Greenwich, CT)의 4%(중량/부피) 유화액 40 mL(건조 섬유에 대해 0.9% 첨가)과 증류수중의 라우릴 트리메틸 암모늄 클로라이드(Sherex Chemical Co., Witco Corp., Greenwich, CT)의 4%(중량/부피) 용액 50 mL(건조 섬유에 대해 1.1% 첨가)의 배합물을 효소/펄프 슬러리에 가하여 총 2% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성한다. 뚜껑을 다시 상기 용기의 상부에 고정시킨 후에, 혼합기 축을 맞물려 대략 1,200 RPM(고 강도 혼합)의 속도로 10 초동안 혼합시킨 다음 정지시킨다. 다음 30 분간 대략 1,200 RPM 속도에서의 10 초동안의 혼합이 매 3 분마다 일어난다. 상기 처리 기간의 끝에서, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 가능한 한 많은 물질을 유지시키기 위해서 투박한 무명천이 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 케이크를 대략 3,000 mL의 증류수로 세정하고 탈수시킨다. 생성된 펄프 케이크를 상기 무명천으로부터 박리시키고, 이어서 완전 건조 질량 30 g에 상응하는 샘플을 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

하기 표 1은 제조된 저 밀도 핸드시이트 샘플들의 밀도, 건조 인장 지수, 간격이 0인 경우의 건조 및 습윤 인장 지수, 및 DT/DZST 비의 결과를 나타낸다. 이 표로부터 섬유를 케어자임으로 효소 개질시킨 결과 개질되지 않은 대조용 섬유로부터 제조된 핸드시이트 샘플에 비해 상기 사이트의 전체적인 건조 인장 지수(DT)는 유지 또는 개선시키면서 NSK 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수(DZST)는 실질적으로 감소했음을 알 수 있다. 효소 개질된 섬유에 화학적 탈결함제를 첨가하면 상기 DZST가 추가로 감소한다. 더욱 또한, 효소 처리와 동반된 고 강도 혼합, 및 효소와 탈결함제 모두에 의한 처리 단계는 사이트의 인장력에 부정적인 영향을 미치지 않으면서 DZST는 훨씬 더 크게 감소시켰다.

[표 1]

샘플(설명 [*])	밀도 (g/cc)	DZST (N m/g)	DZST 감 소율(%)	DT (N m/g)	DZST/ DT 비	WZST (N m/g)
대조용 NSK ^{**}	0.174	138.9	--	16.3	8.5	121.0
1A(1% HMB) ^{**}	0.152	142.8	-2.8	14.5	9.8	118.0
1B(3% TEAB) ^{**}	0.195	137.9	0.7	15.2	9.1	120.2
1C(1% LTAC) ^{**}	0.153	134.6	3.1	14.0	9.6	113.7
1D(1% B10S) ^{**}	0.153	138.4	0.4	12.8	10.8	125.2
1E(1% Cz)	0.145	97.1	30.1	19.4	5.0	45.3
1F(2% Cz)	0.148	93.8	32.5	16.1	5.8	43.3
1G(1% Cz, 1% HMB)	0.156	81.5	41.3	18.6	4.4	34.7
1H(2% Cz, 1% HMB)	0.125	74.8	46.2	14.2	5.3	27.7
1I(1% Cz, 1% TEAB)	0.154	80.6	42.0	16.5	4.9	36.0
1J(1% Cz, 1% LTAC)	0.153	89.3	35.7	17.3	5.2	38.9
1K(1% Cz, 1% TEA)	0.155	93.5	32.7	19.6	4.8	45.2
1L(1% Cz, 1% B10S)	0.155	91.2	34.3	17.6	5.2	45.3
1M(1% Cz, 1% LTAC/ 1% CMC)	0.147	79.6	42.7	18.4	4.3	29.1
1N(1% Cz, HIM 5% k)	0.136	99.8	28.2	17.6	5.7	46.0
1O(1% Cz, HIM 10% k)	0.134	90.7	34.7	19.1	4.7	33.5
1P(1.1% Cz, HIM 13.3% k)	0.122	81.3	41.5	19.8	4.1	22.5
1Q(1% Cz, 0.9% DTDMAMS + 1.1% LTAC, HIM 10% k(전체적 으로))	0.156	73.7	46.9	22.9	3.2	21.0

* Cz = 케어자임 5.0 L,

HMB = 헥사메토늄 브로마이드,

TEAB = 테트라에틸암모늄 브로마이드,

LTAC = 라우릴 트리메틸암모늄 클로라이드,

TEA = 트리에탄올아민,

B10S = 발록스(Barlox; 등록상표) 10S,

CMC= 카복시메틸 셀룰로즈,

HIM = 고 강도 혼합,

k = 점조도,

DTDMAMS = 이수소화된 탈로우 디메틸 암모늄 메틸 스플레이트

** 본 발명의 실시예가 아님

실시예 2

NSK 섬유의 셀루클라스트에 의한 처리

상기 B 항의 북부 연재 크래프트(NSK) 펄프 케이크를 상기 개략된 공정을 사용하여 처리하고 4 개의 저 밀도 핸드시이트 샘플(샘플 당 6 개의 시이트)로 제조한다. 대조용 NSK 펄프는 표 1에서와 같다.

샘플 2A를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 아세트산 나트륨과 아세트산의 50 밀리몰 완충 용액(pH 4.7)에서 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 완충액을 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닝 실험실용 혼합기('Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 셀루클라스트 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 셀루클라스트 1.5 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/완충액 혼합물에 가한다. 상기 라이트닝 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부호너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100

ppm NaOCl(증류수 2,000 mL중의 클로록스 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 증류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 2B를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 아세트산 나트륨과 아세트산의 50 밀리몰 완충 용액(pH 4.7)에서 대략 3%의 점조도로 처리 한다. 120 °F로 예열된 완충액을 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기('Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 셀루클라스트 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 2%(v/w)의 셀루클라스트 1.5 L 첨가) 60 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/완충액 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(증류수 2,000 mL중의 클로록스 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 증류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 2C를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 아세트산 나트륨과 아세트산의 50 밀리몰 완충 용액(pH 4.7)에서 대략 3%의 점조도로 처리 한다. 120 °F로 예열된 완충액을 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기('Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 셀루클라스트 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1%(v/w)의 셀루클라스트 1.5 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/완충액 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 시간의 끝에서, 증류수중의 헥사메토늄 브로마이드(Aldrich Chemical Company Milwaukee, WI, 카탈로그 번호 21,967-3) 1%(중량/부피) 용액 30 mL을 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 두 번째로 1 시간동안 계속 혼합한다. 상기 두 번째 시간이 끝날 때에, 개질된 섬유의 슬러리를 여과, 반응 중지 또는 분해없이 저밀도 핸드시이트로 직접 제조한다.

샘플 2D를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 아세트산 나트륨과 아세트산의 50 밀리몰 완충 용액(pH 4.7)에서 대략 3%의 점조도로 처리 한다. 120 °F로 예열된 완충액을 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기('Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 셀루클라스트 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 2%(v/w)의 셀루클라스트 1.5 L 첨가) 60 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/완충액 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 시간의 끝에서, 증류수중의 헥사메토늄 브로마이드(Aldrich Chemical Company Milwaukee, WI, 카탈로그 번호 21,967-3) 1%(중량/부피) 용액 30 mL을 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 두 번째로 1 시간동안 계속 혼합한다. 상기 두 번째 시간이 끝날 때에, 개질된 섬유의 슬러리를 여과, 반응 중지 또는 분해없이 저밀도 핸드시이트로 직접 제조한다.

하기 표 2는 제조된 저 밀도 핸드시이트 샘플들의 밀도, 건조 인장 지수, 간격이 0인 경우의 건조 및 습윤 인장 지수, 및 DT/DZST 비의 결과를 나타낸다. 이 표로부터 섬유를 셀루클라스트로 효소 개질시킨 결과 개질되지 않은 대조용 섬유로부터 제조된 핸드시이트 샘플에 비해 상기 사이트의 전체적인 건조 인장 지수(DT)는 유지 또는 개선시키면서 NSK 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수(DZST)는 실질적으로 감소했음을 알 수 있다. 효소 개질된 섬유에 화학적 탈결합제를 첨가하면 상기 DZST가 추가로 감소한다.

[표 2]

샘플(설명*)	밀도 (g/cc)	DZST (N m/g)	DZST 감 소율(%)	DT (N m/g)	DZST/ DT 비	WZST (N m/g)
대조용 NSK**	0.174	138.9	--	16.3	8.5	121.0
2A(1% CC)	0.148	109.8	21.0	20.1	5.5	61.1
2B(2% CC)	0.153	96.7	30.4	16.7	5.8	42.1
2C(1% CC, 1% HMB)	0.140	101.8	26.8	16.1	6.3	47.9

2D(2% CC, 1% HMB)	0.151	79.1	43.1	15.9	5.0	31.3
* CC = 셀루클라스트(등록상표) 1.5 L,						
HMB = 헥사메토늄 브로마이드						
** 본 발명의 실시예가 아님						

실시예 3

NSK 섬유의 셀루자임 또는 페르고라제에 의한 처리

상기 B 항의 북부 연재 크래프트(NSK) 펄프 케이크를 상기 개략된 공정을 사용하여 처리하고 2 개의 저 밀도 핸드시이트 샘플(샘플 당 6 개의 시이트)로 제조한다. 대조용 NSK 펄프는 표 1에서와 같다.

샘플 3A를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

대략 3%의 점조도로 섬유를 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트 닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 셀루자임 0.7 T(완전 건조 펄프를 기준으로 6.3 %(w/w)의 셀루자임 0.7 T 첨가) 1.89 g과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(증류수 2,000 mL중의 클로록스 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 증류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 회석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 3B를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 아세트산 낫트륨과 아세트산의 50 밀리몰 완충 용액(pH 4.7)에서 대략 3%의 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 완충액을 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트 닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 페르고라제 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 페르고라제 A40 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/완충액 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(증류수 2,000 mL중의 클로록스 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 증류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 회석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

하기 표 3은 제조된 저 밀도 핸드시이트 샘플들의 밀도, 건조 인장 지수, 간격이 0인 경우의 건조 및 습윤 인장 지수, 및 DT/DZST 비의 결과를 나타낸다. 이 표로부터 섬유를 셀루자임 및 페르고라제로 효소 개질시킨 결과 개질되지 않은 대조용 섬유로부터 제조된 핸드시이트 샘플에 비해 상기 시이트의 전체적인 건조 인장 지수(DT)는 유지 또는 개선시키면서 NSK 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수(DZST)는 실질적으로 감소했음을 알 수 있다.

[표 3]

샘플(설명)	밀도 (g/cc)	DZST (N m/g)	DZST 감 소율(%)	DT (N m/g)	DZST/ DT 비	WZST (N m/g)
대조용 NSK*	0.174	138.9	--	16.3	8.5	121.0
3A(6.3% 셀루자임(등록상표))	0.155	77.6	44.1	19.0	4.1	33.9
3B(1% 페르고라제(등록상표))	0.135	104.1	25.1	16.6	6.3	53.8

* 본 발명의 실시예가 아님

실시예 4

34-21

유칼립투스 섬유의 케어자임에 의한 처리

상기 B 항의 유칼립투스(Euc) 펄프 케이크를 상기 개략된 공정을 사용하여 처리하고 5 개의 저 밀도 핸드시이트 샘플(샘플 당 6 개의 시이트)로 제조한다. 대조용 유칼립투스 펄프는 개질시키지 않은 채로 두고 이를 수돗물로 2,000 mL까지 회석시키고 핸드시이트 제조 전에 TAPPI 표준 분해기

에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 4A를 하기 공정에 의해 개질된 유칼립투스 펄프로부터 제조한다:

대략 3%의 점조도로 섬유를 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(증류수 2,000 mL중의 클로록스(등록상표)(Clorox) 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 증류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPP I 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 4B를 하기 공정에 의해 개질된 유칼립투스 펄프로부터 제조한다:

대략 3%의 점조도로 섬유를 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 2 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 60 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(증류수 2,000 mL중의 클로록스(등록상표)(Clorox) 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 증류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPP I 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 4C를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 증류수중의 헥사메토늄 브로마이드(Aldrich Chemical Company Milwaukee, WI, 카탈로그 번호 21,967-3) 1%(중량/부피) 용액 30 mL를 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 두 번째로 1 시간동안 계속 혼합한다. 상기 두 번째 시간이 끝날 때에, 개질된 섬유의 슬러리를 여과, 반응 중지 또는 분해없이 저밀도 핸드시이트로 직접 제조한다.

샘플 4D를 하기 공정에 의해 개질된 유칼립투스 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 2 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 60 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 증류수중의 헥사메토늄 브로마이드(Aldrich Chemical Company Milwaukee, WI, 카탈로그 번호 21,967-3) 1%(중량/부피) 용액 30 mL를 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 두 번째로 1 시간동안 계속 혼합한다. 상기 두 번째 시간이 끝날 때에, 개질된 섬유의 슬러리를 여과, 반응 중지 또는 분해없이 저밀도 핸드시이트로 직접 제조한다.

샘플 4E를 하기 공정에 의해 개질된 유칼립투스 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 증류수중의 테트라에틸암모늄 브로마이드(Aldrich Chemical Company Milwaukee, WI, 카탈로그 번호 14,002-3) 1%(중량/부피) 용액 30 mL를 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 두 번째로 1 시간동안 계속 혼합한다. 상기 두 번째 시간이 끝날 때에, 개질된 섬유의 슬러리를 여과, 반응 중지 또는 분해없이 저밀도 핸드시이트로 직접 제조한다.

하기 표 4는 제조된 저 밀도 핸드시이트 샘플들의 밀도, 건조 인장 지수, 간격이 0인 경우의 건조 및 습윤 인장 지수, 및 DT/DZST 비의 결과를 나타낸다. 이 표로부터 섬유를 케어자임으로 효소 개질시킨 결과 개질되지 않은 대조용 섬유로부터 제조된 핸드시이트 샘플에 비해 상기 사이트의 전체적인 건조 인장 지수(DT)는 유지 또는 개선시키면서 경재 유칼립투스 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수(DZST)는 실질적으로 감소했음을 알 수 있다. 효소 개질된 섬유에 화학적 탈결

합제를 첨가하면 상기 DZST가 추가로 감소한다.

[표 4]

샘플(설명*)	밀도 (g/cc)	DZST (N m/g)	DZST 감 소율(%)	DT (N m/g)	DZST/ DT 비	WZST (N m/g)
대조용 Euc**	0.168	127.7	--	8.6	14.8	96.2
4A(1% Cz)	0.144	103.7	18.8	9.5	10.9	67.0
4B(2% Cz)	0.123	102.4	19.8	9.3	11.0	72.2
4C(1% Cz, 1% HMB)	0.134	82.5	35.4	10.4	8	37.7
4D(2% Cz, 1% HMB)	0.119	85.5	33.1	8.3	10.3	44.1
4E(1% Cz, 1% TEAB)	0.135	93.7	26.6	10.4	9.0	47.4

* Cz = 케어자임(등록상표) 5.0 L,

HMB = 헥사메토늄 브로마이드,

TEAB = 테트라에틸암모늄 브로마이드

** 본 발명의 실시예가 아님

실시예 5

유칼립투스 섬유의 셀루클라스트에 의한 처리

상기 B 항의 유칼립투스(Euc) 펄프 케이크를 상기 개략된 공정을 사용하여 처리하고 4 개의 저 밀도 핸드시이트 샘플(샘플 당 6 개의 사이트)로 제조한다. 대조용 유칼립투스 펄프는 표 4에서와 같다.

샘플 5A를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 아세트산 나트륨과 아세트산의 50 밀리몰 완충 용액(pH 4.7)에서 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 완충액을 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기('Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 셀루클라스트 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1%(v/w)의 셀루클라스트 1.5 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/완충액 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(증류수 2,000 mL중의 클로록스 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 증류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 5B를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 아세트산 나트륨과 아세트산의 50 밀리몰 완충 용액(pH 4.7)에서 대략 3%의 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 완충액을 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기('Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 셀루클라스트 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 2%(v/w)의 셀루클라스트 1.5 L 첨가) 60 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/완충액 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(증류수 2,000 mL중의 클로록스(등록상표)(Clorox) 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 증류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 5C를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 아세트산 나트륨과 아세트산의 50 밀리몰 완충 용액(pH 4.7)에서 대략 3%의 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 완충액을 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기('Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 셀루클라스트 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1%(v/w)의 셀루클라스트 1.5 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/완충액 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 증류수중의 헥사메토늄 브로마이드(Aldrich Chemical Company Milwaukee, WI, 카탈로그 번호 21,967-3) 1%(중량/부피) 용액 30 mL을 효소/펄프 슬러리

에 대하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 두 번째로 1 시간동안 계속 혼합한다. 상기 두 번째 시간이 끝날 때에, 개질된 섬유의 슬러리를 여과, 반응 중지 또는 분해없이 저밀도 핸드사이트로 직접 제조한다.

샘플 5D를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 아세트산 나트륨과 아세트산의 50 밀리몰 완충 용액(pH 4.7)에서 대략 3%의 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 완충액을 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기('Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 셀루클라스트 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 2%(v/w)의 셀루클라스트 1.5 L 첨가) 60 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/완충액 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 시간의 끝에서, 종류수중의 헥사메토늄 브로마이드(Aldrich Chemical Company Milwaukee, WI, 카탈로그 번호 21,967-3) 1%(중량/부피) 용액 30 mL을 효소/펄프 슬러리에 대하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 두 번째로 1 시간동안 계속 혼합한다. 상기 두 번째 시간이 끝날 때에, 개질된 섬유의 슬러리를 여과, 반응 중지 또는 분해없이 저밀도 핸드사이트로 직접 제조한다.

하기 표 5는 제조된 저 밀도 핸드사이트 샘플들의 밀도, 건조 인장 지수, 간격이 0인 경우의 건조 및 습윤 인장 지수, 및 DT/DZST 비의 결과를 나타낸다. 이 표로부터 섬유를 셀루클라스트로 효소 개질시킨 결과 개질되지 않은 대조용 섬유로부터 제조된 핸드사이트 샘플에 비해 상기 사이트의 전체적인 건조 인장 지수(DT)는 유지 또는 개선시키면서 NSK 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수(DZST)는 실질적으로 감소했음을 알 수 있다. 효소 개질된 섬유에 화학적 탈결합제를 첨가하면 상기 DZST가 추가로 감소한다.

[표 5]

샘플(설명*)	밀도 (g/cc)	DZST (N m/g)	DZST 감 소율(%)	DT (N m/g)	DZST/ DT 비	WZST (N m/g)
대조용 Euc**	0.168	127.7	--	8.6	14.8	96.2
5A(1% CC)	0.132	99.9	21.8	9.9	10.1	55.8
5B(2% CC)	0.128	79.1	38.1	8.2	9.6	39.3
5C(1% CC, 1% HMB)	0.117	89.9	29.6	8.0	11.2	49.5
5D(2% CC, 1% HMB)	0.108	62.8	50.8	4.4	14.3	30.3

* CC = 셀루클라스트(등록상표) 1.5 L,
HMB = 헥사메토늄 브로마이드
** 본 발명의 실시예가 아님

실시예 6

유칼립투스 섬유의 셀루자임에 의한 처리

상기 B 항의 유칼립투스(Euc) 펄프 케이크를 상기 개략된 공정을 사용하여 처리하고 하나의 저 밀도 핸드사이트 샘플(샘플 당 6 개의 사이트)로 제조한다. 대조용 유칼립투스 펄프는 표 4에서와 같다.

샘플 6A를 하기 공정에 의해 개질된 유칼립투스 펄프로부터 제조한다:

대략 3%의 점조도로 섬유를 처리한다. 120 °F로 예열된 종류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기('Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 셀루자임 0.7 T(완전 건조 펄프를 기준으로 6.3 %(w/w)의 셀루자임 0.7 T 첨가) 1.89 g과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(종류수 2,000 mL 중의 클로록스 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 종류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드사이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

[표 6]

샘플(설명)	밀도 (g/cc)	DZST (N m/g)	DZST 감 소율(%)	DT (N m/g)	DZST/ DT 비	WZST (N m/g)
대조용 Euc*	0.168	127.7	--	8.6	14.8	96.2
6A(6.3% 셀루자임(등록상표))	0.115	74.7	41.5	8.5	8.8	34.5

* 본 발명의 실시예가 아님

실시예 7

북부 경재 설파이트(NHS)의 케어자임에 의한 처리

상기 B 항의 북부 경재 설파이트(NHS) 펄프 케이크를 상기 개략된 공정을 사용하여 처리하고 3 개의 저 밀도 핸드시이트 샘플(샘플 당 6 개의 사이트)로 제조한다. 대조용 NHS 펄프는 개질시키지 않은 채로 두고 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 7A를 하기 공정에 의해 개질된 NHS 펄프로부터 제조한다:

대략 3%의 점조도로 섬유를 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트 닌 실험실용 혼합기('Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트 닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 증류수 약 500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(증류수 2,000 mL중의 클로록스 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 증류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 7B를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트 닌 실험실용 혼합기('Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트 닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 증류수중의 헥사메토늄 브로마이드(Aldrich Chemical Company Milwaukee, WI, 카탈로그 번호 21.967-3) 1%(중량/부피) 용액 30 mL를 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 두 번째로 1 시간동안 계속 혼합한다. 상기 두 번째 시간이 끝날 때에, 개질된 섬유의 슬러리를 여과, 반응 중지 또는 분해없이 저밀도 핸드시이트로 직접 제조한다.

하기 표 7은 제조된 저 밀도 핸드시이트 샘플들의 밀도, 건조 인장 지수, 간격이 0인 경우의 건조 및 습윤 인장 지수, 및 DT/DZST 비의 결과를 나타낸다. 이 표로부터 섬유를 케어자임으로 효소 개질시킨 결과 개질되지 않은 대조용 섬유로부터 제조된 핸드시이트 샘플에 비해 상기 사이트의 전체적인 건조 인장 지수(DT)는 유지 또는 개선시키면서 NHS 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수(DZST)는 실질적으로 감소했음을 알 수 있다. 효소 개질된 섬유에 화학적 탈결합제를 첨가하면 상기 DZST가 추가로 감소한다.

[표 7]

샘플(설명*)	밀도 (g/cc)	DZST (N m/g)	DZST 감 소율(%)	DT (N m/g)	DZST/ DT 비	WZST (N m/g)
대조용 NHS**	0.095	95.3	--	3.1	30.7	85.1
7A(1% Cz)	0.097	71.0	25.5	6.3	11.3	35.4
7B(1% Cz, 1% HMB)	0.094	60.2	36.2	5.3	11.4	28.7

* Cz = 케어자임(등록상표) 5.0 L,
HMB = 헥사메토늄 브로마이드
** 본 발명의 실시예가 아님

실시예 8

북부 경재 설파이트의 셀루클라스트에 의한 처리

상기 B 항의 북부 경재 설파이트(NHS) 펄프 케이크를 상기 개략된 공정을 사용하여 처리하고 4 개의 저 밀도 핸드시이트 샘플(샘플 당 6 개의 시이트)로 제조한다. 대조용 NHS 펄프는 표 7에서 같다.

샘플 8A를 하기 공정에 의해 개질된 NHS 펄프로부터 제조한다:

섬유를 아세트산 나트륨과 아세트산의 50 밀리몰 완충 용액(pH 4.7)에서 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 완충액을 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기('Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 셀루클라스트 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1%(v/w)의 셀루클라스트 1.5 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/완충액 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(증류수 2,000 mL중의 클로록스(등록상표)(Clorox) 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 증류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 8B를 하기 공정에 의해 개질된 NHS 펄프로부터 제조한다:

섬유를 아세트산 나트륨과 아세트산의 50 밀리몰 완충 용액(pH 4.7)에서 대략 3%의 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 완충액을 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기('Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 셀루클라스트 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 2%(v/w)의 셀루클라스트 1.5 L 첨가) 60 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/완충액 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(증류수 2,000 mL중의 클로록스 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 증류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 8C를 하기 공정에 의해 개질된 NHS 펄프로부터 제조한다:

섬유를 아세트산 나트륨과 아세트산의 50 밀리몰 완충 용액(pH 4.7)에서 대략 3%의 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 완충액을 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기('Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 셀루클라스트 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1%(v/w)의 셀루클라스트 1.5 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/완충액 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 증류수중의 헥사메토늄 브로마이드(Aldrich Chemical Company Milwaukee, WI, 카탈로그 번호 21,967-3) 1%(중량/부피) 용액 30 mL을 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 두 번째로 1 시간동안 계속 혼합한다. 상기 두 번째 시간이 끝날 때에, 개질된 섬유의 슬러리를 여과, 반응 중지 또는 분해없이 저밀도 핸드시이트로 직접 제조한다.

샘플 8D를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 아세트산 나트륨과 아세트산의 50 밀리몰 완충 용액(pH 4.7)에서 대략 3%의 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 완충액을 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기('Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 셀루클라스트 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 2%(w/w)의 셀루클라스트 1.5 L 첨가) 60 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/완충액 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 증류수중의 헥사메토늄 브로마이드(Aldrich Chemical Company Milwaukee, WI, 카탈로그 번호 21,967-3) 1%(중량/부피) 용액 30 mL을 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 두 번째로 1 시간동안 계속 혼합한다. 상기 두 번째 시간이 끝날 때에, 개질된 섬유의 슬러리를 여과, 반응 중지 또는 분해없이 저밀도 핸드시이트로 직접 제조한다.

하기 표 8은 제조된 저 밀도 핸드시이트 샘플들의 밀도, 건조 인장 지수, 간격이 0인 경우의 건조 및 습유 인장 지수, 및 DT/DZST 비의 결과를 나타낸다. 이 표로부터 섬유를 셀루클라스트로 효소 개질시킨 결과 개질되지 않은 대조용 섬유로부터 제조된 핸드시이트 샘플에 비해 상기 시이트의 전체적인 건조 인장 지수(DT)는 유지 또는 개선되면서 NHS 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수(DZST)는 실질적으로 감소했음을 알 수 있다. 효소 개질된 섬유에 화학적 탈결함제를 첨가하면, 상기 DZST가 추가로 감소한다.

[표 8]

샘플(설명*)	밀도 (g/cc)	DZST (N m/g)	DZST 감 소율(%)	DT (N m/g)	DZST/ DT 비	WZST (N m/g)
대조용 NHS**	0.095	95.3	--	3.1	30.7	85.1
8A(1% CC)	0.094	64.3	32.5	7.5	8.6	46.3
8B(2% CC)	0.099	55.7	41.6	6.4	8.7	37.3
8C(1% CC, 1% HMB)	0.094	60.4	36.6	6.3	9.6	38
8D(2% CC, 1% HMB)	0.091	47.6	50.1	3.4	14.0	26.9

* CC = 셀루클라스트(등록상표) 1.5 L,
HMB = 헥사메토늄 브로마이드
** 본 발명의 실시예가 아님

실시예 9

남부 연재 크래프트 섬유의 케어자임에 의한 처리

상기 B 항의 남부 연재 크래프트(SSK) 펄프 케이크를 상기 개략된 공정을 사용하여 처리하고 3 개의 저 밀도 핸드시이트 샘플(샘플 당 6 개의 사이트)로 제조한다. 대조용 SSK 펄프는 개질시키지 않은 채로 두고 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 9A를 하기 공정에 의해 개질된 SSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 30 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 증류수중의 헥사메토늄 브로마이드(Aldrich Chemical Company Milwaukee, WI, 카탈로그 번호 21,967-3) 1%(중량/부피) 용액 30 mL를 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 두 번째로 1 시간동안 계속 혼합한다. 상기 두 번째 시간이 끝날 때에, 개질된 섬유의 슬러리를 여과, 반응 중지 또는 분해없이 저밀도 핸드시이트로 직접 제조한다.

샘플 9B를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 1% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 2 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 60 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 증류수중의 헥사메토늄 브로마이드(Aldrich Chemical Company Milwaukee, WI, 카탈로그 번호 21,967-3) 1%(중량/부피) 용액 30 mL를 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 두 번째로 1 시간동안 계속 혼합한다. 상기 두 번째 시간이 끝날 때에, 개질된 섬유의 슬러리를 여과, 반응 중지 또는 분해없이 저밀도 핸드시이트로 직접 제조한다.

하기 표 9는 제조된 저 밀도 핸드시이트 샘플들의 밀도, 건조 인장 지수, 건조 및 간격이 0인 경우의 습윤 인장 지수, 및 DT/DZST 비의 결과를 나타낸다. 이 표로부터 섬유를 케어자임으로 효소 개질시킨 결과 개질되지 않은 대조용 섬유로부터 제조된 핸드시이트 샘플에 비해 상기 사이트의 전체적인 건조 인장 지수(DT)는 유지 또는 개선시키면서 SSK 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수(DZST)는 실질적으로 감소했음을 알 수 있다.

[표 9]

샘플(설명*)	밀도 (g/cc)	DZST (N m/g)	DZST 감 소율(%)	DT (N m/g)	DZST/ DT 비	WZST (N m/g)
대조용 SSK**	0.135	117.4	--	7.3	16.1	120.6
9A(1% Cz, 1% HMB)	0.125	68	42.1	5.8	11.7	30.9

9B(2% Cz, 1% HMB)	0.120	70.9	39.6	7.1	10.0	36.4
* Cz = 케어자임(등록상표) 5.0 L,						
HMB = 헥사메토늄 브로마이드						
** 본 발명의 실시예가 아님						

실시예 10

NSK 섬유의 처리 및 개선된 가요성을 갖는 섬유 구조물

상기 B 항의 북부 현재 크래프트(NSK) 펄프 케이크를 상기 개략된 공정을 사용하여 처리하고 15 개의 저 밀도 핸드시이트 샘플(샘플 당 6 개의 시이트)로 제조한다. 대조용 NSK 펄프는 개질시키지 않은 채로 두고 이를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조 전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 10A를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

대략 3%의 점조도로 섬유를 처리한다. 120 °F로 예열된 종류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트 닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 2% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 0.5 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 7.5 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트 닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(종류수 2,000 mL중의 클로록스(등록상표)(Clorox) 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 종류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 10B를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

대략 3%의 점조도로 섬유를 처리한다. 120 °F로 예열된 종류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트 닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 2% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1.5 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 22.5 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트 닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(종류수 2,000 mL중의 클로록스 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 종류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 10C를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 아세트산 나트륨과 아세트산의 50 밀리몰 완충 용액(pH 4.7)에서 대략 3%의 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 완충액을 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트 닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 2% 셀루클라스트 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 0.5 %(v/w)의 셀루클라스트 1.5 L 첨가) 7.5 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/완충액 혼합물에 가한다. 상기 라이트 닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(종류수 2,000 mL중의 클로록스 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 종류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 10D를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 아세트산 나트륨과 아세트산의 50 밀리몰 완충 용액(pH 4.7)에서 대략 3%의 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 완충액을 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트 닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 2% 셀루클라스트 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1.5 %(v/w)의 셀루클라스트 1.5 L 첨가) 22.5 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/완충액 혼합물에 가한다. 상기 라이트 닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 지정된 시간이 끝날 정도에, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 개질된 펄프 케이크를 대략 1,000 mL의 100 ppm NaOCl(종류수 2,000 mL중의 클로록스(등록상표)(Clorox) 4 mL) 용액에 가하고, 혼합하고 실온에서 최소 5 분간 반응시켜, 셀룰로즈와의 어떠한 추가적인 효소 반응도 중지시킨다. 중지시킨 후에, 개질된

펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 증류수 약 1,500 mL로 세정하고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 회석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

n-도데세닐숙시네이트 이나트륨 염의 제조:

증류수 500 g을 70 °C에서 대략 16 시간동안 n-도데세닐숙신산 무수물(98%의 농도, Milliken Chemical Company, Inman, SC) 3500 g과 혼합한다. 16시간의 반응 기간 후에, 1% 황산 나트륨 용액 3070 g을 가하고 1 시간 더 혼합시키고 열을 제거한다. 이어서 50% 수산화 나트륨 용액 1000 g을 일정하게 혼합시키면서 상기 유화액에 서서히 가하여 49% 농도의 n-도데세닐숙신산 일나트륨 염을 제조한다. 이로부터, 대표적인 샘플을 수득하고, 이를 증류수로 6%의 농도로 회석시키고, pH를 수산화 나트륨 용액으로 9로 조절하여 n-도데세닐숙시네이트 이나트륨 염을 제조한다.

n-옥타데세닐숙시네이트 이나트륨 염의 제조

n-옥타데세닐숙신산 무수물(100% 농도, Milliken Chemical Company, Inman, SC) 500 g을 70 °C에서 용융시키고, 이어서 증류수 50 g과 대략 16 시간 동안 혼합시킨다. 16시간의 반응 기간 후에, 상기 유화액으로 부터 열을 제거하고 이를 증류수 2000 g과 함께 50% 수산화 나트륨 용액 218 g과 혼합하여 n-옥타데세닐숙시네이트 이나트륨 염을 제조한다. 이어서 상기 유화액을 실온에서 추가로 20 시간동안 혼합하고 이어서 황산 나트륨 결정 100 g 및 증류수 400 g과 혼합한다. 이로부터 대표적인 샘플을 수득하고 이를 증류수로 6%의 농도로 회석시킨다.

샘플 10E를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 2% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 15 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 효소/펄프 슬러리의 pH를 0.1 N 수산화 나트륨으로 대략 10으로 조절한다. pH 조절 후에, n-도데세닐숙시네이트 이나트륨 염(상기 개시된 바와 같이 제조) 6%(중량/부피) 용액 25 mL를 상기 효소/펄프 슬러리에 가하여 5% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 30 분 더 계속 혼합시킨다. 30 분간 혼합시킨 후에, 효소/펄프/n-도데세닐숙시네이트 슬러리의 pH를 1N 황산으로 7로 조절한다. pH 조절 후에, 증류수 20 mL에 용해시킨 염화 칼슘(J.T. Baker, Phillipsburg, NJ) 1.75 g을 상기 효소/펄프/n-도데세닐숙시네이트 슬러리에 가하고 120 °F에서 추가로 5 분간 혼합시킨다. 상기 처리의 끝에서, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 회석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 10F를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 2% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 15 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 효소/펄프 슬러리의 pH를 0.1 N 수산화 나트륨으로 대략 10으로 조절한다. pH 조절 후에, n-도데세닐숙시네이트 이나트륨 염(상기 개시된 바와 같이 제조) 6%(중량/부피) 용액 5 mL를 상기 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 30 분 더 계속 혼합시킨다. 30 분간 혼합시킨 후에, 효소/펄프/n-도데세닐숙시네이트 슬러리의 pH를 1N 황산으로 7로 조절한다. pH 조절 후에, 증류수 20 mL에 용해시킨 염화 아연(J.T. Baker, Phillipsburg, NJ) 0.43 g을 상기 효소/펄프/n-도데세닐숙시네이트 슬러리에 가하고 120 °F에서 추가로 5 분간 혼합시킨다. 상기 처리의 끝에서, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 회석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 10G를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 2% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 15 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 효소/펄프 슬러리의 pH를 0.1 N 수산화 나트륨으로 대략 10으로 조절한다. pH 조절 후에, n-도데세닐숙시네이트 이나트륨 염(상기 개시된 바와 같이 제조) 6%(중량/부피) 용액 25 mL를 상기 효소/펄프 슬러리에 가하여 5% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 30 분 더 계속 혼합시킨다. 30 분간 혼합시킨 후에, 효소/펄프/n-도데세닐숙시네이트 슬러리의 pH를 1N 황산으로 7로 조절한다. pH 조절 후에, 증류수 20 mL에 용해시킨 염화 아연(J.T. Baker, Phillipsburg, NJ) 2.15 g을 상기 효소/펄프/n-도데세닐숙시네이트 슬러리에 가하고 120 °F에서 추가로 5 분간 혼합시킨다. 상기 처리의 끝에서, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 회석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 10H를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 2% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 15 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 효소/펄프 슬러리의 pH를 0.1 N 수산화 나트륨으로 대략 10으로 조절한다. pH 조절 후에, n-옥타데세닐숙시네이트 이나트륨 염(상기 개시된 바와 같이 제조) 6%(중량/부피) 용액 5 mL을 상기 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 30 분 더 계속 혼합시킨다. 30 분간 혼합시킨 후에, 효소/펄프/n-옥타데세닐숙시네이트 슬러리의 pH를 1N 황산으로 7로 조절한다. pH 조절 후에, 증류수 20 mL에 용해시킨 염화 칼슘(J.T. Baker, Phillipsburg, NJ) 0.27 g을 상기 효소/펄프/n-옥타데세닐숙시네이트 슬러리에 가하고 120 °F에서 추가로 5 분간 계속 혼합시킨다. 상기 처리의 끝에서, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 10I를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 2% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 15 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 효소/펄프 슬러리의 pH를 0.1 N 수산화 나트륨으로 대략 10으로 조절한다. pH 조절 후에, n-도데세닐숙시네이트 이나트륨 염(상기 개시된 바와 같이 제조) 6%(중량/부피) 용액 25 mL을 상기 효소/펄프 슬러리에 가하여 5% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 30 분 더 계속 혼합시킨다. 30 분간 혼합시킨 후에, 효소/펄프/n-옥타데세닐숙시네이트 슬러리의 pH를 1N 황산으로 7로 조절한다. pH 조절 후에, 증류수 20 mL에 용해시킨 염화 칼슘(J.T. Baker, Phillipsburg, NJ) 1.36 g을 상기 효소/펄프/n-옥타데세닐숙시네이트 슬러리에 가하고 120 °F에서 추가로 5 분간 혼합시킨다. 상기 처리의 끝에서, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 10J를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 2% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 15 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 효소/펄프 슬러리의 pH를 0.1 N 수산화 나트륨으로 대략 10으로 조절한다. pH 조절 후에, n-도데세닐숙시네이트 이나트륨 염(상기 개시된 바와 같이 제조) 6%(중량/부피) 용액 5 mL을 상기 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 30 분 더 계속 혼합시킨다. 30 분간 혼합시킨 후에, 효소/펄프/n-도데세닐숙시네이트 슬러리의 pH를 1N 황산으로 7로 조절한다. pH 조절 후에, 증류수 20 mL에 용해시킨 염화 칼슘(J.T. Baker, Phillipsburg, NJ) 0.35 g을 상기 효소/펄프/n-도데세닐숙시네이트 슬러리에 가하고 120 °F에서 추가로 5 분간 혼합시킨다. 상기 처리의 끝에서, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 10K를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 2% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 15 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 효소/펄프 슬러리의 pH를 0.1 N 수산화 나트륨으로 대략 10으로 조절한다. pH 조절 후에, n-옥타데세닐숙시네이트 이나트륨 염(상기 개시된 바와 같이 제조) 6%(중량/부피) 용액 5 mL을 상기 효소/펄프 슬러리에 가하여 1% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 30 분 더 계속 혼합시킨다. 30 분간 혼합시킨 후에, 효소/펄프/n-옥타데세닐숙시네이트 슬러리의 pH를 1N 황산으로 7로 조절한다. pH 조절 후에, 증류수 20 mL에 용해시킨 염화 아연(J.T. Baker, Phillipsburg, NJ) 0.33 g을 상기 효소/펄프/n-옥타데세닐숙시네이트 슬러리에 가하고 120 °F에서 추가로 5 분간 혼합시킨다. 상기 처리의 끝에서, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 10L를 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 증류수를 먼저 120 °F의 수욕에서

라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 2% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 15 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 효소/펄프 슬러리의 pH를 0.1 N 수산화 나트륨으로 대략 10으로 조절한다. pH 조절 후에, n-옥타데세닐숙시네이트 이나트륨 염(상기 개시된 바와 같이 제조) 6%(중량/부피) 용액 25 mL를 상기 효소/펄프 슬러리에 가하여 5% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 30 분 더 계속 혼합시킨다. 30 분간 혼합시킨 후에, 효소/펄프/n-옥타데세닐숙시네이트 슬러리의 pH를 1N 황산으로 7로 조절한다. pH 조절 후에, 종류수 20 mL에 용해시킨 염화 아연(J.T. Baker, Phillipsburg, NJ) 1.66 g를 상기 효소/펄프/n-옥타데세닐숙시네이트 슬러리에 가하고 120 °F에서 추가로 5 분간 혼합시킨다. 상기 처리의 끝에서, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 10M을 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 종류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 2% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 15 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 효소/펄프 슬러리의 pH를 0.1 N 수산화 나트륨으로 대략 10으로 조절한다. pH 조절 후에, n-도데세닐숙시네이트 이나트륨 염(상기 개시된 바와 같이 제조) 6%(중량/부피) 용액 25 mL를 상기 효소/펄프 슬러리에 가하여 5% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 30 분 더 계속 혼합시킨다. 30 분간 혼합시킨 후에, 효소/펄프/n-도데세닐숙시네이트 슬러리의 pH를 1N 황산으로 7로 조절한다. pH 조절 후에, 종류수 20 mL에 용해시킨 염화 아연(J.T. Baker, Phillipsburg, NJ) 2.15 g를 상기 효소/펄프/n-도데세닐숙시네이트 슬러리에 가하고 120 °F에서 추가로 5 분간 혼합시킨다. 상기 처리의 끝에서, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

샘플 10N을 하기 공정에 의해 개질된 NSK 펄프로부터 제조한다:

섬유를 대략 3%의 출발 점조도로 처리한다. 120 °F로 예열된 종류수를 먼저 120 °F의 수욕에서 라이트닌 실험실용 혼합기(Lightnin', Rochester, NY)를 통해 대략 15 초동안 2% 케어자임 용액(완전 건조 펄프를 기준으로 1 %(v/w)의 케어자임 5.0 L 첨가) 15 mL과 혼합한다. 개질되지 않은 펄프 케이크는 전자레인지를 통해 대략 120 °F로 예열시키고, 이어서 효소/수 혼합물에 가한다. 상기 라이트닌 혼합기의 혼합 속도를 증가시켜 펄프 슬러리의 연속적인 회전과 교반을 수행하고 대략 1 시간동안 반응시킨다. 상기 효소 반응 기간의 끝에서, 효소/펄프 슬러리의 pH를 0.1 N 수산화 나트륨으로 대략 10으로 조절한다. pH 조절 후에, n-도데세닐숙시네이트 이나트륨 염(상기 개시된 바와 같이 제조) 6%(중량/부피) 용액 25 mL를 상기 효소/펄프 슬러리에 가하여 5% 첨가 수준(활성 화학물질 중량/건조 섬유 중량 기준)을 달성하고 120 °F에서 30 분 더 계속 혼합시킨다. 30 분간 혼합시킨 후에, 효소/펄프/n-도데세닐숙시네이트 슬러리의 pH를 1N 황산으로 7로 조절한다. pH 조절 후에, 종류수 20 mL에 용해시킨 염화 칼슘(J.T. Baker, Phillipsburg, NJ) 1.75 g를 상기 효소/펄프/n-도데세닐숙시네이트 슬러리에 가하고 120 °F에서 추가로 5 분간 혼합시킨다. 상기 처리의 끝에서, 펄프 슬러리를 정량적으로 옮기고 여과지가 장착된 부흐너 깔때기에서 탈수시킨다. 이어서 생성된 개질된 펄프 케이크를 수돗물로 2,000 mL까지 희석시키고 핸드시이트 제조전에 TAPPI 표준 분해기에서 3,000 회전수로 분해시킨다.

하기 표 10은 제조된 저 밀도 핸드시이트 샘플들의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수, 굴곡 모듈러스/건조 인장력 비, 건조 인장력 및 인장 지수, 캘리퍼 및 기본 중량의 결과를 나타낸다. 이 표로부터 섬유를 케어자임으로 효소 개질시킨 다음 탈결합제와 염을 첨가한 결과 개질되지 않은 대조용 섬유로부터 제조된 핸드시이트 샘플에 비해 상기 시이트의 전체적인 건조 인장 지수(DT)는 유지 또는 개선시키면서 NSK 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수(DZST)는 실질적으로 감소했음을 알 수 있다. 또한, 상기 개질된 섬유로부터 제조된 시이트는 대조용 샘플에 비해 실질적으로 감소된 굴곡 모듈러스/건조 인장력 비를 나타낸다. 케어자임 및 탈결합제로부터 제조된 핸드시이트와 효소만으로 개질시킨 섬유의 평균 굴곡 모듈러스/건조 인장력 비는 각각 564 cm⁻²와 673 cm⁻²이며, 이는 30.5% 및 17.1%의 평균 감소율에 해당한다. 이러한 감소는 동일한 캘리퍼 및 건조 인장 강도에서 개선된 가요성과 유연성을 나타내며, 케어자임과 탈결합제의 조합이 바람직함을 나타낸다.

[표 10]

샘플(설명*)	DZST (N m/g)	굴곡강도/ DT 비 (1/cm ²)	굴곡강도/ DT 감소율(%)	DT (g/in)	DT (N m/g)	캘리퍼 r(밀)	기본 총량(#/ 3000ft ²)
대조용 NSK**	137.9	812	--	1043	15.3	6.9	16.3
10A(0.5% Cz)	146.2	704	13.3	1061	15.4	7.9	16.4
10B(1.5% Cz)	138.6	682	16.0	1016	15.0	7.6	16.2
10C(0.5% CC)	140.1	701	13.7	1118	16.1	7.8	16.6
10D(1.5% CC)	130.3	606	25.4	1095	16.2	7.8	16.1
10E(1% Cz, 5% DDS, CaCl ₂)	110.6	616	23.5	1169	16.8	8.0	16.6
10F(1% Cz, 1% DDS, ZnCl ₂)	109.2	611	24.8	1390	19.2	7.8	17.3
10G(1% Cz, 5% DDS, ZnCl ₂)	114.8	586	27.8	1226	16.5	8.1	17.8
10H(1% Cz, 1% ODS, CaCl ₂)	113.1	524	35.5	1401	19.5	8.1	17.1
10I(1% Cz, 5% ODS, CaCl ₂)	103.6	630	22.4	1381	19.2	7.8	17.2
10J(1% Cz, 1% DDS, CaCl ₂)	108.2	603	25.7	1344	18.5	8.2	17.3
10K(1% Cz, 1% ODS, ZnCl ₂)	113.0	504	37.9	1539	21.0	8.1	17.5
10L(1% Cz, 5% ODS, ZnCl ₂)	103.5	498	38.7	1446	19.9	8.3	17.4
10M(1% Cz, 5% DDS, ZnCl ₂)	107.6	529	34.9	1443	19.9	8.1	17.3
10N(1% Cz, 5% DDS, CaCl ₂)	109.4	541	33.4	1535	21.4	8.1	17.1

* Cz = 캐어자임(등록상표) 5.0 L,

CC = 셀루클라스트(등록상표) 1.5 L,

DDS = n-도데세닐숙시네이트 이나트륨 염,

ODS = n-옥타데세닐숙시네이트 이나트륨 염,

ZnCl₂ = 염화 아연,

CaCl₂ = 염화 칼슘

** 본 발명의 실시예가 아님

(57) 청구의 범위

청구항 1

간격이 0인 경우의 건조 인장 지수(dry zero span tensile index)가, 개질되지 않은 상응하는 셀룰로즈 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수 보다 35% 이상 작은 개질된 셀룰로즈 섬유.

청구항 2

간격이 0인 경우의 건조 인장 지수 대 간격이 0인 경우의 습윤 인장 지수의 비가 1.5 내지 3인 개질된 셀룰로즈 섬유.

청구항 3

제 1 항 또는 2 항에 있어서,

간격이 0인 경우의 건조 인장 지수가 개질되지 않은 상응하는 셀룰로즈 섬유의 간격이 0인 경우의

건조 인장 지수 보다 40% 이상, 바람직하게는 45% 이상 작은 개질된 셀룰로즈 섬유.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

개질된 북부, 남부 및 열대성 연재 크래프트 펄프로 이루어진 그룹, 바람직하게는 개질된 북부 연재 크래프트 섬유, 개질된 남부 연재 크래프트 섬유 및 이들의 혼합물; 개질된 북부, 남부 및 열대성 경재 크래프트 펄프; 개질된 북부, 남부 및 열대성 경재 설파이트 펄프; 및 개질된 북부, 남부 및 열대성 연재 설파이트 펄프; 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택됨을 특징으로 하는 개질된 셀룰로즈 섬유.

청구항 5

제 1 항 내지 4 항중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 셀룰라제 효소와 셀룰로즈 섬유를 배합하고, 상기 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수를 35% 이상까지 감소시키기에 충분한 기간동안 상기 배합물을 반응시킴으로써 제조됨을 특징으로 하는 개질된 셀룰로즈 섬유.

청구항 6

0.4 g/cc 이하의 밀도를 갖고, 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수가 개질되지 않은 상응하는 셀룰로즈 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수 보다 15% 이상 작은 개질된 셀룰로즈 섬유를 포함함을 특징으로 하고, 단위 건조 인장력 당 굴곡 모듈러스가 개질되지 않은 상응하는 섬유로부터 제조된 섬유 구조물의 단위 건조 인장력 당 굴곡 모듈러스 보다 30% 이상 작은 것을 추가의 특징으로 하는 섬유 구조물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

간격이 0인 경우의 건조 인장 지수가 개질되지 않은 상응하는 셀룰로즈 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수 보다 20% 이상, 바람직하게는 25% 이상 작은 개질된 셀룰로즈 섬유를 포함함을 특징으로 하고, 단위 건조 인장력 당 굴곡 모듈러스가 개질되지 않은 상응하는 섬유로부터 제조된 섬유 구조물의 단위 건조 인장력 당 굴곡 모듈러스 보다 35% 이상, 바람직하게는 40% 이상 작은 것을 추가의 특징으로 하는 섬유 구조물.

청구항 8

제 6 항 또는 7 항에 있어서,

개질된 섬유가 개질된 북부, 남부 및 열대성 연재 크래프트 펄프; 개질된 북부, 남부 및 열대성 경재 크래프트 펄프; 개질된 북부, 남부 및 열대성 경재 설파이트 펄프; 개질된 북부, 남부 및 열대성 연재 설파이트 펄프; 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택됨을 특징으로 하는 섬유 구조물.

청구항 9

제 6 항 내지 8 항중 어느 한 항에 있어서,

개질된 셀룰로즈 섬유로 필수적으로 이루어진 핸드시이트(handsheet)가 개질되지 않은 상응하는 셀룰로즈 섬유로 필수적으로 이루어진 상응하는 핸드시이트의 건조 인장 지수의 90% 이상인 건조 인장 지수를 갖고, 바람직하게는 개질되지 않은 상응하는 셀룰로즈 섬유로 필수적으로 이루어진 상응하는 핸드시이트의 건조 인장 지수보다 5% 이상 큰 건조 인장 지수를 가짐을 특징으로 하는 섬유 구조물.

청구항 10

하나 이상의 셀룰라제 효소와 셀룰로즈 섬유를 배합하고, 상기 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수를 개질되지 않은 상응하는 섬유의 간격이 0인 경우의 건조 인장 지수와 비교시 35% 이상 까지 감소시키기에 충분한 기간동안 상기 배합물을 반응시킴을 포함하는, 개질된 셀룰로즈 섬유의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

탈결합제를 또한 섬유와 반응시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 10 항 또는 11 항에 있어서,

45 계열의 셀룰라제 군에 속하는 하나 이상의 효소를 셀룰로즈 섬유와 배합시키고, 바람직하게는 상기 하나 이상의 효소가 엔도글루카나제 EG V, 셀루클라스트(Celliclast; 등록상표), 셀루자임(Celluzyme; 등록상표), 페르고라제(Pergolase; 등록상표) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

셀룰로즈 섬유와 하나 이상의 효소를 반응시킨 후에, 하나 이상의 탈결합제를 상기 셀룰로즈 섬유와 혼합시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 11 항 또는 13 항에 있어서,

하나 이상의 탈결합제를 개질된 섬유의 건조 중량을 기준으로 1% 이상의 수준으로 섬유와 배합시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 11 항, 제 13 항 또는 제 14 항중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 탈결합제가 포화 및 불포화 지방산 및 지방산 염; 알케닐 숙신산 무수물; 알케닐 숙신산; 알케닐 숙시네이트 염; 솔비탄 모노-, 디- 및 트리-에스테르; 3급 아민 및 그의 유도체; 아민 산화물; 4급 아민; 실리콘 기재 화합물; 미립자 점토; 미립자 실리케이트; 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.