



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월22일
(11) 등록번호 10-2533378
(24) 등록일자 2023년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D21H 17/25 (2006.01) D21H 11/18 (2006.01)
D21H 17/00 (2006.01) D21H 17/37 (2006.01)
D21H 17/38 (2006.01) D21H 17/42 (2006.01)
D21H 17/43 (2006.01) D21H 17/44 (2006.01)
D21H 17/45 (2006.01) D21H 21/10 (2006.01)
D21H 23/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D21H 17/25 (2013.01)
D21H 11/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7013378

(22) 출원일자(국제) 2015년10월12일

심사청구일자 2020년10월12일

(85) 번역문제출일자 2018년05월11일

(65) 공개번호 10-2018-0125143

(43) 공개일자 2018년11월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2015/055155

(87) 국제공개번호 WO 2017/065740

국제공개일자 2017년04월20일

(30) 우선권주장

14/880,873 2015년10월12일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2013508568 A*

KR1020010042551 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

솔레니스 테크놀로지스, 엘.피.

미국 19803 델라웨어 윌밍턴 피나클 드라이브
2475

유피엠-키멘 코포레이션

핀란드, 00100 헬싱키, 알바르 아알론 카투 1

(72) 발명자

해링턴, 존, 씨.

미국 19711 델라웨어주 뉴어크 오스피스 코트 3

루스바르디, 케이트, 메리트

미국 19317 펜실베이니아주 채즈 포트 카디날 레인
3

장, 푸산

미국 19707 델라웨어주 호케신 토른데일 드라이브
500

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 정현묵

(54) 발명의 명칭 종이 생성물의 제조 동안 펄프 슬러리의 배수 성능을 증가시키는 방법, 및 그로부터의 생성물

(57) 요약

펄프 슬러리에 (a) 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 (b) 적어도 하나의 회합성 중합체 또는 적어도 하나의 분지화된 또는 가교된 공중합체를 첨가함으로써, 종이 생성물의 제조 동안 펄프 슬러리의 배수 성능을 증가시키는 방법. 상기 첨가는, 펄프 슬러리를 섬유상 매트릭스로 형성시키는 탈수 단계 전에 일어난다.

(52) CPC특허분류

D21H 17/37 (2013.01)
D21H 17/375 (2013.01)
D21H 17/38 (2013.01)
D21H 17/42 (2013.01)
D21H 17/43 (2013.01)
D21H 17/44 (2013.01)
D21H 17/45 (2013.01)
D21H 17/72 (2013.01)
D21H 21/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

펄프 슬러리에

- (a) 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및
- (b) 적어도 하나의 회합성 중합체

를 첨가하는 것을 포함하는, 펄프 슬러리의 배수 성능을 증가시키는 방법이며,

적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 회합성 중합체를, 10:1 내지 1:10의, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 대 적어도 하나의 회합성 중합체의 비로 첨가하는 것인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 펄프 슬러리에 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 회합성 중합체를 첨가하기 전에 펄프 슬러리가 초지기의 습부에 존재하는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 펄프 슬러리에 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 회합성 중합체를 첨가하여 혼합물을 형성하고, 이어서 상기 혼합물을 초지기에 도입하는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 회합성 중합체의 활성 고체가, 펄프 슬러리 중의 건조 펄프의 중량을 기준으로 하여 0.01 wt% 내지 1 wt%의 범위로 펄프 슬러리 중에 존재하는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 회합성 중합체의 활성 고체가, 펄프 슬러리 중의 건조 펄프의 중량을 기준으로 하여 0.01 wt% 내지 0.5 wt%의 범위로 펄프 슬러리 중에 존재하는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 회합성 중합체를, 5:1 내지 1:2의, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 대 적어도 하나의 회합성 중합체의 비로 첨가하는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 회합성 중합체의 활성 고체가, 펄프 슬러리 중의 건조 펄프의 중량을 기준으로 하여 0.01 wt% 내지 0.15 wt%의 범위로 펄프 슬러리 중에 존재하는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스가 음이온 전하를 갖는 유도체화된 마이크로피브릴화된 셀룰로스인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 유도체화된 마이크로피브릴화된 셀룰로스가 0.02 내지 0.50 범위의 치환도를 갖는 것인 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 유도체화된 마이크로피브릴화된 셀룰로스가 0.10 내지 0.35 범위의 치환도를 갖는 것인 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 유도체화된 마이크로피브릴화된 셀룰로스가 0.1 내지 0.25 범위의 치환도를 갖는 것인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스가 양이온 전하를 갖는 유도체화된 마이크로피브릴화된 셀룰로스인 방법.

청구항 13

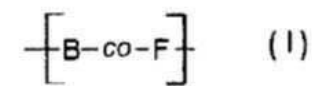
제12항에 있어서, 유도체화된 마이크로피브릴화된 셀룰로스가 0.02 내지 0.50 범위의 치환도를 갖는 것인 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 유도체화된 마이크로피브릴화된 셀룰로스가 0.10 내지 0.35 범위의 치환도를 갖는 것인 방법.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 회합성 중합체가 화학식 (I)을 포함하는 음이온성 공중합체인 방법.



여기서,

B는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 비-이온성 단량체를 포함하는 비-이온성 중합체 세그먼트이고,

F는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 음이온성 단량체를 포함하는 음이온성 중합체 세그먼트이고,

B:F의 몰 퍼센트 비는 95:5 내지 5:95의 범위이다.

청구항 16

(a) 셀룰로스 펄프,

(b) 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스, 및

(c) 적어도 하나의 회합성 중합체

를 포함하며,

여기서 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 대 적어도 하나의 회합성 중합체의 비가 10:1 내지 1:10인 종이 생성물.

청구항 17

제1항에 있어서, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 회합성 중합체를, 10:1 내지 5:4의, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 대 적어도 하나의 회합성 중합체의 비로 첨가하는 것인 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2015년 10월 12일 출원된 미국 출원 일련 번호 14/880,873을 우선권 주장한다. 상기 출원의 전문이 명백히 본원에 참조로 포함된다.

[0002] 연방정부 지원 연구 개발 관련 진술

[0003] 해당 없음.

[0004] 분야

[0005] 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 일반적으로, 펄프 슬러리에 (a) 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 (b) 적어도 하나의 회합성 중합체 또는 적어도 하나의 분지화된 또는 가교된 공중합체를 첨가함으로써 종이 생성물의 제조 동안 펄프 슬러리의 배수 성능을 증가시키는 방법에 관한 것이다. 상기 첨가는, 펄프 슬러리를 섬유상 매트릭스로 형성시키는 탈수 단계 전에 일어난다.

배경 기술

[0006] 초지기의 배수 성능 증가는 제지 공정의 가장 중요한 파라미터 중 하나이다. 제지 공정에서 사용되는 초지기의 생산성은 통상적으로, 성형 와이어 상의 종이 섬유를 포함하는 슬러리 (즉, "펄프 슬러리", "펄프 스톱", 또는 "지료(furnish)")로부터의 물 배수 속도에 의해 결정된다. 펄프 슬러리로부터의 물 배수 속도는 또한 간단히 "배수 성능"으로서 언급된다. 배수 성능의 속도가 증가함에 따라, 특정 기간 내에 생성될 수 있는 종이의 면적 및 배수 톤수 둘 다와 관련하여 종이 밀의 생산성이 증가한다. 향상된 배수 성능은, (i) 초지기가 보다 빠

르게 실행될 수 있게 하고/거나, (ii) 제지 공정의 건부(dry end)에서 물을 제거하기 위해 필요한 스팀의 양을 감소시키고/거나, (iii) 보다 무거운 평량(basis weight)을 갖는 종이 생성될 수 있게 할 수 있다.

[0007] 최근, 제지 공정에서 배수 성능을 향상시키기 위한 다양한 시도가 있어 왔다. 예를 들어, 미국 특허 번호 4,388,150, 4,753,710, 및 5,185,206에는, 종래의 고분자량 수용성 중합체에 비해 향상된 체류 및 배수 효능을 제공하기 위해, 무기 물질 ("마이크로입자" 또는 "무기 마이크로입자"라고도 불림) 및 고분자량 수용성 천연 또는 합성 기재의 중합체의 조합을 사용하는 것이 기재되어 있다.

[0008] 미국 특허 번호 7,250,448 및 7,396,874에는, 제지 공정에서 향상된 체류 및 배수 성능을 제공하기 위해, 회합성 중합체를 생성하고/거나 사용하는 방법이 개시되어 있다. 이들 회합성 중합체는 많은 상이한 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0009] 미국 특허 번호 5,167,766, 5,171,808, 5,274,055, 6,310,157, 및 7,250,448에는, 제지 공정에서 향상된 체류 및 배수 성능을 제공하기 위해, 분지화된 또는 가교된 (공)중합체를 생성하고/거나 사용하는 방법이 개시되어 있다. 이들 분지화된 또는 가교된 (공)중합체는 많은 상이한 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0010] 미국 특허 번호 6,395,134, 6,391,156, 및 6,524,439에는, 제지 공정 동안 펄프 슬러리에 상기에 언급된 무기 마이크로입자 및 분지화된 또는 가교된 중합체의 조합을 첨가하는 것에 의한 제지 공정에서의 체류 및 배수 성능의 추가적 증가가 개시되어 있다.

[0011] 미국 특허 번호 6,602,994 및 8,764,939, 뿐만 아니라 WO 2013/072550 및 WO 2012/098296에는, 배수 조제로서의 다양한 개질된 셀룰로스 중합체의, 임의로, 양이온성 중합체와의 사용이 개시되어 있다. 특히, 여기에는, 펄프 슬러리의 배수 성능을 향상시키기 위한 마이크로피브릴화된 카르복시메틸셀룰로스 (또한 나노피브릴화된 카르복시메틸셀룰로스로서 언급됨)의 사용 및/또는 제조가 개시되어 있다.

[0012] 그러나, 펄프 슬러리의 배수 성능에 대하여 이루어진 모든 향상에도 불구하고, 제지 공정의 전체적 생산성을 증가시키기 위한 추가의 향상에 대한 필요성이 여전히 존재한다. 예상외로, 펄프 슬러리에 대한 (a) 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 (b) 적어도 하나의 회합성 중합체 또는 적어도 하나의 분지화된 또는 가교된 공중합체의 첨가는 펄프 슬러리의 배수 성능을 증가시키고, 이는 제지 공정에 대한 증가된 생산성을 제공할 수 있음을 발견하였다.

발명의 내용

[0013] 상세한 설명

[0014] 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들) 중 적어도 하나의 실시양태를 상세히 설명하기 전에, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 그의 적용에 있어 하기 설명에 기재된 또는 도면에 나타낸 구성요소 또는 단계의 구성 및 배열 또는 방법론의 상세사항으로 제한되지 않음을 이해하여야 한다. 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 다른 실시양태일 수 있거나, 또는 다양한 방식으로 실행되거나 수행될 수 있다. 또한, 본원에서 사용된 어구 및 용어는 설명을 위한 것이며, 제한적인 것으로 간주되어선 안됨을 이해하여야 한다.

[0015] 본원에서 달리 정의되지 않는 한, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)과 관련되어 사용된 기술적 용어는, 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 통상적으로 이해되는 의미를 갖는다. 또한, 문맥에서 달리 요구되지 않는 한, 단수형 용어는 복수형을 포함하며, 복수형 용어는 단수형을 포함한다.

[0016] 명세서에서 언급된 모든 특허, 공개된 특허 출원, 및 비-특허 공개문헌은, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)이 관련되는 관련 기술분야의 통상의 기술자의 기술 수준을 나타내는 것이다. 본 출원의 임의의 부분에서 참조된 모든 특허, 공개된 특허 출원, 및 비-특허 공개문헌은, 각각의 개개의 특허 또는 공개문헌이 참조로 포함된다고 구체적으로 개별적으로 명시되는 것과 같은 정도로 그 전문이 명백히 본원에 참조로 포함된다.

[0017] 본원에 개시된 모든 물질 및/또는 방법은 본 개시내용에 비추어 과도한 실험 없이 수행되고 실행될 수 있다. 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 물질 및 방법은 바람직한 실시양태와 관련하여 기재되었지만, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 개념, 취지 및 범주로부터 벗어나지 않으면서 본원에 기재된 물질 및/또는 방법, 및 방법의 단계 또는 단계의 순서에 대하여 변화가 적용될 수 있음이 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 명백할 것이다. 주어진 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)에서 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 명백한 모든 이러한 유사한 치환 및 변형은 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의

취지, 범주 및 개념 내에 있는 것으로 고려된다.

[0018] 본 개시내용에 따라 사용되는 바와 같이, 하기 용어들은, 달리 나타나지 않는 한, 하기 의미를 갖는 것으로 이해된다.

[0019] 영문에서 용어 "a" 또는 "an"의 사용은, 이것이 용어 "포함하는"과 함께 사용되는 경우, "하나"를 의미할 수 있지만, 이는 또한 "하나 이상", "적어도 하나", 및 "하나 또는 하나 초과"의 의미와 일치된다. 용어 "또는"의 사용은, 선택 대상이 상호 배타적인 경우에만 선택 대상을 지칭하는 것으로 분명히 명시되지 않는 한 "및/또는"을 의미하기 위해 사용되지만, 개시내용은 단지 선택 대상을 지칭하는 정의 및 "및/또는"을 지지한다. 본 출원 전반에 걸쳐, 용어 "약"은 값이 정량 장치, 값의 측정을 위해 사용되는 방법, 또는 연구 대상들 사이에 존재하는 변동에 있어서의 본래의 오차 변동을 포함함을 나타내기 위해 사용된다. 예를 들어, 비-제한적으로, 용어 "약"이 사용되는 경우, 지정된 값은 플러스 또는 마이너스 12 퍼센트, 또는 11 퍼센트, 또는 10 퍼센트, 또는 9 퍼센트, 또는 8 퍼센트, 또는 7 퍼센트, 또는 6 퍼센트, 또는 5 퍼센트, 또는 4 퍼센트, 또는 3 퍼센트, 또는 2 퍼센트, 또는 1 퍼센트만큼 달라질 수 있다. 용어 "적어도 하나"의 사용은, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 100 등 (이에 제한되지는 않음)을 비롯한, 하나 뿐만 아니라 하나 초과와 임의의 양을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 용어 "적어도 하나"는 이것이 연결된 용어에 따라 100 또는 1000 또는 그 이상까지 확장될 수 있다. 추가로, 100/1000의 양은, 하한 또는 상한이 또한 만족스런 결과를 생성할 수 있음에 따라 제한적인 것으로 고려되지 않아야 한다. 추가로, 용어 "X, Y, 및 Z 중 적어도 하나"의 사용은, X 단독, Y 단독, 및 Z 단독, 뿐만 아니라 X, Y, 및 Z의 임의의 조합을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 서수 용어 (즉, "제1", "제2", "제3", "제4" 등)의 사용은 단지 둘 이상의 항목 사이의 구별을 위한 것이며, 달리 언급되지 않는 한, 이는 임의의 서열 또는 순서 또는 다른 항목에 비해 하나의 항목의 중요성 또는 임의의 첨가 순서를 의미하도록 의도되지 않는다.

[0020] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "포함하는" (및 "포함하는"의 임의의 형태, 예컨대 "포함하다"), "갖는" (및 "갖는"의 임의의 형태, 예컨대 "갖다"), "비롯한" (및 "비롯한"의 임의의 형태, 예컨대 "비롯하다") 또는 "함유하는" (및 "함유하는"의 임의의 형태, 예컨대 "함유하다")은 포함적 또는 개방형 용어이고, 추가의, 언급되지 않은 요소 또는 방법 단계를 배제하지 않는다. 본원에서 사용되는 바와 같이 용어 "또는 이들의 조합"은 이 용어에 선행하는 열거된 모든 항목의 모든 순열 및 조합을 지칭한다. 예를 들어, "A, B, C, 또는 이들의 조합"은, A, B, C, AB, AC, BC, 또는 ABC, 또한 특정 문맥에서 순서가 중요한 경우, 또한 BA, CA, CB, CBA, BCA, ACB, BAC, 또는 CAB 중 적어도 하나를 포함하도록 의도된다. 이러한 예에 계속하여, BB, AAA, AAB, BBC, AAABCCCC, CBBAAA, CABABB 등과 같은 하나 이상의 항목 또는 용어의 반복을 함유하는 조합도 명백히 포함된다. 관련 기술분야의 통상의 기술자는, 문맥으로부터 달리 명백하지 않은 한, 임의의 조합의 항목 또는 용어의 수에 대해서는 전형적으로 제한이 없음을 이해할 것이다.

[0021] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "실질적으로"는, 후속 기재된 사건 또는 상황이 완전히 일어남 또는 후속 기재된 사건 또는 상황이 대부분 또는 큰 정도로 일어남을 의미한다. 예를 들어, 용어 "실질적으로"는, 특정 사건 또는 상황과 연관되는 경우, 후속 기재된 사건 또는 상황이 적어도 80%의 경우로, 또는 적어도 85%의 경우로, 또는 적어도 90%의 경우로, 또는 적어도 95%의 경우로 일어남을 의미한다.

[0022] 용어 "마이크로피브릴화된 셀룰로스"는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있고, 문헌에 널리 기재되어 있지만, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 목적상, 마이크로피브릴화된 셀룰로스는, 셀룰로스 원료 물질로부터 유래된, 단리된 셀룰로스 마이크로피브릴 및/또는 셀룰로스의 마이크로피브릴 다발 형태의 마이크로피브릴로 이루어진 셀룰로스로서 정의된다.

[0023] 마이크로피브릴의 종횡비는 전형적으로 높고, 개개의 마이크로피브릴의 길이는 1 마이크로미터 초과일 수 있고, 직경은 약 5 내지 60 nm의 범위 내이며, 수-평균 직경은 전형적으로 20 nm 미만일 수 있다. 마이크로피브릴 다발의 직경은 1 마이크로미터 초과일 수 있으나, 이는 통상적으로 1 마이크로미터 미만이다.

[0024] 하나의 비-제한적 예에서, 마이크로피브릴화된 셀룰로스는 적어도 부분적으로 나노셀룰로스를 포함할 수 있다. 나노셀룰로스는, 100 nm 미만인 직경 및 마이크로미터-범위 또는 그 이하일 수 있는 길이를 갖는 주로 나노-크기의 피브릴을 포함할 수 있다. 최소 마이크로피브릴은, 직경이 전형적으로 2 내지 4 nm인 소위 기본 피브릴과 유사하다. 물론, 마이크로피브릴 및 마이크로피브릴 다발의 치수 및 구조는, 마이크로피브릴화된 셀룰로스의 제조 방법에 추가로 사용된 원료 물질에 따라 달라진다. 그럼에도 불구하고, 관련 기술분야의 통상의 기술자는 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 문맥에서 "마이크로피브릴화된 셀룰로스"의 의미를 이해할 것으로 예상된다.

- [0025] 본원에서 사용되는 바와 같이, "마이크로피브릴화된 셀룰로스"는, "마이크로피브릴 셀룰로스", "나노피브릴화된 셀룰로스", "나노피브릴 셀룰로스", "셀룰로스의 나노섬유", "나노스케일 피브릴화된 셀룰로스", "셀룰로스의 마이크로피브릴", 및/또는 간단히 "MFC"와 상호교환가능하게 사용될 수 있다. 추가로, 본원에서 사용되는 바와 같이, "마이크로피브릴화된 셀룰로스"와 상호교환가능한 상기에 열거된 용어는, 완전히 마이크로피브릴화된 셀룰로스, 또는 실질적으로 마이크로피브릴화된, 그러나 여전히 일정량의 비-마이크로피브릴화된 셀룰로스를 본원에 기재된 및/또는 청구된 바와 같은 마이크로피브릴화된 셀룰로스의 이점을 방해하지 않는 수준으로 함유하는 셀룰로스를 지칭할 수 있다.
- [0026] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "공중합체"는 둘 이상의 상이한 단량체 단위를 포함하는 중합체 조성물로서 정의된다.
- [0027] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "회합성 중합체" 또는 "회합성 공중합체"는, 디블록 및 트리블록 중합체 계면활성제로부터 선택된 유효량의 적어도 하나의 유화 계면활성제에 의해 제공된 하나 이상의 중합체로서 정의되며, 여기서 디블록 또는 트리블록 계면활성제 대 단량체 비는 적어도 약 0.03이고, pH는 약 2 내지 약 7로 조정되고, 추가의 가교제가 시스템에 첨가되지 않고, 상기 회합성 중합체는 0.75 초과의 0.01 M NaCl 중에서 측정된 허긴스 상수(Huggins' constant) (k')를 갖고; 175 Pa 초과의 4.6 Hz에서의 1.5 wt% 활성물질 중합체 용액 중에서의 저장 탄성률 (G')을 갖는다.
- [0028] 본원에서 사용되는 바와 같이, 어구 "분지화된 또는 가교된 공중합체"는, 적어도 하나의 비-이온성 단량체, 적어도 하나의 이온성 단량체, 및 분지화제 또는 가교제를 포함하는 하나 이상의 공중합체에 관한 것이다.
- [0029] 본원에서 사용되는 바와 같이 용어 "활성" 및 "활성 고체"는, 기능성인 조성물 (예를 들어, 첨가제, 반응물 및/또는 생성물)의 비-휘발성 물질 중량 백분율로서 정의된다. 전형적으로, 활성 고체, 또는 간단히 "활성물질"은, 조성물의 제조업자에 의해 명시된다. 본원에 기재된 예에서 물질에 대한 활성 고체 함량 (예를 들어, 마이크로피브릴화된 셀룰로스, 회합성 중합체, 및/또는 분지화된 또는 가교된 공중합체에 대하여)은 필수적인 경우에 제공된다. 특히, 마이크로피브릴화된 셀룰로스에 대한 활성 고체 함량은, 널리 공지된 균질화 방법을 사용하여 마이크로피브릴화된 셀룰로스를 형성하는 경우, 이후 전단에 적용되는 건조 셀룰로스의 양이다. 추가로, 회합성 중합체 또는 분지화된 또는 가교된 공중합체에 대한 활성 고체 함량은 조성물 또는 최종 생성물 중의 중합된 중합체의 양이다. 그러나, 회합성 중합체(들) 또는 분지화된 또는 가교된 공중합체에 대한 활성 고체 함량은, 예를 들어, 계면활성제가 또한 조성물 또는 최종 생성물 중에 존재하는 것으로 인해, 조성물 또는 최종 생성물 중의 비-휘발성 물질의 전체 양에 상응하지 않는다.
- [0030] 이제, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)으로 돌아가서, 그의 특정 실시양태는, 제지 공정 동안 펄프 슬러리의 배수 성능을 예상외로 증가시키는 것으로 나타난, 종이 생성물의 제조 방법에 관한 것이다. 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 특정 다른 실시양태는, 본원에 개시된 및/또는 청구된 방법에 의해 생성된 하나 이상의 종이 생성물에 관한 것이다.
- [0031] 하나의 실시양태에서, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은, 펄프 슬러리에 (a) 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 (b) 적어도 하나의 회합성 중합체 또는 적어도 하나의 분지화된 또는 가교된 공중합체를 첨가하는 것을 포함하는, 종이 생성물의 제조 방법에 관한 것이다. 종이 생성물은 종이, 판지, 및/또는 카드로드로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 종이 생성물은 또한, 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 결정된 바와 같은 개시된 및/또는 청구된 방법(들)에 따라 생성된 임의의 다른 종이 생성물일 수 있다.
- [0032] 펄프 슬러리는, 예를 들어, 비-제한적으로, 목재 기재의 물질, 식물 기재의 물질, 및/또는 재활용 종이 생성물을 비롯한, 다양한 공급원으로부터 얻어진 펄프를 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 펄프 슬러리는 목재 공급원으로부터 얻어진 펄프를 포함한다. 펄프 슬러리는 기계적 방법, 열-기계적 방법, 화학-열 기계적 방법, 및/또는 화학적 방법 중 적어도 하나를 사용하여 얻어진 펄프를 포함할 수 있다. 화학적 방법은, 예를 들어, 비-제한적으로, 크라프트 방법 및/또는 숄파이트 방법을 포함할 수 있다.
- [0033] 마이크로피브릴화된 셀룰로스
- [0034] 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스는, 예를 들어, 비-제한적으로, (a) 목재 기재의 원료 물질, 예컨대 활엽수재 및/또는 침엽수재, (b) 식물 기재의 원료 물질, 예컨대 농업 잔류물, 풀, 짚, 나무껍질, 영과류, 채소류, 목화, 옥수수, 밀, 귀리, 호밀, 보리, 벼, 아마, 대마, 아바카, 사이잘, 케나프, 황마, 라미, 버개스, 대나무, 갈대, 조류, 진균류 및/또는 이들의 조합, 및/또는 (c) 예를 들어, 비-제한적으로, 신문지 및/또는 다른 종이 생성물로부터의 재활용 섬유를 비롯한 하나 이상의 셀룰로스-함유 원료 물질로부터 형성될 수 있다.

- [0035] 하나의 실시양태에서, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스는 목화 린터로부터 생성된다. 목화 린터는 일반적으로 고순도의 셀룰로스를 함유하고, 이들의 섬유 내에 고분자량의 셀룰로스를 갖는다. 또 다른 실시양태에서, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스는 목재 펄프로부터 생성된다. 목재 펄프는 기계적 및/또는 화학적 방법에 의해 생성될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 목재 펄프는, 목재 펄프의 공급원으로부터 유래된 리그닌 및 다른 불순물의 적어도 일부가 제거되도록 하는 크라프트 펄프화 방법에 의해 생성된다.
- [0036] 하나의 실시양태에서, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스의 생성에 사용되는 목재 펄프는 침엽수재 나무로부터의 것이다. 일반적으로, 침엽수재 나무의 섬유는 활엽수재 나무 및/또는 재활용 종이 생성물의 섬유에 비해 고분자량을 갖는다.
- [0037] 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스는, 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 바와 같이, 폴리스카라이드의 입자 크기를 감소시키는 임의의 방법에 의해 생성될 수 있다. 그러나, 폴리스카라이드에서의 높은 중형비를 보존하면서 입자 크기를 감소시키는 방법이 바람직하다. 특히, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스는, 분쇄; 음파파쇄; 균질화; 충돌 혼합기; 가열; 스팀 폭발; 가압-감압 사이클; 동결-융해 사이클; 충격; 분쇄 (예컨대 디스크 분쇄기); 펄핑; 혼합; 초음파; 마이크로파 폭발; 및/또는 밀링으로 이루어진 군으로부터 선택된 방법에 의해 생성될 수 있다. 또한, 밀링 후 균질화와 같은, 이들의 다양한 조합이 사용될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스는, 하나 이상의 셀룰로스-함유 원료 물질을 수성 현탁액 중에서 충분한 양의 전단에 적용하여, 하나 이상의 셀룰로스-함유 원료 물질 중의 셀룰로스 섬유의 결정성 영역의 일부를 피브릴화함으로써 형성된다.
- [0038] 하나의 실시양태에서, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스는, 본원에서 하기에 기재되는 회합성 중합체 중 하나 이상의 존재 하에 상기에 언급된 방법 중 임의의 것에 의해 생성될 수 있다. 대안적으로 및/또는 추가로, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스는, 상기에 언급된 방법 중 임의의 것 후에 본원에서 하기에 기재되는 회합성 중합체 중 하나 이상과의 블렌딩에 의해 생성될 수 있다.
- [0039] 마이크로피브릴화된 셀룰로스는 분산액 (예를 들어, 겔 또는 젤라틴 형태), 희석된 분산액, 및/또는 현탁액 중 적어도 하나의 형태로 존재할 수 있다.
- [0040] 유도체화된 마이크로피브릴화된 셀룰로스
- [0041] 하나의 실시양태에서, 마이크로피브릴화된 셀룰로스는 유도체화된 마이크로피브릴화된 셀룰로스일 수 있으며, 여기서 유도체화된 마이크로피브릴화된 셀룰로스의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 섬유는 음이온 및/또는 양이온 전하를 갖는다. 유도체화된 마이크로피브릴화된 셀룰로스는, (a) 마이크로피브릴화된 셀룰로스를 유도체화하고/거나 (b) 이미 유도체화된 셀룰로스를 피브릴화함으로써 생성될 수 있다. 또 다른 실시양태에서는, 하나 이상의 셀룰로스-함유 원료 물질의 셀룰로스를 실질적으로 동시에 피브릴화 및 유도체화할 수 있다.
- [0042] 유도체화된 셀룰로스 (또는 유도체화된 마이크로피브릴화된 셀룰로스)의 관능화도는, 셀룰로스 사슬의 β -무수글루코스 단위 당 평균 관능화 수인 치환도, 또는 "DS"로서 언급된다. 다시 말해서, 본원에서 사용되는 바와 같이, 관능화도는 셀룰로스 상에 존재하는 음이온성 및/또는 양이온성 치환체의 양이고, 치환도는 셀룰로스 사슬의 β -무수글루코스 단위 당 음이온성 및/또는 양이온성 치환체의 평균 수이다. 유도체화된 셀룰로스 및/또는 유도체화된 마이크로피브릴화된 셀룰로스의 DS를 측정하는 방법은 US 6,602,992에 개시되어 있고, 이는 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.
- [0043] 유도체화된 셀룰로스의 DS는 약 0.02 내지 0.5, 또는 약 0.03 내지 약 0.4, 또는 약 0.05 내지 약 0.35, 또는 약 0.1 내지 약 0.35, 또는 약 0.1 내지 약 0.25의 범위일 수 있다. 특정 이론에 의해 국한되도록 의도되지는 않지만, (i) 이 범위 미만의 DS 값은 피브릴화 동안 전단에 대한 셀룰로스의 민감성을 향상시키기에는 불충분한 관능화 밀도를 제공하고, (ii) 이 범위 초과 DS 값은 셀룰로스가 대부분 또는 전적으로 수용성이 되도록 하고, 이로써 분산액의 형성을 막는다고 예측된다.
- [0044] 임의의 적합한 방법을 사용하여 셀룰로스 상에 치환체를 배치할 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, "유도체화 방법"은, 셀룰로스 (또는 마이크로피브릴화된 셀룰로스)를, 약 0.02 내지 0.5, 또는 약 0.03 내지 약 0.4, 또는 약 0.05 내지 약 0.35, 또는 약 0.1 내지 약 0.35, 또는 약 0.1 내지 약 0.25 범위의 DS가 달성되도록 그에 대한 음이온성 및/또는 양이온성 치환체를 갖도록 개질하는 일반적 방법을 지칭한다. 유도체화 방법은, (i) 셀룰로스와 음이온성 및/또는 양이온성 치환체 사이의 공유 결합을 형성시키는 화학적 반응, 및/또는 (ii) 물리적 흡착에 기인할 수 있다.

- [0045] 하나의 비-제한적 실시양태에서는, 하나 이상의 셀룰로스-함유 원료 물질의 셀룰로스를, 셀룰로스 섬유의 피브릴화 전에 셀룰로스 섬유에 전체적 전하를 제공하여, 음이온성 및/또는 양이온성 마이크로피브릴화된 셀룰로스를 생성하도록 유도체화할 수 있다. 특정 이론에 의해 국한되도록 의도되지는 않지만, 음이온 또는 양이온 전하를 갖는 유도체화된 셀룰로스는 (i) 보다 낮은 전단 에너지를 필요로 하고, 이로써 마이크로피브릴화에 대하여 보다 민감적이고/거나, (ii) 주어진 셀룰로스 섬유에 대하여 유사하게 대전된 모이어티 사이의 정전 반발을 발생시켜 섬유의 일부에서 결정성의 붕괴를 생성하고, 이로써 셀룰로스 섬유의 마이크로피브릴화를 촉진시킨다고 예측된다.
- [0046] 하나의 실시양태에서는, 셀룰로스를 하나 이상의 유도체화 시약 첨가 전에 염기로 처리한다. 하나의 비-제한적 예에서, 염기는 수산화나트륨일 수 있다. 특정 이론에 의해 국한되도록 의도되지는 않지만, 염기로의 셀룰로스 처리는 셀룰로스 내의 섬유 다발을 팽윤시키고, 이는 또한 관능화될 수 있는 셀룰로스 섬유의 부분을 노출시킨다고 예측된다. 시간, 온도, 및 염기의 양은, 유도체화된 마이크로피브릴화된 셀룰로스를 형성하기 위한 관능화 및 후속되는 전단에 대한 셀룰로스의 민감성에 영향을 줄 수 있는 모든 요인이다.
- [0047] 하나의 실시양태에서, 셀룰로스에 대한 양이온 전하는, 셀룰로스를 적어도 하나의 반응성 양이온성 유도체화 시약으로 처리함으로써 얻어질 수 있다 (즉, 하나 이상의 양이온성 치환체를 셀룰로스에 첨가할 수 있음). 양이온성 유도체화 시약은, 예를 들어, 비-제한적으로, 2-디메틸아미노 에틸 클로라이드, 2-디에틸아미노 에틸 클로라이드, 3-디메틸아미노 프로필 클로라이드, 3-디에틸아미노 프로필 클로라이드, 3-클로로-2-히드록시프로필 트리메틸암모늄 클로라이드, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 양이온성 유도체화 시약은 3-클로로-2-히드록시프로필 트리메틸암모늄 클로라이드이다.
- [0048] 하나의 실시양태에서, 셀룰로스에 대한 음이온 전하는, 셀룰로스를 산화제로 직접 산화시킴으로써 얻어질 수 있다 (즉, 하나 이상의 음이온성 치환체를 셀룰로스에 첨가할 수 있음). 산화는 일반적으로 셀룰로스의 β -무수글루코스 단위의 C-6 위치에서 수행된다. 하나의 실시양태에서, 산화제는 물 또는 하나 이상의 유기 용매 중에서 가용성일 수 있다.
- [0049] 산화제는 하나 이상의 N-옥시드일 수 있다. N-옥시드는, 예를 들어, 비-제한적으로, (2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일)옥실 (다르게는 간단히 "TEMPO"로서 언급됨)일 수 있다.
- [0050] 또 다른 실시양태에서, 셀룰로스에 대한 음이온 전하는, 셀룰로스 현탁액을, 예를 들어, 비-제한적으로, 클로로아세트산, 디클로로아세트산, 브로모아세트산, 디브로모아세트산, 이들의 염, 및/또는 이들의 조합을 비롯한 하나 이상의 음이온성 유도체화 시약과 반응시킴으로써 얻어질 수 있다. 하나의 실시양태에서, 음이온성 유도체화 시약은 클로로아세트산이다. 하나의 실시양태에서, 유도체화된 셀룰로스는 카르복시메틸 셀룰로스이다. 카르복시메틸 셀룰로스의 제조 방법의 일례는, 이전에 그 전문이 본원에 참조로 포함된 US 6,602,994에 개시되어 있다.
- [0051] 상기에 기재된 마이크로피브릴화된 셀룰로스의 실시양태 중 임의의 하나의 활성 고체의 총량은, 건조 펄프 1 톤 당 약 0.2 내지 약 20 lbs.의 활성 고체, 또는 건조 펄프 1 톤 당 약 0.3 내지 약 15 lbs.의 활성 고체, 또는 건조 펄프 1 톤 당 약 0.4 내지 약 10 lbs.의 활성 고체, 또는 건조 펄프 1 톤 당 약 0.5 내지 약 5 lbs.의 활성 고체의 범위로 펄프 슬러리에 첨가될 수 있다.
- [0052] 회합성 중합체
- [0053] 회합성 중합체(들)는 하기 화학식 I로 표시되는 수용성 공중합체일 수 있다:
- $$\left[\text{B-co-F} \right] \quad (\text{화학식 I})$$
- [0054]
- [0055] 화학식 I에 대하여, B는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 비-이온성 단량체의 중합으로부터 형성된 비-이온성 중합체 세그먼트이고; F는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 음이온성 및/또는 양이온성 단량체의 중합으로부터 형성된 음이온성 중합체 세그먼트, 양이온성 중합체 세그먼트, 또는 음이온성 및 양이온성 중합체 세그먼트의 조합이고; "co"는 둘 이상의 단량체 성분의 비-특정된 배열을 갖는 중합체 시스템의 표시이다. 또한, 1종 초과 의 비-이온성 단량체, 음이온성 단량체, 및/또는 양이온성 단량체가 화학식 I 중에 존재할 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0056] 화학식 I 중의 중합체 세그먼트 B를 형성하는 에틸렌계 불포화 비-이온성 단량체는, 예를 들어, 비-제한적으로,

아크릴아미드; 메타크릴아미드; N-알킬아크릴아미드, 예컨대 N-메틸아크릴아미드; N,N-디알킬아크릴아미드, 예컨대 N,N-디메틸아크릴아미드; 메틸 아크릴레이트; 메틸 메타크릴레이트; 아크릴로니트릴; N-비닐 메틸아세트아미드; N-비닐 포름아미드; N-비닐 메틸 포름아미드; 비닐 아세테이트; N-비닐 메틸 포름아미드; 비닐 아세테이트; N-비닐 피롤리돈; 히드록시알킬(메트)아크릴레이트, 예컨대 히드록시에틸(메트)아크릴레이트 및/또는 히드록시프로필(메트)-아크릴레이트; 및/또는 임의의 이들의 조합일 수 있다.

[0057] 하나의 실시양태에서, 화학식 I 중의 비-이온성 중합체 세그먼트 B는, 대안적으로, 또는 추가로, 보다 소수성인 성질을 갖는 하나 이상의 비-이온성 단량체를 포함할 수 있으며, 여기서 "보다 소수성인"은 수용액 중에서의 감소된 용해도를 갖는 비-이온성 단량체를 나타내기 위해 사용된다. 하나의 비-제한적 예에서, "보다 소수성인" 비-이온성 단량체는, 비-이온성 단량체가 물 중에서 불용성이 되는 정도의 수용액 중에서의 감소된 용해도를 가질 수 있다. 이들 "보다 소수성인" 비-이온성 단량체는 또한, 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 인식되는 바와 같이 "중합가능한 계면활성제" 및/또는 "서프머(surfmer)"로서 언급된다.

[0058] 중합가능한 계면활성제 (또는 "서프머")는, 예를 들어, 비-제한적으로, (a) 펜던트 방향족 기 및/또는 알킬 기, 및/또는 (b) 화학식 $CH_2=CR'CH_2OArR$ (여기서, (i) R' 는 수소 또는 메틸 기이고, (ii) A 는, 예를 들어, 비-제한적으로, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 및/또는 부틸렌 옥시드와 같은 하나 이상의 폴리에테르를 포함하는 중합체이고, (iii) m 은 폴리에테르 중합도이고, (iv) R 은, 예를 들어, 비-제한적으로, 비닐알콕실레이트, 알릴 알콕실레이트, 알릴 페닐 폴리에테르 술페이트, 및/또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 소수성 기일 수 있음)으로 표시되는 에테르 중 적어도 하나를 갖는 에틸렌계 불포화 단량체 및/또는 알킬아크릴아미드를 포함할 수 있다. 하나의 비-제한적 예에서, 중합가능한 계면활성제는 메틸메타크릴레이트, 스티렌, t-옥틸아크릴아미드, 및/또는 클라리언트(Clarient) (독일 프랑크푸르트)로부터 에몰소겐(Emulsogen)® APG 2019로서 상업적으로 입수가 가능한 알릴 페닐 폴리에테르 술페이트 중 적어도 하나일 수 있다.

[0059] 하나의 실시양태에서, 화학식 I 중의 F는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 음이온성 단량체의 중합으로부터 형성된 음이온성 중합체 세그먼트이다. 음이온성 단량체는, 예를 들어, 비-제한적으로, 아크릴산; 메타크릴산; 말레산; 이타콘산; 아크릴아미도글리콜산; 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술포산; 3-알릴옥시-2-히드록시-1-프로판술포산; 스티렌술포산; 비닐술포산; 비닐포스포산; 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 포스포산, 및/또는 이들의 조합의 유리 산 및 염을 포함할 수 있다.

[0060] 하나의 실시양태에서, 화학식 I 중의 F는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 양이온성 단량체의 중합으로부터 형성된 양이온성 중합체 세그먼트이다. 양이온성 단량체는, 예를 들어, 비-제한적으로, 디알릴디알킬암모늄 할라이드, 예컨대 디알릴디메틸암모늄 클로라이드; 디알킬아미노알킬 화합물의 (메트)아크릴레이트, 예를 들어, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸 아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시디메틸 아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 및/또는 이들의 염 및 4급화물; N,N-디알킬아미노알킬(메트)아크릴아미드, 예컨대 N,N-디메틸아미노에틸아크릴아미드, 및/또는 이들의 염 및 4급화물; 및/또는 이들의 조합의 유리 염기 또는 염을 포함할 수 있다.

[0061] F의 구성에 따라, 회합성 중합체는 비-이온성, 양이온성, 음이온성, 또는 양쪽성 (양이온 및 음이온 전하 둘 다 함유) 수용성 공중합체일 수 있다.

[0062] 하나의 실시양태에서, 회합성 중합체는 음이온성 공중합체일 수 있으며, 여기서 B는 상기 관련 실시양태 중 임의의 하나에 정의된 바와 같은 비-이온성 중합체 세그먼트이고, F는 상기에 정의된 바와 같은 음이온성 중합체 세그먼트이다. 비-이온성 단량체 대 음이온성 단량체의 몰비 (즉, B:F)는, 약 95:5 내지 약 5:95, 또는 약 75:25 내지 약 25:75, 또는 약 65:35 내지 약 35:65, 또는 약 60:40 내지 약 40:60의 범위일 수 있다. 이와 관련하여, B 및 F의 몰 백분율은 합계가 100%여야 한다. 1종의 초과 비-이온성 단량체 및/또는 음이온성 단량체가 이들의 각각의 세그먼트 B 및 F 중에 존재할 수 있음을 이해하여야 한다.

[0063] 음이온성 공중합체의 물리적 특징은, (i) 0.01 M NaCl 중에서 0.0025 wt% 내지 0.025 wt%에서 측정된 그의 허긴스 상수 (k')가 0.75 초과, 또는 0.9 초과, 또는 1.0 초과이고, (ii) 4.6 Hz에서의 1.5 wt% 활성물질 중합체 용액에서의 저장 탄성률 (G')이 175 Pa 초과, 또는 190 Pa 초과, 또는 195 Pa 초과, 또는 205 Pa 초과라는 점에서 독특하다.

[0064] 하나의 실시양태에서, 회합성 중합체는 음이온성 공중합체이며, 여기서 비-이온성 중합체 세그먼트, B는 아크릴아미드의 중합된 단량체이고, 음이온성 중합체 세그먼트, F는 아크릴산의 중합된 염 (또는 유리 산)이고, 비-이온성 중합체 세그먼트 대 음이온성 중합체 세그먼트의 몰 퍼센트 비 (B:F)는 약 75:25 내지 약 25:75이다.

- [0065] 또 다른 실시양태에서, 회합성 중합체는 양이온성 공중합체일 수 있으며, 여기서 B는 상기 관련 실시양태 중 임의의 하나에 기재된 바와 같은 비-이온성 중합체 세그먼트이고, F는 상기에 정의된 바와 같은 양이온성 중합체 세그먼트이다. 비-이온성 단량체 대 양이온성 단량체의 몰비 (즉, B:F)는 약 99:1 내지 50:50, 또는 약 95:5 내지 50:50, 또는 약 95:5 내지 약 75:25, 또는 약 90:10 내지 약 65:35, 또는 약 85:15 내지 약 60:40, 또는 약 80:20 내지 약 50:50의 범위일 수 있다. 이와 관련하여, B 및 F의 몰 백분율은 합계가 100%여야 한다. 1종의 초과비-이온성 단량체 및/또는 양이온성 단량체가 이들의 각각의 세그먼트 B 및 F 중에 존재할 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0066] 또한 또 다른 실시양태에서, 회합성 중합체는 양쪽성 공중합체일 수 있으며, 여기서 B는 상기 관련 실시양태 중 임의의 하나에 기재된 바와 같은 비-이온성 중합체 세그먼트이고, F는 상기에 개별적으로 기재된 바와 같은, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 음이온성 및 양이온성 단량체의 중합으로부터 형성된 음이온성 및 양이온성 중합체 세그먼트의 조합이다. 양쪽성 공중합체 중의 음이온성, 양이온성, 및 비-이온성 단량체 각각의 최소량은 양쪽성 공중합체 형성에 사용된 단량체의 총량의 1%이다. 비-이온성, 음이온성, 또는 양이온성 단량체의 최대량은 양쪽성 공중합체 형성에 사용된 단량체의 총량의 98%이다. 하나의 실시양태에서, 음이온성, 양이온성 및 비-이온성 단량체 중 임의의 것의 최소량은 양쪽성 공중합체 형성에 사용된 단량체의 총량의 5%, 또는 7%, 또는 10%이다. 이와 관련하여, 음이온성, 양이온성 및 비-이온성 단량체의 몰 백분율은 합계가 100%여야 한다. 1종의 초과비-이온성 단량체, 음이온성 단량체, 및/또는 양이온성 단량체가 이들의 각각의 세그먼트 B 및 F 중에 존재할 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0067] 양이온성 및 양쪽성 공중합체의 물리적 특징은, (i) 0.01 M NaCl 중에서 0.0025 wt% 내지 0.025 wt%에서 측정된 그의 허깅스 상수 (k')가 0.5 초과, 또는 0.6 초과, 또는 0.9 초과, 또는 1.0 초과이고, (ii) 6.3 Hz에서의 1.5 wt% 활성물질 중합체 용액에서의 저장 탄성률 (G')이 10 Pa 초과, 또는 25 Pa 초과, 또는 50 Pa 초과, 또는 100 Pa 초과, 또는 175 Pa 초과, 또는 200 Pa 초과라는 점에서 독특하다.
- [0068] 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 하나의 측면에서, 화학식 I로 표시되는 바와 같은, 회합성 중합체를 구성하는 수용성 공중합체(들)는, 역 (유-중-수(water-in-oil)) 에멀전 중합 기술에 의해 제조될 수 있다. 이러한 기술은, 예를 들어, 미국 특허 번호 3,284,393, 및 재등록 미국 특허 번호 28,474 및 28,576 (이들 각각은 그 전문이 본원에 참조로 포함됨)에 기재된 바와 같이, 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있다.
- [0069] 역 (유-중-수) 에멀전 중합 방법은 일반적으로, (1) 하나 이상의 에틸렌계 불포화 비-이온성, 양이온성, 및/또는 음이온성 단량체 (그의 비-제한적 예는 상기에 기재됨)의 수용액을 제조하는 단계, (2) 수용액을 적절한 유화 계면활성제 또는 유화 계면활성제의 혼합물을 함유하는 탄화수소 액체와 접촉시켜 역 단량체 에멀전을 형성하는 단계, (3) 역 단량체 에멀전을 자유 라디칼 중합에 적용하는 단계, 및, 임의로, (4) 하나 이상의 브레이커 계면활성제를 첨가하여, 물 첨가시 에멀전의 역전을 향상시키는 단계를 포함한다.
- [0070] 에멀전의 중합은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 임의의 방식으로 수행될 수 있다. 개시는, 아조 화합물, 예컨대 아조비스이소부티로니트릴, 유기 과산화물, 예컨대 디라우틸 퍼옥시드 등을 비롯한 다양한 열 개시제를 사용하여 수행될 수 있다. 중합은 또한, "산화환원", 또는 환원 - 산화 짝에 의해 수행될 수 있다. 산화제는, 예를 들어, 비-제한적으로, 과산화물, 예컨대 디라우틸 퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, 디쿠밀 퍼옥시드 및/또는 과산화수소를 포함할 수 있고, 환원제는, 예를 들어, 비-제한적으로, 나트륨 메타비술파이트 및/또는 전이 금속, 예컨대 황산구리를 포함할 수 있다. 중합은 또한, 광화학 조사 방법, 조사에 의해, 또는 ^{60}Co 공급원을 사용한 이온화 방사선에 의해 수행될 수 있다.
- [0071] 바람직한 개시제는 유용성 열 개시제이다. 전형적인 비-제한적 예는, 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸펜타니트릴); 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (AIBN); 2,2'-아조비스-(2,-메틸부타니트릴); 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴); 벤조일 퍼옥시드 및 디라우틸 퍼옥시드를 포함한다.
- [0072] 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 사슬 전달제 중 임의의 것을 사용하여 분자량을 제어할 수 있다. 이들은, 예를 들어, 비-제한적으로, 저급 알킬 알콜, 예컨대 이소프로판올, 아민, 메르캅탄, 예컨대 메르캅토에탄올, 포스파이트, 티오산, 알릴 알콜 등을 포함한다.
- [0073] 수성 상은 또한 요망되는 바에 따라 종래의 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 혼합물은 킬레이트화제, pH 조정제, 개시제, 상기에 기재된 바와 같은 사슬 전달제, 및/또는 다른 종래의 첨가제를 함유할 수 있다. 수용성 공중합체의 제조를 위해, 수용액의 pH는 2 내지 7, 또는 3 내지 7, 또는 4 내지 6의 범위이다.

- [0074] 탄화수소 액체는 직쇄 탄화수소, 분지쇄 탄화수소, 포화 시클릭 탄화수소, 방향족 탄화수소, 및/또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0075] 역 에멀전의 형성에 사용되는 유화 계면활성제 또는 유화 계면활성제의 혼합물은 생성되는 회합성 중합체에 영향을 준다. 역 (유-중-수) 에멀전 중합 방법에서 사용되는 에멀전 계면활성제는 일반적으로 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있다. 이러한 계면활성제는 전형적으로, 전체 조성에 따라 다양한 친수 친유 평형 (HLB) 값을 갖는다. 유화 계면활성제(들)의 선택 및 양은, 중합을 위한 역 단량체 에멀전을 수득하기 위해 선택된다. 에멀전 계면활성제 중 하나 이상은 특정 HLB 값을 얻기 위해 선택된다.
- [0076] 하나의 실시양태에서, 유화 계면활성제 또는 유화 계면활성제의 혼합물은 적어도 하나의 디블록 및/또는 트리블록 중합체 계면활성제 (이는 또한 본원에서 "1급 유화 계면활성제(들)"로서 언급됨)를 포함할 수 있다. 디블록 및 트리블록 중합체 유화 계면활성제는, 필요한 양으로 사용시, 예를 들어, WO 03/050152 및 미국 특허 번호 7,250,448 및 7,396,874 (이들 각각은 그 전문이 본원에 참조로 포함됨)에 개시된 바와 같이, 독특한 특징을 갖는 별개의 중합체 및/또는 공중합체를 생성한다.
- [0077] 디블록 및 트리블록 중합체 계면활성제는, 예를 들어, 비-제한적으로, 크로다(Croda, 미국 델라웨어주 뉴 캐슬)로부터 입수가능한 하이퍼머(Hypermer)® B246SF와 같은 지방 산 및 폴리[에틸렌옥시드]의 폴리에스테르 유도체를 기재로 하는 디블록 및 트리블록 공중합체; 폴리이소부틸렌 숙신산 무수물 및 폴리[에틸렌옥시드]를 기재로 하는 디블록 및 트리블록 공중합체; 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드와 에틸렌디아민의 반응 생성물; 및/또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0078] 하나의 실시양태에서, 디블록 및 트리블록 중합체 계면활성제는, 지방 산 및 폴리[에틸렌옥시드]의 폴리에스테르 유도체를 기재로 한다. 또 다른 실시양태에서, 유화 계면활성제는 적어도 하나의 트리블록 중합체 계면활성제를 포함하며, 여기서 적어도 하나의 트리블록 중합체 계면활성제는 2개의 소수성 영역 및 1개의 친수성 영역을 포함한다 (즉, 트리블록 중합체 계면활성제는 "소수성 물질-친수성 물질-소수성 물질" 구조를 포함함).
- [0079] 사용되는 디블록 및/또는 트리블록 중합체 계면활성제의 양은 회합성 중합체 형성에 사용된 단량체의 양 (중량 퍼센트 기준)에 따라 달라진다. 디블록 및/또는 트리블록 중합체 계면활성제 대 단량체의 비는 약 3 대 100, 또는 약 4 대 100, 또는 약 5 대 100, 또는 약 6 대 100이다.
- [0080] 하나의 실시양태에서, 하나 이상의 추가의 유화 계면활성제 (본원에서 "2차 유화 계면활성제"로서 언급됨)가 이전에 기재된 "1차 유화 계면활성제"와 함께 첨가될 수 있다. "2차 에멀전 계면활성제"는, 예를 들어, 비-제한적으로, 소르비탄 지방 산 에스테르, 예컨대 크로다 (미국 델라웨어주 뉴 캐슬)로부터 상표명 아틀라스(Atlas)™ G-946으로 상업적으로 입수가능한 소르비탄 모노올레에이트; 에톡실화 소르비탄 지방 산 에스테르; 폴리에톡실화 소르비탄 지방 산 에스테르; 알킬페놀의 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드 부가생성물; 장쇄 알콜 또는 지방 산의 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드 부가생성물; 혼합 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 블록 공중합체; 알칸올아미드; 술포숙시네이트; 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 2차 유화 계면활성제 대 단량체의 비 (중량 퍼센트 기준)는 약 3 대 100, 또는 약 4 대 100, 또는 약 5 대 100, 또는 약 6 대 100이다.
- [0081] 브레이커 계면활성제는 역전을 촉진시키기 위해 에멀전에 첨가될 수 있는 추가의 계면활성제이다. 브레이커 계면활성제는, 예를 들어, 비-제한적으로, 에틸렌 옥시드 (EO)/프로필렌 옥시드 (PO) 디블록 (AB) 및 트리블록 (ABA 또는 BAB) 공중합체, 에톡실화 알콜, 알콜 에톡실레이트, 소르비탄의 에톡실화 에스테르, 지방 산의 에톡실화 에스테르, 에톡실화 지방 산 에스테르 및 소르비톨 및 지방 산의 에톡실화 에스테르, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0082] 역 에멀전의 중합은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 임의의 방식으로 수행될 수 있다. 그의 예는, 예를 들어, 비-제한적으로, [Allcock and Lampe, Contemporary Polymer Chemistry, (Englewood Cliffs, N.J., PRENTICE-HALL, 1981), chapters 3-5]를 비롯한 많은 참조문헌에서 찾아볼 수 있다.
- [0083] 회합성 중합체는, 상기에 기재된 역 (유-중-수) 에멀전 중합 방법에 의해 생성된 원래의 에멀전 형태, 수용액, 건조 고체 분말, 및/또는 분산액 형태를 비롯한 다수의 물리적 형태로 펄프 슬러리에 제공될 수 있다. 하나의 실시양태에서는, 회합성 중합체 또는 회합성 중합체 에멀전을 희석하여 0.1 내지 1 wt% 활성 회합성 중합체의 수용액을 포함하는 회합성 중합체의 희석 용액을 생성한다.
- [0084] 회합성 중합체는, 응집을 달성하는 데 있어 효과적인 임의의 양으로 펄프 슬러리에 첨가될 수 있다. 하나의 실

시양태에서, 상기에 기재된 바와 같은, 회합성 중합체(들)의 양은, 건조 펄프 1 톤 당 0.05 lbs. 초과와 활성 회합성 중합체(들), 또는 건조 펄프 1 톤 당 약 0.02 내지 약 2 lbs.의 활성 회합성 중합체(들), 또는 건조 펄프 1 톤 당 약 0.05 내지 약 1 lbs의 활성 회합성 중합체의 양으로 펄프 슬러리에 첨가될 수 있다.

[0085] 분지화된 또는 가교된 공중합체

[0086] 분지화된 또는 가교된 공중합체는, 적어도 하나의 비-이온성 단량체, 적어도 하나의 이온성 단량체, 및 적어도 하나의 분지화제 또는 가교제의 하나 이상의 공중합체일 수 있다. 또한, 이온성 단량체(들)는 음이온성 단량체 및/또는 양이온성 단량체 중 적어도 하나일 수 있다. 동일한 분지화된 또는 가교된 공중합체 중의 음이온성 및 양이온성 단량체 둘 다의 사용은 양쪽성 물질을 형성한다. 분지화된 또는 가교된 공중합체는 전형적으로, 음이온성, 양이온성, 및/또는 비-이온성일 수 있는 에틸렌계 불포화 단량체의 중합에 의해 형성된다. 이들 물질의 제조를 위해 역 에멀전 중합이 전형적으로 사용되지만, 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 다른 중합 방법이 사용될 수 있다.

[0087] 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)의 제조에 사용되는 에틸렌계 불포화 비-이온성 단량체(들)는, 예를 들어, 비-제한적으로, 아크릴아미드; 메타크릴아미드; N,N-디알킬아크릴아미드; N-알킬아크릴아미드; N-비닐 메타세트아미드; N-비닐 메틸포름아미드; N-비닐 피롤리돈; 및/또는 이들의 조합을 포함한다.

[0088] 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)의 제조에 사용되는 음이온성 단량체(들)는, 예를 들어, 비-제한적으로, 아크릴산, 메타크릴산, 2-아크릴아미도-2-알킬술폰산 (여기서, 알킬 기는 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함함), 예컨대 2-아크릴아미도-2-프로판-술폰산; 및 이들의 알칼리 염; 및/또는 이들의 조합을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 음이온성 단량체(들)는 아크릴산, 메타크릴산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산, 및/또는 이들의 조합의 염 또는 산일 수 있다. 염을 포함하는 음이온성 단량체(들)는 양이온으로서 나트륨을 가질 수 있다.

[0089] 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)의 제조에 사용되는 양이온성 단량체(들)는, 예를 들어, 비-제한적으로, 아크릴옥시에틸트리메틸암모늄 클로라이드; 디알릴디메틸암모늄 클로라이드; 3-(메트)아크릴아미도-프로필트리메틸암모늄 클로라이드; 3-아크릴아미도-프로필트리메틸암모늄-2-히드록시프로필아크릴레이트 메토술페이트; 트리메틸암모늄에틸 메타크릴레이트 메토술페이트; 1-트리메틸암모늄-2-히드록시프로필-메타크릴레이트 메토술페이트; 메타크릴옥시에틸트리-메틸암모늄 클로라이드; 및/또는 이들의 조합의 유리 염기 또는 염을 포함한다.

[0090] 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)를 구성하는 이들 에틸렌계 불포화 음이온성, 양이온성, 및 비-이온성 단량체는 중합되어 음이온성, 양이온성 및/또는 양쪽성 공중합체를 형성할 수 있고, 여기서 세가지 유형의 단량체는 임의의 비율로 존재한다. 하나의 실시양태에서는, 아크릴아미드가 비-이온성 단량체이다.

[0091] 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)의 형성을 위한 단량체의 중합은, 가교된 조성물을 형성하기 위한 적어도 하나의 다관능성 가교제의 존재 하에 수행될 수 있다. 다관능성 가교제는 적어도 2개의 이중 결합, 또는 이중 결합 및 반응성 기, 또는 2개의 반응성 기를 갖는 분자를 포함한다. 적어도 2개의 이중 결합을 함유하는 다관능성 가교제는, 예를 들어, 비-제한적으로, N,N-메틸렌비스아크릴아미드, N,N-메틸렌비스메타크릴아미드, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, N-비닐 아크릴아미드, 디비닐벤젠, 트리알릴암모늄 염, N-메타알릴아크릴아미드, 및/또는 이들의 조합을 포함한다. 적어도 하나의 이중 결합 및 적어도 하나의 반응성 기를 함유하는 다관능성 가교제 또는 분지화제는, 예를 들어, 비-제한적으로, 글리시딜 아크릴레이트, 아크롤레인, 메틸올아크릴아미드, 및/또는 이들의 조합을 포함한다. 적어도 2개의 반응성 기를 함유하는 다관능성 분지화제는, 예를 들어, 비-제한적으로, 알데히드, 예컨대 글리옥살, 디에폭시 화합물, 에피클로로히드린, 및/또는 이들의 조합을 포함한다. 가교제는 가교된 조성물을 보장하기에 충분한 양으로 사용된다. 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)의 비-제한적 예가 미국 특허 번호 5,171,808 및 5,167,766에 개시되어 있다.

[0092] 펄프 슬러리에 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 회합성 중합체(들)를 첨가하는 방법

[0093] 하나의 실시양태에서, 상기에 기재된 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 회합성 중합체(들)는, 제지 공정 동안 펄프 슬러리의 배수 성능을 증가시키기 위해 초지기의 습부(wet end) 전에 및/또는 습부에 펄프 슬러리에 첨가될 수 있다. 하나의 특정 실시양태에서, 상기에 기재된 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 회합성 중합체(들)는 펄프 슬러리를 섬유상 매트로 형성시키는 탈수 단계 전에 펄프 슬러리에 첨가된다. 일반적으로, "회박스톡"으로서 공지된, 펄프 슬러리 (또는 "펄프 스톱"으로서 언급됨)가 그의 가장 묽은 수준에 있는 초지기의 성형 구역에 가까운 펄프 슬러리에 체류 및 배수 조제가 첨가된다.

[0094] 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및/또는 회합성 중합체(들)는 하나의 공급 지점에서 첨가될 수 있거나, 또는 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및/또는 회합성 중합체가 동시에 2개 이상의 별도의 공급 지점에 첨가되도록

분할 공급될 수 있다. 펄프 슬러리에 대한 전형적인 첨가 지점은 팬 펌프 이전, 팬 펌프 이후, 압력 스크린 이전, 및/또는 압력 스크린 이후의 공급 지점(들)을 포함한다.

- [0095] 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 하나 이상의 회합성 중합체는 초지기 상의 동일한 및/또는 상이한 지점에서 펄프 슬러리에 첨가될 수 있다. 이들이 별도로 펄프 슬러리에 첨가되는 경우, 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들)는 하나 이상의 회합성 중합체 전에 및/또는 후에 첨가될 수 있다. 이들이 초지기 상의 동일한 지점에서 펄프 슬러리에 첨가되는 경우, 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들)가 상기에 기재된 실시양태 중 임의의 것에 의해 생성된 후, 회합성 중합체 중 하나 이상과 블렌딩될 수 있다. 대안적으로 및/또는 추가로, 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들)가, 상기에 기재된 회합성 중합체 중 하나 이상의 존재 하에 상기에 기재된 실시양태 중 임의의 하나에 의해 생성된 후, 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 회합성 중합체(들)가 펄프 슬러리에 첨가될 수 있다.
- [0096] 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 회합성 중합체(들)는, 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 대 회합성 중합체(들)의 활성 고체 기준으로 약 1:10 내지 약 10:1, 또는 약 1:5 내지 약 5:1, 또는 약 1:5 내지 약 2:1 범위의 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 대 회합성 중합체(들)의 비로 펄프 슬러리에 첨가될 수 있다.
- [0097] 초지기에 첨가되는 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 회합성 중합체(들) 둘 다의 활성 고체의 총량은, 건조 펄프 1 톤 당 0.2 내지 20 lbs.의 활성 고체, 또는 건조 펄프 1 톤 당 약 0.3 내지 약 15 lbs.의 활성 고체, 또는 건조 펄프 1 톤 당 약 0.4 내지 약 10 lbs.의 활성 고체, 또는 건조 펄프 1 톤 당 약 0.5 내지 5 lbs.의 활성 고체의 범위이다.
- [0098] 하나의 실시양태에서, 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 회합성 중합체(들)는 약 10:1 내지 약 1:10의 비로 펄프 슬러리에 첨가된다. 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 회합성 중합체(들)의 활성 고체의 총량은, 건조 펄프의 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 내지 약 0.50 wt%의 범위로 첨가될 수 있다.
- [0099] 하나의 실시양태에서, 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 회합성 중합체(들)는 약 5:1 내지 약 2:1의 비로 펄프 슬러리에 첨가된다. 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 회합성 중합체(들)의 활성 고체의 총량은, 건조 펄프의 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 내지 약 0.15 wt%의 범위로 첨가될 수 있다.
- [0100] 또한 또 다른 실시양태에서, 상기에 기재된 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 회합성 중합체(들)는, 펄프 슬러리가 농후 스톱인 지점에서 초지기 내에서 펄프 슬러리에 첨가될 수 있는 것이 실현가능하다.
- [0101] 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 다양한 펄프 지료 유형 및 품질에 대하여 민감하다. 관련 기술분야의 통상의 기술자는, 인쇄 및 기록 용도로 사용되는 알칼리 프리 시트(alkaline free sheet)에 대한 전형적인 지료는 통상적으로, 종이 생성물의 패키징에 사용되는 재활용 지료와 비교할 때, 비교적 적은 음이온 전하를 가짐을 인지한다. 알칼리 프리 시트 지료는, 예를 들어, 비-제한적으로, 통상적으로 음이온 전하를 갖는 음이온 폐물, 리그닌, 및/또는 접착지와 같은 오염물을 적게 갖는 섬유를 함유하며, 재활용 지료는 통상적으로 이들 오염물을 상당량 함유한다. 따라서, 재활용 지료는 알칼리 프리 시트 지료에 비해 종이 생성물 자체 및 제지 공정의 성능을 향상시키기 위한 양이온성 첨가제를 상당량 축적할 수 있다. 따라서, 본 발명의 가장 유용한 실시양태(들)는 지료 품질 및 최종 생성물과 같은 제지의 이러한 중요 요인에 따라 달라질 수 있다.
- [0102] 펄프 슬러리에 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)를 첨가하는 방법
- [0103] 하나의 실시양태에서, 상기에 기재된 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)는, 제지 공정 동안 펄프 슬러리의 배수 성능을 증가시키기 위해 초지기의 습부 전에 및/또는 습부에 있는 동안 펄프 슬러리에 첨가될 수 있다. 하나의 특정 실시양태에서는, 상기에 기재된 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)이, 펄프 슬러리를 섬유상 매트로 형성시키는 탈수 단계 전에 펄프 슬러리에 첨가된다. 일반적으로, "회박 스톱"으로서 공지된, 펄프 슬러리 (또는 "펄프 스톱"으로서 언급됨)가 그의 가장 묽은 수준에 있는 초지기의 성형 구역에 가까운 펄프 슬러리에 체류 및 배수 조제가 첨가된다.
- [0104] 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및/또는 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)는 하나의 공급 지점에서 첨가될 수 있거나, 또는 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및/또는 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)가 동시에 2개 이상의 별도의 공급 지점에 첨가되도록 분할 공급될 수 있다. 펄프 슬러리에 대한 전형적인 첨가 지점은 팬 펌프 이전, 팬 펌프 이후, 압력 스크린 이전, 및/또는 압력 스크린 이후의 공급 지점(들)을 포함한다.
- [0105] 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)는 초지기 상의 동일한 및/또는 상이한 지점에서 펄프 슬러리에 첨가될 수 있다. 이들이 별도로 펄프 슬러리에 첨가되는 경우, 마이크로피브릴화된 셀

룰로스(들)는 하나 이상의 분지화된 또는 가교된 공중합체(들) 전에 및/또는 후에 첨가될 수 있다. 이들이 초지기 상의 동일한 지점에서 펄프 슬러리에 첨가되는 경우, 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들)가 상기에 기재된 실시양태 중 임의의 것에 의해 생성된 후, 분지화된 또는 가교된 공중합체 중 하나 이상과 블렌딩될 수 있다. 대안적으로 및/또는 추가로, 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들)가, 상기에 기재된 분지화된 또는 가교된 공중합체(들) 중 하나 이상의 존재 하에 상기에 기재된 실시양태 중 임의의 하나에 의해 생성된 후, 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)가 펄프 슬러리에 첨가될 수 있다.

[0106] 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)는, 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 대 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)의 활성 고체 기준으로 약 1:10 내지 약 10:1, 또는 약 1:5 내지 약 5:1, 또는 약 1:5 내지 약 2:1 범위의 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 대 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)의 비로 펄프 슬러리에 첨가될 수 있다.

[0107] 초저기에 첨가되는 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 분지화된 또는 가교된 공중합체(들) 둘 다의 활성 고체의 총량은, 건조 펄프 1 톤 당 0.2 내지 20 lbs.의 활성 고체, 또는 건조 펄프 1 톤 당 약 0.3 내지 약 15 lbs.의 활성 고체, 또는 건조 펄프 1 톤 당 약 0.4 내지 약 10 lbs.의 활성 고체, 또는 건조 펄프 1 톤 당 약 0.5 내지 5 lbs.의 활성 고체의 범위이다.

[0108] 하나의 실시양태에서, 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)는 약 10:1 내지 약 1:10의 비로 펄프 슬러리에 첨가된다. 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)의 활성 고체의 총량은, 건조 펄프의 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 내지 약 0.50 wt%의 범위로 첨가될 수 있다.

[0109] 하나의 실시양태에서, 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)는 약 5:1 내지 약 2:1의 비로 펄프 슬러리에 첨가된다. 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)의 활성 고체의 총량은, 건조 펄프의 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 내지 약 0.15 wt%의 범위로 첨가될 수 있다.

[0110] 또한 또 다른 실시양태에서, 상기에 기재된 마이크로피브릴화된 셀룰로스(들) 및 분지화된 또는 가교된 공중합체(들)는, 펄프 슬러리가 농후 스톱인 지점에서 초지기 내에서 펄프 슬러리에 첨가될 수 있는 것이 실현가능하다.

[0111] 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 다양한 펄프 치료 유형 및 품질에 대하여 민감하다. 관련 기술분야의 통상의 기술자는, 인쇄 및 기록 용도로 사용되는 알칼리 프리 시트에 대한 전형적인 치료는 통상적으로, 종이 생성물의 패키징에 사용되는 재활용 치료와 비교할 때, 비교적 적은 음이온 전하를 가짐을 인지한다. 알칼리 프리 시트 치료는, 예를 들어, 비-제한적으로, 통상적으로 음이온 전하를 갖는 음이온 폐물, 리그닌, 및/또는 접착지와 같은 오염물을 적게 갖는 섬유를 함유하며, 재활용 치료는 통상적으로 이들 오염물을 상당량 함유한다. 따라서, 재활용 치료는 알칼리 프리 시트 치료에 비해 종이 생성물 자체 및 제지 공정의 성능을 향상시키기 위한 양이온성 첨가제를 상당량 축적할 수 있다. 따라서, 본 발명의 가장 유용한 실시양태(들)는 치료 품질 및 최종 생성물과 같은 제지의 이러한 중요 요인에 따라 달라질 수 있다.

[0112] 추가적 첨가제

[0113] (a) 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 (b) 적어도 하나의 회합성 중합체 또는 적어도 하나의 분지화된 또는 가교된 공중합체에 추가로, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및/또는 적어도 하나의 회합성 중합체 또는 적어도 하나의 분지화된 또는 가교된 공중합체 전에, 그 동안, 및/또는 그 후에 하나 이상의 추가적 첨가제가 펄프 슬러리에 첨가될 수 있다.

[0114] 하나 이상의 추가적 첨가제는, 예를 들어, 비-제한적으로, 전분, 종래의 응집제, 알루미늄 공급원, 및/또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0115] 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 전분은 양이온성 및 양쪽성 전분을 포함한다. 적합한 전분은 옥수수, 감자, 밀, 벼, 타피오카 등으로부터 유래된 것들을 포함한다. 양이온성은 양이온 기의 도입에 의해 부여되고, 양쪽성은 음이온 기의 추가적 도입에 의해 부여된다. 예를 들어, 양이온성 전분은, 전분을 3급 아민 또는 4급 암모늄 화합물, 예를 들어, 디메틸아미노에탄올 및 3-클로로-2-히드록시프로필트리메틸암모늄 클로라이드와 반응시킴으로써 얻어질 수 있다. 양이온성 전분은 바람직하게는 약 0.01 내지 약 1.0, 보다 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.10, 보다 바람직하게는 약 0.02 내지 0.04의 양이온 치환도 (D.S.) (즉, 무수 글루코스 단위 당

히드록실 기에 대해 치환된 양이온 기의 평균 수)를 갖는다.

- [0116] 종래의 응집제는 음이온성, 양이온성, 또는 비-이온성 중합체일 수 있다. 하나의 실시양태에서, 종래의 응집제는, 예를 들어, 비-제한적으로, (i) 음이온성 단량체 또는 양이온성 단량체 및 (ii) 비-이온성 단량체를 포함하는 공중합체일 수 있다. 종래의 응집제의 공단량체는 임의의 비율로 존재할 수 있다. 이들 중합체는, 현탁, 분산 및 역 에멀전 중합을 포함하나 이에 제한되지는 않는 다양한 합성 방법에 의해 제공될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 종래의 응집제는 아크릴아미드의 선형 양이온성 또는 음이온성 공중합체일 수 있다. 생성된 공중합체는 비-이온성, 양이온성, 음이온성, 또는 양쪽성일 수 있다.
- [0117] 알루미늄 공급원은, 예를 들어, 비-제한적으로, 알루미늄 (황산알루미늄), 폴리황산알루미늄, 폴리염화알루미늄, 및/또는 알루미늄 클로로하이드레이트일 수 있다.
- [0118] **실시예**
- [0119] 하기 실시예는 역 (유-중-수) 에멀전 중합 방법을 사용하여 회합성 중합체를 형성하는 가능한 방법을 나타낸다. 추가로, 하기 실시예는 (1) 펄프 슬러리에 대한 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 회합성 중합체의 첨가로부터 제공되는 펄프 슬러리의 증가된 배수 성능, 및 (2) 펄프 슬러리에 대한 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 분지화된 또는 가교된 공중합체의 첨가로부터 제공되는 펄프 슬러리의 증가된 배수 성능을 나타낸다. 이들 예는 단지 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 예시이며, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)을 본원에 개시된 특정 화합물, 방법, 조건, 또는 용도로 제한하는 것으로 해석되어선 안된다.
- [0120] 분지화제 또는 가교제를 사용하지 않는 역 (유-중-수) 에멀전 중합 방법의 예
- [0121] 파라핀 오일 (156.2 g, 엑손(Exxon, 미국 텍사스주 휴스턴)으로부터 입수가능한 엑솔(Exxsol)TM D80 오일) 및 유화 계면활성제 (5 g 아틀라스TM G-946 및 10 g 하이퍼머® B246SF, 크로다 (미국 델라웨어주 뉴 캐슬))의 오일 상을, 오버헤드 기계적 교반기, 온도계, 질소 스파징 튜브, 및 응축기가 장착된 적합한 반응 플라스크에 충전시켰다. 이어서, 오일 상의 온도를 40°C로 조정하였다.
- [0122] 물 중의 50 wt% 아크릴아미드 용액 (134.5 g), 아크릴산 (68.9 g), 탈이온수 (42.2 g), 및 베르세넥스 (Versenex)TM 80 (다우 케미칼(Dow Chemical)) 킬레이트화제 용액 (0.7 g)을 포함하는 수성 상을 별도로 제조하였다. 이어서, 수성 상을 물 중의 수산화나트륨 용액 (45.4 g, 50 wt%)의 첨가에 의해 pH 5.4로 조정하였다. 중화 후 수성 상의 온도는 40°C였다.
- [0123] 이어서, 수성 상을 오일 상에 균질화기로 동시에 혼합하면서 충전시켜, 안정한 유-중-수 에멀전을 얻었다. 이어서, 이 에멀전을, 60분 동안 질소로 스파징하면서 4-블레이드 유리 교반기로 혼합하였다. 질소 스파징 동안, 에멀전의 온도를 57±1°C로 조정하였다. 그 후, 스파징을 중단하고, 질소 블랭킷을 시행하였다.
- [0124] 엑솔TM D80 중의 디라우로일 퍼옥사이드 (LP)의 1 wt% 용액 (0.75 g)을 첨가함으로써 중합을 개시하였다. 이는, 총 단량체 기준으로 10 ppm의 LP로서, 초기 LP 충전에 상응하였다. 60분 후에 추가의 10 ppm의 LP를 첨가하고, 이어서 90분 후에 20 ppm LP를 첨가하였다. 공급 과정 동안, 배치 온도를 57±1°C에서 유지하였다. 이어서, 180분 후, 톨루엔 중의 3 wt% 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (AIBN) 용액 (0.085 g)을 충전시켰다. 이는 총 단량체 기준으로 100 ppm의 제2 AIBN 충전에 상응하였다. 이어서, 배치를 62±1°C에서 2시간 동안 유지하였다. 이어서, 배치를 실온으로 냉각시키고, 1.5% 아틀라스 G-1086 (크로다 (미국 델라웨어주 뉴 캐슬)) 및 0.5% 테트로닉(Tetronic) 1301 (바스프(BASF, 미국 뉴저지주 마운트 올리브))을 포함하는 브레이커 계면활성제를 첨가하였다. 생성된 공중합체는 365 Pa의 6.3 Hz에서 측정된 1.5 wt% 활성물질 중합체 용액에 대한 저장 탄성률 (G')을 가졌다.
- [0125] 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 회합성 중합체로 처리된 펄프 슬러리의 배수 성능
- [0126] 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 성능을 평가하기 위해, 여러 배수 시험을 수행하여, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 회합성 중합체가 첨가된 펄프 슬러리의 향상된 배수 성능을 나타내었다.
- [0127] 별도로 정련되고, 이어서 수성 매질 중에서 약 70 wt% 활엽수재 대 약 30 wt% 침엽수재의 비로 조합된, 활엽수재 및 침엽수재 건조된 시판 랩 펄프로부터 펄프 슬러리를 제조하였다. 수성 매질은 대표적 경도에 대한 지역

경수 및 탈이온수의 혼합물을 포함하였다. 수성 매질에 75 ppm의 총 알칼리도 (CaCO_3) 및 100 ppm의 경도 (CaCO_3)를 제공하기에 충분한 양으로 무기 염을 첨가하였다. 침전된 탄산칼슘, 알바카(Albacar)® 5970 (미네랄즈 테크놀로지스(Minerals Technologies, 미국 펜실바니아주 베틀레햄)로부터 입수가가능함)을, 대표적 중량 퍼센트로 펄프 슬러리에 도입하여, 80% 섬유 및 20% 침전된 탄산칼슘 충전체를 함유하는 최종 펄프 슬러리를 제공하였다.

[0128] 에이비 아크리비 케미콘슬터(AB Akribi Kemikonsulter, 스웨덴 스투발)로부터 입수가가능한 동적 배수 분석기(Dynamic Drainage Analyser) 시험 기기의 변형을 활용하여 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 배수 활성을 측정하였다. 변형은, 기계의 혼합 챔버 및 여과 매질을 보다 작은 샘플 부피 및 단면적 둘 다를 갖는 것으로 대체하는 것으로 이루어졌다. 구체적으로, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 회합성 중합체로 처리된 펄프 슬러리에 대한 모든 시험에서 0.5% 컨시스턴시(consistency) 및 47-mm 단면 여과 직경 (60-메쉬 스크린)으로 250-ml 샘플 부피를 사용하였다.

[0129] 변형된 시험 장치는 각각의 시험에 대해 분리 매질의 저부에 400 mbar 진공을 적용하였고, 진공 적용과 진공 파괴점, 즉 공기/물 계면이 농후화 섬유 매트를 통과한 시점 사이의 시간을 전자적으로 측정하였다. 이 값을 배수 시간으로서 기록하였다. 보다 낮은 배수 시간이 바람직하다.

[0130] 건조 펄프에 대하여 활성 고체 기준으로 펄프 슬러리에 대한 다양한 첨가제를 첨가하였다. 표 1 및 2에 펄프 슬러리에 첨가된 각각의 첨가제 및 이들의 각각의 양을 건조 펄프에 대하여 활성 고체를 기준으로 한 파운드/톤(lb/ton) 단위로 나타내었다. 비교예 (즉, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 회합성 중합체를 함유하지 않는 펄프 슬러리)는 표에서 실험예 (즉, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 회합성 중합체를 함유하는 펄프 슬러리)와 구별된다.

[0131] 표 1 및 2의 시험 샘플은 하기와 같이 제조하였다:

[0132] 첫번째로, 10 lb/ton (활성 고체)의 양이온성 전분 (테이트 앤 라일(Tate and Lyle, 미국 일리노이주 데카투르)로부터 입수가가능한 100% 활성 고체를 갖는 스타-록(Sta-Lok)® 400), 즉, "제1 첨가제"를 상기에 기재된 펄프 슬러리에 첨가하였다.

[0133] 이어서, 두번째로, 5 lb/ton (활성 고체)의 황산알루미늄 (50% 농도, 델타 케미칼(Delta Chemical, 미국 메릴랜드주 발티모어)로부터 입수가가능), 즉, "제2 첨가제"를 펄프 슬러리에 첨가하였다.

[0134] 세번째로, 하기 표 1 및 2에 특정된 바와 같이, 예를 들어 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 회합성 중합체를 비롯한 추가의 첨가제를 펄프 슬러리에 "제3", "제4", 및 "제5" 첨가제로서 첨가하였다. 첨가제는 기재된 순서로 순차적으로 첨가하였고, 10초 혼합한 후에 다음 첨가제를 후속 첨가하였다.

[0135] 마지막으로, 명시된 성분을 함유하는 펄프 슬러리를, 이전에 기재된 변형된 동적 배수 분석기 시험 기기를 사용하여 배수 측정에 적용하였다. 각각의 단계 사이에, 펄프 슬러리를 1200 rpm으로 10초 동안 혼합하였다.

[0136] 첨가제의 상업적 또는 플레이스홀더 명칭으로 표에 명시한 바와 같이, 첨가될 수 있는 첨가제는 하기와 같다:

[0137] 솔레니스(Solenis, 미국 델라웨어주 윌밍톤)로부터 상업적으로 입수가가능한 40% 활성 고체 양이온성 폴리아크릴아미드, 퍼폼(Perform)™ PC 8179;

[0138] 솔레니스 (미국 델라웨어주 윌밍톤)로부터의 음이온 대전된 회합성 중합체, 퍼폼™ SP 7200 및 퍼폼™ SP 7202;

[0139] CS-1은, 하기 표 3에서 추가로 정의되는 유피엠 키멘(UPM Kymmene, 핀란드 헬싱키)으로부터의 양이온 치환된 마이크로피브릴화된 셀룰로스이다.

[0140] 추가로, 표에 나타난 바와 같이, 첨가제는 또한, 다양한 치환도 ("D.S.")를 갖는 음이온 치환된 마이크로피브릴화된 셀룰로스 ("ASMC")인 ASMC - 1, ASMC - 2, 또는 ASMC - 3 중 하나일 수 있다. 특히, ASMC - 1은 약 0.1 내지 약 0.15 범위의 D.S.를 갖고, ASMC - 2는 약 0.16 내지 약 0.24 범위의 D.S.를 갖고, ASMC - 3은 약 0.16 내지 0.24 범위의 D.S.를 갖는다. ASMC - 1, ASMC - 2, 및 ASMC - 3은 각각 카르복실기로 개질되어, ASMC - 1은 0.8 mmol COOH/g의 전하를 갖고, ASMC - 2는 1.0 mmol COOH/g의 전하를 갖고, ASMC - 3은 1.0 COOH/g의 전하를 갖는다. 달리 나타내지 않는 한, ASMC-1, ASMC-2, 및 ASMC-3은 겔 형태로 제공되었다.

[0141] 표 1

[0142] 상기에서 논의된 바와 같이, 모든 실험에서,

[0143] 제1 첨가제 = 10 lb/ton 스타-록® 400 양이온성 전분

[0144] 제2 첨가제 - 5 lb/ton 황산알루미늄

실험 #	첨가제			배수 시간 (s)
	제3 첨가제 (lb/ton)	제4 첨가제 (lb/ton)	제5 첨가제 (lb/ton)	
1 (비교예)	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	-	-	42.4
2 (비교예)	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	-	22.5
3 (비교예)	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	ASMC - 2 (0.5)	-	31.6
4 (비교예)	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	ASMC - 2 (1)	-	26.0
5 (비교예)	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	ASMC - 2 (2)	-	22.2
6 (비교예)	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	ASMC - 2 (4)	-	20.3
7 (비교예)	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	ASMC - 3 (0.5)	-	33.5
8 (비교예)	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	ASMC - 3 (1)	-	24.4
9 (비교예)	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	ASMC - 3 (2)	-	25.1
10 (비교예)	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	ASMC - 3 (4)	-	26.3
11	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	퍼폼™ SP 7202 (0.4) & ASMC - 2 (0.5)	-	19.1
12	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	퍼폼™ SP 7202 (0.4) & ASMC - 2 (1.0)	-	18.0
13	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	퍼폼™ SP 7202 (0.4) & ASMC - 2 (2.0)	-	17.0

[0145]

14	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	퍼폼™ SP 7202 (0.4) & ASMC - 2 (4.0)	-	17.1
15	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	퍼폼™ SP 7202 (0.4) & ASMC - 2 (0.5)	-	19.8
16	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	퍼폼™ SP 7202 (0.4) & ASMC - 2 (1.0)	-	19.1
17	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	퍼폼™ SP 7202 (0.4) & ASMC - 2 2.0)	-	19.6
18	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	퍼폼™ SP 7202 (0.4) & ASMC - 2 (4.0)	-	21.4
19	CS-1 (0.5)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	-	20.1
20	CS-1 (1)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	-	15.6
21	CS-1 (2)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	-	14.1
22	CS-1 (4)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	-	17.7
23	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	CS-1 (0.5)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	18.2
24	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	CS-1 (1)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	16.6
25	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	CS-1 (2)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	16.2
26	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	CS-1 (4)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	21.6
27	CS-1 (0.5)	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	18.6
28	CS-1 (1)	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	19.6
29	CS-1 (2)	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	20.4

[0146]

30	CS-1 (4)	퍼폼 TM PC 8179 (0.4)	퍼폼 TM SP 7202 (0.4)	26.3
31	퍼폼 TM PC 8179 (0.4) & CS-1 (0.5)	퍼폼 TM SP 7202 (0.4)	-	28.4
32	퍼폼 TM PC 8179 (0.4) & CS-1 (1.0)	퍼폼 TM SP 7202 (0.4)	-	26.0
33	퍼폼 TM PC 8179 (0.4) & CS-1 (2.0)	퍼폼 TM SP 7202 (0.4)	-	25.0
34	퍼폼 TM PC 8179 (0.4) & CS-1 (4.0)	퍼폼 TM SP 7202 (0.4)	-	35.0

[0147]

[0148]

표 1의 데이터는, 향상된 배수 성능을 제공하는 회합성 중합체 (퍼폼TM SP 7202)와 마이크로피브릴화된 셀룰로스의 강한 상호작용을 입증한다. 실행 11 내지 18은, 회합성 중합체, 퍼폼TM SP 7202와 조합되어 첨가된 양이온성 마이크로피브릴화된 셀룰로스, ASMC - 2 및 ASMC - 3의 배수는, 단지 회합성 중합체, 퍼폼TM SP 7202만 첨가된 실행 #2를 비롯한 비교예 실행 1 내지 10의 배수에 비해 향상됨을 입증한다. 실행 19 내지 22에서는, 양이온성 응집제, 퍼폼TM PC 8179 대신에 양이온 치환된 마이크로피브릴화된 셀룰로스, CS를 사용하였고, 이는 실행 #2에 비해 향상을 입증한다. 실행 27 내지 29에서 양이온 치환된 마이크로피브릴화된 셀룰로스, CS의 첨가 또한 펄프 슬러리의 배수를 향상시킨다.

[0149]

실행 30 내지 34에서의 보다 높은 배수 시간은, 퍼폼TM PC 8179 및 CS-1을 동시에 첨가한 경우 총 지료 전하에 대한 변화의 결과이다. 이전에 지료에 첨가된 양이온성 전분 및 알룸에 추가로, 양이온성 첨가제의 수준 증가에 따라, 시스템 전하는 네트 음이온 전하로부터 0을 향해 증가하거나, 또는 네트 양이온 전하가 된다. 예를 들어 퍼폼TM PC 8179 (40% 활성 고체 양이온성 폴리아크릴아미드) 및 CS-1 (양이온성 마이크로피브릴화된 셀룰로스)을 동시에 첨가하는 경우, 지료는 자가-분산에 놓일 수 있고, 이는 배수 시간을 약간 증가시킨다. 그러나, 실행 11 내지 29에서 나타난 바와 같이, 단지 양이온성 마이크로피브릴화된 셀룰로스만이 사용되는 경우 및/또는 또 다른 양이온성 첨가제 (예를 들어, 퍼폼TM PC 8179)와 별도로 양이온성 마이크로피브릴화된 셀룰로스가 첨가되는 경우, 배수 시간은 일반적으로 상응하는 비교예에 비해 더 낮다.

[0150]

표 2

[0151]

상기에서 논의된 바와 같이, 모든 실행에서,

[0152]

제1 첨가제 = 10 lb/ton 스타-록® 400 양이온성 전분

[0153] 제2 첨가제 - 5 lb/ton 황산알루미늄

실험 #	첨가제		배수 시간 (s)
	제3 첨가제 (lb/ton)	제4 첨가제 (lb/ton)	
1 (비교예)	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	-	39.3
2 (비교예)	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	퍼폼™ SP 7202	23.6
3	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	퍼폼™ SP 7202 (0.4) & ASMC - 2 (15% 분말 형태) (0.4)	20.4
4	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	퍼폼™ SP 7202 (0.4) & ASMC - 2 (2.5% 겔 형태) (0.4)	20.7
5	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	퍼폼™ SP 7202 (0.4) & ASMC - 1 (2.5% 겔 형태) (0.4)	21.8

[0154]

[0155] 표 2의 데이터는, 회합성 중합체, 퍼폼™ SP 7202, 및 다양한 물리적 형태 및 등급의 마이크로피브릴화된 셀룰로스를 포함하는 펄프 슬러리의, 회합성 중합체와 마이크로피브릴화된 셀룰로스 사이의 상호작용으로 인한 강한 배수 효율을 입증한다. 2.5% 겔 형태의 음이온 치환된 마이크로피브릴화된 셀룰로스는, 15% 분말 형태의 음이온 치환된 마이크로피브릴화된 셀룰로스와 유의한 차이를 나타내지 않았다.

[0156] 실시예 1 및 2에 특정된 것과 동일한 시험 절차를 사용하여 또 다른 시리즈의 배수 시험을 수행하였으며, 여기서 첨가제는 (a) 상이한 치환도 (DS) 및 고체 함량을 갖는 3종의 양이온성 마이크로피브릴화된 셀룰로스 중 하나 및 (b) 솔레니스 (미국 델라웨어주 월밍톤)로부터 입수가능한 회합성 중합체, 퍼폼™ SP7202이다.

[0157] 3종의 양이온성 마이크로피브릴화된 셀룰로스를 표 3에 나타내었고, (상기에서 논의된 바와 같은) 10 lb/ton (활성 고체)의 양이온성 전분 (테이트 앤 라일 (미국 일리노이주 데카투르)로부터 입수가능한 100% 활성 고체를 갖는 스타-록® 400), 즉, "제1 첨가제", 및 5 lb/ton (활성 고체)의 황산알루미늄 (50% 농도, 델타 케미칼 (미국 메릴랜드주 발티모어)로부터 입수가능), 즉, "제2 첨가제" 를 또한 포함하는 펄프 슬러리에 첨가된 첨가제의 양을 표 4에 나타내었다. 또한, 펄프 슬러리에 첨가된 표 3으로부터의 양이온성 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 회합성 중합체의 양을 건조 펄프에 대하여 활성 고체를 기준으로 한 파운드/톤 (lb/ton) 단위로 표 4에 나타내었다.

[0158] 표 3

[0159] 양이온성 마이크로피브릴화된 셀룰로스 첨가제의 고체 함량 및 DS

샘플	% 활성 고체	DS
CS-1	2.0	0.3
CS-2	2.2	0.2
CS-3	2.2	0.3

[0160]

[0161] 표 3의 양이온성 마이크로피브릴화된 셀룰로스는 각각, 마이크로피브릴화된 셀룰로스에 대한 화학적 글리시딜 트리알킬암모늄클로라이드 (GTAC)에 의한 암모늄 함유 기의 도입에 의해 제조하였다.

[0162] 표 4

[0163] 상기에서 논의된 바와 같이, 모든 실험에서,

[0164] 제1 첨가제 = 10 lb/ton 스타-록® 400 양이온성 전분

[0165] 제2 첨가제 - 5 lb/ton 황산알루미늄

실험 #	제3 첨가제 (lb/ton)	제4 첨가제 (lb/ton)	배수 시간 (s)
1 (비교예)	-	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	32.1
2	CS-1 (0.5)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	27.2
3	CS-2 (0.5)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	30.3
4	CS-3 (0.5)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	27.9
5	CS-1 (1)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	22.6
6	CS-2 (1)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	26.4
7	CS-3 (1)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	26.1
8	CS-1 (2)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	18.1
9	CS-2 (2)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	22.7
10	CS-3 (2)	퍼폼™ SP 7202 (0.4)	22.0

[0166]

[0167] 표 4의 데이터는, 향상된 배수 성능을 제공하는 3종의 양이온성 마이크로피브릴화된 셀룰로스와 회합성 중합체의 강한 상호작용을 입증한다. 실험 2 내지 4는, 0.5 lb/ton 수준의 3종의 양이온성 마이크로피브릴화된 셀룰로스의 배수는 제어 프로그램 실험 #1에 비해 향상됨을 보여준다. 실험 5 내지 7 및 8 내지 10은, 배수 효율이 각각 1 lb/ton 및 2 lb/ton으로의 마이크로피브릴화된 셀룰로스의 수준 증가에 따라 추가로 향상됨을 보여준다.

[0168]

적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 분지화된 또는 가교된 공중합체로 처리된 펄프 슬러리의 배수 성능

[0169]

추가로, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 성능을 추가로 평가하기 위해, 여러 배수 시험을 수행하여, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 분지화된 또는 가교된 공중합체가 첨가된 펄프 슬러리의 향상된 배수 성능을 나타내었다.

[0170]

적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 분지화된 또는 가교된 공중합체로 처리된 펄프 슬러리의 배수 성능에 관한 실험을 위해 상기에 기재된 것과 동일한 방식으로 펄프 슬러리를 제조하였다.

[0171]

에이비 아크리비 케미콘슬터 (스웨덴 스텐스발)로부터 입수가 가능한 동적 배수 분석기 혼합 챔버 (15 cm 높이 및 10 cm 직경)를 제외하고는, 상기와 동일한 시험 절차를 사용하여 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 배수 활성을 측정하였다. 이 혼합 챔버에서의 보다 큰 표면적은 이전 실시예에 비해 보다 빠른 배수 시간을 제공한다.

[0172]

표준 동적 배수 분석기는 각각의 시험에 대해 분리 매질의 저부에 400 mbar 진공을 적용하였고, 진공 적용과 진공 파괴점, 즉 공기/물 계면이 농후화 섬유 매트를 통과한 시점 사이의 시간을 전자적으로 측정하였다. 이 값을 배수 시간으로서 기록하였다. 보다 낮은 배수 시간이 바람직하다.

[0173]

건조 펄프에 대하여 활성 고체 기준으로 펄프 슬러리에 대한 다양한 첨가제를 첨가하였다. 표 5에 펄프 슬러리에 첨가된 각각의 첨가제 및 이들의 각각의 양을 건조 펄프에 대하여 활성 고체를 기준으로 한 파운드/톤 (lb/ton) 단위로 나타내었다. 비교예 (즉, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 분지화된 또는 가교된 공중합체를 함유하지 않는 펄프 슬러리)는 표 5에서 실험예 (즉, 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 분지화된 또는 가교된 공중합체를 함유하는 펄프 슬러리)와 구별된다.

[0174]

표 5의 시험 샘플은 하기와 같이 제조하였다:

[0175]

첫번째로, 10 lb/ton (활성 고체)의 양이온성 전분 (테이트 앤 라일 (미국 일리노이주 데카투르)로부터 입수가 가능한 100% 활성 고체를 갖는 스타-록® 400), 즉, "제1 첨가제"를 상기에 기재된 펄프 슬러리에 첨가하였다.

- [0176] 이어서, 두번째로, 5 lb/ton (활성 고체)의 황산알루미늄 (50% 농도, 델타 케미칼 (미국 메릴랜드주 발티모어)로부터 입수가능), 즉, "제2 첨가제"를 펄프 슬러리에 첨가하였다.
- [0177] 세번째로, 하기 표 5에 특정된 바와 같이, 예를 들어 적어도 하나의 마이크로피브릴화된 셀룰로스 및 적어도 하나의 분지화된 또는 가교된 공중합체를 비롯한 추가의 첨가제를 펄프 슬러리에 "제3", 및 "제4" 첨가제로서 첨가하였다. 첨가제는 기재된 순서로 순차적으로 첨가하였고, 10초 혼합한 후에 다음 첨가제를 후속 첨가하였다.
- [0178] 마지막으로, 명시된 성분을 함유하는 펄프 슬러리를, 이전에 기재된 변형된 동적 배수 분석기 시험 기기를 사용하여 배수 측정에 적용하였다. 각각의 단계 사이에, 펄프 슬러리를 1200 rpm으로 10초 동안 혼합하였다.
- [0179] 첨가제의 상업적 또는 플레이스홀더 명칭으로 표에 명시한 바와 같이, 첨가될 수 있는 첨가제는 하기와 같다:
- [0180] 약 0.16 내지 약 0.24 범위의 D.S. 및 1.0 mmol COOH/g의 전하를 갖는, 상기에 기재된 바와 같은, 음이온 치환된 마이크로피브릴화된 셀룰로스 ASMC-2;
- [0181] 바스프 (독일 루트비히스하펜)로부터 입수가능한 상업적 분지화된 또는 가교된 공중합체, 텔리오폼(Telioform)® M100;
- [0182] 슬레니스 (미국 델라웨어주 윌밍톤)로부터 상업적으로 입수가능한 40% 활성 고체 양이온성 폴리아크릴아미드, 퍼폼™ PC 8179.
- [0183] 표 5의 데이터는, 음이온성 마이크로피브릴화된 셀룰로스와 분지화된 또는 가교된 공중합체 사이의 강한 배수 상호작용을 입증한다.
- [0184] 표 5
- [0185] 상기에서 논의된 바와 같이, 모든 실험에서,
- [0186] 제1 첨가제 = 10 lb/ton 스타-록® 400 양이온성 전분
- [0187] 제2 첨가제 = 5 lb/ton 황산알루미늄

실험 #	첨가제		배수 시간 (s)
	제3 첨가제 (lb/ton)	제4 첨가제 (lb/ton)	
1 (비교예)	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	텔리오폼® M100 (0.3)	5.2
2	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	텔리오폼® M100 (0.3) & ASMC - 2 (0.5)	4.98
3	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	텔리오폼® M100 (0.3) & ASMC - 2 (1.0)	4.73
4	퍼폼™ PC 8179 (0.4)	텔리오폼® M100 (0.3) & ASMC - 2 (2.0)	4.53

- [0188]
- [0189] 표 5의 데이터는, 음이온성 마이크로피브릴화된 셀룰로스와 분지화된 또는 가교된 공중합체 사이의 강한 배수 상호작용을 입증한다.
- [0190] 따라서, 제지 공정 동안 펄프 슬러리의 배수 성능을 증가시키는 방법이 본원에 개시된다. 본원에 개시된 및/또는 청구된 개념(들)의 실시양태를 나타내고 기재하였지만, 본원에서의 발명의 개념(들)으로부터 벗어나지 않으면서 많은 추가의 변형이 가능하다는 것이 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 명백할 것이다.