(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0083153
(43) 공개일자 2008년09월16일

(51) Int. Cl.
D21H 17/20 (2006.01) *D21H 17/34* (2006.01)
D21H 19/12 (2006.01) *D21H 21/16* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7017058
(22) 출원일자 2008년07월14일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2008년07월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/046495
국제출원일자 2006년12월04일
(87) 국제공개번호 WO 2007/078537
국제공개일자 2007년07월12일
(30) 우선권주장
60/750,466 2005년12월15일 미국(US)

(71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
몬클라, 브래드, 엠.
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 난디나 코트 56
웨버스, 로날드
네덜란드 엔엘-4532 에이치엘 테르뉴젠 제로엔 보쉬스트라트 5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 53 항

(54) 첨가제 조성물을 함유하는 개선된 셀룰로오스 물품

(57) 요 약

하나의 실시양태에서, 본 발명은 3 cc/gm 미만의 비체적을 갖는 셀룰로오스 물품의 형성 방법을 제공한다. 상기 방법은 수성 분산액을 포함하는 배합물을 셀룰로오스 섬유에 도입하는 단계를 포함한다. 수성 분산액은 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 중합체; 1종 이상의 중합체성 안정화제; 및 물을 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 1종 이상의 중합체 및 1종 이상의 안정화제의 합한 양은 수성 분산액의 약 25 내지 약 74 부피%를 구성한다.

(72) 발명자

리앙, 웬빈

미국 77479 텍사스주 슈가 랜드 아스펜 코브 코트 6319

펠릭스, 헨크

네덜란드 엔엘-2022 할렘 자넨스트라트 137지더블유

로스토코, 마이클, 알.

미국 위스콘신주 애플톤 벨레뷰 플레이스 93

런지, 트로이, 엠.

미국 54956 위스콘신주 니나 보스워쓰 레인 235

다이어, 토마스, 제이.

미국 54956 위스콘신주 니나 사우쓰 파크 애비뉴 1387

니켈, 데보라, 제이.

미국 54914 위스콘신주 애플톤 더블유. 릿지뷰 드라이브 1108

반리즈스버겐, 요한

네덜란드 엔엘-3602 마르센 이즈스보겔 32

특허청구의 범위

청구항 1

에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 중합체; 1종 이상의 중합체성 안정화제; 물을 포함하고, 여기서 1종 이상의 중합체 및 1종 이상의 안정화제의 합한 양은 수성 분산액의 약 25 내지 약 74 부피%를 구성하는 수성 분산액을 포함하는 배합물을 셀룰로오스 섬유에 도입하고;

3 cc/gm 미만의 비체적을 갖는 셀룰로오스 물품을 형성하는

것을 포함하는, 셀룰로오스 물품의 형성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 도입이, 종이 웨브 (web)를 형성하기 위해 사용된 섬유의 펄프의 전처리, 제지 공정의 습부 (wet end)에 대한 첨가, 종이 웨브의 형성 동안 또는 이후의 처리, 제지 공정의 건조 단계 동안 또는 이후의 적용, 및 이의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 이상의 방법을 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 첨가가, 배합물과 섬유의 수성 슬러리와의 혼합을 포함하는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 적용이, 배합물을 종이 웨브 내부 또는 상부에 코팅, 분무, 압출, 함침, 또는 패딩 (padding)하는 것을 포함하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 도입이 물품의 미터 톤당 약 2.5 내지 약 300 kg의 중합체의 총 중합체 중량을 갖는 물품을 생성하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 도입이 약 1 g/㎡ 내지 10 g/㎡의 총 중합체 중량을 갖는 물품을 생성하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 도입이 약 15 마이크로미터 미만의 두께를 갖는 중합체 및 중합체성 안정화제의 층을 생성하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 도입이 약 5 마이크로미터 미만의 두께를 갖는 중합체 및 중합체성 안정화제의 층을 생성하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 섬유가 천연 셀룰로오스 섬유, 합성 셀룰로오스 섬유, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 안정화제가 부분 또는 완전 중화된 에틸렌-산 공중합체를 포함하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 에틸렌-산 공중합체가 몰 기준으로 약 50% 내지 약 110%로 중화된 것인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 에틸렌-산 공중합체가 에틸렌-아크릴산 및 에틸렌 메타크릴산으로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상인 방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 배합물이 도입된 섬유의 적어도 일부를 재분해 (rebroking)하는 것을 더 포함하고, 여기서 공중합체는 에틸렌-아크릴산 공중합체를 포함하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 중합체성 안정화제가 에틸렌-산 공중합체를 포함하고, 1종 이상의 중합체가 110℃ 미만의 융점을 가지며, 에틸렌-산 공중합체가 몰 기준으로 약 50% 내지 약 100%로 중화된 것인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 에틸렌-산 공중합체가 분산액의 총 고체 함량의 약 10 내지 약 50 중량%를 구성하는 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 안정화제가 분산액의 총 고체 함량의 약 2 내지 약 40 중량%를 구성하는 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 셀룰로오스 물품이 키트 (Kit) 시험을 이용하여 15 초의 노출 시간에서 측정시 9 이상의 내유성 및 내유지성 값을 갖는 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 셀룰로오스 물품이 콥 (Cobb) 시험을 통해 측정시 약 10 g/㎡/120 초 미만의 내수성 값을 갖는 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 셀룰로오스 물품이 실온에서 측정시 약 200 g/㎡/24 시간 미만의 수증기 전달 속도 (moisture vapor transmission rate) 및 70%의 습윤면 상대 습도를 갖는 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 약 100℃ 내지 약 140℃의 열을 도입된 혼합물에 적용하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 물품이 종이, 판지, 골판지 상자, 벽지, 또는 사진 등급 종이인 방법.

청구항 22

셀룰로오스계 조성물; 및

에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 중합체;

부분 또는 완전 중화된 에틸렌-산 공중합체를 포함하는 1종 이상의 안정화제; 및

물

을 포함하는 수성 분산액을 포함하는, 적용의 시점에 적용된 배합물

을 포함하고, 키트 시험을 이용하여 15 초의 노출 시간에서 측정시 9 이상의 내유성 및 내유지성 값을 갖는, 3 cc/gm 미만의 비체적을 갖는 셀룰로오스계 물품.

청구항 23

셀룰로오스계 조성물; 및

에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 중합체;

부분 또는 완전 중화된 에틸렌-산 공중합체를 포함하는 1종 이상의 안정화제; 및

물

을 포함하는 수성 분산액을 포함하는, 적용의 시점에 적용된 배합물

을 포함하고, 콥 시험을 통해 측정시 약 10 g/㎡/120 초 미만의 내수성 값을 갖는, 3 cc/gm 미만의 비체적을 갖는 셀룰로오스계 물품.

청구항 24

펄프 섬유를 공정에 제공하고;

에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 중합체;

1종 이상의 안정화제;

물

을 포함하는 수성 분산액을 포함하는 배합물을 섬유에 도입하는

것을 포함하고;

여기서

펄프 섬유의 수성 현탁액을 형성하고;

수성 현탁액을 종이 웨브로 형성하며;

종이 웨브로부터 물의 적어도 일부를 제거하는

것을 포함하는 공정에 의해 형성된, 3 cc/gm 미만의 비체적을 갖는 셀룰로오스계 물품.

청구항 25

에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 중합체;

1종 이상의 안정화제; 및

물

을 포함하는 수성 분산액을 포함하는 배합물을 셀룰로오스계 조성물에 적용하고;

셀룰로오스계 조성물의 수성 현탁액을 형성하고;

수성 현탁액을 종이 웨브로 형성하며;

종이 웨브를 건조하고, 상기 종이 웨브는 3 cc/gm 미만의 비체적을 갖는

것을 포함하는, 셀룰로오스 물품의 형성 방법.

청구항 26

펄프 섬유를 공정에 제공하고;

에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 중합체;

1종 이상의 안정화제;

물

을 포함하는 수성 분산액을 포함하는 배합물을 섬유에 도입하는

것을 포함하고;

여기서

펄프 섬유의 수성 현탁액을 형성하고;

수성 현탁액을 종이 웨브로 형성하며;

종이 웨브를 건조하고 건조 동안 또는 이후 압력 및 열에 의해 열 결합시키는

것을 포함하는 공정에 의해 형성된, 3 cc/gm 미만의 비체적을 갖는 셀룰로오스계 열 결합된 물품.

청구항 27

펄프 섬유를 공정에 제공하고;

에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 중합체; 1종 이상의 안정화제; 및 물을 포함하는 수성 분산액을 포함하는 배합물을 섬유에 도입하는

것을 포함하고;

여기서

펄프 섬유의 수성 현탁액을 형성하고;

수성 현탁액을 종이 웨브로 형성하며;

종이 웨브를 건조하고 건조 동안 또는 이후 열 엠보싱 (embossing) 또는 열성형시키는

것을 포함하는 공정에 의해 형성된, 3 cc/gm 미만의 비체적을 갖는 셀룰로오스계 열 엠보싱 또는 열성형된 물품.

청구항 28

셀룰로오스 물품이 50 중량% 미만의 셀룰로오스를 함유하는, 제1항의 방법에 의해 형성된 물품.

청구항 29

셀룰로오스 물품이 50 중량% 이상의 셀룰로오스를 함유하는, 제1항의 방법에 의해 형성된 물품.

청구항 30

제1항에 있어서, 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 미만의 범위인 온도에서 물의 적어도 일부를 제거하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 31

제1항에 있어서, 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 이상의 범위인 온도에서 물의 적어도 일부를 제거하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 32

제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스 섬유로 상기 도입된 배합물의 온도를, 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 미만의 범위인 온도까지 증가시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 33

제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스 섬유로 상기 도입된 배합물의 온도를, 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 이상의 범위인 온도까지

증가시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 34

제25항에 있어서, 상기 종이 웨브가 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 미만의 범위인 온도에서 건조되는 방법.

청구항 35

제25항에 있어서, 상기 종이 웨브가 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 이상의 범위인 온도에서 건조되는 방법.

청구항 36

제25항에 있어서, 상기 종이 웨브의 온도를, 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 미만의 범위인 온도까지 증가시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 37

제25항에 있어서, 상기 종이 웨브의 온도를, 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 이상의 범위인 온도까지 증가시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 38

제26항에 있어서, 상기 종이 웨브가 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 미만의 범위인 온도에서 건조되는 물품.

청구항 39

제26항에 있어서, 상기 종이 웨브가 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 이상의 범위인 온도에서 건조되는 물품.

청구항 40

제26항에 있어서, 상기 종이 웨브의 온도를, 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 미만의 범위인 온도까지 증가시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 41

제26항에 있어서, 상기 종이 웨브의 온도를, 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 이상의 범위인 온도까지 증가시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 42

제27항에 있어서, 상기 종이 웨브가 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 미만의 범위인 온도에서 건조되는 물품.

청구항 43

제27항에 있어서, 상기 종이 웨브가 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 이상의 범위인 온도에서 건조되는 물품.

청구항 44

제27항에 있어서, 상기 종이 웨브의 온도를, 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 미만의 범위인 온도까지 증가시키는 단계를 더 포함

하는 방법.

청구항 45

제27항에 있어서, 상기 종이 웨브의 온도를, 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 이상의 범위인 온도까지 증가시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 46

셀룰로오스계 조성물;

베이스 중합체가 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 연속 베이스 중합체 상; 및

상기 연속 베이스 중합체 상에 분산된 불연속 (discrete) 안정화제 상

을 포함하는 필름

을 포함하고, 3 cc/gm 미만의 비체적을 갖는 셀룰로오스계 물품.

청구항 47

셀룰로오스계 조성물;

연속 안정화제 상; 및

베이스 중합체가 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인, 상기 연속 안정화제 상에 분산된 불연속 베이스 중합체 상

을 포함하는 필름

을 포함하고, 3 cc/gm 미만의 비체적을 갖는 셀룰로오스계 물품.

청구항 48

비-셀룰로오스계 조성물;

연속 안정화제 상; 및

베이스 중합체가 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인, 상기 연속 안정화제 상에 분산된 불연속 베이스 중합체 상

을 포함하는 필름

을 포함하는 물품.

청구항 49

비-셀룰로오스계 조성물;

베이스 중합체가 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 연속 베이스 중합체 상; 및

상기 연속 베이스 중합체 상에 분산된 불연속 안정화제 상

을 포함하는 필름

을 포함하는 물품.

청구항 50

비-셀룰로오스계 조성물을 제공하는 단계;

에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 중합체;

1종 이상의 중합체성 안정화제; 및

물

을 포함하는 수성 분산액을 제공하는 단계;

상기 수성 분산액을 상기 비-셀룰로오스계 조성물 상에 적용하는 단계;

에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 미만의 범위인 온도에서 물의 적어도 일부를 제거하는 단계

를 포함하는 물품의 형성 방법.

청구항 51

제50항에 있어서, 상기 물의 적어도 일부를 제거하는 단계가 상기 비-셀룰로오스계 조성물 상에 상기 적용된 수성 분산액의 온도를, 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 미만의 범위인 온도까지 증가시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 52

비-셀룰로오스계 조성물을 제공하는 단계;

에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 중합체;

1종 이상의 중합체성 안정화제; 및

물

을 포함하는 수성 분산액을 제공하는 단계;

상기 수성 분산액을 상기 비-셀룰로오스계 조성물 상에 적용하는 단계;

에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 이상의 범위인 온도에서 물의 적어도 일부를 제거하는 단계

를 포함하는 물품의 형성 방법.

청구항 53

제52항에 있어서, 상기 물의 적어도 일부를 제거하는 단계가 상기 비-셀룰로오스계 조성물 상에 상기 적용된 수성 분산액의 온도를, 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 중합체의 융점 이상의 범위인 온도까지 증가시키는 단계를 더 포함하는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 일반적으로 셀룰로오스계 물품 및 물품의 내수성, 내유성 및 내유지성, 습윤 및 건조 강도, 또는 유연성을 비롯한, 셀룰로오스계 물품의 특성을 개선하는 방법에 관한 것이다.

<2> 관련 출원의 상호 참조

<3> 본 출원은, 하기에 전문이 재연된 것처럼 그 교시를 본원에서 참고로 인용하는, "첨가제 조성물을 함유하는 개선된 셀룰로오스 물품"이라는 제목의, 2005년 12월 15일 출원된, 가출원 제 60/750,466호로부터 우선권을 청구하는 정식 출원이다.

배 경 기 술

<4> 셀룰로오스계 조성물은 광범위한 제품에 사용되고, 일반적 범주, 예컨대 종이 및 판지를 포함할 수 있다. 특정 최종 용도 제품은 생리대, 판지 상자, 종이(서류, 복사, 사진 등), 습윤 와이프 (wet wipe), 종이 접시, 식품 용기, 및 그 밖에 다수의 범위이다. 상기 제품 중 다수는 또한 주름 또는 굴곡, 예컨대 종이 접시 또는 식품

용기 내의 구획을 포함하여, 추가의 제조 관심사를 일으킨다.

<5> 셀룰로오스계 조성물은 종종 최종 용도의 적용을 위해 개질된다. 이들 셀룰로오스계 조성물에 첨가된 각종 화학 물질은 소정의 특정, 예컨대 습윤 및 건조 강도, 유연성, 내수성, 내유성 및 내유지성 등을 개선할 수 있다. 불행하게도, 그러나, 제품의 하나의 특성을 증진시키기 위한 단계가 취해지는 경우, 제품의 다른 특징은 종종 악영향을 받는다.

<6> 내유성 및 내유지성의 면에서, 셀룰로오스계 조성물을 개질시키는 하나의 예로서, 다수의 포장, 예컨대 포장되는 식품 또는 기타 품목으로부터의 오일 및 유지에 의한 포장의 보기 흉한 얼룩을 방지하기 위해 처리되어야 하는 피자 상자 및 햄버거 포장지를 들 수 있다. 내유성 및 내유지성을 위해 이용되는 현행 처리로서 플루오르화탄소에 의한 처리 또는 LPDE와 같은 중합체의 층에 의한 종이의 압출 코팅을 들 수 있다. 플루오르화탄소 처리는 종종 소비자 인지의 문제를 야기하고; LPDE 코팅은 종종 두꺼운 코팅 두께를 요구하여, 비용을 증가시킨다.

<7> 또다른 예로서, 내수성/장벽은 과일 및 채소의 저온 저장, 뿐만 아니라 생선 및 육류의 포장을 위한 골판지 상자를 비롯한, 다수의 종이 및 판지 적용에 필요한 또다른 중요한 특성이다. 요구되는 내수성을 제공하기 위하여 왁스 코팅이 종종 이용된다. 상기 왁스 코팅은, 요구되는 두꺼운 코팅 두께로 인하여, 전형적으로 고가이다. 왁스 코팅은 또한 왁스 칠해진 상자가 왁스 칠해지지 않은 상자와 동일한 방식으로 재활용될 수 없음으로 인하여 문제를 야기할 수 있다.

<8> 셀룰로오스계의 조성물의 성능을 향상시키는 세 번째 예로서, 사진 품질 종이는 종종 불투수성 (water impermeable) 중합체 층을 갖는 종이 기재로 이루어진 다층 디자인에 기초한다. 이는 종종 흡수층의 오버코트, 및 임의로 잉크 수용성 상부 층 (종종 안료와 결합하는 양이온성 작용기를 함유함)으로 더 코팅된다.

<9> 상기 예는 종이 또는 판지의 형성 이후 중합체 또는 기타 화학 물질을 갖는 셀룰로오스계 조성물을 코팅하는 것을 예시한다. 중합체 코팅은, 예를 들어, 종이 상에 중합체 분산액을 분무하는 것과 같은 공정에 의해, 또는, 중합체 층의 공압출에 의해 형성될 수 있다. 분산액 또는 에멀젼은 또한 셀룰로오스 섬유, 임의로 충전제 및 각종 첨가제를 함유하는 수성 현탁액에 첨가되어 왔다. 수성 현탁액은 와이어 상에 현탁액을 배출하는 헤드박스 (headbox)로 공급되어, 거기서 종이의 습윤 웨브 (web)가 형성된다. 백수 (white water)로서 일컬어지는, 와이어로부터 배수된 물은 보통 제지 공정 중 부분적으로 재순환된다.

<10> WO2005/021638, DE10109992, 및 EP0972794를 비롯한 몇몇 참고 문헌은 종이 및 기타 기재에 대한 코팅으로서, 각종 열가소성 분산액을 사용하여 열 봉합성 (sealability), 물 및/또는 오일 장벽을 비롯한 특정 특성을 부여하는 것을 개시한다. WO99/24492는 종이 상의 장벽 코팅으로서 사용하기 위한, 특정 폴리올레핀 분산액, 특히 에틸렌-스티렌 혼성중합체의 용도를 개시한다. WO98/03731은 마감된 "셀룰로오스 물품"에 사이징 (sizing) (내수성)을 부여하기 위해 제지 공정의 습부 (wet end)에 첨가된 에틸렌-아크릴산 공중합체 (EAA)의 분산액의 용도를 개시한다. 미국 특허 제 4,775,713호는 카르복실산 염 기를 함유하는 각종 열가소성 물질 및 열가소성 중합체를 함유하는 수성 분산액을 개시한다.

<11> 제지 공장 내에서의 효과적인 작동을 위한 또다른 중요한 특성은 공정, 예컨대 백수 재순환, 및 시동 및 폐쇄 동안 제조된 에지 트림 (edge trim) 및 종이의 재분해 (rebroking) (종이를 펄프의 슬러리로 다시 변형함)에 사용된 물질을 재생 또는 재활용하는 능력이다. 종이의 웨브, 또는 판지의 형성 이후 셀룰로오스 섬유의 코팅은 종이의 재분해성 (rebrokeability)에 악영향을 미칠 수 있다. 종이의 형성 이전에 공정에 첨가된 분산액은 백수 재순환에 악영향을 미칠 수 있다.

<12> 따라서, 특정 성능 특성을 향상시키기 위한 종이 코팅 또는 첨가제로서 유용한 분산 조성물을 결정할 필요성이 존재한다. 또한, 예를 들어, 유연성을 유지하면서 기타 특성, 예컨대 강도 개선에 악영향을 미치지 않으면서 특정 성능 특성을 향상시킬 수 있는 더 좁은 범위의 분산 조성물을 결정할 필요성도 존재한다. 더욱이, 제조 효율 및 제지 공정의 비용을 개선하기 위해 공정 물질의 재활용 및 재생을 가능하게 하는 방법 및 조성물을 결정할 필요성이 존재한다.

<13> 발명의 개요

<14> 하나의 측면에서, 본 발명의 실시양태는 개선된 특성을 갖는 물품을 생성하는 수성 폴리올레핀 분산액을 포함하는 배합물(compound)을 도입하는, 3 cc/gm 미만의 비체적을 갖는 셀룰로오스계 물품, 예를 들어, 종이 및 판지 구조물에 관한 것이다. 각종 실시양태에서, 물품은 개선된 내유성 및 내유지성, 개선된 내수성, 제어된 마찰계수, 열 엠보싱성 (embossability), 열성형성, 개선된 습윤 및 건조 강도, 또는 개선된 유연성 등을 가질 수

있다.

<15> 하나의 실시양태에서, 본 발명은 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 중합체; 1종 이상의 중합체성 안정화제; 물을 갖는 수성 분산액을 포함하는 배합물을 셀룰로오스 섬유에 도입하는 것을 포함하고, 여기서 1종 이상의 중합체 및 1종 이상의 안정화제의 합한 양은 수성 분산액의 약 25 내지 약 74 부피%를 구성하는, 3 cc/gm 미만의 비체적을 갖는 셀룰로오스 물품의 형성 방법을 제공한다.

<16> 또다른 실시양태에서, 본 발명은 셀룰로오스계 조성물; 및 적용된 배합물을 포함하는, 3 cc/gm 미만의 비체적을 갖는 셀룰로오스계 물품을 제공한다. 적용 시점에, 적용된 배합물은 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 중합체; 부분 또는 완전 중화된 에틸렌-산 공중합체를 포함하는, 1종 이상의 중합체성 안정화제; 및 물을 갖는 수성 분산액을 포함할 수 있다. 물품은 키트 (Kit) 시험을 이용하여 측정시 15 초의 노출 시간에서 9 이상의 내유성 및 내유지성 값을 가질 수 있다.

<17> 또다른 실시양태에서, 본 발명은 셀룰로오스계 조성물; 및 적용된 배합물을 포함하는, 3 cc/gm 미만의 비체적을 갖는 셀룰로오스계 물품을 제공한다. 적용 시점에, 적용된 배합물은 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계, 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 중합체; 1종 이상의 중합체성 안정화제, 및 물을 갖는 수성 분산액을 포함할 수 있다. 안정화제는 부분 또는 완전 중화된 에틸렌-산 공중합체를 포함할 수 있다. 셀룰로오스계 물품은 콥 (Cobb) 시험을 통해 측정시 약 10 g/㎡/120 초 미만의 내수성 값을 가질 수 있다.

<18> 기타 실시양태에서, 본 발명은 펄프 섬유를 공정에 제공하는 단계, 및 배합물을 섬유에 도입하는 단계를 포함하는 공정에 의해 형성된, 3 cc/gm 미만의 비체적을 갖는 셀룰로오스계 물품을 제공한다. 배합물은 또한 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 중합체; 1종 이상의 중합체성 안정화제; 및 물을 갖는 수성 분산액을 포함할 수 있다. 공정은 펄프 섬유의 수성 현탁액을 형성하고; 수성 현탁액을 종이 웨브로 형성하며; 및 종이 웨브를 건조하는 것을 포함할 수 있다.

<19> 기타 실시양태에서, 본 발명은 배합물을 셀룰로오스계 조성물에 적용하는 단계; 셀룰로오스계 조성물의 수성 현탁액을 현상하는 단계; 수성 현탁액을 종이 웨브로 형성하는 단계; 종이 웨브를 건조하는 단계를 포함하는, 3 cc/gm 미만의 비체적을 갖는 셀룰로오스 물품의 형성 방법을 제공한다. 배합물은 에틸렌계 열가소성 중합체, 프로필렌계 열가소성 중합체, 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 중합체; 1종 이상의 중합체성 안정화제; 및 물을 갖는 수성 분산액을 포함할 수 있다.

<20> 본 발명의 기타 측면 및 이점은 하기 설명 및 첨부된 특허청구범위로부터 명백할 것이다.

발명의 상세한 설명

<26> 하나의 측면에서, 본 발명의 실시양태는 개선된 특성을 갖는 물품을 생성하는 수성 폴리올레핀 분산액을 포함하는 배합물을 도입하는, 셀룰로오스계 물품, 예를 들어, 종이 및 판지 구조물에 관한 것이다. 각종 실시양태에서, 물품은 개선된 내유성 및 내유지성, 개선된 내수성, 제어된 마찰 계수, 열 엠보싱성, 열성형성, 개선된 습윤 및 건조 강도, 또는 개선된 유연성 등을 가질 수 있다. 셀룰로오스계 물품과 함께, 내부에, 또는 상부에 수성 폴리올레핀 분산액을 포함하는 배합물을 도입하는 것은, 예를 들어, 피자 상자, 햄버거 포장지, 및 골판지 제조 상자와 같은 용도에 사용하기 위한 내유성 및 내유지성 종이 및 판지를 생성할 수 있다. 기타 실시양태에서, 도입은 개선된 사진 품질의 잉크젯 종이를 생성할 수 있다.

<27> 본원에서 사용시, "공중합체"는 2종 이상의 공단량체로부터 형성된 중합체를 일컫는다.

<28> 본 발명의 셀룰로오스계 물품은 수성 분산액을 포함하는 배합물을 갖는 셀룰로오스계 조성물을 도입함으로써 형성될 수 있고, 여기서 분산액은 베이스 중합체 및 안정화제를 포함한다. 하기 설명은 배합물 및 수성 분산액을 먼저 상술할 것이다. 셀룰로오스계 조성물이 그 후 기술되며, 이어서 분산액이 셀룰로오스계 조성물 상에 또는 내부에 도입될 수 있는 방식의 설명이 뒤따른다.

<29> **분산액 또는 분산 배합물**

<30> 특정 실시양태에서, 충전제가 분산액에 첨가되어 분산 배합물을 형성할 수 있다. 간단 명료함을 위하여, 분산액 및 분산 배합물은 일반적으로 본원에서 분산액으로 일컬어질 것이다.

<31> **베이스 중합체**

<32> 본 발명의 실시양태는 에틸렌계 중합체, 프로필렌계 중합체, 및 프로필렌-에틸렌 공중합체를 조성물의 성분으로서 이용한다.

<33> 선택된 실시양태에서, 하나의 성분은 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 또는 프로필렌-알파 올레핀 공중합체로부터 형성된다. 특히, 바람직한 실시양태에서, 베이스 중합체는 1종 이상의 무극성 폴리올레핀을 포함한다.

<34> 다른 선택된 구현예에서는, 올레핀 블록 공중합체, 예를 들면 국제 공개 번호 WO2005/090427 및 미국 특허 출원 일련 번호 11/376,835 호에 기재된 것들과 같은 에틸렌 멀티-블록 공중합체가 기재 중합체로 사용될 수 있다. 그러한 올레핀 블록 공중합체는

<35> (a) 약 1.7 내지 약 3.5의 Mw/Mn, 적어도 하나의 융점(Tm, ℃), 및 밀도 d(g/cm^3)를 가지며, 여기서 Tm과 d의 숫자 값이 다음 관계:

<36> $Tm > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ 에 상응하거나; 또는

<37> (b) 약 1.7 내지 약 3.5의 Mw/Mn을 가지고, 용융열 ΔH(J/g)및 최고 DSC 피크와 최고 CRYSTAF 피크 사이의 온도 차로 정의되는 델타 량 ΔT (℃)에 있어, ΔT 및 ΔH의 숫자 값은 다음 관계:

<38> $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ (0 초과 130 J/g 이하의 ΔH의 경우),

<39> $\Delta T \geq 48$℃ (130 J/g을 초과하는 ΔH의 경우)를 가짐을 특징으로 하거나

<40> [상기 식에서 CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 적어도 5%를 사용하여 결정되고, 중합체의 5% 미만이 식별가능한 CRYSTAF 피크를 갖는 경우, 상기 크리스타프 온도는 30℃임]; 또는

<41> (c) 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의 압축-성형된 필름으로 측정된 300% 변형률 및 1 주기에서의 탄성 회복, Re(%) 및 밀도(d)(g/cm^3)를 가지며, 여기에서 Re 및 d의 숫자 값은 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체가 가교된 상을 실질적으로 포함하지 않을 경우 다음 관계: $Re > 1481-1629(d)$를 충족시키는 것을 특징으로 하거나; 또는

<42> (d) TREF를 이용하여 분별할 때 40℃ 내지 130℃ 사이에서 용출하는 분자 분획을 가지며, 상기 분획은 동일한 온도 범위에서 용출되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획의 공단량체 몰 함량보다 적어도 5% 더 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것(상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체와 동일한 공단량체(들)을 갖고, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의 10% 이내의 용융 지수, 밀도, 및 공단량체 몰 함량(전체 중합체 기준)을 가짐)을 특징으로 하거나;

<43> (e) G'(25℃) 대 G'(100℃)의 비가 약 1:1 내지 약 9:1의 범위인, 25℃에서의 저장 탄성률, G'(25℃), 및 100℃에서의 저장 탄성률, G'(100℃)를 갖는 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체일 수 있다:

<44> 상기 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 또한

<45> (a) TREF를 이용하여 분별할 때 40℃ 내지 130℃ 사이에서 용출하는 분자 분획을 가지고, 상기 분획은 0.5 이상 약 1 이하의 블록 지수 및 약 1.3을 초과하는 분자량 분포 Mw/Mn를 갖는 것으로 특징되거나;

<46> (b) 0 초과 약 1.0 이하의 평균 블록 지수를 가지고, 약 1.3을 초과하는 분자량 분포 Mw/Mn를 가질 수 있다.

<47> 특정 실시양태에서, 폴리올레핀, 예컨대 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 및 이의 공중합체, 및 이의 블렌드, 뿐만 아니라 에틸렌-프로필렌-디엔 3량체가 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 바람직한 올레핀 중합체로서 Elston의 미국 특허 제 3,645,992호에 기술된 균일 중합체; Anderson의 미국 특허 제 4,076,698호에 기술된 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE); 불균일하게 분지된 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE); 불균일하게 분지된 선형 초저밀도 폴리에틸렌 (ULDPE); 균일하게 분지된, 선형 에틸렌/알파-올레핀 공중합체; 그 개시내용을 본원에서 참고로 인용하는, 예를 들어, 미국 특허 제 5,272,236호 및 5,278,272호에 개시된 공정에 의해 제조될 수 있는, 균일하게 분지된, 실질적으로 선형 에틸렌/알파-올레핀 중합체; 고압, 자유 라디칼 중합된 에틸렌 중합체 및 공중합체, 예컨대 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)을 들 수 있다.

<48> 각각의 전문을 본원에서 참고로 인용하는, 미국 특허 제 6,566,446호, 6,538,070호, 6,448,341호, 6,316,549호, 6,111,023호, 5,869,575호, 5,844,045호, 또는 5,677,383호에 기술된 중합체 조성물도 일부 실시양태에 적절하다. 물론, 중합체의 블렌드도 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 블렌드는 2종의 상이한 지글

러-나타 중합체를 포함한다. 기타 실시양태에서, 블렌드는 지글러-나타 및 메탈로센 중합체의 블렌드를 포함할 수 있다. 더욱 다른 실시양태에서, 본원에 사용된 중합체는 2종의 상이한 메탈로센 중합체의 블렌드이다. 기타 실시양태에서 단일점 촉매로부터 제조된 중합체가 사용될 수 있다. 더욱 또다른 실시양태에서, 블록 또는 멀티-블록 공중합체가 본 발명의 실시양태에 사용될 수 있다. 상기 중합체로서 WO2005/090427 (2004년 3월 7일 출원된, 미국 제 60/553,906호에 대한 우선권을 가짐)에 기술되고 청구된 것을 들 수 있다.

<49> 일부 특정 실시양태에서, 중합체는 프로필렌계 공중합체 또는 혼성중합체이다. 일부 실시양태에서, 프로필렌/에틸렌 공중합체 또는 혼성중합체는 실질적으로 이소택틱 (isotactic) 프로필렌 서열을 갖는 것으로서 특징지어진다. 용어 "실질적으로 이소택틱 프로필렌 서열" 및 유사 용어는 서열이 ^{13}C NMR에 의해 측정시 약 0.85 초과, 바람직하게는 약 0.90 초과, 더 바람직하게는 약 0.92 초과 및 가장 바람직하게는 약 0.93 초과의 이소택틱 트리아드 (mm)를 갖는 것을 의미한다. 이소택틱 트리아드는 당 분야에 잘 공지되어 있고, 예를 들어, 미국 특허 제 5,504,172호 및 WO 00/01745에 기술되어 있으며, 이는 ^{13}C NMR 스펙트럼에 의해 측정된 공중합체 분자 사슬 중 트리아드 단위에 의해 이소택틱 서열을 언급한다.

<50> 기타 특정 실시양태에서, 베이스 중합체는 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA)계 중합체일 수 있다. 기타 실시양태에서, 베이스 중합체는 에틸렌-메틸 아크릴레이트 (EMA)계 중합체일 수 있다. 기타 특정 실시양태에서, 에틸렌-알파 올레핀 공중합체는 에틸렌-부텐, 에틸렌-헥센, 또는 에틸렌-옥텐 공중합체 또는 혼성중합체일 수 있다. 기타 특정 실시양태에서, 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는 프로필렌-에틸렌 또는 프로필렌-에틸렌-부텐 공중합체 또는 혼성중합체일 수 있다.

<51> 특정 실시양태에서, 베이스 중합체는 0.863 내지 0.911 g/cc의 밀도 및 0.1 내지 100 g/10 분의 용융 지수 (2.16 kg의 중량으로 190℃)를 갖는 에틸렌-옥텐 공중합체 또는 혼성중합체일 수 있다. 기타 실시양태에서, 에틸렌-옥텐 공중합체는 0.863 내지 0.902 g/cc의 밀도 및 0.8 내지 35 g/10 분의 용융 지수 (2.16 kg의 중량으로 190℃)를 가질 수 있다.

<52> 특정 실시양태에서, 베이스 중합체는 5 내지 20 중량%의 에틸렌 함량 및 0.5 내지 300 g/10 분의 용융 흐름 속도 (2.16 kg의 중량으로 230℃)를 갖는 프로필렌-에틸렌 공중합체 또는 혼성중합체일 수 있다. 기타 실시양태에서, 프로필렌-에틸렌 공중합체 또는 혼성중합체는 9 내지 12 중량%의 에틸렌 함량 및 1 내지 100 g/10 분의 용융 흐름 속도 (2.16 kg의 중량으로 230℃)를 가질 수 있다.

<53> 특정 기타 실시양태에서, 베이스 중합체는 0.911 내지 0.925 g/cc의 밀도 및 0.1 내지 100 g/10 분의 용융 지수 (2.16 kg의 중량으로 190℃)를 갖는 저밀도 폴리에틸렌일 수 있다.

<54> 기타 실시양태에서, 베이스 중합체는 50% 미만의 결정화도를 가질 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 베이스 중합체의 결정화도는 5 내지 35%일 수 있다. 더 바람직한 실시양태에서, 결정화도는 7 내지 20%의 범위일 수 있다.

<55> 특정 기타 실시양태에서, 베이스 중합체는 110℃ 미만의 융점을 가질 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 융점은 25 내지 100℃일 수 있다. 더 바람직한 실시양태에서, 융점은 40 내지 85℃일 수 있다.

<56> 특정 실시양태에서, 베이스 중합체는 20,000 g/몰 초과의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 중량 평균 분자량은 20,000 내지 150,000 g/몰; 더 바람직한 실시양태에서, 50,000 내지 100,000 g/몰일 수 있다.

<57> 1종 이상의 열가소성 수지는 수성 분산액 중 약 1 중량% 내지 약 96 중량%의 양으로 함유될 수 있다. 예를 들어, 열가소성 수지는 수성 분산액 중 약 10 중량% 내지 약 70 중량%의 양, 예컨대 약 20 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

<58> 당업자는 상기 목록이 적절한 중합체의 비-종합적인 목록임을 이해할 것이다. 본 발명의 범위는 오로지 특허청구범위에 의해서만 제한됨이 이해될 것이다.

<59> **안정화제**

<60> 본 발명의 실시양태는 안정한 분산액 또는 에멀젼의 형성을 촉진하기 위해 안정화제를 사용한다. 선택된 실시양태에서, 안정화제는 계면활성제, 중합체 (상기 열거한 베이스 중합체와 상이함), 또는 이의 혼합물일 수 있다. 특정 실시양태에서, 중합체는 공단량체 또는 그라프트 단량체로서의 극성기를 갖는 극성 중합체일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 안정화제는 공단량체 또는 그라프트 단량체로서의 극성기를 갖는 1종 이상의 극성

올레핀을 포함한다. 전형적인 중합체로서 에틸렌-아크릴산 (EAA) 및 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 예컨대 상표명 프리마코™ (PRIMACOR™) (다우 케미컬 컴퍼니 (Dow Chemical Company)의 상표명), 뉴크렐™ (NUCREL™) (E.I. 듀폰 드 네모아 (E.I. DuPont de Nemours)의 상표명), 및 에스코™ (ESCOR™) (엑손모빌 (ExxonMobil)의 상표명)로 이용가능하고, 각각의 전문을 본원에서 참고로 인용하는, 미국 특허 제 4,599,392호, 4,988,781호, 및 5,938,437호에 기술된 것을 들 수 있다. 기타 중합체로서 에틸렌 에틸 아크릴레이트 (EEA) 공중합체, 에틸렌 메틸 메타크릴레이트 (EMMA), 및 에틸렌 부틸 아크릴레이트 (EBA)를 들 수 있다. 기타 에틸렌-카르복실산 중합체도 사용될 수 있다. 당업자는 다수의 기타 유용한 중합체도 사용될 수 있음을 이해할 것이다.

<61> 사용될 수 있는 기타 계면활성제로서 탄소수 12 내지 60의 장쇄 지방산 또는 지방산 염을 들 수 있다. 기타 실시양태에서, 장쇄 지방산 또는 지방산 염은 탄소수 12 내지 40일 수 있다.

<62> 중합체의 극성기가 천연에서 산성 또는 염기성인 경우, 안정화 중합체는 중화제에 의해 부분적으로 또는 완전히 중화되어 해당 염을 형성할 수 있다. 특정 실시양태에서, 안정화제, 예컨대 장쇄 지방산 또는 EAA의 중화는 몰 기준으로 25 내지 200%일 수 있고; 기타 실시양태에서 몰 기준으로 50 내지 110%일 수 있다. 예를 들어, EAA의 경우, 중화제는, 예를 들어, 염기, 예컨대 수산화암모늄 또는 수산화칼륨일 수 있다. 기타 중화제로서, 예를 들어, 수산화리튬 또는 수산화나트륨을 들 수 있다. 또다른 대안에서, 중화제는, 예를 들어, 임의의 아민, 예컨대 모노에탄올아민, 또는 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 (AMP)일 수 있다. 당업자는 적절한 중화제의 선택은 제형화되는 특정 조성물에 의존하며, 상기 선택은 당업자의 지식에 속함을 이해할 것이다.

<63> 본 발명의 수행에 유용할 수 있는 추가의 계면활성제로서 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 또는 비이온성 계면활성제를 들 수 있다. 음이온성 계면활성제의 예로서 설포네이트, 카르복실레이트, 및 포스페이트를 들 수 있다. 양이온성 계면활성제의 예로서 4차 아민을 들 수 있다. 비이온성 계면활성제의 예로서 에틸렌 옥시드 및 실리콘 계면활성제를 함유하는 블록 공중합체를 들 수 있다. 본 발명의 수행에 유용한 계면활성제는 외부 계면활성제 또는 내부 계면활성제일 수 있다. 외부 계면활성제는 분산액 제조 동안 중합체로 화학적으로 반응되지 않는 계면활성제이다. 본원에 유용한 외부 계면활성제의 예로서 도데실 벤젠 설폰산의 염 및 라우릴 설폰산 염을 들 수 있다. 내부 계면활성제는 분산액 제조 동안 중합체로 화학적으로 반응되는 계면활성제이다. 본원에 유용한 내부 계면활성제의 예로서 2,2-디메틸올 프로피온산 및 이의 염을 들 수 있다.

<64> 특정 실시양태에서, 분산제 및 안정화제는 사용되는 베이스 중합체 (또는 베이스 중합체 혼합물)의 양을 기준으로 0 초과 내지 약 60 중량% 범위의 양으로 사용될 수 있다. 예를 들어, 장쇄 지방산 및 이의 염은 베이스 중합체의 양을 기준으로 0.5 내지 10 중량%로 사용될 수 있다. 기타 실시양태에서, 에틸렌-아크릴산 또는 에틸렌-메타크릴산 공중합체는 중합체를 기준으로 0.5 내지 60 중량%의 양으로 사용될 수 있다. 더욱 다른 실시양태에서, 설폰산 염은 베이스 중합체의 양을 기준으로 0.5 내지 10 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

<65> 사용되는 안정화제의 유형 및 양도, 분산액의 도입으로 형성되는 셀룰로오스계 물품의 최종 특성에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 개선된 내유성 및 내유지성을 갖는 물품은 베이스 중합체의 총량을 기준으로 약 10 내지 약 50 중량%의 양으로 에틸렌-아크릴산 공중합체 또는 에틸렌-메타크릴산 공중합체를 갖는 계면활성제 패키지를 도입할 수 있다. 개선된 강도 또는 유연성이 소정의 최종 특성인 경우 유사한 계면활성제 패키지가 사용될 수 있다. 또다른 예로서, 개선된 내수성 또는 내습성을 갖는 물품은, 모두 베이스 중합체의 총량을 기준으로 한 중량으로, 0.5 내지 5%의 양의 장쇄 지방산, 또는 10 내지 50%의 양의 에틸렌-아크릴산 공중합체를 이용하는 계면활성제 패키지를 도입할 수 있다. 기타 실시양태에서, 계면활성제 또는 안정화제의 최소량은 베이스 중합체의 총량을 기준으로 1 중량% 이상이어야 한다.

<66> **충전제**

<67> 본 발명의 실시양태는 충전제를 조성물의 일부로서 이용한다. 본 발명의 수행에서, 폴리올레핀 분산액 중 적절한 충전제 로딩량은 폴리올레핀의 100 부당 약 0 내지 약 600 부의 충전제일 수 있다. 특정 실시양태에서, 분산액 중 충전제 로딩량은 폴리올레핀 및 중합체성 안정화제의 합한 양의 100 부당 약 0 내지 약 200 부의 충전제일 수 있다. 충전제 물질은 통상의 충전제, 예컨대 초단 유리, 탄산칼슘, 알루미늄 3수화물, 탈크, 삼산화안티몬, 비산회, 점토 (예컨대, 예를 들어 벤토나이트 또는 카올린 점토), 또는 기타 공지된 충전제를 포함할 수 있다.

<68> **분산액 제형물**

<69> 바람직한 제형물에 있어서, 따라서, 본 발명에 따른 분산액은 베이스 중합체를 포함할 수 있고, 상기 베이스 중합체는 1종 이상의 무극성 폴리올레핀, 안정화제를 포함할 수 있으며, 상기 안정화제는 1종 이상의 극성 폴리올

레핀, 및 임의로 충전제를 포함할 수 있다. 베이스 중합체 및 안정화제에 대하여, 바람직한 실시양태에서, 1종 이상의 무극성 폴리올레핀은 조성물 중 베이스 중합체 및 안정화제의 총량의 약 30% 내지 99% (중량 기준)를 구성할 수 있다. 더 바람직하게는, 1종 이상의 무극성 폴리올레핀은 약 50% 내지 약 80%를 구성한다. 더욱 더 바람직하게는, 1종 이상의 무극성 폴리올레핀은 약 70%를 구성한다.

<70> 충전제에 대하여, 전형적으로, 중합체 (중합체는 본원에서 안정화제와 배합된 무극성 폴리올레핀을 의미함)의 100 부당 약 0 초과 내지 약 1000 부의 양이 사용된다. 선택된 실시양태에서, 100 부당 약 50 내지 250 부가 사용된다. 선택된 실시양태에서, 100 부당 약 10 내지 500 부가 사용된다. 더욱 다른 실시양태에서, 100 부당 약 20 내지 400 부가 사용된다. 기타 실시양태에서, 100 부당 약 0 내지 약 200 부가 사용된다.

<71> 상기 고체 물질은 바람직하게는 액체 매질에 분산되고, 상기 매질은 바람직한 실시양태에서 물이다. 바람직한 실시양태에서, 충분한 중화제를 첨가하여 생성되는 분산액이 약 4 내지 약 14의 pH 범위를 달성하도록 중화시킨다. 바람직한 실시양태에서, 충분한 염기가 첨가되어 약 6 내지 약 11의 pH를 유지하고; 기타 실시양태에서, pH는 약 8 내지 약 10.5일 수 있다. 분산액의 물 함량은 바람직하게는 고체 함량 (베이스 중합체 + 안정화제)이 약 1 부피% 내지 약 74 부피%가 되도록 조절된다. 또다른 실시양태에서, 고체 함량은 약 25 부피% 내지 약 74 부피%이다. 특정 실시양태에서, 고체 범위는 약 10 중량% 내지 약 70 중량%일 수 있다. 기타 특정 실시양태에서, 고체 범위는 약 20 중량% 내지 약 60 중량%이다. 특히 바람직한 실시양태에서, 고체 범위는 약 30 중량% 내지 약 55 중량%이다.

<72> 특정 실시양태에서, 배합물을 갖는 섬유 구조물은 1종 이상의 중합체 및 중합체성 안정화제의 합한 양을 직물의 100 중량부당 약 10 내지 약 150 부의 범위로 가질 수 있다. 기타 실시양태에서, 배합물을 갖는 섬유 구조물은 충전제, 1종 이상의 중합체 및 중합체성 안정화제의 합한 양을 직물의 100 중량부당 약 10 내지 약 600 부; 기타 실시양태에서 약 10 내지 약 300 부의 범위로 가질 수 있다.

<73> 본 발명의 실시양태에 따라 형성된 분산액은 약 0.1 내지 약 5.0 마이크로미터의 평균 입자 크기를 갖는 것으로 특징지어진다. 기타 실시양태에서, 분산액은 약 0.5 ㎛ 내지 약 2.7 ㎛의 평균 입자 크기를 갖는다. 기타 실시양태에서, 약 0.8 ㎛ 내지 약 1.2 ㎛이다. "평균 입자 크기"에 의해, 본 발명은 부피-평균 입자 크기를 의미한다. 입자 크기를 측정하기 위하여, 예를 들어, 레이저 회절 기술이 이용될 수 있다. 본 명세서에서 입자 크기는 분산액 중 중합체의 직경을 일컫는다. 구형이 아닌 중합체 입자의 경우, 입자의 직경은 입자의 긴 축 및 짧은 축의 평균이다. 입자 크기는 베크만-코울터 (Beckman-Coulter) LS230 레이저 회절 입자 크기 분석기 또는 기타 적정한 장치로 측정될 수 있다.

<74> 예를 들어, 본 발명의 제형물은 계면활성제, 발포제 (frothing agent), 분산제, 증점제, 방화제, 안료, 정전기 방지제, 보강 섬유, 소포제, 안티 블록 (anti block), 왁스-분산제, 산화방지제, 중화제, 레올로지 조절제, 보존제, 살생물제, 산 제거제, 습윤제 등을 포함할 수 있다. 본 발명의 목적상 임의적인 한편, 기타 성분이 제조 공정 동안 및 이후 제품 안정성에 매우 유리할 수 있다.

<75> 또한, 본 발명의 실시양태는 임의로 충전제 습윤제를 포함한다. 충전제 습윤제는 일반적으로 충전제 및 폴리올레핀 분산액이 더 친화성이 되게 도울 수 있다. 유용한 습윤제로서 인산염, 예컨대 나트륨 헥사메타포스페이트를 들 수 있다.충전제 습윤제는 본 발명의 조성물 중, 중량 기준으로, 충전제의 100 부당 약 0.5부 이상의 농도로 포함될 수 있다.

<76> 더욱이, 본 발명의 실시양태는 임의로 증점제를 포함할 수 있다. 증점제는 본 발명에서 저점도 분산액의 점도를 증가시키는 데 유용할 수 있다. 본 발명의 수행에 사용하기에 적절한 증점제는 당 분야에 공지된 임의의 것, 예컨대 예를 들어 폴리-아크릴레이트 유형 또는 관련 비이온성 증점제, 예컨대 개질된 셀룰로오스 에테르일 수 있다. 예를 들어, 적절한 증점제로서 알코검™ (ALCOGUM™) VEP-II (알코 케미컬 코포레이션 (Alco Chemical Corporation)의 상표명), 레오비스™ (RHEOVIS™) 및 비스칼렉스™ (VISCALEX™) (시바 사이지 (Ciba Ceigy)의 상표명), 유카® (UCAR®) 증점제 146, 또는 에토셀™ (ETHOCEL™) 또는 메토셀™ (METHOCEL™) (다우 케미컬 컴퍼니의 상표명) 및 파라검™ (PARAGUM™) 241 (파라-켐 서던, 인코포레이티드 (Para-Chem Southern, Inc.)의 상표명), 또는 버마콜™ (BERMACOL™) (악조 노벨 (Akzo Nobel)의 상표명) 또는 아쿠아론™ (AQUALON™) (헤라클레스 (Hercules)의 상표명) 또는 아쿠졸® (ACUSOL®) (롬 앤드 하스 (Rohm and Haas)의 상표명)을 들 수 있다. 증점제는 소정의 점도의 분산액을 제조하기 위해 필요한 임의의 양으로 사용될 수 있다.

<77> 분산액의 최종 점도는, 따라서, 조절가능하다. 충전제의 양을 포함하는 분산액에 대한 증점제의 첨가는 통상의 수단으로 수행되어 필요한 점도를 제공할 수 있다. 이에 따른 분산액의 점도는 중간 증점제 투여량 (중합체 분

산액의 100 phr에 기초하여 4% 이하 바람직하게는, 3% 미만)에 의해 +3000 cP (20 rpm으로 브룩필드 (Brookfield) 스핀들 (spindle) 4)에 도달할 수 있다. 기술한 바와 같은 출발 중합체 분산액은 충전제 및 첨가제와 함께 제형화되기 이전에 20 내지 1000 cP의 초기 점도를 갖는다 (50 rpm에서 스핀들 RV3으로 실온에서 측정시 브룩필드 점도). 더욱더 바람직하게는, 분산액의 출발 점도는 약 100 내지 약 600 cP일 수 있다.

<78> 또한, 본 발명의 실시양태는 충전제가 중합체/안정화제에 첨가되는 경우 이의 안정성에 의해 특징지어진다. 상기 문맥에서, 안정성은 생성되는 수성 폴리올레핀 분산액의 점도의 안정성을 일컫는다. 안정성을 시험하기 위하여, 일정 기간에 걸쳐 점도가 측정된다. 바람직하게는, 20℃에서 측정된 점도는 상온에서 저장되는 경우, 24시간의 기간에 걸쳐 원래 점도의 +/- 10%로 유지되어야 한다.

<79> 본 발명의 수성 분산액은 약 0.1 내지 약 5 마이크로미터의 평균 입자 크기를 갖는 입자를 함유할 수 있다. 이로부터 수득된 코팅은 우수한 내습성, 발수성, 내유성 및 내유지성, 종이 및 기타 천연 및 합성 기재, 예컨대 금속, 목재, 유리, 합성 섬유 및 필름, 및 직조물 및 부직포에 대한 열 접착성을 나타낸다.

<80> 본 발명의 수성 분산액은 코팅지, 판지, 벽지, 또는 기타 셀룰로오스계 물품에 대한 코팅 또는 잉크 조성물의 결합제와 같은 용도로 사용될 수 있다. 수성 분산액은 각종 기술, 예를 들어, 분무 코팅, 커텐 코팅, 롤 코팅기 또는 그라비어 코팅기에 의한 코팅, 붓 코팅, 또는 침지에 의해 코팅될 수 있다. 코팅은 바람직하게는 코팅된 기재를 1 내지 300 초 동안 70 ~ 150℃까지 가열함으로써 건조된다.

<81> 본 개시내용의 첨가제 조성물에 도입될 수 있는 수성 분산액의 예는, 예를 들어, 모두 본원에서 참고로 인용하는, 미국 특허 출원 공보 제 2005/0100754호, 미국 특허 출헌 공보 제 2005/0192365호, PCT 공보 제 WO 2005/021638호, 및 PCT 공보 제 WO 2005/021622호에 개시되어 있다.

<82> **첨가제**

<83> 첨가제는, 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않고, 분산액에 사용되는 베이스 중합체, 안정화제, 또는 충전제와 함께 사용될 수 있다. 예를 들어, 첨가제로서 습윤제, 계면활성제, 정전기 방지제, 소포제, 안티 블록, 왁스-분산제 안료, 중화제, 증점제, 상용화제 (compatibilizer), 증백제, 레올로지 조절제, 살생물제, 살균제, 및 당업자에게 공지된 기타 첨가제를 들 수 있다.

<84> **분산액의 형성**

<85> 본 발명의 분산액은 당업자에 의해 인지되는 많은 방법에 의해 형성될 수 있다. 선택된 실시양태에서, 분산액은 개시된 기술의 이용으로 형성될 수 있고, 예를 들어, 분산액은, 그 전문을 참고로 인용하는, WO2005021638에 기술된 바와 같은 절차에 따라 형성되었다.

<86> 특정 실시양태에서, 베이스 중합체, 안정화제 및 충전제는 물 및 중화제, 예컨대 암모니아, 수산화칼륨, 또는 이들 둘의 조합물과 함께 압출기 내에서 용융 혼련되어 분산 배합물을 형성한다. 당업자는 다수의 기타 중화제가 사용될 수 있음을 이해할 것이다. 일부 실시양태에서, 충전제는 베이스 중합체 및 안정화제의 블렌딩 이후 첨가될 수 있다. 일부 실시양태에서, 분산액은 먼저 약 1 내지 약 3 중량%의 물을 함유하도록 희석되고, 이어서 약 25 중량% 초과의 물을 포함하도록 더 희석된다.

<87> 당 분야에 공지된 임의의 용융 혼련 수단이 이용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 혼련기, 반버리® (BANBURY®) 혼합기, 단축 압출기, 또는 다축 압출기가 이용된다. 본 발명에 따른 분산액의 제조 방법은 특별히 제한되지 않는다. 하나의 바람직한 공정은, 예를 들어, 미국 특허 제 5,756,659호 및 미국 특허 제 6,455,636호에 따라 상기 언급한 성분을 용융 혼련하는 것을 포함하는 공정이다.

<88> 도 1은 본 발명의 실시양태에 이용될 수 있는 압출 장치를 도식적으로 예시한다. 특정 실시양태에서 이축 압출기인, 압출기 (1)가 배압 조절기, 용융 펌프, 또는 기어 펌프 (2)에 연결된다. 실시양태는 또한 염기 저장소 (3) 및 초기 물 저장소 (4)를 제공하며, 이들 각각은 펌프 (도시되지 않음)를 포함한다. 소정량의 염기 및 초기 물이 염기 저장소 (3) 및 초기 물 저장소 (4) 각각으로부터 제공된다. 임의의 적절한 펌프가 이용될 수 있으나, 일부 실시양태에서, 240 bar의 압력에서 약 150 cc/분의 유량을 제공하는 펌프가 이용되어 염기 및 초기 물을 압출기 (20)에 제공한다. 기타 실시양태에서, 액체 주입 펌프가 200 bar에서 300 cc/분 또는 133 bar에서 60 cc/분의 유량을 제공한다. 일부 실시양태에서, 염기 및 초기 물은 예열기 중 예열된다.

<89> 펠렛, 분말, 또는 박편 형태의 수지가 공급기 (7)로부터 압출기 (1)의 유입구 (8)로 공급되며, 거기서 수지가 용융 또는 배합된다. 일부 실시양태에서, 분산제가 수지를 통해 그리고 이와 함께 수지에 첨가되고, 다른 실시

양태에서, 분산제는 이축 압출기 (1)에 따로 제공된다. 수지 용융물이 그 후 혼합 및 운반 구역으로부터 압출기의 유화 구역으로 전달되어, 거기서 저장소 (3 및 4)로부터의 물 및 염기의 초기량이 유입구 (5)를 통해 첨가된다. 일부 실시양태에서, 분산제는 물 스트림에 추가로 또는 독점적으로 첨가될 수 있다. 일부 실시양태에서, 유화된 혼합물은 압출기 (1)의 희석 및 냉각 구역 내에서 저장소 (6)로부터 추가의 물 유입구 (9)에 의해 더 희석된다. 전형적으로, 분산액은 냉각 구역 내에서 30 중량% 이상의 물까지 희석된다. 또한, 희석된 혼합물은 소정의 희석 수준이 달성될 때까지 임의의 횟수로 희석될 수 있다. 일부 실시양태에서, 물은 이축 압출기 (1)에 첨가되지 않고 그보다는 용융물이 압출기로부터 배출된 이후 수지 용율물을 함유하는 스트림에 첨가된다. 이러한 방식으로, 압출기 (20) 내의 스트림 압력 발생이 제거된다.

<90> 특정 실시양태에서, 폼 (foam) 형태의 분산액을 이용하는 것이 요구될 수 있다. 폼의 제조시, 분산액에 거품을 일게 하는 것이 종종 바람직하다. 발포제로서 가스를 이용하는 것이 본 발명의 수행에 바람직하다. 적절한 발포제의 예로서 하기를 들 수 있다: 공기, 이산화탄소, 질소, 아르곤, 헬륨 등과 같은 가스 및/또는 가스의 혼합물. 발포제로서 공기를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 발포제는 전형적으로 가스의 액체로서의 기계적 도입에 의해 도입되어 포말을 형성한다. 상기 기술은 기계적 발포로서 공지되어 있다. 발포된 분산액의 제조시, 모든 성분을 혼합한 후 오크스 (OAKES), 몬도 (MONDO), 또는 파이어스톤 (FIRESTONE) 발포기와 같은 장비를 이용하여, 공기 또는 가스를 혼합물에 블렌딩하는 것이 바람직하다.

<91> 안정한 포말의 제조에 유용한 계면활성제는 본원에서 폼 안정화제로서 일컬어진다. 폼 안정화제는 본 발명의 수행에 유용하다. 당업자는 다수의 폼 안정화제가 사용될 수 있음을 이해할 것이다. 폼 안정화제로서, 예를 들어, 설페이트, 석시나메이트, 및 설포석시나메이트를 들 수 있다.

<92> 유리하게는, 본원에 개시된 실시양태에 따라 형성된 폴리올레핀 분산액은, 하기 더 상세히 설명되는 바와 같이, 분산액을 셀룰로오스계 조성물, 예컨대 종이 및 판지 등의 상부 또는 내부로 도입하는 능력을 제공한다.

<93> **셀룰로오스계 조성물**

<94> 본원에 개시된 실시양태는, 일반적으로 "종이 및/또는 판지 제품" (즉, 종이타월 이외), 예컨대 신문 용지, 비코팅 하질지 (groundwood), 코팅 하질지, 코팅 상질지 (free sheet), 비코팅 상질지, 포장 및 산업용 용지, 라이너지, 골심지, 재활용 판지, 표백 판지, 필기 용지, 타이프 용지, 사진 품질 용지, 벽지 등으로서 일컬어지는 셀룰로오스계 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 일반적으로 하나 이상의 종이 웨브로부터 본 발명에 따라 형성될 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 종이 제품은 섬유의 블렌드로부터 형성된 단층 종이 웨브를 포함할 수 있다. 또다른 실시양태에서, 종이 제품은 다층 종이 (즉, 층상) 웨브를 포함할 수 있다. 더욱이, 종이 제품은 1겹 또는 다겹 제품 (예를 들어, 하나 초과의 종이 웨브)일 수 있고, 여기서 하나 이상의 겹은 본 발명에 따라 형성된 종이 웨브를 포함할 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 종이 제품의 평량은 약 10 내지 약 525 평방 미터당 그램 (gsm)이다. 일반적으로, 본 발명의 실시양태에 따른 종이 제품의 비체적은 약 0.3 내지 약 2 입방 센티미터당 그램 (g/cc)이다.

<95> 각종 물질 중 임의의 것이 사용되어 본 발명의 종이 제품을 형성할 수 있다. 예를 들어, 종이 제품의 제조에 사용되는 물질로서 각종 펄프화 (pulping) 공정에 의해 형성된 섬유, 예컨대 크라프트 펄프 (kraft pulp), 설파이트 펄프, 열기계적 펄프 등을 들 수 있다.

<96> 본 발명의 공정에 유용한 제지 섬유로서 셀룰로오스계 시트의 제조에 유용한 것으로 공지된 임의의 셀룰로오스 섬유를 들 수 있다. 적절한 섬유로서 비목질 섬유와 함께, 신생 (virgin) 침엽수 및 활엽수 섬유, 뿐만 아니라 2차 (즉, 재활용된) 제지 섬유 및 이의 모든 비율의 혼합물을 들 수 있다. 비-셀룰로오스 합성 섬유도 수성 현탁액에 포함될 수 있다. 제지 섬유는 크라프트 및 설파이트 화학 펄프를 비롯하여, 임의의 공지된 펄프화 공정의 이용으로 목재로부터 유래할 수 있다.

<97> 종이 웨브의 제조에 적절한 섬유는 임의의 천연 또는 합성 셀룰로오스 섬유, 비제한적인 예로서 비목질 섬유, 예컨대 면, 마닐라삼, 케나프 (kenaf), 사바이 목초 (sabai grass), 아마, 에스파르토 목초 (esparto grass), 밀짚, 주트 대마, 바가스 (bagasse), 밀크위드 솜 (milkweed floss) 섬유, 및 파인애플 잎 섬유; 및 낙엽수 및 침엽수로부터 얻어진 것과 같은 목질 섬유, 예컨대 침엽수 섬유, 예컨대 북부 및 남부 침엽수 크라프트 섬유; 활엽수 섬유, 예컨대 유칼리나무, 단풍나무, 자작나무, 및 포플러를 포함한다. 목질 섬유는 고수율 또는 저수율 형태로 제조될 수 있고 임의의 공지된 방법, 예컨대 크라프트, 설파이프, 고수율 펄프화 방법 및 기타 공지된 펄프화 방법으로 펄프화될 수 있다. 오르가노솔브 (organosolv) 펄프화 방법으로부터 제조된 섬유, 예컨대 Laamanen 등의 1988년 12월 27일 발행된, 미국 특허 제 4,793,898호; Chang 등의 1986년 6월 10일 발행된, 미

국 특허 제 4,594,130호; 및 미국 특허 제 3,585,104호에 개시된 섬유 및 방법도 사용될 수 있다. 유용한 섬유는 또한 Gordon 등의, 1997년 1월 21일 발행된 미국 특허 제 5,595,628호에 의해 예시된, 안트라퀴논 펄프화에 의해 제조될 수 있다.

<98> 하나의 실시양태에서, 섬유의 일부, 예컨대 건조 중량을 기준으로 50% 이하까지, 또는 건조 중량을 기준으로 약 5% 내지 약 30%는 합성 섬유, 예컨대 레이온, 폴리올레핀 섬유, 폴리에스테르 섬유, 2성분 심초 섬유, 다성분 결합제 섬유 등일 수 있다. 대표적 폴리에틸렌 섬유는, 헤라클레스, 인코포레이티드 (델라웨어주, 윌밍턴)로부터 이용가능한, 폴펙스® (PULPEX®)이다. 임의의 공지된 표백 방법이 이용될 수 있다. 합성 셀룰로오스 섬유 유형은 그 모든 종류의 레이온 및 비스코스 또는 화학적으로 개질된 셀룰로오스 유래의 기타 섬유를 포함한다. 화학적으로 처리된 천연 셀룰로오스 섬유, 예컨대 머서 가공된 (mercerized) 펄프, 화학적으로 보강 또는 가교된 섬유, 또는 설폰화 섬유가 사용될 수 있다. 제지 섬유의 이용시 우수한 기계적 특성을 위하여, 섬유는 상대적으로 손상되지 않고 크게 고해되지 않거나 또는 오로지 약간 고해되는 것이 바람직할 수 있다. 재활용 섬유가 사용될 수 있는 한편, 신생 섬유가 이의 기계적 특성 및 오염물의 결여에 일반적으로 유용하다. 머서 가공된 섬유, 재생된 셀룰로오스 섬유, 미생물에 의해 제조된 섬유, 레이온, 및 기타 셀룰로오스 물질 또는 셀룰로오스 유도체가 사용될 수 있다. 적절한 제지 섬유는 또한 재활용 섬유, 신생 섬유, 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 높은 벌크 및 우수한 압축 특성이 가능한 특정 실시양태에서, 섬유는 200 이상, 더 구체적으로는 300 이상, 더욱더 구체적으로는 400 이상, 및 가장 구체적으로는 500 이상의 캐나다형 표준 여수도 (Canadian Standard Freeness)를 가질 수 있다. 일부 기타 실시양태에서, 건조 중량 기준으로 약 90% 이하의 섬유의 일부는 합성 섬유일 수 있다.

<99> 본 개시에 사용될 수 있는 기타 제지 섬유로서 종이 분해 (broke) 또는 재활용 섬유 및 고수율 섬유를 들 수 있다. 고수율 펄프 섬유는 약 65% 이상, 더 구체적으로는 약 75% 이상, 및 더욱더 구체적으로는 약 75% 내지 약 95%의 수율을 제공하는 펄프화 공정에 의해 제조된, 제지 섬유이다. 수율은 초기 목재 질량의 백분율로서 표현되는 가공 섬유의 생성량이다. 상기 펄프화 공정으로서 표백 화학열기계적 펄프 (BCTMP), 화학열기계적 펄프 (CTMP), 압력/압력 열기계적 펄프 (PTMP), 열기계적 펄프 (TMP), 열기계적 화학적 펄프 (TMCP), 고수율 설파이트 펄프, 및 고수율 크라프트 펄프를 들 수 있고, 이들 모두는 생산되는 섬유가 높은 리그닌 수준을 갖게 한다. 고수율 섬유는 전형적인 화학적으로 펄프화된 섬유와 비교시 건조 및 습윤 상태 모두에서 이의 강성에 대하여 잘 공지되어 있다.

<100> 일부 실시양태에서, 펄프 섬유는 평균 측량 길이를 기준으로 1 ㎜ 초과 및 특히 약 2 내지 5 ㎜의 평균 섬유 길이를 갖는 침엽수 섬유를 포함할 수 있다. 상기 침엽수 섬유의 비제한적인 예로서, 북부 침엽수, 남부 침엽수, 아메리카삼나무, 연필향나무, 헴록, 소나무 (예를 들어, 남부 소나무), 가문비나무 (예를 들어, 흑가문비나무), 이의 조합물 등을 들 수 있다. 본 발명에 적절한 대표적인 시판 펄프 섬유로서 상표명 "론글락-19 (LONGLAC-19)"로 니나 페이퍼 인코포레이티드 (Neenah Paper Inc.)로부터 이용가능한 것을 들 수 있다.

<101> 일부 실시양태에서, 활엽수 섬유, 예컨대 유칼리나무, 단풍나무, 자작나무, 포플러 등이 또한 사용될 수 있다. 특정 예에서, 유칼리나무 섬유가 웨브의 유연성을 증가시키기 위해 특히 요구될 수 있다. 유칼리나무 섬유는 또한 휘도를 향상시키고, 불투명도를 증가시키며, 종이 웨브의 위킹 (wicking) 능력을 증가시키기 위해 종이의 공극 구조를 변화시킬 수 있다. 더욱이, 요구에 따라, 재활용 물질로부터 얻어진 2차 섬유, 예를 들어, 신문종이, 재생된 판지, 및 사무실 폐기물과 같은 공급원으로부터의 섬유 펄프가 사용될 수 있다. 더욱이, 기타 천연 섬유, 예컨대 마닐라삼, 사바이 목초, 밀크위드 솜, 파인애플 잎 등도 본 발명에 사용될 수 있다. 또한, 일부 예에서, 합성 섬유도 이용될 수 있다. 일부 적절한 합성 섬유의 비제한적인 예로서, 레이온 섬유, 에틸렌 비닐 알콜 공중합체 섬유, 폴리올레핀 섬유, 폴리에스테르 등을 들 수 있다.

<102> 서술한 바와 같이, 본 발명의 종이 제품은 하나 이상의 종이 웨브로부터 형성될 수 있다. 종이 웨브는 단층 또는 다층일 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 종이 제품은 섬유의 블렌드로부터 형성된 단층 종이 웨브 층을 포함한다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 유칼리나무 및 침엽수 섬유가 균질하게 블렌딩되어 단층 종이 웨브를 형성할 수 있다.

<103> 또다른 실시양태에서, 종이 제품은 각종 주요 층을 갖는 층상 펄프 공급물 (furnish)로부터 형성된 다층 종이 웨브를 포함할 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 종이 제품은 3층을 포함하고, 여기서 외부 층 중 하나는 유칼리나무 섬유를 포함하는 한편, 나머지 2 개의 층은 북부 침엽수 크라프트 섬유를 포함한다. 또다른 실시양태에서, 하나의 외부 층 및 내부 층은 유칼리나무 섬유를 포함할 수 있는 한편, 나머지 외부 층은 북부 침엽수 크라프트 섬유를 포함할 수 있다. 요구에 따라, 3 개의 주요 층은 또한 각종 섬유 유형의 블렌드도 포

함할 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 외부 층 중 하나는 유칼리나무 섬유 및 북부 침엽수 크라프트 섬유의 블렌드를 포함할 수 있다. 그러나, 다층 종이 웨브는 임의의 수의 층을 포함할 수 있고 각종 섬유 유형으로 이루어질 수 있음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 다층 종이 웨브는 오로지 2 개의 주요 층을 갖는 층상 펄프 공급물로부터 형성될 수 있다.

<104> 본 발명에 따르면, 종이 제품의 각종 특성, 예컨대 상기 기술된 것은 최적화될 수 있다. 예를 들어, 강도 (예를 들어, 습윤 인장, 건조 인장, 인열 등), 유연성, 린트 (lint) 수준, 슬러프 (slough) 수준 등이 본 발명에 따라 최적화될 수 있는 종이 제품의 특성의 일부 예이다. 그러나, 상기 언급한 특성 각각은 모든 경우에 최적화될 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 특정 적용에 있어서, 유연성과 관계 없이 증가된 강도를 갖는 종이 제품을 형성하는 것이 요구될 수 있다.

<105> 이와 관련하여, 본 발명의 하나의 실시양태에서, 종이 제품의 섬유의 적어도 일부는 가수분해 효소로 처리되어 강도를 증가시키고 린트를 감소시킬 수 있다. 특히, 가수분해 효소는 제지 섬유의 표면에서 또는 그 근처에서 셀룰로오스 사슬과 무작위로 반응하여 섬유의 일부인 섬유 표면 상에 단일 알데히드기를 생성할 수 있다. 상기 알데히드기는 섬유가 시트로 형성되고 건조될 때 다른 섬유의 노출된 히드록실기와의 가교를 위한 부위가 되어서, 이에 따라 시트 강도를 증가시킨다. 또한, 주로 섬유의 표면에서 또는 그 근처에서 섬유 셀룰로오스를 무작위로 절단 또는 가수분해함으로써, 섬유 셀 벽의 내부의 분해를 피하거나 최소화한다. 결과적으로, 상기 섬유 단독으로 이루어지거나, 또는 상기 섬유와 미처리된 펄프 섬유와의 블렌드로 이루어진 종이 제품은 강도 특성, 예컨대 건조 인장, 습윤 인장, 인열 등의 증가를 보여준다.

<106> 본 발명에 유용한 셀룰로오스계 조성물의 기타 예는, 각각 본원에서 참고로 인용하는, 미국 특허 제 6,837,970호, 6,824,650호, 6,863,940호 및 미국 특허 출원 제 US20050192402호 및 20040149412호에 개시된 것을 들 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 셀룰로오스 웨브는 광범위한 용도, 예컨대 종이 및 판지 제품 (즉, 종이 타월 이외), 신문 용지, 비코팅 하질지, 코팅 하질지, 코팅 상질지, 비코팅 상질지, 포장 및 산업용 용지, 라이너지, 골심지, 재활용 판지, 및 표백 판지에 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 웨브는 기저귀, 생리대, 복합체 물질, 성형된 종이 제품, 종이컵, 종이 접시 등에 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 물질은 또한 각종 직물 용도, 특히 셀룰로오스 물질 및 양모, 나일론, 실크 또는 기타 폴리아미드 또는 단백질계 섬유의 블렌드를 포함하는 직물 웨브에 사용될 수 있다.

<107> 종이 제품은 천연 및 합성 모두의 각종 섬유 유형을 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 종이 제품은 활엽수 및 침엽수 섬유를 포함한다. 제품을 구성하는 개별 시트를 포함하여, 제품 내부의 활엽수 펄프 섬유 대 침엽수 펄프 섬유의 전체 비는 매우 광범위하게 다양할 수 있다. 활엽수 펄프 섬유 대 침엽수 펄프 섬유의 비는 약 9:1 내지 약 1:9, 더 구체적으로는 약 9:1 내지 약 1:4, 및 가장 구체적으로는 약 9:1 내지 약 1:1의 범위일 수 있다. 본 발명의 하나의 실시양태에서, 활엽수 펄프 섬유 및 침엽수 펄프 섬유는 종이 시트의 형성 이전에 블렌딩되어 이에 따라 시트의 z-방향으로 활엽수 펄프 섬유 및 침엽수 펄프 섬유의 균일한 분포를 생성할 수 있다. 본 발명의 또다른 실시양태에서, 활엽수 펄프 섬유 및 침엽수 펄프 섬유는 층상으로 되어 시트의 z-방향으로 활엽수 펄프 섬유 및 침엽수 펄프 섬유의 불균일한 분포를 제공할 수 있다. 또다른 실시양태에서, 활엽수 펄프 섬유는 종이 제품 및/또는 시트의 외부 층 중 하나 이상에 위치될 수 있고, 여기서 내부 층 중 하나 이상은 침엽수 펄프 섬유를 포함할 수 있다. 더욱 또다른 실시양태에서, 종이 제품은 임의로 신생 또는 합성 섬유를 포함하는 2차 또는 재활용 섬유를 포함한다.

<108> 또한, 합성 섬유도 본 발명에 이용될 수 있다. 펄프 섬유에 대한 본원의 기재내용은 합성 섬유를 포함하는 것으로 이해된다. 합성 섬유의 형성에 사용될 수 있는 일부 적절한 중합체의 비제한적인 예로서 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 등; 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리(글리콜산) (PGA), 폴리(락트산) (PLA), 폴리(β-말산) (PMLA), 폴리(ε-카프로락톤) (PCL), 폴리(p-디옥사논) (PDS), 폴리(3-히드록시부티레이트) (PHB) 등; 및, 폴리아미드, 예컨대 나일론 등을 들 수 있다. 합성 또는 천연 셀룰로오스 중합체, 비제한적인 예로서 셀룰로오스 에스테르; 셀룰로오스 에테르; 셀룰로오스 니트레이트; 셀룰로오스 아세테이트; 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트; 에틸 셀룰로오스; 재생된 셀룰로오스, 예컨대 비스코스, 레이온 등; 면; 아마; 대마 및 이의 혼합물이 본 발명에 사용될 수 있다. 합성 섬유는 종이 제품을 포함하는 층 및 시트 중 하나 또는 전부에 위치할 수 있다.

<109> 셀룰로오스계 물품은 당업자에게 공지된 각종 공정에 의해 형성될 수 있다. 기계는 형성 구역, 가압 구역, 건조 구역, 및 형성되는 물품에 따라, 임의로 릴 (reel)을 갖도록 구성될 수 있다. 공정 단계 및 도식적 예시의 세부사항의 예는 문헌 ["Properties of Paper: An Introduction" 2nd edition W. Scott an J. Abbott, TAPPI

Press 1995]에서 찾을 수 있다. 공정의 간략화된 설명에서, 전형적으로 펄프 섬유의 묽은 현탁액이 헤드박스에 의해 공급되고 수문을 통해 통상의 제지기의 형성 섬유 상에 균일한 분산액으로 침착된다. 펄프 섬유의 현탁액은 통상의 제지 공정에 전형적으로 이용되는 임의의 농도로 희석될 수 있다. 예를 들어, 현탁액은 물에 현탁된 펄프 섬유를 약 0.01 내지 약 1.5 중량%로 포함할 수 있다. 물은 펄프 섬유의 현탁액으로부터 제거되어 펄프 섬유의 균일한 층을 형성한다. 기타 제지 공정, 판지 제조 공정 등이 본 발명에 이용될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제 6,423,183호에 개시된 공정이 이용될 수 있다.

<110> 펄프 섬유는 임의의 고 평균 섬유 길이의 펄프, 저 평균 섬유 길이의 펄프, 또는 이의 혼합물일 수 있다. 고 평균 섬유 길이의 펄프는 전형적으로 약 1.5 mm 내지 약 6 mm의 평균 섬유 길이를 갖는다. 대표적 고 평균 섬유 길이의 목질 펄프로서 상표명 론글락 19로 니나 페이퍼 인코포레이티드로부터 이용가능한 것을 들 수 있다.

<111> 저 평균 섬유 길이의 펄프는, 예를 들어, 신문 용지, 재생 판지, 및 사무실 폐기물과 같은 공급원으로부터의 특정 신생 활엽수 펄프 및 2차 (즉, 재활용된) 섬유 펄프일 수 있다. 저 평균 섬유 길이의 펄프는 전형적으로 약 1.2 mm 미만, 예를 들어, 0.7 mm 내지 1.2 mm의 평균 섬유 길이를 갖는다.

<112> 고 평균 섬유 길이 및 저 평균 섬유 길이의 펄프의 혼합물은 저 평균 섬유 길이의 펄프를 유의한 비율로 함유할 수 있다. 예를 들어, 혼합물은 약 50 중량% 초과의 저 평균 섬유 길이의 펄프 및 약 50 중량% 미만의 고 평균 섬유 길이의 펄프를 함유할 수 있다. 하나의 대표적 혼합물은 75 중량%의 저 평균 섬유 길이의 펄프 및 약 25 중량%의 고 평균 섬유 길이의 펄프를 함유한다.

<113> 본 발명에 사용된 펄프 섬유는 고해되지 않거나 또는 각종 고해도로 고해될 수 있다. 소량의 습윤 강도 수지 및/또는 수지 결합제가 첨가되어 강도 및 내마모성을 개선할 수 있다. 유용한 결합제 및 습윤 강도 수지로서, 예를 들어, 헤라클레스 케미컬 컴퍼니로부터 이용가능한 키멘 (KYMENE) 557 H 및 아메리칸 시아나미드, 인코포레이티드 (American Cyanamid, Inc.)로부터 이용가능한 파레즈 (PAREZ) 631을 들 수 있다. 가교제 및/또는 수화제도 펄프 혼합물에 첨가될 수 있다. 매우 성기거나 느슨한 부직포 펄프 섬유 웨브가 요구되는 경우 탈결합제가 펄프 혼합물에 첨가되어 수소 결합도를 감소시킬 수 있다. 하나의 대표적 탈결합제는 상표명 쿠아커 (QUAKER) 2008로, 펜실베니아주, 콘쇼호켄 소재의 쿠아커 케미컬 컴퍼니 (Quaker Chemical Company)로부터 이용가능하다. 특정 탈결합제를 복합체의, 예를 들어, 1 내지 4 중량%의 양으로 첨가하는 것도 측정된 정적 및 동적 마찰 계수를 감소시키고 복합체 섬유의 연속 필라멘트가 밀집된 측면의 내마모성을 개선하는 것으로 보인다. 탈결합제는 윤활제 또는 마찰 저감제로서 작용하는 것으로 생각된다.

<114> **분산액의 도입**

<115> 본 개시내용에 따른 종이 웨브의 처리시, 수성 중합체 분산액을 함유하는 첨가제 조성물은 웨브에 국소적으로 적용되거나 또는 웨브의 형성에 사용된 섬유와 예비 혼합됨으로써 웨브로 도입될 수 있다. 국소적으로 적용되는 경우, 첨가제 조성물은 웨브가 습하거나 건조할 때 적용될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 첨가제 조성물은 크레이핑 (creping) 공정 동안 웨브에 국소적으로 적용될 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 첨가제 조성물은 웨브 상에 분무되거나 또는 가열된 건조기 드럼 상에 분무되어 웨브를 건조기 드럼에 접착시킬 수 있다. 그 후 웨브는 건조기 드럼으로부터 크레이핑될 수 있다. 첨가제 조성물이 웨브에 적용된 후 건조기 드럼에 접착되는 경우, 조성물은 웨브의 표면적 상에 균일하게 적용되거나 또는 특정 패턴에 따라 적용될 수 있다.

<116> 종이 웨브에 국소적으로 적용되는 경우, 첨가제 조성물은 웨브 상에 분무되거나, 웨브 상에 압출되거나, 또는 웨브 상에 인쇄될 수 있다. 웨브 상에 압출되는 경우, 임의의 적절한 압출 장치, 예컨대 슬롯-코트 (slot-coat) 압출기 또는 멜트블로운 염료 압출기가 이용될 수 있다. 웨브 상에 인쇄되는 경우, 임의의 적절한 인쇄 장치가 이용될 수 있다. 예를 들어, 잉크젯 프린터 또는 로토그라비어 (rotogravure) 인쇄 장치가 이용될 수 있다.

<117> 분산액은 제지 공정의 임의의 시점에 도입될 수 있다. 공정 동안 분산액이 셀룰로오스계 조성물에 도입되는 시점은, 이후 상술되는 바와 같이, 셀룰로오스계 제품의 소정의 목적 특성에 의존할 수 있다. 도입 시점은 펄프의 전처리, 공정의 습부에서의 동시-적용, 오로지 초지기 상에서의 건조 이후의 후처리 및 국소 후처리를 포함한다. 본 발명의 분산액의 셀룰로오스계 구조물의 상부 또는 내부로의 도입은, 하기 비제한적인 설명에 의해 예시되는 바와 같이, 임의의 적절한 방법에 의해 달성될 수 있다.

<118> 예를 들어, 일부 실시양태에서, 드럼 건조 첨가제 형태의 분산 배합물의 종이 웨브에 대한 접착이 종이 웨브 및 건조기 드럼 표면 사이에 존재하고, 여기서 종이 웨브가 박리, 풀링 (pulling), 에어 나이프의 작용, 또는 당분야에 공지된 임의의 기타 수단에 의해 건조기 드럼으로부터 분리될 때 배합물의 일부가 종이 웨브와 함께 잔

존한다.

<119> 기타 실시양태에서, 예컨대 헤드박스에 유입되기 이전에 슬러리에 배합물을 주입함에 의해, 분산액이 섬유 슬러리에 직접 첨가된다. 슬러리 농도는 약 0.2% 내지 약 50%, 구체적으로는 약 0.2% 내지 약 10%, 더 구체적으로는 약 0.3% 내지 약 5%, 및 가장 구체적으로는 약 1% 내지 약 4%일 수 있다. 습부에서 섬유의 수성 분산액과 배합되는 경우, 보류 향상제가 분산 배합물 또는 첨가제 조성물 내부에 존재할 수 있다. 예를 들어, 하나의 특정 실시양태에서, 보류 향상제는 폴리디알릴 디메틸 암모늄 클로라이드를 포함할 수 있다. 첨가제 조성물은 종이 웨브에 약 0.01 중량% 내지 약 30 중량%, 예컨대 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%의 양으로 도입될 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 첨가제 조성물은 약 10 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 상기 백분율은 종이 웨브에 첨가된 고체에 기초한 것이다.

<120> 기타 실시양태에서, 분산액 분무가 종이 웨브에 적용될 수 있다. 예를 들어, 분무 노즐이 이동 웨브 위쪽에 설치되어 용액의 소정의 투여량을 습하거나 실질적으로 건조할 수 있는 웨브에 적용할 수 있다. 약간의 분무제를 웨브의 표면에 적용하기 위하여 분무기도 사용될 수 있다.

<121> 기타 실시양태에서, 분산액은, 예컨대 오프셋 인쇄, 그라비어 인쇄, 플렉소그래피 인쇄, 잉크젯 인쇄, 임의의 종류의 디지털 인쇄 등에 의해 종이 웨브 상에 인쇄될 수 있다.

<122> 기타 실시양태에서, 분산액은, 예컨대 블레이드 (blade) 코팅, 에어 나이프 코팅, 단기 체류 (short dwell) 코팅, 캐스트 (cast) 코팅 등에 의해 종이 웨브의 한쪽 또는 양쪽 표면에 코팅될 수 있다.

<123> 기타 실시양태에서, 분산액은 종이 웨브의 표면 상에 압출될 수 있다. 예를 들어, 분산액의 압출은, 본원과 모순되지 않는 정도까지 본원에서 참고로 인용하는, 2001년 2월 22일 공개된, PCT 공보, WO 2001/12414에 개시되어 있다.

<124> 기타 실시양태에서, 분산액은 개별화된 섬유에 적용될 수 있다. 예를 들어, 분쇄된 또는 순간 건조된 섬유가 배합물의 에어로졸 또는 분무와 함께 공기 스트림에 비말 동반되어 종이 웨브 또는 기타 섬유 제품에 도입되기 이전에 개별 섬유를 처리할 수 있다.

<125> 기타 실시양태에서, 분산액은 종이 웨브에 대한 적용 이전 또는 동안 가열될 수 있다. 조성물의 가열은 적용을 용이하게 하도록 점도를 낮출 수 있다. 예를 들어, 첨가제 조성물은 약 50℃ 내지 약 150℃의 온도까지 가열될 수 있다.

<126> 기타 실시양태에서, 습윤 또는 건조 종이 웨브는 용액 또는 슬러리와 함께 함침될 수 있고, 여기서 분산액은 웨브의 두께 내부로 상당한 거리, 예컨대 웨브의 두께의 전 범위를 통해 이에 완전히 침투하는 것을 비롯하여, 웨브의 두께의 약 20% 이상, 더 구체적으로는 약 30% 이상 및 가장 구체적으로는 웨브의 두께의 약 70% 이상 침투한다. 습윤 종이 웨브의 함침을 위한 하나의 유용한 방법은, 문헌 ["New Technology to Apply Starch and Other Additives," *Pulp and Paper Canada*, 100(2): T42-T44 (February 1999)]에 기술된 바와 같은, 뉴욕주, 와터타운 소재의 블랙 클로손 코포레이션 (Black Clawson Corp.)에 의해 제조된, 히드라사이저® (HYDRASIZER®) 시스템이다. 상기 시스템은 다이, 조절가능한 지지체 구조물, 캐치 팬 (catch pan), 및 첨가제 공급 시스템으로 이루어진다. 하강 액체 또는 슬러리의 얇은 커텐이 생성되어 그 아래로 이동하는 웨브와 접촉된다. 코팅 물질의 광범위한 적용량이 우수한 가동 능력으로 달성가능하다고 일컬어진다. 상기 시스템은 또한 상대적으로 건조한 웨브를 커텐 코팅하는데 적용될 수 있다.

<127> 기타 실시양태에서, 분산액은, 차압의 영향 하에 분산 배합물을 웨브 내부에 국소 적용 또는 함침시키기 위하여 (예를 들어, 폼의 진공 보조의 함침), 폼 적용 (예를 들어, 폼 마감)의 이용으로 섬유 웨브에 적용될 수 있다. 첨가제, 예컨대 결합제의 폼 적용의 원리는, 모두 본원과 모순되지 않는 정도까지 본원에서 참고로 인용하는, Pacifici 등의 1981년 11월 3일 발행된, 미국 특허 제 4,297,860호, "Device for Applying Foam to Textiles"; 및, G. J. Hopkins의 1988년 9월 27일 발행된, 미국 특허 제 4,773,110호, "Foam Finishing Apparatus and Method"에 기술되어 있다.

<128> 더욱 다른 실시양태에서, 분산액은 존재하는 섬유 웨브에 분산 배합물의 용액을 패딩 (padding)함으로써 적용될 수 있다. 종이 웨브에 적용하기 위한 분산 배합물을 롤러 유체 공급하는 것도 이용될 수 있다.

<129> 기타 실시양태에서, 예컨대 2001년 6월 12일 공개된, S. Eichhorn에 의한 PCT 공보, WO 01/49937, "A Method of Applying Treatment Chemicals to a Fiber-Based Planar Product Via a Revolving Belt and Planar Products Made Using Said Method"에 개시된 바와 같이, 이동 벨트 또는 직물에 대한 분무 또는 기타 수단에

의해 분산 배합물이 적용되고, 이는 이어서 종이 웨브와 접촉되어 화학 물질을 웨브에 적용한다.

<130> 분산액의 종이 웨브에 대한 국소 적용도 상기 기술한 공정에서 드럼 건조 이전에 발생할 수 있다. 종이 웨브의 형성 동안 분산액의 적용에 추가하여, 분산액은 또한 형성 후 공정에 사용될 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 분산액은 인쇄 공정 동안 사용될 수 있다. 구체적으로, 일단 종이 웨브의 어느 한쪽 측면에 국소 적용되면, 분산액은 종이 웨브에 접착될 수 있다. 예를 들어, 일단 종이 웨브가 형성되고 건조되면, 하나의 실시양태에서, 분산액은 웨브의 하나 이상의 면에 적용될 수 있다. 일반적으로, 분산액은 웨브의 오로지 하나의 면에 적용될 수 있거나, 또는 분산액은 웨브의 각 면에 적용될 수 있다.

<131> 분산 배합물이 존재하는 종이 웨브에 적용되기 이전에, 웨브의 고체 수준은 10% 이상일 수 있다 (즉, 웨브는 약 10 그램의 건조 고체 및 90 그램의 물을 포함하고, 예컨대 대략 하기 고체 수준 중 임의의 것 또는 그 이상이며: 12%, 15%, 18%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 60%, 75%, 80%, 90%, 95%, 98%, 및 99%, 이때 대표적 범위는 약 30% 내지 약 100%이고 더 구체적으로는 약 65% 내지 약 90%임). 임의의 분산액의 적용 직후 웨브의 고체 수준도 앞서 언급한 고체 수준 중 임의의 것일 수 있다.

<132> 폴리올레핀의 바람직한 코팅 중량은 셀룰로오스 물품의 미터 톤당 약 2.5 내지 300 kg의 폴리올레핀 (미터 톤당 약 5 내지 약 600 lb의 중합체)의 범위이다. 폴리올레핀의 더 바람직한 코팅 중량은 셀룰로오스 물품의 미터 톤당 약 5 내지 약 150 kg (미터 톤당 약 10 내지 약 300 lb의 중합체)의 범위이다. 건조된 코팅에 대한 가장 바람직한 두께는 미터 톤당 약 10 내지 약 100 kg의 폴리올레핀 (미터 톤당 20 내지 200 lb)의 범위이다.

<133> 특정 실시양태에서, 도입은 15 g/㎡ 미만의 베이스 중합체 코팅 중량을 갖는 물품을 생성할 수 있다. 기타 실시양태에서, 도입은 약 1.0 내지 약 10 g/㎡; 바람직한 실시양태에서 약 1.0 내지 5.0 g/㎡의 베이스 중합체 코팅 중량을 갖는 물품을 생성할 수 있다.

<134> 기타 실시양태에서, 도입은 약 0.1 내지 약 100 마이크로미터의 두께를 갖는 중합체 또는 배합물 층을 생성할 수 있고; 기타 실시양태에서, 층은 약 1.0 내지 약 15 마이크로미터; 바람직한 실시양태에서, 약 1.0 내지 약 10 마이크로미터; 더 바람직한 실시양태에서 약 1.0 마이크로미터 내지 약 5.0 마이크로미터일 수 있다.

<135> 본 발명의 개시내용에 따라, 분산액 또는 첨가제 조성물을 도입하는 상기 기술한 공정 중 하나에 따라 일단 종이 웨브가 생성되면, 분산액을 함유하는 웨브에 압력 및/또는 열을 적용함으로써 웨브는 엠보싱, 권축 및/또는 적층될 수 있다. 공정 동안, 첨가제 조성물은 제품에 부조 (embossment)를 형성할 수 있고/거나 다른 인접 웨브에 종이를 결합시키는 결합 영역을 형성할 수 있다. 첨가제 조성물의 사용은 몇몇 방식으로 엠보싱, 권축 또는 적층 공정을 향상시킨다. 예를 들어, 엠보싱된 패턴은 첨가제 조성물의 존재로 인하여 훨씬 더 뚜렷할 수 있다. 더욱이, 엠보싱은 내수성일 뿐만 아니라, 예기치 못하게도, 첨가제 조성물을 함유하는 종이 웨브는 웨브를 실질적으로 약화시키지 않고 엠보싱될 수 있음이 발견되었다. 특히, 첨가제 조성물을 함유하는 종이 웨브는 웨브의 인장 강도를 기계 방향 또는 횡 기계 방향으로 약 5% 초과로 감소시키지 않고 엠보싱될 수 있음이 발견되었다. 사실상, 일부 실시양태에서, 웨브의 인장 강도는 엠보싱 공정 이후 실제로 증가될 수 있다.

<136> 다겹 제품의 형성시, 생성되는 종이 제품은 2겹, 3겹, 또는 그 이상을 포함할 수 있다. 각각의 인접한 겹이 첨가제 조성물을 함유할 수 있거나 또는 서로 인접한 겹 중 하나 이상이 첨가제 조성물을 함유할 수 있다. 개별 겹은 일반적으로 동일하거나 상이한 섬유 공급물로 이루어질 수 있고 동일하거나 상이한 공정으로부터 제조될 수 있다.

<137> 기타 실시양태에서, 분산액은 종이 제품이 제조된 이후에 적용될 수 있다. 즉, 본 발명의 실시양태에 따라 형성된 분산액은 예를 들어 종이 전환기에 의해, 앞서 형성된 부산물에 첨가될 수 있다. 본 발명의 실시양태는 종이 제조 동안인 "인라인 공정"으로, 또는 오프라인 적용으로 사용될 수 있다. 하나의 예는 종이가 기계 상에서 미리 점토 코팅되는 경우이다. 그러면, 상기 제품은 압출 코팅되는 구조물에 대한 대안으로서 적용된 분산액을 가질 수 있다.

<138> **도입된 분산액의 건조**

<139> 상기 기술한 바와 같이, 예를 들어, 셀룰로오스계 조성물에 도입된 분산액은 임의의 통상의 건조 방법을 통해 건조될 수 있다. 상기 통상의 건조 방법의 비제한적인 예로서, 공기 전조, 대류 오븐 건조, 고온 공기 건조, 전자레인지 건조, 및/또는 적외선 오븐 건조를 들 수 있다. 예를 들어, 셀룰로오스계 조성물에 도입된 분산액은 임의의 온도에서 건조될 수 있고; 예를 들어, 이는 베이스 중합체의 융점 온도 이상의 범위인 온도에서 건조될 수 있거나; 또는 대안으로, 이는 베이스 중합체의 융점 미만의 범위인 온도에서 건조될 수 있다. 예를 들어, 셀룰로오스계 조성물에 도입된 분산액은 약 60°F (15.5℃) 내지 약 700°F (371℃)의 범위인 온도에서 건

조될 수 있다. 약 60°F (15.5℃) 내지 약 700°F (371℃)로부터의 모든 개별 값 및 부분 범위가 본원에 포함되고 본원에 개시되며; 예를 들어, 셀룰로오스계 조성물에 도입된, 예를 들어 분산액은 약 60°F (15.5℃) 내지 약 500°F (260℃)의 범위인 온도에서 건조될 수 있거나, 또는 대안으로, 예를 들어, 셀룰로오스계 조성물에 도입된 분산액은 약 60°F (15.5℃) 내지 약 450°F (232.2℃)의 범위인 온도에서 건조될 수 있다. 예를 들어, 셀룰로오스계 조성물에 도입된 분산액의 온도는 약 40 분 미만의 기간 동안 베이스 중합체의 융점 온도 이상의 범위인 온도까지 상승될 수 있다. 약 40 분 미만으로부터의 모든 개별 값 및 부분 범위가 본원에 포함되고 본원에 개시되며; 예를 들어, 셀룰로오스계 조성물에 도입된 분산액의 온도는 약 20 분 미만의 기간 동안 베이스 중합체의 융점 온도 이상의 범위인 온도까지 상승될 수 있거나, 또는 대안으로, 예를 들어, 셀룰로오스계 조성물에 도입된 분산액의 온도는 약 5 분 미만의 기간 동안 베이스 중합체의 융점 온도 이상의 범위인 온도까지 상승될 수 있거나, 또는 또다른 대안으로, 예를 들어 셀룰로오스계 조성물에 도입된 분산액의 온도는 약 0.5 내지 300 초 범위의 기간 동안 베이스 중합체의 융점 온도 이상의 범위인 온도까지 상승될 수 있다. 또다른 대안으로, 예를 들어, 셀룰로오스계 조성물에 도입된 분산액의 온도는 40 분 미만의 기간 동안 베이스 중합체의 융점 온도 미만의 범위인 온도까지 상승될 수 있다. 약 40 분 미만으로부터의 모든 개별 값 및 부분 범위가 본원에 포함되고 본원에 개시되며; 예를 들어, 셀룰로오스계 조성물에 도입된 분산액의 온도는 약 20 분 미만의 기간 동안 베이스 중합체의 융점 온도 미만의 범위인 온도까지 상승될 수 있거나, 또는 대안으로, 예를 들어, 셀룰로오스계 조성물에 도입된 분산액의 온도는 약 5 분 미만의 기간 동안 베이스 중합체의 융점 온도 미만의 범위인 온도까지 상승될 수 있거나, 또는 또다른 대안으로, 예를 들어, 셀룰로오스계 조성물에 도입된 분산액의 온도는 약 0.5 내지 300 초 범위의 기간 동안 베이스 중합체의 융점 온도 미만의 범위인 온도까지 상승될 수 있다.

<140> 예를 들어, 셀룰로오스계 조성물에 도입된 분산액을 베이스 중합체의 융점 온도 미만의 범위인 온도에서 건조하는 것이 중요한데 왜냐하면 이는, 도 4에 도시된 바와 같이, 불연속 (discrete) 베이스 중합체 상이 연속 안정화제 상 내부에 분산된 연속 안정화제 상을 갖는 필름의 형성을 용이하게 하여 이에 따라 분산액을 도입하는 셀룰로오스계 조성물의 재분해성을 개선하기 때문이다.

<141> 예를 들어, 셀룰로오스계 조성물에 도입된 분산액을 베이스 중합체의 융점 온도 이상의 범위인 온도에서 건조하는 것이 중요한데 왜냐하면 이는, 도 5에 도시된 바와 같이, 불연속 안정화제 상이 연속 베이스 중합체 상 내부에 분산된 연속 베이스 중합체 상을 갖는 필름의 형성을 용이하게 하여 이에 따라 내유성 및 내유지성을 개선할 뿐만 아니라 수분 및 증기 전달에 대한 장벽을 제공하기 때문이다.

<142> **웨브의 제조**

<143> 셀룰로오스 웨브는 당 분야에 공지된 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 셀룰로오스 웨브는 웨트레이드 (wetlaid), 예컨대 공지된 제지 기술에 의해 형성된 종이 웨브일 수 있고, 여기서 묽은 수성 섬유 슬러리가 이동 와이어 상에 배치되어 섬유를 여과 제거하고 종이 웨브를 형성하며 이는 이어서 흡입 박스, 습식 프레스, 건조기 유닛 등을 포함하는 유닛의 조합에 의해 탈수된다. 모두 S. C. Chuang 등의, 1997년 2월 4일 발행된, 미국 특허 제 5,598,643호, 및 1985년 12월 3일 발행된, 미국 특허 제 4,556,450호에 개시된 바와 같이, 공지된 탈수 기술, 예컨대 모세관 탈수 기술의 예가 또한 적용되어 웨브로부터 물을 제거할 수 있다.

<144> 각종 건조 조작이 본 발명의 제품의 제조에 유용할 수 있다. 상기 건조 방법의 비제한적인 예로서, 양쪽의 개시내용을 본원과 모순되지 않는 정도까지 본원에서 참고로 인용하는, Orloff의 1994년 10월 11일 발행된, 미국 특허 제 5,353,521호 및 Orloff 등의 1997년 2월 4일 발행된, 미국 특허 제 5,598,642호에 개시된 바와 같은, 드럼 건조, 완전 건조 (through drying), 스팀 건조, 예컨대 과열 스팀 건조, 치환 탈수, 얀키 건조 (Yankee drying), 적외선 건조, 마이크로파 건조, 일반적 고주파 건조, 및 충격 건조를 들 수 있다. 기타 건조 기술이 이용될 수 있고, 예컨대 가스 차압을 이용하는 방법으로서 양쪽의 개시내용을 본원과 모순되지 않는 정도까지 본원에서 참고로 인용하는, Hermans 등의 2000년 8월 1일 발행된, 미국 특허 제 6,096,169호 및 Hada 등의 2000년 11월 7일 발행된, 미국 특허 6,143,135호에 개시된 바와 같은 공기압의 사용을 들 수 있다. I. A. Andersson 등의 1993년 7월 27일자 발행된, 미국 특허 제 5,230,776호에 개시된 초지기도 적절하다. 각각 본원에서 참고로 인용하는, 미국 특허 제 6,949,167호, 6,837,970호, 및 6,808,595호에 개시된 건조 방법도 이용될 수 있다. 유연성이 소정의 목적 특성인 적용의 경우, 비압축 건조 방법이 이용될 수 있다.

<145> 셀룰로오스 물품은 셀룰로오스 기재를 손상시키는 온도 미만으로 유지되면서 분산액의 중합체 베이스의 피크 융점과 유사한 최소 온도에서 건조 단계를 나가야 한다. 예를 들어, 유용한 온도는 90℃ 내지 140℃일 것이다.

<146> 종이 웨브에 대하여, 다수의 제조 방법이 이용될 수 있다. 대표적 방법은 Ampulski 등의 1997년 6월 10일 발행된, 미국 특허 제 5,637,194호 및 Trokhan의 1985년 7월 16일 발행된 미국 특허 제 4,529,480호에 개시되어 있

고; 이는 본원과 모순되지 않는 정도까지 본원에서 참고로 인용한다.

<147> 셀룰로오스 웨브는 완전한 건조 이전에 편향 부재 (deflection member)에 대하여 각인될 수 있다. 편향 부재는 융기된 부속 사이에 편향 도관을 갖고, 셀룰로오스 웨브는 공기압 차이에 의해 편향 부재로 편향되어 거대한 돔을 생성하는 한편, 융기된 부속의 표면 상에 존재하는 셀룰로오스 웨브의 일부는 건조 표면에 대하여 가압되어 강도를 제공하는 패턴 치밀화 영역의 망상 조직을 생성할 수 있다. 셀룰로오스 웨브의 각인에 사용되는 편향 부재 및 직물은 하기에 개시되어 있다: Trokhan의 1985년 7월 16일 발행된, 미국 특허 제 4,529,480호; Johnson 등의 1985년 4월 30일 발행된, 미국 특허 제 4,514,345호; Trokhan의 1985년 7월 9일 발행된, 미국 특허 제 4,528,239호; Smurkoski의 1992년 3월 24일 발행된, 미국 특허 제 5,098,522호; Smurkoski 등의 1993년 11월 9일 발행된, 미국 특허 제 5,260,171호; Trokhan의 1994년 1월 4일 발행된, 미국 특허 제 5,275,700호; Trokhan 등의 1994년 8월 2일 발행된, 미국 특허 제 5,334,289호; Stelljes, Jr. 등의 1996년 3월 5일 발행된, 미국 특허 제 5,496,624호; Boutilier 등의 2000년 1월 4일 발행된, 미국 특허 제 6,010,598호; 및 Ayers 등의 1997년 3월 13일 발행된, 미국 특허 제 5,628,876호, 뿐만 아니라 Lindsay 등에 의한 공동 소유의 출원 제 09/705684호. 또한, 고밀도 종이를 다루는 기타 방법은, 본원과 모순되지 않는 정도까지 본원에서 모두 참고로 인용하는, 미국 특허 제 6,702,925호 및 6,372,091호 및 미국 특허 공보 제 2005023007호에 개시되어 있다.

<148> 섬유 웨브는 일반적으로, 임의로 결합제와 함께 결합될 수 있는 무작위의 복수 개의 제지 섬유이다. 크라프트 또는 설파이트 화학적 펄프화 공정으로부터의 표백 섬유와 같은, 앞서 정의된 바와 같은 임의의 제지 섬유, 또는 이의 혼합물이 사용될 수 있다. 재활용 섬유도 사용될 수 있고, 면 린터 또는 면을 포함하는 제지 섬유도 사용될 수 있다. 고수율 및 저수율 섬유 모두가 사용될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 섬유는 주성분이 활엽수일 수 있고, 예컨대 50% 이상이 활엽수이거나 또는 약 60% 이상이 활엽수이거나 또는 약 80% 이상이 활엽수이거나 또는 실질적으로 100%가 활엽수일 수 있다. 또다른 실시양태에서, 웨브는 주성분이 침엽수이고, 예컨대 약 50% 이상이 침엽수이거나 또는 약 80% 이상이 침엽수이거나, 또는 약 100%가 침엽수이다.

<149> 본 발명의 섬유 웨브는 단층 또는 다층으로부터 형성될 수 있다. 강도 및 유연성 모두 종종 층상 웨브, 예컨대 층상 헤드박스로부터 제조된 것을 통해 달성되며, 여기서 헤드박스에 의해 전달된 하나 이상의 층은 침엽수 섬유를 포함하는 한편 또다른 층은 활엽수 또는 기타 섬유 유형을 포함한다. 다층의 경우, 층은 일반적으로 병치되거나 또는 표면-대-표면 관계로 위치되고 층의 전부 또는 일부는 인접한 층에 결합될 수 있다. 셀룰로오스 웨브는 또한 복수 개의 별개의 셀룰로오스 웨브로부터 형성될 수 있고, 여기서 별개의 셀룰로오스 웨브는 단층 또는 다층으로부터 형성될 수 있다.

<150> 건조 에어레이드 (airlaid) 셀룰로오스 웨브는 또한 반-합성 양이온성 중합체로 처리될 수 있다. 에어레이드 셀룰로오스 웨브는 당 분야에 공지된 임의의 방법에 의해 형성될 수 있고, 일반적으로 섬유화 또는 분쇄된 셀룰로오스 섬유를 공기 스트림에 비말 동반하고 섬유를 침착시켜 매트로 형성하는 것을 포함한다. 매트는 그 후, 본원과 모순되지 않는 정도까지 본원에서 참고로 인용하는, Chen 등의 1999년 9월 7일 발행된 미국 특허 제 5,948,507호의 기술을 비롯한, 공지된 기술의 이용으로 화학적 처리 이전 또는 이후, 캘린더링 또는 압축될 수 있다.

<151> **임의의 화학적 첨가제**

<152> 임의의 화학적 첨가제도 수성 제지 공급물 또는 종이에 첨가되어 제품 및/또는 공정에 추가의 이점을 부여할 수 있고 이는 본 발명의 목적하는 이점과 상반되지 않는다. 하기 물질은 본 발명의 중합체 분산액과 함께 또는 이에 추가하여 종이 시트에 적용될 수 있는 추가의 화학 물질의 예로서 포함된다. 화학 물질은 예로서 포함되며 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것이 아니다. 상기 화학 물질은 제지 공정의 임의의 시점, 예컨대 중합체 분산액의 첨가 이전 또는 이후에 첨가될 수 있다. 이는 또한 공중합체 분산액과 동시에 첨가될 수 있다. 이는 공중합체 분산액과 함께 블렌딩될 수 있다.

<153> 본 발명에 사용될 수 있는 임의의 화학적 첨가제로서, 각각 본원에서 참고로 인용하는, 미국 특허 제 6,949,167호 및 미국 특허 제 6,897,168호에 개시된 것을 들 수 있다. 예를 들어, 임의의 화학적 첨가제로서 하기를 들 수 있다: 소수성 첨가제; 습윤제; 결합제; 전하 촉진제 또는 전하 제어제; 증강제 (strength agent), 예컨대 습윤 증강제, 일시적 습윤 증강제, 및 건조 증강제; 탈결합제; 연화제; 합성 섬유; 냄새 억제제; 방향제; 흡수성 보조제, 예컨대 초흡수제 입자; 염료; 증백제; 로션 또는 기타 스킨케어 첨가제; 점착성 제거제; 마이크로입자; 마이크로캡슐 및 기타 전달 매개체; 보존제 및 항균제; 세정제; 실리콘; 완화제; 표면 감촉 조절제; 유백제; pH 조절제; 및 건조 보조제 등.

<154> 상기 물질 및 화학 물질의 적용 시점은 본 발명과 특별히 관련되지 않으며 상기 물질 및 화학 물질은 제지 공정 중 임의의 시점에 적용될 수 있다. 이는 펄프의 전처리, 공정의 습부에서의 동시-적용, 오로지 초지기 상에서의 건조 이후의 후처리 및 국소 후처리를 포함한다. 화학적 첨가제는 배합되어 상기 기술한 분산액과 함께 종이 웨브에 도입될 수 있다.

<155> 본 발명의 이점으로서 재분해성, 개선된 내유성 및 내유지성, 개선된 내수성, 및 유연성 및 강도 모두에서의 개선을 들 수 있다.

<156> 재분해성: 제지 공장 내에서의 효과적 작동을 위한 중요한 특성은 종이 조성물이 공정 내부에서 재생되는 능력이다. 시동/폐쇄 동안 제조된 에지 트림 및 종이는 전형적으로 재분해되고 (펄프의 슬러리로 다시 변형됨) 신생 종이의 제조를 위해 다시 사용된다. 다수의 선행 기술의 폴리올레핀 조성물은 재분해가능하지 않다. 그러나, 에틸렌-아크릴산을 사용하는 특정 제형물, 또는 안정화제로서의 기타 공중합체는 재분해가능하다.

<157> 개선된 내유성/내유지성 및 내수성: 본 발명의 하나의 이점은 내유성 및 내유지성 또는 내수성의 특정 수준을 달성하는 능력이다. 사용되는 특정 폴리올레핀 분산액에 따라, 종이 또는 판지의 내유성 및 내유지성 (OGR)의 척도인 키트는 6 (중간 성능)으로부터 12 (고성능)까지 변할 수 있다. 높은 수준의 키트가 어려운 포장 용도, 예컨대 애완동물 식품 가방, 피자 상자, 햄버거 포장지 등에 종종 요구된다. 유리하게는, 본 발명의 실시양태는 구겨진 이후 내유성, 내유지성, 및/또는 내습성을 유지하는 셀룰로오스 물품을 가능하게 할 수 있다.

<158> 유연성 및 강도의 조합: 본 발명에 기술된 또다른 핵심 이점은 각종 방법을 이용하여 특정 폴리올레핀 분산액을 도입하여 유연성을 유지하거나 개선하면서 개선된 강도 (흡수된 인장 에너지의 인장 강도에 의해 측정시)를 갖는 셀룰로오스 구조물을 제공하는 능력이다.

<159> 제조 비용 및 효율: 본 발명에 기술된 또다른 주요 이점은 각종 적용 기술을 이용하여 향상된 셀룰로오스 물품을 고속으로 제조하는 능력이다 (제지 장비로). 이는 분산 조성물 및 분산액을 적용하기 위해 사용되는 방법의 조합을 통해 셀룰로오스 물품 제조업자가 목적 제품 성능을 제조 효율 및 비율과 조화시키게 하는 것을 가능하게 한다.

<160> 셀룰로오스 물품을 개질하기 위해 사용된 중합체 조성물은 OGR 및 강도와 같은 특성의 향상에 필수적이다. 폴리올레핀은 베이스 중합체 및 분산제(들)를 주성분으로 한다. 베이스 중합체는 전형적으로 분산액의 비수성 부분의 50% 이상을 구성한다. 분산제는 분산액의 총 고체 함량의 약 2 중량% 내지 약 40 중량% 이하를 구성한다. 분산제의 양은 사용된 작용제의 유형에 크게 의존한다. 저 분자량의 계면활성제, 예컨대 지방산 및 이의 염은 분산액의 총 고체 함량의 약 2 중량%까지 매우 낮은 수준으로 사용될 수 있다.

<161> 베이스 중합체 및 안정화제의 조합은 셀룰로오스 물품의 향상된 특성의 달성에 중요한 분산 특성에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 안정화제의 유형 및 양, 또는 중합체의 유형 및 양은 분산액의 특성에 영향을 미쳐, 이에 따라 생성되는 필름 형성, 중합체 및 안정화제의 기재, 예컨대 셀룰로오스에 대한 접착성, 내유성 및 내유지성, 및 기타 특성에 영향을 미칠 수 있다.

<162> 필름 형성: 다수의 적용에 있어서, 연속 필름의 형성은 수분 및 오일/유지 장벽의 달성에 필수적이다. 셀룰로오스 물품 상의 코팅의 경우, 연속 필름 형성의 실패는 핀홀 (pinhole)이 코팅 중 남아있게 야기하여 장벽 성능을 손상시킨다. 필름 형성은 에틸렌-아크릴 (EAA) 공중합체를 더 다량 (분산액의 총 고체 함량의 30 중량% 및 그 이상)으로 도입하고, EAA 공중합체를 더 크게 중화하여 해당 염을 형성하며 (50 ~ 60% 이상 내지 100%까지 중화됨), 더 낮은 융점을 갖는 베이스 중합체를 사용하는 것을 포함하는 다양한 분산 파라미터에 의해 향상될 수 있다. 특정 실시양태에서, 베이스 중합체는 110℃ 미만의 융점을 가질 수 있다. 기타 실시양태에서, 융점은 100℃ 미만일 수 있고; 바람직한 실시양태에서, 융점은 90℃ 미만일 수 있다.

<163> 셀룰로오스에 대한 접착성: 강도가 요구되는 적용에 있어서, 분산된 중합체 및 셀룰로오스 구조물 간의 접착성이 필수적이다. 접착성은 에틸렌-아크릴 (EAA) 공중합체를 더 다량 (분산액의 총 고체 함량의 10 중량% 및 그 이상)으로 도입함으로써 향상될 수 있다. 셀룰로오스에 대한 접착성은 중합체에 그라프트된 말레산 무수물의 첨가에 의해 개선될 수 있다.

<164> 내수성 및 내유지성: OGR이 요구되는 적용에 있어서, 건조된 중합체의 오일 및 유지에 의한 공격에 대한 저항성이 필수적이다. 화학적 공격에 대한 저항성은 에틸렌-아크릴 (EAA) 공중합체를 더 다량 (분산액의 총 고체 함량의 10 중량% 및 그 이상)으로 도입하고 선택된 실시양태에서, EAA 공중합체를 더 크게 중화 (즉, 아크릴산의 몰 기준으로 EAA의 약 50% 초과의 중화)하여 해당 염을 형성함으로써 향상될 수 있다.

<165> 셀룰로오스 첨가된 분산액에 사용된 폴리올레핀 및 안정화제의 조성에 추가하여, 이것이 도입되는 방식도 상당한 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 분무, 압출, 또는 인쇄에 의한 셀룰로오스 물품 (이는 습하거나 건조할 수 있음)에 대한 폴리올레핀의 국소 첨가는 더 높은 장벽 (오일, 유지, 물) 용도에 바람직할 수 있다. 물품의 형성에 사용되는 섬유와의 예비 혼합에 의한 셀룰로오스 물품으로의 도입이 강도 및 유연성 특성의 최적화에 바람직할 수 있다. 기타 실시양태에서, 본 발명에 따라 제형화된 분산액은 종이에 대한 열 봉합성 코팅, 종이가 기타 기재 (예컨대, 플라스틱 필름, 포일, 및 기타 종이)에 결합되는 것을 가능하게 하는 프라이머/접착층, 및/또는 종이에 대한 마찰 계수 조절제로서 사용될 수 있다. 분산액의 결정화도 또는 경도에 따라, 마찰 계수는 증가되거나 감소될 수 있다. 예를 들어, 저 결정화도의 분산액은 상자에 대한 미끄럼 방지 코팅으로서 효과적일 수 있다 (즉, 마찰 계수를 증가시킴).

실 시 예

<166> *분산액의 형성:* 분산액을 포함하는 하기 실시예 각각에 있어서, 본원에서 참고로 인용하는 WO2005021638에 기술되어 있고, 도 1에 대하여 상기 간략히 기술한 바와 같은 절차에 따라 분산액을 형성하였다.

<167> 분산액 1을, 에틸렌-옥텐 공중합체 및 계면활성제 시스템을 이용하여 형성하였다. 사용된 에틸렌-옥텐 공중합체는 어피니티™ (AFFINITY™) EG 8200 플라스토머 (190℃ 및 2.16 kg에서 ASTM D1238에 따라 측정시 약 0.87 g/㎤ (ASTM D-792)의 밀도 및 약 5 g/10 분의 용융 지수를 갖는 다우 케미컬 컴퍼니로부터 이용가능한 공중합체)였다. 사용된 계면활성제 시스템은 유니시드™ (UNICID™) 350 (베이커-페트롤라이트 (Baker-Petrolite)로부터 입수된 C26 카르복실산, 산가 115 mg KOH/g) 및 에어로졸™ (AEROSOL™) OT-100 (사이텍 인더스트리스 (Cytec Industries)로부터 입수된 디옥틸 나트륨 설포석시네이트)의 조합물이었다. 유니시드™ 및 에어로졸™을, EG 8200의 중량을 기준으로, 각각 3 중량% 및 1 중량%의 로딩량으로 사용하였다. pH 10.3에서 53.1 중량%의 고체 함량을 갖는 수성 분산액을 수득하였다. 코울터 LS230 입자 분석기에 의해 측정된 분산된 중합체 상은 0.99 마이크로미터의 평균 부피 직경 및 1.58의 입자 크기 분포 (Dv/Dn)로 이루어졌다. 선택된 실시양태에서, 본원에 언급된 분산액은 WO2005021638에 개시된 방법에 따라 제형화되었다.

<168> 분산액 2를 또한 어피니티™ EG 8200 플라스토머 및 계면활성제 시스템을 이용하여 형성하였다. 사용된 계면활성제 시스템은 30 중량% (EG 8200의 양을 기준으로)의 프리마코™ 5980I 공중합체 (125℃/2.16 kg에서 ASTM D1238에 따라 측정시 약 15 g/10 분의 용융 지수 및 약 20.5 중량%의 아크릴산 함량을 갖는 다우 케미컬 컴퍼니로부터 입수된 에틸렌-아크릴산 공중합체)였다. pH 10.2에서 38.8 중량%의 고체 함량을 갖는 수성 분산액을 수득하였다. 코울터 LS230 입자 분석기에 의해 측정된 분산된 중합체 상은 0.96 마이크로미터의 평균 부피 직경 및 1.94의 입자 크기 분포 (Dv/Dn)로 이루어졌다.

<169> 어피니티™ EG 8185 - 0.885 g/cc의 밀도 (ASTM D792) 및 30 g/10 분의 용융 지수 (190℃/2.16 kg, ASTM D1238)를 갖는 에틸렌-옥텐 공중합체. 또한, 0.876 그램/㎤의 밀도, 8 그램/10 분의 용융 흐름 속도 (230℃/2.16 kg) 및 PBPE의 9 중량%의 에틸렌 함량을 갖는 실험적 프로필렌계 플라스토머 또는 엘라스토머 ("PBPE")인 조성물 A를 사용하였다. 상기 PBPE 물질은, 각각의 전문을 본원에서 참고로 인용하는, WO03/040442, 및 미국 출원 60/709,688 (2005년 8월 19일 출원됨)에 교시되어 있다.

<170> 실시예 1 내지 8을 분산액으로 코팅하였고, 여기서 분산액을 권취 막대 (wound rod)를 이용하여 59 g/㎡의 평량을 갖는 프레이저 (Fraser) 베이스스톡의 거친 면 상에 적용하였다. 표 1은 실시예 1 내지 8을 생성하기 위해 이용되는 분산 조성물, 코팅 두께, 및 건조 시간의 특정 조합을 보여준다. 종이 기재 상의 분산액 코팅의 건조를, 대류 오븐을 이용하여 149℃ (300°F)에서 수행하였다.

표 1

실시예 1내지 8에 대한 코팅 두께 및 건조 시간

샘플	제형물	코팅 두께 (건조kg / 1000 m^2)	코팅 두께 (건조lb / 3300 ft^2)	건조 시간 (분)
1	분산액 1	8.9	6	1
2	분산액 1	8.9	6	5
3	분산액 1	14.8	10	1
4	분산액 1	14.8	10	5
5	분산액 2	8.9	6	1
6	분산액 2	8.9	6	5
7	분산액 2	14.8	10	1
8	분산액 2	14.8	10	5

<171>

<172> 샘플 1 내지 8을 시험하여 오일에 노출되는 경우 이의 성능을 측정하였다. 한 방울의 오일을 각 샘플 상에 위치시킴으로써 고온 오일 평가를 수행하였고 방울들을 다양한 시간 간격에서 검사하여 오일이 샘플에 투과되는 정도를 측정하였다. 시험 오일은 참기름, 식물성유, 카놀라유, 올리브유, 땅콩유, 옥수수유, 및 올레산유로 이루어졌다. 오일을 오븐 내에서 140°F까지 예열하였다. 6 x 7 인치의 코팅된 시트를 플렉시글라스® (PLEXIGLAS®) 아크릴 시트 상에 테이프로 붙였다. 그 후, 한 방울의 오일을 샘플 표면 상에 위치시키고 시간을 기록하였다. 그 후 샘플을, 오일을 닦아내지 않고 즉시, 합격 내지 불합격 등급으로 평가하였다. 이는 시험 도표에 즉시 또는 "I"로서 기록된다.

<173> 합격 내지 불합격 등급은 하기와 같이 평가된다:

<174> P = 합격, 즉 앞면 또는 이면에 얼룩이 없음

<175> LS = 약간 적셔짐, 즉 종이의 이면까지 통과되지 않은 얼룩

<176> HS = 크게 적셔짐, 즉 종이의 이면까지 통과된 번지는 얼룩

<177> S = 섬유망 조직이 완전히 적셔진 경우

<178> A# = 방울의 범위에서 보여지는 핀홀의 수

<179> M = 오일 방울의 범위에서 복수 개의 핀홀

<180> 샘플을 상온에서 1 시간 이후 다시 평가하였다. 상기 기록은 시험 도표에 "1" (1 시간)로서 나타내어진다.

<181> 그 후 처리된 샘플을 140°F의 오븐 내에 밤새 위치시켰다. 오븐 내에서 20 내지 24 시간 후, 샘플을 꺼내고 오일을 표면으로부터 닦아내었다. 플렉시글라스® 아크릴 시트를 통해 샘플의 이면을 관측하였다. 이면까지 통과된 얼룩은 역광에 의해 더 쉽게 관측된다. 대안으로, 샘플을 플렉시글라스® 아크릴 시트로부터 완전히 제거하였다. 초기로부터 최종 기록까지의 시간의 총량을 0.5 시간에 최근접하게 기록하였다.

<182> 고온 오일 시험 결과는 표 2에 기재되어 있다.

표 2

샘플 1 내지 8에 대한 고온 오일 평가

오일 유형	옥수수유			참기름			식물성유			올리브유			땅콩유			카놀라유			올레산유		
노출 시간	I	1	24	I	1	24	I	1	24	I	1	24	I	1	24	I	1	24	I	1	24
샘플 1	P	P	HS	P	P	HS	P	P	HS	P	P	HS	P	P	HS	A1	HS	HS	P	P	HS
샘플 2	P	P	HS	P	A1	HS	P	P	HS	P	P	HS	P	P	LS	P	P	HS	P	P	HS
샘플 3	P	P	HS	P	P	LS	P	P	LS	P	P	HS	P	P	LS	P	P	HS	P	P	HS
샘플 4	P	P	HS	P	P	HS	P	P	HS	P	P	HS	P	1	HS	P	A1	HS	P	A2	HS
샘플 5	P	P	A1	P	P	A1	P	P	P	P	P	A1	P	P	P	P	P	A1	P	P	HS
샘플 6	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	HS
샘플 7	P	P	HS	P	P	M	P	P	A2	P	P	LS	P	P	LS	P	P	HS	P	A3	HS
샘플 8	P	P	P	P	P	A3	P	P	LS	P	P	HS	P	P	P	P	P	A2	P	P	HS

<183>

<184> 키트 시험: 각 샘플의 키트 값을 TAPPI T559cm-02를 이용하여 측정하였다. TAPPI 시험에 기술된 바와 같이 시험을 균일하게 수행하였다. 이는 5 개의 개별 오일 방울을 판지 표면 상에 위치시키고 명시된 노출 시간의 양 (15 초) 이후 판지를 검사하여 종이의 어떠한 현저한 거무스름해짐이 나타나는지를 관측하는 것을 포함한다. 각 용액을 최대 12까지 번호를 매기고 더 큰 번호가 얻어질수록 표면이 원상에 더 가깝다. 키트 시험 결과는 표 3에 기재되어 있다.

표 3

샘플 1 내지 8에 대한 키트 시험 결과

샘플	키트 평균	표준 편차
1	6.5	2.1
2	4.5	1.1
3	6.0	1.1
4	6.0	1.5
5	12.0	0
6	12.0	0
7	12.0	0
8	12.0	0

<185>

<186> 상기 데이터는 샘플 1 내지 4가 적당히 높은 키트 값을 제공하는 우수한 성능을 나타내고 고온 오일 평가에 있어서 1 시간 이하의 오일 노출 시간에서 우수한 성능을 나타냄을 보여준다. 상기 데이터는 샘플 5 내지 8이 최대 키트 값을 제공하는 뛰어난 성능 및 우수한 성능을 나타냄을 보여준다.

<187> 몇몇 분산액을 수분 장벽 특성 및 내수성에 대하여 분석하였고, 이는 표 4에 열거되어 있다. 분산액 3 ~ 7은 본 발명의 실시양태에 대한 비교예로서 기능하는데, 왜냐하면 분산액 3 ~ 7은 중합체 및 안정화제 모두를 포함하지 않기 때문이다. 분산액 3 내지 13을 크라프트지에 적용하고, 막대 # 3에 의해 코팅하며 120℃에서 건조하였다. 코팅된 종이 샘플의 수증기 전달 속도 및 내수성을 측정하고 비코팅된 크라프트지와 비교하였다.

표 4

분산액 3 내지 13의 조성

분산액	중합체	중합체의 양 (총 고체의 중량%)	안정화제	안정화제의 양 (총 고체의 중량%)	중화제
3		0	프리마코 ™ 5980I	100%	암모니아
4		0	프리마코 ™ 5980I	100%	암모니아
5		0	프리마코 ™ 5980I	100%	수산화칼륨
6		0	프리마코 ™ 5980I	100%	수산화칼륨
7		0	프리마코 ™ 5980I	100%	수산화칼륨
8	어피니티™ EG 8185	96%	유니시드™ 350, 에어로졸 ™ OT-100	3% U-350, 1% OT-100	수산화칼륨
9	어피니티 ™ EG 8185	70%	프리마코 ™ 5980I	30%	수산화칼륨
10	70% 분산액 3 / 30% 분산액 8				
11	조성물 A	85%	프리마코 ™ 5980I	15%	수산화칼륨
12	조성물 A	70%	프리마코 ™ 5980I	30%	수산화칼륨
13	조성물 A	70%	프리마코 ™ 5980I	30%	수산화칼륨

<188>

<189> 표 5는 상기 기재한 특정 분산액에 대한 추가의 세부 사항을 제공한다. 점도를 23℃ 및 100 rpm에서 RV2 스핀들을 이용하여 측정하였다.

표 5

분산액	총 고체 함량 (중량%)	브룩필드 점도 cP	pH	입자 크기 (마이크로미터)
3	25.0	200	9.0	< 0.3
4	34.2	168	8.0	< 0.3
5	25.0	200	9.5	< 0.3
6	42.5	268	7.8	< 0.3
8	50.7	56	12.2	1.0
9	43.8	510	11.0	0.4
11	43.4	80	10.9	1.1
12	36.8	50	10.0	2.3
13	45.0	150	9.5	2.1

<190>

<191> 분산액 14를 또한, 어피니티™ EG 8200 플라스토머 및 계면활성제 시스템을 이용하여, 본 발명에 따라 형성하였다. 이용된 계면활성제 시스템은 40 중량% (EG 8200의 양을 기준으로)의 프리마코™ 5980I 공중합체 (125℃/2.16 kg에서 ASTM D1238에 따라 측정시 약 15 g/10 분의 용융 지수 및 약 20.5 중량%의 아크릴산 함량을 갖는 다우 케미컬 컴퍼니로부터 얻어진 에틸렌-아크릴산 공중합체)였다. 대략 10의 pH에서 약 38 중량%의 고체 함량을 갖는 수성 분산액을 수득하였다. 코울터 LS230 입자 분석기에 의해 측정된 분산된 중합체 상은 대략 0.9 마이크로미터의 평균 부피 직경 및 대략 2.7의 입자 크기 분포 (Dv/Dn)로 이루어졌다. 수산화칼륨을 중화제로서 사용하였다. 산의 중화에 소비된, 염기 용액, 즉 수산화칼륨의 양에 기초한 산 중화도는 산의 총량의 95%였다. 분산액 14를 제 1 필름으로서 형성하였고, 공기 건조하였다. 도 4는 실온에서 제조된 상기 제 1 필름의 태핑 모드 원자력 현미경 단면도이다. 도 4에 도시된 바와 같이, 제 1 필름은 불연속 베이스 중합체 상이 연속 안정화상 내부에 분산된 연속 안정화제 상을 포함한다. 분산액 14를 또한, 120℃의 표면 공기 온도를 갖는 가열된 드럼 상에 분산액을 분무함을 통해 제 2 필름으로 형성하였다. 도 5는 승온에서 제조된 상기 제 2 분산액 필름의 태핑 모드 원자력 현미경 단면도이다. 도 5에 도시된 바와 같이, 제 2 분산액 필름은 불연속 안정화제 상이 연속 베이스 중합체 상 내부에 분산된 연속 베이스 중합체 상을 포함한다.

<192> 수증기 전달 속도 (MVTR)를, ASTM E96-80 접시 시험을 이용하여 측정하였다. 시험은 습식 챔버로부터 시험 견본 (시트)을 통해 그리고 방습제 (dessicant)를 함유하는 건식 챔버로의 수분의 전달을 측정한다. 수행된 MVTR 실험을 70%의 습식 챔버 상대 습도로 실온에서 수행하였다. 분산액 3 내지 13을 도입하는 시트에 대한 수증기 전달 속도는 도 2에 도시되어 있다.

<193> 본 발명의 실시양태에서, 총 고체 함량, 즉 1종 이상의 중합체 및 1종 이상의 안정화제의 합한 양은 총 수성 분산액의 약 25 내지 약 74 부피%를 구성한다. 기타 실시양태에서, 합한 양은 약 30% 내지 60%일 수 있다.

<194> 내수성/흡수성을 ASTM D3285-93에 따라 콥 시험을 이용하여 측정하였다. 노출 시간은 2 분이었다. 시험은 판지 표면의 비표면적 (100 ㎠) 상에 부어진 공지된 부피의 물 (100 ㎖)을 포함한다. 노출 이전 및 이후에 판지를 계량하고 그 후 둘 간의 차이를 주어진 시간에 흡수된 물의 단위 면적당 중량으로서 표현할 수 있고; 콥 값이 더 작을수록, 결과가 더 양호하다. 도 3은 실시예 3 내지 13에 대하여 콥 시험을 통한 내수성을 도시한다.

<195> 상기 데이터는 가용성 칼륨 염의 양이 내수성/장벽에 대한 해로운 성능을 가짐을 보여준다. 최상으로 수행된 샘플은 EAA에 대한 중화 염기로서 암모니아를 사용하거나 또는 지방산에 대한 중화 염기로서 KOH를 사용하였다.

<196> 본원에서 사용시, 본 발명의 실시양태에 따른 셀룰로오스 물품의 비체적은 약 3 cc/g 미만일 수 있다. 기타 실시양태에서, 비체적은 1 cc/g 내지 2.5 cc/g의 범위일 수 있다. 비체적은 마이크로미터로 표현되는, 건조 시트의 캘리퍼 (caliper)를 평방 미터당 그램으로 표현되는, 건조 평량으로 나눈 몫으로서 계산된다. 생성되는 비체적은 그램당 입방 센티미터로 표현된다. 더 구체적으로는, 캘리퍼는 10 개의 대표적 시트의 더미의 총 두께 및 더미의 총 두께를 10으로 나눈 것으로서 측정되고, 여기서 더미 내부의 각 시트는 동일한 면이 위로 하여 위치된다. 쌓인 시트에 대하여 TAPPI 시험법 T411 om-89 "종이, 판지, 및 합판지의 두께 (캘리퍼)" Note 3에 따라 캘리퍼를 측정한다. T411 om-89의 수행에 사용된 측미계는 오리건주, 뉴버그 소재의 엠베코, 인코포레이티드 (Emveco, Inc.)로부터 이용가능한 엠베코 200-A 직물 캘리퍼 시험기이다. 측미계는 2.00 킬로-파스칼 (132 평방 인치당 그램)의 하중, 2500 평방 밀리미터의 프레셔 풋 (pressure foot) 면적, 56.42 밀리미터의 프레셔 풋 직경, 3 초의 체류 시간 및 초당 0.8 밀리미터의 저하율을 갖는다.

<197> **표준 CRYSTAF 방법**

<198> 스페인, 발렌시아 소재의 폴리머차 (PolymerChar)로부터 시판되는 CRYSTAF 200 유닛을 이용하여 결정화 분석 분별 (CRYSTAF)에 의해 분지 분포를 측정한다. 샘플을 160℃에서 1 시간 동안 1,2,4 트리클로로벤젠 (0.66 mg/mℓ)에 용해시키고 95℃에서 45 분 동안 안정화시킨다. 샘플링 온도는 0.2℃/분의 냉각 속도로 95로부터 30℃까지의 범위이다. 적외선 검출기를 이용하여 중합체 용액의 농도를 측정한다. 온도가 감소하는 동안 중합체가 결정화될 때 누적 가용성 농도를 측정한다. 누적 프로파일의 분석 도함수는 중합체의 단쇄 분지 분포를 반영한다.

<199> CRYSTAF 피크 온도 및 면적을 CRYSTAF 소프트웨어 (스페인, 발렌시아 소재의, 폴리머차, 버전 2001.b)에 포함된 피크 분석 모듈에 의해 확인한다. CRYSTAF 피크 발견 루틴은 dW/dT 곡선에서 최대치로서의 피크 온도 및 도함수 곡선에서 확인된 피크의 어느 한 쪽 측면 상의 최대 양의 변곡 사이의 면적을 확인한다. CRYSTAF 곡선을 계산하기 위하여, 바람직한 처리 파라미터는 70℃의 온도 한계 및 0.1의 온도 한계 초과, 및 0.3의 온도 한계 미만의 평탄화 파라미터에 의한 것이다.

<200> **굴곡/시컨트 계수/저장 계수**

<201> ASTM D 1928을 이용하여 샘플을 압축 성형하였다. 굴곡 및 2% 시컨트 계수를 ASTM D-790에 따라 측정한다. 저장 계수를 ASTM D 5026-01 또는 동일한 기술에 따라 측정한다.

<202> **DSC 표준 방법**

<203> RSC 냉각 부속품 및 오토샘플러가 장착된 TAI 모델 Q1000 DSC를 이용하여 시차 주사 열량측정 결과를 측정한다. 50 mℓ/분의 질소 퍼지 가스 유량을 이용한다. 샘플을 박막으로 가압하고 약 175℃에서 프레스 중 용해한 후 실온 (25℃)까지 공기 냉각한다. 3 ~ 10 mg의 물질을 그 후 6 mm 직경의 원반으로 절단하고, 정확하게 계량하며, 가벼운 알루미늄 팬 내에 위치시키고 (약 5 mg), 그 후 크림핑 처리하여 (crimped) 밀폐한다. 샘플의 열 거동을 하기 온도 프로파일에 의해 조사한다. 샘플을 180℃까지 급속히 가열하고 3 분 동안 등온으로 유지하여 임의의 앞선 열 이력을 제거한다. 샘플을 그 후 10℃/분의 냉각 속도로 -40℃까지 냉각하고 -40℃에서 3 분 동안 유지한다. 샘플을 그 후 10℃/분의 가열 속도로 150℃까지 가열한다. 냉각 및 2차 가열 곡선을 기록한다.

<204> DSC 용융 피크를 -30℃ 및 용융 말기 사이에 그려진 선형 베이스라인에 대하여 열 유량 (W/g)의 최대치로서 측정한다. 용융열을 선형 베이스라인을 이용하여 -30℃ 및 용융 말기 사이의 용융 곡선 하부의 면적으로서 측정한다.

<205> DSC의 검정을 하기와 같이 수행한다. 먼저, 알루미늄 DSC 팬 내에 어떠한 샘플도 없이 -90℃로부터 DSC를 수행함으로써 베이스라인을 얻는다. 그 후 7 밀리그램의 새로운 인듐 샘플을, 상기 샘플을 180℃까지 가열하고, 샘플을 10℃/분의 냉각 속도로 140℃까지 냉각하며 이어서 샘플을 140℃에서 1 분 동안 등온으로 유지하고, 이어서 샘플을 분당 10℃의 가열 속도로 140℃로부터 180℃까지 가열함으로써 분석한다. 용융열 및 인듐 샘플의 용융의 개시를 측정하고 용융의 개시에 대하여 156.6℃로부터 0.5℃ 이내에 있는 지, 용융열에 대하여 28.71 J/g으로부터 0.5 J/g 이내에 있는 지를 검사한다. 그 후 DSC 팬 내의 새로운 샘플의 작은 방울을 분당 10℃의 냉각 속도로 25℃로부터 -30℃까지 냉각함으로써 탈이온수를 분석한다. 샘플을 -30℃에서 2 분 동안 등온으로 유지하고 분당 10℃의 가열 속도로 30℃까지 가열한다. 용융의 개시를 측정하고 0℃로부터 0.5℃ 이내에 있는 지를 검사한다.

<206> **GPC 방법**

<207> 겔 투과 크로마토그래피 시스템은 폴리머 러보러토리스 (Polymer Laboratories) 모델 PL-210 또는 폴리머 러보러토리스 모델 PL-220 기구로 이루어진다. 칼럼 및 카루셀 (carousel) 구획을 140℃에서 작동시킨다. 3 개의 폴리머 러보러토리스 10-마이크로미터 혼합-B 칼럼을 이용한다. 용매는 1,2,4 트리클로로벤젠이다. 샘플을, 200 ppm의 부틸화 히드록시톨루엔 (BHT)을 함유하는 50 밀리리터의 용매 중 0.1 그램의 중합체의 농도로 제조한다. 160℃에서 2 시간 동안 가볍게 교반함으로써 샘플을 제조한다. 사용된 주입 부피는 100 마이크로리터이고 유속은 1.0 mℓ/분이다.

<208> GPC 칼럼 세트의 검정을, 개별 분자량 간에 적어도 10으로 분리하여 6 개의 "칵테일 (cocktail)" 혼합물로 배열된, 580 내지 8,400,000 범위의 분자량을 갖는 21 개의 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준으로 수행한다. 표준을 폴리머 러보러토리스 (영국, 슈롭셔)로부터 구입한다. 폴리스티렌 표준을, 1,000,000 이상의 분자량의 경우 50 밀리리터의 용매 중 0.025 그램으로 제조하고 1,000,000 미만의 분자량의 경우 50 밀리리터의 용매 중 0.05

그램으로 제조한다. 폴리스티렌 표준을 30 분 동안 가볍게 교반하면서 80℃에서 용해시킨다. 좁은 표준 혼합물을 먼저 수행하고 최고 분자량 성분을 감소시키는 순서로 하여 분해를 최소화한다. 폴리스티렌 표준 피크 분자량을 하기 수학식을 이용하여 폴리에틸렌 분자량으로 전환한다 (문헌 [Williams 및 Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)]에 기술된 바와 같음): $M_{폴리에틸렌} = 0.431(M_{폴리스티렌})$.

<209> 폴리에틸렌 동일 분자량 계산을 비스코텍 (Viscotek) 트리SEC 소프트웨어 버전 3.0을 이용하여 수행한다.

<210> **밀도**

<211> 밀도 측정용 샘플을 ASTM D 1928에 따라 제조한다. ASTM D792, 방법 B를 이용하여 샘플 가압의 1 시간 이내에 측정을 수행한다.

<212> **ATREF**

<213> 분석 온도 상승 용리 분별 (ATREF) 분석을, 본원에서 그 전문을 참고로 인용하는, 미국 특허 제 4,798,081호 및 문헌 [Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobeloch, D.C.; Peat, I.R.; *Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers*, J. Polym. Sci, 20, 441-455 (1982)]에 기술된 방법에 따라 수행한다. 분석할 조성물을 트리클로로벤젠에 용해하고, 온도를 0.1℃/분의 냉각 속도로 20℃까지 서서히 감소시킴으로써 불활성 지지체 (스테인레스 강 쇼트 (shot))를 포함하는 칼럼 중 결정화되게 한다. 칼럼에는 적외선 검출기가 장착된다. ATREF 크로마토그램 곡선을 그 후, 1.5℃/분의 속도로 20으로부터 120℃까지 용리 용매 (트리클로로벤젠)의 온도를 서서히 증가시킴으로써 칼럼으로부터 결정화된 중합체 샘플을 용리시킴에 의해 생성한다.

<214> **^{13}C NMR 분석**

<215> 10 mm의 NMR 튜브 내의 0.4 g의 샘플에 대략 3 g의 테트라클로로에탄-d^2/오르소디클로로벤젠의 50/50 혼합물을 첨가함으로써 샘플을 제조한다. 튜브 및 이의 내용물을 150℃까지 가열함으로써 샘플을 용해하고 균질화한다. 100.5 MHz의 ^{13}C 공명 진동수에 해당하는, 제올 에클립스™ (JEOL Eclipse™) 400 MHz 분광계 또는 바리안 유니티 플러스™ (Varian Unity Plus™) 400 MHz 분광계를 이용하여 데이터를 수집한다. 6 초의 펄스 반복 지체로 데이터 파일당 4000의 과도 전류를 이용하여 데이터를 획득한다. 정량 분석을 위한 최소 신호-대-잡음을 달성하기 위하여, 복수 개의 데이터 파일을 함께 첨가한다. 스펙트럼 너비는 25,000 Hz이고, 이때 최소 파일 크기는 32K 데이터 포인트이다. 샘플을 10 mm 너비의 밴드 프로브 내에서 130℃에서 분석한다. 랜달 (Randall)의 트리아드 방법 (본원에서 그 전문을 참고로 인용하는, 문헌 [Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989)])을 이용하여 공단량체 도입을 측정한다.

<216> **블록 지수**

<217> 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 0 초과 내지 약 1.0 이하인, 평균 블록 지수, ABI 및 약 1.3 초과인 분자량 분포, M_w/M_n에 의해 특징지어진다. 평균 블록 지수, ABI는 5℃의 증가량 (비록 기타 온도 증가량, 예컨대 1℃, 2℃, 10℃도 이용될 수 있으나)으로, 20℃로부터 110℃로 제조용 TREF (즉, 온도 상승 용리 분별에 의한 중합체의 분별)로 수득된 중합체 분획 각각에 대한 블록 지수 ("BI")의 중량 평균이다:

<218>
$$ABI = \sum (w_i BI_i)$$

<219> 상기 식 중, BI_i는 제조용 TREF로 수득된 본 발명의 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의 i 번째 분획에 대한 블록 지수이고, w_i는 i 번째 분획의 중량 백분율이다. 유사하게, 이후 제 2 모멘트 중량 평균 블록 지수로서 일컬어지는, 평균에 대한 제 2 모멘트의 제곱근은 하기와 같이 정의될 수 있다.

<220>
$$\text{제 2 모멘트 중량 평균 } \mathbf{BI} = \sqrt{\frac{\sum (w_i (BI_i - ABI)^2)}{\frac{(N-1)\sum w_i}{N}}}$$

<221> 상기 식 중, N은 분획의 수로서 정의되고, 이때 BI_i는 0 초과이다. 도 9를 언급하면, 각 중합체 분획에 대하여, BI는 2 개의 하기 수학식 중 하나에 의해 정의된다 (이들 모두는 동일한 BI 값을 제공함):

<222> $$BI = \frac{1/T_X - 1/T_{XO}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ 또는 } BI = -\frac{LnP_X - LnP_{XO}}{LnP_A - LnP_{AB}}$$

<223> 상기 식 중, T_x는 i 번째 분획에 대한 ATREF (즉, 분석 TREF) 용리 온도 (바람직하게는 켈빈으로 표현됨)이고, P_x는 i 번째 분획에 대한 에틸렌 몰 분율이고, 이는 하기 기술되는 바와 같은 NMR 또는 IR에 의해 측정될 수 있다. P_{AB}는 전체 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의 에틸렌 몰 분율 (분별 이전)이고, 이는 또한 NMR 또는 IR에 의해 측정될 수 있다. T_A 및 P_A는 순수 "경질부" (이는 혼성중합체의 결정질부를 일컬음)에 대한 ATREF 용리 온도 및 에틸렌 몰 분율이다. 근사치로서 또는 "경질부" 조성이 공지되지 않은 중합체의 경우, T_A 및 P_A 값은 고밀도 폴리에틸렌 단일중합체에 대한 것으로 설정된다.

<224> T_{AB}는 본 발명의 공중합체와 동일한 조성 (P_{AB}의 에틸렌 몰 분율을 가짐) 및 분자량의 랜덤 공중합체에 대한 ATREF 용리 온도이다. T_{AB}는 하기 수학식의 이용으로 에틸렌 몰 분율 (NMR에 의해 측정됨)로부터 계산될 수 있다:

<225> $$\text{Ln } P_{AB} = \alpha/T_{AB} + \beta$$

<226> 상기 식 중, α 및 β는 넓은 조성의 랜덤 공중합체 및/또는 좁은 조성의 잘 특성화된 랜덤 에틸렌 공중합체의 수많은 잘 특성화된 제조용 TREF 분획의 이용으로 검정에 의해 결정될 수 있는 2 개의 상수이다. α 및 β는 기구마다 다양할 수 있음이 주목되어야 한다. 더욱이, 검정을 생성하기 위해 이용된 제조용 TREF 분획 및/또는 랜덤 공중합체에 대한 적절한 분자량 범위 및 공단량체 유형을 이용하여, 관심을 갖는 중합체 조성물로 적절한 검정 곡선을 생성할 필요성이 있다. 약간의 분자량 효과가 존재한다. 검정 곡선이 유사한 분자량 범위로부터 얻어지는 경우, 상기 효과는 본질적으로 무시할 수 있다. 도 8에 예시된 바와 같은 일부 실시양태에서, 랜덤 에틸렌 공중합체 및/또는 랜덤 공중합체의 제조용 TREF 분획은 하기 관계를 만족시킨다:

<227> $$\text{Ln } P = -237.83/T_{ATREF} + 0.639$$

<228> 상기 검정 방정식은 에틸렌의 몰 분율, P를, 좁은 조성의 랜덤 공중합체 및/또는 넓은 조성의 랜덤 공중합체의 제조용 TREF 분획에 대한, 분석 TREF 용리 온도, T_{ATREF}에 관련시킨다. T_{XO}는 동일한 조성 (즉, 동일한 공단량체 유형 및 함량) 및 동일한 분자량을 갖고 에틸렌 몰 분율 P_X를 갖는 랜덤 공중합체에 대한 ATREF 온도이다. T_{XO}는 측정된 P_X 몰 분율로부터 $LnPX = \alpha/T_{XO} + \beta$로부터 계산될 수 있다. 반대로, P_{XO}는 동일한 조성 (즉, 동일한 공단량체 유형 및 함량) 및 동일한 분자량을 갖고 ATREF 온도, T_X를 갖는 랜덤 공중합체에 대한 에틸렌 몰 분율이고, 이는 T_X의 측정된 값을 이용하여 $LnP_{XO} = \alpha/T_X + \beta$로부터 계산될 수 있다.

<229> 일단 각 제조용 TREF 분획에 대한 블록 지수 (BI)가 얻어지면, 전체 중합체에 대한, 중량 평균 블록 지수, ABI가 계산될 수 있다.

<230> **기계적 특성 - 인장, 이력 (Hysteresis), 및 인열**

<231> 단축 장력에서의 응력-변형 거동을 ASTM D 1708 미세인장 견본을 이용하여 측정한다. 샘플을 21℃에서 500% 분$^{-1}$으로 인스트론 (Instron)에 의해 신장시킨다. 인장 강도 및 파단 신율을 5 개의 견본의 평균치로부터 기록한다.

<232> ASTM D 1708 미세인장 견본을 이용하여 인스트론™ 기구에 의해 100% 및 300%의 변형률에 대한 주기적 로딩량으로부터 100% 및 300% 이력을 측정한다. 샘플을 21℃에서 3 주기 동안 267% 분$^{-1}$으로 로딩 및 언로딩한다 (unloaded). 환경 챔버를 이용하여 300% 및 80℃에서 주기적 실험을 수행한다. 80℃ 실험에서, 시험 이전에 샘플이 시험 온도에서 45 분 동안 평형이 되게 한다. 21℃, 300% 변형률의 주기적 실험에서, 첫번째 언로딩 주기로부터 150%의 변형률에서의 수축 응력을 기록한다. 모든 실험에 대한 회복률 (백분율)을 하중이 베이스라인으로 되돌아오는 변형률을 이용하여 첫번째 언로딩 주기로부터 계산한다. 회복률 (백분율)은 하기로서 정의된다:

<233> $$\text{회복률 (\%)} = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

<234> 상기 식 중, ε_f은 주기적 로딩량에 대하여 취해진 변형률이고 ε_s는 첫번째 언로딩 주기 동안 하중이 베이스라인으로 되돌아오는 변형률이다.

<235> 유리하게는, 본 발명의 하나 이상의 실시양태는 선행 기술의 조성물과 비교시, 개선된 셀룰로오스 제품의 제조를 제공할 수 있다.

<236> 본 발명은 제한된 수의 실시양태에 대하여 기술된 한편, 본 개시내용의 이점을 갖는 당업자는 본원에 개시된 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않는 기타 실시양태가 고안될 수 있음을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서만 제한되어야 한다.

<237> 모든 우선권 문헌은 인용이 허용되는 모든 권한에 대하여 본원에서 전문을 참고로 인용한다. 또한, 시험 절차를 비롯한, 본원에 인용된 모든 문헌은 상기 인용이 허용되는 모든 권한에 대하여 본원에서 전문을 참고로 인용한다.

도면의 간단한 설명

<21> 도 1은 본 발명의 특정 실시양태의 분산액의 형성에 유용한 공정의 개략도이다.

<22> 도 2는 하기 실시예에 기술되는 바와 같은 본 발명의 실시양태의 이용으로 형성된 셀룰로오스계 물품의 수증기 전달 속도 (moisture vapor transmission rate)를 제공하는 도표이다.

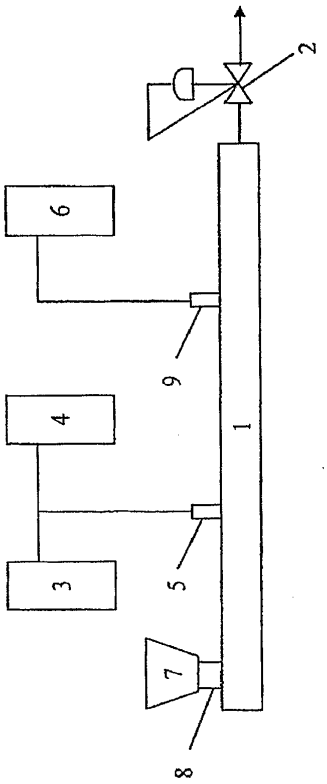
<23> 도 3은 하기 실시예에 기술되는 바와 같은 본 발명의 실시양태의 이용으로 형성된 셀룰로오스계 물품의 내수성을 제공하는 도표이다.

<24> 도 4는 실온에서 제조된 제 1 필름의 태핑 모드 (Tapping Mode) 원자력 현미경 단면도이다.

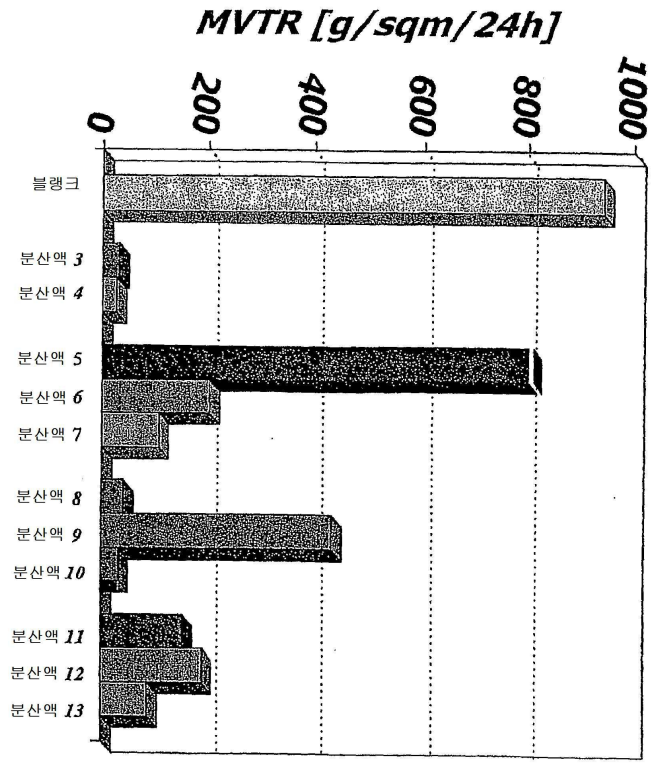
<25> 도 5는 승온에서 제조된 제 2 필름의 태핑 모드 원자력 현미경 단면도이다.

도면

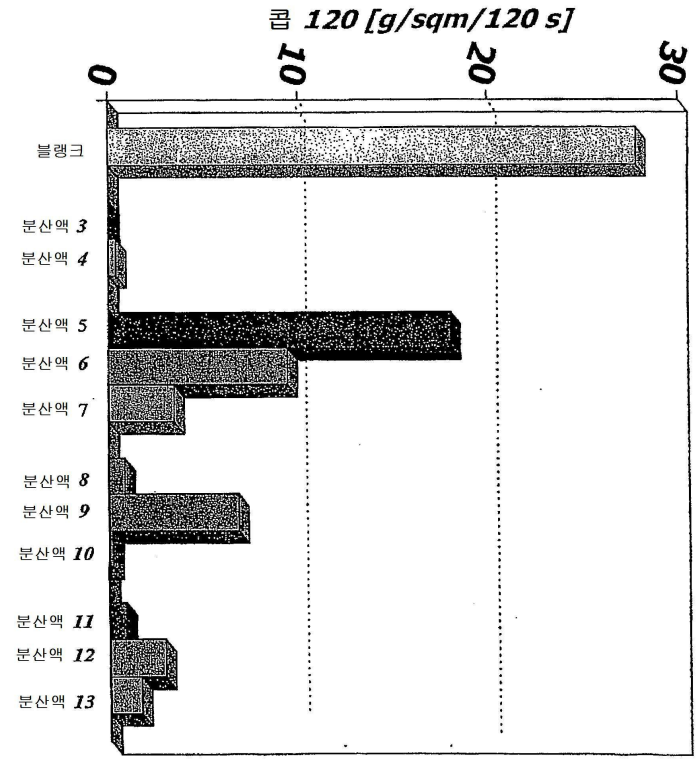
도면1



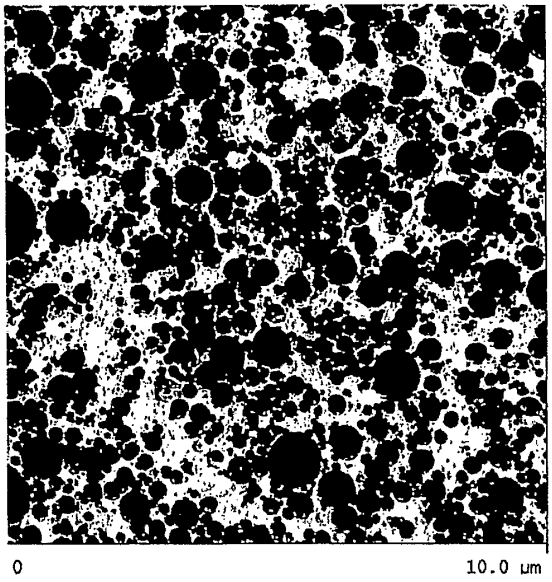
도면2


MVTR [g/sqm/24h]
0
200
400
600
800
1000
블랭크
분산액 3
분산액 4
분산액 5
분산액 6
분산액 7
분산액 8
분산액 9
분산액 10
분산액 11
분산액 12
분산액 13

도면3


콥 120 [g/sqm/120 s]
0
10
20
30
블랭크
분산액 3
분산액 4
분산액 5
분산액 6
분산액 7
분산액 8
분산액 9
분산액 10
분산액 11
분산액 12
분산액 13

도면4



도면5

