



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0117799
(43) 공개일자 2009년11월12일

(51) Int. Cl.

D21H 17/42 (2006.01) D21H 17/44 (2006.01)
D21H 17/63 (2006.01) D21H 21/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7018626

(22) 출원일자 2008년01월21일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년09월04일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/050648

(87) 국제공개번호 WO 2008/095764
국제공개일자 2008년08월14일(30) 우선권주장
0702248.6 2007년02월05일 영국(GB)

(71) 출원인

바스프 에스이

독일 데-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자

라이너케 홀거

네델란드 엔엘-2582 에스익스 텐 하흐 벤팅슈트라
트 48

(74) 대리인

장훈

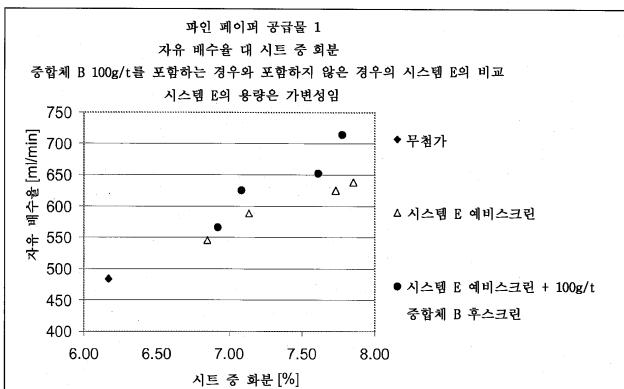
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 충전 종이의 제조방법**(57) 요 약**

본 발명은 기계 펠프 및 충전제를 함유하는 고농도 원료 셀룰로스 혼탁물을 제공하는 단계, 상기 고농도 원료 혼탁물을 희석시켜 저농도 원료 혼탁물(여기서, 충전제는 저농도 원료 혼탁물의 건조 중량을 기준으로 하여, 10중량% 이상의 양으로 존재한다)을 형성시키는 단계, 상기 고농도 원료 혼탁물 및/또는 상기 저농도 원료를, 수용성의 음이온성 분지 중합체(i) 및 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체(ii)를 포함하는 중합체성 보유/배수 시스템을 사용하여 응집시키는 단계, 및 스크린 위에서 저농도 원료 혼탁물을 배수시켜 시트를 형성한 다음 상기 시트를 건조시키는 단계를 포함하는, 충전 종이(filled paper)의 제조방법에 관한 것이다. 당해 방법은 기계 등급 충전 종이, 예를 들면, SC 등급 용지에 특히 적합하다. 당해 방법으로 보유 파라미터와 배수 파라미터의 분리가 가능하며, 특히 신속한 배수 초기지, 예를 들면, 캡포머에 유용하다.

대 표 도 - 도I

시스템 E를 포함한 파인 페이퍼 공급률 1, 배수율 대 회분



특허청구의 범위

청구항 1

기계 펠프 및 충전제를 함유하는 고농도 원료 셀룰로스 혼탁물을 제공하는 단계,

상기 고농도 원료 혼탁물을 회석시켜 저농도 원료 혼탁물(여기서, 충전제는 저농도 원료 혼탁물의 건조 중량을 기준으로 하여, 10중량% 이상의 양으로 존재한다)을 형성시키는 단계,

상기 고농도 원료 혼탁물 및/또는 상기 저농도 원료를,

수용성의 음이온성 분자 중합체(i) 및 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체(ii)를 포함하는 중합체성 보유/배수 시스템을 사용하여 응집시키는 단계, 및

스크린 위에서 저농도 원료 혼탁물을 배수시켜 시트를 형성한 다음 상기 시트를 건조시키는 단계를 포함하는, 충전 종이(filled paper)의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체가 고유 점도 1.5dL/g 이상, 바람직하게는 3dL/g 이상의 천연 중합체 또는 합성 중합체인, 충전 종이의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체가 양이온성 전분, 양쪽성 전분; 또는 양이온성 또는 양쪽성 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 아민 및 polyDADMAC로 이루어진 그룹으로부터 선택된 합성 중합체 중의 어느 하나인, 충전 종이의 제조방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 수용성 양이온성 중합체가 양이온성 응고제와 함께 사용되는, 충전 종이의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체 및 양이온성 응고제가 블렌드로서 셀룰로스 혼탁액에 첨가되는, 충전 종이의 제조방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 양이온성 응고제가 고유 점도가 3dL/g 이하이고 양이온성 전하 밀도가 3meq/g 을 초과하는 합성 중합체, 바람직하게는 DADMAC의 단독중합체인, 충전 종이의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 수용성 분자 중합체가

(a) 고유 점도가 1.5dL/g 을 초과하고/하거나 함염 브룩필드 점도(saline Brookfield viscosity)가 약 2.0mPa.s 를 초과하고,

(b) 0.005Hz 에서의 탄젠트 엘타의 레올로지 진동값(rheological oscillation value)이 0.7 을 초과하고/하거나,

(c) 탈이온화 SLV 점도수가, 분지화제(branching agent)의 부재하에 제조된 상응하는 비분지 중합체의 염화(salted) SLV 점도수의 3배 이상인, 충전 종이의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 수용성의 음이온성 분자 중합체가 상기 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체 및, 사용되는 경우, 상기 양이온성 응고제를 첨가하기 전에 셀룰로스 혼탁물에 존재하는, 충전 종이의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 수용성의 음이온성 분지 중합체를 함유하는 상기 셀룰로스 혼탁물이, 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체 및, 사용되는 경우, 상기 양이온성 응고제를 첨가하기 전에 기계 분해(mechanical degradation)시키는 하나 이상의 스테이지로 처리하는, 충전 종이의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 수용성의 음이온성 분지 중합체가 원심스크린(centrifiscreen) 전에 첨가되고, 상기 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체 및, 사용되는 경우, 양이온성 응고제가 원심스크린 후에 셀룰로스 혼탁액에 첨가되는, 충전 종이의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 충전 종이가 강광택지(SC지: super calendered paper)인, 충전 종이의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 기계 펠프가 석재 쇄목(SGW: stone-ground wood), 가압 쇄목(PGW: pressurised ground wood), 열기계 펠프(TMP: thermomechanical pulp), 화학열기계 펠프(CTMP: chemithermomechanical pulp), 표백된 화학열기계 펠프(BCTMP: bleached chemi-thermo mechanical pulp) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 충전 종이의 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 기계 펠프 함량이 셀룰로스 혼탁물의 건조 중량을 기준으로 하여 10 내지 75중량%, 바람직하게는 30 내지 60중량%인, 충전 종이의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 충전제가 탄산칼슘, 이산화티탄 및 고령토, 바람직하게는 침강된 탄산칼슘으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 충전 종이의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 있어서, 배수 전에 상기 셀룰로스 혼탁물에 존재하는 충전제가, 혼탁물의 건조 중량을 기준으로 하여 30중량% 이상, 바람직하게는 50 내지 65중량%인, 충전 종이의 제조방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서, 충전 종이의 제조방법이 GAP 포머 초지기 또는 기타 트윈 와이어 초지기에서 수행되는, 충전 종이의 제조방법.

명세서

- <1> 본 발명은 기계 펠프를 함유하는 자료(furnish)로부터 충전 종이를 제조하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 고도로 충전된 기계지 등급, 예를 들면, 강광택지(super calendered paper)(SC-paper) 또는 피복된 로토그라비어(예: LWC)의 제조방법을 포함한다.
- <2> 중합체성 보유 향상제(retention aid)를 첨가하여 셀룰로스성 저농도 원료(thin stock)를 응집(flocculation) 시킨 다음, 이동 스크린(종종 기계 와이어라고 함)을 통해 상기 응집된 혼탁물을 배수시킨 다음, 습윤 시트를 형성시키고 이어서 이를 건조시키는 것을 포함하는 방법으로 종이를 제조하는 것은 익히 공지되어 있다. 몇몇 중합체는 다소 조악한 플록(floc)을 생성하며, 보유 및 배수가 우수할 수 있지만, 불행하게도 수득한 시트를 건조시키는 속도 및 형성이 손상될 수 있다. 단일중합체성 보유 향상제를 첨가함으로써 보유, 배수, 건조 및 형성 사이의 최적의 균형을 수득하는 것은 종종 어려우며, 따라서 2가지 개별적인 물질을 순서대로 또는 몇몇 경우 동시에 가하는 것이 일반적으로 수행된다.
- <3> SC지 또는 피복된 로토그라비어지와 같은 기계 등급의 충전 종이는 종종 가용성 이중 중합체 보유 시스템을 사

용하여 제조한다. 이는 저농도 원료에 첨가하기 전에 수용액으로서 함께 블렌딩되는 2종의 수용성 중합체의 사용을 이용한다. 일반적으로 중합체들 중의 하나는 다른 것보다 분자량이 클 것이다. 2개 중합체 모두 통상적으로 선형이고 합당하게 가능한 한 수용성일 것이다. 통상적으로 저분자량 중합체 성분, 예를 들면, 폴리아민, 폴리에틸렌이민 또는 polyDADMAC(디알릴 디메틸 암모늄 클로라이드의 중합체) 응고제는 높은 양이온성 전하 밀도를 가질 것이다. 저분자량 중합체와는 대조적으로, 고분자량 중합체 성분은 상대적으로 낮은 양이온성 전하 밀도를 갖는 경향이 있다. 통상적으로 이러한 고분자량 중합체는 아크릴아미드 또는 예를 들면, 폴리비닐 아민을 기재로 한 양이온성 중합체일 수 있다. 양이온성 중합체의 블렌드는 통상적으로 cat/cat 보유 시스템이라고 한다.

<4> 종이 및 보드지의 일반적 제조 분야에서, 다른 보유 시스템을 사용하는 것이 공지되어 있다. 규질 물질을 사용하는 마이크로입자 보유 시스템이 보유 및 배수를 개선시키는 데 매우 유효한 것으로 밝혀졌다. EP-A 제235,893호에는 전단 단계 이전에 실질적으로 선형인 양이온성 중합체를 제지 원료에 첨가하여 응집을 발생시키고, 하나 이상의 전단 단계를 통하여 응집된 원료를 통과시킨 다음 벤토나이트를 도입하여 재응집시키는 방법이 기재되어 있다. 약간 가교결합된 완전히 선형인 양이온성 중합체 이외에도, 예를 들면, EP-A 제202780호에 기재된 분지된 중합체도 사용될 수 있다. 당해 방법은 강화된 보유, 배수 및 형성을 제공하므로, 상표명 Hydrocol1하에 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)에 의해 성공적으로 상용화되었다.

<5> 제지 산업에 사용되는 다른 마이크로 입자 시스템의 예가 콜로이드성 실리카에 대해서는 EP-A 제0041056호 및 미국 특허 제4385961호에, 양이온성 아크릴아미드 중합체와 함께 사용되는 실리카계 콜에 대해서는 국제 공개공보 제WO-A9405596호 및 국제 공개공보 제WO-A9523021호에 기재되어 있다. 미국 특허 제6358364호, 미국 특허 제6361652호 및 미국 특허 제6361653호는 이러한 의미에서 각각 고분자량 응집제 및/또는 전분과 결합한 보로실리케이트의 사용이 기재되어 있다.

<6> 무기 불용성 마이크로입상 물질 이외에도, 유기 중합체성 마이크로입상 물질이 또한 제지 방법에 대해 공지되어 있다.

<7> 미국 특허 제5167766호 및 미국 특허 제5274055호에는, 평균 직경이 가교결합되는 경우 750nm 미만이고 가교결합되지 않은 경우 60nm 미만인 이온성 유기 마이크로입자 또는 마이크로비드를 사용하는, 배수 및 보유가 개선된 제지 방법이 논의되어 있다. 마이크로입자 또는 마이크로비드는 고분자량 이온성 유기 중합체 및/또는 다당류와 함께 사용된다. 당해 방법은 때로는 명반을 포함할 수 있다.

<8> 미국 특허 제2003 0192664호에는 비닐 아민 중합체를 이온성 유기 가교결합된 중합체성 마이크로비드와 사용하는 제지 방법이 기재되어 있다. 고분자량, 구조 및 전하의 최적화로 배수 속도가 개선된 시스템이 제공된다. 상이한 응고제, 예를 들면, 폴리에틸렌 이민, 명반 또는 폴리아민의 첨가는 중합체성 마이크로비드를 사용하는 당해 시스템의 배수 속도를 추가로 증가시킨다고 한다.

<9> 국제 공개공보 제WO-A9829604호에는 양이온성 중합체성 보유 향상제를 셀룰로스 혼탁물에 첨가하여 플록을 형성하고, 플록을 기계적으로 붕괴시킨 다음, 제2 중합체성 보유 향상제로서 수용성 음이온성 중합체 용액을 첨가하여 혼탁물을 재응집시키는 제지 방법이 기재되어 있다. 음이온성 중합체성 보유 향상제는 0.005Hz에서의 탄젠트 델타의 레올로지 진동값(rheological oscillation value)이 0.7이고/하거나 탈이온화 SLV 점도가 분지화제(branching agent)의 부재하에 제조된 상응하는 중합체의 가염(salted) SLV 점도가의 3배 이상인 분지 중합체이다. 당해 방법은 초기의 선행 기술 방법과 비교하여 보유, 배수 및 형성의 현저한 개선이 제공된다. 탈수 및 보유 값 둘 다에서 목적하는 개선이 달성되지 않으므로 분지화제의 양은 지나치게 많지 않아야 한다는 것이 8쪽에 강조되어 있다.

<10> 미국 특허 제6616806호에는 고유 점도가 4dL/g 이상인 다당류 또는 합성 중합체로부터 선택된 실질적으로 수용성인 중합체를 첨가한 다음 재응집 시스템을 후속적으로 첨가하여 재응집시키는 3성분 제지 방법이 밝혀져 있다. 재응집 시스템은 규질 물질과 실질적으로 수용성인 중합체를 포함한다. 재응집 시스템보다 먼저 첨가되는 수용성 중합체는 고유 점도가 4dL/g을 초과하고 0.005Hz에서의 탄젠트 델타의 레올로지 진동값이 0.7을 초과하는 수용성의 분지된 중합체이다. 배수는 기타 공지된 선행 기술 방법과 비교하여 형성성이 크게 손상되지 않고 증가된다.

<11> 미국 특허 제6395134호에는 셀룰로스 혼탁물이 수용성 양이온성 중합체, 규질 물질 및 고유 점도가 4dL/g을 초과하고 0.005Hz에서의 탄젠트 델타의 레올로지 진동값이 0.7을 초과하는 에틸렌계 불포화 단량체로부터 형성된 음이온성 분지된 수용성 중합체를 사용하여 응집된 3성분 시스템을 사용한 제지 방법이 기재되어 있다. 당해

방법은 콜로이드성 실리카의 부재하에 음이온성 분지 중합체보다 신속한 배수 및 우수한 형성을 제공한다. 미국 특허 제6391156호에는 규질 물질로서 특히 벤토나이트가 사용되는 유사한 방법이 기재되어 있다. 당해 방법은 또한 양이온성 중합체 및 음이온성 분지 중합체가 벤토나이트의 부재하에 사용되는 방법보다 신속한 배수 및 우수한 형성을 제공한다.

<12> 미국 특허 제6451902호에는 특히 저농도 원료 스트립에서 수용성 합성 양이온성 중합체를 셀룰로스 혼탁물에 첨가하여 응집시킨 다음, 기계적으로 봉괴시키는 제지 방법이 기재되어 있다. 원심스크린(centrifiscreen) 후 수용성 음이온성 중합체 및 규질 물질을 첨가하여 셀룰로스 혼탁물을 재응집시킨다. 적합하게는 수용성 음이온성 중합체는 선형 중합체일 수 있다. 당해 방법은 음이온성 중합체의 부재하에 양이온성 중합체 및 벤토나이트와 비교하여 배수 속도를 현저히 증가시킨다.

<13> 선행 기술 방법들은 보유 및 배수의 개선을 제공하고, 종종 보유, 배수 및 형성간의 균형을 개선시키려는 것이다. 그럼에도 불구하고 보유 및 배수는 동시에 증가된다. 위에서 언급된 선행 기술 중 어느 것도 보유, 특히 회분 보유가 증가되지만 배수는 유지되거나 감소되는 방법을 의도하지 않고 있다. 전통적인 제지 방법은 언제나 초지기(paper machine)에 대한 보다 높은 생산성을 달성하기 위해 보유 및 배수를 증가시킬 뿐 아니라 동시에 형성을 개선시키는 데 중점을 두고 있다.

<14> 그러나, 종종 캡포머(Gapformer)라고 하는, 매우 신속한 배수 트윈 와이어 형성 구획(drawing twin wire forming section)을 갖는 초지기의 도입으로, 기계적 수단에 의한 시트 구축 및 제지 원료 배수가 매우 개선된다. 캡포머형 초지기는 오늘날 종종 로토그라비어 인쇄용지, 예를 들면, 강광택지(SC) 또는 경량 코트지(light weight coated paper)(LWC paper)의 제조에 종종 사용된다. 캡포머는 종이 혼탁물을, 특히 34 내지 60g/m²의 더 낮은 평량(basis weight)에 대해 추가의 강화된 배수 속도가 필요하지 않을 정도로 충분히 신속하게 배수시킨다. 어떤 경우에는 캡포머는 고수준의 초기 배수를 제공한다. 이러한 초기 배수가 지나치게 높은 경우, 이는 본질적인 하부스트립 전단 및 배수 구성 요소의 작용에 대해 불리할 수 있다. 이는 섬유 혼탁물의 최소 농도가 배수 펄스를 고전단력으로 적용하여 형성 및 z-방향성 시트 구축을 최적화하는 데 필요하기 때문이다.

<15> 캡포머 초지기에 대한 설명은 문헌[참조: "Duoformer CFD-a new development in the field of sheet forming systems" from Schmidt-Rohr, V.; Kohl, B., J.M. Voith GmbH, Heidenheim, Germany Wochenblatt fur Papierfabrikation (1992), 120 (11-12), 455-8, 460]에서 찾을 수 있다. 당해 문헌에는 형성 롤에서 일정한 압력을 사용한 초기 배수가 높은 보유를 발생시키는 것으로 기술되어 있다. D-단면(section)에서 대향하는 바의 압력 펄스에 의한 후속적인 배수는 형성을 강화시킨다. 따라서, Duoformer CFD로 현저히 개선된 형성성과 개선된 보유율이 달성될 수 있다. 문헌[참조: "Together-Magazin fur Papiertechnik" (Issue 6 (1998), Bock, K.-J.; Moser, J.; published by Voith Sulzer Papiertechnik GmbH & Co. KG, editor Dr. Wolfgang Mohle, Corporate Marketing, Voith Sulzer Papiertechnik GmbH)]의 독일어판에는 "D-단면(호일 또는 블레이드 단면)"이라는 제목하에 z-방향으로의 시트 구축이 효과적으로 조절될 수 있는 것으로 기술되어 있다. 그러나, 섬유의 이동도를 허용하기 위해 섬유가 여전히 혼탁물의 형태라는 것이 중요하다. D-단면으로 인하여 매우 우수한 결과가 달성된다는 것이 추가로 설명되어 있다. D-단면에서 탈수를 증가시킴으로써 형성이 매우 개선된다는 것이 기술되어 있다.

<16> 전문지[참조: J.M. Voith GmbH, "Triple Star" - The state of the art and most efficient production line in the world for woodfree coated papers; Kotitsche, G., Merzeder, K.-D. and Tiefengruber, M. from Sappi Gratkorn GmbH; Voith trade publication p316e, 6.98 4000, page 7, column 2, paragraph 3, figure 8]에는 "전자의 호일 단면에서 배수되는 유량은 가능한 한 높아야 한다"고 기술되어 있다. 이러한 방법으로 균일하고 유연한 형성이 달성된다.

<17> 위에서 언급한 원리들은 캡포머의 가장 신규한 발생에 대해서도 여전히 유효하다. 보이트(Voith) 전문지의 p3276 e 4000 2002-06("Duoformer TQv")에는 D-단면으로도 공지되어 있는 적재된 형성 블레이드 및 굴곡 흡인 박스가 우수한 형성에 대한 선행 조건인 것으로 기술되어 있다. 박스는 z-방향으로 탈수 및 조절 시트 구조에 대한 2개의 챔버를 갖는다. 추가로 "지료 품질과 함께, 등급에 관계 없이 형성에 영향을 미치는 두 가지 주요 파라미터가 발견되었다: 형성 블레이드의 사용 및 형성 슈(forming shoe)의 급류 유량"이라고 기술되어 있다. 높은 형성 슈 유량은 형성 블레이드가 적재되는지의 여부에 관계없이, 어떠한 상황에서라도 형성을 개선시킨다. 이는 혼탁물이 섬유 이동을 가능하게 할 정도로 충분히 액상인 경우 형성 블레이드가 최상으로 작동되는 효과로 인한 것이다.

<18> 또 다른 예는, 예를 들면, 제WO-2004018768호에 따라 제작되고 가공된, 캡포머의 조절된 초기 배수의 중요성을

역시 강조한다. Metso 전문지 EN_03(12/2004)에는, BelBaie V 캡포머가 "약한 초기 탈수 및 적재 가능한 블레이드 덕분으로 보다 우수한 형성"(1쪽)을 전달하는 것으로 기술되어 있다. 추가의 정보는 문헌[참조: "Bel Baie V upgrade" (Swietlik, Frank; Irwin, Jeff; Jaakkola, Jyrki. Metso Paper USA, Norcross, GA, USA. - Preprint - Annual Meeting, Pulp and Paper Technical Association of Canada, 90th, Montreal, QC, Canada, Jan. 27-29, 2004 (2004), Book A A109-A112. Publisher: Pulp and Paper Technical Association of Canada, Montreal, Que)]에서 찾을 수 있다.

<19> 또한, 비교 가능한 상황은, 시트를 통상적인 포드리니어 테이블(Fourdrinier table)에서 형성시킨 다음 탈수 구성 요소를 갖는 상부 와이어를 동일한 방식으로 적용하는, 하이브리드 포머에도 적용된다. 이러한 하이브리드 포머의 일반적인 설명은 문헌[참조: "Sheet forming with Duoformer D and pressing with shoe presses of the Flexonip type for manufacturing of linerboard and testliner, corrugating medium and folding boxboard" (Grossmann, U.; J.M. Voith GmbH, Heidenheim, Germany. Wochenblatt fur Papierfabrikation (1993), 121 (19), 775-6, 778, 780-2.)]에서 찾을 수 있다. 배수의 조절은 시트 제작 및 최종 제품 품질에 결정적이다.

<20> 다수의 경우 배수를 단순히 증가시키는 것은 최적의 종이 품질을 수득하는 해결책을 제공하지 않는다는 것이 명백하다. 반대로 조절된 배수를 제공하는 것이 바람직할 것이다.

<21> 블레이드 단면에서의 증가된 탈수는 형성 구역으로 보다 많은 물을 운반하는 팬 펌프 속도를 증가시키고/시키거나, 배수 구성 요소를 조절하고/하거나, 헤드박스 고체를 감소시키고/시키거나, 형성 룰에서 초기 배수를 감소시켜 달성될 수 있지만, 그럼에도 불구하고 종이 품질을 최적화시키는 화학적 수단을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 특히 감소된 배수를 가능하게 하지만 보유를 강화시키는 화학적 보유 시스템을 제공하는 것이 바람직 할 것이다. 특히 플록 크기 분포를 최적화시키는 이외에 목적하는 충전제 수준을 달성하기 위해 적합한 회분 보유와 함께 시트 제작을 최적화시키는 것이 바람직할 것이다. 개선된 형성에 대해 보다 미세한/작은 응집물을 생성하는 이외에 이를 달성하는 것이 특히 바람직할 것이다. 추가로, 증가된 회분 보유 및 바람직하게는 형성을 제공하면서, 기계 등급의 충전 종이에 대한 배수를 유지하거나 바람직하게는 감소시키는 방법을 제공하는 것이 바람직할 것이다.

<22> 본 발명에 따라, 본 발명자들은, 기계 펄프 및 충전제를 함유하는 고농도 원료 셀룰로스 혼탁물을 제공하는 단계; 상기 고농도 원료 혼탁물을 희석시켜 저농도 원료 혼탁물(여기서, 충전제는 저농도 원료 혼탁물의 건조 중량을 기준으로 하여, 10중량% 이상의 양으로 존재한다)을 형성시키는 단계; 상기 고농도 원료 혼탁물 및/또는 상기 저농도 원료를, 수용성의 음이온성 분지 중합체(i) 및 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체(ii)를 포함하는 중합체성 보유/배수 시스템을 사용하여 응집시키는 단계; 및 스크린 위에서 저농도 원료 혼탁물을 배수시켜 시트를 형성한 다음 상기 시트를 건조시키는 단계를 포함하는, 충전 종이의 제조방법을 제공한다.

<23> 이례적으로, 당해 방법은 배수를 증가시키지 않고 평행에 대해 동일하거나 상승된 회분 수준으로 나타나는 전체 보유량에 비하여 동일하거나 상승된 회분 보유량을 발생시킨다. 몇몇 경우, 전체 보유량은 증가된다. 추가로, 다수의 경우 배수는 감소된다. 당해 방법은 또한 형성의 개선을 제공한다. 자유로운 배수의 이러한 감소 또는 유지는 특히 신속한 배수 초기기의 경우, 시트 제작의 최적화를 가능하게 한다. 바람직한 형태에서, 본 발명자들은 또한 선행 기술의 방법과 비교하여 기계 등급 용지, 특히 SC지의 제조시 전체 중합체 용량이 감소됨을 밝혀내었다. 본 발명자들은 또한 당해 방법이 개선된 형성, 기공 크기, 인쇄적성 뿐만 아니라 초기기의 프레스 단면에서의 우수한 작업적성을 유도하는 작은 플록의 형성을 가능하게 한다는 것을 밝혀내었다.

<24> 이러한 개선은 배수 및 보유의 증가를 발생시키는 양이온성 중합체 및 음이온성 분지 중합체를 사용하는, 위에서 언급한 선행 기술, 예를 들면, 제WO-A-9829604호로부터 예상될 수 없는 것이다. 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 본 발명자들은 본 발명에서 음이온성 분지 중합체 및/또는 양이온성 중합체가 기계 섬유 및 10중량% 이상의 충전제를 함유하는 셀룰로스 혼탁물과 어떻게 해서든 상호 작용하여 보유도 또는 특히 회분 보유도로부터 배수율을 분리시킨다고 믿는다. 배수율과 전체 보유율 또는 회분 보유율의 이러한 분리는 디커플링 효과(decoupling effect)라고 할 수 있다.

<25> 배수율과 회분 보유율의 이러한 디커플링은 기계 등급 충전 종이, 예를 들면, 로토그라비어 인쇄용지, 예를 들면, 강광택지(SC-paper) 및 경량 코트지(LWC paper)의 제조에 특히 유용하다.

<26> 고충전 종이의 제조에서 본 발명의 방법은 우선적으로 보다 많은 충전제를 종이 시트로 혼입시키기 위한 수단을 제공한다. 따라서, 회분 보유율이 전체 보유율에 비해 증가되는 본 발명의 바람직한 형태에서, 상대적인 섬유 보유도(level of retention)는 감소되는 경향이 있다. 이는 종이 시트가 높은 충전제 농도 및 감소된 섬유 농

도를 함유하도록 하는 이점이 있다. 이는 섬유가 충전제보다 고가이므로 현저한 상업적 이익을 발생시킨다.

- <27> 바람직하게는 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체는 고유 점도가 1.5dL/g 이상인 천연 중합체 또는 합성 중합체이다. 적합한 천연 중합체는, 통상적으로 후개질에 의해 양이온성 전하를 운반하거나, 그렇지 않으면 양이온성 전하와 음이온성 전하를 둘 다 운반함에 의해 양쪽성인 다당류를 포함한다. 통상적인 천연 중합체는 양이온성 전분, 양쪽성 전분, 키틴, 키토산 등을 포함한다. 바람직하게는 양이온성 또는 양쪽성 중합체는 합성 중합체이다. 보다 바람직하게는 합성 중합체는 에틸렌계 불포화 양이온성 단량체 또는 하나 이상의 양이온성 단량체를 포함하고, 양쪽성인 경우, 하나 이상의 양이온성 단량체 및 하나 이상의 음이온성 단량체를 포함하는 단량체의 블렌드로부터 형성된다. 중합체가 양쪽성인 경우, 양쪽성 중합체가 주로 양이온성이 되도록 음이온 그룹보다 양이온 그룹을 더 많이 운반하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 양이온성 중합체가 바람직하다. 특히 바람직한 양이온성 또는 양쪽성 중합체는 고유 점도가 3dL/g 이상이다. 통상적으로 고유 점도는 4dL/g 이상이고, 종종 20 또는 30dL/g으로 높을 수 있지만, 바람직하게는 4 내지 10dL/g이다.
- <28> 중합체의 고유 점도는 중합체의 활성 함량을 기준으로 하여 중합체의 수용액(0.5 내지 1% w/w)을 제조하여 측정할 수 있다. 이러한 0.5 내지 1% 중합체 용액 2g을 용적측정 플라스크 속에서 pH 7.0으로 완충시킨(탈이온수 1L 당 이수소인산나트륨 1.56g 및 인산수소이나트륨 32.26g을 사용함) 2M 염화나트륨 용액 50mL를 사용하여 100mL로 희석하고, 전체를 탈이온수로 100mL 표시로 희석시킨다. 중합체의 고유 점도를 1번 혼탁도 점도계를 사용하여 1M 완충 염 용액 중에서 25°C에서 측정한다. 기술된 고유 점도 값은 달리 언급되지 않는 한 당해 방법에 따라 측정한다.
- <29> 상기 중합체는 수용성 단량체 또는 수용성 단량체 블렌드의 중합으로 제조할 수 있다. 수용성이란, 수용성 단량체 또는 수용성 단량체 블렌드가 25°C에서 물 100mL 중에서 5g 이상의 수용해도를 가짐을 의미한다. 중합체는 임의의 적합한 중합 방법에 의해 편리하게 제조할 수 있다.
- <30> 바람직하게는, 수용성 중합체는 양이온성이고 하나 이상의 에틸렌계 불포화 양이온성 단량체와 임의로 본원에 언급된 음이온성 단량체 하나 이상으로부터 형성된다. 양이온성 단량체는 디알킬아미노 알킬(메트)아크릴레이트, 디알킬아미노 알킬(메트)아크릴아미드(이의 산 부가염 및 4급 암모늄 염 포함), 디알릴 디메틸 암모늄 클로라이드를 포함한다. 바람직한 양이온성 단량체는 디메틸아미노 에틸 아크릴레이트 및 디메틸 아미노에틸 메타크릴레이트의 메틸 클로라이드 4급 암모늄 염을 포함한다. 적합한 비이온성 단량체는 불포화 비이온성 단량체, 예를 들면, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 하이드록시에틸 아크릴레이트, N-비닐파롤리돈을 포함한다. 특히 바람직한 중합체는 아크릴아미드와 디메틸아미노 에틸 아크릴레이트의 메틸 클로라이드 4급 암모늄 염과의 공중합체를 포함한다.
- <31> 중합체가 양쪽성인 경우, 이는 하나 이상의 양이온성 단량체 및 하나 이상의 음이온성 단량체 및 임의로 하나 이상의 비이온성 단량체로부터 제조한다. 양이온성 단량체 및 임의로 비이온성 단량체는 양이온성 중합체에 대해 위에 기술되어 있다. 적합한 음이온성 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 크로톤산, 이타콘산, 비닐설폰산, 알릴설폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산 및 이의 염을 포함한다.
- <32> 중합체는 실질적으로 분지화제 또는 가교결합체의 부재하에 제조된다는 점에서 선형일 수 있다. 또 다른 방법으로 중합체는 예를 들면, EP-A 제202780호에서와 같이 분지되거나 가교결합될 수 있다.
- <33> 바람직하게는 중합체는 역상 유화 중합에 이어 임의로, 종종 공비 탈수라고 하는, 감압 및 감온하의 탈수에 의해 유중 중합체 입자의 분산액을 형성함으로써 제조할 수 있다. 또 다른 방법으로 중합체는 역상 혼탁 중합에 의해 비드 형태로, 또는 수용액 중합에 이은 분쇄, 건조 및 이어서 연삭에 의해 분말로서 제조할 수 있다. 중합체는 예를 들면, EP-A 제150933호, EP-A 제102760호 또는 EP-A 제126528호에 정의된 방법에 따라, 혼탁 중합에 의해 비드로서, 또는 유중수 유화 중합에 의해 유중수 에멀젼 또는 분산액으로서 제조할 수 있다.
- <34> 중합체는 양이온성이며 10중량% 이상의 양이온성 단량체 또는 단량체들로부터 형성되는 것이 특히 바람직하다. 양이온성 단량체 단위를 20 또는 30중량% 이상 포함하는 중합체가 보다 더 바람직하다. 매우 높은 양이온화도, 예를 들면, 양이온성 단량체 단위 50% 초과 80% 이하, 또는 100%까지도 갖는 양이온성 중합체를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 양이온성 제2 응집성 중합체가 양이온성 폴리아크릴아미드, 디알킬 디알릴 암모늄 클로라이드, 예를 들면, 디알릴 디메틸 암모늄 클로라이드, 디알킬 아미노 알킬(메트)아크릴레이트(또는 이의 염) 및 디알킬 아미노 알킬(메트)아크릴아미드(또는 이의 염)의 중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 경우가 특히 바람직하다. 기타 적합한 중합체는 폴리비닐 아민 및 마니히(Manich) 개질된 폴리아크릴아미드를 포함한다. 특히 바람직한 중합체는 디메틸 아미노 에틸 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 20 내지 60중량% 및 아크릴

아미드 40 내지 80중량%를 포함한다.

- <35> 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체의 용량은 유효량이어야 하고, 통상적으로 건조 셀룰로스 혼탁물 1t당 20g 이상, 일반적으로 50g 이상이다. 용량은 1t당 1 또는 2kg 정도로 높을 수 있지만 통상적으로 1t당 100 또는 150g의 범위 내이다. 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체의 용량이 1t당 200g 이상, 통상적으로 250g 이상, 종종 300g 이상인 경우, 통상적으로 보다 유효한 결과가 달성된다.
- <36> 양이온성 또는 양쪽성 중합체를 고농도 원료 또는 저농도 원료 스트림으로 첨가할 수 있다. 바람직하게는, 양이온성 또는 양쪽성 중합체는 저농도 원료 스트림으로, 예를 들면, 한 단계 또는 기계 분해(mechanical degradation) 단계들, 예를 들면, 팬 펌프 또는 원심스크린 전에 첨가한다. 바람직하게는 중합체는 기계 분해 단계들 중의 하나 이상 후에 첨가한다.
- <37> 특히 유효한 결과는 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체가 양이온성 응고제와 함께 사용되는 경우에 나타난다. 양이온성 응고제는 무기 물질, 예를 들면, 명반, 폴리알루미늄 클로라이드, 염화알루미늄 삼수화물 및 알루미노클로로 수화물일 수 있다. 그러나, 양이온성 응고제가 유기 중합체인 것이 바람직하다.
- <38> 양이온성 응고제는 바람직하게는 예를 들면, 상대적으로 높은 양이온화도를 갖는 상대적으로 저분자량 중합체일 수 있는 수용성 중합체이다. 예를 들면, 중합체는 중합되어 고유 점도가 3dL/g 이하의 중합체를 제공하는 임의의 적합한 에틸렌계 불포화 양이온성 단량체의 단독중합체일 수 있다. 통상적으로 고유 점도는 일반적으로 0.1 dL/g 이상, 종종 0.2 또는 0.5dL/g 내지 1 또는 2dL/g의 범위이다. 디알릴 디메틸 암모늄 클로라이드(DADMAC)의 단독중합체가 바람직하다. 중요한 기타 양이온성 응고제는 폴리에틸렌 이민, 폴리아민 에피클로로하이드린 및 폴리디시아노디아미드를 포함한다.
- <39> 저분자량 고양이온화도 중합체는 예를 들면, 아민과 기타 적합한 2관능성 또는 3관능성 화학종파의 축합으로 형성된 부가 중합체일 수 있다. 예를 들면, 중합체는 디메틸아민, 트리메틸아민 및 에틸렌 디아민 등으로부터 선택된 하나 이상의 아민과 에피클로로하이드린(에피클로로하이드린이 바람직함)을 반응시켜 형성될 수 있다. 기타 적합한 양이온성 응고제 중합체는 저분자량 고전하 밀도 폴리비닐 아민을 포함한다. 폴리비닐 아민은 비닐 아세트아미드를 중합시켜 폴리비닐 아세트아미드를 형성시킨 다음, 가수분해시켜 폴리비닐 아민을 수득하여 제조할 수 있다. 일반적으로, 양이온성 응고제는 2mEq/g 이상, 통상적으로 3mEq/g 이상의 양이온성 전하 밀도를 나타내고, 4 또는 5mEq/g 또는 그 이상으로 높을 수 있다.
- <40> 양이온성 응고제가 고유 점도가 1 또는 2dL/g 이상 종종 3dL/g 이하 또는 그보다 높을 수도 있고 3meq/g 초과의 양이온성 전하 밀도를 나타내는 합성 중합체, 바람직하게는 DADMAC의 단독중합체인 것이 특히 바람직하다. polyDADMAC는 DADMAC 단량체의 수용액을 산화환원 개시제를 사용하여 중합시켜 중합체의 수용액을 제공함으로써 제조할 수 있다. 또 다른 방법으로, DADMAC 단량체의 수용액을 혼탁제, 예를 들면, 계면활성제 또는 안정제를 사용하여 수 불흔화성 액체에 혼탁시키고, 중합시켜 polyDADMAC의 중합체성 비드를 형성할 수 있다.
- <41> 특히 바람직한 양이온성 응고제는 2dL/g 이상의 고유 점도를 나타내는 DADMAC의 상대적으로 고분자량 단독중합체이다. 이러한 중합체는 DADMAC 단량체, 라디칼 개시제 또는 단량체를 기준으로 하여 0.1 내지 5%의 라디칼 개시제의 혼합물 및 임의로 퀼레이트화제를 함유하는 수용액을 제조하여 제조할 수 있다. 당해 단량체 혼합물을 60°C 미만의 온도에서 가열하여 단량체를 전환도가 80 내지 99%인 단독중합체로 중합시킨다. 이어서, 당해 단독중합체를 60 내지 120°C의 양방향 온도로 가열하여 후처리시킨다. 통상적으로 DADMAC의 이러한 중합체는 제PCT/EP 2006/067244호에 제시된 설명에 따라 제조할 수 있다.
- <42> 양이온성 응고제의 유효량은 건조 셀룰로스 혼탁물 1t당 전형적으로 20g 이상, 통상적으로 50g 이상이다. 용량은 1t당 1 또는 2kg 정도로 높을 수 있지만, 통상적으로 1t당 100 또는 150g 내지 800g의 범위이다. 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체의 용량이 1t당 200g 이상, 통상적으로 1t당 250g 이상, 종종 1t당 300g 이상인 경우, 통상적으로 보다 유효한 결과가 달성된다.
- <43> 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체 및 양이온성 응고제는 순차적으로 또는 동시에 첨가할 수 있다. 양이온성 응고제는 고농도 원료로 또는 저농도 원료로 첨가할 수 있다. 일부 환경하에, 양이온성 응고제를 혼합체스트 또는 블렌드 체스트로 가하거나 또는 고농도 원료의 하나 이상의 성분으로 가하는 것이 유용할 수 있다. 양이온성 응고제는 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체 전에 첨가할 수 있거나 또는 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체 다음에 첨가할 수 있다. 그러나, 바람직하게는 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체 및 양이온성 응고제는 블렌드로서 셀룰로스 혼탁물에 첨가한다. 당해 블렌드는 cat/cat 보유 시스템이라고 언급할 수 있다.

- <44> 일반적으로 수용성의 음이온성 또는 양쪽성 중합체는 음이온성 응고제보다 큰 분자량(및 보다 높은 고유 점도)을 갖는다.
- <45> cat/cat 블렌드의 양은 통상적으로 두 성분들 각각에 대해 위에서 기술한 바와 같다. 일반적으로 본 발명자들은 음이온성 또는 양쪽성 중합체 단독의 용량 또는 cat/cat 블렌드의 용량이 음이온성 분지 중합체가 포함되지 않은 시스템과 비교하여 적다는 것을 밝혀내었다.
- <46> 수용성의 음이온성 분지 중합체는 구조화가 중합체를 불용성으로 만들 정도로 과도하지 않다면, 어느 정도 이상의 분지화 또는 구조화도를 갖는 어떠한 적합한 수용성 중합체라도 될 수 있다.
- <47> 바람직하게는 수용성의 음이온성 분지 중합체는, (a) 고유 점도가 1.5 dL/g 을 초과하고/하거나 함염 브룩필드 점도(saline Brookfield viscosity)(UL 점도)가 약 2.0 mPa.s 를 초과하고/하거나, (b) 0.005Hz 에서의 탄젠트 델타의 레올로지 진동값이 0.7을 초과하고/하거나, (c) 탈이온화 SLV 점도수가 분지화제의 부재하에 제조된 상응하는 비분지 중합체의 염화(salted) SLV 점도수의 3배 이상이다.
- <48> 음이온성 분지 중합체는, 예를 들면, 제WO-A-9829604호에 기재된 바와 같이, 하나 이상의 음이온성 또는 잠재적 음이온성 에틸렌계 불포화 단량체와 소량의 분지화제를 포함하는 수용성 단량체 블렌드로부터 형성된다. 일반적으로, 중합체는 음이온성 수용성 단량체 5 내지 100중량%와 비이온성 수용성 단량체 0 내지 95중량%의 블렌드로부터 형성된다.
- <49> 통상적으로 수용성 단량체는 수용해도가 $5\text{g}/100\text{cm}^3$ 이상이다. 음이온성 단량체는 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 살폰산, 알릴 살폰산 및 비닐 살폰산 및 알칼리 금속 또는 이의 암모늄 염으로부터 선택된다. 비이온성 단량체는 바람직하게는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-비닐 피롤리돈 및 하이드록시에틸 아크릴레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 특히 바람직한 분지 중합체는 나트륨 아크릴레이트와 분지화제, 또는 아크릴아미드, 나트륨 아크릴레이트 및 분지화제를 포함한다.
- <50> 분지화제는 카복실 또는 기타 펜던트 그룹(예를 들면, 에폭사이드, 실란, 다가 금속 또는 포름알데히드)을 통한 반응에 의해 분지화를 발생시키는 어떠한 화학 물질이라도 될 수 있다. 바람직하게는 분지화제는 중합체를 형성시키는 단량체 블렌드에 포함되는 폴리에틸렌계 불포화 단량체이다. 분지화제의 필요량은 특정 분지화제에 따라 변화된다. 따라서, 폴리에틸렌계 불포화 아크릴 분지화제, 예를 들면, 메틸렌 비스 아크릴아미드를 사용하는 경우, 몰량은 통상적으로 30mol ppm 미만, 바람직하게는 20ppm 미만이다. 일반적으로, 이는 10ppm 미만, 가장 바람직하게는 5ppm 미만이다. 분지화제의 최적량은 바람직하게는 약 0.5 내지 3 또는 3.5mol ppm 또는 3.8ppm 까지도 가능하지만, 몇몇 경우 7 또는 10ppm 을 사용하는 것이 요망될 수 있다.
- <51> 바람직하게는 분지화제는 수용성이다. 통상적으로 이는 이관능성 물질, 예를 들면, 메틸렌 비스 아크릴아미드 일 수 있거나 삼관능성, 사관능성 또는 보다 높은 다관능성 가교결합제, 예를 들면, 테트라 알릴 암모늄 클로라이드일 수 있다. 일반적으로 알릴 단량체는 낮은 반응도 비를 가지므로, 이는 덜 신속하게 중합되고, 따라서 폴리에틸렌계 불포화 알릴 분지화제, 예를 들면, 테트라 알릴 암모늄 클로라이드를 사용하는 경우, 보다 높은 수준, 예를 들면, 5 내지 30mol ppm , 또는 35mol ppm 또는 38ppm 까지도, 70 또는 100ppm 까지도 사용하는 것이 표준 관례이다.
- <52> 쇠 전이제를 단량체 혼합물로 포함시키는 것이 또한 바람직할 수 있다. 쇠 전이제가 포함되는 경우, 이는 2중량 ppm 이상의 양으로 사용될 수 있고, 또한 200중량 ppm 이하의 양으로 포함될 수도 있다. 통상적으로 쇠 전이제의 양은 10 내지 50중량 ppm 의 범위일 수 있다. 쇠 전이제는 어떠한 적합한 화학적 물질이라도, 예를 들면, 나트륨 하이포포스파이트, 2-머캅토에탄올, 말산 또는 티오글리콜산일 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 음이온성 분지 중합체는 쇠 전이제를 가하지 않고 제조한다.
- <53> 음이온성 분지 중합체는 일반적으로 유중수 애밀전 또는 분산액의 형태이다. 통상적으로, 중합체는 역상 애밀전을 형성하기 위해 역상 애밀전 중합에 의해 제조된다. 당해 생성물은 통상적으로 95중량% 이상의 입자 크기가 $10\mu\text{m}$ 미만, 바람직하게는 90중량% 이상의 입자 크기가 $2\mu\text{m}$ 미만, 예를 들면, 실질적으로 100nm 초과, 특히 실질적으로 500nm 내지 $1\mu\text{m}$ 의 범위이다. 중합체는 통상적인 역상 애밀전 또는 마이크로애밀전 중합 기술에 의해 제조할 수 있다.
- <54> 0.005Hz 에서의 탄젠트 델타 값은, 2시간 동안 텀블링 후, 탈이온수 중의 중합체 수용액 1.5중량%에서 진동 모드의 조절 응력 레오미터를 사용하여 수득한다. 당해 작업 동안 원추 각이 $1^\circ 58'$ 이고 절단값이 $58\mu\text{m}$ 인 6cm 아크

릴 원추(Item ref 5664)가 장착된 Carrimed CSR 100을 사용한다. 약 2 내지 3cc의 샘플 용적을 사용한다. 펠티어 플레이트(Peltier Plate)를 사용하여 온도를 $20.0 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 조절한다. 5×10^{-4} 라디안의 각 배치를 대수적으로 12단계에서 0.005 내지 1Hz의 진동수 스위프에 걸쳐 사용한다. G' 및 G'' 측정치를 기록하고 단젠트 델타(G''/G') 값을 계산하는 데 사용한다. 탄젠트 델타 값은 시스템 내의 손실(점성) 계수 G'' 대 저장(탄성) 계수 G' 의 비이다.

<55> 낮은 진동수(0.005Hz)에서는 샘플의 변형률이 선형 또는 분지형 얹힌 쇄를 풀 수 있을 정도로 충분히 느린 것으로 여겨진다. 망상 또는 가교결합된 시스템은 쇄의 영구적인 교락을 갖고 넓은 범위의 진동수에 걸쳐 낮은 탄젠트 델타 값을 나타낸다. 따라서, 낮은 진동수(예: 0.005Hz) 측정치를 사용하여 수성 환경에서 중합체 특성을 특징화시킨다.

<56> 음이온성 분자 중합체는 0.005Hz에서의 탄젠트 델타 값이 0.7을 초과한다. 바람직한 음이온성 분자 중합체의 탄젠트 델타 값은 0.005Hz에서 0.8이다. 탄젠트 델타 값은 1.0 이상일 수 있고, 몇몇 경우 1.8 또는 2.0, 또는 그 이상으로 높을 수 있다. 바람직하게는 고유 점도는 2dL/g 이상, 예를 들면 4dL/g 이상, 특히 5 또는 6dL/g 이상이다. 16 또는 18dL/g 으로 높은 고유 점도를 나타내는, 실질적으로 더 높은 분자량을 갖는 중합체를 제공하는 것이 바람직할 수 있다. 그러나, 가장 바람직한 중합체의 고유 점도는 7 내지 12dL/g , 특히 8 내지 10dL/g 범위이다.

<57> 바람직한 음이온성 분자 중합체는 또한 분지화제의 부재하라는 것을 제외하고 동일한 중합 조건하에 제조된 상응하는 중합체(즉, "비분자 중합체")에 대한 관련을 특징으로 할 수 있다. 비분자 중합체는 일반적으로 고유 점도가 6dL/g 이상, 바람직하게는 8dL/g 이상이다. 종종 이는 16 내지 30dL/g 이다. 분지화제의 양은 통상적으로 고유 점도가 위에서 언급된 비분자 중합체에 대한 원래의 값(dL/g으로 나타냄)의 10 내지 70%, 때로는 90% 이하로 감소되도록 하는 양이다.

<58> 중합체의 함염 브룩필드 점도(UL 점도)는 6rpm에서 UL 어댑터가 장착된 브룩필드 점도계를 사용하여 25°C 에서 1M NaCl 수용액 중의 활성 중합체 0.1중량% 수용액을 제조하여 측정한다. 따라서, 중합체 분말 또는 역상 중합체를 우선 탈이온수에 용해시켜 농축 용액을 형성하고, 당해 농축 용액을 1M NaCl 수용액으로 희석한다. 염 용액 점도는 통상적으로 2.0mPa.s 를 초과하고, 종종 2.2mPa.s 이상, 바람직하게는 2.5mPa.s 이상이다. 다수의 경우, 이는 5mPa.s 이하이고, 3 또는 4의 값이 통상적으로 바람직하다. 이들은 모두 60rpm에서 측정한다.

<59> 음이온성 분자 중합체를 특징화시키는 데 사용되는 SLV 점도 수는 25°C 에서의 유리 혼탁된 수준 점도계를 사용하여 측정하며, 점도계는 용액의 점도에 따라 적합하게 선택된다. 점도 수는 $n - n_0 / n_0$ (여기서, n 및 n_0 은 각각 중합체 수용액 및 용매 블랭크에 대한 점도 결과이다)이다. 이는 또한 비점도라고도 할 수 있다. 탈이온화 SLV 점도 수는 탈이온수 중에서 제조한 중합체의 0.05% 수용액에 대해 수득한 수이다. 염화 SLV 점도 수는 1M 염화나트륨 중에서 제조한 0.05% 중합체 수용액에 대해 수득한 수이다.

<60> 탈이온화 SLV 점도 수는 바람직하게는 3 이상, 일반적으로 4 이상, 예를 들면, 7 이하, 8 이하 또는 그 이상이다. 최상의 결과는 5를 초과하는 경우 수득된다. 바람직하게는 이는 비분자 중합체, 즉 분지화제의 부재하를 제외하고는 동일한 중합 조건하에 제조한(따라서 고유 점도가 높은) 중합체에 대한 탈이온화 SLV 점도 수보다 높다. 탈이온화 SLV 점도 수가 비분자 중합체의 탈이온화 SLV 점도 수보다 높지 않은 경우, 바람직하게는 이는 비분자 중합체의 탈이온화 SLV 점도 수의 50% 이상, 통상적으로 75% 이상이다. 염화 SLV 점도 수는 통상적으로 1 미만이다. 탈이온화 SLV 점도 수는 염화 SLV 점도 수의 종종 5배 이상, 바람직하게는 8배 이상이다.

<61> 수용성의 음이온성 분자 중합체는 적합하게는 건조 중량을 기준으로 하여 1톤당 10g 이상의 용량으로 셀룰로스 혼탁물에 첨가할 수 있다. 양은 1톤당 2000g 또는 3000g 또는 그 이상일 수 있다. 바람직하게는 용량은 1톤당 100 내지 1000g, 보다 바람직하게는 150 내지 750g이다. 보다 바람직하게는, 용량은 1톤당 종종 200 내지 500g이다. 모든 용량은 셀룰로스 혼탁물의 건조 중량에 대한 활성 중합체의 중량을 기준으로 한다.

<62> 수용성의 음이온성 분자 중합체는 공정에서 어떠한 편리한 점에서 예를 들면, 저농도 원료 혼탁물 또는 고농도 원료 혼탁물로 적합하게 첨가할 수 있다. 몇몇 경우, 음이온성 분자 중합체를 혼합 체스트, 블렌드 체스트 또는 아마도 하나 이상의 원료 성분으로 가하는 것이 바람직할 수 있다. 그러나, 바람직하게는 음이온성 분자 중합체는 저농도 원료로 첨가한다. 정확한 첨가 시점은 전단 단계를 중의 하나의 전이다. 통상적으로 이러한 전단 단계는 플록의 기계 분해를 유도한 혼합, 펌핑 및 세정 단계 또는 기타 단계를 포함한다. 바람직하게는 전단 단계는 팬 펌프 또는 원심스크린 중의 하나로부터 선택된다. 또는, 당해 음이온성 중합체는 원심스크린 전 팬 펌프들 중의 하나 이상 후에 또는 몇몇 경우 원심스크린 후에 첨가할 수 있다.

- <63> 전단 단계는 플록을 분해하는 데 대한 이러한 방법으로 응집된 혼탁물 위에서 바람직하게 작용하는 기계 전단 단계로서 간주될 수 있다. 보유/배수 시스템의 모든 성분들은 전단 단계 전에 첨가할 수 있지만, 바람직하게는 보유/배수 시스템의 하나 이상의 마지막 성분은 배수 전에 실질적인 전단이 존재하지 않는 공정에서 한 시점에서 셀룰로스 혼탁물로 첨가하여 시트를 형성한다. 따라서, 보유/배수 시스템의 하나 이상의 성분을 셀룰로스 혼탁물에 첨가하고 이어서 이렇게 형성된 응집된 혼탁물을 플록이 기계적으로 분해되는 기계 전단으로 처리한 다음, 배수/보유 시스템의 하나 이상의 성분을 첨가하여 배수 전에 혼탁물을 재응집시키는 것이 바람직하다.
- <64> 배수/보유 시스템의 제1 성분을 셀룰로스 혼탁물에 첨가한 다음, 이렇게 형성된 응집 혼탁물을 하나 이상의 전단 단계로 통과시킬 수 있다. 보유/배수 시스템의 제2 성분을 첨가하여 혼탁물을 재응집시킬 수 있고, 재응집된 혼탁물을 이어서 추가의 기계 전단으로 처리할 수 있다. 전단된 재응집 혼탁물을 또한 보유/배수 시스템의 제3 성분을 첨가하여 추가로 응집시킬 수도 있다. 3성분 보유/배수 시스템은 예를 들면, 양이온성 응고제가 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체 및 음이온성 분지 중합체 이외에 사용되는 시스템, 예를 들면, 이른바 cat/cat 시스템과 음이온성 분지 중합체이다.
- <65> 공정에서 음이온성 중합체는 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체를 첨가한 후 및/또는 양이온성 응고제를 첨가한 후 첨가할 수 있다. 그러나, 본 발명자들은 음이온성 중합체가 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체의 첨가 전에 또한 양이온성 응고제 전에 셀룰로스 혼탁물에 가하는 경우, 배수 감소를 제외하고 전체 보유에 대한 개선된 회분 보유 면에서 특히 유효한 결과가 수득됨을 밝혀내었다. 결과적으로, 수용성의 음이온성 분지 중합체는 바람직하게는 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체를 첨가하기 전에, 사용되는 경우 양이온성 응고제 역시 첨가하기 전에, 셀룰로스 혼탁물에 이미 존재한다. 이러한 첨가 순서는 양이온성 보유 향상제 및 특히 어떠한 양이온성 응고제라도 임의의 음이온성 중합체성 보유 향상제 전에 가하는 것이 통상적으로 편리한 다수의 공지된 방법 때문에 특이하다.
- <66> 수용성의 음이온성 분지 중합체가 셀룰로스 혼탁물에 첨가되는 경우, 이는 통상적으로 혼탁된 고체의 응집을 발생시킨다. 바람직하게는, 셀룰로스 혼탁물을 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체 및 사용되는 경우 양이온성 응고제를 첨가하기 전에 기계 분해를 발생시키는 하나 이상의 단계로 처리한다. 일반적으로 셀룰로스 혼탁물은 이들 단계중 하나 이상으로 통과시킬 수 있다. 통상적으로 이러한 단계는 예를 들면, 팬 펌프 또는 원심 스크린 중의 하나와 같은, 혼합, 펌핑 및 세정 단계를 포함하는 전단 단계이다. 당해 방법의 보다 바람직한 측면에서 수용성 분지 중합체는 원심스크린 전에 첨가하고, 수용성의 양이온성 또는 양쪽성 중합체 및 사용되는 경우 양이온성 응고제는 원심스크린 후에 셀룰로스 혼탁물에 첨가한다.
- <67> 충전 종이는 기계 섬유 및 저농도 원료의 건조 중량을 기준으로 하여 10중량% 이상의 충전제를 함유하는 셀룰로스 혼탁물로부터 제조된 어떠한 적합한 종이라도 될 수 있다. 예를 들면, 종이는 경량 코트지(LWC)이거나 보다 바람직하게는 강광택지(SC지)이다.
- <68> 기계 섬유란, 셀룰로스 혼탁물이 석재 쇄목(SGW: stone-ground wood), 가압 쇄목(PGW: pressurised ground wood), 열기계 펌프(TMP: thermomechanical pulp), 화학열기계 펌프(CTMP: chemithermomechanical pulp) 또는 표백된 화학열기계 펌프(BCTMP: bleached chemi-thermo mechanical pulp)를 포함하는, 전체적으로 또는 부분적으로 기계적 공정에 의해 제조된 어떠한 목재 펌프라도 나타내는, 기계 펌프를 포함함을 의미한다. 기계지 등급은 목적하는 광학 및 기계적 특성을 제공하기 위해 통상적으로 포함되는, 상이한 양의 기계 펌프를 함유한다. 몇몇 경우, 충전 종이의 제조에 사용되는 펌프는 전체적으로 위에서 언급한 기계 펌프 중의 하나 이상으로 형성될 수 있다. 기계 펌프 이외에 기타 펌프가 종종 셀룰로스 혼탁물에 포함된다. 통상적으로 기타 펌프는 전체 섬유 함량의 10중량% 이상을 형성할 수 있다. 종이 래시피에 포함된 이러한 기타 펌프는 탈목 펌프(deinked pulp) 및 설페이트 펌프(종종 크래프트 펌프라고 함)를 포함한다.
- <69> SC지에 대한 바람직한 조성물은 섬유 분획이 탈목 펌프, 기계 펌프 및 설페이트 펌프를 함유함을 특징으로 한다. 기계 펌프 함량은 전체 섬유 함량의 10 내지 75중량%, 바람직하게는 30 내지 60중량%로 변화될 수 있다. 탈목 펌프 함량(종종 DIP라고 함)은 전체 섬유의 0 내지 90중량%, 통상적으로 20 내지 60중량%일 수 있다. 설페이트 펌프 함량은 통상적으로 전체 섬유의 0 내지 50중량%, 바람직하게는 10 내지 25중량%로 변화될 수 있다. 성분은 전체가 100%가 되어야 한다.
- <70> 셀룰로스 혼탁물은 양이온성 전분 및/또는 응고제와 같은 기타 성분들을 함유할 수 있다. 통상적으로 당해 양이온성 전분 및/또는 응고제는 본 발명의 보유/배수 시스템의 첨가를 위해 제지 원료에 존재할 수 있다. 양이온성 전분은 셀룰로스 섬유의 0 내지 5중량%, 통상적으로 0.2 내지 1중량%의 양으로 존재할 수 있다. 응고제는

일반적으로 셀룰로스 섬유 1중량% 이하, 통상적으로 0.2 내지 0.5중량%의 양으로 첨가한다.

<71> 바람직하게는 충전제는 전통적으로 사용되는 충전제 물질일 수 있다. 예를 들면, 충전제는 점토, 예를 들면, 고령토일 수 있거나 분쇄된 탄산칼슘일 수 있는 탄산칼슘 또는 바람직하게는 침강된 탄산칼슘(PCC)일 수 있다. 또 다른 바람직한 충전 물질은 이산화티탄을 포함한다. 기타 충전 물질의 예는 또한 합성 중합체성 충전제를 포함한다.

<72> 일반적으로 본 발명에 사용된 셀룰로스 원료는 바람직하게는 상당량의 충전제를 통상적으로 셀룰로스 원료의 건조 중량을 기준으로 하여 10% 초과로 포함한다. 그러나, 통상적으로 상당량의 충전제를 함유하는 셀룰로스 원료는 충전제를 함유하지 않거나 덜 함유하는 용지 등급을 가질 수 있는 사용된 셀룰로스 원료보다 응집시키기 곤란하다. 이는 개별적인 첨가제로서 제지 원료에 도입되거나, 때로는 틸목 펄프로 첨가된 경우와 같이, 침강된 탄산칼슘과 같은, 매우 미세한 입자 크기를 갖는 충전제의 경우 특히 그러하다.

<73> 본 발명은 고충전 종이가 SC지 또는 피복된 로토그라비어지, 예를 들면, 예를 들면, 우수한 보유 및 형성 및 기계 와이어에서 원료의 배수의 우수한 조절을 가능하게 하는 유지 또는 감소된 배수를 갖는 LWC와 같이, 고수준의 충전제를 함유하고 또한 기계 섬유를 함유하는 셀룰로스 원료로부터 제조되도록 할 수 있다. 통상적으로 제지 원료는 저농도 원료에 상당 수준, 통상적으로 건조 혼탁물의 25중량% 이상 또는 30중량% 이상의 충전제를 함유할 필요가 있다. 종종 시트를 형성하는 혼탁물을 배수시키기 전의 헤드박스 지료 중의 충전제의 양은 건조 혼탁물의 70중량% 이하, 바람직하게는 충전제의 50 내지 65%이다. 바람직하게는 최종 종이 시트는 충전제를 40중량% 이하로 포함한다. 통상적인 SC지 증급이 시트에 25 내지 35%의 충전제를 함유함이 주목되어야 한다.

<74> 바람직하게는 당해 공정은 매우 신속한 배수 초지기, 특히 매우 신속한 배수 트윈 와이어 형성 단면을 갖는 초지기, 특히 캡포머 또는 하이브리드포머라고 하는 기계를 사용하여 작업한다. 본 발명은 과도한 초기 배수가 생성되는 초지기에서의 고충전된 기계 등급 용지, 예를 들면, SC지의 제조에 특히 적합하다. 당해 방법은 보유, 배수 및 형성이 캡포머 및 하이브리드포머로 공지된 초지기에서 통상적으로 최적화된 방식으로 균형을 맞추도록 할 수 있다.

<75> 본 발명의 방법에서 본 발명자들은 일반적으로 제1 통과 전체 및 회분 보유율이 가공 및 제조 필요에 따라 어떠한 적합한 수준으로도 조절될 수 있음을 밝혀내었다. SC지 등급은 통상적으로 기타 용지 등급, 예를 들면, 파인 페이퍼(fine paper), 고충전 복사용지, 판지 또는 신문용지보다 낮은 전체 및 회분 보유도에서 제조한다. 일반적으로 제1 통과 전체 보유도는 30 내지 60중량%, 통상적으로 35 내지 50중량% 범위이다. 통상적으로 회분 보유도는 15 내지 45중량%, 통상적으로 20 내지 35중량%의 범위일 수 있다.

<76> 다음 실시예는 본 발명을 설명한다.

실시예

<77> 방법

<78> 1. 중합체의 제조

<79> 모든 중합체 및 응고제를, 활성 물질을 기준으로 하여 0.1% 수용액으로서 제조한다. 프리믹스는 50% 고분자량 중합체 및 50% 응고제로 이루어지고, 지료에 첨가하기 전에 0.1% 수용액으로서 함께 블렌딩한다.

<80> 전분을 1% 수용액으로서 제조하였다.

<81> 2. 실시예에 사용된 중합체

<82> 중합체 A: 선형 폴리아크릴아미드, IV=9, 20% 양이온성 전하. 아크릴아미드의, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트의 메틸 클로라이드 4급 암모늄 염과의 공중합체(80/20 wt./wt.). 이는 고유 점도가 9.0dL/g을 초과한다.

<83> 중합체 B: 아크릴아미드의, 메틸렌 비스 아크릴아미드 분자화제 3.5 내지 5.0중량ppm으로 제조한 나트륨 아크릴 아미드와의 음이온성 분자 공중합체(60/40). 생성물은 50% 활성의 광유계 분산액으로서 공급된다.

<84> 중합체 C: 50% 활성의 50% 수성 폴리아민 = 폴리(에피클로로하이드린디메틸아민) 용액, 6 내지 7.0milleq/g, IV=0.2; GPC 분자량 140.000

<85> 중합체 D: IV 1.4dL/g, 20% 활성의 수용액 중의 polyDADMAC. 6.2 millieq/g.

<86> 중합체 E: 24% 활성의 수용액 중의 개질된 폴리에틸렌아민.

<87> 시스템 A = 후스크린이 가해진 중합체 A,

<88> 시스템 B = 후스크린이 가해진, 중합체 A 50%와 중합체 C 50%의 프리믹스

<89> 시스템 C = 후스크린이 가해진, 중합체 A 50%와 중합체 E 50%의 프리믹스

<90> 시스템 D = 후스크린이 가해진, 중합체 A 50%와 중합체 D 50%의 프리믹스

<91> 시스템 E = 예비스크린이 가해진 중합체 A

<92> 시스템 F = 예비스크린이 가해진, 중합체 A 50%와 중합체 D 50%의 프리믹스

3. 재료

파인 페이퍼 재료 1

<95> 당해 알칼리성 셀룰로스 파인 페이퍼 혼탁물은 섬유 약 90중량% 및 침강된 탄산칼슘 충전제(PCC) 약 10중량%로 구성된 고체를 포함한다. 사용된 PCC는 건조 형태의 "Calopake F"(제조원: Specialty Minerals Lifford/UK)이다. 사용된 섬유 분획은 쇼퍼 리글러 자유도(Schopper Riegler freeness) 48°로 타격되어 실제 시험 조건에 대한 충분한 미분을 제공한, 표백된 자작나무와 표백된 소나무의 70/30중량% 블렌드이다. 미분을 약 18.3중량% 포함하는 재료를 약 0.61중량%의 농도로 수돗물로 희석하고, 약 50% 회분과 50% 섬유 미분으로 분할한다. 폴리알루미늄클로라이드(Alcofix 905) 0.5kg/t와 건조 중량을 기준으로 한 DS 값이 0.035인 양이온성 전분(Raisamyl 50021) 5kg/t(전체 고체 기준)을 제지 원료에 첨가한다. 파인 페이퍼 재료의 pH는 7.4±0.1이고 전도율은 약 500 μS/m이고 제타 전위는 약 -14.3mV이다.

파인 페이퍼 재료 2

<97> 당해 알칼리성 파인 페이퍼 혼탁물은, 쇼퍼 리글러 자유도 52°로 타격되고 침강된 탄산칼슘 슬러리로 보충되어 회분이 약 21.1중량%가 되도록 한, 표백된 자작나무와 표백된 소나무의 70/30중량% 블렌드이다. 셀룰로스 혼탁물을, 미분을 약 32중량% 포함하는 고체 0.46중량%로 희석한다(여기서, 회분 약 61%와 섬유 미분 39%가 포함된다). 건조 중량을 기준으로 한 DS 값이 0.035인 양이온성 전분(Raisamyl 50021) 5kg/t(전체 고체 기준)을 제지 원료에 첨가한다. 최종 기계 재료의 pH는 7.5±0.1이고 전도율은 약 360 μS/m이고 제타 전위는 약 -22mV이다.

파인 페이퍼 재료 3

<99> 셀룰로스 원료를, 파인 페이퍼 재료 2에 따라 0.46중량% 농도로 제조한다. 회분은 약 18.9%이고 제타 전위는 -22mV이다.

파인 페이퍼 재료 4

<101> 당해 알칼리성 파인 페이퍼 재료는, 쇼퍼 리글러 자유도 45°로 타격되고 침강된 탄산칼슘 슬러리로 보충되어 회분이 약 46중량%가 되도록 한, 표백된 자작나무와 표백된 소나무의 70/30중량% 블렌드이다. 셀룰로스 혼탁물을, 미분을 약 53중량% 포함하는 고체 0.58중량%로 희석한다(여기서, 회분 약 84%와 섬유 미분 16%가 포함된다). 건조 중량을 기준으로 한 DS 값이 0.035인 양이온성 전분(Raisamyl 50021) 5kg/t(전체 고체 기준)을 제지 원료에 첨가한다. 전도율을 염화칼슘으로 1750 μS/m으로 상승시킨다. 최종 기계 재료의 pH는 7.5±0.1이고 제타 전위는 약 -7mV이다.

탈북 기계 펠프(DIP: deinked mechanical pulp)

<103> 탈북 재활용 펠프 재료는 캐나다 표준 자유도 약 100의 ONP/OMG(오래된 신문/오래된 잡지) 혼합물이다. 여기에 침강된 탄산칼슘 슬러리(Omya F14960)를 약 56.7중량%의 회분으로 보충한다. 당해 재료를, 수돗물로, 약 65중량%의 미분을 포함하는 약 0.45중량%의 최종 농도로 희석하고, 회분 약 82%와 섬유 미분 18%로 분할한다. 최종 재료의 pH는 7.4±0.1이고 전도율은 약 370 μS/m이고 제타 전위는 약 -50mV이다. 고충전 DIP 재료는 예를 들면, SCB 종지 제조에 적합하다.

기계 재료 1

<105> 캐나다 표준 자유도가 60인 퍼옥사이드 표백 기계 펠프에, "Calopake F", 건조 형태의 PCC(제조원: 영국 소재의 Specialty Minerals Lifford)를 회분 약 20.6중량%로 보충하고, 약 4.8g/l의 농도로 희석한다(여기서, 상기 펠프는 미분 성분이 회분 약 54.5% 및 섬유 미분 45.5%인, 약 33.8중량%의 미분을 포함한다). 최종 재료의 쇼

퍼 리글러 자유도는 약 40° 이다. 건조 중량을 기준으로 한 DS 값이 0.035인 폴리알루미늄클로라이드(Alcofix 905) 0.5kg/t 및 양이온성 전분(Raisamyl 50021) 5kg/t(전체 고체에 대한)를 제지 원료에 첨가한다. 미세 기계 지료의 pH는 7.4±0.1이고 전도율은 약 500 μS/m이고 제타 전위는 약 -23.5mV이다.

<106> 기계 지료 2

<107> 캐나다 표준 자유도가 60인 퍼옥사이드 표백 기계 펄프에, 침강된 탄산칼슘 슬러리(Omya F14960)를 회분 약 10.2중량%로 보충하고, 약 4.6g/l의 농도로 희석한다(여기서, 상기 펄프는 약 28중량%의 미분(여기서, 미분은 회분 약 35%와 섬유 미분 65%로 나누어진다)을 포함한다). 건조 중량을 기준으로 한 DS 값이 0.035인 양이온성 전분(Raisamyl 50021) 5kg/t(전체 고체에 대한)를 제지 원료에 첨가한다. 미세 기계 지료의 pH는 7.5±0.1이고 전도율은 약 400 μS/m이고 제타 전위는 약 -30mV이다.

<108> 기계 지료 3

<109> 캐나다 표준 자유도가 60인 퍼옥사이드 표백 기계 펄프에, 침강된 탄산칼슘 슬러리(Omya F14960)를 회분 약 21.8중량%로 보충하고, 약 0.45중량%의 농도로 희석한다(여기서, 상기 펄프는 약 40중량%의 미분(여기서, 미분은 회분 약 56%와 섬유 미분 44%를 함유한다)을 포함한다). 건조 중량을 기준으로 한 DS 값이 0.035인 양이온성 전분(Raisamyl 50021) 5kg/t(전체 고체에 대하여)을 제지 원료에 첨가한다. 미세 기계 지료의 pH는 7.5±0.1이고 전도율은 약 400 μS/m이고 제타 전위는 약 -31mV이다.

<110> 기계 지료 4

<111> 캐나다 표준 자유도가 60인 퍼옥사이드 표백 기계 펄프에, 침강된 탄산칼슘 슬러리(Omya F14960)를 회분 약 48 중량%로 보충하고, 약 0.46중량%의 농도로 희석한다(여기서, 상기 펄프는 약 56중량%의 미분(여기서, 회분 약 80%와 섬유 미분 20%가 포함된다)을 포함한다). 건조 중량을 기준으로 한 DS 값이 0.035인 양이온성 전분(Raisamyl 50021) 5kg/t(전체 고체에 대하여)을 제지 원료에 첨가한다. 미세 기계 지료의 pH는 7.5±0.1이고 전도율은 약 400 μS/m이고 제타 전위는 약 -36mV이다.

<112> SC 지료 1

<113> 실시예를 수행하는 데 사용되는 셀룰로스 원료는 SC지를 제조하는 통상적인 목재 함유 지료이다. 이는 탈목 펄프 18%, 비표백 석재 분쇄물 21.5%, 및 침강된 탄산칼슘(PCC) 50%와 점토 50%를 포함하는 광물 충전제 50%로 이루어진다. PCC는 침강된 탄산칼슘과 SC지에 사용하기 위한 1% 보조 물질의 수성 분산액인, Omya F14960이다. 점토는 Intramax SC 슬러리(제조원: IMERYS)이다. 최종 원료는 농도가 0.75%, 전체 회분이 약 54%, 자유도가 69° SR(쇼퍼 리글러법), 전도율이 1800 μS/m, 미분 함량이 65%(여기서, 회분 약 80%와 섬유 미분 20%가 포함된다)이다. 건조 중량을 기준으로 DS 값이 0.035인 양이온성 전분(Raisamyl 50021) 2kg/t(전체 고체)를 제지 원료에 첨가한다.

<114> SC 지료 2

<115> 회분이 50%인 셀룰로스 원료는 또 다른 탈목 펄프를 사용한 것을 제외하고는, 지료 1에 따라 0.75% 농도로 제조 한다. 자유도는 64° SR이고 미분 함량은 50중량%이다.

<116> 4. 자유/초기 배수

<117> 배면 출구가 차단되어 배수되는 물이 전면 개구를 통하여 빠져나가는 개질된 쇼퍼-리글러 장치를 사용하여 배수 특성을 측정한다. 배수 성능은, 1분당 쇼퍼-리글러 와이어를 통하여 방출되는 양(ml)을 나타내는 배수율로서 나타낸다. 투여 순서는 주사 레이저 현미경 및 이동 벨트 포머 실험에 대해 개략한 바와 같다. 제지 원료를 SLM 프로토콜에 따라 75초 동안 이를 교반한 후 배출한다.

<118> 5. 제1 통과 총량 및 회분 보유

<119> 19cm² 종이 시트를, 지료 유형 및 농도에 따라 제지 원료 400 내지 500ml를 사용하여 이동 벨트 포머를 사용하여 제조하였다. 시트의 중량을 측정하여 다음 식을 사용하여 제1 통과 총량 및 회분 보유량을 측정한다:

$$\text{FPTR}[\%] = \text{시트 중량[g]/건조 중량을 기준으로 한 제지 원료의 총량[g]} \times 100$$

$$\text{FPTAR}[\%] = \text{시트 중의 회분[g]/건조 중량을 기준으로 한 제지 원료의 총량[g]} \times 100$$

<122> 간단하게 하기 위해, 종종 회분 보유량이라고 하는, 제1 통과 회분 보유는 시트 회분과 직접 연관된 전체 보유량에 비례한다. 이는 충전제 보유량을 나타낸다. 본 발명을 실제 종이 시트 조성물에 의해 나타내기 위해, 회

분 보유와 배수 효과 사이의 관계는 시트의 회분 함량에 걸쳐 자유 배수율로서 나타낸다.

<123> 헬싱키 기술대학교(Helsinki University of Technology)로부터의 이동 벨트 포머(MBF: moving belt former)는 통상적인 포드리니어 기기(단일 와이어 기계)의 습윤 말단 일부를 가장하며, 핸드 시트를 제조하는 데 사용한다. 펠프 슬러리는 상업용 종이 및 보드 기계에 사용되는 것과 정확히 동일한 직물 위에서 형성한다. 이동 천공된 톱니형 벨트는 스크랩핑 효과 및 맥동을 생성하여 와이어 단면에 위치한 물 제거 부품, 호일 및 진공 박스를 가장한다. 톱니형 벨트 아래에 진공 박스가 존재한다. 진공 수준, 벨트 속도 및 유효 흡인 시간 및 기타 작동 파라미터는 컴퓨터 시스템에 의해 조절한다. 통상적인 맥동 진동 범위는 50 내지 100Hz이고 유효 흡인 시간은 0 내지 500ms의 범위이다. 와이어의 상부에 지료를 속도 조절된 프로펠러로 전단시킨 다음 이를 배수시켜 시트를 형성하는, 브리트 자와 유사한 혼합 챔버가 존재한다. MBF의 상세한 설명은 문헌[참조: "Advanced wire part simulation with a moving belt former and its applicability in scale up on rotogravure printing paper", Stengell, K., Stenbacka, U., Ala-Nikkola, J. in Pulp & Paper Canada 105 (3) (2004), T62-66]에 제시되어 있다. 보유 및 배수 약품을 아래 프로토콜에 개략한 바와 같이 당해 혼합 챔버로 투여한다(표 1 참조). 주사 레이저 현미경 및 MBF 실험에 대한 투여 프로토콜이, 쇼퍼 리글러, 주사 레이저 현미경 및 MBF로부터의 결과를 결합시키기 위해 동일함이 주지되어야 한다.

표 1

이동 벨트 포머 컴퓨터 조절된 시험 프로토콜	
시간[초]	작용
0	1500rpm에서 설정된 교반기로 개시함
12	제1 보유 향상제를 첨가함
30	500rpm에서 교반함; 제2 보유 향상제를 첨가함
45	1500rpm에서 교반함
75	배수를 개시하여 시트를 형성시킴

6. SLM(주사 레이저 현미경)

<126> 다음 실시예에서 사용된, 종종 FBRM(focused beam laser reflectance measurement: 포커스된 빔 레이저 반사 측정)이라고 하는 주사 레이저 현미경은 실시간 입자 크기 분포 측정이며, 미국 특허 제4,871,251호 (Preikschat, F. K. and E. 1989)에 개략되어 있다. 이는 2 내지 4m/s 속도에서 목적하는 전체 주사 혼탁물인 780nm 포커스된 회전 레이저 빔으로 이루어진다. 입자 및 플록은 레이저 빔에 의해 교차되고, 탐침의 배면에 광의 일부를 반사시킨다. 광 반사의 지속 기간을 검출하고, 코드 길이(chord length)[m/s × s=m]로 변환시킨다. 레이저의 주사 속도가 혼합 속도보다 훨씬 빠르기 때문에, 측정은 샘플 유동 속도 < 1800rpm에 영향받지 않는다. 후방산란된 광 펄스를 사용하여, 코드 길이에 걸쳐 입자 갯수/시간을 갖는 0.8 내지 1000/ μm 의 90 log 입자 크기 채널의 히스토그램을 형성한다. 원 데이터는 시간 경과에 따른 입자 갯수 및 코드 길이와 같은 상이한 방법으로 나타낼 수 있다. 평균, 중간 및 이의 미분 계수, 및 다양한 입자 크기 범위가 선택되어 관찰된 공정을 설명할 수 있다. 상업용 기구가 상표명 "Lasentec FBRM"(제조원: 스위스 소재의 Mettler Toledo)하에 시판중이다. 응집을 모니터링하기 위해 SLM을 사용하는 데 대한 추가의 정보는 문헌[참조: "Flocculation monitoring: focused beam reflectance measurement as measurement tool", Blanco, A., Fuente, E., Negro, C., Tijero, C. in Canadian Journal of Chemical Engineering (229), 80(4), 734-740. Publisher: Canadian Society for Chemical Engineering]에서 찾을 수 있다.

<127> SLM 실험의 목적은, 시트가 와이어 위에서 형성될 때의 입자 크기 분포의 상한 범위에서, 코드 길이의 치수 파라미터로서 본원에서 기재된, 플록 수를 측정하는 것이다. 프로토콜에 따르면 이 시점은 75초이다. 크기가 큰 셀룰로스 응집물은 종이 시트의 불균일한 외형의 원인이며, 형성을 열화시킨다. 도 1은 중량 측정하지 않은 코드 길이 분포 대 채널 경계(μm)를 나타낸다. 입자 과학에서 공통적인 바와 같이, 코드 길이는 입방체 중량 측정하여 보다 큰 응집물을 강조한다. 따라서, 도 2는 응집된 SC 지료 대 채널 경계의 입방체 중량측정 코드 길이 분포(μm)를 나타낸다. 도 1 및 도 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 170 내지 460nm의 범위는 관련 지료에 대한 코드 길이의 상한선을 나타낸다. 따라서, 당해 특정 범위에서의 입자의 갯수는 1초당 계수로서 측정한다.

<128> 실험 자체는 제지 원료 500㎖를 취하고, 이를 적합한 혼합 비이커에 위치시키는 것으로 이루어진다. 지료를 교반하고, 표준 브리트 자(standard Britt Jar) 설정과 유사한 변화되는 속도 모터 및 프로펠러로 전단시킨다.

적용된 투여 순서는 이동 벨트 포머에 대한 것과 동일하며 아래에 나타낸다(도 2 참조):

표 2

<129>

주사 레이저 현미경 시험 프로토콜	
시간[초]	작용
0	1500rpm에서 설정된 교반기로 개시함
12	제1 보유 향상제 첨가함
30	500rpm에서 교반기 설정함; 제2 보유 향상제 첨가함
45	1500rpm에서 교반기 설정함
75	실험 중지함

<130>

실시예 I: 시스템 E를 포함하는 파인 페이퍼 자료 1

<131>

실시예 I은 제1 양이온성 보유 향상제를 포함하여(시스템 E) 셀룰로스 플록을 형성하고, 플록을 기계적으로 분해시키고, 제2의 수용성의 음이온성 분자 중합체성 보유 향상제(중합체 B)를 첨가하여 혼탁물을 재응집시켜 시트를 형성하는, 제WO-A-9829604호에 기재된 바와 같은 화학적 펠프 자료에 대한 보유 및 배수 개념을 나타낸다. 예상대로, 전체 회분 보유율 및 배수율은 동시에 증가한다. 예를 들면, 시스템 E 800g/t은 약 95%의 전체 보유율, 약 73%의 회분 보유율, 625mL/min의 배수율을 유도한다. 대조적으로, 시스템 E 200g/t에 이어 중합체 B 100g/t만으로 유사한 보유율 결과 및 652mL/min의 보다 높은 배수율을 유도한다(표 I.1, I.2 및 도 I 참조). 따라서, 디커플링 효과가 전혀 발생하지 않아서 제지업자가 전체 또는 회분 보유율 사이의 목적하는 비와 배수율을 조절할 수 있게 된다.

표 I.1: 중합체 B 무첨가, 시스템 E 의 용량 = 가변적임

시스템 E 의 용량 [g/t]	제 1 통과 전체 보유율 [%]	제 1 통과 전체 회분 보유율 [%]	시트 중의 회분 함량 [%]	자유 배수율 [mL/min]	평량 [g/m ²]
200	93.6	64.1	6.9	545	83.9
400	93.6	66.8	7.1	588	83.9
800	94.5	73.1	7.7	625	84.7
1000	97.6	76.7	7.9	638	87.5

<132>

표 I.2: 100g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 E 의 용량 = 가변적임

시스템 E 의 용량 [g/t]	제 1 통과 전체 보유율 [%]	제 1 통과 전체 회분 보유율 [%]	시트 중의 회분 함량 [%]	자유 배수율 [mL/min]	평량 [g/m ²]
50	87.5	60.6	6.9	566	78.5
100	90.2	63.9	7.1	625	80.8
200	95.3	72.5	7.6	652	85.4
300	98.0	76.2	7.8	714	87.9

<133>

실시예 II: 시스템 A를 포함한 파인 페이퍼 자료 2

<134>

당해 실시예는 파인 페이퍼의 보유율 및 배수율의 디커플링 경우에 관하여 시스템 A 전에 첨가된 중합체 B의 영향을 나타낸다. 도 II1에 나타낸 바와 같이, 시트 중의 회분에 대한 시스템 A의 배수 프로파일은 불변한 상태로 잔존한다. 이로부터 본 발명의 이러한 바람직한 형태는 화학적 펠프에서는 작동하지 않거나, 다른 말로 탈리그닌화 섬유에 적합하지 않다는 결론이 수득된다(표 II.1, II.2 및 도 II2 참조).

<135>

추가로, 보유율은 중합체 B + 시스템 A로서 확인되는, 활성 중합체 기본을 열화시킨다(도 II2 참조). 응집 공정은 비경제적이 되고, 제지업자들에게 기술적인 이점도, 비용적 이점도 제공하지 않는다.

표 II.1: 중합체 B 무첨가, 시스템 A 의 용량 = 가변적임

시스템 A 의 용량	제 1 통과 전체 보유율	제 1 통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
200	78.8	42.7	11.4	649	53.2
400	80.1	51.4	13.5	758	54.1
600	82.3	57.3	14.7	826	55.6
800	82.4	59.4	15.2	866	55.7
1200	83.0	63.2	16.1	957	56.1

<137>

표 II.2: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 A 의 용량 = 가변적임

시스템 A 의 용량	제 1 통과 전체 보유율	제 1 통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
400	76.8	38.7	10.6	627	51.9
600	79.6	44.1	11.7	673	53.8
800	80.8	47.7	12.4	699	54.6
1000	80.4	50.3	13.2	727	54.4
1400	81.9	55.8	14.4	791	55.4

<138>

실시예 III: 시스템 C 및 D를 포함한 파일 페이퍼 지료 3

<140>

실시예 III은 실시예 II로부터의 발견, 특히 중간 전단 단계로 cat/cat 시스템 전에 첨가된 음이온성 분지 중합체 B가 유사하거나 개선된 회분 보유율 및 감소된 배수율을 동시에 제공하지 않음에 역점을 두고 있다. 시스템 C는 폴리아크릴아미드 및 폴리에틸렌이민을 기본으로 한 통상적인 cat/cat 시스템인 반면, 시스템 D는 polyDADMAC 함유 cat/cat 시스템을 나타낸다(표 III.1-4 및 도 III1 및 III2 참조).

표 III.1: 중합체 B 무첨가, 시스템 C 의 용량 = 가변적임

시스템 C 의 용량	제 1 통과 전체 보유율	제 1 통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
50	66.7	5.3	1.5	714	56.3
100	67.9	10.0	2.8	714	57.4
200	72.1	24.3	6.4	698	60.9
300	74.9	32.1	8.1	750	63.3
400	76.6	44.3	10.9	811	64.7
500	79.1	48.3	11.5	938	66.9

<141>

표 III.2: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 C 의 용량 = 가변적임

시스템 C 의 용량	제 1 통과 전체 보유율	제 1 통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
50	72.8	28.2	7.3	667	61.5
100	72.2	32.6	8.5	714	61.0
200	72.6	29.8	7.8	698	61.3
300	75.2	36.8	9.2	789	63.5
400	74.0	38.0	9.7	769	62.5
500	75.3	41.1	10.3	811	63.7
600	76.4	49.1	12.1	1000	64.6

<142>

표 III.3: 중합체 B 무첨가, 시스템 D 의 용량 = 가변적임

시스템 D 의 용량	제 1 통과 전체 보유율	제 1 통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
100	68.4	17.3	4.7	714	59.1
200	70.0	33.6	8.7	732	61.6
300	72.9	38.8	9.7	769	64.2
400	76.0	43.6	10.8	811	64.4
500	76.8	38.5	9.5	789	64.9

<143>

표 III.4: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 D 의 용량 = 가변적임

시스템 D 의 용량	제 1 통과 전체 보유율	제 1 통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
50	71.6	29.5	7.8	732	60.5
100	72.3	24.7	6.5	714	61.1
200	74.0	29.4	7.5	698	62.6
300	73.7	39.7	10.2	789	62.3
500	75.0	45.9	11.6	811	63.4
600	78.2	51.3	12.4	857	66.0

<144>

실시예 IV: 시스템 A를 포함한 파인 페이퍼 자료 4

<146>

당해 실시예의 목적은 회분 보유율 및 배수율의 디커플링이 고충전 복사용지의 제조에 사용되는 바와 같이, 파인 페이퍼 자료에서의 보다 높은 회분 수준에서 달성되지 않음을 나타내려는 것이다(표 IV.1, IV.2 및 도 IV 참조).

표 IV.1: 중합체 B 무첨가, 시스템 A 의 용량 = 가변적임

시스템 A 의 용량	제 1 통과 전체 보유율	제 1 통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
200	62.4	27.3	20.1	625	53.2
400	69.2	41.9	27.9	670	58.9
600	71.3	48.6	31.4	694	60.7
1000	73.4	55.0	34.4	735	62.6

<147>

표 IV.2: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 A 의 용량 = 가변적임

시스템 A 의 용량	제 1 통과 전체 보유율	제 1 통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
200	68.7	37.2	24.9	670	58.6
400	69.9	40.8	26.8	708	59.6
600	71.3	46.9	30.3	721	60.8
1000	72.9	53.2	33.6	750	62.1

<148>

실시예 V: 시스템 A 및 B를 포함하는 탈북 재활용 펠프(DIP)

<150>

실시예 V는 예시적으로 본 발명에서 정의한 디커플링 효과가 재활용 섭유 자료에서 발생하지 않는 DIP 자료에 대해 나타낸다. 보유율 및 배수율은 단일 고분자량 응집제 또는 cat/cat 시스템이 사용되는 것과 관계 없이 동시에 증가한다. 따라서 경제적이고 독립적인 배수 조절이 제공되지 않는다(표 V.1 - 4 및 도 V1 및 V2 참조).

표 V.1: 중합체 B 무첨가; 시스템 A의 용량 = 가변적임

시스템 A의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
400	54.4	27.2	28.3	938	36.0
600	60.8	36.2	33.8	1014	40.2
800	66.4	45.0	38.4	1210	43.9
1200	73.1	55.1	42.7	1500	48.3

<151>

표 V.2: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 A의 용량 = 가변적임

시스템 A의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
400	55.7	25.5	26.0	872	35.8
600	62.4	35.0	31.8	1136	39.8
800	68.9	45.0	37.0	1293	42.8

<152>

표 V.3: 중합체 B 무첨가, 시스템 B의 용량 = 가변적임

시스템 B의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
600	51.8	22.2	24.3	852	34.2
800	56.3	26.7	26.9	987	37.2
1000	59.4	33.6	32.0	1014	39.3
1600	66.3	44.5	38.1	1136	43.8

<153>

표 V.4: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 B의 용량 = 가변적임

시스템 B의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
400	54.2	26.7	27.9	1071	35.8
600	60.2	31.6	29.7	1136	39.8
800	64.7	41.4	36.3	1293	42.8

<154>

실시예 VI: 시스템 E를 포함하는 기계 지료 1

<155>

당해 실시예에서의 기계 지료는 PAC 및 전분 첨가에 대한 파인 페이퍼 지료 1과 유사하게 제조한다. 시스템 E는 또한 중합체 B 100g/t과 함께 첨가한다. 이례적으로, 전체 및 회분 보유율은 증가하고, 배수율은 동시에 감소한다. 예를 들면, 시스템 E 800g/t는 약 77%의 전체 보유율, 약 47%의 회분 보유율 및 1008mL/min의 배수율을 유도한다. 대조적으로, 시스템 E 400g/t에 이은 중합체 B 100g/t는 유사한 보유 결과 및 929mL/min의 보다 낮은 배수율을 유도한다(표 VI.1, VI.2 및 도 VI). 따라서, 전체 및 회분 보유율 증가는 배수율로부터 디커플링된다. 제지업자는 이제 두 성분들을 평준화시켜 회분 보유율 및 배수율 사이에서 목적하는 비를 조절할 수 있다.

표 VI.1: 중합체 B 무첨가, 시스템 E의 용량 = 가변적임

시스템 E의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
600	77.8	37.8	10.0	905	54.8
800	77.2	47.1	12.6	1008	54.4
1200	77.0	51.4	13.7	1103	54.3

<157>

표 VI.2: 100g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 E의 용량 = 가변적임

시스템 E의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
200	72.6	39.0	11.1	882	51.2
400	76.7	46.7	12.5	929	54.1
600	76.7	51.5	13.8	1008	54.1

<158>

실시예 VII: 시스템 A 및 B를 포함한 기계 지료 2

<160>

도 VII1 및 VII2는 기계 지료에서의 시스템 A 및 B와 관련하여 중합체 B의 적용이 전체 보유율에 대한 회분 보유율에서의 현저한 개선과 동시에 감소된 배수율을 가져옴을 명백하게 나타낸다(표 VII.1-4 참조). 이러한 효과 및 추가의 투여 적응화를 기초로 하여, 보유율과 배수율 사이의 목적하는 비를 조절할 수 있다. 시트 중의 약 6 내지 8중량%의 회분 수준을 유도하는 지료는 예를 들면, 신문용지 지료를 모방할 수 있다.

표 VII.1: 중합체 B 무첨가, 시스템 A의 용량 = 가변적임

시스템 A의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
200	82.0	34.1	4.2	727	55.4
400	85.9	51.7	6.1	866	58.1
600	87.9	62.2	7.2	1010	59.4
800	90.2	63.6	7.2	1070	61.0
1200	90.4	74.8	8.4	1212	61.1

표 VII.2: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 A의 용량 = 가변적임

시스템 A의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
200	83.0	49.4	6.1	673	56.1
400	85.7	56.5	6.7	758	57.9
600	86.9	62.1	7.3	791	58.7
800	88.0	67.2	7.8	866	59.5

<161>

표 VII.3: 중합체 B 무첨가, 시스템 B의 용량 = 가변적임

시스템 B의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
400	56.4	39.3	4.8	727	56.4
600	57.3	46.0	5.5	791	57.3
800	57.9	50.8	6.1	826	57.9
1000	58.8	52.0	6.1	866	58.8
1600	60.4	63.1	7.2	957	60.4

<163>

표 VII.4: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 B의 용량 = 가변적임

시스템 B의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
200	54.3	41.1	5.2	649	54.3
400	57.8	54.9	6.5	727	57.8
600	58.7	64.8	7.6	866	58.7
800	60.2	69.4	7.9	957	60.2

<164>

실시예 VIII: 시스템 A, B, D, E 및 G를 포함한 기계 지료 3

<165>

기계 지료 2에 대해 실시한 실시예는 본 발명의 영역이 고충전 기계지, 예를 들면, 개선된 신문용지 또는 LWC를

포함함을 나타낸다. 도 VIII1에서 중합체 B는 시스템 A의 자유/초기 배수율을 감소시킨다. 본원에서 시스템 E라고 한, 단일 응집제가 중합체 B 전에 투여되는 경우, 유사한 배수율 결과가 수득된다(표 VIII.1, 2, 3 및 도 VIII1 참조). 중합체 블렌드를 함유하는 폴리아민 및 polyDADMAC를 나타내는 cat/cat 시스템 B, D 및 G는 시스템 A와 같이 거동하고, 강한 디커플링 효과를 나타낸다(표 VIII. 4-8 및 도 VIII2 및 VIII3 참조).

표 VIII.1: 중합체 B 무첨가, 시스템 A의 용량 = 가변적임

시스템 A의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
200	71.2	23.1	7.1	1070	47.1
400	73.8	36.2	10.7	1212	48.8
600	77.8	41.6	11.7	1299	51.4
800	79.7	48.1	13.2	1399	52.7
1200	82.1	59.1	15.7	1515	54.3

<167>

표 VIII.2: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 A의 용량 = 가변적임

시스템 A의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
200	72.7	32.0	9.6	1010	48.0
400	74.6	40.1	11.7	1070	49.3
600	77.4	47.5	13.4	1136	51.2
800	78.9	53.2	14.7	1299	52.2

<168>

표 VIII.3: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 E의 용량 = 가변적임

시스템 E의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
200	73.0	30.0	8.9	957	48.3
400	77.7	42.4	11.9	1136	51.3
600	78.9	48.3	13.3	1212	52.2

<169>

표 VIII.4: 중합체 B 무첨가, 시스템 B의 용량 = 가변적임

시스템 B의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
400	71.1	22.9	7.0	1010	47.0
600	73.5	29.4	8.7	1070	48.6
800	74.4	28.9	8.5	1136	49.2
1000	75.5	37.6	10.9	1212	49.9
1600	76.2	38.4	11.0	1399	50.4

<170>

표 VIII.5: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 B의 용량 = 가변적임

시스템 B의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
200	72.3	29.8	9.0	909	47.8
400	75.1	41.3	12.0	1070	49.7
600	76.2	43.6	12.5	1136	50.4
800	78.7	51.6	14.3	1299	52.0

<171>

표 VIII.6: 중합체 B 무첨가, 시스템 D의 용량 = 가변적임

시스템 D의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
200	68.2	15.4	4.9	957	45.1
400	70.8	22.5	6.9	1010	46.8
600	71.8	22.4	6.8	1070	47.5
800	74.2	33.0	9.7	1136	49.0
1000	73.7	33.8	10.0	1136	48.7
1200	76.1	37.9	10.9	1212	50.3

<172>

표 VIII.7: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 D의 용량 = 가변적임

시스템 D의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
200	72.3	33.3	10.0	1010	47.8
400	75.3	36.1	10.4	1136	49.8
600	77.8	47.0	13.2	1299	51.4
800	77.7	50.2	14.1	1299	51.3
1000	79.3	51.2	14.1	1299	52.4

<173>

표 VIII.8: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 G의 용량 = 가변적임

시스템 G의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
200	75.9	35.1	10.1	758	50.2
400	78.3	42.6	11.8	909	51.8
600	80.5	47.1	12.8	1010	53.2
800	80.3	49.4	13.4	1070	53.1
1000	81.7	58.0	15.5	1136	54.0

<174>

실시예 IX: 시스템 A를 포함한 기계 지료 4

<175>

기계 지료 4에 대해 수행한 당해 실시예는 본 발명이 또한 고충전 기계 지료, 예를 들면, SC지 등급에서 작용함을 나타낸다. 본 발명의 이러한 바람직한 적용에서, 회분 보유율 및 자유 배수율은 시스템 A 및 B로 나타낸 바와 같이, 우수하게 디커플링된다(표 IX. 1-4 및 도 IX1 및 IX2 참조). 따라서, 실시예 IX는 디커플링이 발생하지 않는, 고충전 파인 페이퍼 및 DIP 지료와 대조적이다(실시예 IV 및 V 참조).

표 IX.1: 중합체 B 무첨가, 시스템 A의 용량 = 가변적임

시스템 A의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
200	54.8	23.6	20.7	889	46.3
400	57.6	28.0	23.3	923	48.7
600	61.6	33.8	26.3	1043	52.0
800	64.1	37.6	28.2	1043	54.1
1000	58.9	37.1	30.2	1091	49.8
1200	60.9	41.5	32.7	1143	51.4

<176>

표 IX.2: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 A의 용량 = 가변적임

시스템 A의 용량	제 1통과 전체 보유율	제 1통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
50	54.5	23.1	20.4	750	46.0
100	51.7	24.1	22.4	800	43.6
150	56.5	27.1	23.0	800	47.7
200	56.0	28.9	24.8	828	47.3
400	59.0	37.7	30.7	923	49.8

<177>

표 IX.3: 중합체 B 무첨가, 시스템 B의 용량 = 가변적임

시스템 B의 용량	제 1 통과 전체 보유율	제 1 통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
400	52.4	17.6	16.1	800	44.3
600	50.3	19.8	18.9	889	42.5
800	53.9	22.3	19.9	923	45.5
1000	56.7	26.1	22.1	1000	47.9
1600	57.4	27.6	23.1	1000	48.5

<179>

표 IX.4: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 B의 용량 = 가변적임

시스템 B의 용량	제 1 통과 전체 보유율	제 1 통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[g/m ²]
50	53.7	23.1	20.6	667	45.4
100	53.2	22.9	20.7	706	45.0
150	55.7	25.4	21.8	774	47.1
200	57.9	30.2	25.1	828	48.9
400	58.8	36.9	30.1	923	49.7

<180>

실시예 X: 시스템 A를 포함한 SC 자료 1

<182>

실시예 X에서는 단일 응집제 시스템(시스템 A)을 SC 자료 1에서 음이온성 분지 중합체 예비스크린의 존재 및 부재하에 비교한다. 음이온성 분지 중합체를 가하면 동시에 배수율이 감소되고 회분 보유율이 증가한다는 것이 명백하게 된다(도 X 참조). 큰 응집물 수로 인한 것으로 여겨지는, 170 내지 460nm 분획에서 계수/초로 나타내는 시스템 A의 용량은 현저히 감소된다(도 XVI2 또한 참조).

표 X.1: 중합체 B 무첨가, 시스템 A의 용량 = 가변적임

시스템 A의 용량	제 1 통과 전체 보유율	제 1 통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	170-460 μm 분획	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[계수/s]	[g/m ²]
400	55.1	29.4	28.8	159.3	18.4	60.8
600	58.2	35.8	33.2	181.8	30.0	64.2
800	62.4	41.9	36.2	206.9	37.3	68.8
1000	64.2	44.3	37.2	233.8	43.6	70.7

<183>

표 X.2: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 A의 용량 = 가변적임

시스템 A의 용량	제 1 통과 전체 보유율	제 1 통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	170-460 μm 분획	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[계수/s]	[g/m ²]
150	53.3	28.7	29.0	135.3	14.3	58.8
200	54.9	30.9	30.4	132.4	14.1	60.5
250	55.1	31.8	31.2	140.6	17.3	60.7
300	57.3	33.9	31.9	133.3	20.7	63.2
350	56.9	34.4	32.7	153.8	22.5	62.7
400	57.4	37.3	35.1	150.0	25.6	63.2

<184>

실시예 XI: 시스템 B를 포함한 SC 자료 1

<186>

실시예 XI에서는 50% 폴리아민 및 50% 응집제로 이루어진 프리믹스인, 시스템 B를, SC 자료 1에서의 음이온성 분지 중합체 예비스크린을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우로 비교한다. 음이온성 분지 중합체의 첨가가 동시에 배수율을 감소시키고 보유율을 증가시킨다는 것이 명백해진다(도 XI 참조). 시스템 B의 용량 및 전체 중합체 용량이 감소된다. 170 내지 460nm 분획에서 계수/초로서 나타내는, 큰 응집물의 수는 형성에 대한 영향이 없으므로 유사하다(도 XVI2 또한 참조).

표 XI.1: 중합체 B 무첨가, 시스템 B의 용량 = 가변적임

시스템 B의 용량	제 1 통과 전체 보유율	제 1 통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	170-460 μm 분획	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[계수/s]	[g/m ²]
400	49.4	21.2	23.2	139.5	11.3	54.4
600	52.6	24.0	24.6	156.5	12.5	57.9
800	55.7	33.7	32.7	183.7	12.6	61.4
1000	56.9	36.2	34.3	200.0	13.2	62.7
1200	58.5	37.9	35.0	214.3	13.8	64.4
1400	61.8	41.2	36.1	230.8	20.2	68.1

<187>

표 XI.2: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 B의 용량 = 가변적임

시스템 B의 용량	제 1 통과 전체 보유율	제 1 통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	170-460 μm 분획	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[계수/s]	[g/m ²]
100	46.9	20.3	23.3	108.4	6.7	51.7
200	53.0	27.1	27.6	128.6	9.5	58.4
300	52.4	28.4	29.3	146.3	10.4	57.7
400	52.9	29.8	30.4	155.2	10.0	58.3
500	56.3	33.9	32.5	168.2	15.8	62.0
600	56.1	34.1	32.8	173.1	14.8	61.8
700	58.1	37.2	34.6	185.6	19.0	64.0
800	59.5	38.7	35.1	195.7	19.1	65.5

<188>

실시예 XII: 시스템 C를 포함한 SC 자료 1

<189>

실시예 XII에서는 50% 폴리에틸렌이민과 50% 응집제로 이루어진 프리믹스인 시스템 C를, SC 자료 1에서 음이온성 분지 중합체 예비스크린을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우로 비교한다. 음이온성 분지 중합체의 첨가로 동시에 배수율이 감소하고 보유율이 증가함이 명백해진다(도 XII 참조). 시스템 C의 용량 및 전체 중합체 용량은 감소한다. 170 내지 460nm 분획에서의 1초당 계수로서 나타내는 큰 응집물의 수는 형성에 대한 영향이 없으므로 유사하다(도 XVI2 또한 참조).

표 XII.1: 중합체 B 무첨가, 시스템 C의 용량 = 가변적임

시스템 C의 용량	제 1 통과 전체 보유율	제 1 통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	170-460 μm 분획	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[계수/s]	[g/m ²]
300	48.1	20.3	22.8	127.7	9.3	53.0
400	49.3	23.2	25.5	140.6	8.3	54.3
500	52.1	26.8	27.8	142.9	9.4	57.4
600	53.1	28.6	29.1	160.7	13.2	58.5
700	55.5	33.3	32.4	162.2	11.1	61.2
800	55.3	32.4	31.6	168.2	12.4	61.0
900	57.9	36.2	33.8	185.6	13.8	63.8

표 XII.2: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 C의 용량 = 가변적임

시스템 C의 용량	제 1 통과 전체 보유율	제 1 통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	170-460 μm 분획	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[계수/s]	[g/m ²]
300	54.6	31.4	31.1	140.6	15.1	60.1
400	56.1	33.7	32.4	137.4	14.5	61.9
600	59.5	37.2	33.7	168.2	14.5	65.6
800	59.3	39.7	36.1	187.5	17.6	65.4

<192>

실시예 XIII: 시스템 D를 포함한 SC 자료 1

<193>

실시예 XIII에서, 50% polyDADMAC 및 50% 응집제로 이루어진 프리믹스인 시스템 D를, SC 자료 1에서 음이온성 분지 중합체 예비스크린을 첨가한 경우와 가하지 않은 경우로 비교한다. 음이온성 분지 중합체의 첨가로 동시에 배수율이 감소하고 보유율이 증가한다는 것이 명백해진다(도 XIII 참조). 시스템 D의 용량 및 전체 중합체 용량은 감소한다. 170 내지 460nm 분획에서의 1초당 계수로서 나타내는 큰 응집물의 수는 형성에 대한 영향이 없으므로 유사하다(도 XVI2 또한 참조).

표 XIII.1: 중합체 B 무첨가, 시스템 D의 용량 = 가변적임

시스템 D의 용량 [g/t]	제 1통과 전체 보유율 [%]	제 1통과 전체 회분 보유율 [%]	시트 중의 회분 함량 [%]	자유 배수율 [mL/min]	170-460 μm 분획 [계수/s]	평량 [g/m ²]
600	54.8	29.9	29.4	153.8	10.7	60.4
800	57.5	33.5	31.5	178.2	12.5	63.3
1000	59.9	38.5	34.7	205.3	14.8	66.0

<195>

표 XIII.2: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 D의 용량 = 가변적임

시스템 D의 용량 [g/t]	제 1통과 전체 보유율 [%]	제 1통과 전체 회분 보유율 [%]	시트 중의 회분 함량 [%]	자유 배수율 [mL/min]	170-460 μm 분획 [계수/s]	평량 [g/m ²]
300	51.7	29.6	30.9	136.4	11.3	57.0
400	54.3	33.0	32.8	150.0	11.8	59.9
500	55.2	33.9	33.2	168.2	14.5	60.8
600	56.5	36.2	34.6	181.8	13.7	62.3
700	56.8	35.9	34.2	197.8	15.2	62.6

<196>

실시예 XIV: 시스템 B를 포함한 SC 자료 2

<198>

실시예 XIV에서는, 50% 폴리아민 및 50% 응집제로 이루어진 프리믹스인 시스템 B를 SC 자료 2에서 음이온성 분지 중합체 예비스크린을 첨가한 경우와 가하지 않은 경우로 비교한다. 음이온성 분지 중합체의 첨가로 동시에 배수율이 감소하고 보유율이 증가한다는 것이 명백해진다(도 XIV 참조). 시스템 D의 용량 및 전체 중합체 용량은 감소한다. 170 내지 460nm 분획에서의 1초당 계수로서 나타내는 큰 응집물의 수는 형성에 대한 영향이 없으므로 유사하다(도 XVI2 또한 참조).

표 XIV.1: 중합체 B 무첨가, 시스템 B의 용량 = 가변적임

시스템 B의 용량 [g/t]	제 1통과 전체 보유율 [%]	제 1통과 전체 회분 보유율 [%]	시트 중의 회분 함량 [%]	자유 배수율 [mL/min]	170-460 μm 분획 [계수/s]	평량 [g/m ²]
600	50.7	24.2	23.8	197.8	13.1	55.8
650	52.3	28.7	27.5	202.2	11.2	57.6
700	50.9	27.5	27.0	225.0	11.2	56.1
750	51.7	27.6	26.7	227.8	14.2	56.9
1000	56.6	33.1	29.2	253.5	17.8	62.4

<199>

표 XIV.2: 250g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 B의 용량 = 가변적임

시스템 B의 용량 [g/t]	제 1통과 전체 보유율 [%]	제 1통과 전체 회분 보유율 [%]	시트 중의 회분 함량 [%]	자유 배수율 [mL/min]	170-460 μm 분획 [계수/s]	평량 [g/m ²]
200	51.4	29.4	28.6	191.5	9.2	56.6
300	52.6	30.7	29.2	216.9	15.1	57.9
400	55.4	33.4	30.2	219.5	19.9	61.0
500	55.1	32.5	29.4	227.8	14.6	60.7
800	58.7	40.1	34.1	257.1	17.0	64.7

<200>

실시예 XV: 시스템 E를 포함한 SC 자료 1

<201>

실시예 XV 시스템 E에서는, 단일 응집제를, 자료 1에서 음이온성 분지 중합체 후스크린을 첨가한 경우와 가하지 않은 경우로 비교한다. 양이온성 화학종 다음에 투여하는 경우, 음이온성 분지 중합체의 첨가로 동시에 배수율이 감소하고 보유율이 증가한다는 것이 명백해진다(도 XV 참조). 시스템 E의 용량 및 전체 중합체 용량은 감소한다. 170 내지 460nm 분획에서의 1초당 계수로서 나타내는 큰 응집물의 수는 형성 개선이 있으므로 더 낫다(도 XVI2 또한 참조).

표 XV.1: 중합체 B 무첨가, 시스템 E 의 용량 = 가변적임

시스템 E 의 용량	제 1 통과 전체 보유율	제 1 통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	170-460 μm 분획	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[계수/s]	[g/m ²]
400	50.5	23.0	24.6	138.5	14.6	55.6
600	55.0	29.5	29.0	162.2	20.7	60.6
800	58.8	35.1	32.2	193.5	26.1	64.8
1000	60.7	38.6	34.3	211.8	33.4	66.9
1200	63.6	44.4	37.7	233.8	35.1	70.1

<203>

표 XV.2: 200g/t 중합체 B = 일정함, 시스템 E 의 용량 = 가변적임

시스템 E 의 용량	제 1 통과 전체 보유율	제 1 통과 전체 회분 보유율	시트 중의 회분 함량	자유 배수율	170-460 μm 분획	평량
[g/t]	[%]	[%]	[%]	[mL/min]	[계수/s]	[g/m ²]
300	56.4	32.2	30.9	150.0	15.0	62.1
500	59.9	38.2	34.4	165.1	18.9	66.0
700	61.0	40.2	35.6	183.7	24.3	67.3

<204>

실시예 XVI:

<206>

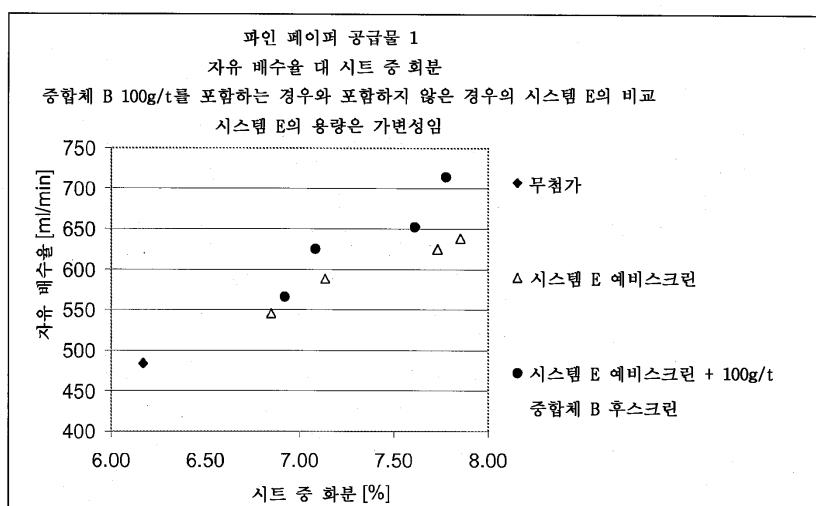
우수한 시트 제작을 용이하게 하는 보유율과 배수율 사이의 최적 비의 조절 이외에, 시트 균일도를 불만족스럽게 하는 조악한 플록의 발생이 최소화되어야 한다. 도 XVI1은 170 내지 460 μm 코드 길이 범위의 큰 입자의 갯수 대 시트중 대 회분에 대한 개요를 나타낸다. 제지시 cat/cat 시스템의 사용으로 제공되는 약한 응집은 본원에서 "예비스크린" 첨가로 나타낸, 양이온성 시스템 전에 음이온성 분지 중합체를 가하는 것으로 손상되지 않는 것으로 밝혀진다. 또한, 단일 응집제 시스템 A의 코드 길이 분포는 중합체 B의 첨가를 통하여 현저히 개선된다. 이에 대해 이러한 첨가 순서는 본 발명의 바람직한 형태이다.

<207>

도 XVI2는 입방체 중량 측정된 코드 길이의 1초당 누적 계수로서의 큰 입자의 갯수 대 코드 길이 채널 경계를 나타낸다. 상이한 응집 시스템을 시트 중의 유사한 회분 농도에서 비교하여, 플록 크기에 대한 시스템의 영향을 확인한다. 도 XVI2는 도 XVI1의 결과를 예시적으로 재기술한다: 단일 응집제 시스템 A는, 음이온성 분지 중합체 B를 가하거나 가하지 않은 cat/cat 시스템 C 및 음이온성 분지 중합체 B를 첨가한 단일 중합체 시스템 A보다, 큰 플록을 생성한다.

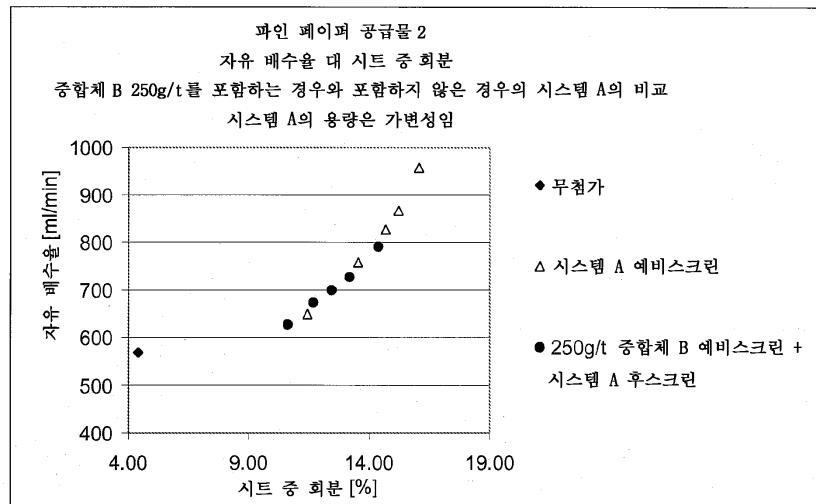
도면**도면I**

시스템 E를 포함한 파일 폴더 공급물 1, 배수율 대 회분



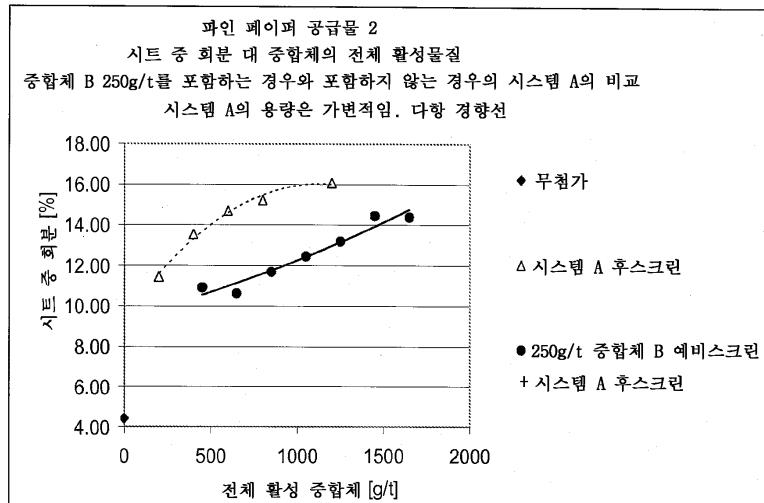
도면II1

시스템 A를 포함한 파인 폐이퍼 공급물 2, 배수율 대 회분



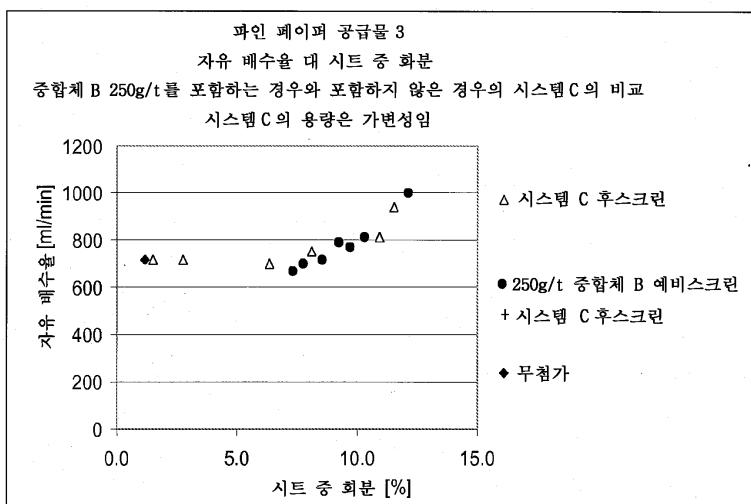
도면II2

시스템 A를 포함한 파인 폐이퍼 공급물 2, 회분 대 중합체 활성물질



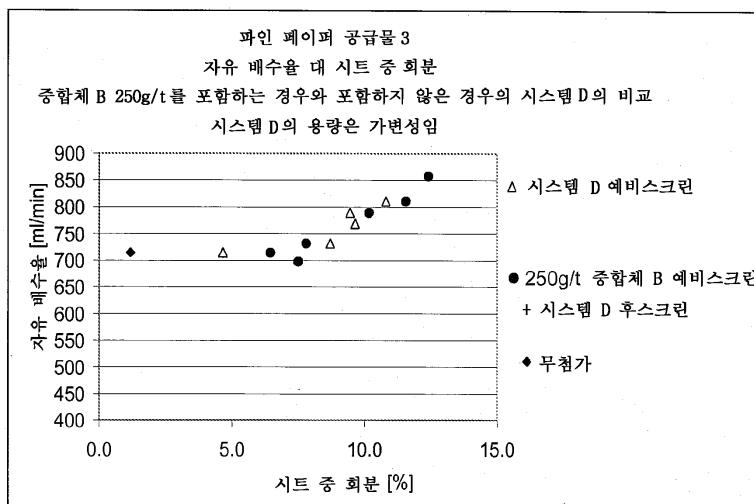
도면III1

시스템 C를 포함한 파인 페이퍼 공급물 3, 배수율 대 회분



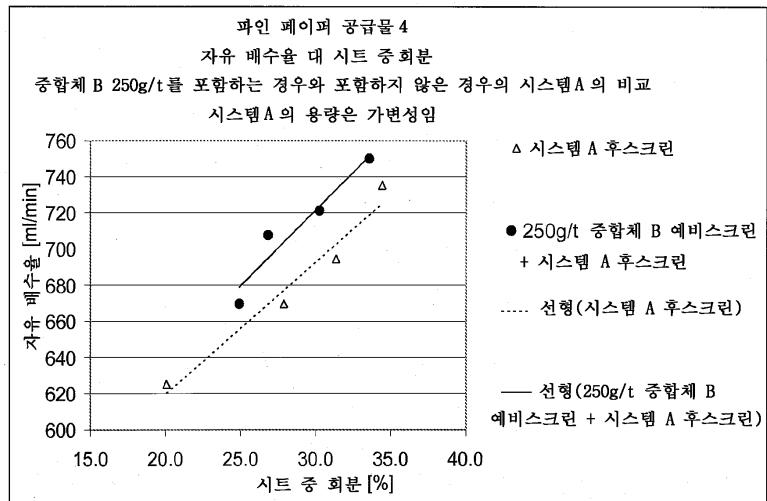
도면III2

시스템 D를 포함한 파인 페이퍼 공급물 3, 배수율 대 회분

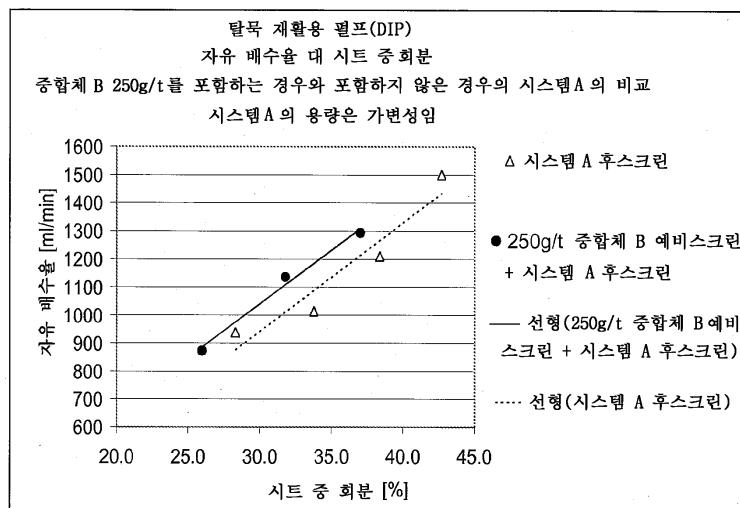


도면IV

시스템 A를 포함한 파인 페이퍼 공급률 4, 배수율 대 회분

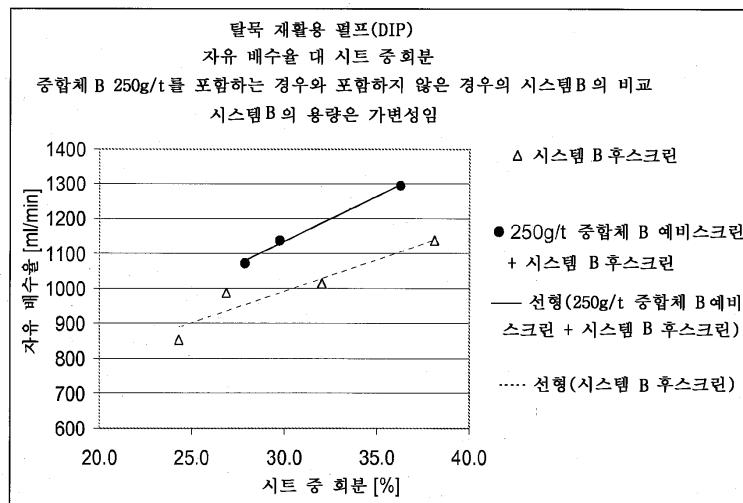
**도면VI**

시스템 A를 포함한 탈목 재활용 펠프, 배수율 대 회분



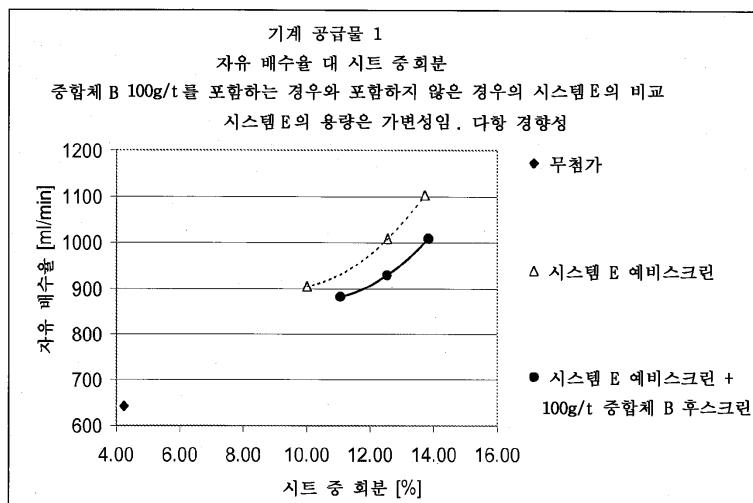
도면V2

시스템 B를 포함한 탈목 재활용 펠트, 배수율 대 회분



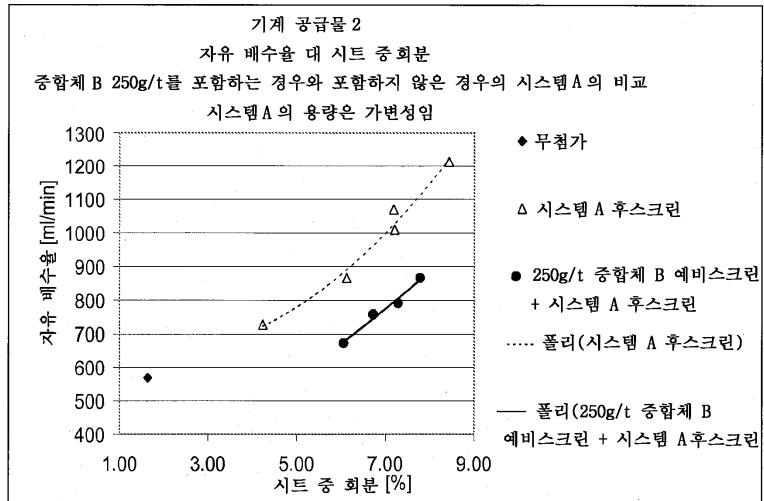
도면VI

시스템 E를 포함한 기계 공급물 1, 배수율 대 회분



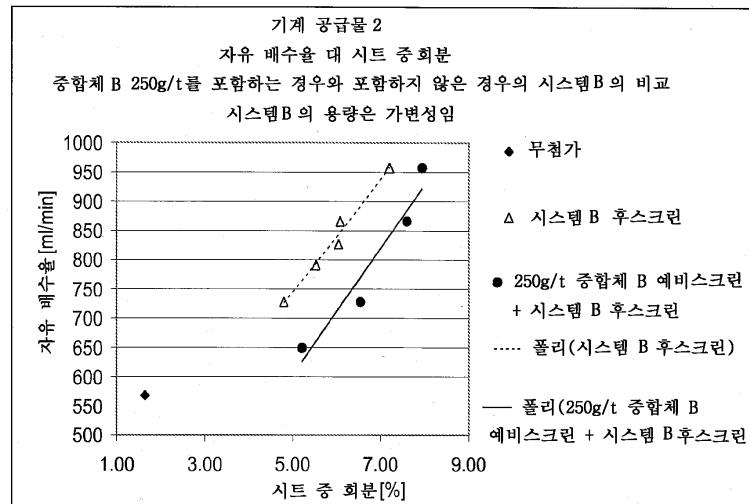
도면VIII

시스템 A를 포함한 기계 공급물 2, 배수율 대 회분



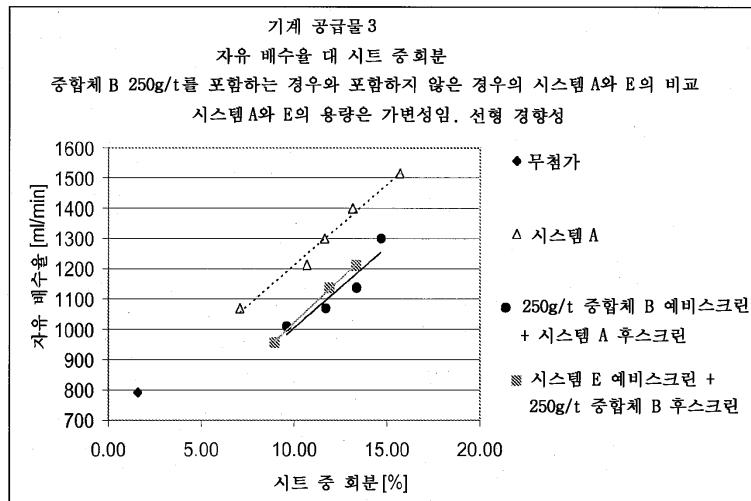
도면VII2

시스템 B를 포함한 기계 공급물 2, 배수율 대 회분



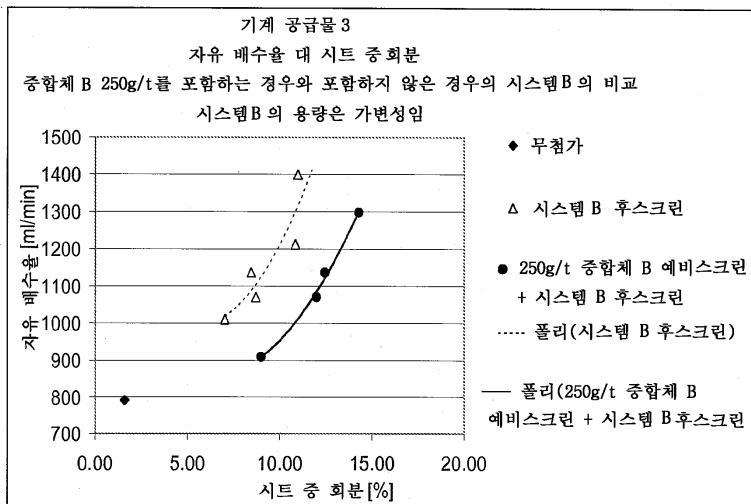
도면VIII1

시스템 A와 E를 포함한 기계 공급물 3., 배수율 대 회분



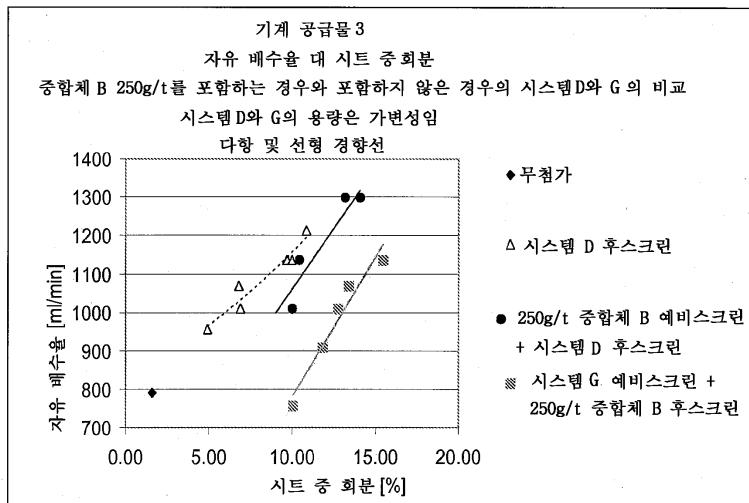
도면VIII2

시스템 B를 포함한 기계 공급물 3., 배수율 대 회분



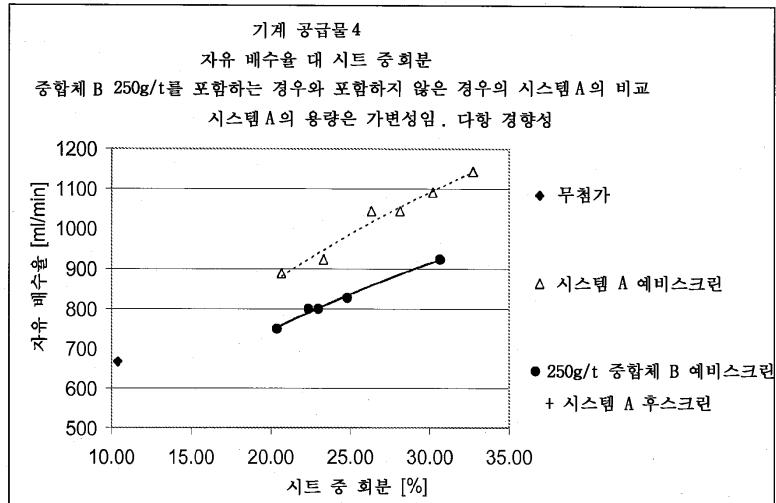
도면VIII3

시스템 D와 G를 포함한 기계 공급물 3, 배수율 대 회분



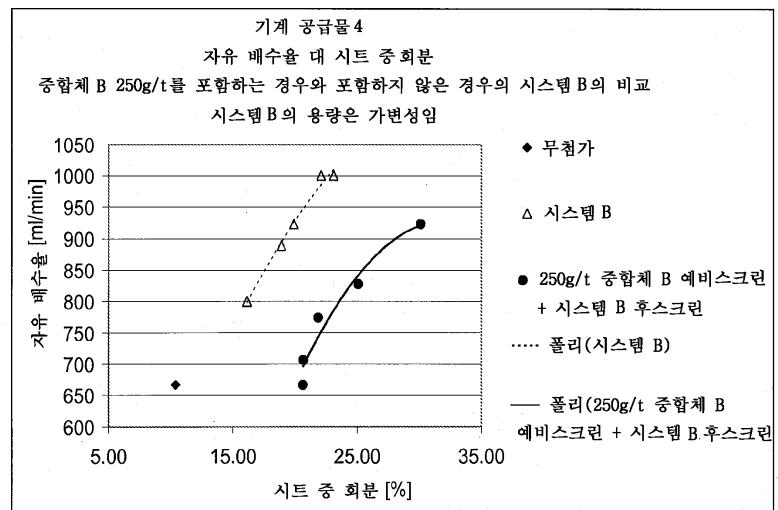
도면IX1

시스템 A를 포함한 기계 공급물 4, 배수율 대 회분



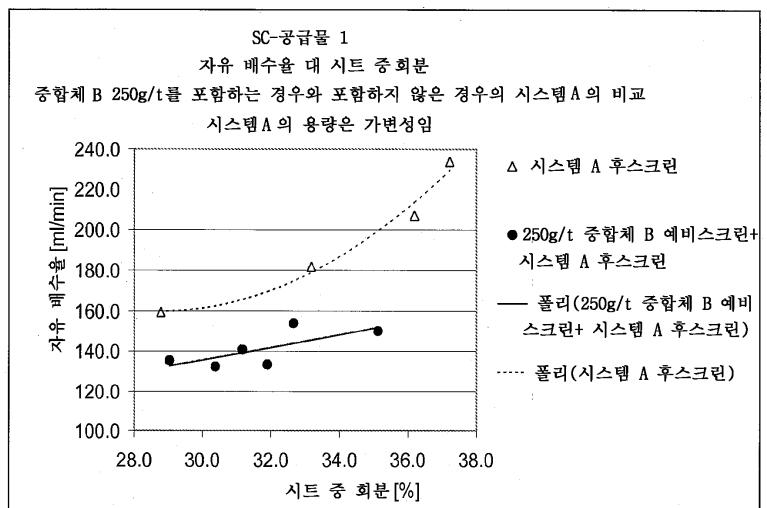
도면IX2

시스템 B를 포함한 기계 공급물 4, 배수율 대 회분



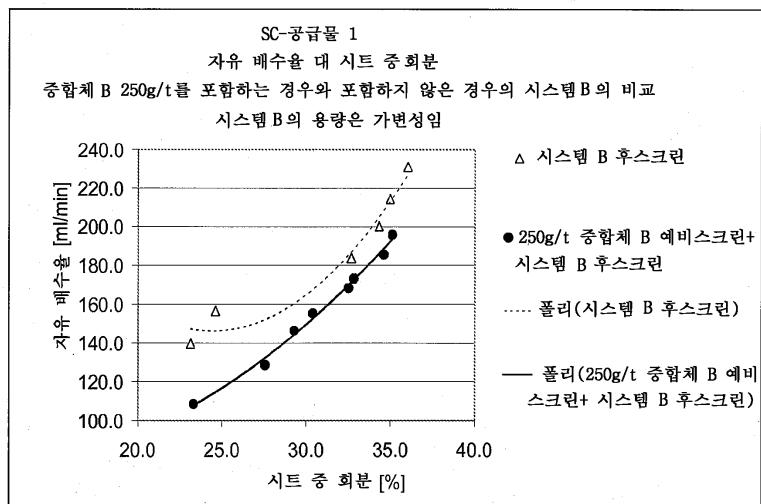
도면X

시스템 A를 포함한 SC 공급물 1, 배수율 대 회분



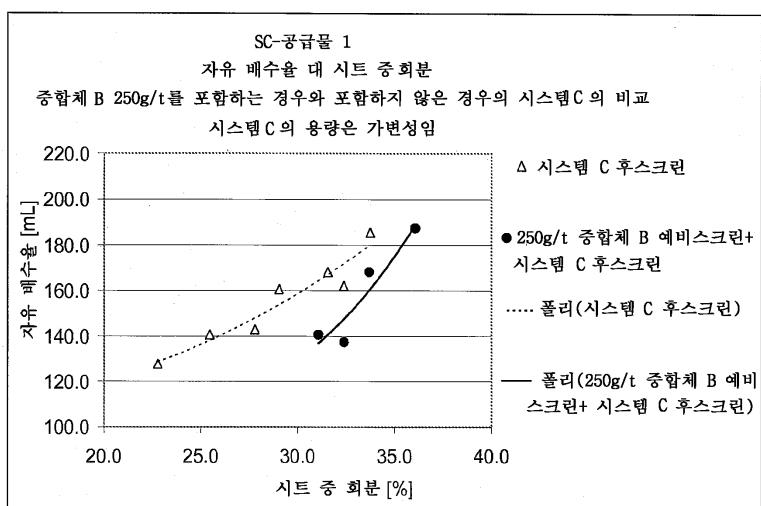
도면XI

시스템 B를 포함한 SC 공급물 1, 배수율 대 회분



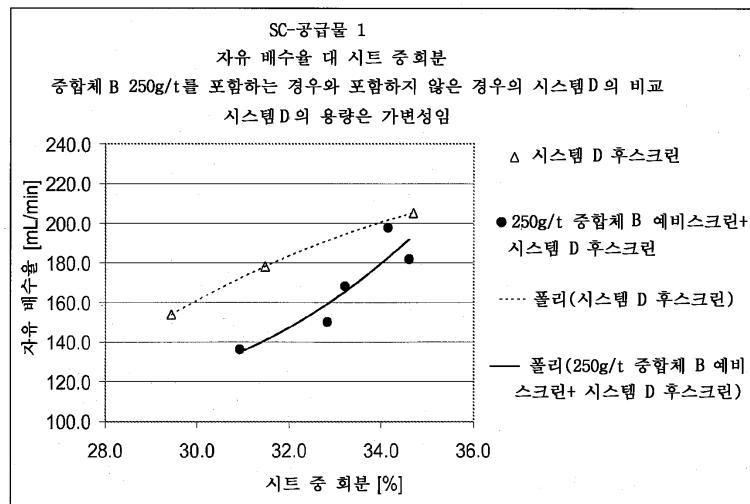
도면XII

시스템 C를 포함한 SC 공급물 1, 배수율 대 회분



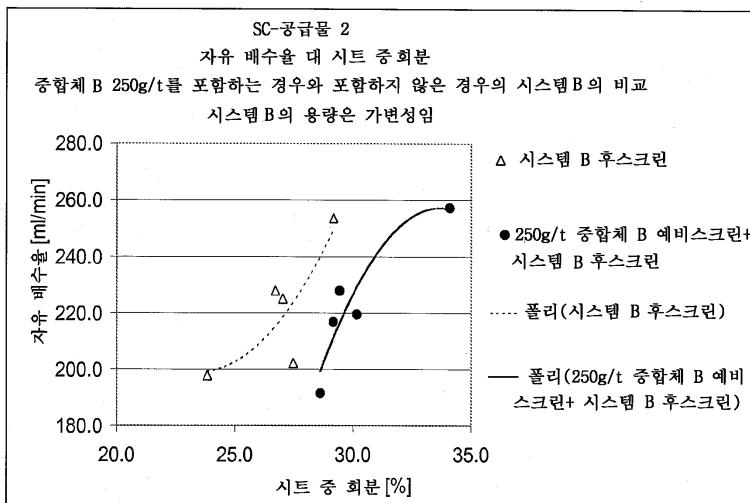
도면XIII

시스템 D를 포함한 SC 공급물 1, 배수율 대 회분



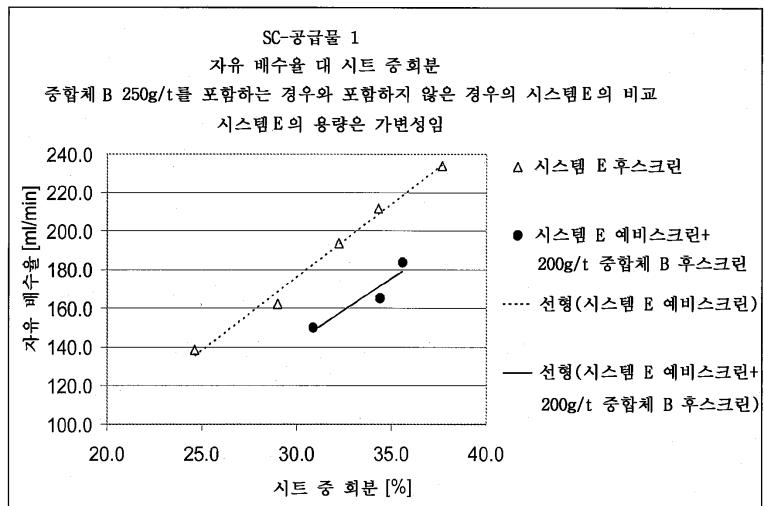
도면XIV

시스템 B를 포함한 SC 공급물 2, 배수율 대 회분

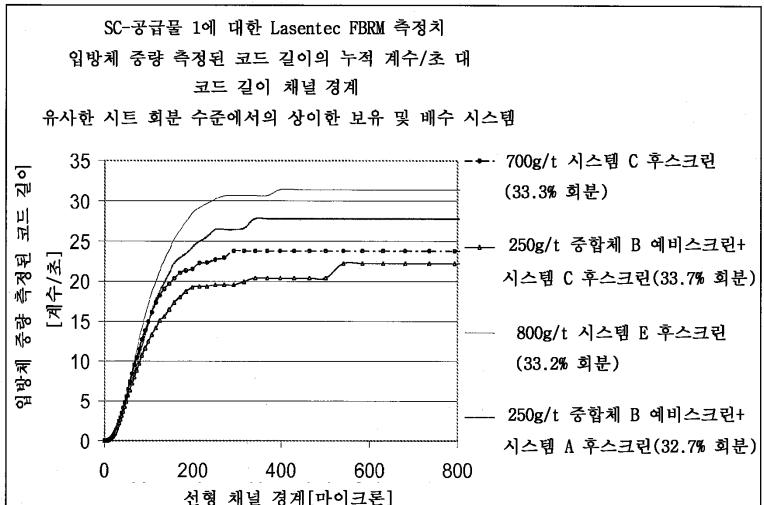


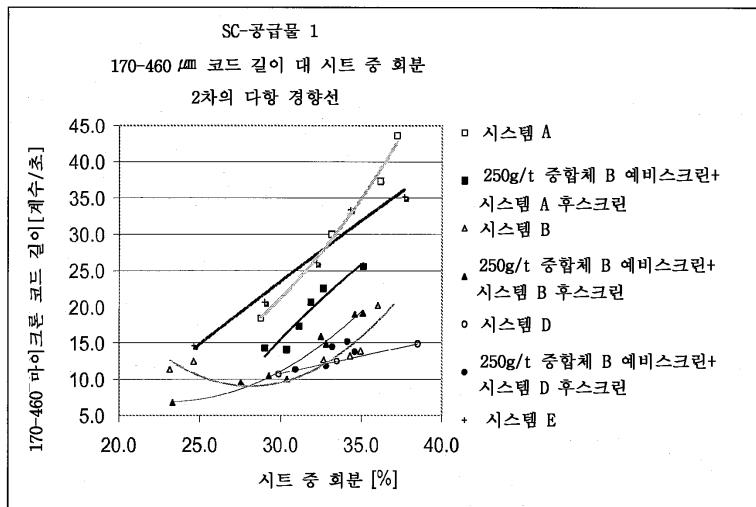
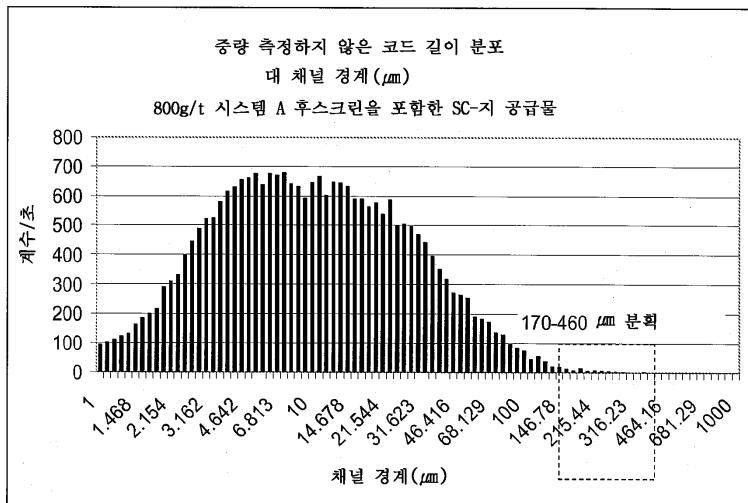
도면XV

시스템 E를 포함한 SC 공급물 1, 배수율 대 회분



도면XVI



도면XVI2**도면1****도면2**