



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0084151
(43) 공개일자 2017년07월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/00 (2006.01) C09C 1/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09C 1/00 (2013.01)
C09C 1/021 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7015312
(22) 출원일자(국제) 2015년10월22일
심사청구일자 2017년06월05일
(85) 번역문제출일자 2017년06월05일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/074472
(87) 국제공개번호 WO 2016/071117
국제공개일자 2016년05월12일
(30) 우선권주장
14192379.7 2014년11월07일
유럽특허청(EPO)(EP)
62/079,662 2014년11월14일 미국(US)

(71) 출원인
움야 인터내셔널 아게
스위스 체하-4665 오프트링엔 바슬러슈트라쎄 42
(72) 발명자
셴커 미셸
스위스 5012 쇼넨베르트 엔트펠더슈트라쎄 18
부리 마티아스
스위스 체하-4852 로트리스트 매텔리백 20
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

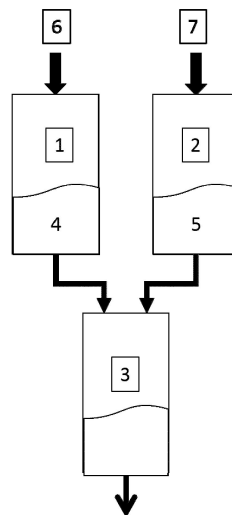
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **응집된 충전제 입자의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 충전제 물질 및 하나 이상의 응집 첨가제의 2 이상의 수성 현탁액이 결합된 응집된 충전제 입자의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2004/52 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

C01P 2006/22 (2013.01)

(72) 발명자

앤더슨 라스

스위스 8802 킬히베르크 퇴디벡 3

간텐바인 다니엘

스위스 4056 바젤 포게젠슈트라쎄 41

게인 패트릭 에이 씨

스위스 체하-4852 로트리스트 슈투텐벡 8

명세서

청구범위

청구항 1

a) 각기 하나 이상의 충전제 물질을 포함하는 2 이상의 수성 현탁액을 제공하는 단계로서,
 i) 제1 수성 현탁액 S1이 하나 이상의 응집 첨가제 A를 포함하고,
 ii) 제2 수성 현탁액 S2가 응집 첨가제 A와는 상이한 하나 이상의 응집 첨가제 B를 포함하며,
 iii) 제1 수성 현탁액 S1 및 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 충전제 물질이 상이함을 특징으로 하는 단계, 및
 b) 단계 a)에서 제공된 2 이상의 수성 현탁액을 함께 제공함으로써 이들을 합하여 제1 수성 현탁액 및 제2 수성 현탁액 중의 하나 이상의 충전제 물질의 질량비 S1:S2가 1:100 내지 100:1인 응집된 충전제 입자의 수성 현탁액 SM을 형성하는 단계
 를 포함하는 응집된 충전제 입자의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 b)가 제1 수성 현탁액 S1 및 제2 수성 현탁액 S2를 동시에 함께 제공함으로써 수행됨을 특징으로 하는 응집된 충전제 입자의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 수성 현탁액 S1 및/또는 제2 수성 현탁액 S2 및/또는 수성 현탁액 SM의 브룩필드 점도가 25℃에서 5 000 mPa·s 미만, 바람직하게는 25℃에서 1 000 mPa·s 미만, 더 바람직하게는 25℃에서 10 내지 200 mPa·s 임을 특징으로 하는 응집된 충전제 입자의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 응집 첨가제 A가 양이온 전분, 폴리아민, 폴리에틸렌아민, 폴리아크릴아미드, 양이온 아민 아미드, 에피클로로히드린 수지, 폴리디알틸디메틸암모늄 클로라이드, 양이온 구아 및/또는 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 양이온 중합체이며, 바람직하게는 하나 이상의 응집 첨가제 A가 양이온 전분임을 특징으로 하는 응집된 충전제 입자의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 응집 첨가제 B가 카르복시메틸 셀룰로오스, 음이온 전분, 음이온 구아, 음이온 크산탄 겔 및/또는 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 음이온 중합체이며, 바람직하게는 하나 이상의 응집 첨가제 B가 음이온 카르복시메틸 셀룰로오스임을 특징으로 하는 응집된 충전제 입자의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 현탁액 SM이 공정 단계 b) 동안 및/또는 후에 전단되고, 바람직하게는 상이한 전단 속도에서 2 이상의 단계로, 더 바람직하게는 제1 전단 속도가 제2 전단 속도보다 낮은 상이한 전단 속도에서 2 이상의 단계로 전단됨을 특징으로 하는 응집된 충전제 입자의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 충전제 물질이 탄산칼슘 포함 물질 예컨대 중질 탄산칼슘, 침전된 탄산칼슘, 개질된 탄산칼슘, 활석, 점토, 백운석, 대리석, 이산화티탄, 카울린, 실리카, 알루미늄, 운모, 알루미늄 삼수화물, 수산화마그네슘, 플라스틱 안료, 유기 충전제 및 무기 화학 조성물을 포함하는 혼성 재료 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 하나 이상의 충전제 물질이 침전된 탄산칼

습임을 특징으로 하는 응집된 충전제 입자의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 수성 현탁액 S1 중의 하나 이상의 충전제 물질 및 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 충전제 물질이 상이하며 하나 이상의 충전제 물질은 탄산칼슘 포함 물질 예컨대 중질 탄산칼슘, 침전된 탄산칼슘, 개질된 탄산칼슘, 활석, 점토, 백운석, 대리석, 이산화티탄, 카올린, 실리카, 알루미늄, 운모, 알루미늄 삼수화물, 수산화마그네슘, 플라스틱 안료, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 제1 현탁액 S1 중의 충전제 물질이 중질 탄산칼슘이며 제2 현탁액 S2 중의 충전제 물질이 침전된 탄산칼슘 및/또는 점토로부터 선택됨을 특징으로 하는 응집된 충전제 입자의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 수성 현탁액 S1 중의 하나 이상의 응집 첨가제 A의 함량이 제1 수성 현탁액 S1의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 3 내지 5 중량%이고, 및/또는

제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 응집 첨가제 B의 함량이 제2 수성 현탁액 S2의 총 중량을 기준으로, 0.001 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 0.2 내지 0.8 중량%임을 특징으로 하는 응집된 충전제 입자의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 수성 현탁액 S1 중의 하나 이상의 충전제 물질의 함량이 제1 수성 현탁액 S1의 총 중량을 기준으로, 1 내지 85 중량%, 바람직하게는 15 내지 65 중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 40 중량%이고,

제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 충전제 물질의 함량이 제2 수성 현탁액 S2의 총 중량을 기준으로, 1 내지 85 중량%, 바람직하게는 15 내지 65 중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 40 중량%임을 특징으로 하는 응집된 충전제 입자의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 수성 현탁액 및 제2 수성 현탁액 중의 하나 이상의 충전제 물질의 질량비 S1:S2가 99:1 내지 1:99, 바람직하게는 95:15 내지 5:85, 가장 바람직하게는 70:30 내지 30:70임을 특징으로 하는 응집된 충전제 입자의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 공정 단계 b) 후에 획득된 수성 현탁액 SM의 고체 함량이 수성 현탁액 SM의 총 중량을 기준으로, 1 내지 75 중량%, 바람직하게는 2 내지 60 중량%, 가장 바람직하게는 5 내지 35 중량%임을 특징으로 하는 응집된 충전제 입자의 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 방법의 단계 a) 및 b)를 포함하고, 공정 단계 b) 후에 획득된 응집된 충전제 입자의 수성 현탁액 SM을 추가의 단계 c)에서 합성 및/또는 천연 섬유와 합하며, 생성된 현탁액 SMF에 대해 탈수 단계 d)를 수행하여 플리스를 획득함을 특징으로 하는 플리스의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 탈수 단계 d)가 스크린 상에서, 바람직하게는 제지기의 헤드 박스를 통해 수행됨을 특징으로 하는 플리스의 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 획득된 응집된 충전제 입자 현탁액으로서, 충전제 입자가 모노-모달 입자 크기 분포 및/또는 $45\ \mu\text{m}$ 미만의 반값 전폭(FWHM)으로 표현되는 부피 정의된 입자 크기 다분산도 및/또는 5 내지 $50\ \mu\text{m}$ 범위의 부피 결정된 중앙 입자 크기(d_{50})를 갖는 것을 특징으로 하는 응집된 충전제 입

자 현탁액.

청구항 16

충전제 입자가 모노-모달 입자 크기 분포 및/또는 45 μm 미만의 반값 전폭(FWHM)으로 표현되는 부피 정의된 입자 크기 다분산도 및/또는 5 내지 50 μm 범위의 부피 결정된 중앙 입자 크기(d_{50})를 갖는 것을 특징으로 하는 응집된 충전제 입자 현탁액.

청구항 17

제13항 또는 제14항에 따른 방법에 의해 수득되는 플리스, 바람직하게는 종이 시이트.

청구항 18

종이 코팅 및/또는 종이 습부(wet end) 분야에서, 바람직하게는 높은 충전제 로딩 종이 습부 분야에서, 또는 펄프 용도로 사용하기 위한 제15항 또는 제16항에 따른 응집된 충전제 입자 현탁액의 용도.

발명의 설명

발명의 내용

- [0001] 본 발명은 응집된 충전제 입자의 제조 방법, 상기 방법으로부터 수득된 응집된 충전제 입자 및 이의 용도뿐만 아니라 상기 응집된 충전제 입자를 함유하는 제품에 관한 것이다.
- [0002] 미네랄 물질 및 결합제는 페인트, 종이 및 플라스틱 물질과 같은 수많은 제품의 제조에 사용되는 주성분 중 하나이다. 여기에서, 미네랄 물질은 기계적 및 광학적 특성에 기여하는 한편, 일반적으로 라텍스 기재이고 수성 현탁액 또는 분산액의 형태인 결합제는 제조된 최종 제품의 각 성분에 대하여 필요한 접착력 및 응집력을 제공한다.
- [0003] 미네랄 물질 및 결합제를 개별적으로 취급하는 실행계획상의 난점을 방지하고, 또한 미네랄 물질 및 결합제의 비교될 수 있는 혼합물에서 발생된 원하지 않는 물리적 및 화학적 상호 작용을 방지하기 위해, 자기 결합(self-binding) 안료 입자가 개발되어 왔으며 산업계에 공지되어있다. 이와 관련하여, 미네랄 물질 및 결합제의 특성 양자를 갖는 자기 결합 안료 입자는 다양한 적용에서 직접적으로 구현될 수 있다. 자기 결합 안료 입자라고 불리는 이러한 특유의 제품은 서로 밀접하게 결합되어 있는 미네랄 물질과 결합제로 형성된 별개의 고체 입자를 의미한다. 내부 응집력은 예컨대 자기 결합 안료 입자에 우수한 기계적 안정성을 제공하도록 하는 것이다.
- [0004] 자기 결합 안료 입자는 결합제의 존재하에 미네랄 물질을 분쇄하는 적어도 1단계를 구현하는 방법에 의해 일반적으로 제조되는 탄산칼슘 함유 미네랄 물질, 예를 들어 천연 미네랄 안료 물질로부터 제조될 수 있다. 분쇄는 입자 크기의 감소를 초래하는 조작을 의미한다. 즉, 자기 결합 안료 입자 중의 미네랄 물질은 이들을 제조하기 위하여 사용된 초기 미네랄 물질보다 더 작은 직경을 갖는다. 이러한 자기 결합 안료 입자는 WO 2006/008657, WO 2006/128814 및 WO 2008/139292를 포함하는 다수의 문헌에 기재되어있다. 자기 결합 안료 입자의 제조 방법은 또한 EP 2 505 614 A1, EP 2 505 615 A1, EP 2 565 237 A1, EP 2 565 236 A1, EP 2 662 416 A1, EP 2 379 649 A1, EP 2 662 417 A1, 및 EP 2 662 419 A1에 공지되어 있다. EP 1 747 252 A1은 표면 개질된 무기 충전제의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0005] 당 업계에 공지된 자기 결합 미네랄 안료 입자를 제조하는 방법은 종종 낮은 고체 함량을 갖는 현탁액의 제조 또는 공동 분쇄(co-grinding)로 제한된다. 그러나 고체 함량이 낮은 현탁액의 제조는 수득된 분쇄 생성물을 추가 처리를 위한 다른 설비로 수송하기 전에 농축시켜야 한다는 단점이 있다. 시간 및 에너지를 소비하는 농축 단계 동안, 매우 종종 고분자 결합제의 바람직하지 않은 손실이 관찰되고, 추가로 원하지 않는 응집물이 형성된다. 또한, 선행 기술의 방법은 종종 그라운드 현탁액의 수성상의 높은 총 유기 함량을 갖는 현탁액을 초래한다. 더욱이, 분산제의 첨가는, 그러나 특히, 동시 분쇄 동안 입자로의 결합제의 흡착에 영향을 미친다.
- [0006] 이러한 자기 결합 안료 입자로 제조된 종이 및 종이 코팅의 기계적 및 광학적 특성에 매우 자주 상당한 영향을 미치는 추가의 문제는 섬유와 이러한 자기 결합 안료 입자 사이의 결합과 관련하여 발생하게 된다. 자기 결합 안료 입자 현탁액은 종종 상응하는 최종 제품의 기계적 및 광학적 특성을 감소시킨다. 이에 대한 한 가지 이유는 자기 결합 안료 입자와 종이 섬유 사이의 상호 작용을 저해할 수 있는 자기 결합 안료 입자의 형상일 수 있다. 따라서, 잘 조절된 기계 및 광학 특성이 있는 종이 제품을 제조하기 위해서는 자기 결합 안료 입자와 종이

내의 섬유 사이의 상호 작용 경계가 최적화되어야 한다.

- [0007] 또한, 종이 내의 높은 충전제 레벨은 종이 내의 목재 섬유의 양을 감소시키는 가능성을 제공할 수 있기 때문에 바람직하다. 더욱이 높은 충전제 함량을 갖는 종이는 건조가 더 빨라 질 것이며, 그 결과 제지기가 더 빨리 작동할 수 있다. 결과적으로 높은 레벨의 충전제의 첨가는 종이 생산 비용을 절감할 수 있고 천연 자원을 절약할 수 있다. 그러나 이러한 높은 충전제 레벨은 종종 잔류하는 섬유들 사이의 접촉면적을 감소시킨다. 결과적으로 차선의 형상을 갖는 다량의 충전제의 보유는 제지기, 사이즈 프레스, 코터, 와인더, 인쇄 프레스, 인쇄기 또는 복사기에서 더 용이하게 파단될수 있는 더 약한 시이트를 생성한다.
- [0008] US 5,611,890 A는 비셀룰로오스 미립자 충전제를 포함하는 강하고 연질의 충전된 박엽지에 관한 것이며, 여기에서 상기 충전제는 5 내지 50 중량%의 상기 박엽지를 포함한다. WO 03/087472 A1은 팽윤된 전분-라텍스 조성물의 제조 및 충전제 현탁액으로의 상기 조성물의 첨가를 포함하는 충전제 처리를 개시한다. 제지 공정 동안 이들 처리된 충전제의 사용은 충전제 보유를 향상시키고 충전된 종이를 생산하며, 여기에서 충전제의 첨가는 강도 특성에 대하여 단지 최소한의 부정적인 효과를 갖는다. 양이온 중합체로 처리된 표면을 갖는 제지용 충전제 물질은 CA 2,037,525 A1에 기술되어 있다. 논문 『"Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler" of Zhao *et al.*, TAPPI Journal 2005, vol. 4(2)』은 옥수수 및 감자 생 전분으로 개질된 상업용 침전된 탄산칼슘 충전제에 관한 것이다. 이들 개질된 충전제는 제지용 충전제로 사용되어 높은 충전제 함량 종이의 강도를 향상시켰다.
- [0009] 제지 공정에서 예비 응집된 충전제 조성물을 이용하는 것이 또한 제안되었다. 이러한 예비 응집된 충전제 조성물에서, 충전제는 조건 및 일부 경우 충전제의 유효 입자 크기를 변형하는 응집제에 의해 수성 현탁액 내에 수반된다. 이러한 조성물은 종이 섬유 상으로의 향상된 응집력을 가질 수 있으며, 양호한 강도 및 광학 특성을 유지하면서 종이 내에 더 높은 충전제 로딩을 가능하게 한다. 제지 공정에 사용하기 위한 응집된 충전제 입자의 안정한 분산액을 제조하는 방법은 WO 2014/070488 A1, WO 2013/158811 A1, WO 2010/126712 A1 및 WO 2009/036271 A1에 기술되어있다. WO 2013/107933 A1은 플록을 포함하는 예비 처리된 충전제 분산액의 사용을 포함하는 종이의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0010] 전문한 관점에서, 자기 결합 안료 입자의 제조 방법의 개선은 당업자에게 여전히 관심의 대상이다.
- [0011] 따라서, 본 발명의 목적은 자기 결합 되며, 따라서 종이 제조 공정 동안 결합체의 존재가 필요하지 않는 충전제 입자를 제공하는 것이다. 종이 및 종이 코팅 내의 섬유와 자기 결합 충전제 입자 간의 결합을 개선하고 따라서 잘 조정된 기계 및 광학 특성이 있는 종이 제품 또는 플리스(fleece) 물질의 제조를 허용하는 자기 결합 충전제 입자를 제공하는 것이 바람직할 것이다. 특히, 종이 제조 공정에서 양호한 보유성을 나타내며 다량의 보유 조제의 사용을 방지하는 충전제 입자를 제공하는 것이 바람직하다.
- [0012] 미분쇄(milling)가 매우 비용- 및 시간- 소모적인 단계이기 때문에 미네랄 안료 입자가 결합체와 함께 분쇄될 필요가 없는, 이러한 충전제 입자의 제조 방법을 제공하는 것이 특히 바람직할 것이다. 또한, 충전제 입자의 입자 구조는 미분쇄 동안 변화할 수 있으며, 따라서 미분쇄 후에 미네랄 안료 입자의 특성이 상이할 수 있다. 더욱이, 종이의 소정의 특성, 예컨대, 밝기, 불투명도, 공기 침투성, 벌크, 인쇄성 또는 기계적 특성을 제어할 수 있는 특정 충전제 입자의 제조 방법을 제공하는 것이 바람직하다.
- [0013] 전문한 목적 및 다른 목적은 독립 청구항에서 본원에서 정의된 바의 주제에 의해 해결된다.
- [0014] 본 발명의 한 양상에 따라, 하기 단계를 포함하는 응집된 충전제 입자의 제조 방법이 제공된다:
- [0015] a) 각기 하나 이상의 충전제 물질을 포함하는 2 이상의 수성 현탁액을 제공하는 단계로서,
- [0016] i) 제1 수성 현탁액 S1은 하나 이상의 응집 첨가제 A를 포함하며,
- [0017] ii) 제2 수성 현탁액 S2는 응집 첨가제 A와는 상이한 하나 이상의 응집 첨가제 B를 포함하고,
- [0018] iii) 제1 수성 현탁액 S1 및 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 충전제 물질은 상이함을 특징으로 하는 단계, 및
- [0019] b) 단계 a)에서 제공된 2 이상의 수성 현탁액을 함께 제공함으로써 이들을 합하여 제1 수성 현탁액 및 제2 수성 현탁액 중의 하나 이상의 충전제 물질의 질량비 S1:S2가 1:100 내지 100:1인 응집된 충전제 입자의 수성 현탁액 SM을 형성하는 단계.
- [0020] 본 발명의 또 다른 양상에 따라, 공정 단계 b) 후에 수득된 응집된 충전제 입자의 수성 현탁액 SM을 합성 및/또

는 천연 섬유와 추가의 단계 c)에서 결합시키고, 생성된 현탁액 SMF는 탈수 단계 d)를 수행하여 플리스를 수득함을 특징으로 하는 본 발명에 따른 공정의 단계 a) 및 b)를 포함하는 플리스의 제조 방법이 제공된다.

- [0021] 본 발명의 여전히 또 다른 양상에 따라, 충전제 입자가 모노-모달 입자 크기 분포 및/또는 45 μm 미만의 반값전폭(full width at half maximum height)(FWHM)으로서 표현된 부피 정의된 입자 크기 다분산도 및/또는 5 내지 50 μm 범위의 부피 결정된 중앙 입자 크기(d_{50})를 갖는 것임을 특징으로 하는, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 응집된 충전제 입자 현탁액이 제공된다.
- [0022] 본 발명의 여전히 또 다른 양상에 따라, 충전제 입자가 모노-모달 입자 크기 분포 및/또는 45 μm 미만의 반값전폭(FWHM)으로 표현되는 부피 정의된 입자 크기 다분산도 및/또는 5 내지 50 μm 범위의 부피 결정된 중앙 입자 크기(d_{50})를 갖는 것임을 특징으로 하는 응집된 충전제 입자 현탁액이 제공된다.
- [0023] 본 발명의 여전히 또 다른 양상에 따라, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 플리스, 바람직하게는 종이 시이트가 제공된다.
- [0024] 본 발명의 여전히 또 다른 양상에 따라, 종이 코팅 및/또는 종이 습부(wet end) 적용, 바람직하게는 높은 충전제 로딩 종이 습부 적용에서, 또는 펄펀지 용으로 사용하기 위한 본 발명에 따른 응집된 충전제 입자 현탁액의 용도가 제공된다.
- [0025] 본 발명의 유리한 실시양태는 상응하는 종속 청구항에서 정의된다.
- [0026] 한 실시양태에 따라 단계 b)는 제1 수성 현탁액 S1 및 제2 수성 현탁액 S2를 동시에 함께 가져옴에 의해 수행된다. 또 다른 실시양태에 따라 제1 수성 현탁액 S1 및/또는 제2 수성 현탁액 S2 및/또는 수성 현탁액 SM의 블록 필드 점도는 25°C에서 5 000 mPa·s 미만, 바람직하게는 25°C에서 1 000 mPa·s 미만, 더 바람직하게는 25°C에서 10 내지 200 mPa·s이다.
- [0027] 한 실시양태에 따라 하나 이상의 응집 첨가제 A는 양이온 전분, 폴리아민, 폴리에틸렌아민, 폴리아크릴아미드, 양이온 아민 아미드, 에피클로로히드린 수지, 폴리디알틸디메틸암모늄 클로라이드, 양이온 구아 및/또는 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 양이온 중합체이고, 바람직하게는 하나 이상의 응집 첨가제 A는 양이온 전분이다. 또 다른 실시양태에 따라 하나 이상의 응집 첨가제 B는 카르복시메틸 셀룰로오스, 음이온 전분, 음이온 구아, 음이온 크산탄 겔 및/또는 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 음이온 중합체이고, 바람직하게는 하나 이상의 응집 첨가제 B는 음이온 카르복시메틸 셀룰로오스이다.
- [0028] 한 실시양태에 따라 수성 현탁액 SM은 바람직하게는 상이한 전단 속도에서 2 이상의 단계로, 더 바람직하게는 제1 전단 속도가 제2 전단 속도보다 낮은 상이한 전단 속도에서 2 이상의 단계로, 공정 단계 b) 동안 및/또는 후에 전단된다. 또 다른 실시양태에 따라 하나 이상의 충전제 물질은 탄산칼슘 포함 물질 예컨대 중질 탄산칼슘, 침전된 탄산칼슘, 개질된 탄산칼슘, 활석, 점토, 백운석, 대리석, 이산화티탄, 카울린, 실리카, 알루미늄, 운모, 알루미늄 삼수화물, 수산화마그네슘, 플라스틱 안료, 유기 충전제 및 무기 화학 조성물을 포함하는 혼성 재료 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 하나 이상의 충전제 물질은 침전된 탄산칼슘이다.
- [0029] 한 실시양태에 따라 제1 수성 현탁액 S1 중의 하나 이상의 충전제 물질 및 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 충전제 물질은 상이하며, 하나 이상의 충전제 물질은 탄산칼슘 포함 물질 예컨대 중질 탄산칼슘, 침전된 탄산칼슘, 개질된 탄산칼슘, 활석, 점토, 백운석, 대리석, 이산화티탄, 카울린, 실리카, 알루미늄, 운모, 알루미늄 삼수화물, 수산화마그네슘, 플라스틱 안료, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 제1 현탁액 S1 중의 충전제 물질 및 제2 현탁액 S2 중의 충전제 물질은 침전된 탄산칼슘 및/또는 점토로부터 선택된다.
- [0030] 한 실시양태에 따라 제1 수성 현탁액 S1 중의 하나 이상의 응집 첨가제 A의 함량은 제1 수성 현탁액 S1의 총 중량을 기준으로, 0.001 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 3 내지 5 중량%이며, 및/또는 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 응집 첨가제 B의 함량은 제2 수성 현탁액 S2의 총 중량을 기준으로, 0.001 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 0.2 내지 0.8 중량%이다. 또 다른 실시양태에 따라 제1 수성 현탁액 S1 중의 하나 이상의 충전제 물질의 함량은 제1 수성 현탁액 S1의 총 중량을 기준으로, 1 내지 85 중량%, 바람직하게는 15 내지 65 중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 40 중량% 이고, 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 충전제 물질의 함량은 제2 수성 현탁액 S2의 총 중량을 기준으로, 1 내지 85 중량%, 바람직하게는 15 내지 65 중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 40 중량%이다.

- [0031] 한 실시양태에 따라 제1 수성 현탁액 및 제2 수성 현탁액 중의 하나 이상의 충전제 물질의 질량비 S1:S2는 99:1 내지 1:99, 바람직하게는 95:15 내지 5:85, 가장 바람직하게는 70:30 내지 30:70이다. 또 다른 실시양태에 따라 공정 단계 b) 후에 수득된 수성 현탁액 SM의 고체 함량은 수성 현탁액 SM의 총 중량을 기준으로, 1 내지 75 중량%, 바람직하게는 2 내지 60 중량%, 가장 바람직하게는 5 내지 35 중량%이다.
- [0032] 한 실시양태에 따라 탈수 단계 d)는 스크린상에서, 바람직하게는 제지기의 헤드 박스를 통해 수행된다.
- [0033] 본 발명의 목적을 위해, 하기 용어는 하기 의미를 갖는 것임을 이해하여야 한다:
- [0034] 본 발명의 의미 내에서 "현탁액" 또는 "슬러리"는 불용성 고체 및 용매 또는 액체, 바람직하게는 물 및 임의의 추가의 첨가제를 포함하며, 일반적으로 다량의 고체를 함유하고, 따라서 형성된 액체보다 더 점성이며 더 고밀도일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 의미 내에서 "충전제 물질"은 천연 또는 합성 안료 또는 미네랄 물질 일 수 있다. 더욱이, 충전제 물질은 유기 충전제 및 무기 화학 조성물을 포함하는 혼성 재료일 수 있다. 이들 화합물은 특히 EP 1 773 950 A2에 기술되어 있다.
- [0036] 본 발명의 목적을 위해, "미네랄 물질"은 명확한 무기 화학 조성 및 특징적인 결정질 및/또는 비정질 구조를 갖는 고체 물질이다. 예를 들어, 미네랄 물질은 탄산칼슘 예컨대 칼사이트, 아라고나이트, 대리석, 석회석 및 백악, 활석, 백운석, 운모, 이산화티탄, 알루미늄 삼수화물 예컨대 김사이트, 바이어라이트, 수산화마그네슘 예컨대 브루사이트, 히드로마그네사이트, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 의미 내에서 "탄산칼슘 포함 물질"은 탄산칼슘 함유 물질의 총 중량을 기준으로, 적어도 50 중량%, 바람직하게는 75 중량%, 더 바람직하게는 90 중량%, 가장 바람직하게는 95 중량%의 탄산칼슘 함량을 갖는 미네랄 물질 또는 합성 물질일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 의미 내에서 "중질 탄산칼슘"(GCC)은 천연 원으로부터 수득된 탄산칼슘, 예컨대 석회석, 대리석, 또는 백악이며, 예를 들어 사이클론 또는 분류기에 의한 분쇄, 스크리닝 및/또는 분별과 같은 습식 및/또는 건식 처리를 통해 처리된다.
- [0039] 본 발명의 의미 내에서 "침전된 탄산칼슘"(PCC)은 수성 환경에서 이산화탄소와 수산화칼슘(수화 석회)의 반응에 따른 침전에 의해 또는 물 내에서 칼슘 및 탄산염 원의 침전에 의해 일반적으로 수득되는 합성 물질이다. 추가적으로, 침전된 탄산칼슘은 또한 예를 들어 수성 환경 내에 칼슘 및 탄산염, 염화칼슘 및 탄산나트륨을 도입한 생성물 일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 의미 내에서 "개질된 탄산칼슘"(MCC)은 내부 구조 개질된 천연 중질 또는 침전된 탄산칼슘 또는 표면 반응 생성물, 즉 "표면 반응된 탄산칼슘"이 특징일 수 있다. "표면 반응된 탄산칼슘"은 표면에 탄산칼슘 및 불용성, 바람직하게는 적어도 부분적으로 결정질인 산의 음이온의 칼슘염을 포함하는 물질이다. 바람직하게는, 불용성 칼슘염은 탄산칼슘의 적어도 일부의 표면으로부터 확장된다. 상기 적어도 부분적으로 결정질인 상기 음이온의 칼슘염을 형성하는 칼슘 이온은 대부분 출발 탄산칼슘 물질로부터 유래한다. MCC는 예를 들어 US 2012/0031576 A1, WO 2009/074492 A1, EP 2 264 109 A1, EP 2 070 991 A1, 또는 2 264 108 A1에 기술되어 있다.
- [0041] 본 명세서 전반에 걸쳐, 충전제 물질 또는 다른 미립자 물질의 "입자 크기"는 그의 입자 크기 분포에 의해 기술된다. 값 d_x 는 입자의 x 부피 %가 d_x 보다 작은 직경을 갖는 것에 대한 직경을 나타낸다. 따라서 d_{50} 값은 부피 결정된 중앙 입자 크기, 즉 모든 입자의 총 부피의 50%는 더 큰 입자에 기인하는 것이며 모든 입자의 총 부피의 50%는 이 입자 크기보다 작은 입자에 기인한다. 본 발명의 목적을 위해, 입자 크기는 다르게 표시되지 않는 한 부피 결정된 입자 크기 d_{50} 으로 명시된다. 부피 결정된 중앙 입자 크기 d_{50} 을 결정하기 위하여 프라운호퍼 광 산란 모델을 사용하는 영국의 Malvern Instruments Ltd.사 제조의 Mastersizer 2000 또는 Mastersizer 3000을 이용한다. 중량 결정된 입자 크기 분포는 모든 입자의 밀도가 동일하면 부피 결정된 입자 크기에 상응할 수 있다.
- [0042] 본원에서 사용되는 바의 용어 "모노-모달 입자 크기 분포"는 입자 크기 분포 곡선(종 좌표 또는 y 축 상의 빈도 및 횡 좌표 또는 x 축상의 입자 크기)상에서 명확하게 식별 가능한 단일 최대치를 갖는 입자들의 집합을 의미한다. 다시 말해서, 입자 크기 분포 곡선 아래의 영역 중 10% 미만이 단일 피크 주위로 정의된 분포 밖에서 발생한다.
- [0043] 용어 "부피 정의된 입자 크기 다분산도"는 안료 입자들 사이에서 발견되는 입자 크기의 분포의 폭을 기술하는

특성으로 이해되어야 한다. 본 발명의 목적을 위해, 부피 정의된 입자 크기 다분산도는 단일 입자 크기 분포 피이크의 반값 전폭으로서 표현된다. 입자 크기 분포가 모노-모달이 아닌 경우, 반값 전폭은 주요 입자 크기 분포 피이크, 즉 곡선 아래에서 가장 큰 영역을 갖는 입자 크기 분포의 피이크에 관한 것이다. "반값 전폭(FWHM)"은 종속 변수가 최대 값의 1/2인 독립 변수의 두 극단 값의 차이로 주어지는 함수 범위의 표현이다. 기술적인 용어 반값 전폭, 또는 FWHM은 대부분의 입자의 직경 분포, 즉 입자 크기의 다 분산도를 근사화하기 위하여 사용된다.

- [0044] 본 발명의 요지에서, "응집 첨가제"는 현탁된 충전제 입자가 플록(floc)으로 불리우는 응집물을 형성하도록 야기함에 의해 응집을 촉진 시킬 수 있는 화합물이다. 응집 첨가제는 또 다른 첨가제, 바람직하게는 또 다른 응집 첨가제와 및/또는 충전제 물질 단독과의 조합으로 응집을 야기할 수 있다. 응집이 충전제 물질 단독으로 발생하는 경우, 이 응집은 본 발명의 공정의 단계 b)를 결합한 후에 발생하는 응집과 구별될 수 있다. 예를 들어, 공정 단계 b) 후에 형성되는 플록은 하나의 응집제 및 미네랄 충전제 단독으로부터 생성된 플록과 상이한 입자 크기를 가질 수 있다.
- [0045] 본원에서 사용된 바의 용어 "중합체"는 일반적으로 동중중합체 및 공중합체, 예를 들어 블록, 그래프트, 랜덤 및 교대 공중합체뿐만 아니라 이들의 블렌드 및 변형물을 포함한다.
- [0046] 본 발명의 의미 내에서 용어 "음이온 중합체"는 음의 순 전하를 갖는 중합체를 의미한다. 상기 화합물은 전형적으로 음이온 기로 개질된다. 용어 "음이온"은 개별 전하의 합이 음수라면 양이온기의 존재를 배제하지 않는다. 본 발명의 의미 내에서 용어 "양이온 중합체"는 순 양전하를 갖는 중합체를 의미한다. 상기 화합물은 전형적으로 양이온기로 개질된다. 용어 "양이온"은 개별 전하의 합이 양수라면 음이온기의 존재를 배제하지 않는다.
- [0047] 용어 "양 전하"는 이후 입자가 그의 표면에서 양의 제타 전위를 갖는 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다(참조. P. Ney "Zeta potentials and floatability of minerals", Applied Mineralogy 6, Springer Publications, Vienna, N.Y., 1973, 특히 22면 이하). 이것은 예를 들어 셀룰로오스 섬유 및 음이온 적으로 안정화된 현탁액에서 발생하는 "음 전하"와 유사하게 적용된다. 중성 "전하"의 경우, 입자와 관련하여, 외측을 향하여 음전하와 양전하가 서로 상쇄된다. 등전점은 pH = 7에 있을 필요는 없다. 입자 표면 및 양쪽성 고분자 전해질 및/또는 이의 염, 부분 염 및/또는 완전 염의 등전점은 외측을 향하여 양전하와 음전하가 서로 상호적으로 중성화하는 pH 값에 놓여있다.
- [0048] 본 발명의 범위 내에서, "중성 단량체 단위"는 임의의 해리성 기(예를 들어, $-\text{COOH}$ 기), 예컨대 에틸렌기를 함유하지 않는 단량체 단위를 의미한다.
- [0049] 외부적으로, 즉 외측을 향하여, 하전되고 외부적으로 중성인 중합체는 본 출원에서 중합체 내의 양성 또는 음성기의 수에 의해 정의된다. 이에 따라, 양쪽성의 외부적으로 중성인 중합체에서 양이온 단량체 단위 내의 양전하의 수는 음이온 단량체 단위에서 음 전하의 수와 동일하다. 양쪽성 양이온 중합체에서, 중성이 아닌 단량체 단위는 주로 양전하를 운반한다. 양쪽성 음이온 중합체에서, 중성이 아닌 단량체 단위는 주로 음전하를 운반한다. 그러나 이것은 예를 들어 과량의 양전하로 중합체가 자동적으로 전기적으로 양성이 되는 것을 의미하는 것은 아니다. 이것은 "산 강도" 및 "염기 강도"가 각기 상이할 수 있기 때문이다. 따라서, 예를 들어, 동일한 수의 양성 및 음성기를 갖는 양쪽성 중합체는 전기적으로 양성 또는 음성 또는 중성 일 수 있다. 이는 또한 양쪽성 양이온 중합체 및 양쪽성 음이온 중합체에도 상응하여 적용된다. pH 값을 변경함으로써 "산성 또는 염기성 기"의 해리가 영향을 받을 수 있다. 1 및/또는 2 및/또는 3가 양이온을 갖는 음성기의 중화는 또한 이들의 해리도에 영향을 미치고 따라서 외측을 향한 전하 상태에 영향을 미친다.
- [0050] 본 발명의 문맥에서 사용되는 바의 용어 "고유 점도"는 용액의 점도를 증진시키기 위한 용액 중의 중합체의 능력의 척도이며, ml/g으로 명시된다.
- [0051] 본 문서 전체에서, "카르복실화도"는 원래의 다당류의 개질 되지 않은 단량체 단위당 히드록실기의 총량에 대하여 특정된다. "카르복실화도"가 1인 것은 원래의 다당류의 개질되지 않은 단량체 단위의 3개의 히드록실기 중 하나가 카르복실화된 것을 의미한다.
- [0052] 본 발명의 문맥에서 사용되는 바의 용어 "폴리스"는 습윤 섬유를 함께 가압하고 이를 가요성 시이트로 건조시킴으로써 제조된 편평한 물질을 의미한다. 섬유는 합성 섬유 또는 천연 섬유 일 수 있다. 폴리스의 예로는 종이 같은 물질, 예컨대 종이, 판지 또는 용기용 판지이다.
- [0053] 본 발명의 의미 내에서 "BET 비표면적"(SSA)은 충전제 물질 입자의 표면적을 상기 입자의 질량으로 나눈 값으로 정의된다. 여기에서 사용된 바의 비표면적은 BET 등온선(ISO 9277:1995)을 사용하여 흡착에 의해 측정되며 m^2/g

로 명시된다.

[0054] 본 발명의 목적을 위해, 액체 조성물의 "고체 함량"은 모든 용매 또는 물을 증발시킨 후 잔류하는 물질의 양의 척도이다.

[0055] 본 발명의 목적을 위해, 용어 "점도" 또는 "브룩필드 점도"는 브룩필드 점도를 의미한다. 브룩필드 점도는 이 목적을 위해 브룩필드 RV-스핀들 세트의 적절한 스핀들을 사용하여 100rpm에서 25℃ ± 1℃의 브룩필드(타입 RVT) 점도계로 측정되며 mPa·s로 명시된다. 숙련된 기술자는 자신의 기술적 지식을 바탕으로, 측정할 점도 범위에 적당한 브룩필드 RV-스핀들 세트로부터 스핀들을 선택할 것이다. 예를 들어, 200 내지 800 mPa·s의 점도 범위에 대하여 스핀들 번호 3이 사용될 수 있고, 400 내지 1 600 mPa·s의 점도 범위에 대하여 스핀들 번호 4가 사용될 수 있으며, 800 내지 3 200 mPa·s의 점도 범위에 대하여 스핀들 번호 5가 사용될 수 있다.

[0056] 용어 "건조" 충전제 물질은 충전제 물질 중량에 대하여 0.3 중량% 미만의 물을 갖는 충전제 물질인 것으로 이해된다. % 물("잔류 총 수분 함량"과 동일 함)은, 충전제 물질이 220℃로 가열되고, 질소 가스 흐름(100ml/분)을 사용하여 증기로서 방출되며 단리된 물 함량이 콜로메트릭 칼 피셔(Coulometric Karl Fischer) 유닛에서 측정되는, 콜로메트릭 칼 피셔 측정 방법에 따라 측정된다

[0057] 본 발명의 목적을 위해, 용어 "전단 속도"는 점진적인 전단 변형이 물질에 적용되는 속도를 의미한다. 본 발명 전체에 걸쳐, 본 발명의 두 표면 사이의 상대 운동에 의해 발생하는 두 표면 사이의 유체에 대한 전단 속도는 하기에 따라 정의된다:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h}$$

[0059] (식 중,

[0060] $\dot{\gamma}$ 는 전단 속도(1/s)이며,

[0061] v 는 두 표면 간의 상대 속도(m/s)이고,

[0062] h 는 두 표면 사이의 거리(m)이다). 교반기의 경우, h 는 교반기의 가장 바깥쪽 원주와 용기의 내부 직경 사이의 거리에 해당한다.

[0063] 대안적으로, 본 발명에서 파이프 내의 유체에 대한 전단 속도는 하기로 정의된다:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi r^3}$$

[0065] (식 중,

[0066] $\dot{\gamma}$ 는 전단 속도(1/s)이며,

[0067] Q는 유체의 체적 유량(m³/s)이고,

[0068] r은 내부 파이프 반경(m)이다.)

[0069] 단순화를 위해, 유체는 이들 계산에서 뉴턴 유체로 간주되며 난류는 고려하지 않는다. 그러나 전단 속도의 보다 정확한 계산이 필요하다면, 예컨대, 문헌 『Jie Wu et al, AIChE Journal, July 2006, Vol. 52, No. 7, 2323-2332』에서 제시된 바의 모델도 또한 적용할 수 있다.

[0070] 용어 "포함하는"이 본 발명의 상세한 설명 및 청구 범위에서 사용되는 경우, 이것은 다른 요소를 배제하지 않는다. 본 발명의 목적을 위해, 용어 "으로 구성된"은 용어 "을 포함하는"의 바람직한 실시 양태로 간주된다. 이후 한 군이 적어도 특정 숫자의 실시 양태를 포함하도록 정의된다면, 이는 또한 바람직하게는 이들 실시 양태로만 구성된, 한 군을 개시하는 것으로 이해된다.

[0071] 단수 명사를 나타낼 때 특별히 언급된 것이 없는 그 명사의 복수형을 포함한다.

[0072] "수득 가능한" 또는 "정의 가능한" 및 "수득된" 또는 "정의된"과 같은 용어는 상호교환적으로 사용된다. 이것은 예를 들어, 문맥에서 달리 명백하게 지시하지 않는 한, 용어 "수득된"은, 비록 이러한 제한된 이해가 바람직한

실시 양태로서 용어 "수득된" 또는 "정의된"에 의해 항상 포함될지라도, 예를 들어, 실시양태가 예를 들어 용어 "수득된" 이후의 단계들의 순서에 의해 수득 되어야 함을 나타내고자 하는 것이 아님을 의미한다.

- [0073] 본 발명의 응집된 충전제 입자의 제조 방법은 (a) 각기 하나 이상의 충전제 물질을 포함하는 2 이상의 수성 현탁액을 제공하는 단계, 및 (b) 이들을 함께 가져옴에 의해 단계 (a)에서 제공된 2 이상의 수성 현탁액을 결합시켜, 제1 수성 현탁액 및 제2 수성 현탁액 중의 하나 이상의 충전제 물질의 질량비 S1:S2가 1:100 내지 100:1인 응집된 충전제 입자의 수성 현탁액 SM을 형성하는 단계를 포함한다. 단계 (a)에서 제공된 2 이상의 수성 현탁액은 i) 제1 수성 현탁액 S1은 하나 이상의 응집 첨가제 A를 포함하며, ii) 제2 수성 현탁액 S2는 응집 첨가제 A와는 상이한 하나 이상의 응집 첨가제 B를 포함하고, 및 iii) 제1 수성 현탁액 S1 및 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 충전제 물질은 상이함을 특징으로 한다. 수성 현탁액 S1 및 S2 양자의 pH 값은 동일하거나 상이할 수 있으며 브론스테트 산 또는 염기의 첨가에 의해 조정될 수 있다. 더욱이, 수성 현탁액 S1 및 S2 중의 충전제 입자의 전하는 동일하거나 상이 할 수 있다.
- [0074] 이하에서, 본 발명의 방법의 상세한 설명 및 바람직한 실시양태를 보다 상세히 설명할 것이다. 이들 기술적인 상세한 설명 및 실시양태는 또한 본 발명의 응집 된 충전제 입자 현탁액, 그의 용도 및 이를 함유하는 제품에도 또한 적용되는 것으로 이해하여야 한다.
- [0075] 충전제 물질
- [0076] 본 발명의 공정의 단계 a)에 따라 각기 하나 이상의 충전제 물질을 포함하는 2 이상의 수성 현탁액이 제공된다.
- [0077] 용어 "수성" 현탁액은 현탁액의 액체 상 또는 용매가 물을 포함하는, 바람직하게는 물로 구성된 시스템을 의미한다. 그러나 상기 용어는 수성 현탁액이 메탄올, 에탄올, 이소프로판올과 같은 알콜, 케톤, 에센드 아세톤 또는 알데히드와 같은 카르보닐기 함유 용매, 이소프로필 아세테이트와 같은 에스테르, 포름산과 같은 카르복실산, 디메틸 술폰과 같은 술폰, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 유기 용매를 포함하는 것을 배제하지 않는다. 수성 현탁액이 유기 용매를 포함한다면, 수성 현탁액은 수성 현탁액의 액체 상의 총 중량을 기준으로, 40.0 중량% 이하, 바람직하게는 1.0 내지 30.0 중량% 및 가장 바람직하게는 1.0 내지 25.0 중량%의 양으로 유기 용매를 포함한다. 예를 들어, 수성 현탁액의 액체 상은 물로 구성된다. 수성 현탁액의 액체 상이 물로 구성된다면, 사용될 물은 수돗물 및/또는 탈 이온수와 같은 이용 가능한 임의의 물일 수 있다.
- [0078] 본 발명의 의미 내에서 용어 "2 이상의" 수성 현탁액은 2 이상의 수성 현탁액이 단계 a)에서 제공됨을 의미한다.
- [0079] 본 발명의 한 실시양태에서, 두 수성 현탁액은 단계 a)에서 제공된다. 대안적으로, 3 이상의 수성 현탁액이 단계 a)에서 제공된다.
- [0080] 예를 들어, 2 또는 3의 수성 현탁액이 단계 a)에서 제공된다. 바람직하게는, 두 수성 현탁액이 단계 a)에서 제공된다.
- [0081] 그러므로 적어도 제1 수성 현탁액 S1 및 제2 수성 현탁액 S2가 단계 a)에서 제공된다.
- [0082] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 수성 현탁액은 용매, 바람직하게는 물과 하나 이상의 충전제 물질의 입자를 혼합하여 수득 된다. 용매, 및 바람직하게는 물과 혼합될 하나 이상의 충전제 물질은, 임의의 형태, 예를 들어, 현탁액, 슬러리, 분산액, 페이스트, 분말, 수분함유 필터 케이크 또는 압축된 또는 과립 형태로서 제공될 수 있다. 바람직한 실시양태에서 하나 이상의 충전제 물질은 분말의 형태로 제공된다. 또 다른 바람직한 실시양태에서 하나 이상의 충전제 물질은 슬러리의 형태, 더 바람직하게는 수성 슬러리의 형태로 제공된다. 상기 슬러리는 슬러리의 총 중량을 기준으로, 1 내지 85 중량%, 더욱더 바람직하게는 10 내지 75 중량%, 가장 바람직하게는 15 내지 65 중량%의 고체 함량을 가질 수 있다.
- [0083] 한 실시양태에 따라 제1 수성 현탁액 S1 중의 하나 이상의 충전제 물질의 함량은 제1 수성 현탁액 S1의 총 중량을 기준으로, 1 내지 85 중량%, 바람직하게는 15 내지 65 중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 40 중량%이고, 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 충전제 물질의 함량은 제2 수성 현탁액 S2의 총 중량을 기준으로, 1 내지 85 중량%, 바람직하게는 15 내지 65 중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 40 중량%이다.
- [0084] 수성 현탁액의 고체 함량은 당업자에게 공지된 방법에 의해 조정될 수 있다. 수성 현탁액의 고체 함량을 조정하기 위하여, 수성 현탁액은 침강, 여과, 원심 분리 또는 열 분리 공정에 의해 부분적으로 탈수될 수 있다. 예를 들어, 단계 a)에서 제공된 2 이상의 수성 현탁액의 제1 수성 현탁액 S1은 원하는 고체 함량이 되도록 원심 분리

에 의해 수성 현탁액을 부분적으로 탈수하여 수득되며 및/또는 단계 a)에서 제공된 2 이상의 수성 현탁액의 제2 수성 현탁액 S2는 원하는 고체 함량이 되도록 침강에 의해 제1 수성 현탁액으로부터 분리된 상청액을 부분적으로 탈수하여 수득된다. 원심 분리 및/또는 침강에 의한 부분적인 탈수는 당업자에게 공지된 방법을 사용하여 수행될 수 있다.

[0085] 제1 수성 현탁액 및 제2 수성 현탁액 중의 하나 이상의 충전제 물질의 질량비 S1:S2는 1:100 내지 100:1인 것이 본 발명의 방법의 요건이다.

[0086] 한 실시양태에 따라, 제1 수성 현탁액 및 제2 수성 현탁액 중의 하나 이상의 충전제 물질의 질량비 S1:S2는 99:1 내지 1:99, 바람직하게는 95:15 내지 5:85, 가장 바람직하게는 70:30 내지 30:70이다. 또 다른 실시양태에 따라, 제1 수성 현탁액 및 제2 수성 현탁액 중의 하나 이상의 충전제 물질의 질량비 S1:S2는 1:75 내지 75:1, 바람직하게는 1:50 내지 50:1, 더 바람직하게는 1:25 내지 25:1, 더욱더 바람직하게는 1:10 내지 10:1, 가장 바람직하게는 1:5 내지 5:1이다. 질량비는 하나 이상의 충전제 물질의 건조 중량을 기준으로 한다.

[0087] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 충전제 물질은 천연 또는 합성 안료 또는 미네랄 물질이다. 또 다른 실시양태에 따라, 충전제 물질은 유기 충전제, 예컨대 전분, 및 무기 화학 조성물, 예컨대, 미네랄 물질을 포함하는 혼성 재료일 수 있다. 혼성 재료는 특히 EP 1 773 950 A2에 기술되어 있다.

[0088] 하나 이상의 충전제 물질은 탄산칼슘 포함 물질, 혼합된 카르보네이트 기재 충전제, 활석, 점토, 백운석, 대리석, 이산화티탄, 카올린, 실리카, 알루미늄, 운모, 알루미늄 삼수화물, 수산화마그네슘, 플라스틱 안료, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

[0089] 한 실시양태에 따라, 하나 이상의 충전제 물질은 탄산칼슘 포함 물질이며, 바람직하게는 중질 탄산칼슘, 침전된 탄산칼슘, 개질된 탄산칼슘, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 바람직한 실시양태에 따라 하나 이상의 충전제 물질은 침전된 탄산칼슘이다.

[0090] 중질(또는 천연) 탄산칼슘(GCC)은 석회석 또는 백악과 같은 퇴적암 또는 변성 대리석 암석, 달걀껍질 또는 조개 껍질로부터 채굴된 탄산칼슘의 자연적으로 발생하는 형태로부터 제조된 것으로 이해된다. 탄산칼슘은 칼사이트, 아라고나이트 및 바테라이트의 3가지 유형의 결정 다형체로 존재하는 것으로 공지되어 있다. 가장 일반적인 결정 다형체인 칼사이트는 가장 안정한 결정 형태의 탄산칼슘으로 간주된다. 덜 일반적인 아라고나이트는 이산 또는 군집된 바늘 형의 사방정계 결정 구조를 가지고 있다. 바테라이트 가장 희귀한 탄산칼슘 다형체이며 일반적으로 불안정하다. 중질 탄산칼슘은 거의 배타적으로 삼방정계-능면체로 불리우는 칼사이트질 다형체이며 가장 안정한 탄산칼슘 다형체를 나타낸다. 본 출원의 의미 내에서 용어 탄산 칼슘의 "원"은 탄산칼슘이 수득되는 자연적으로 발생하는 미네랄물질을 의미한다. 탄산칼슘의 원은 추가로 자연적으로 발생하는 성분 예컨대 탄산마그네슘, 알루미늄 실리케이트 등을 포함할 수 있다.

[0091] 본 발명의 한 실시양태에 따라 중질 탄산칼슘(GCC)의 원은 대리석, 백악, 백운석, 석회석, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는, 중질 탄산칼슘의 원은 대리석으로부터 선택된다. 본 발명의 한 실시양태에 따라 GCC는 건조 분쇄에 의해 수득된다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라 GCC는 습식 분쇄 및 후속하는 건조에 의해 수득된다.

[0092] 본 발명의 의미 내에서 "백운석"은 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (" $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ")의 화학 조성을 갖는 탄산칼슘-마그네슘-미네랄이다. 백운석 미네랄은 백운석의 총 중량을 기준으로, 적어도 30.0 중량% 이상의 MgCO_3 , 바람직하게는 35.0 중량% 초과, 더 바람직하게는 40.0 중량% 초과인 MgCO_3 를 함유할 수 있다.

[0093] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 탄산칼슘 포함 물질은 하나의 중질 탄산칼슘을 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 탄산칼슘 포함 물질은 상이한 원으로부터 선택된 2 이상의 중질 탄산칼슘의 혼합물을 포함한다.

[0094] 본 발명의 의미 내에서 "침전된 탄산칼슘"(PCC)은 수성 환경에서 이산화탄소와 석회의 반응에 이은 침전에 의해 또는 물에서 칼슘 및 카보네이트 이온 원의 침전에 의해 또는 칼슘 및 카보네이트 이온, 예를 들어 CaCl_2 및 Na_2CO_3 의 결합에 의한 침전에 의해 용액 밖으로 일반적으로 수득되는 합성 물질이다. PCC를 생산하는 또 다른 가능한 방법은 석회 소다 공정 또는 PCC가 암모니아 생산의 부산물인 솔베이(Solvay) 공정이 있다. 침전된 탄산칼슘은 칼사이트, 아라고나이트 및 바테라이트의 3가지 주요 결정질 형태로 존재하며, 각각의 이들 결정질 형태에 대하여 많은 상이한 다형체(결정 습성)가 있다. 칼사이트는 편삼각면체(S-PCC), 능면체(R-PCC), 육각기둥(hexagonal prismatic), 탁면, 콜로이드상(C-PCC), 입방형, 및 각기둥형(P-PCC)과 같은 전형적인 결정 습성을

갖는 삼방정계 구조를 갖는다. 아라고나이트는 쌍정 육각 기둥 결정의 전형적인 결정 습관을 가진 사방 정계 구조뿐만 아니라 다양한 분류의 얇고 길쭉한 각기둥형, 만곡된 블레이드형, 가파른 피라미드형, 치즐 형상 결정, 분지형 나무, 및 산호 또는 벌레 모양 형태를 갖추고 있다. 바테라이트는 육방정계 결정계에 속한다. 수득된 PCC 슬러리는 기계적으로 탈수 및 건조된다.

[0095] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 탄산칼슘 포함 물질은 하나의 침전된 탄산칼슘을 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 탄산칼슘 포함 물질은 상이한 결정질 형태 및 침전된 탄산칼슘의 상이한 다형체로부터 선택된 2 이상의 침전된 탄산칼슘의 혼합물을 포함한다. 예를 들어, 하나 이상의 침전된 탄산칼슘은 S-PCC로부터 선택된 하나의 PCC 및 R-PCC로부터 선택된 하나의 PCC를 포함할 수 있다.

[0096] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 탄산칼슘 포함 물질은 중질 탄산칼슘이다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 탄산칼슘 포함 물질은 침전된 탄산칼슘이다. 본 발명의 여전히 또 다른 실시양태에 따라, 탄산칼슘 포함 물질은 중질 탄산칼슘 및 침전된 탄산칼슘의 혼합물이다.

[0097] 개질된 탄산칼슘(MCC)은 표면 및/또는 내부 구조가 개질된 GCC 또는 PCC를 특징으로 할 수 있다. 표면 반응된 탄산칼슘은 예를 들어 수성 현탁액의 형태로 GCC 또는 PCC를 제공하고 상기 현탁액에 산을 첨가함으로써 제조될 수 있다. 적당한 산은, 예를 들어, 황산, 염산, 인산, 시트르산, 옥살산, 또는 이들의 혼합물이다. 다음 단계에서, 탄산칼슘은 가스상 이산화탄소로 처리된다. 황산 또는 염산과 같은 강산이 산 처리 단계에 사용된다면, 이산화탄소는 자동으로 원위치에서 형성될 것이다. 대안적으로 또는 부가적으로, 이산화탄소는 외부 원으로부터 공급될 수 있다. 표면 반응된 탄산칼슘이, 예를 들어, US 2012/0031576 A1, WO 2009/074492 A1, EP 2 264 109 A1, EP 2 070 991 A1, 또는 EP 2 264 108 A1에 기술되어 있다. 한 실시양태에 따라, 개질된 탄산칼슘은 표면 반응된 탄산칼슘이며, 바람직하게는 황산, 염산, 인산, 시트르산, 옥살산, 또는 이들의 혼합물과 이산화탄소의 반응으로부터 수득된다.

[0098] 한 실시양태에 따라, 혼합된 카르보네이트 기재 충전제는 마그네슘과 결합된 칼슘 및 유사체 또는 유도체, 다양한 물질 예컨대 점토 또는 활석 또는 유사체 또는 유도체, 및 이들 충전제의 혼합물, 예컨대 활석-탄산칼슘 또는 탄산칼슘-카올린 혼합물, 또는 수산화알루미늄, 운모 또는 합성 또는 천연 섬유와 천연 탄산칼슘의 혼합물 또는 미네랄의 공동 구조 예컨대 활석-탄산칼슘 또는 활석-이산화티탄 또는 탄산칼슘-이산화티탄 공동 구조로부터 선택된다.

[0099] 알루미늄 삼수화물의 예는 깁사이트 또는 바이어라이트이며, 수산화마그네슘의 예는 브루사이트 또는 히드로마그네사이트이다. 플라스틱 안료의 예는 스티렌 안료 및 Ropaque™ (The Dow Chemical Company, USA)를 포함한다.

[0100] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 하나 이상의 충전제 물질은 100 μm 이하, 바람직하게는 0.1 내지 100 μm , 더 바람직하게는 0.2 내지 50 μm , 더욱더 바람직하게는 0.5 내지 25 μm , 가장 바람직하게는 1.0 내지 10 μm 의 부피 결정된 중간 입자 직경 d_{50} 을 갖는 입자의 형태로 제공된다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 하나 이상의 충전제 물질은 0.3 내지 15 μm , 바람직하게는 0.5 내지 10 μm , 더 바람직하게는 1.0 내지 5.0 μm 의 부피 결정된 중앙 입자 크기 d_{50} 을 갖는 입자의 형태로 제공된다.

[0101] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 하나 이상의 충전제 물질은 질소 및 ISO 9277:2010에 따른 BET 방법을 사용하여 측정된 0.1 내지 200 m^2/g , 바람직하게는 0.5 내지 100 m^2/g , 더 바람직하게는 1.0 내지 50 m^2/g , 가장 바람직하게는 2.0 내지 10 m^2/g 의 비표면적을 갖는 입자의 형태로 제공된다.

[0102] 하나 이상의 충전제 물질이 제1 수성 현탁액 S1 및 제2 수성 현탁액 S2 내에서 상이하다는 것이 본 발명의 요건이다.

[0103] 그러므로 제1 수성 현탁액 S1은 하나 이상의 제1 충전제 물질을 포함하며 제2 수성 현탁액 S2는 하나 이상의 제2 충전제 물질을 포함한다. 임의로, 추가의 하기 현탁액이 존재할 수 있으며(S3 내지 SN), 이것은 제1 수성 현탁액 S1 또는 제2 수성 현탁액 S2와 동일한 충전제 물질을 포함할 수 있거나 또는 하나 이상의 상이한 충전제 물질을 포함할 수 있다.

[0104] 제1 수성 현탁액 S1 중의 하나 이상의 충전제 물질 및 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 충전제 물질은 충전제 물질의 유형 및/또는 충전제 물질 입자의 부피 결정된 중간 입자 직경 d_{50} 및/또는 충전제 물질 입자의 비표면적 및/또는 충전제 물질의 결정 모폴로지 및/또는 충전제 물질의 전하가 상이할 수 있다.

- [0105] 더욱이, 제1 수성 현탁액 S1 및 제2 수성 현탁액 S2는 이들의 pH 값이 상이할 수 있다. 예를 들어, 제1 수성 현탁액 S1은 7 초과인 pH 값을 가질 수 있으며 제2 수성 현탁액 S2는 7 미만의 pH 값을 가질 수 있거나, 또는 그 반대이다. 현탁액의 pH 값이 브론스테트 산 또는 염기의 첨가에 의해 조정될 수 있음은 당업자에게 공지되어 있다. 적당한 산의 예는 염산, 황산, 인산 또는 시트르산이다. 적당한 염기의 예는 수산화나트륨, 수산화칼륨 또는 탄산나트륨이다.
- [0106] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 제1 현탁액 S1 중의 하나 이상의 충전제 물질은 중질 탄산칼슘이며 제2 현탁액 S2 중의 하나 이상의 충전제 물질은 침전된 탄산칼슘 및/또는 점토로부터 선택된다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 제1 현탁액 S1 중의 하나 이상의 충전제 물질은 아라고나이트 결정 모폴로지를 갖는 침전된 탄산칼슘이며 제2 현탁액 S2 중의 하나 이상의 충전제 물질은 편삼각면체 결정 모폴로지를 갖는 침전된 탄산칼슘이다.
- [0107] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 제1 현탁액 S1 중의 하나 이상의 충전제 물질은 100 μm 이하, 바람직하게는 0.1 μm 내지 100 μm , 더 바람직하게는 0.2 내지 50 μm 의 부피 결정된 중간 입자 직경 d_{50} 을 가지며, 제2 현탁액 S2 중의 충전제 물질은 100 μm 이하, 바람직하게는 0.1 μm 내지 100 μm , 더 바람직하게는 0.2 내지 50 μm 의 부피 결정된 중간 입자 직경 d_{50} 을 갖는다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 제1 현탁액 S1 중의 하나 이상의 충전제 물질은 질소 및 ISO 9277:2010에 따른 BET 방법을 사용하여 측정된 0.1 내지 200 m^2/g , 바람직하게는 0.5 μm 내지 100 m^2/g , 더 바람직하게는 1 μm 내지 50 m^2/g , 가장 바람직하게는 1 내지 10 m^2/g 의 비표면적을 가지며, 제2 현탁액 S2 중의 충전제 물질은 0.1 내지 200 m^2/g , 바람직하게는 0.5 μm 내지 100 m^2/g , 더 바람직하게는 1 μm 내지 50 m^2/g , 가장 바람직하게는 1 내지 10 m^2/g 의 비표면적을 갖는다.
- [0108] 응집 첨가제 A
- [0109] 본 발명에 따른 공정의 단계 i)에 따라, 제1 수성 현탁액 S1은 하나 이상의 응집 첨가제 A를 포함한다.
- [0110] 하나 이상의 응집 첨가제 A는 또 다른 첨가제, 바람직하게는 또 다른 응집 첨가제와, 및/또는 충전제 물질 단독과 결합시켜, 현탁된 충전제 입자를 플록이라고 불리는 응집물을 형성하도록 야기함에 의해 응집을 촉진하는, 당업계에 공지된 임의의 응집 첨가제로부터 선택될 수 있다. 하나 이상의 응집 첨가제 A는 음이온, 비이온, 쓰비터 이온, 양쪽성, 또는 양이온 중합체, 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 하나 이상의 응집 첨가제 A는 양이온 중합체이다.
- [0111] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 A는 양이온 전분, 폴리아민, 폴리에틸렌이민, 폴리아크릴아미드, 양이온 아민아미드, 에피클로로하이드린 수지, 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드, 양이온 구아 및/또는 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 양이온 중합체이다.
- [0112] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 양이온 중합체는 양이온 전분이다.
- [0113] 양이온 전분은 아미노기, 임모늄기, 암모늄기, 술포늄기, 포스포늄기, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 양이온기로 화학적으로 개질 되는 것이 바람직하다. 양이온 전분은 합리적인 양의 전분을 제공하는 가상의 임의의 천연 원으로부터 유래하는 화학적으로 개질된 전분 중에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 양이온 전분은 밀 전분, 옥수수 전분, 쌀 전분, 감자 전분, 타피오카 전분, 마란타 전분, 수수 전분 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 전분으로부터 유래하는 화학적으로 개질된 전분 중에서 선택될 수 있다. 한 바람직한 실시양태에서, 양이온 전분은 아밀로펙틴이 풍부한 것들로부터 선택된다. 즉, 화학적으로 개질된 전분은 바람직하게는 쌀 전분, 감자 전분, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 양이온 전분은 또한 아밀로펙틴이 풍부한 전분을 포함하는 유전자 변형 원으로부터 취득될 수 있다. 이러한 양이온 전분의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 양이온 전분의 분자량은 1 000 내지 1 000 000 g/mol 범위일 수 있으며 일반적으로 약 220 000 g/mol 이다. 양이온 전분의 분자량은 과산화수소(H_2O_2)로 처리하여 조정될 수 있다.
- [0114] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 양이온 중합체는 폴리아민이며, 바람직하게는 분지된 폴리에틸렌이민, 선형 폴리에틸렌이민 및 상술한 것의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 폴리에틸렌이민(PEI)이다. 바람직하게는, 분지된 폴리에틸렌이민의 가능한 개질에 앞서 분지된 폴리에틸렌이민 내의 일차, 이차 및 삼차 아민 작용기의 비는 1:0.86:0.42 내지 1:1.20:0.76의 범위이다.
- [0115] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 폴리에틸렌이민은 개질 및 비개질된 폴리에틸렌이민의 군으로부터 선택된다. 적당한 폴리에틸렌이민의 예는 에틸렌이민(아지리딘)의 동중중합체 또는 그의 고급 동족체 및 또한 에틸렌

이민과 폴리아미도아민 또는 폴리비닐아민의 그라프트 중합체 또는 그의 고급 동족체이다. 폴리에틸렌이민은 알킬렌 옥시드, 디알킬 또는 알킬렌 카르보네이트 또는 C₁-C₈-카르복실산과의 반응에 의해 가교 또는 비가교, 사차화 및/또는 개질될 수 있다. 폴리에틸렌이민은 알킬렌 옥시드 예컨대 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 또는 부틸렌 옥시드, 디알킬 카르보네이트 예컨대 디메틸 카르보네이트 및 디에틸 카르보네이트, 알킬렌 카르보네이트 예컨대 에틸렌 카르보네이트 또는 프로필렌 카르보네이트, 또는 C₁-C₈-카르복실산과의 반응에 의해 개질될 수 있다. 개질된 PEIs는 알콕실화된 폴리에틸렌이민 예컨대 프로폭실화된 폴리에틸렌이민(PPEIs) 및 에톡실화된 폴리에틸렌이민(EPEIs)을 포함할 수 있다. 추가의 바람직한 개질된 폴리에틸렌이민은 비개질된 PEIs와 하나 이상의 C₁-C₂₈-지방산, 바람직하게는 하나 이상의 C₆-C₁₈-지방산 및 특히 바람직한 C₁₀-C₁₄-지방산, 등, 예를 들어, 코코넛 지방산의 반응에 의해 수득될 수 있다.

[0116] 폴리에틸렌이민은 1 000 g/mol 내지 1 000 000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량 M_w 을 가질 수 있다. 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에서 폴리에틸렌이민은 100 내지 700 g/mol, 및 바람직하게는 146 내지 232 g/mol의 중량 평균 분자량 M_w 를 갖는 선형 폴리에틸렌이민의 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 트리에틸렌테트라민, 펜타에틸렌헥사민 및 테트라에틸렌펜타민으로부터 선택된다. 또 다른 바람직한 실시양태에 따라 폴리에틸렌이민은 500 내지 8 000 g/mol 및 바람직하게는 800 내지 1 200 g/mol의 중량 평균 분자량 M_w 를 갖는 분지된 폴리에틸렌이민의 군으로부터 선택된다.

[0117] 본 발명의 방법에 적당한 양이온 중합체의 추가의 예는 폴리아크릴아미드, 또는 양이온 에피클로로히드린 수지이다.

[0118] 전형적인 실시양태에 따라, 폴리아크릴아미드는 디알킬아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디알킬아미노에틸(메트)아크릴아미드, 디알킬아미노메틸(메트)아크릴아미드, 및 디알킬아미노-1,3-프로필(메트)아크릴아미드의 단량체를 포함하며, 바람직하게는 비이온 단량체, 바람직하게는 아릴아미드와 공중합된다.

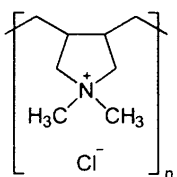
[0119] 또 다른 실시양태에 따라 양이온 에피클로로히드린 수지는 단량체로서 하나 이상의 디카르복실산과 디아민, 트리아민, 디알칸올아민 또는 트리알칸올아민 및 에피클로로히드린의 군으로부터의 하나 이상의 단량체를 포함하는 공중합체이다.

[0120] 바람직하게는 포화 또는 불포화, 분지 또는 비분지된 C₂-C₁₀ 디카르복실산, 바람직하게는 C₃-C₉ 디카르복실산, C₄-C₈ 디카르복실산, C₅-C₇ 디카르복실산, 특히 아디프산은 디카르복실산 단량체로서 사용된다. 응집 첨가제 A의 제2 단량체로서 특히 적당한 것은 선형 및 분지된, 치환 및 비치환된 디아민 및 트리아민, 특히 N-(2-아미노에틸)-1,2-에탄디아민이다. 바람직하게는 사용된 디알칸올아민 및 트리알칸올아민은, 예를 들어, 디에탄올아민, N-알킬-디알칸올아민 예컨대 N-메틸 및 N-에틸디에탄올아민 및 트리에탄올아민을 포함한다. 분자량 및/또는 사슬 길이를 모니터링 및 제어하기 위하여, 하나 이상의 1가 아민 예컨대 모노알칸올아민이 중축합 동안 사용될 수 있다. 모노에탄올을 사용하는 것이 바람직하다. 생성된 중간체 생성물은 에피클로로히드린과 더 반응시킨다.

[0121] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 양이온 에피클로로히드린 수지는 아디프산과 N-(2-아미노에틸)-1,2-에탄디아민 및 에피클로로히드린의 공중합체이다.

[0122] 본 발명의 여전히 또 다른 실시양태에 따라, 양이온 중합체는 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드(polyDADMAC)이다.

[0123] PolyDADMAC(폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드)는 하기 구조를 갖는 디알릴디메틸암모늄 클로라이드(DADMAC)의 선형 동중중합체이다:



[0124]

[0125] 사차 암모늄 및 2개의 불포화 -CH = CH₂ 작용기를 갖는 단량체로부터 형성된 선형 동중 중합체는 DADMAC의 자유피라디칼 중합에 의해 중합된다. polyDADMAC 구조에서 4차 암모늄기는 중합체 사슬의 골격에 포함된 고리 상에 있다. 이 조성물은 polyDADMAC 거대 분자가 예를 들어 폴리아민보다 긴 지속 길이를 갖는 상당히 강성인 경향이

있음을 의미한다. 이러한 이유로 인해, polyDADMAC는 용액 내에서 더 확장된 입체구조를 가질 것으로 기대된다. polyDADMAC는 10 000 내지 1 000 000 g/mol 범위 및 바람직하게는 100 000 내지 500 000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량 M_w 를 가질 수 있다.

[0126] 본 발명의 여전히 또 다른 실시양태에 따라, 양이온 중합체는 양이온 구아이다.

[0127] 구아는 일반적으로 1:2 비율의 갈락토오스 단위 및 만노오스 단위로 구성된 천연 헤테로다당류(구아란)를 포함하며 구아 종자의 내배유 성분이다. 일반적으로, 구아는 1,6-연결된 α -D-갈락토피라노실 단위를 갖는 1,4-연결된 β -D-만노피라노실 단위의 선형 사슬을 포함한다. 약 14 내지 17 중량%의 껍질, 35 내지 42 중량%의 내배유 및 43 내지 47 중량%의 배아를 함유하는 구아 종자를 일반적으로 건식 미분쇄 및 스크리닝하여 통상의 공업용 구아인 내배유를 분리한다. 구아 유도체는 예를 들어 효소, 산, 산화 매질, 온도, 방사선 등의 사용을 통해 헤테로폴리카사라이드를 개질 시킴으로써 획득될 수 있다. 이러한 구아 유도체의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, 개질은 α -D-갈락토피라노실 단위의 제거에 유용한 시판의 α -D-갈락토시다아제 효소를 사용하여 얻어질 수 있다. 구아란이 α -D-갈락토시다아제 효소에 노출되는 시간의 길이를 제어함으로써, 만노오스 단위의 선형 사슬로부터 α -D-갈락토피라노실 단위의 제거 정도를 제어할 수 있다. 양이온 구아는 구아와 사차암모늄염의 유도체를 반응시켜 획득될 수 있다.

[0128] 하나 이상의 응집 첨가제 A는 하나 이상의 상술한 양이온 중합체 및 당업계에 공지된 하나 이상의 추가의 응집 첨가제를 포함할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 A는 2 이상의 상술한 양이온 중합체의 혼합물이다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 A는 상술한 양이온 중합체 중 하나로 구성된다. 한 바람직한 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 A는 양이온 전분이다.

[0129] 하나 이상의 응집 첨가제 A는 수성 형태, 예컨대 수계 용액의 형태, 또는 유기 용액의 형태, 예컨대 메탄올, 에탄올, 아세톤 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 유기 용매의 형태로 제공된다. 그러나 하나 이상의 응집 첨가제 A는 또한 물 및/또는 유기 용매의 에멀션 또는 분산액의 형태로, 또는 물 및/또는 유기 용매의 용액 및/또는 에멀션 및/또는 분산액의 혼합물의 형태로 제공될 수 있다.

[0130] 하나 이상의 응집 첨가제 A가 용액의 형태로 제공된다면, 용액은 바람직하게는 하나 이상의 응집 첨가제 A가 적어도 50°C, 바람직하게는 50°C 내지 100°C, 더 바람직하게는 60°C 내지 98°C 및 가장 바람직하게는 70°C 내지 96°C 온도의 용매, 바람직하게는 물에 첨가되어 제조되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 용액은 하나 이상의 양이온 중합체가 80°C 내지 96°C, 예컨대 90°C 내지 96°C 온도의 물에 첨가되어 제조된다. 대안적으로, 용액은 하나 이상의 응집 첨가제 A가 50°C 미만, 바람직하게는 5°C 내지 49°C, 더 바람직하게는 10°C 내지 40°C 및 가장 바람직하게는 15°C 내지 30°C 온도의 용매, 바람직하게는 물에 첨가되어 제조된다.

[0131] 한 바람직한 실시양태에서, 하나 이상의 응집 첨가제 A의 용액은 하나 이상의 응집 첨가제 A가 약 실온, 즉 20°C $\pm$ 2°C에서 물에 첨가되어 제조된다.

[0132] 대안적인 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 A는 건조 형태, 예컨대 건조 분말의 형태로 제공된다.

[0133] 하나 이상의 응집 첨가제 A가 분산액의 형태로 제공되는 경우, 응집 첨가제 A의 입자크기는 10 내지 500 nm, 바람직하게는 20 내지 100 nm, 더 바람직하게는 25 내지 80 nm의 d_{50} 값을 가질 수 있다.

[0134] 응집 첨가제 A는 용액 또는 건조 물질의 형태, 바람직하게는 용액의 총 중량을 기준으로, 0.5 내지 70 중량%, 바람직하게는 1 내지 25 중량%, 더 바람직하게는 1.5 내지 20 중량%, 가장 바람직하게는 2 내지 10 중량% 농도를 갖는 용액의 형태로 제공될 수 있다.

[0135] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 제1 수성 현탁액 S1 중의 하나 이상의 응집 첨가제 A의 함량은 제1 수성 현탁액 S1의 총 중량을 기준으로, 0.001 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 3 내지 5 중량%이다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 제1 수성 현탁액 S1 중의 하나 이상의 응집 첨가제 A의 함량은 제1 수성 현탁액 S1 중의 하나 이상의 충전제 물질의 총 건조 중량을 기준으로, 0.001 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 3 내지 5 중량%이다. 본 발명의 여전히 또 다른 실시양태에 따라, 제1 수성 현탁액 S1 중의 하나 이상의 응집 첨가제 A의 함량은 수성 현탁액 SM 중의 하나 이상의 충전제 물질의 총 건조 중량을 기준으로, 0.001 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 3 내지 5 중량%이다.

[0136] 응집제 B

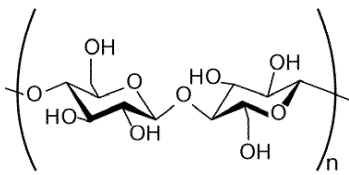
[0137] 본 발명에 따른 공정의 단계 ii)에 따라, 제2 수성 현탁액 S2는 응집 첨가제 A와는 상이한 하나 이상의 응집 첨가제 B를 포함한다.

[0138] 하나 이상의 응집 첨가제 B는 응집 첨가제 A와는 상이하며, 또 다른 첨가제, 바람직하게는 또 다른 응집 첨가제, 및/또는 충전제 물질 단독과의 조합으로, 현탁된 충전제 입자를 플록이라고 불리는 응집물을 형성하도록 야기함에 의해 응집을 촉진하는, 당업계에서 공지된 임의의 응집 첨가제로부터 선택될 수 있다. 하나 이상의 응집 첨가제 B는 음이온, 비이온, 쯔비터 이온, 양쪽성, 또는 양이온 중합체, 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 한 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 A 및 하나 이상의 응집 첨가제 B는 반대 전하이다.

[0139] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 B는 음이온 중합체, 더 바람직하게는 개질된 다당류이다.

[0140] 본 발명의 의미 내에서 "개질된 다당류"는 히드록실기의 적어도 일부분이 카르복실화된 다당류이다. 부가적으로, 개질된 다당류는 알데히드기와 같은 다른 개질을 함유할 수 있다.

[0141] 본 발명에 따른 개질된 다당류는 하기 구조를 포함할 수 있다:



[0142]

[0143] (식 중, 히드록실기의 일부분은 카르복실화되며 "n"은 간접적으로 고유 점도로 표시된다.)

[0144] 다당류는 반복 단위(10 이상)가 글리코시드 결합에 의해 함께 연결되어 형성된 고분자 탄수화물 구조이다. 글리코시드 결합의 공간 배열에 따라, α -와 β - 글리코시드 결합을 구별할 수 있다. 이들 구조는 선형 일 수 있지만, 다양한 정도의 분지를 함유 할 수도 있다. 다당류는 또한 반복 단위의 약간의 개질을 함유할 수 있다. 전형적인 다당류는 전분, 셀룰로오스, 또는 글리코겐이지만, 또한 셀룰로오스 및 키틴과 같은 구조적 다당류이다.

[0145] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 하나 이상의 개질된 다당류는 0.4 내지 2.0, 바람직하게는 0.5 내지 1.8, 더 바람직하게는 0.6 내지 1.6, 가장 바람직하게는 0.7 내지 1.5 범위의 히드록실기 치환도를 갖는다.

[0146] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 개질된 다당류는 다당류의 카르복시메틸 유도체 및/또는 카르복시메틸 히드록시프로필 유도체 및/또는 카르복시메틸 히드록시에틸 유도체이다. 예를 들어, 개질된 다당류는 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 음이온 전분, 음이온 구아, 음이온 크산탄 겜, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0147] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 B는 카르복시메틸 셀룰로오스, 음이온 전분, 음이온 구아, 음이온 크산탄 겜 및/또는 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 음이온 중합체이다.

[0148] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 B는 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)이다.

[0149] 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)는 가성 소다의 존재하에 모노클로로아세트산과 반응시켜 카르복시메틸셀룰로오스의 나트륨염을 형성하여 셀룰로오스로부터 제조 될 수 있다. 각각의 반복 D-글리코오스 단위는 에테르화가 가능한 3개의 히드록실기를 함유하여, 단량체 단위당 3개의 카르복실기의 최대 전하 밀도(즉, 3의 치환도)를 제공한다. 카르복시메틸셀룰로오스 기재 중합체의 분자량 및 고유 점도는 당업자에게 공지된 임의의 방법, 예컨대 과산화물의 첨가에 의해 조정될 수 있다. H_2O_2 와의 산화 분해에 의한 저 점도 수용성 CMC의 제조 방법을 기술하는 DE 1 543 116 A1 및 산화제의 양, 온도 및 처리 기간에 대한 다당류 에테르의 분해 의존성을 기술하는 DE 44 11 681 A1을 참고로한다.

[0150] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 카르복시메틸셀룰로오스는 5 내지 500 ml/g, 바람직하게는 10 내지 450 ml/g, 더 바람직하게는 50 내지 350 ml/g 및 가장 바람직하게는 100 내지 200 ml/g 범위의 고유 점도를 갖는다.

[0151] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 B는 음이온 전분이다.

[0152] 음이온 전분은 카르복실기, 카르복시메틸기, 카르복시메틸 히드록시프로필기, 카르복시메틸 히드록시에틸기, 인산기, 술포네이트기 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 음이온 기로 화학적으로 개질된 것이 바람직하다. 음이온 전분은 밀 전분, 옥수수 전분, 쌀 전분, 감자 전분, 타피오카 전분, 마란타 전분, 수수 전분 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 전분으로부터 유래하는 화학적으로 개질된 전분 중에서 선택될 수

있다. 음이온 전분은 또한 아밀로펙틴이 풍부한 전분을 포함하는 유전자 변형 원으로부터 수득될 수 있다. 한 바람직한 실시양태에서, 음이온 전분은 아밀로펙틴이 풍부한 것들로부터 선택된다, 즉 화학적으로 개질된 전분은 바람직하게는 쌀 전분, 감자 전분, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 이러한 음이온 전분의 제조 방법은 당업자에게 공지되어있다. 음이온 전분의 분자량은 1 000 내지 1 000 000 g/mol 범위일 수 있으며 일반적으로 약 220 000 g/mol이다. 음이온 전분의 분자량은 과산화수소(H₂O₂)로 처리하여 조정될 수 있다.

[0153] 본 발명의 여전히 또 다른 바람직한 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 B는 음이온 구아이다.

[0154] 구아는 일반적으로 1:2 비율의 갈락토오스 단위 및 만노오스 단위로 구성된 천연 헤테로다당류(구아란)를 포함하며 구아 종자의 내배유 성분이다. 일반적으로, 구아는 1,6-연결된 α-D-갈락토피라노실 단위를 갖는 1,4-연결된 β-D-만노피라노실 단위의 선형 사슬을 포함한다. 약 14 내지 17 중량%의 겔질, 35 내지 42 중량%의 내배유 및 43 내지 47 중량%의 배아를 함유하는 구아 종자를 일반적으로 건식 미분쇄 및 스크리닝하여 통상의 공업용 구아인 내배유를 분리한다. 구아 유도체는 예를 들어 효소, 산, 산화 매질, 온도, 방사선 등의 사용을 통해 헤테로폴리카사라이드를 개질시킴으로써 수득될 수 있다. 이러한 구아 유도체의 제조 방법은 당업자에게 공지되어있다. 예를 들어, 개질은 α-D-갈락토피라노실 단위의 제거에 유용한 시판의 α-D-갈락토시다아제 효소를 사용하여 얻어질 수 있다. 구아란이 α-D-갈락토시다아제 효소에 노출되는 시간의 길이를 제어함으로써, 만노오스 단위의 선형 사슬로부터 α-D-갈락토피라노실 단위의 제거 정도를 제어할 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, 구아의 개질은 히드록시프로필 구아 또는 히드록시에틸 구아를 생성하는 프로필렌옥시드 또는 에틸렌옥시드와 구아의 에테르화에 의해 수득될 수 있다.

[0155] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 음이온 구아는 카르복시메틸 구아(CMG) 및/또는 카르복시메틸 히드록시프로필 구아(CMHPG) 및/또는 카르복시메틸 히드록시에틸 구아(CMHEG)이다. 예를 들어, 카르복시메틸 구아는 가성 소다의 존재하에 모노클로로아세트산과 구아의 반응에 의해 수득된다.

[0156] 크산탄 검은 크산토모나스 캄페스트리스(*Xanthomonas campestris*) 박테리아가 분비하는 다당류이며 글루코오스, 만노오스 및 글루쿠론산을 포함하는 펜타사카라이드 반복 단위로 전형적으로 구성된다. 이것은 글루코오스, 수크로오스, 또는 락토오스의 발효에 의해 제조될 수 있다.

[0157] 하나 이상의 응집 첨가제 B는 하나 이상의 상술한 음이온 중합체 및 당업계에 공지된 하나 이상의 추가의 응집 첨가제를 포함할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 B는 2 이상의 상술한 음이온 중합체의 혼합물이다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 B는 상술한 음이온 중합체 중의 하나로 구성된다. 한 바람직한 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 B는 음이온 카르복시메틸 셀룰로오스이다.

[0158] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 본 발명에 따른 방법에 사용된 하나 이상의 응집 첨가제 B는 4.5 내지 12, 바람직하게는 7 내지 11, 더 바람직하게는 8.0 내지 10.5의 pH를 갖는다.

[0159] 하나 이상의 응집 첨가제 B는 용액 또는 건조 물질로서 제공될 수 있다. 바람직한 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 B는 수용액의 형태이다.

[0160] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 B는 용액의 총 중량을 기준으로, 1 내지 70 중량%, 바람직하게는 2 내지 55 중량%, 더 바람직하게는 5 내지 50 중량%, 가장 바람직하게는 30 내지 50 중량%의 농도를 갖는 수용액의 형태이다.

[0161] 원할 경우, 하나 이상의 응집 첨가제 B의 용액은, 예를 들어, 한외 여과 또는 열 또는 건조에 의해 농축될 수 있다. 건조 응집 첨가제 B는 열 건조, 바람직하게는 분무 건조에 의해 제조될 수 있고, 응집 첨가제 B의 총 중량을 기준으로, 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 내지 99.9 중량%의 고체 함량을 가질 수 있다.

[0162] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 응집 첨가제 B의 함량은 제2 수성 현탁액 S2의 총 중량을 기준으로, 0.001 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 0.2 내지 0.8 중량%이다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 응집 첨가제 B의 함량은 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 충전제 물질의 총 건조 중량을 기준으로 0.001 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 0.2 내지 0.8 중량%이다. 본 발명의 여전히 또 다른 실시양태에 따라, 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 응집 첨가제 B의 함량은 수성 현탁액 SM 중의 하나 이상의 충전제 물질의 총 건조 중량을 기준으로, 0.001 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 0.2 내지 0.8 중량%이다.

- [0163] 응집된 충전제 입자의 제조 방법
- [0164] 본 발명에 따라 하기 단계를 포함하는 응집된 충전제 입자의 제조 방법이 제공된다:
- [0165] a) 각기 하나 이상의 충전제 물질을 포함하는 2 이상의 수성 현탁액을 제공하는 단계로서,
- [0166] i) 제1 수성 현탁액 S1은 하나 이상의 응집 첨가제 A를 포함하며,
- [0167] ii) 제2 수성 현탁액 S2는 응집 첨가제 A와는 상이한 하나 이상의 응집 첨가제 B를 포함하고,
- [0168] iii) 제1 수성 현탁액 S1 및 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 충전제 물질은 상이함을 특징으로 하는 단계, 및
- [0169] b) 이들을 함께 가져옴에 의해 단계 a)에서 제공된 2 이상의 수성 현탁액을 결합시켜 제1 수성 현탁액 및 제2 수성 현탁액 중의 하나 이상의 충전제 물질의 질량비 S1:S2가 1:100 내지 100:1인 응집된 충전제 입자의 수성 현탁액 SM을 형성하는 단계.
- [0170] 본 발명에 따라, 제1 수성 현탁액 S1 중의 하나 이상의 충전제 물질 및 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 충전제 물질은 상이하다. 그러므로 하나 이상의 응집 첨가제 A 및 하나 이상의 제1 충전제 물질을 포함하는 제1 수성 현탁액 S1이 제공되며, 응집 첨가제 A와는 상이한 하나 이상의 응집 첨가제 B, 및 하나 이상의 제2 충전제 물질을 포함하는 제2 수성 현탁액 S2가 제공된다.
- [0171] 한 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 A를 포함하는 제1 수성 현탁액 S1은 하기에 의해 제조된다:
- [0172] A1) 하나 이상의 충전제 물질의 제1 수성 현탁액을 제공하는 단계, 및
- [0173] A2) 하나 이상의 응집 첨가제 A를 단계 A1)의 제1 수성 현탁액에 첨가하는 단계.
- [0174] 또 다른 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 A를 포함하는 제1 수성 현탁액 S1은 하기에 의해 제조된다:
- [0175] A1') 하나 이상의 응집 첨가제 A를 물과 혼합하는 단계, 및
- [0176] A2') 하나 이상의 충전제 물질을 단계 A1')의 제1 수성 현탁액에 첨가하는 단계.
- [0177] 여전히 또 다른 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 A를 포함하는 제1 수성 현탁액 S1은 하나 이상의 충전제 물질, 하나 이상의 응집 첨가제 A 및 물을 동시에 혼합하여 제조된다.
- [0178] 한 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 B를 포함하는 제2 수성 현탁액 S2는 하기에 의해 제조된다:
- [0179] B1) 하나 이상의 충전제 물질의 제2 수성 현탁액을 제공하는 단계, 및
- [0180] B2) 하나 이상의 응집 첨가제 B를 단계 B1)의 제2 수성 현탁액에 첨가하는 단계.
- [0181] 또 다른 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 B를 포함하는 제2 수성 현탁액 S2는 하기에 의해 제조된다:
- [0182] B1') 하나 이상의 응집 첨가제 B를 물과 혼합하는 단계, 및
- [0183] B2') 하나 이상의 충전제 물질을 단계 B1')의 제2 수성 현탁액에 첨가하는 단계.
- [0184] 여전히 또 다른 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 B를 포함하는 제2 수성 현탁액 S2는 하나 이상의 충전제 물질, 하나 이상의 응집 첨가제 B 및 물을 동시에 혼합하여 제조된다.
- [0185] 단계 i)의 제1 수성 현탁액 S1 및/또는 단계 ii)의 제2 수성 현탁액 S2는 수성 현탁액 전체에 응집 첨가제를 보다 균일하게 분배하기 위해 혼합될 수 있다. 혼합을 위한 적당한 공정 장비는 당업자에게 공지되어 있으며 또한 하기에 기술되어 있다.
- [0186] 하나 이상의 충전제 물질, 하나 이상의 응집 첨가제 A, 및 하나 이상의 응집 첨가제 B는 임의의 상술한 형태로 제공될 수 있다. 다시 말해서, 하나 이상의 충전제 물질은 현탁액, 슬러리, 분산액, 페이스트, 분말, 수분함유 필터 케이크의 형태 또는 압축 또는 과립화된 형태로 제공될 수 있으며, 응집 첨가제는 용액 또는 건조 형태로 제공될 수 있다.
- [0187] 당업자는 제1 수성 현탁액 S1 및 제2 수성 현탁액 S2가 결합될 때 충전제 물질 입자의 응집을 유도하는 양으로 하나 이상의 응집 첨가제 A 및 하나 이상의 응집 첨가제 B를 제공할 것이다. 제1 수성 현탁액 S1 및/또는 제2 수성 현탁액 S2에서 충전제 물질 입자의 응집이 이들 현탁액이 결합되기 전에 이미 일어날 수 있다는 것을 알 수 있다. 응집이 충전제 물질 단독으로 발생하는 경우, 이 응집은 본 발명의 공정의 단계 b)를 결합시킨 후에

발생하는 응집과 구별될 수 있다. 예를 들어, 공정 단계 b) 후에 형성되는 플록은 하나의 응집제 및 미네랄 충전제 단독으로 생성된 플록과 상이한 입자 크기를 가질 수 있다. 공정 단계 b) 후에 형성되는 플록은 하나의 응집제 및 미네랄 충전제 단독으로 생성된 플록보다 더 클 수 있고, 또는 공정 단계 b)가 전단하에서 수행되는 경우, 생성된 플록은 하나의 응집제 및 미네랄 충전제 단독으로 생성된 플록보다 더 작을 수 있다.

[0188] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 B는 제1 수성 현탁액 S1 중의 하나 이상의 응집 첨가제 A의 함량이 제1 수성 현탁액 S1의 총 중량을 기준으로, 0.001 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 3 내지 5 중량%가 되도록 하는 양으로 제공되며, 및/또는 하나 이상의 응집 첨가제 B는 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 응집 첨가제 B의 함량이 제2 수성 현탁액 S2의 총 중량을 기준으로, 0.001 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 0.2 내지 0.8 중량%가 되도록 하는 양으로 제공된다.

[0189] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 하나 이상의 응집 첨가제 A 및 하나 이상의 응집 첨가제 B의 질량비는 1:50 내지 50:1, 바람직하게는 1:30 내지 30:1, 더 바람직하게는 1:20 내지 20:1, 더욱더 바람직하게는 1:10 내지 10:1, 가장 바람직하게는 1:8 내지 8:1이다. 질량비는 적어도 응집 첨가제 A 및 적어도 하나의 응집 첨가제 B의 건조 중량을 기준으로 한다.

[0190] 본 발명에 따른 공정의 단계 b)에 따라, 단계 a)에서 제공되는 2 이상의 현탁액은 이들을 함께 가져옴으로써 결합되며, 바람직하게는 이들을 동시에 함께 가져옴으로써 결합된다. 그러나 수성 현탁액을 임의의 순서로 결합시키는 것은 본 발명의 범위 내에 있다.

[0191] 2 이상의 현탁액은 당업계에 공지된 임의의 수단에 의해 예를 들어, 붓기, 주입, 또는 배출에 의해 결합될 수 있다. 예를 들어, 단계 a)에서 제공된 2 이상의 현탁액은 다른 저장조, 용기 또는 파이프에 이들을 함께 붓기, 주입, 또는 배출함으로써 결합시킬 수 있다. 또 다른 예에 따라, 단계 a)에서 제공된 2 이상의 현탁액은 2 이상의 현탁액 중 하나를 잔류하는 및/또는 추가의 현탁액(들)에 붓기, 주입, 또는 배출함에 의해 결합시킬 수 있다.

[0192] 공정 단계 b)는 실온, 즉 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, 또는 다른 온도에서 수행될 수 있다. 한 실시양태에 따라 공정 단계 b)는 5 내지 100°C , 바람직하게는 10 내지 80°C , 가장 바람직하게는 20 내지 65°C 의 온도에서 수행된다. 열은 내부 전단에 의해 또는 외부 원 또는 이들의 조합에 의해 도입될 수 있다.

[0193] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 공정 단계 b)는 적어도 1초 동안, 바람직하게는 적어도 1분 동안, 예컨대, 적어도 15분, 30분, 1시간, 2시간, 4시간, 6시간, 8시간, 또는 16시간 동안 수행된다.

[0194] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 수성 현탁액 SM은 공정 단계 b) 동안 및/또는 후에 전단된다. 본 발명의 의미 내에서 "전단"은 물질, 예를 들어 수성 현탁액 SM 내에 전단 응력을 유도하는 것을 의미한다. 전단 시킴으로써, 응집된 충전제 입자의 플록 크기가 감소될 수 있고, 응집된 충전제 입자의 보다 균일한 입자 크기 분포가 얻어질 수 있다. 또 3은 더 큰 응집된 충전제 입자(회색 원)가 정적 혼합기에 의해 유도된 전단하에서 더 작은 플록으로 탈응집되는 전단 공정을 도시한다.

[0195] 수성 현탁액 SM은 당업자에게 공지된 임의의 방법으로 전단될 수 있다. 적당한 전단 방법의 예는 진동, 혼합, 교반, 진탕, 미분쇄, 초음파 처리 또는 배플 또는 라멜라와 같은 수단에 의한 난류 또는 층류의 유도이다.

[0196] 적당한 전단 장비는 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 회전자 고정자 시스템, 블레이드 교반기, 프로펠러 교반기, 터빈 교반기 또는 앵커 교반기와 같은 교반기, 또는 배플 또는 라멜라를 포함하는 파이프와 같은 정적 혼합기, 볼 밀과 같은 밀 또는 충격식 분쇄기로부터 선택된다. 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 회전자 고정자 교반기 시스템이 사용된다.

[0197] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 수성 현탁액 SM은 응집된 충전제 입자의 수성 현탁액 SM을 혼합함에 의해 공정 단계 b) 동안 및/또는 후에 전단된다. 혼합은 예컨대 고속 교반 또는 진탕에 의해 수행될 수 있다. 이러한 진탕 또는 교반은 연속적으로 또는 불연속적으로 수행될 수 있다. 당업자는 그의 공정 장비에 따라 혼합 속도 및 온도와 같은 혼합 조건을 조정할 것이다. 예를 들어, 혼합은 플라우셰어 믹서(ploughshare mixer)를 사용하여 수행할 수 있다. 플라우셰어 믹서는 기계적으로 제조된 유동층의 원리에 의해 작용한다. 플라우셰어 블레이드는 수평 원통형 드럼의 내벽에 가깝게 회전하고 혼합물의 성분을 생성물 층에서 개방 혼합 공간으로 운반한다. 기계적으로 제조된 유동층은 매우 짧은 시간 내에 심지어 대량의 배치를 강력하게 혼합하게 한다. 초퍼 및/또는 분산기는 건조 작업에서 덩어리를 분산시키기 위하여 사용된다. 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 장비는 예를 들어, 독일의 Gebrueder Loedige Maschinenbau GmbH 또는 미국의 Silverson으로부터 입수 가능하다. 또한,

예를 들어 독일, 발레흐텐-도팅겐의 Ystral GmbH 제조의 관형 혼합 장치가 사용될 수 있다. 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 또 다른 장비 유형은 스위스의 Kinematika AG 제조의 MEGATRON[®] 인라인 균질화기이다.

[0198] 한 실시양태에 따라 방법은 상이한 전단 속도에서, 바람직하게는 제1 전단 속도가 제2 전단 속도보다 낮은 2 이상의 단계로 전단하에 수행된다. 바람직하게는 제1 전단 단계는 전단 속도 $< 1\,000\text{s}^{-1}$ 로 단계 b) 동안 수행된다. 제2 전단 단계는 바람직하게는 공정 단계 b) 후에 수행된다. 제2 전단 속도는 $1\,000$ 내지 $1\,000\,000\text{s}^{-1}$, 바람직하게는 $3\,000$ 내지 $600\,000\text{s}^{-1}$, 더 바람직하게는 $6\,000$ 내지 $300\,000\text{s}^{-1}$, 가장 바람직하게는 $10\,000$ 내지 $100\,000\text{s}^{-1}$ 일 수 있다.

[0199] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 수성 현탁액 SM은 공정 단계 b) 동안 전단 된다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 수성 현탁액 SM은 공정 단계 b) 후에 전단 된다. 본 발명의 여전히 또 다른 실시양태에 따라, 수성 현탁액 SM은 공정 단계 b) 동안 및 후에 전단된다.

[0200] 본 발명의 추가의 실시양태에 따라, 본 발명의 공정의 단계 a)에서 제공된 제1 수성 현탁액 S1 및/또는 제2 수성 현탁액 S2는 공정 단계 b) 전에 전단 된다. 수성 현탁액은 당업자에게 공지된 임의의 방법, 및 특히 상술한 방법에 의해 전단될 수 있다.

[0201] 본 발명의 추가의 실시양태에 따라, 하나 이상의 충전제 물질을 포함하는 추가의 수성 현탁액은 공정 단계 a)에서 제공된다. 추가의 수성 현탁액은 제1 수성 현탁액 S1 또는 제2 수성 현탁액 S2와 동일한 충전제 물질을 포함할 수 있거나 또는 하나 이상의 상이한 충전제 물질을 포함할 수 있다. 임의로, 추가의 수성 현탁액은 상술한 하나 이상의 응집 첨가제 A 및/또는 하나 이상의 응집 첨가제 B로부터 선택될 수 있는 하나 이상의 응집 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 수성 현탁액 S1 또는 제2 수성 현탁액 S2와 동일한 물질을 포함하거나 또는 상이한 충전제 물질을 포함할 수 있는, 하나 이상의 충전제 물질을 포함하는 제3 수성 현탁액 S3은 공정 단계 a)에서 제공될 수 있다. 더욱이, 제3 수성 현탁액 S3은 상술한 하나 이상의 응집 첨가제 A 및/또는 하나 이상의 응집 첨가제 B로부터 선택될 수 있는 하나 이상의 응집 첨가제를 포함할 수 있다.

[0202] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 제1 수성 현탁액 S1 및/또는 제2 수성 현탁액 S2 및/또는 수성 현탁액 SM의 브룩필드 점도는 25°C 에서 $5\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 미만, 바람직하게는 25°C 에서 $1\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 미만, 더 바람직하게는 25°C 에서 10 내지 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 이다. 바람직한 실시양태에 따라, 제1 수성 현탁액 S1, 제2 수성 현탁액 S2, 및 수성 현탁액 SM의 브룩필드 점도는 25°C 에서 $5\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 미만, 바람직하게는 25°C 에서 $1\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 미만, 더 바람직하게는 25°C 에서 10 내지 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 이다. 한 실시양태에 따라, 응집된 충전제 물질의 수성 현탁액 SM은 25°C 에서 1 내지 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 더 바람직하게는 25°C 에서 5 내지 $800\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 가장 바람직하게는 25°C 에서 10 내지 $600\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 의 브룩필드 점도를 갖는다. 한 실시양태에 따라, 브룩필드 점도는 100 rpm 에서 측정된다. 제1 수성 현탁액 S1 및/또는 제2 수성 현탁액 S2 및/또는 수성 현탁액 SM의 점도는 용매, 바람직하게는 물의 첨가로 조정될 수 있다.

[0203] 수성 현탁액 SM의 고체 함량은 당업자에게 공지된 방법에 의해 조정될 수 있다. 수성 현탁액의 고체 함량을 조정하기 위하여, 현탁액은 여과, 원심 분리 또는 열 분리 공정에 의해 부분적으로 또는 완전히 탈수될 수 있다. 예를 들어, 현탁액은 여과 공정 예컨대 나노여과 또는 열 분리 공정 예컨대 증발 공정에 의해 부분적으로 또는 완전히 탈수될 수 있다. 대안적으로, 물은 원하는 고체 함량이 수득될 때까지 고체 물질(예컨대 여과로부터 생성됨)에 첨가될 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, 응집된 충전제 입자 현탁액 또는 적절하게 낮은 함량의 고체 입자를 갖는 다른 충전제 입자 현탁액은 원하는 고체 함량이 수득될 때까지 수성 현탁액 SM에 첨가될 수 있다. 부가적으로 첨가된 응집된 충전제 입자 현탁액 또는 다른 충전제 입자 현탁액은 분산 또는 비분산될 수 있다.

[0204] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 공정 단계 b) 후에 수득된 수성 현탁액 SM의 고체 함량은 수성 현탁액 SM의 총 중량을 기준으로, 1 내지 75 중량%, 바람직하게는 2 내지 60 중량%, 가장 바람직하게는 5 내지 35 중량%이다.

[0205] 공정 단계 b)는 배치 공정, 반 연속 또는 연속 공정의 형태로 수행될 수 있다.

[0206] 도 1에서 나타낸 바와 같이, 배치 공정은 제1 용기(1), 제2 용기(2), 및 혼합 용기(3)를 포함할 수 있다. 제1 용기(1)는 하나 이상의 제1 충전제 물질을 함유하는 제1 수성 현탁액(4)을 함유할 수 있다. 제2 용기(2)는 제1 용기(1)에 포함된 것과는 상이한 하나 이상의 제2 충전제 물질을 함유하는 제2 수성 현탁액(5)을 함유할 수 있다. 하나 이상의 응집 첨가제 A(6)를 제1 용기(1)에 첨가하고 하나 이상의 제1 충전제 물질을 함유하는 제1 수

성 현탁액(4)과 혼합할 수 있다. 하나 이상의 응집 첨가제 B(7)를 제2 용기(2)에 첨가하고 하나 이상의 제2 충전제 물질을 함유하는 제2 수성 현탁액(5)과 혼합할 수 있다. 수득된 혼합물은 그 후 이들을 동시에 혼합 용기(3)로 배출하여 결합시킬 수 있다.

[0207] 연속 공정에서 원하는 양의 제1 응집 첨가제 A를 하나 이상의 제1 충전제 물질을 함유하는 제1 수성 현탁액을 함유하는 제1 파이프에 주입할 수 있으며, 원하는 양의 제2 응집 첨가제 B를 제1 파이프에 포함된 것과는 상이한 하나 이상의 제2 충전제 물질을 함유하는 제2 수성 현탁액을 함유하는 제2 파이프에 주입할 수 있다. 제1 및 제2 파이프는 하나 이상의 충전제 물질과 응집 첨가제의 적절한 혼합을 허용하기에 충분한 길이 일 수 있고 및/또는 인라인 정적 혼합기를 포함할 수 있다. 제1 및 제2 현탁액은 제1 및 제2 현탁액이 결합되는 제3 파이프에 동시에 펌핑 및 주입될 수 있다.

[0208] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 공정 단계 b)에 의해 수득된 응집된 충전제 입자는 0.1 내지 500 μm , 바람직하게는 0.2 내지 200 μm , 더 바람직하게는 0.5 내지 150 μm , 가장 바람직하게는 1.0 내지 100 μm 의 부피 결정된 중간 입자 직경 d_{50} 을 갖는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 공정 단계 b)에 의해 수득된 응집된 충전제 입자는 0.1 내지 70 μm , 바람직하게는 0.2 내지 50 μm , 더 바람직하게는 0.5 내지 30 μm , 가장 바람직하게는 1.0 내지 15 μm 의 부피 결정된 중간 입자 직경 d_{50} 을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0209] 본 발명에 따라 하기 단계:

[0210] a) 각기 하나 이상의 충전제 물질을 포함하는 2 이상의 수성 현탁액을 제공하는 단계로서,

[0211] i) 제1 수성 현탁액 S1은 하나 이상의 응집 첨가제 A를 포함하며,

[0212] ii) 제2 수성 현탁액 S2는 응집 첨가제 A와는 상이한 하나 이상의 응집 첨가제 B를 포함하고,

[0213] iii) 제1 수성 현탁액 S1 및 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 충전제 물질은 상이함을 특징으로 하는 단계, 및

[0214] b) 이들을 함께 동시에 가져옴에 의해 단계 a)에서 제공된 2 이상의 수성 현탁액을 결합시켜 응집된 충전제 입자의 수성 현탁액 SM을 형성하는 단계

[0215] 를 포함하는 응집된 충전제 입자의 제조방법이 제공되며, 여기에서 제1 수성 현탁액 및 제2 수성 현탁액 중의 하나 이상의 충전제 물질의 질량비 S1:S2는 1:100 내지 100:1이며,

[0216] 하나 이상의 충전제 물질은 탄산칼슘 포함 물질, 바람직하게는 중질 탄산칼슘 및/또는 침전된 탄산칼슘, 및/또는 점토로부터 선택되고,

[0217] 하나 이상의 응집 첨가제 A는 양이온 전분이며,

[0218] 하나 이상의 응집 첨가제 B는 카르복시메틸 셀룰로오스이다.

[0219] 바람직하게는, 제1 수성 현탁액 S1 중의 하나 이상의 충전제 물질은 탄산칼슘 포함 물질, 바람직하게는 중질 탄산칼슘으로부터 선택되고, 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 충전제 물질은 침전된 탄산칼슘 및/또는 점토로부터 선택되며, 하나 이상의 응집 첨가제 A는 양이온 전분이고, 하나 이상의 응집 첨가제 B는 카르복시메틸 셀룰로오스이다.

[0220] 바람직한 실시양태에 따라, 공정 단계 a)에서 각기 하나 이상의 충전제 물질을 포함하는 두 수성 현탁액이 제공된다. 추가로 또는 대안적으로, 제1 수성 현탁액 S1 중의 하나 이상의 응집 첨가제 A의 함량은 제1 수성 현탁액 S1의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 0.0001 내지 20 중량%이고 및/또는 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 응집 첨가제 B의 함량은 제2 수성 현탁액 S2의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 0.0001 내지 20 중량%이다. 추가로 또는 대안적으로, 제1 수성 현탁액 S1 중의 하나 이상의 충전제 물질의 함량은 제1 수성 현탁액 S1의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 10 내지 40 중량%이고, 및/또는 제2 수성 현탁액 S2 중의 하나 이상의 충전제 물질의 함량은 제2 수성 현탁액 S2의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 10 내지 40 중량%이다. 추가로 또는 대안적으로, 공정 단계 b) 후에 수득된 수성 현탁액 SM의 고체 함량은 수성 현탁액 SM의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 5 내지 35 중량%이다.

[0221] 응집된 충전제 입자

[0222] 본 발명의 또 다른 한 양상에 따라, 충전제 입자가 모노-모달 입자 크기 분포 및/또는 45 μm 미만의 반값 전폭(FWHM)으로 표현되는 부피 정의된 입자 크기 다분산도 및/또는 5 내지 50 μm 범위의 부피 결정된 중앙 입자 크

기(d_{50})를 갖는 것임을 특징으로 하는 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 응집된 충전제 입자 현탁액이 제공된다.

- [0223] 본 발명의 여전히 또 다른 양상에 따라, 충전제 입자가 모노-모달 입자 크기 분포 및/또는 45 μm 미만의 반값 전폭(FWHM)으로 표현되는 부피 정의된 입자 크기 다분산도 및/또는 5 내지 50 μm 범위의 부피 결정된 중앙 입자 크기(d_{50})를 갖는 것임을 특징으로 하는 응집된 충전제 입자 현탁액이 제공된다.
- [0224] 한 실시양태에 따라 부피 결정된 중앙 입자 크기(d_{50})는 10 내지 30 μm , 및 바람직하게는 15 내지 25 μm 이다.
- [0225] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 응집된 충전제 입자는 35 μm 미만, 바람직하게는 30 μm 미만, 더 바람직하게는 20 μm 미만, 가장 바람직하게는 10 μm 미만의 반값 전폭(FWHM)으로 표현되는 부피 정의된 입자 크기 다분산도를 갖는다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 응집된 충전제 입자는 0.01 내지 35 μm , 바람직하게는 0.1 내지 30 μm , 더 바람직하게는 1 내지 20 μm , 가장 바람직하게는 5 내지 10 μm 의 반값 전폭(FWHM)으로 표현되는 부피 정의된 입자 크기 다분산도를 갖는다. 이미 상기에서 정의된 바와 같이, 입자 크기 분포가 모노-모달이 아닌 경우, 반값 전폭(FWHM)은 입자 크기 분포의 주 피이크, 즉 곡선 아래에서 가장 큰 영역을 갖는 입자 크기 분포의 피이크에 관한 것이다.
- [0226] 본 발명의 발명자들은 놀랍게도 하나 이상의 충전제 물질을 각각의 응집 첨가제와 별도로 혼합하고, 이후에 충전제 물질/응집 첨가제 혼합물을 결합시킴으로써 충전제 물질 및 응집 첨가제의 보다 균일하거나 또는 단일한 혼합물을 얻을 수 있음을 발견하였다. 이것은 결국 응집된 충전제 입자의 보다 균일한 입자 크기 분포를 초래할 수 있으며, 이는 입자 크기의 좁은 모노-모달 분포에 의해 반영될 수 있거나, 또는 입자 크기 분포가 모노-모달이 아닌 경우, 입자 크기 분포의 주 피이크, 즉 곡선 아래의 가장 큰 영역을 갖는 피이크 보다 더 작은 부피 결정된 중앙 입자 크기(d_{50})를 갖는 작은 입자 집단의 부재에 의해 반영될 수 있다.
- [0227] 바람직한 응집된 충전제 입자 현탁액은 제1 충전제 물질로서 S-PCC 및 제2 충전제 물질로서 GCC, 제1 충전제 물질로서 GCC 및 제2 충전제 물질로서 S-PCC, 제1 충전제 물질로서 점토 및 제2 충전제 물질로서 GCC, 제1 충전제 물질로서 점토 및 제2 충전제 물질로서 S-PCC, 제1 충전제 물질로서 아라고나이트 PCC 및 제2 충전제 물질로서 S-PCC 또는 제1 충전제 물질로서 점토 및 제2 충전제 물질로서 GCC를 사용하여 수득된다. 응집 첨가제 A로서 카르복시메틸 셀룰로오스를 제1 충전제 물질에 첨가하고 응집 첨가제 B로서 전분을 제2 충전제 물질에 첨가하는 것이 바람직하다. 카르복시메틸 셀룰로오스 및 전분의 바람직한 비는 1:8이다.
- [0228] 더욱이, 본 발명자들은 놀랍게도 본 발명의 응집된 충전제 입자 현탁액으로부터 제조된 종이 제품이 개선된 강도를 나타내고, 또한 고 함량의 충전제 물질을 갖는 종이의 제조를 가능하게 한다는 것을 발견하였다.
- [0229] 또 다른 장점은 본 발명의 현탁액으로부터 제조된 종이의 물리 및 광학 특성이 통상적인 방법에 의해 제조된 종이에 비해 실질적인 정도로 손상되지 않는다는 것이다.
- [0230] 본 발명의 추가의 양상에 따라, 공정 단계 b) 후에 수득된 응집된 충전제 입자의 수성 현탁액 SM이 합성 및/또는 천연 섬유와 추가의 단계 c)에서 결합되며, 수득된 현탁액 SMF는 탈수 단계 d)를 수행하여 플리스를 수득하는 것을 특징으로 하는 본 발명에 따른 공정의 단계 a) 및 b)를 포함하는 플리스의 제조 방법이 제공된다. 응집된 충전제 입자의 수성 현탁액 SM은 건조한 합성 및/또는 천연 섬유와 결합될 수 있거나 또는 이들 섬유의 수성 현탁액, 바람직하게는 수성 현탁액 및 가장 바람직하게는 천연 섬유의 수성 현탁액과 결합될 수 있다. 단계 c) 동안 수성 현탁액 중의 응집된 충전제 입자 및 합성 또는 천연 섬유의 함량은 수성 현탁액의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 3 중량% 및 가장 바람직하게는 약 1 중량%일 수 있다. 한 실시양태에 따라, 응집된 충전제 입자와 합성 및/또는 천연 섬유의 질량비는 1:4 내지 1:1, 바람직하게는 1:2 내지 1:1이다. 바람직하게는, 공정 단계 c)는 제지기의 헤드 박스에서 수행된다.
- [0231] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 플리스는 종이, 판지, 또는 용기용 판지, 및 바람직하게는 종이 시이트이다.
- [0232] 합성 섬유 및/또는 천연 섬유는 당업계에 공지된 제지를 위한 임의의 적당한 섬유로부터 선택될 수 있다. 합성 섬유의 예는 나일론, 폴리에스테르, 또는 아크릴 섬유이다. 천연 섬유의 예는 목재, 님마, 풀, 또는 농업 폐기물로부터 유래된 셀룰로오스 펄프이다.
- [0233] 당업자는 당업계에 공지된 수단에 의해 탈수 단계를 수행할 수 있다. 한 실시양태에 따라 탈수 단계 d)는 스크린상에서, 바람직하게는 제지기의 헤드 박스를 통해 수행된다.
- [0234] 본 발명의 추가의 양상에 따라, 상술한 공정의 단계 a) 내지 d)에 의해 수득된 플리스, 바람직하게는 종이 시이

트가 제공된다.

- [0235] 한 실시양태에 따라 폴리스는 30 내지 500 g/m^2 , 바람직하게는 50 내지 200 g/m^2 , 더 바람직하게는 80 내지 150 g/m^2 의 종이 중량을 갖는 종이 시이트이다. 한 전형적인 실시양태에 따라, 종이 시이트는 복사 용지이다.
- [0236] 수득된 폴리스는 폴리스의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 80 중량%, 바람직하게는 1 내지 60 중량%, 더 바람직하게는 5 내지 40 중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 30 중량%의 충전제 함량을 가질 수 있다.
- [0237] 본 발명의 추가의 양상에 따라, 종이 코팅 및/또는 종이 습부 적용, 바람직하게는 높은 충전제 로딩 종이 습부 적용, 또는 필러지로 사용되는 본 발명에 따른 응집된 충전제 입자 현탁액의 용도가 제공된다.
- [0238] 본 발명의 범위 및 관심은 본 발명의 특정 실시 양태를 도시 하기 위한 것이며 비제한적인 하기의 도면 및 실시 예에 기초하여 더 잘 이해 될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0239] 도 1은 본 발명의 배치 공정의 예를 나타낸다.
- 도 2는 실시예 2(샘플 6)에 따른 충전제 입자의 입자 크기 분포를 나타낸다.
- 도 3은 정적 혼합기를 사용하여 전단하의 플록 탈응집을 도시한다.
- 도 4는 핸드시이트 샘플 1 내지 12의 인장 에너지를 도시한다.
- 도 5는 핸드시이트 샘플 7 내지 12의 파단 길이를 나타낸다.
- 도 6은 핸드시이트 샘플 1 내지 6의 내부 결합을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0240] 실험

[0241] 1. 측정 방법

- [0242] 하기에 실시예에서 구현된 측정 방법을 기술한다.
- [0243] 단계 a)전에 사용된 충전제 물질의 입자 크기 분포(PSD)
- [0244] 제품의 입자 크기 분포는 말번 마스터사이저 2000 레이저 회절 시스템(Malvern Mastersizer 2000 Laser Diffraction System)(Malvern Instruments Plc, 영국)으로 프라운호퍼 광산란 근사법을 사용하여 측정하였다. 당업자에게 공지된 방법 및 장치는 충전제 및 다른 미립자 물질의 입자 크기를 결정하기 위하여 일반적으로 사용된다.
- [0245] 측정은 0.1 중량% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 을 포함하는 수용액에서 수행하였다. 샘플을 고속 교반기를 사용하여 초음속의 존재하에 분산시켰다.
- [0246] 현탁액 S1, S2 및 SM 중의 충전제 입자의 입자 크기 분포(PSD)
- [0247] 말번 마스터사이저 2000 레이저 회절 시스템(Malvern Instruments Plc, 영국)으로 프라운호퍼 광산란 근사법을 사용하여 측정하였다. 당업자에게 공지된 방법 및 장치는 충전제 및 다른 미립자 물질의 입자 크기를 결정하기 위하여 일반적으로 사용된다.
- [0248] 측정은 0.1 중량% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 을 포함하는 수용액에서 수행되었다. 샘플을 고속 교반기를 사용하여 초음속의 존재하에 분산시켰다.
- [0249] 반값 전폭(FWHM)
- [0250] 입자 크기 분포 데이터는 xy 산포도로 표시하였고 데이터는 x 및 y 열에 따라 정렬되지만 크기 데이터는 x-열에 배치하고 빈도 데이터는 y 열에 정렬하였다. 최대 높이(y_m)는 입자 크기 분포 곡선을 빈도 데이터 포인트로 분류하여 결정하였다. 각각의 x 값은 최대 높이(x_m)에서 피크 위치로 정의하였다. 최대 피크 높이를 2로 나눔으로써, 1/2 최대 높이가 얻어졌다($y_{m0.5}$).

[0251] 최대 높이 $P_{HM2}(x_m/y_{m0.5})$ 의 위치에서 1/2 최대 높이의 데이터 포인트와 비교하는 한편, 1/2 최대 높이 값과 비교하여 가장 가까운 y-값을 갖는 네 개의 데이터 포인트를 정의하였다.

[0252] P_{1L} 은 가장 근접한 낮은 x-값 및 가장 근접한 낮은 y 값(x_{1L}/y_{1L})을 갖는 데이터 포인트이었다. P_{1H} 는 가장 근접한 낮은 x-값 및 가장 근접한 높은 y-값(x_{1H}/y_{1H})을 갖는 데이터 포인트이었다. P_{2L} 은 가장 근접한 높은 x-값 및 가장 근접한 낮은 y-값 (x_{2L}/y_{2L})을 갖는 데이터 포인트이었다. P_{2H} 는 가장 근접한 높은 x-값 및 가장 근접한 높은 y-값(x_{2H}/y_{2H}) 을 갖는 데이터 포인트였다.

[0253] 최대 높이 값(y_{m2})의 1/2인 y-값을 갖는 데이터 포인트의 선형 보간된 x-위치 (x_{1I} 및 y_{2I})는 하기와 같이 선형적으로 보간되었다:

$$x_{1I} = x_{1L} + \left(\frac{y_{m0.5} - y_{1L}}{y_{1H} - y_{1L}} \right) (x_{1H} - x_{1L})$$

$$x_{2I} = x_{2H} + \left(\frac{y_{2H} - y_{m0.5}}{y_{2L} - y_{2H}} \right) (x_{2L} - x_{2H}) \text{ 및}$$

$$FHMW = x_{2I} - x_{1I}.$$

[0254]

[0255] 충전제 함량

[0256] 핸드시이트 내의 충전제 함량은 570℃로 가열된 머플로(muffle furnace)에서 건조한 핸드시이트의 1/4을 연소시켜 결정하였다. 연소가 완료된 후, 잔류물을 데시케이터로 옮기고 냉각시켰다. 실온에 도달하였을 때, 잔류물의 중량을 측정하였고, 질량은 건조한 1/4의 핸드시이트를 초기에 측정한 중량과 관련이 있었다.

[0257] 기계적 강도 특성

[0258] 파단 길이 및 인장 에너지는 EN ISO 1924-2에 따라 결정하였으며 내부 결함은 DIN 54516에 따라 결정하였다.

[0259] **2. 물질**

[0260] 충전제 물질 1(P1): 미분산된 편삼각면체의 침전된 탄산칼슘($d_{50} = 4.3 \mu m$, 말변 마스터사이저 2000으로 측정), 스위스의 Omya AG에서 시판.

[0261] 충전제 물질 2(P2): 미분산된 아라고나이트의 침전된 탄산칼슘($d_{50} = 4 \mu m$, 말변 마스터사이저 2000으로 측정), 스위스의 Omya AG에서 시판.

[0262] 충전제 물질 3(P3): 선정된, 천연 중질 탄산칼슘(대리석), 분산된 제품 (Hydrocarb 60 ME,), 스위스의 Omya AG에서 시판. P3은 미정질이고, 고분말도의 능면체 입자 형상을 가지며, 78 중량%의 고체 함량을 갖는 예비 분산된 슬러리로서 사용하였다.

[0263] 충전제 물질 4(P4): 점토(Intramax 50, $d_{50} = 7 \mu m$, 마스터사이저 2000으로 측정), 분말 형태, 영국의 Imerys International Ltd에서 시판.

[0264] 응집 첨가제 1(FA1): 카르복시메틸 셀룰로오스(Finnfix 10, Mw = 60000 g/mol, 치환도 = 0.8), 미국의 CP Kelco에서 시판.

[0265] 응집 첨가제2(FA2): 전분 분말(C*Bond HR 35845), 미국의 Cargill에서 시판.

[0266] **3. 실시예**

[0267] 실시예 1-응집 첨가제의 스탁 용액의 제조

[0268] FA1의 스탁 용액을 교반 하에 23℃의 온도에서 수돗물에 FA1을 첨가하여 제조하였다. FA1이 완전히 용해될 때까지 60분 동안 계속 교반하였다. FA1 용액의 총 중량을 기준으로, 4 중량%의 FA1 함량을 갖는 용액이 수득되는 양으로 FA1을 첨가하였다.

[0269] FA2를 탈 이온수에 첨가하고 혼합물을 100℃에서 30분 동안 가열하여 FA2의 스탁 용액을 제조하였다. FA2 용액의 총 중량을 기준으로, 1 중량%의 FA2 함량을 갖는 용액이 수득되는 양으로 FA2를 첨가하였다. FA2 용액을 수조를 사용하여 실온으로 냉각시키고 증발에 의해 손실된 물의 양을 재조정 용액에 첨가하여 FA2 용액의 총 중량

을 기준으로, 1 중량%의 FA2 함량이 되도록 하였다.

[0270] 실시예 2 - 응집된 충전제 입자의 제조(본 발명의 실시예)

[0271] 실온에서 교반 하에 제1 충전제 물질의 용액에 하기 표 1에 나타난 FA1 스톱 용액의 양을 첨가하여 제1 수성 현탁액 S1을 제조하였다. FA1의 양을 응집된 충전제 입자의 최종 수성 현탁액 SM에서 0.5 pph(건조 안료에 대한 백분율)의 전체 FA1 함량이 수득되도록 선택하였다.

[0272] 실온에서 교반 하에 제2 충전제 물질의 용액에 하기 표 1에 나타난 FA2 스톱 용액의 양을 첨가하여 제2 수성 현탁액 S2를 제조하였다. FA2의 양을 응집된 충전제 입자의 최종 수성 현탁액 SM에서 4.0 pph(건조 안료에 대한 백분율)의 전체 FA2 함량이 수득되도록 선택하였다. FA2 용액을 첨가하는 동안 응집된 충전제 입자가 형성되었다.

[0273] 제1 수성 현탁액 S1 및 제2 수성 현탁액 S2를 교반 하에 양자의 현탁액을 동시에 용기에 부어, 별개의 용기 내에서 실온에서 결합시키고, 이에 의해 응집된 충전제 입자가 현탁액 중에 형성되었다. 첨가 완료 후, 생성된 혼합물을 $50s^{-1}$ 의 전단 속도에서 추가로 5분 동안 교반하였다. 그 후 $40,000s^{-1}$ 의 전단 속도에서 플록을 탈응집하기 위해 슬러리를 15분 동안 Megatron 처리하였다(Megatron MT 5000, MTO 5000 Q 작동 챔버, Kinematica AG, 스위스 루체른, 순환 모드, 14 000 rpm).

[0274] 충전제 물질의 사용된 양 및 유형과 사용된 응집 첨가제의 양을 하기 표1에 기재하였다.

표 1

제조된 수성의 응집된 충전제 입자 현탁액의 조성.

샘플	제1 충전제 물질	제2 충전제 물질	제1 충전제 물질/ 제2 충전제 물질의 비 건조/건조[중량%]	S1중 FA1의 양 [pph]	S2중 FA2의 양 [pph]
1	P3	P1	90/10	0.56	40
2	P3	P1	10/90	5	4.4
3	P3	P1	50/50	1	8
4	P1	P3	50/50	1	8
5	P4	P3	50/50	1	8
6	P4	P1	50/50	1	8
7	P2	P1	10/90	5	4.4
8	P4	P3	70/30	0.7	13.3

a: 건조한 충전제 물질 기준 백분율.

[0275]

[0276] 모든 샘플에 대해, 응집된 충전제 입자의 부피 결정된 중앙 입자 크기(d_{50}), 이의 입자 크기 분포뿐만 아니라 입자 크기 분포의 주 피이크의 위치, 주 피이크 공유, 즉 기존의 모든 피이크의 영역의 합의 면적에 관련된 주 피이크 아래의 영역의 면적, 주 피이크 높이, 주 피이크 1/2 높이 및 FWHM 값을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

응집된 충전제 입자의 특성.

샘플	d_{50} [μm]	주 피이크 위치[μm]	주 피이크 공유[%]	주 피이크 높이[%]	주 피이크 1/2 높이[%]	FWHM [μm]
1	21.8	22.9	96.4	8.0	4.0	40.7
2	8.3	10.0	91.7	10.0	5.0	12.8
3	13.5	15.1	93.9	9.2	4.6	22.9
4	11.9	13.2	93.6	9.7	4.8	19.4
5	14.7	17.4	100.0	8.1	4.1	28.6
6	11.2	13.2	100.0	8.7	4.3	19.8
7	7.8	8.7	90.5	9.8	4.9	12.2
8	10.2	11.2	100	10.4	5.2	15.3

[0277]

[0278]

도 2는 충전제 물질 P1을 포함하는 제1 수성 현탁액 S1 및 충전제 물질 P5를 포함하는 제2 수성 현탁액 S2의 입자 크기 분포를 나타낸다(샘플 6, 표 1 참조). 상기 도면으로부터, 응집 첨가제 FA2를 첨가하는 동안 제2 수성 현탁액 S2에서 발생된 응집이 충전제 입자의 크기 증가를 초래한다는 것을 알 수 있다. 제1 수성 현탁액 S1 중의 P5의 입자 크기는 응집 첨가제 FA1의 첨가 후 전혀 변하지 않았다. 제1 및 제2 수성 현탁액을 결합시킨 후, 실시예 2(샘플 6)에 따라 수득된 응집된 충전제 입자 현탁액은 < 20 μm 의 FWHM를 가지며, 이것은 제1 및 제2 충전제 물질의 매우 균일한 입자 크기 분포가 얻어짐을 의미한다. 그러므로 실시예 2(샘플 6)는 본 발명의 방법이 본 발명의 의미 내에서 균일하고 모노-모달 입자 크기 분포를 갖는 응집된 충전제를 제조할 수 있도록 하는 것임을 확인한다.

[0279]

실시예 3 - 응집된 충전제 입자의 제조(비교예)

[0280]

하기 표 3에 나타난 제1 충전제 물질 및 제 2 충전제 물질을 실온에서 교반하에 제2 충전제 물질에 제1 충전제 물질을 첨가하여 혼합하였다. 생성된 혼합물 FM을 50s⁻¹의 전단 속도에서 추가로 5분 동안 교반하였다. 그 후, 표 3에 나타난 FA1 스톱 용액의 양을 실온에서 교반 하에 이 혼합물에 첨가하였다. 생성된 혼합물 FM1을 50s⁻¹의 전단 속도에서 추가로 5분 동안 교반하였다. 그 후, 하기 표 3에 나타난 FA2 스톱 용액의 양을 실온에서 교반 하에 이 혼합물에 첨가하여, 응집된 충전제 입자를 현탁액 중에 형성시켰다. 첨가가 완료된 후, 생성된 혼합물을 50s⁻¹의 전단 속도에서 추가로 5분 동안 교반하였다. 그 후, 40,000s⁻¹의 전단 속도에서 플록을 탈응집하기 위해 슬러리를 15 분 동안 Megatron 처리하였다(Megatron MT 5000, MTO 5000 Q 작동 챔버, Kinematica AG, 스위스 루체른, 순환 모드, 14 000 rpm).

표 3

제조된 수성의 응집된 충전제 입자 현탁액의 조성.

샘플	제1 충전제 물질	제2 충전제 물질	제1 충전제 물질/ 제2 충전제 물질의 비 건조/건조[중량%]	FM중 FA1의 양 [pph]	FM중 FA2의 양 [pph]
9	P3	P1	10/90	0.5	4
10	P4	P3	70/30	0.5	4

a: 건조한 충전제 물질 기준 백분율.

[0281]

[0282] 실시예 4 - 핸드시이트의 제조 및 시험

[0283] 60 g(건조) 펄프를 10 dm³의 수돗물에 희석한 후, 최종 종이 중량을 기준으로 전체 충전제 함량을 수득할 수 있도록 하는 양으로 시험될 충전제를 첨가하였다. 현탁액을 30분 동안 교반 하였다. 이어서, 보유 조제로서 0.06 %(건조 중량 기준)의 폴리아크릴아미드(Polymin 1530, 독일 BASF에서 시판)를 첨가하고 Rapid-Ko ethen 핸드시이트 형성제를 사용하여 80 g/m²의 시이트를 형성하였다. 각각의 시이트를 Rapid-Koethen 건조기를 사용하여 건조하였다. 핸드시이트의 조성을 하기 표 4에 제공한다.

표 4

핸드시이트의 조성.

핸드시이트 샘플	펄프 [중량%]	실시예 3의 FM - 샘플 9 [중량%]	실시예 3의 FM - 샘플 10 [중량%]	실시예 3의 응집된 충전제 - 샘플 9 [중량%]	실시예 3의 응집된 충전제 - 샘플 10 [중량%]	실시예 2의 응집된 충전제 - 샘플 2 [중량%]	실시예 2의 응집된 충전제 - 샘플 8 [중량%]
1 (c)	80	--	20	--	--	--	--
2 (c)	75	--	25	--	--	--	--
3 (c)	80	--	--	--	20	--	--
4 (c)	75	--	--	--	25	--	--
5 (i)	80	--	--	--	--	--	20
6 (i)	75	--	--	--	--	--	25
7 (c)	80	20	--	--	--	--	--
8 (c)	75	25	--	--	--	--	--
9 (c)	80	--	--	20	--	--	--
10 (c)	75	--	--	25	--	--	--
11 (i)	80	--	--	--	--	20	--
12 (i)	75	--	--	--	--	25	--

(i) = 본 발명; (c) = 비교예.

[0284]

[0285] 제조된 핸드시이트 샘플 1 내지 12의 기계적 특성을 시험하였으며, 특히 인장 에너지, 파단 길이 및 내부 결합을 측정하였다. 결과를 도 4, 5 및 6에 나타낸다.

[0286] 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 충전제 입자 혼합물(실시예 3)의 응집은 핸드시이트의 증가된 인장 에너지를 초래한다(핸드시이트 샘플 3과 1, 4와 2, 9와 7, 및 10과 8 비교). 그러나 본 발명(실시예 2)에 따라 응집이 수행된다면, 인장 에너지는 훨씬 더 증가한다(핸드시이트 샘플 5와 3, 6과 4, 11과 9 및 12와 10 비교).

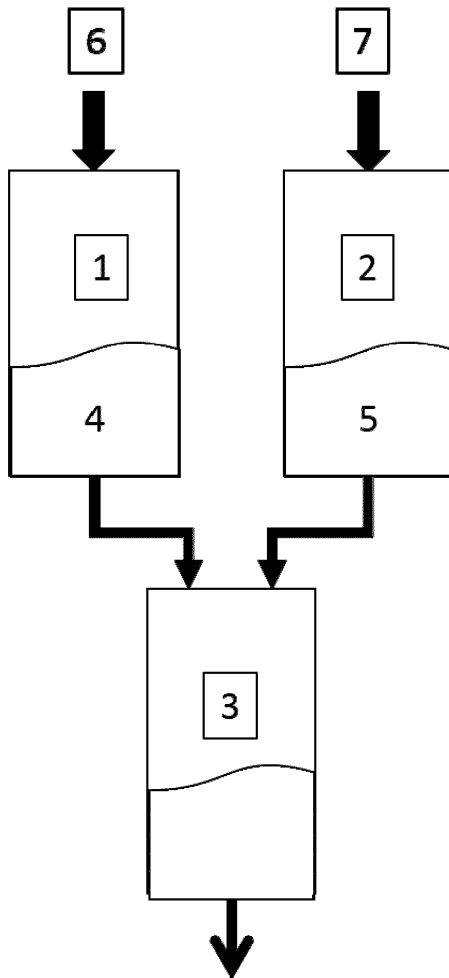
[0287] 도 5는 또한 응집된 충전제 혼합물을 함유하는 핸드시이트(핸드시이트 샘플 9 및 10)의 파단 길이가 충전제 혼합물 단독(핸드시이트 샘플 9와 7 및 10과 8 비교)과 비교하여 증가됨을 나타낸다. 파단 길이의 훨씬 더 큰 증가는 본 발명에 따라 충전제 혼합물이 응집된 충전제 함유 핸드시이트에 대하여 알 수 있다(핸드시이트 샘플 11과 9 및 12와 10 비교).

[0288] 입자 충전제 혼합물의 응집은 또한 도 6(핸드시이트 샘플 3과 1, 및 4와 2 비교)에서 알 수 있는 바와 같이 충

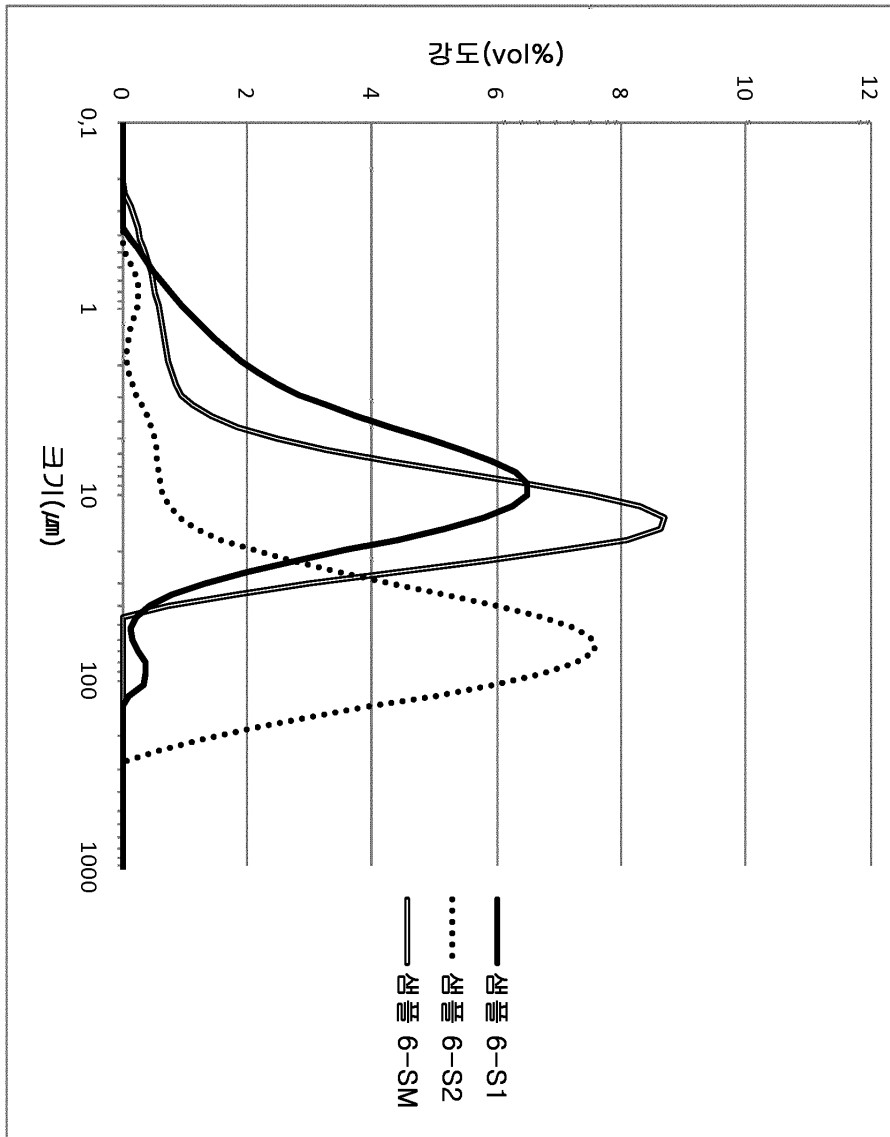
전제 혼합물 단독을 함유하는 핸드시이트와 비교하여, 이러한 충전제를 함유하는 핸드시이트의 내부 결합을 증가시킨다. 충전제가 본 발명에 따라 응집될 때, 이러한 응집된 충전제를 함유하는 핸드시이트의 내부 결합은 훨씬 더 증가한다(핸드시이트 샘플 5와 3 및 6과 4 비교).

도면

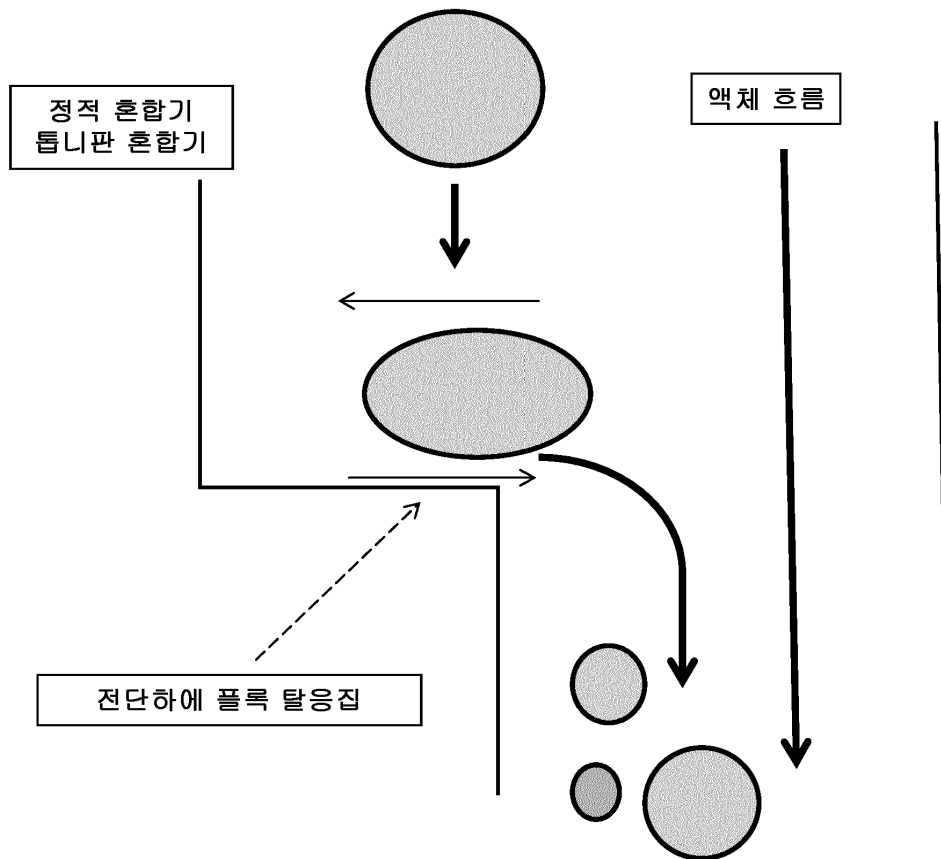
도면1



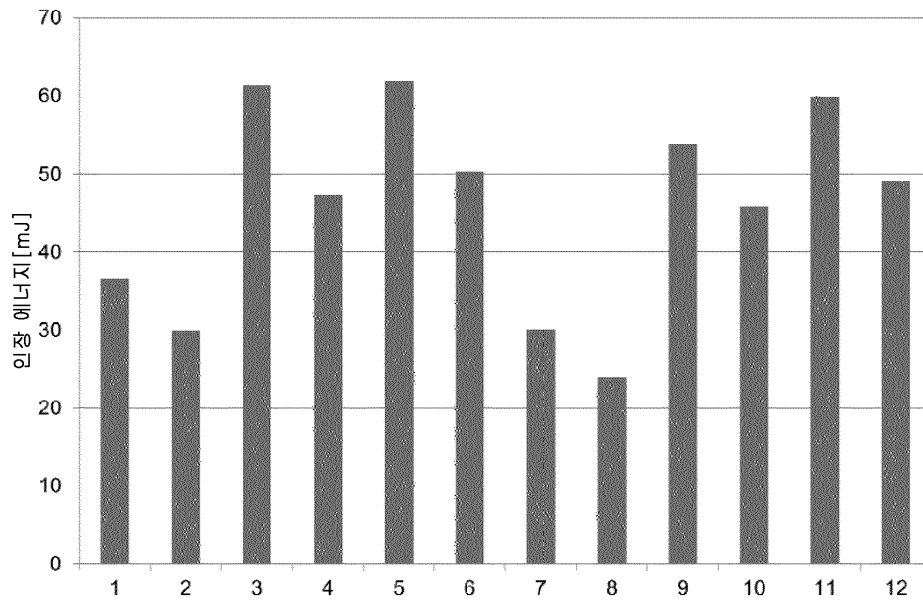
도면2



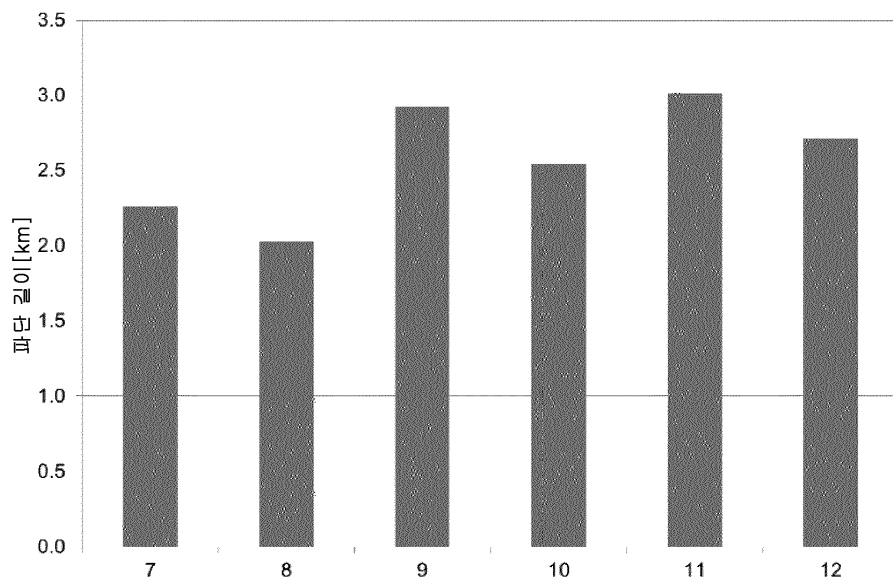
도면3



도면4



도면5



도면6

