



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월25일
 (11) 등록번호 10-1310192
 (24) 등록일자 2013년09월12일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)
D21C 9/00 (2006.01) *D21H 21/32* (2006.01)
D21H 23/00 (2006.01) *D21H 23/22* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-7025735
 (22) 출원일자(국제) 2006년04월07일
 심사청구일자 2011년03월24일
 (85) 번역문제출일자 2007년11월06일
 (65) 공개번호 10-2008-0006582
 (43) 공개일자 2008년01월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2006/013479
 (87) 국제공개번호 WO 2006/110751
 국제공개일자 2006년10월19일
 (30) 우선권주장
 11/102,318 2005년04월08일 미국(US)
 (뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문현

JP01239199 A*
 JP07145583 A*
 JP09049195 A*
 JP11124783 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 권용경

(54) 발명의 명칭 종이 생산에서의 향상된 조성물 및 공정들

(57) 요 약

종이 제조 공정의 다른 단계에서 적용될 때 백색도를 보존하고 증가시키며 펄프 또는 종이의 색채를 향상시키는 조성물들 및 공정들이 정의된다. 조성물 및 방법은 백색도를 유지 및/또는 증가시키고, 황화를 막고, 종이 제품들의 성능을 증가시킨다. 광학적 증백제들 및/또는 퀼레이트 화합물들을 조합하여 사용될 때, 기술된 작용제들은 종이 제조 공정에서 알려지지 않은 시너지 효과를 만들어 낸다.

(30) 우선권주장

11/387,499 2006년03월23일 미국(US)

60/718,475 2005년09월19일 미국(US)

60/721,847 2005년09월29일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

증가된 백색도 및 열적 황화에 대한 증가된 내성을 가지는 표백된 펠프 재료를 제조하는 방법으로, 상기 방법은

- 표백된 펠프 재료를 제공하는 단계; 및

- 상기 표백된 펠프 재료를, 오븐-건조된(oven-dried) 펠프를 기준으로 0.005 내지 0.08 중량%의 환원제와 접촉시키는 단계를 포함하고,

상기 환원제는 아황산염들, 중아황산염들 및 메타중아황산염들로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것인 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 표백된 펠프 재료를 하나 이상의 광학적 증백제들과 접촉시키는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 표백된 펠프 재료를 하나 이상의 퀼레이트 화합물들과 접촉시키는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 표백된 펠프 재료는 버진 펠프, 재생 펠프, 크래프트 펠프, 아황산 펠프, 기계 펠프, 상기 펠프들의 조합, 재생 종이, 종이 티슈, 및 상기 펠프들 또는 조합들로 만들어진 종이 또는 종이 제품들로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 환원제는 중아황산염 나트륨인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 3 항에 있어서, 상기 퀼레이트 화합물은 유기 포스포네이트들, 포스페이트들, 카르복실산들, 디씨오카바메이트들, 그것들의 염들, 및 그것들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 퀼레이트 화합물은 디에틸렌-트리아민-펜타메틸렌 포스포닉산(DTMPA) 및 그것의 염들, 디에틸렌트리아민펜타아세틱산(DTPA) 및 그것의 염들 및 에틸렌디아민테트라아세틱산(EDTA) 및 그것의 염들로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 2 항에 있어서, 상기 광학적 증백제들은 디설포네이트, 테트라설포네이트 또는 헥사설포네이트 스틸벤 유도체들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 표백된 펠프 재료를 하나 이상의 폴리카르복실레이트들과 접촉시키는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

함하는 것인 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 폴리카르복실레이트는 부분적으로 중성화된 폴리아크릴산인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 표백된 펠프 재료를 하나 이상의 광학적 증백제들, 하나 이상의 킬레이트 화합물들 및 하나 이상의 폴리카르복실레이트들과 접촉시키는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 14

제 2 항에 있어서, 상기 환원제들 및 광학적 증백제들은 표면 사이징 용액에 혼합되고 사이즈 프레스에서 표백된 펠프 재료에 적용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

저장하는 동안 표백된 펠프 재료의 백색도 감소 및 황화를 방지하는 방법으로, 상기 방법은

오븐-건조된 펠프를 기준으로 0.005 내지 0.08 중량%의 하나 이상의 환원제들 및 선택적으로 하나 이상의 킬레이트 화합물들, 하나 이상의 폴리카르복실레이트들, 또는 그것들의 조합들을, 표백된 펠프 재료에 첨가하는 단계를 포함하고,

상기 환원제들은 아황산염들, 중아황산염들 및 메타중아황산염들로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 환원제들 및 선택적인 킬레이트 화합물들 및 폴리카르복실레이트들은 저장, 혼합 또는 이송 체스트에서의 표백 단계 후에 표백된 펠프에 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 1 항에 따른 방법에 의해서 제조되고, 증가된 백색도 및 열적 황화에 대한 증가된 내성을 가지는 표백된 펠프 재료.

청구항 18

증가된 백색도 및 열적 황화에 대한 증가된 내성을 가지는 종이 제품을 제조하는 방법으로, 상기 방법은

- i) 표백된 펠프를 제공하는 단계;
- ii) 상기 표백된 펠프를 포함하는 수성 스택 혼탁액을 형성하는 단계;
- iii) 상기 스택 혼탁액을 배수하여 시트를 형성하는 단계; 및
- iv) 상기 시트를 건조하는 단계를 포함하고,

여기서 오븐-건조된 펠프를 기준으로 0.005 내지 0.08 중량%의 하나 이상의 환원제들을 상기 표백된 펠프, 상기 스택 혼탁액 또는 상기 시트에 첨가하고,

상기 환원제들은 아황산염들, 중아황산염들 및 메타중아황산염들로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 상기 표백된 펠프, 상기 스택 혼탁액 또는 상기 시트 상에, 하나 이상의 킬레이트 화합물들, 하나 이상의 광학적 증백 작용제들 또는 하나 이상의 폴리카르복실레이트들 또는 그것의 조합들을 첨가하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 20

제 18 항의 방법에 따라서 제조되는 종이 제품.

청구항 21

표백된 펄프 및 오븐-건조된 펄프를 기준으로 0.005 내지 0.08 중량%의 환원제의 혼합된 제품을 포함하고,
상기 환원제는 아황산염들, 중아황산염들 및 메타중아황산염들로 구성된 군으로부터 선택되고,
환원제가 없는 펄프 재료와 비교할 때, 더 높은 백색도 및 황화에 대한 증가된 내성을 가지는 표백된 펄프
재료.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 유효량의 하나 이상의 키클레이트 화합물들, 광학적 증백 작용제들 또는 폴리카르복실레이트
들 또는 그것의 조합들을 더 포함하는 표백된 펄프 재료.

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

명세서**기술 분야**

[0001] 본 발명은 펄프 및 종이 생산에서 백색도(brightness) 및 광학적인 특성들을 향상시키고, 백색도의 감소를 방지하고, 열적인 황화(yellowing)에 대한 내성을 향상시키기 위한 조성물들 및 공정들과 관련된다. 더 자세하게, 본 발명은 조성물들에 관한 것인데, 조성물들 그 자체로 또는 광학적 증백제와 함께 효과적으로 종이 제품의 백색도 및 광학적 특성들을 향상시키고, 종이 제품의 열적 안정성을 증가시킨다.

배경기술

[0002] 기계적 또는 화학적인 펄프화 방법들에 의해서 생산된 펄프들은 나무의 유형 및 사용된 섬유분해 공정에 따라서 다크브라운(dark brown)에서 미색(creamish)까지의 범위의 색채 가진다. 펄프는 다양하게 적용되는 백색 종이 제품들을 생산하기 위하여 표백된다.

[0003] 표백(bleaching)은 표백되지 않은 펄프에서 발견되는 빛을 흡수하는 물질들의 제거 또는 교체이다. 기계 펄프(mechanical pulp)의 표백에서는, 목질소(lignin)의 용해도를 증가시키지 않고 펄프를 탈색시키는 것이 목적이다. 환원 표백제들(예를 들어, 하이드로설파이트(hydrosulfite) 나트륨) 또는 산화 표백제들(예를 들어, 과산화수소)이 보통 사용된다. 표백은 종종 여러 단계의 공정이다. 화학 펄프(chemical pulp)들의 표백은 침지(digestion) 단계에서 시작되는 탈니그닌(delignification)의 확장이다. 표백은 종종 여러 단계의 공정인데 상기 단계들은 과산화 염소 표백, 산소-알칼리 탈니그닌, 및 과산화 표백을 포함할 수 있다.

[0004] 대부분의 열에이징(thermal aging)에 의한 탈색은 표백된 펄프를 적용하는 종이 생산 공정들의 다양한 단계들에서 최종적인 종이 제품들에서 황화 및 백색도 감소를 초래한다. 산업분야에서는 최종적인 종이 또는 종이 제품들의 광학적 특성들을 향상시키는 표백제들 및 광학적 증백제(brightner)들과 같은 화학물질들을 중요하게 개발한다. 그러나, 현재까지 결과들은 덜 만족스러웠고, 탈색 및 황화로 기인되는 경제적인 손실들은 중요한 진행중인 도전들을 산업분야에 제공한다. 따라서, 펄프 및 종이의 백색도의 손실 및 원하지 않는 황화에 대한 성공적이고 실질적인 해결책에 대한 요구가 남아있다.

발명의 상세한 설명

[0005] 본 발명은 종이 제조 공정에 있어서 백색도를 향상시키고 안정화시키며, 황화에 대한 내성을 향상시키기 위한 조성물들 및 방법들을 제공한다.

[0006] 일면에서, 본 발명은 향상된 백색도 및 향상된 열적 황화에 대한 내성을 가지는 표백된 펄프 재료를 제공하는 방법인데, 상기 방법은 (1) 표백된 펄프 재료를 제공하는 단계; 및 (2) 상기 표백된 펄프 재료를 유효량의 하나 이상의 환원제들에 접촉시키는 단계를 포함한다.

- [0007] 다른 일 면에서, 본 발명은 향상된 백색도 및 열적 황화에 대한 내성을 가지는 종이 제품을 제조하는 방법인데, 상기 방법은 (1) 표백된 펠프를 제공하는 단계; (2) 표백된 펠프를 포함하는 수성 스타크 혼탁액(stock suspension)을 형성하는 단계; (3) 상기 스타크 혼탁액을 탈수하여 시트를 형성하는 단계; (4) 상기 시트를 건조하여, 상기 종이 제품을 형성하는 단계를 포함하고, 여기서 유효량의 하나 이상의 환원제들이 상기 표백된 펠프에, 상기 스타크 혼탁액에 또는 상기 종이 상에 첨가된다.
- [0008] 다른 일 면에서, 본 발명은 저장하는 동안에 표백된 펠프 재료들의 백색도 감소 및 황화를 방지하는 방법인데, 상기 방법은 유효량의 하나 이상의 환원제들 및 선택적으로 하나 이상의 칼레이트 화합물들(chelants) 및 하나 이상의 폴리카르복실레이트(polycarboxylate)들을 상기 표백된 펠프 재료에 첨가하는 단계를 포함한다.
- [0009] 다른 일 면에서, 본 발명은 표백된 펠프 및 유효량의 하나 이상의 환원제의 혼합물을 포함하는 표백된 펠프 재료인데, 여기서 상기 환원제들로 처리되지 않은 비슷한 펠프와 비교할 때, 상기 표백된 펠프 재료는 더 높은 백색도 및 향상된 열적 황화에 대한 내성을 가진다.
- [0010] 출원자는 또한, 칼레이트 화합물들과 조합되는 환원제들은 효과적으로 종이 제품들의 백색도를 증가시키고 더 나아가 광학적 증백제들과 조합되는 환원제들은 광학적 증백제들의 효과를 증가시키고 색체 배합(color scheme)을 향상시킨다. 따라서, 추가적인 면들에서, 본 발명은 칼레이트 화합물들 및/또는 광학적 증백제들로 조합되는 환원제들을 사용하여 더 높은 백색도, 열적 황화에 대한 증가된 내성 및 향상된 색체 배합들을 가지는 표백된 펠프 재료들을 제공하는 방법이다.
- [0011] 환원제, 광학적 증백제들 및 칼레이트 화합물들은 독자적으로 또는 알려진 첨가제들과 조합되어 사용되어 원하는 종이 제품의 품질을 증가시킬 수 있다.
- [0012] 본 발명은 높은 광학적 백색도를 나타내는 종이 및 종이 제품에 대한 향상된 공정을 제공한다. 표백된 펠프 및 표백된 펠프로부터 제조되는 종이 제품의 열적 황화에 대한 백색도 안정화, 색채 향상화 및 백색도 증가는 종이 제조 공정에 있어서 어느 곳에 있는 여기서 정의되는 펠프, 종이, 종이보드 또는 티슈에 하나 이상의 환원제들을 첨가함으로써 달성될 수 있다.
- [0013] 백색도는 펠프 또는 종이의 백색의 정도를 기술하는데 사용되는데 용어인데, 종이로부터의 청색광(457nm)의 반사율(reflectance)에 의하며 0%(완전한 블랙)에서 100%(약 96%의 완전한 백색도를 가지는 MgO 기준에 대해서 상대적인) 까지의 크기이다. "열적 백색도 손실"은 시간, 온도 및 습기의 영향 아래의 종이 및 펠프에서의 백색도 손실(비-광학적 백색도 손실)이다. "저장 중 백색도 손실"은 저장 상태들 아래에서 시간 경과에 따른 열적 백색도 손실이다.
- [0014] 표백된 펠프 재료의 황화(백색도 반전(reversion))는 표백된 펠프, 종이, 종이보드, 종이 티슈 및 표백된 펠프로부터 제조되는 관련된 재료들의 시간의 경과에 따른 백색도 감소이다.
- [0015] 여기서 기술된 환원제들은 종이 제조 공정들에서 사용되는 어떤 표백된 펠프 재료들 및 표백된 펠프로부터 제조된 어떤 종이 제품에 대하여 사용이 적합하다. 여기서 사용된 것과 같이, "표백된 펠프 재료"는 종이, 종이보드, 티슈, 및 기타 등을 포함하는 표백된 펠프로부터 제조되는 표백된 펠프 및 종이 제품들을 의미한다.
- [0016] 본 발명에 따른 환원제들은 표백된 펠프 안의 작용기들을 더 높은 산화 카테고리로부터 더 낮은 산화 카테고리로 변환시킬 수 있는 화학적 물질들을 포함한다. 이러한 변환의 이익들은 초기기에서의 증가되는 백색도 안정도 및 광학적 증백제들의 증가되는 성능을 포함한다.
- [0017] 일 실시예에서, 환원제는 아황산염(sulfite)들, 중아황산염(bisulfite)들, 메타중아황산염(metabisulfite)들(파로아황산염(pyrosulfite)들), 셀록시레이트(sulfoxylate)들, 씨오설페이트(thiosulfate)들, 디씨오나이트(dithionite)들(하이드로설파이트(hydrosulfite)들), 폴리씨오네이트(polythionate)들, 포름아미딘설피낙산(formamidinesulfinic acid) 및 염들 및 그 유도체들, 포름알데히드 중아황산염 부가생성물(formaldehyde bisulfite adduct) 및 다른 알데히드 중아황산염 부가생성물들, 설펜아미드(sulfonamide)들 및 설피낙산(sulfonic acid)의 에테르(ether)들, 설펜아미드(sulfenamide)들 및 설피낙산(sulfenic acid)의 에테르들, 설파미드(sulfamide)들, 인화수소(phosphine)들, 포스포늄(phosphonium) 염들, 포스파이트(phosphite)들, 및 씨오포스파이트(thiophosphate)들로 구성되는 그룹으로부터 선택된다.
- [0018] 여기서 사용되는 것과 같이, "아황산염들"은 아황산, H_2SO_4 의 2 염기성 금속염들을 의미하는데, 상기 2 염기성 금속염들은 아황산 나트륨(Na_2SO_3), 아황산 칼슘($CaSO_3$) 등과 같은 알칼리 및 알킬리 토족 금속염들을 포함한다.

- [0019] "중아황산염들"은 아황산, H_2SO_4 의 1 염기성 금속염들을 의미하는데, 상기 1 염기성 금속염들은 중아황산 나트륨($NaHSO_3$), 중아황산 마그네슘($Mg(HSO_3)_2$) 등과 같은 알칼리 및 알칼리 토족 1 염기성 염들을 포함한다.
- [0020] "설폭실레이트들"은 설폭실레이트 아연($ZnSO_3$) 등을 포함하는 설폭실릭산, H_2SO_2 의 염들의 의미한다.
- [0021] "메타중아황산염들(피로설파이트들)"은 메타중아황산 나트륨($Na_2S_2O_5$) 등을 포함하는 피로아황산(pyrosulfurous acid), $H_2S_2O_5$ 의 염들을 의미한다.
- [0022] "씨오설페이트들"은 씨오설페이트 칼륨($Na_2S_2O_3$) 등을 포함하는 씨오아황산(thiosulfurous acid), $H_2S_2O_3$ 의 염들을 의미한다.
- [0023] "폴리씨오네이트들"은 트리씨오네이트(trithionate) 나트륨($Na_2S_3O_6$), 디씨오네이트(dithionate) 나트륨, $Na_2S_2O_3$, 과 같은 디씨오닉산(dithionic acid), $H_2S_2O_6$,의 염 등을 포함하는 폴리씨오닉산(polythionic acid), $H_2S_nO_6$ ($n=2-6$), 의 염들을 의미한다.
- [0024] "디씨오나이트들(하이드로설파이트들)"은 디씨오나이트 나트륨(sodium dithionite)(하이드로설파이트)($Na_2S_2O_4$), 디씨오나이트 마그네슘(MgS_2O_4) 등을 포함하는 디씨오너스산(하이드로아황산, 차아황산), $H_2S_2O_4$,의 염들을 의미한다.
- [0025] "포름아미딘설퍼닉산(FAS)"는 나트륨염 $H_2NC(=NH)SO_2Na$ 를 포함하는 화학식 $H_2NC(=NH)SO_2H$ 의 화합물 및 그것의 염들 및 유도체들을 의미한다.
- [0026] "알데히드 중아황산염 부가생성물들"은 $R_1CH(OH)SO_3H$ 및 R_1 은 알킬, 알케닐, 아릴 및 아릴알킬로부터 선택되는 금속 염들을 의미한다. 대표적인 알데히드 중아황산염 부가생성물들은 포름알데히드 중아황산염 부가생성물 $HOCH_2SO_3Na$ 등을 포함한다.
- [0027] "설펀아미드들 및 설페닉산의 에테르들"은 화학식 $R_1-S(=O)-R_2$ 의 화합물들을 의미하는데, 여기서 R_1 은 위에서 정의되었고 R_2 는 OR_3 및 NR_4R_5 로부터 선택되며, 여기서 R_3-R_5 는 독립적으로 알킬, 알케닐, 아릴 및 아릴알킬로부터 선택된다. 대표적인 설펀아미드들은 에틸설펀디메틸아미드($CH_3CH_2S(=O)N(CH_3)_2$) 등을 포함한다.
- [0028] "설펜아미드들 및 설페닉산의 에스테르들"은 화학식 R_1-S-R_2 의 화합물들을 의미하는데, 여기서 R_1 및 R_2 는 위에서 정의된다. 대표적인 설펜아미드들은 에틸설펜디메틸아미드($CH_3CH_2SN(CH_3)_2$) 등을 포함한다.
- [0029] "설파미드들"은 화학식 $R_1-C(=S)NR_4R_5$ 의 화합물들을 의미하는데, 여기서 R_1 , R_4 및 R_5 는 위에서 정의한다. 대표적인 설파미드들은 $CH_3CH_2C(=S)N(CH_3)_2$ 등을 포함한다.
- [0030] "포스핀들"은 포스핀, PH_3 의 유도체들, 정상적으로 유기치환된(organic substituted) 화학식 $R_6R_7R_8P$ 의 포스핀들을 의미하는데, 여기서 R_6-R_8 은 독립적으로 H, 알킬, 알케닐, 아릴, 아릴알킬 및 NR_4R_5 로부터 선택되며, 여기서 R_4 및 R_5 는 위에서 정의되었다. 대표적인 포스핀들은 $(HOCH_2)_3P(THP)$ 등을 포함한다.
- [0031] "포스파이트들"은 유기 치환된 화학식 $(R_3O)(R_4O)(R_5O)P$ 의 포스파이트들을 포함하는 아인산, $P(OH)_3$ 의 유도체들을 의미하는데, 여기서 R_3-R_5 는 위에서 정의하였다. 대표적인 포스파이트들은 $(CH_3CH_2O)_3P$ 등을 포함한다.
- [0032] "씨오포스파이트들"은 유기 치환된 화학식 $(R_3O)(R_4O)(R_5S)P$ 의 씨오포스파이트들을 포함하는 포스포로씨어스(phosphorothious) 산, $HSP(OH)_2$ 의 유도체들을 의미하는데, 여기서 R_3-R_5 는 위에서 정의되었다. 대표적인 씨오포스파이트들은 $(CH_3CH_2O)_2(CH_3CH_2S)P$ 등을 포함한다.
- [0033] "포스포늄 염들"은 화학식 $R_1R_2R_3R_4R_5P^+X^-$ 의 유기 치환된 포스핀들을 의미하는데, 여기서, R_1 및 R_4-R_5 는 위에서 정의되었고, X는 소정의 유기 또는 무기 음이온이다. 대표적인 포스포늄 염들은 $(HO_2CCH_2CH_2)_3P^+HC1^-(THP)$,

$[(\text{HOCH}_2)_4\text{P}^+]_2(\text{SO}_4)^{2-}$ (BTHP) 등을 포함한다.

- [0034] "알케닐"은 하나의 수소 원자의 제거에 의해서, 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 직선 또는 가지의 탄화수소로부터 유도되는 1 가의 그룹(group)을 의미한다. "알케닐은 아미노, 알콕시, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 그룹들로 치환되지 않거나 치환될 수 있다.
- [0035] "알콕시"는 하나의 산소 원자가 모분자 일부분에 붙어있는 알킬 그룹을 의미한다. 대표적인 알콕시 그룹들은 메톡시(methoxy), 에톡시(ethoxy), 프로폭시(propoxy), 부톡시(butoxy) 등을 포함한다. 메톡시 및 에톡시가 더 바람직하다.
- [0036] "알킬"은 한 개의 수소 원자의 제거에 의해서, 직선의 또는 가지의 체인으로 포화된 탄화수소로부터 유도되는 1 가의 그룹을 의미한다. 알킬은 아미노, 알콕시, 하이드록시 및 할로겐으로 선택되는 하나 이상의 그룹으로 치환 또는 치환되지 않을 수 있다. 대표적인 알킬 그룹들은 메틸, 에틸, n- 및 iso-프로필, n-, sec-, iso- 및 tert-부틸 등을 포함한다.
- [0037] "알킬렌"은 두 개의 수소 원자들의 제거에 의해서 직선 또는 가지의 체인으로 포화된 탄화수소로부터 유도되는 2 가의 그룹을 의미하며, 예를 들어, 메틸렌, 1,2-에틸렌, 1,1-에틸렌, 1,3-프로필렌, 2,2-디메틸프로필렌 등이다.
- [0038] "아미노"는 화학식 $-\text{NY}_1\text{Y}_2$ 의 그룹을 의미하며, 여기서 Y_1 및 Y_2 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 아릴 및 아릴알킬로부터 선택된다. 대표적인 아미노 그룹들은 아미노(-NH₂), 메틸아미노, 에틸아미노, 이소프로필아미노, 디에틸아미노(diethylamino), 디멜틸아미노, 메틸에틸아미노 등을 포함한다.
- [0039] "아릴"은 약 5 개에서 약 14 개의 고리 원자들을 가지는 방향족 탄소고리(carbocyclic) 라디칼(radical)들 및 혜테로고리(heterocyclic) 라디칼들을 의미한다. 아릴은 아미노, 알콕시, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 그룹들로 치환 또는 치환되지 않을 수 있다. 대표적인 아릴은 페닐, 나프탈, 페난트릴(phenanthryl), 안트라실(anthracyl), 피리딜(pyridyl), 퓨릴(furyl), 피롤릴(pyrrolyl), 퀴놀릴(quinolyl), 씨에닐(thienyl), 씨아조릴(thiazolyl), 피리미딜(pyrimidyl), 인돌릴(indolyl) 등을 포함한다. "아릴알킬"은 알킬렌 기이 모분자에 붙여진 아릴 그룹을 의미한다. 대표적인 아릴알킬 그룹들은 벤질, 2-페닐에틸, 등을 포함한다.
- [0040] "할로" 및 "할로겐"은 염소, 불소, 브롬 및 요오드를 의미한다.
- [0041] "염"은 무기 또는 유기 음이온성 카운터이온(anionic counterion)의 금속, 암모늄, 치환된 암모늄 또는 포스포늄 염을 의미한다. 대표적인 금속들은 나트륨, 리튬, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 등을 포함한다. 대표적인 음이온성 카운터이온들은 아황산염, 중아황산염, 설폭실레이트, 메타중아황산염, 씨오설페이트, 폴리씨오네이트, 하이드로설파이트, 포름아미딘설피네이트, 등을 포함한다.
- [0042] 일 실시예에서는, 환원제는 치환된 포스핀들, 아황산염들, 중아황산염들 및 메타중아황산염들로 구성되는 그룹으로부터 선택된다.
- [0043] 일 실시예에서는, 환원제는 아황산염 나트륨이다.
- [0044] 본 발명의 공정은 통상적인 종이 제조 장치에서 구현될 수 있다. 비록 종이 제조 장치는 작동 및 기계적인 설계가 다양하지만, 다른 장비에서 종이가 만들어지는 공정들은 공통적인 단계들을 포함한다. 종이 제조는 통상적으로 펄프화(pulping) 단계, 표백(bleaching) 단계, 스택 제조 단계, 습단부 단계 및 건단부 단계를 포함한다.
- [0045] 펄프화 단계에서, 개개의 셀룰로스 섬유들은 기계적 또는 화학적 작용에 의해서 또는 두 가지 모두의 작용에 의해서 셀룰로오스 원천으로부터 떨어진다. 대표적인 셀룰로오스 원천들은 나무 및 비슷한 "나무" 식물들, 콩, 쌀, 면(cotton), 밀짚, 마(flax), 아바카(abaca), 삼(hemp), 사탕수수줄기(bagasse), 리그닌-함유 식물들, 등 뿐만 아니라, 원 종이 및 재생 종이, 종이 티슈 및 종이보드 등을 포함하며, 이에 제한되지 않는다. 이런 펄프들은 그라운드우드(groundwood;GWD), 표백된 그라운드우드, 열기계펄프들(thermomechanical pulps;TMP), 표백된 열기계펄프들, 화학-열기계펄프들(chemi-thermomechanical pulps;CTMP), 표백된 화학-열기계펄프들, 탈잉크된(deinked) 펄프들, 크래프트(kraft) 펄프들, 표백된 크래프트 펄프들, 아황산 펄프들, 및 표백된 아황산 펄프들을 포함하며, 이에 제한되지 않는다. 재생 펄프들은 재생 단계에서 표백될 수 있거나 표백되지 않을 수 있으나, 재생 펄프들은 처음부터 표백된 것으로 가정한다. 표백 단계에 미리 제공되지 않은 위에서 기술된 펄프들

중 어떤 것들은 여기서 기술되었듯이 표백되어서 표백된 펠프 재료를 제공할 수 있다.

- [0046] 일 실시예에서는 표백된 펠프 재료는 버진(virgin) 펠프, 재생 펠프, 크래프트, 아황산펠프, 기계(mechanical) 펠프, 이러한 펠프들의 조합, 재생된 종이, 종이 티슈, 및 앞에서 나열된 펠프들 또는 펠프들의 조합으로부터 만들어지는 종이들로 구성되는 그룹으로부터 선택된다.
- [0047] 본 발명의 추가적인 장점은 인쇄 등급 크래프트-기계처리 종이에서 더 높은 가격의 크래프트를 낮은 가격의 기계펠프로 치환할 수 있다는 것이다. 화학 및 여기에서 기술된 방법들의 사용은 황화에 대한 백색도 및 안정성을 증가시키고, 따라서 기계펠프를 더 많은 양의 사용하도록 허락하여, 최종 종이 제품의 질의 손실 없이 비용감소를 수반한다.
- [0048] 스택 제조 단계에서 펠프는 물에 혼탁된다. 증백 작용제, 염료들, 안료들, 충진제(filler)들, 항균 작용제들, 거품제거제(defoamer)들, pH 조절 작용제들 및 배수 산(drainage acid) 또한 본 단계에서 스택에 첨가될 수 있다. 용어가 본 개시서에서 사용되는 것과 같이, "스택 제조"는 웹의 형성 전에 발생하는 스택 혼탁액의 회석, 스크리닝(screening) 및 클리닝과 같은 과정들을 포함한다.
- [0049] 종이 제조 공정의 습단부 단계는 스택 혼탁액 또는 펠프 공급물을 종이 제조 기계의 와이어 또는 펠트 상에 침전시켜 이어지는 섬유들의 웹을 형성하는 단계, 상기 웹을 배수하는 단계 및 상기 웹을 경화("프레싱")하여 시트를 형성하는 단계를 포함한다. 당해 기술분야에서 알려진 어떠한 종이 제조 기계는 본 발명의 공정으로 사용하는데 적합하다. 이러한 기계들은 실린더(cylinder) 기계들, 포드리니어(fourdrinier) 기계들, 트윈 와이어 포밍(twin wire forming) 기계들, 티슈 기계들, 및 이것들의 변형들을 포함할 수 있다.
- [0050] 종이 제조 공정의 건단부 단계에서는, 웹은 건조되고, 사이즈 프레싱(size pressing), 캘린더링(calendering), 표면 수정제(modifier)들로 스프레이 코팅, 프린팅, 커팅, 주름형성 등과 같은 추가적인 공정들에 제공될 수 있다. 사이즈 프레스 및 캘린더 워터박스에 추가하여, 건조된 종이는 스프레이붐(sprayboom)을 사용하는 스프레이 코팅에 의해서 코팅될 수 있다.
- [0051] 출원인은 또한 아래 서술되는 것처럼 퀼레이트 화합물들로 조합하는 환원제들은 효과적으로 펠프의 증가되는 열적 안정성 및 펠프 안의 발색 구조(chromophoric structure)들의 환원에 의해서 종이 제품의 백색도를 증가시킨다.
- [0052] 일 실시예에서는, 하나 이상의 퀼레이트 화합물들은 표백된 펠프 또는 종이 제품에 첨가된다. 본 발명에 따른 적합한 퀼레이트 화합물들은 펠프의 구성성분들로 색을 가지는 제품들을 형성하고 표백된 펠프 또는 종이 제품들에서의 색깔-형성 반응을 촉진하는 전이금속을 퀼레이트화 할 수 있는 화합물들을 포함한다.
- [0053] 일 실시예에서는, 퀼레이트 화합물은 유기 포스포네이트(phosphonate), 포스레이트, 카르복실산들, 디씨오카바메이트(dithiocarbamate)들, 이들의 염들, 및 이러한 것들의 어떤 조합으로부터 선택되는 화합물이다.
- [0054] "유기 포스포네이트들"은 포스포닉산, HP(O)(OH)_2 의 유기 유도체들을 의미하는데, 상기 유도체들은 단일 C-P 결합을 포함하고, HEDP($\text{CH}_3(\text{OH})(\text{P(O)(OH)})_2$), 1-하이드록시-1,3-프로판닐비스-포스포닉산($(\text{HO})_2\text{P(O)CH(OH)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2$)일 수 있으며; 더 바람직하게는 C-P 결합에 인접하는(인근에) 단일 C-N 결합을 포함하며, DTMPA ($(\text{HO})_2\text{P(O)CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_2]_2$), AMP($\text{N}(\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_3$), PAPEMP($(\text{HO})_2\text{P(O)CH}_2)_2\text{NCH(CH}_3\text{)CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)})_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_2$, HMDTMP($(\text{HO})_2\text{P(O)(CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_2$), HEBMP ($\text{N}(\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 등 일 수 있다.
- [0055] "유기 포스페이트들"은 단일 C-P 결합을 가지며, 트리에탄올아민 트리(포스페이트 에스테르) ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP(O)(OH)}_2)_3$ 등을 포함하는 포스포러스산, P(O)(OH)_3 의 유기 유도체들을 의미한다.
- [0056] "카르복실산들"은 하나 이상의 카르복실릭 기(들), -C(O)OH, 를 가지는 유기 화합물을 의미하는데, 더 바람직하게 C-CO₂H 결합에 인접하여(근처에) 단일 C-N 결합을 가지며, EDTA ($(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$), DTPA ($(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$), 등 및 이것들의 알칼리 및 알칼리 토족 염들과 같은 아미노카르복실산들을 의미한다.
- [0057] "디씨오카바메이트들(dithiocarbamates)"은 단량체 디씨오카바메이트들, 중합체 디씨오카바메이트들, 폴리디알

릴아민 디씨오카바메이트들, 2,4,6-트리머캅토-1,3,5-트리아진(2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine), 디소듐 에틸렌비스디씨오카바메이트(disodium ethylenebisdithiocarbamate), 디소듐 디메틸디씨오카바메이트(disodium dimethylidithiocarbamate) 등을 포함한다.

[0058] 일 실시예에서는, 킬레이트 화합물은 포스포네이트(phosphonate)이다.

[0059] 일 실시예에서는, 포스포네이트는 디에틸렌-트리아민-펜타메틸렌 포스포닉산(diethylene-triamine-pentamethylene phosphonic acid;DTMPA) 및 그것의 염들이다.

[0060] 일 실시예에서는, 킬레이트 화합물은 카르복실산(carboxylic acid)이다.

[0061] 일 실시예에서는, 카르복실레이트(carboxylate)는 디에틸렌트리아민펜타아세틱산(diethylenetriaminepentaacetic acid;DTPA) 및 그것의 염들 및 에틸렌디아민테트라아세틴산(ethylenediaminetraacetic acid;EDTA) 및 그것의 염들로부터 선택된다.

[0062] 출원인은 또한 광학적 증백제들("OBA's")과 조합하여 사용되는 환원제는 광학적 증백제들(OBA)의 효과를 증가시키는 것을 발견하였다. 환원제들은 또한 색체 배합을 향상시킨다. 이것은 동등한 백색도 및 색채를 달성하는데 필요한 청색 염료와 같은 OBA's 및 증백제들의 양의 감소를 가능하게 한다. 약간의 OBA 및 염료들을 환원제들로 바꾸는 것은 펠프 및 종이 생산자들이 종이 제품에서의 수용할 수 있는 백색도 수준을 유지하고 목표 색채를 달성하면서, 생산 비용을 감소시키고 존재하는 OBA 및 염료들의 전체 양을 감소시키는 것이 가능하도록 한다. 어떤 경우에서, 염료들을 완전히 제거하고 컬러를 유지하는 것이 가능하다.

[0063] 따라서, 또 다른 실시예에서, 하나 이상의 광학적 증백제들("OBA's")은 표백된 펠프 또는 종이 제품에 첨가된다.

[0064] "광학적 증백제들"은 자외선을 흡수하고 가시 스펙트럼(청색)에서 더 높은 진동수로 흡수한 자외선을 다시 방출하여 스타크 공급물에 더해질 때, 종이 시트에 백색의, 밝은 외관을 가지도록 영향을 미치는 형광 염료들 또는 안료들이다. 대표적인 광학적 증백제들은 아졸(azole)들, 바이페닐(biphenyl)들, 쿠마린(coumarin)들; Eastern Color & Chemical Co.(Providence, RI)로부터 입수할 수 있는 Eccobrite® 및 Eccwhite® 화합물들과 같은, 푸란(furan)들; 음이온, 양이온, 및 음이온(중성) 화합물들을 포함하는 이온성 증백제들; 나프탈이미드(naphthalimide)들; 피라진(pyrazene)들; Clariant Corporation(Muttenz, Switzerland)로부터 입수되는 광학적 증백제들의 Leucophor® 범위, 및 Ciba Specialty Chemicals(Basel, Switzerland)로부터 입수할 수 있는 Tinopal®과 같은 치환된(예를 들어, 설포네이트된) 스틸벤(stilbene)들; 이런 증백 작용제들의 알칼리 금속 염들, 알칼리 토족 금속 염들, 전이금속 염들, 유기 염들 및 암모늄 염들을 포함하며, 이에 제한되지 않는 이런 화합물들의 염들; 및 하나 이상의 앞에서 말한 작용제들의 조합들을 포함하며, 이에 제한되지 않는다.

[0065] 일 실시예에서는 광학적 증백제들은 디설포네이트된(disulfonated), 테트라설포네이트된 및 헥사설포네이트된 Tinopal® OBAs의 그룹으로부터 선택된다.

[0066] 환원제들, 킬레이트 화합물들 및/또는 광학적 증백제들의 투입량은 표백된 펠프 또는 표백된 펠프로부터 제조되는 종이 제품의 원하는 백색도 및 황화에 대한 저항을 달성하는데 필요한 양이며, 킬레이트 화합물 또는 광학적 증백제, 처리되는 펠프 또는 종이의 특성들 및 응용하는 방법에 기초하여 당업계에서 통상적인 기술을 가진 사람에 의해서 쉽게 결정될 수 있다.

[0067] 표백된 펠프 또는 종이 제품에 첨가되는 유효량의 환원제는 환원제에 의해서 처리되지 않은 펠프 또는 종이와 비교하여 펠프 또는 종이의 백색도 및 열적 황화의 내성을 향상시키는 환원제의 양이다. 백색도 및 열적 황화에 대한 내성을 결정하는 방법은 여기에 기술되어 있다.

[0068] 통상적으로, 오븐-건조된(oven-dried) 펠프에 기초한 약 0.005 내지 약 2, 더 바람직하게 약 0.05 내지 0.25 중량 퍼센트의 환원제는 표백된 펠프 또는 종이 제품에 첨가된다.

[0069] 통상적인 응용에서, 오븐-건조된 펠프에 기초한 약 0.001 내지 1, 더 바람직하게 약 0.01 내지 약 0.02 중량 퍼센트의 디씨오카바메이트들 킬레이트 화합물이 표백된 펠프 또는 종이 제품에 첨가된다.

[0070] 광학적 증백제들은 통상적으로 오븐-건조된 펠프에 기초한 약 0.005 내지 약 2, 더 바람직하게 0.05 내지 1 중량퍼센트의 광학적 증백제가 첨가된다.

[0071] 환원제들, 킬레이트 화합물들 및/또는 광학적 증백제들은 종이 제조 또는 티슈 제조 공정에의 어떤 지점에서 표백된 펠프 또는 종이에 첨가될 수 있다. 대표적인 첨가 지점들은 (a) 대기 체스트(latency chest)안의 펠프 공

급물에; (b) 저장(storage), 혼합(blending) 또는 이송(transfer) 채스트 안에서의 표백 단계 후의 펠프에; (c) 실린더 또는 플래시(flash) 건조 이후의 표백, 세정 및 탈수 후의 펠프에; (d) 클리너(cleaner)들 후 또는 전에; (e) 초지기 헤드박스로의 팬 펌프(fan pump) 전 또는 후에; (f) 초지기 백색수(white water)에; (g) 사일로(silo) 또는 세이브 올(save all)에; (h) 예를 들어, 사이즈 프레스, 코터(coater) 또는 스프레이 바(spray bar)를 사용하는 프레스 부(press section)에; (i) 예를 들어, 사이즈 프레스, 코터 또는 스프레이 바를 사용하는 건조부(drying section)에; (j) 와퍼 박스(wafer box)를 사용하는 캘린더 상에; 및/또는 기계에 붙어 있지 않은(off-machine) 코터 또는 사이즈 프레스에서의 종이 상에 및/또는 (l) 커먼 조절 유닛(curl control unit)에 를 포함하며, 이에 제한되지 않는다.

- [0072] 환원제들, 퀼레이트 화합물들 및/또는 광학적 증백제들이 첨가되어야 할 정확한 지점은 배치된 특정 장비, 사용되는 정확한 공정 조건들 등에 좌우될 것이다. 어떤 경우들에서는, 환원제들, 퀼레이트 화합물들 및/또는 광학적 증백제들은 종이 제조 공정의 한 시점 예를 들어, (건조기 전의) 펠프 또는 축축한 시트(wet sheet)에 적용되고 남아있는 양은 이어지는 지점에 예를 들어, 사이즈 프레스에 첨가된다.
- [0073] 적용은 종이 제조 과정들에서 통상적으로 사용되는 어떤 수단들에 의한 것일 수 있는데, 상기 수단들은 일부분의 환원제, 퀼레이트 화합물 및/또는 광학적 증백제가 종이 제조 공정에서의 한 지점, 예를 들어, 펠프에 또는 젖은 시트에(건조기들 전에) 적용되고 남아있는 일부가 이어지는 지점에 예를 들어, 사이즈 프레스에서 첨가되는 "분리-공급(split-feeding)"을 포함한다.
- [0074] 퀼레이트 화합물 및/또는 광학적 증백제는 환원제 전, 후 또는 동시에 표백된 펠프 또는 종이 제품에 첨가될 수 있다. 광학적 증백제 및/또는 퀼레이트 화합물은 또한, 환원제들과 함께 조제될 수 있다.
- [0075] 일 실시예에서는, 하나 이상의 환원제들 및 하나 이상의 광학적 증백제들이 표면 사이징 용액(surface sizing solution)에 혼합되어 사이즈 프레스(size press)에 적용된다.
- [0076] 일 실시예에서는, 환원제는 저장, 혼합 또는 이송 채스트에서의 표백 단계 후에 표백된 펠프에 첨가된다.
- [0077] 이러한 다양한 지점들에서, 환원제들, 퀼레이트 화합물들 및/또는 광학적 증백제들은 또한 보류제(retention aid)들, 사이징 보조제(sizing aid)들 및 용액들, 전분들, 침전 칼슘 카보네이트, 기초 칼슘 카보네이트, 또는 다른 점토들 또는 충진제들, 및 증백 첨가제들과 같은 통상적으로 종이 제조에 사용되는 수송제 또는 첨가제로 첨가될 수 있다.
- [0078] 일 실시예에서는, 환원제들, 퀼레이트 화합물들 및/또는 증백제들은 하나 이상의 부분 중화된 폴리카르복실산 polycarboxylic acid)들, 더 바람직하게 폴리아크릴산(polyacrylic acid) ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, (여기서 n 은 약 10 내지 50,000) 과 같은 폴리카르복실산들로 조합하여 사용된다. 폴리카르복실산은 수산화 나트륨과 같은 알칼리로 목표 pH (아래 논의된 것처럼 통상적으로 5-6)로 중화될 수 있다.
- [0079] 일 실시예에서는, 본 발명은 하나 이상의 퀼레이트 화합물들, 하나 이상의 환원제들 및 하나 이상의 폴리카르복실산들을 포함하는 제제(formulation)이다. 제제는 바람직하게 약 4-7, 더 바람직하게는 5-6의 pH를 가진다.
- [0080] 일 실시예에서는, 본 발명은 하나 이상의 환원제들 및 하나 이상의 광학적 증백제들 및 추가적으로 하나 이상의 퀼레이트 화합물들 또는 하나 이상의 폴리카르복실레이트들, 또는 이것들의 조합들을 포함하는 제제이다. 본 실시예에 따른 제제들은 바람직하게 약 7-11의 pH, 더 바람직하게 약 9-10의 pH를 가진다.
- [0081] 환원제들, 퀼레이트 화합물들 및 광학적 증백제들 및 폴리카르복실레이트들은 다른 첨가제들을 첨가하여 사용될 수 있는데, 상기 첨가제들은 최종 종이 제품의 하나 이상의 성질들을 향상시키거나, 종이 자체를 생산하는 공정에서 보조하거나, 또는 두 가지 모두를 하기 위하여 종이 제조에 통상적으로 사용된다. 이러한 첨가제들은 일반적으로 기능성 첨가제들(functional additives) 또는 조절 첨가제들(control additives)로 분류될 수 있다.
- [0082] 기능성 첨가제들은 통상적으로 최종 종이 제품에 어떤 특별한 원하는 성질들을 향상 또는 부여하는데 사용되고 증백 작용제들, 염료들, 충진제들, 사이징제들, 전분들, 및 접착제들을 포함하며 이에 제한되지 않는 첨가제들이다.
- [0083] 조절 첨가제들은, 반면, 종이의 물리적인 성질들에 중요하게 영향을 끼치지 않고 전체적인 공정을 향상시키도록 종이 생산 공정 동안에 혼합되는 첨가제들이다. 조절 첨가제들은 살생물제들(biocides), 보류제들, 거품제거제들, pH 조절 작용제들, 퍼치 조절 작용제들, 및 배수 보조제들을 포함한다. 본 발명의 공정을 사용하여 만들어

진 종이 및 종이 제품들은 하나 이상의 기능 첨가제들 및/또는 조절 첨가제들을 함유한다.

- [0084] 안료들 및 염료들은 종이에 색채를 부여한다. 염료들은 유기 화합물들을 포함하는데, 상기 유기 화합물들은 컨쥬게이트(conjugated) 이중 결합 시스템들; 아조(azo) 화합물들; 금속 아조 화합물들; 안트라퀴논들(anthraquinones); 트리아릴메탄(triarylmethane)과 같은 트리아릴(triaryl) 화합물들; 퀴놀린 및 관련된 화합물들; 산성 염료들(황산알루미늄(alum)과 같은 유기 물질들로 사용되는, 설포네이트 기들을 함유하는 음이온성 유기 염료들); 염기 염료들(아민 작용 기들을 함유하는 양이온성 유기 염료들); 및 직접적인 염료들(높은 분자량 및 셀룰로오스에 대하여 특이, 직접적인 친화도를 가지는 산-타입(acid-type) 염료들); 뿐만 아니라 위에서 나열한 적합한 염료 화합물들의 조합들을 가진다. 안료들은 세밀하게 나누어진, 하얀색 또는 색채를 가지는 미네럴이다. 종이 제조 산업에서 일반적으로 사용되는 안료들은 점토, 칼슘 카보네이트 및 티탄늄 옥사이드이다.
- [0085] 충진제들은, 종이에 첨가되어 불투명도 및 백색도를 증가시킨다. 충진제들은 칼슘 카보네이트(칼사이트(calcite)); 침전 칼슘 카보네이트(PCC); (다양한 수화 형태들을 포함하는) 칼슘 설페이트; 칼슘 알루미네이트(aluminate); 산화 아연들(zinc oxides); 활석과 같은 마그네슘 실리케이트들(silicates); 예추석(anatase) 또는 금홍석(rutile)과 같은 이산화 티타늄(TiO₂); 수화된 SiO₂ 및 Al₂O₃로 구성되는 점토, 또는 카올린; 합성 점토; 운모(mica); 질석(vermiculite); 무기 집합체(aggregate)들; 펄라이트(perlite); 모래; 자갈(gravel); 사암(sandstone); 유리 알(glass bead)들; 에어로겔(aerogel)들; 크레로겔(xerogel)들; 씨겔(seagel); 비산회(fly ash); 알루미나(alumina); 마이크로구들(microspheres); 속이 빈 유리구들; 다공성 세라믹 구들; 코르크(cork); 씨앗들(seeds); 경량 폴리머들; 조노틀라이트(xonotlite)(칼슘 실리케이트 겔 결정); 부석(pumice); 박락된(exfoliated) 암석; 폐기 콘크리트 제품들; 부분적으로 수화 또는 수화되지 않은 수경 시멘트 파티클들; 및 규조토, 뿐만 아니라 이러한 화합물들의 조합들을 포함하며, 이에 제한되지 않는다.
- [0086] 사이징제들은 제조 공정 동안에 종이에 첨가되어 종이를 통하여 액체들의 침투에 대한 내성의 성장에 도움을 준다. 사이징제들은 내부 사이징제들 또는 외부(표면) 사이징제들일 수 있으며, 하드-사이징(hard-sizing), 슬랙-사이징(slack-sizing), 또는 둘 다의 사이징 방법들일 수 있다. 더 자세하게, 사이징제들은 로진(rosin); 황산 알루미늄(alum, Al₂(SO₄)₃)로 침전된 로진; 아비에트산(abietic acid) 및 네오아비에트산(neoabietic acid) 및 레보피마릭산(levopimamic acid)과 같은 아비에트산 동족들; 스테아르산(stearic acid) 및 스테아르산 유도체들; 암모늄 지르코늄 카보네이트들(ammonium zirconium carbonates); 실리콘 및 GE-OSI로부터 입수할 수 있는 RE-29, Dow Corning Corporation (Midland, MI)로부터 입수할 수 있는 Sm-8715와 같은 실리콘 포함 화합물들; 일반 구조식은 CF₃(CF₂)_nR이며, 여기서 R은 음이온, 양이온, 또는 Gortex와 같은 다른 작용 그룹인 형광화학물질(fluorochemical)들; 모두 Hercules, Incorporated (Wilmington, DE)로부터 입수할 수 있는 Aquapel 364, Aquapel(I 752, Heron) 70, Hercon 79, Precise 787, Precise 2000, 및 Precise 3000과 같은 알킬카틴 2량체(alkylketene dimer;AKD); 및 알킬 석씨닉 안하이드라이드(alkyl succinic anhydride;ASA); 양이온 전분으로 형성한 ASA 또는 AKD의 에멀젼들; 황화 알루미늄으로 혼합된 ASA; 전분(starch); 하이드록시메틸(hydroxymethyl) 전분; 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose;CMC); 폴리비닐 알콜; 메틸 셀룰로오스; 알진네이트(alginate)들; 왁스들; 왁스 에멀젼들; 및 상기 사이징제들의 조합들을 포함한다.
- [0087] 전분은 종이 제조에 있어서 많은 사용을 가진다. 예를 들어, 전분은 보류제, 건조-강화(dry-strength) 보조제 및 표면 사이징제로써 기능을 한다. 전분들은 아밀로스(amylose); 아밀로펙틴(amylopectin); 25%의 아밀로스 및 75%의 아밀로펙틴(옥수수 전분) 및 20% 아밀로오스 및 80% 아밀로펙틴(감자 전분)과 같은 다양한 아밀로스 및 아밀로펙틴의 양을 가지는 전분들; 효소에 의해서 처리된 전분들; 가수분해된 전분들; 당업계에서 "풀로 만들어진 전분들(pasted starches)"로 알려진 열처리된 전분들; 4기 암모늄으로 이루어진 염들을 형성하기 위해서 3기 아민으로 전분에 반응하는 양이온성 전분들; 음이온성 전분들; (양이온성 및 음이온성 기능들을 모두 가지는) 양성 전분들(ampholytic starches); 셀룰로오스 및 셀룰로오스 유도된 화합물들; 및 이러한 화합물들의 조합들을 포함하며, 이에 제한되지 않는다.
- [0088] 본 발명의 방법은 밝은 표면을 가진 종이 제품들을 생산한다. 더욱, 새로운 조성물은 종이를 보통 사용하는 동안의 장기간(long-term)의 변색으로부터 종이를 더 잘 보호한다.
- [0089] 이후에는, 이어지는 예들에 따른 기술에 의해서 더 잘 이해될 수 있으며, 예들은 예시의 목적으로 제시될 뿐, 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예

[0090]

[표 1]

[0091] 대표적인 조성물들(수분은 포함되지 않음)

[0092]

	성분(component)	%성분
조성물 A	DTMPA	7.6
	폴리아크릴레이트(polyacrylate) 나트륨	3.5
	NaOH	1.5
	메타아황산염 나트륨	26.6
조성물 B	DTMPA	9.0
	NaOH	3.6
	메타아황산염 나트륨	27
조성물 C	DTMPA	6.0
	DTPA	4.1
	NaOH	1.5
	메타아황산염 나트륨	30
조성물 D	DTMPA	5.0
	DTPA	5.5
	NaOH	16.7
	메타아황산염 나트륨	7.7
조성물 E	DTMPA	7.4
	NaOH	5.5
	메타아황산염 나트륨	16.7
	FAS	7.7
조성물 F	DTMPA	4.2
	NaOH	2.8
	메타아황산염 나트륨	19.9
	THPS	9.8
	DTPA	4.1
	NaNO ₂	1.3
조성물 G	DTPA	2.9
	폴리아크릴레이트 나트륨	1.0
	NaOH	1.3
	메타아황산염 나트륨	30.0

[0093]

예들

[0094] 본 예들에서는, 충분한 50%의 수성 수산화 나트륨이 첨가되어 테스트되는 작용제 또는 조성물에 대한 적합한 pH를 달성하였다. 본 예들에서의 모든 퍼센트는 건조된 페르프를 기준으로 중량 퍼센트로 주어진다.

[0095] 본 예들에서, 다음의 용어들은 지시되는 의미를 가질 것이다. Br은 ISO 백색도 R457(TAPPI 525); Ye는 R313 황화도; Im Br은 적용 후의 R457 백색도; TA Br은 열 에이징 후 R457 백색도; TA 손실은 열 에이징 후의 백색도에서의 손실; %Inh. 은 백색도 손실의 억제(Inhibition):%Inh.=100-100*(ImBr-TABr)/(ImBr-TABr)_{control}; WI는 E313 백색도:TMP는 열기계 페르프; CTMP는 화학-열기계 페르프; RMP는 정련기(refiner) 기계 페르프; OBA는 광학적 증백제; FAS는 포름아미딘설파닉산; TCP는 (HOCH₂CH₂)₃PHCl, 트리스-카르복시에틸포스포늄 하이드로클로라이드; BTHP는 [(HOCH₂)₄P]₂(SO₄), 테트라-하이드록시메틸포스포늄 설페이트; THP는 (HOCH₂)₃P, 트리스-하이드록시메틸포스핀; EDTA는 (HO₂CCH₂)₂NCH₂CH₂N(CH₂CO₂H)₂, 에틸렌디아민테트라아세틱산; DTPA는 (HO₂CCH₂)₂NCH₂CH₂N(CH₂CO₂H)₂, 디에틸렌트리아민펜타아세틱산; DTMPA는 H₂O₃PCH₂N[CH₂CH₂N(CH₂PO₃H₂)₂]₂, 디에틸렌-트리아민-펜타메틸렌포스포닉

산; 및 DTC는 디메틸디씨오카바메이트(dimethyldithiocarbamate) 나트륨.

[0096] 처리

[0097] 핸드시트(handsheet)들은 표백된 펄프로 만들어지고 이후 실험들에 사용되는데, 실험들에서 환원제들은 드럼-건조(drum-drying) 전에 또는 드럼-건조(드럼 건조 동안에의 온도 : 100°C)후에 (프레스 전 또는 후에) 젖은 시트 상에 적용되었다. 세 번째 선택은 분리-공급 적용이다. 표면 사이징 적용은 드럼 건조기에 하나 이상의 횟수에로 진행되었다.

[0098] 테스트되는 작용제 또는 조성물 용액의 양은 펄프 샘플의 건조 중량에 기초하여 정해졌다. 작용제 또는 조성물 용액들은 로드(rod)를 사용하여, 가능한 균일하게, 수용액으로 적용되었다. 테스트 시트들은 균일한 조건들에서 (1 회) 실험실 드럼 건조기를 사용하여 건조되었고, 백색도를 측정한 후에 아래 기술된 것처럼 가속화된 에이징 테스트들에 제시되었다.

[0099] 백색도 반전 실험들(열적 에이징, 종이):

[0100] 테스트 시트들의 3×9 cm 잘려진 샘플들은 약 3 일 동안 100% 습도에서 70°C의 수중 배쓰(bath)에서 잡겨 있었다. 샘플들은 백색도를 측정하기 전에 일정한 습도의 룸(room)에서 평형이 유지되었다.

[0101] 백색도 반전 실험들(열적 에이징, 펄프):

[0102] 펄프 샘플들은 (10% 농도, o.d. 기초에서의 5g 펄프) 플라스틱 봉지들에 밀봉되어지고 3-6 시간 동안 70°C 수중 배쓰에 잡겨 있었다. 핸드시트들은 제조되었고 백색도 측정 전에 일정한 습도의 룸에서 평형화 되었다.

[0103] 테스트 장비:

[0104] 실험실 드럼 건조기.

[0105] "Elrepho 3000", "Technidyne Color Touch 2 (Model ISO)" 또는 백색도 측정을 위한 또 다른 기구.

[0106] Hitachi F-4500 형광 스펙트로메타(luorescence spectrometer) 또는 상대적인 형광 강도 측정들을 위한 또 다른 기구.

[0107] 마이크로피펫(micropipette).

[0108] 표면 사이즈 응용 키트(패드 및 사이즈 3-애플리케이션 로드)

[0109] 일정한 습도의 룸(23°C, 50% 습도)

[0110] 종이 샘플들을 가지는 떠 있는 플라스틱 박스를 수용할 수 있는 수중 배쓰/자동온도대조표준장치

[0111] 적시는 방법을 위한 100-mL 응용 커벳(cuvette).

[0112] 표면 건조 적용 과정(표면 사이징):

[0113] 1. 기본적인 과정에 따라서 8×8-인치 핸드시트를 제조한다. 목표 건조 중량은 2.5g이다. 젖은 핸드시트들을 드럼 건조기에 1 싸이클을 통과시킨다.

[0114] 2. 시트들을 4 개의 작은 사각형들(각각 0.625g의 대략적인 질량)로 자른다.

[0115] 3. 시트의 측면보다 더 긴 스카치 테이프를 사용하여 유리 패드에 더 작은 사각형(테스트 시트)의 일 면을 붙인다.

[0116] 4. 적용 로드는 스카치 테이프 상에 위치하고 0.2mL의 혼합물이 마이크로피펫을 사용하여 로드에 대하여 테이프 상에 적용된다.

[0117] 5. 작용제 용액은 전체 테스트 시트를 덮는 테이프 상에 분포되어서 적용된다.

[0118] 6. 환원제 화합물 용액이 전체 시트 상에 적용되도록 로드를 사용하여 시트 상에 걸쳐 있는 테이프로부터 용액을 빠르게 떠낸다.

[0119] 7. 테스트 시트를 드럼 건조시키고 실온에서 평형화시킨다.

[0120] 8. 백색도 및 황화도를 측정한다.

[0121] 건조 표면 적용 과정(표면 사이징, 적시는 방법):

[0122] 1. 기본적인 과정에 따라서 8×8 -인치 핸드시트를 제조한다. 목표 건조 중량은 2.5g이다. 젖은 핸드시트들을 드럼 건조기에 1 싸이클을 통과시킨다.

[0123] 2. 시트의 조각을 $1/8(0.31g)$ 로 자른다.

[0124] 3. 50ml 테스트튜브에, 미리 결정된 꺾업(pick up) 속도 및 목표 투여량에 기초하여 미리-조제된(필요하다면) 전분 용액들 및 환원제 화합물 용액들을 제조한다.

[0125] 4. 종이 조각을 용액에 10초 동안 집어 넣고, 35초 동안 물방울을 떨어뜨리고, 이후 프레스에 통과시킨다.

[0126] 5. 테스트 시트를 드럼-건조시키고 실온에서 평형화시킨다.

[0127] 6. 백색도 및 황화도를 측정한다.

[0128] 습단부 적용 과정:

[0129] 1. 8×8 -인치 시트는 바닥에 두 개의 압지대들 및 상부에 한 개의 압지대(blotter)를 가진 프레스를 사용하여 형성되고 탈수된다. 프레스된 시트의 균일도는 약 40%이다.

[0130] 2. 상부 압지대 및 바닥 주 압지대는 프레스 후에 시트로부터 제거된다.

[0131] 3. 바닥 압지대와 함께 시트는 동일 크기로 4 개의 작은 테스트 시트들로 잘린다.(시트의 대략 건조 중량은 0.625g 이다.)

[0132] 4. 테스트 시트는 "건조 표면 적용 과정"에서 기술된 것과 같이 글라스 패드에 앞지대와 함께 붙여진다.

[0133] 5. 용액 1 은 건조 표면 적용 과정에서 기술된 것과 같이 적용된다.

[0134] 6. 적용 후에, 테스트 시트는 젖은 바닥 압지대와 함께 글라스 패드로부터 제거되고, 테이프가 제거되며, 압지대는 테스트 시트로부터 분리된다. 압지대는 버려진다.

[0135] 7. 테스트 시트는 이후, 드럼 건조되고 실온에서 평형화된다.

[0136] 분리 공급 적용 과정:

[0137] 1. 기본적인 과정에 따라서 8×8 -인치 시트가 만들어진다.

[0138] 2. 스크린 상에 형성된 시트는 이후 4 개의 압지대들로 덧대어(padded)진다.

[0139] 3. 이후, 압지대들과 함께 시트는 무거운 금속 롤러를 사용하여 카우치(couch)된다. 이러한 공정은 시트로부터 수분을 제거하여 시트의 균일도를 약 20%로 증가시킨다.

[0140] 4. 3 개의 상부 압지대들은 시트로부터 제거된다.

[0141] 5. 시트 및 하나의 압지대는 이후 스크린으로부터 제거되고 "습단부 적용 과정"에 기술된 것과 같이 4 개의 더 작은 조각들로 잘린다.

[0142] 6. 시트 및 압지대들은 이후, "습단부 적용 과정"에 기술된 것처럼 글라스 패드에 붙여진다.

[0143] 7. 용액 2 가 "습단부 적용 과정"에서 기술된 것처럼 적용된다.

[0144] 8. 테스트 시트는 이후 각 면상의 2 개의 압지대들로 프레스된다.

[0145] 9. 프레스 후에, 모든 압지대들은 제거되고 시트는 드럼 건조된다.

[0146] 용액 2 는 이후 시트에 적용되고, 건조되고 "건조 표면 적용 과정"의 3 내지 8 단계들에서 기술된 것처럼 측정된다.

[0147] 펠프 적용 과정:

[0148] 화학물질들은 펠프(얇은 스택 또는 두꺼운 스택)에 직접 첨가되고 밀봉된 봉지 안에서 펠프와 혼합되었다. OBA 증가를 위한 펠프 적용 과정에서 화학물질들은 20% 균일도에서 표백된 크래프트 펠프에 직접 첨가되었고, 밀봉된 봉지들 안에서 펠프들에 혼합되었고, 30분 동안 45-85°C로 유지되었다. 펠프는 5% 균일도로 희석되었고, OBA는 첨가되었고, 펠프와 혼합되었으며, 공급물은 20분 동안 50°C로 유지되었다. 이후 공급물은 더 희석되었고, 핸드시트들은 기본적인 과정에 따라서 제조되었다.

[0149] 테스트 결과들

[0150] 1. 밀 시험(Mill Trial)

[0151] 시험 데이터는 Sourthern 크래프트 밀에서 수집되었다. 아래의 표는 샘플 데이터를 제공한다. 몇 가지의 테스트들에서, 사이즈 프레스에서, 사이징 용액에서 OBA를 가지고, 5 lb/t 및 더 높은 투입량으로 제품(조성물 A)의 적용은 (감소되는 DE 값으로 반사되는) 종이 시트의 향상된 색채가 동반되는 1.5-포인트 백색도 증가를 꾸준히 제공한다. (어떤 침투 조성물도 적용하지 않은) 표준 밀 조건들로 되돌리는 것은 배경 레벨에서의 백색도의 감소를 초래하였다. 본 실험은 3번 반복하였다.

[0152] [표 2]

[0153] 시험 데이터: R457 백색도, E313 백색도, $DE(\Delta E) = \sqrt{[(L_0-L)^2 + (a_0-a)^2 + (b_0-b)^2]}$

시간, h	투입량, lb/t	백색도	DE	WI E313
0	0	94.5	1.99	142.24
0.58	0	94.5	1.61	144.95
1.17	0	94.5	1.83	143.34
1.75	0	94.5	1.93	143.52
2.33	0	95.25	1.52	146.66
2.92	4	95.25	0.71	150
3.5	4	95.5	0.89	148.29
4.08	4	95.5	0.88	148.4
4.67	5	96	0.76	149.46
5.25	5	96	0.72	149.84
5.83	6	96	0.44	152.6
6.42	8	96	0.44	156.01
7	8	96	0.35	154.15
7.58	8	95.75	0.4	154.92
8.17	10	96	0.52	152.24

[0155] 몇 가지 조성물들은 테스트되었고 PM 적용의 실험실 시뮬레이션에서 좋은 결과들을 제공하였다. 표 1에서 나열되지 않은 화학물질들(조성물들)은 40% 용액들로 적용되었다.

[0156] 2. 화원제: 메타 아황산염 나트륨(30% 용액)

[0157] [표 3]

[0158] 혼합된 크래프트-CTMP 1, 헤드박스, 양쪽 면상에 전분(표면 사이징 용액)으로 표면 적용

#	처리	Br
1	대조표준	94.34
2	0.27% 메타아황산염 나트륨	96.17

[0160] [표 4]

[0161] 혼합된 크래프트-CTMP 2, 헤드박스, 양쪽 면상에 전분(표면 사이징 용액)으로 표면적용

[0162]

#	처리	Br
1	대조표준	94.93
2	0.27% 메타아황산염 나트륨	95.63

[0163] [표 5]

[0164] 혼합된 크래프트-CTNP 3, 헤드박스

[0165]

#	처리	Br	대조표준에 대한 이득	대 OBA에 대한 이득
1	대조표준	85.47	0	
2	0.2% OBA	89.78	4.31	0
3	0.2% OBA+0.2% 조성물 A	91.05	5.58	1.27
4	0.2% OBA+0.054% 메타아황산염 나트륨	90.6	5.13	0.82
5	0.054% 메타아황산염 나트륨	86.31	0.84	

[0166] [표 6]

[0167] 종료된(사이즈된) 사진복사 크래프트1, 일 면상에 전분(표면 사이징 용액)으로 표면 적용

[0168]

#	처리	Br
1	대조표준	80.0
2	0.27% 메타아황산염 나트륨	80.50

[0169] [표 7]

[0170] 종료된(OBA로 사이즈된) 크래프트2, 일 면 상에 전분(표면 사이징 용액)으로 표면 적용

[0171]

#	처리	Br
1	대조표준	94.78
2	0.27% 메타아황산염 나트륨	95.39

[0172] [표 8]

[0173] 기계적 처리-크래프트2

[0174]

#	처리	Br
1	0.2% 메타아황산염 나트륨	63.81
2	드럼-건조된(100°C)	62.28
3	공기-건조된(23°C)	64.87

[0175] 표 3-8 은 종이에 대한 환원제 아황산염(메타아황산염) 나트륨 및 백색도 증가 조성물의 효과를 보여준다: 환원제는 백색도를 향상시키고(표 3-8), 부분적으로 건조기에서 백색도 손실을 보상한다(표 8). 화학물질은 추가적으로 OBA의 존재하에서 백색도를 더 향상시킨다.

[0176] 3. 메타아황산염보다 다른 환원제들.

[0177] 전분을 가지는 모델 표면 사이징 용액에서의 적용

[0178] [표 9]

[0179]

TMP1

[0180]

#	처리	Br	Ye
1	0.2% THP	78.66	12.38
2	0.2% FAS	78.75	12.20
3	0.2% TCP	79.20	12.13
4	0.2% FAS	78.00	12.17
5	0.2% THP+0.01% NaNO2*	79.22	12.00
6	0.2% TCP+0.01% NaNO2*	79.11	12.12
7	대조표준	77.51	12.98

[0181] *활성제

[0182] [표 10]

[0183]

TMP1

[0184]

#	처리	Br	Ye
1	대조표준	78.83	11.95
2	0.2%BTHP	81.06	10.90

[0185] [표 11]

[0186]

RMP

[0187]

#	처리	Br	Ye
1	대조표준	76.75	13.57
2	0.2% BTHP	78.59	12.64
3	0.2% BTHP+0.01% NaNO2*	78.75	12.54
4	0.2% TCP+0.01%NaNO2*	78.38	12.70

[0188] *활성제

[0189] 표 9-11은 FAS 및 포스포러스(III) 화합물들과 같은 메타아황산염과 다른 환원 화학물질들의 효과를 보여준다.

[0190] 4. 퀼레이트-메타아황산 조성물들

[0191] [표 12]

[0192] 크래프트 하드우드(hardwood) 펄프 3, 헤드박스

[0193]

#	처리	Br
1	0% OBA2	87.56
2	0% OBA2+0.1% 조성물C	88.07
3	20% OBA	92.08
4	20% OBA+0.1% 조성물C	92.80
5	40% OBA	93.05
6	40% OBA+0.1% 조성물C	93.60
7	100% OBA	93.43
8	100% OBA+0.1% 조성물C	93.95

[0194] [표 13]

[0195] 혼합된 크래프트-CTMP3, 광학적 증백제의 활성화

[0196]

#	처리	Br	대조표준에 대한 이득	상승작용
1	대조표준	85.48	0	N/A
2	0.2% 조성물C	86.79	1.35	N/A
3	0.2% OBA	89.7	4.21	N/A
4	0.35 OBA	90.73	5.22	N/A
5	0.1% 조성물C	86.34	0.81	N/A
6	0.2% OBA+0.2% 조성물C	91.4	5.82	0.26
7	0.2% OBA+0.1% 조성물C	90.78	8.25	0.23
8	0.35% OBA+0.2% 조성물C	92.55	6.87	0.30
9	0.35% OBA+0.1% 조성물C	92.06	6.54	0.51

[0197] [표 14]

[0198] 광학적 증백제의 활성화:OBA(0, 0.2%)를 가지는 크래프트 펄프 4, 조성물C (0, 0.2%)

[0199]

	Br	vs.(0,0)
OBA1		
C0, OBA0	78.24	0
C0, OBA0.2	79.74	1.5
C0.2, OBA0	80.43	2.19
C0.2, OBA0.2	82.53	4.29
상승작용		0.6

[0200] [표 15]

[0201] 혼합된 크래프트-CTMP1, 헤드박스, 형광 세기들에 의해서 측정되는 광학적 증백제의 활성화:

[0202]

샘플	형광 세기
대조표준	33746
0.2% 조성물A	36149
0.35% OBA	106233
0.1% 조성물A+0.35% OBA	111609
0.2% 조성물A+0.35% OBA	116373
0.3% 조성물A+0.35% OBA	119845

[0203] [표 16]

[0204] OBA를 함유하는 크래프트 헤드박스, 형광 세기들에 의해서 측정되는 광학적 증백제의 활성화:

[0205]

샘플	형광 세기
대조표준	87140
0.1% 조성물A	106217
0.2% 조성물A	108942
0.2% OBA	117513
0.2% 조성물A+0.2% OBA	120837

[0206] [표 17]

[0207] 혼합된 공급물(25% 소프트우드(softwood), 40% 하드우드 크래프트, 35% 탈잉크된(deinked)), 형광 세기들에 의해서 측정된 광학적 증백제의 활성화:

[0208]

샘플	형광 세기
대조표준	57121
0.2% 조성물A	57567

0.91% OBA	61339
0.2% 조성물A+0.6% OBA	60783
0.2% 조성물A+0.45% OBA	60868
0.2% 조성물A+0.3% OBA	59924

[0209] [표 18]

[0210] TMP2

#	처리	Br	Ye
1	대조표준	78.43	12.06
2	0.2% 조성물B	81.11	10.70
3	0.2% (메타아황산염 나트륨3 :DTPA1)	81.31	10.52

[0212] [표 19]

[0213] TMP2

#	처리	Br	Ye
1	대조표준	78.83	11.95
2	0.05% FAS+0.15% 조성물B	81.35	10.72
3	0.2% BTHP	81.06	10.90
4	0.1% BTHP+0.1% 조성물B	80.28	11.32
5	0.2% (BTHP3:DTMP1)	81.40	10.73
6	0.2% 조성물B	81.30	10.90

[0215] [표 20]

[0216] 하드우드 크래프트2

#	처리	Br	Ye
1	대조표준	88.41	3.51
2	0.2% 조성물B	87.50	4.01
3	0.2% (메타아황산염 나트륨 30:DTPA 5:DTMPA 5)	88.16	3.56

[0218] [표 21]

[0219] 크래프트2, 표면 사이징 적용

#	처리	Br	Ye
1	0.513% 조성물A, 드럼 건조됨	88.41	3.51
2	드럼 건조됨	87.50	4.01
3	공기 건조됨	88.16	3.56

[0221] [표 22]

[0222] 크래프트2, 표면 사이징 적용

#	처리	Br
1	0.2% 조성물A, 드럼 건조됨	88.31
2	드럼 건조됨	87.76
3	공기 건조됨	88.67

[0224] [표 23]

[0225] 기계적처리-크래프트 펠프 혼합, 헤드박스 공급, 습단부 적용

	Br
0.1% 아황산염 나트륨+0.1%(DTMPA2 : 폴리아크릴레이트 1, 33%활성 분자들), 드럼 건조됨	65.16
드럼 건조됨	62.28
공기 건조됨	64.87

[0227] [표 24]

[0228] 크래프트 5, 처리된 핸드시트들, 70°C에서 4일동안, 100%습도

#	처리	Im Br	TA Br	TA 손실
1	대조 표준	93.75	92.74	1.01
2	0.2% 조성물A	94.41	93.57	0.84
3	0.5% 조성물A	95.16	94.40	0.76
4	0.2% 조성물G	94.23	93.41	0.82
5	0.5% 조성물G	94.68	94.04	0.64

[0230] [표 25]

[0231] 크래프트 5, 처리된 핸드시트들, 70°C에서 4일동안, 100%습도

#	처리	Im Br	TA Br	TA 손실
1	대조 표준	93.42	92.13	1.29
2	0.2% OBA	94.20	92.76	1.44
3	0.2% 조성물A+0.2% OBA	95.05	94.59	0.46
4	0.2% 조성물G+0.2% OBA	94.89	94.39	0.50
5	0.5% 조성물G	94.59	94.17	0.42

[0233] [표 26]

[0234] 크래프트 2, 10% 균일도 펠프, 70°C에서 3 시간

#	처리	Br
1	오리지널 펠프(열에 노출안됨)	88.05
2	대조 표준(열에 노출됨)	87.11
3	0.2% 조성물A	87.99
4	0.2% 조성물G	87.90
5	0.5% 조성물A	87.94
6	0.5% 조성물G	88.47

[0236] [표 27]

[0237] 크래프트2, 10% 균일도 펠프, 70°C에서 6 시간

#	처리	Br
1	오리지널 펠프(열에 노출 안됨)	88.67
2	대조 표준(열에 노출됨)	87.76
3	0.2% 조성물A	88.31
4	0.2% 조성물G	88.34
5	0.5% 조성물A	88.61
6	0.5% 조성물G	88.67

[0239] 표 12-27은 퀼레이트 화합물(들)로 결합된 환원제의 조성물들의 적용을 보여준다. 다른 조합들은 (모두 효과적으로) 비교될 수 있다. 제제들은 열적 에이징에 대하여 종이의 장기간의 백색도 안정성을 향상시킨다(표 24-27). 이러한 데이터들의 세트는 또한 조성물들에 의한 OBA의 활성화를 보여준다(표 12-14, 25). 제제의 적용은

증백제의 투입량의 절약을 가능하게 한다. 표 16 및 17은 형광에 대한 제제의 효과를 보여준다.

[0240] 5. 습단부 적용: 나중에 적용된 OBA의 증가된 성능을 이끌어내는 조성물의 펄프에 대한 분리 적용.

[0241] 연속적인 OBA 증가에 대한 펄프 적용 과정(80°C)

[0242] [표 28]

[0243] 크래프트 6

#	% 조성물A	% OBA	Br	대조 표준에 대한 이득
1	0	0	86.78	0.00
2	0	0.5	88.70	1.92
3	0	0.25	88.22	1.44
4	0.5	0	88.05	1.27
5	0.5	0.5	91.04	4.26
6	0.50	0.25	89.38	2.60
7	0.25	0.25	90.55	3.77

[0245] [표 29]

[0246] 크래프트 6

#	% 조성물G	% OBA	Br	대조 표준에 대한 이득
1	0	0	86.64	0.00
2	0.5	0.5	91.66	5.02
3	0.5	0.25	90.69	4.05
4	0.25	0.25	89.32	2.68
5	0	0.5	89.00	2.36
6	0.5	0	87.68	1.04

[0248] [표 30]

[0249] 크래프트 6, 형광 세그룹들로 측정되는 광학적 증백제의 활성화

샘플	형광 세기
대조 표준	7871
0.5% 조성물G	10370
0.5% OBA	128578
0.5% 조성물G, 이후 0.5% OBA	201199
0.25% 조성물G, 이후 0.5% OBA	161354
0.5% 조성물G, 이후 0.25% OBA	157359
0.5% 조성물A, 이후 0.5% OBA	191759

[0251] 표 28-30은 조성물의 미리 적용에 의한 OBA의 활성화를 보여준다.

[0252] 6. 습단부 적용: 조성물에 디씨오카바메이트들의 낮은 투입량의 도입.

[0253] [표 31]

[0254] RMP, 수분으로 카우치(습단부) 적용

#	% 조성물A	% DTC	Br	Ye
1	0.257%	0.0025%	79.53	11.65
2	0.257%	0.00125%	79.73	11.93
3	0.184%	0.0025%	80.05	11.63
4	0.184%	0.00125%	79.98	11.51
공기 건조됨			80.15	11.30
드럼 건조됨			78.28	12.60

[0256] [표 32]

[0257] RMP, 표면 사이징 적용

#	% 조성물A	%DTC	Im Br	Im Ye	TABr	TAYe	% Inh.
1	0.513%	0.0025%	87.74	3.98	86.24	4.46	31
2	0.513%	0.0050%	87.17	4.52	86.27	4.54	58
드럼 건조됨			87.64	9.92	85.47	5.05	

[0259] 데이터(표 31-33)은 제안된 제제들의 적용에 대한 백색도 회복 및 장기간의 안정화를 보여준다.

[0260] 본 발명은 대표적인 또는 예시적인 실시예들로 위에서 기술한 반면에, 이러한 실시예들은 발명을 완전히 보여주거나, 제한하고자 하는 것이 아니다. 오히려, 본 발명은 뒤따라오는 청구항들에 정의된 바와 같이 발명의 정신 및 범위에 포함된 대안들, 변형들 및 등가들을 포함하고자 한다.