



등록특허 10-2665255



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년05월09일
(11) 등록번호 10-2665255
(24) 등록일자 2024년05월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21H 17/00 (2006.01) D21H 17/28 (2006.01)
D21H 17/37 (2006.01) D21H 17/69 (2006.01)
D21H 21/18 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
D21H 17/74 (2013.01)
D21H 17/28 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7012314
(22) 출원일자(국제) 2016년09월30일
심사청구일자 2021년09월27일
(85) 번역문제출일자 2018년04월30일
(65) 공개번호 10-2018-0061324
(43) 공개일자 2018년06월07일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2016/101171
(87) 국제공개번호 WO 2017/054774
국제공개일자 2017년04월06일
- (30) 우선권주장
PCT/CN2015/091314 2015년09월30일 중국(CN)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2007138305 A*
JP10505883 A
KR1019970703469 A
WO2015095377 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
에코랩 유에스에이 인코퍼레이티드
미국 미네소타 세인트 폴 에코랩 플레이스 1 (우:
55102)
- (72) 발명자
라오, 청룽
중국 200333 상하이 푸톈 디스트릭트 루지앙 로드
레인 651 넘버 16 룸 501
- (74) 대리인
특허법인(유)남아이피그룹, 특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 15 항

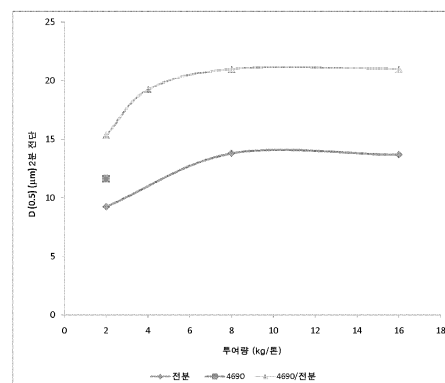
심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 제지공정에서 충전제를 처리하기 위한 조성물 및 방법

(57) 요약

충전제를 전분 및 양이온성 응집제로 처리하여 충전제 플록을 형성시키는 단계; 상기 충전제 플록을 셀룰로오스 섬유 스톱과 배합시키는 단계; 및 충전제 플록과 셀룰로오스 섬유 스톱의 배합물로부터 종이 매트를 형성시키는 단계를 포함하는, 제지 방법. 상기 방법은 충전제 플록에 대한 보다 큰 입자 크기, 개선된 전단 안정성 및 종이 매트에서의 개선된 시트 강도를 초래하는 것으로 밝혀졌다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D21H 17/375 (2013.01)

D21H 17/69 (2013.01)

D21H 21/18 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

제지 방법으로서,

- 양이온성 전분을 용해하기 위해, 양이온성 전분 용액을 원하는 온도로 가열하는 단계;
- 충전제를 양이온성 전분 용액 및 양이온성 응집제와 조합시키는 단계;
- 상기 충전제, 양이온성 전분 용액, 및 양이온성 응집제에 전단력을 가하여, 5 내지 150 미크론의 중간 (median) 입자 크기를 갖는 충전제 플록(floc)을 형성시키는 단계;
- 상기 충전제 플록을 셀룰로오스 섬유 스톡(stock)과 조합시키는 단계; 및
- 충전제 플록과 셀룰로오스 섬유 스톡의 조합물로부터 종이 매트(mat)를 형성하는 단계

를 포함하고,

상기 양이온성 전분과 양이온성 응집제의 중량비가 1:9 내지 9:1인, 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 양이온성 전분 및 상기 양이온성 응집제가 상기 충전제에 의해 처리되기 전에 함께 예비-혼합되는, 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 양이온성 전분 및 상기 양이온성 응집제가 별개로 그리고 동시에 상기 충전제에 첨가되는, 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 충전제가 분산된 슬러리인, 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 충전제가 건조 형태의 비분산된 충전제인, 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 충전제가 탄산 칼슘, 카올린 점토, 활석, 이산화 티탄, 실리카, 실리케이트, 수산화 알루미늄, 황산 칼슘, 알루미늄 트리하이드레이트, 황산 바륨, 수산화 마그네슘 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 양이온성 전분이 1 내지 5 몰%의 전하 밀도를 갖도록 선택되는, 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 양이온성 응집제가 (메트)아크릴아미드, 디알릴-N,N-이치환된 암모늄 할라이드, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 및 이의 4급 암모늄염, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 및 이의 4급 암모늄염, 메타크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드, 디알릴메틸(베타-프로피온아미도)암모늄 클로라이드, (베타-메타크릴로일옥시에틸)트리메틸 암모늄 메틸설페이트, 4급화된 폴리비닐락탐, 비닐아민, 및 만니히 또는 4급 만니히 유도체를 제조하기 위해 반응시킨 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드의 호모폴리머, 코폴리머 및 터폴리머, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 양이온성 응집제가 4급화된 N,N-디알킬아미노에틸 (메트)아크릴레이트(DMAEA.MCQ)와 아크릴아미드의 코폴리머 또는 디알릴디메틸암모늄 클로라이드(DADMAC)와 아크릴아미드의 코폴리머, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 10

청구항 2에 있어서, 상기 양이온성 전분 및 양이온성 응집제가 1:9 내지 9:1의 중량비로 함께 예비-혼합되는, 방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서, 상기 양이온성 전분 및 양이온성 응집제가 1:4 내지 4:1의 중량비로 함께 예비-혼합되는, 방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서, 상기 양이온성 응집제가 1 내지 50 몰%의 전하 밀도를 갖는, 방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 상기 양이온성 응집제가 10 내지 30 몰%의 전하 밀도를 갖는, 방법.

청구항 14

청구항 1에 있어서, 상기 충전제 플록의 중간 입자 크기가 10 내지 75 마이크론인, 방법.

청구항 15

청구항 1에 있어서, 상기 충전제가 100% 건조 형태의 비분산된 충전제이고, 그리고 상기 양이온성 응집제 및 전분의 첨가 전에 음이온성 응집제가 상기 충전제에 첨가되는, 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 2015년 9월 30일자로 출원된 국제 PCT 특허 출원 제PCT/CN2015/091314호에 대한 우선권의 이익을 주장하며, 그 전체 개시 내용을 본원에 참고로 인용한다.

배경 기술

[0002] 인쇄 및 필기 용지의 충전제 함량을 증가시키는 것은 원료 및 에너지 비용을 줄이는 것뿐만 아니라 제품 품질을 향상시키는 데 큰 관심을 끈다. 그러나 탄산 칼슘 및 점토와 같은 충전제로 셀룰로오스 섬유를 대체하면 완성된 시트의 강도가 감소한다. 충전제 함량이 증가되는 경우의 또 다른 문제점은 3차원 시트 구조에 걸쳐 충전제의 균일한 분포를 유지하는 어려움이 증가한다는 점이다. 충전제 함량을 증가시키는 이러한 부정적인 영향을 줄이기 위한 접근법은 제지기의 습식 단부 접근 시스템(wet end approach system)에 충전제를 첨가하기 전에 충전제를 예비-응집(preflocculate)시키는 것이다.

[0003] "예비-응집"이라는 용어는 충전제 입자를 응집 처리 및 공급 스톱에 첨가하기 전에 응고제 및/또는 응집제에 의해 처리함으로써 응집체 내로 충전제 입자를 개질시키는 것을 의미한다. 상기 공정의 응집 처리 및 전단력은 공급 스톱에 첨가하기 전에 플록(floc)의 크기 분포 및 안정성을 결정한다. 현대의 고속 제지 공정에 존재하는 화학적 환경 및 높은 유체 전단 속도는 충전제 플록의 안정성과 전단 저항력을 필요로 한다. 예비-응집 처리에 의해 제공되는 응집체 크기 분포는 충전제 함량이 증가함에 따라 시트 강도의 감소를 최소화하고 충전제 입자로부터 광학 효율의 손실을 최소화하며 시트 균일성 및 인쇄성에 대한 부정적인 영향을 최소화해야 한다. 또한 전체 시스템이 경제적으로 실현 가능해야 한다.

[0004] 따라서 높은 전단 안정성과 날카로운 입자 크기 분포의 조합은 충전제 예비-응집 기술의 성공에 필수적이다. 그러나, 일반적으로 사용되는 전분을 비롯한 저 분자량 응집제만으로 형성된 충전제 플록은 제지기의 높은 전단력 하에서 파괴되는 비교적 작은 입자 크기를 제공하는 경향이 있다. 단일 고 분자량 응집제에 의해 형성된 충전제 플록은 조절하기 어려운 넓은 입자 크기 분포를 갖는 경향이 있고, 이러한 입자 크기 분포는 주로 점성 응집제 용액이 슬러리 내로 빈약하게 혼합됨으로 인해 높은 충전제 고형분 수준에서 악화된다. 따라서, 개선된 예비-응집 기술에 대한 요구가 계속되고 있다.

발명의 내용

[0005] 일 구현예에서, 본 발명은 충전제가 전분과 양이온성 응집제의 조합물로 처리되어 충전제 응집체를 형성하는 제지 방법에 관한 것이다. 충전제 플록은 이어서 셀룰로오스 섬유 스톱과 조합되어 충전제 플록과 셀룰로오스 섬유 스톱의 조합물로부터 종이 매트(mat)를 형성한다. 일부 구현예에서, 전분 및 양이온성 응집제는 충전제로 처리하기 전에 함께 미리 혼합된다. 일부 구현예에서, 전분 및 양이온성 응집제는 충전제에 동시에 첨가된다.

[0006] 또 다른 구현예에서, 본 발명은 충전제가 전분과 응집제의 다른 이온성 조합물로 처리되어 충전제 플록을 형성하는 제지 방법에 관한 것이다. 예시적인 조합은 비이온성 전분과 음이온성 응집제의 조합 또는 음이온성 전분과 음이온성 응집제의 조합을 포함한다. 충전제 플록은 이어서 셀룰로오스 섬유 스톱과 조합되어 충전제 플록과 셀룰로오스 섬유 스톱의 조합물로부터 종이 매트를 형성한다. 일부 구현예에서, 전분 및 응집제는 충전제로 처리하기 전에 미리 함께 혼합된다. 일부 구현예에서, 전분 및 응집제는 충전제에 동시에 첨가된다.

도면의 간단한 설명

[0007] 도 1은 양이온성 전분의 농도 증가에 따른 다양한 충전제 처리의 입자 크기의 그래프이다.
 도 2는 종이의 충전제 함량의 증가에 따른 다양한 충전제 처리의 시트 강도를 나타내는 그래프이다.
 도 3은 전단 시간의 증가에 따른 다양한 충전제 처리의 입자 크기의 그래프이다.
 도 4는 종이의 충전제 함량의 증가에 따른 다양한 충전제 처리의 시트 강도를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 일부 구현예에서, 본 발명은 전분을 양이온성 응집제와 예비-혼합한 다음 상기 예비-혼합된 전분/응집제 혼합물을 충전제와 배합함으로써 제지 공정에서 충전제 입자를 처리하는 방법에 관한 것이다. 전분 및 양이온성 응집제를 충전제에 첨가하기 전에 예비-혼합하면 충전제의 입자 크기가 증가하는 것으로 밝혀졌다. 충전제의 입자 크기를 증가시키는 것은 몇 가지 이점을 갖는 것으로 여겨진다. 첫째, 충전제의 전단 안정성이 개선된다. 둘째, 충전제와 셀룰로오스가 결합되면 충전제의 표면적을 감소시켜 충전제가 셀룰로오스-셀룰로오스 수소 결합에 덜 간섭하게 한다. 셋째, 개선된 셀룰로오스 결합은 더 강한 시트 강도를 초래한다.

[0009] 일부 구현예에서, 본 발명은 전분 및 양이온성 응집제가 충전제에 동시에 첨가되는 제지 공정에서 충전제 입자를 처리하는 방법에 관한 것이다. 이러한 공정은 또한, 특히 전분과 응집제의 순차적인 첨가에 비해, 충전제의 입자 크기를 증가시키고, 셀룰로오스-셀룰로오스 결합을 개선하고, 시트 강도를 더 강화시킨다.

[0010] 일부 구현예에서, 본 발명은 전분을 응집제와 예비-혼합한 다음 상기 예비-혼합된 전분/응집제 혼합물을 충전제와 배합함으로써 제지 공정에서 충전제 입자를 처리하는 방법에 관한 것이다. 전분과 응집제의 예시적인 조합은 양이온성 전분과 양이온성 응집제; 양이온성 전분과 비이온성 응집제; 비이온성 전분과 양이온성 응집제; 비이온성 전분과 비이온성 응집제; 비이온성 전분과 음이온성 응집제; 또는 음이온성 전분과 음이온성 응집제를 포함한다. 썬비터이온성(Zwitterionic) 또는 양쪽성 전분이 또한 양이온성, 비이온성 또는 음이온성 응집제와 함께 사용될 수 있다.

[0011] 충전제

[0012] 예시적인 충전제는 불투명도 또는 휘도를 증가시키거나, 매끄러움을 증가시키거나 또는 종이 또는 판지 시트의 비용을 감소시키는 데 사용되는 임의의 무기 또는 유기 입자 또는 안료를 포함한다. 예시적인 충전제는 탄산 칼슘, 카올린 점토, 활석, 이산화 티탄, 실리카, 실리케이트, 수산화 알루미늄, 황산 칼슘, 알루미늄 트리하이드레이트, 황산 바륨, 수산화 마그네슘 등을 포함한다. 탄산 칼슘은 건조 또는 분산된 슬러리 형태의 분쇄 탄산 칼슘(또는 GCC), 초크(chalk), 임의의 형태의 침강 탄산 칼슘(또는 PCC) 및 분산된 슬러리 형태의 침강 탄산 칼슘을 포함한다. 분산된 슬러리 형태의 GCC 또는 PCC는 전형적으로 폴리아크릴산 폴리머 분산제 또는 나트륨 폴리포스페이트 분산제를 사용하여 생성된다. 이들 각각의 분산제는 탄산 칼슘 입자에 상당한 음이온 전하를 부여한다. 카올린 점토 슬러리는 또한 폴리아크릴산 폴리머 또는 나트륨 폴리포스페이트를 사용하여 분산될 수 있다.

[0013] 일부 구현예에서, 충전제는 탄산 칼슘, 카올린 점토 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 충전제는 침강 탄산 칼슘, 분쇄 탄산 칼슘, 카올린 점토 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 충전제는 100% 분쇄 탄산 칼슘, 100% 침강 탄산 칼슘, 분쇄 탄산 칼슘과 다른 충전제의 혼합물, 침강 탄산 칼슘과 다른 충전제의 혼합물, 또는 분쇄 탄산 칼슘과 침강 탄산 칼슘과 선택적으로 다른 충전제와의 혼합물이다.

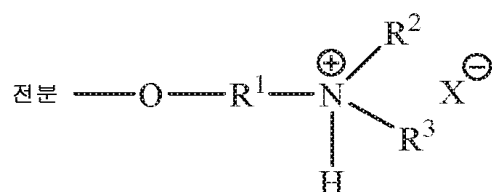
[0014] 전분

[0015] 전분은 바람직하게는 원료 전분, 비이온성 전분, 양이온성 전분, 음이온성 전분, 썬비터이온성 또는 양쪽성 전분, 또는 이들의 혼합물이다. 일부 구현예에서, 전분은 바람직하게는 원료 전분, 비이온성 전분 또는 양이온성 전분이다. 일부 구현예에서, 전분은 양이온성 전분이다.

[0016] 원료 전분에는 화학적으로 개질되지 않은 옥수수, 감자, 쌀, 왁시 옥수수, 밀, 사고(sago) 및 타피오카 전분이 포함되지만 이에 국한되지 않는다.

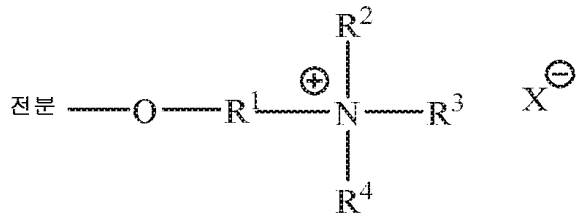
[0017] 비이온성 전분은 중성 전하를 띠도록 개질된 옥수수, 감자, 쌀, 왁시 옥수수, 밀, 사고 및 타피오카 전분을 포함하지만 이에 국한되지 않는다. 예시적인 비이온성 개질물은 산-개질 전분, 산화 전분(예컨대, 과산화수소, 퍼아세트산, 퍼망가네이트, 퍼설페이트), 할로젠-개질 전분(예컨대, 염소, 하이포클로라이트, 브롬, 하이포브로마이트), 디알데하이드 전분, 텍스트린, 아세틸화 전분, 하이드록시에틸화 전분(예컨대, 에틸렌 옥사이드와 반응된 전분), 하이드록시프로필레이트화 전분(예컨대, 프로필렌 옥사이드와 반응된 전분), 인산화 전분(예컨대, 오르토-, 파이로-, 메타- 또는 트리폴리포스페이트와 반응된 전분), 전분 포스페이트 디에스테르, 전분 포스페이트, 전분 설페이트, 전분 니트레이트, 및 전분 잔테이트, 알릴 전분, 벤질 전분, 카바모일에틸 전분, 카복시메틸 전분, 시아노메틸 전분, 및 메틸 및 에틸 전분을 포함한다.

[0018] 양이온성 전분은 양전하를 띠도록 개질된 옥수수, 감자, 쌀, 왁시 옥수수, 밀, 사고 및 타피오카 전분을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다. 아미노, 이미노, 암모늄, 설포늄 또는 포스포늄 기를 갖는 것을 포함하는 양이온성 전분을 제조하기 위한 1차 시약. 따라서, 양이온성 전분의 하나의 예시적인 부류는 하기 일반 구조를 갖는 3급 아미노알킬 전분 에테르를 포함한다:



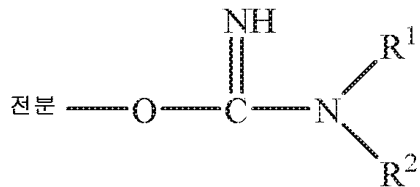
[0019]

[0020] 상기 식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 치환 또는 비치환된 알킬기이고, X^- 는 반대 이온(counterion)이다. 양이온성 전분의 다른 부류는 하기 일반 구조를 갖는 4급 암모늄 전분 에테르를 포함한다:



[0021]

[0022] 상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 치환 또는 비치환된 알킬기이고, X^- 는 반대 이온이다. 양이온성 전분의 다른 부류는 하기 일반 구조를 갖는 이미노알킬 전분을 포함한다:



[0023]

[0024] 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 치환 또는 비치환된 알킬기이다. 이들 이미노알킬 전분은 산으로 산성화한 후에 양이온성 활성을 나타낸다. 양이온성 전분의 또 다른 부류는 하기 일반 구조를 갖는 아미노알킬 전분을 포함한다:

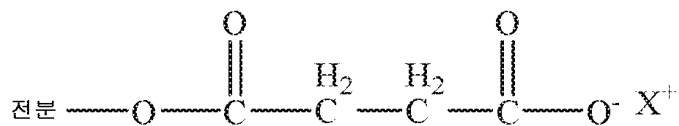


[0025]

[0026] 상기 식에서, R은 치환 또는 비치환된 알킬기이다. 이들 아미노알킬 전분은 산으로 산성화한 후에 양이온성 활성을 나타낸다.

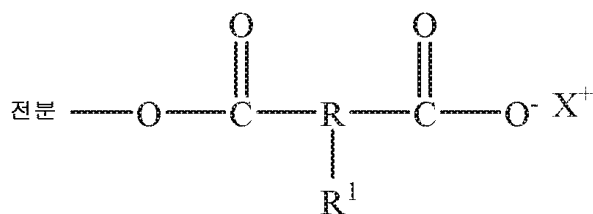
[0027] 일부 구현예에서, 양이온성 전분은 약 1 내지 약 10 몰%, 약 2 내지 약 8 몰%, 또는 약 3 내지 약 5 몰%의 전하 밀도를 갖도록 선택된다.

[0028] 음이온성 전분에는 음전하를 띠도록 개질된 옥수수, 감자, 쌀, 왁시 옥수수, 밀, 사과 및 타피오카 전분 등이 포함되나 이에 국한되지는 않는다. 예시적인 음이온성 전분은 전분이 숙신산 무수물과 반응하여 하기 구조를 형성하는 전분 숙시네이트를 포함한다:



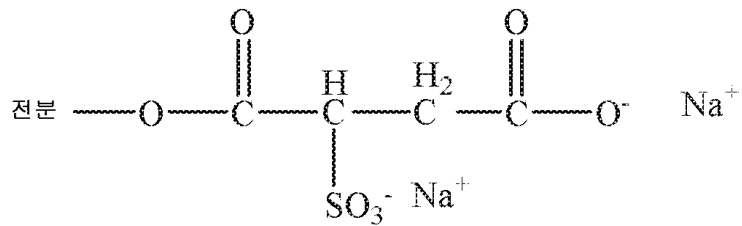
[0029]

[0030] 상기 식에서, X^+ 는 나트륨과 같은 반대 이온이다. 또 다른 예는 치환된 환형 디카복실산 무수물, 예컨대 알케닐 숙시네이트와 반응된 전분이다. 예시적인 구조는 하기를 포함한다:



[0031]

[0032] 상기 식에서, X^+ 는 나트륨과 같은 반대 이온이고, R은 디메틸렌 또는 트리메틸렌 라디칼이고, R^1 은 알킬기이다. 음이온성 전분의 또 다른 예는 전분 설포숙시네이트이며, 여기서 전분은 말레이이트 에스테르로 개질된 다음 나트륨 바이설페이트와 반응하여 하기 구조를 갖는 설포숙시네이트 유도체를 형성한다:



[0033]

[0034]

썬비터 이온성 전분에는 양전하 및 음전하를 모두 띠도록 개질된 옥수수, 감자, 쌀, 왁시 옥수수, 밀, 사과 및 타피오카 전분이 포함되며 이에 국한되지는 않는다. 썬비터이온성 전분의 한 예는 N-(2-할로에틸)이미노비스-(메틸렌)디포스포산 또는 N-(알킬)-N-(2-할로에틸)아미노메틸포스포산으로 개질된 전분이다. 이러한 개질은 음이온성 메틸렌-포스포산기 및 양이온성 질소를 생성한다.

[0035]

양쪽성 전분에는 양전하 및 음전하를 모두 띠도록 개질된 옥수수, 감자, 쌀, 왁시 옥수수, 밀, 사과 및 타피오카 전분이 포함되며 이에 국한되지는 않는다. 예시적인 양쪽성 전분은 염화 암모늄 종으로 처리되고 포스페이트, 포스포네이트, 설페이트, 설포네이트 또는 카복실 기로 추가로 치환된 3급 또는 4급 암모늄 전분 에테르를 포함한다.

[0036]

일부 구현예에서, 전분 투여량은 처리된 충전제의 적어도 약 0.5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 또는 100 kg/톤이다. 일부 구현예에서, 전분 투여량은 처리된 충전제의 약 0.5 내지 500 kg/톤, 처리된 충전제의 약 10 내지 약 200 kg/톤, 또는 처리된 충전제의 약 50 내지 약 100 kg/톤이고, 여기서 kg/톤은 건조 충전제 1 톤당 활성 전분의 kg을 의미한다.

[0037]

응집제

[0038]

응집제는 바람직하게는 양이온성 응집제 또는 양이온성 응집제와 음이온 성, 비이온성, 썬비터이온성 또는 양쪽성 응집제의 혼합물이다. 이론에 구속되기를 바라지 않고, 충전제는 일반적으로 이들과 관련된 음이온성 전하를 가지며, 양이온성 응집제의 첨가는 응집제와 충전제 사이의 바람직한 전하 균형을 제공하는 것으로 여겨진다. 또한, 전분과 응집제를 예비-혼합하는 것이 이러한 전하 균형을 돕고 응집제가 충전제와 혼합하는 능력을 향상시키는 것으로 생각된다. 양이온성 응집제의 선택이 바람직한 구현예인 것으로 이해된다. 양이온성, 음이온성, 비이온성, 썬비터이온성 또는 양쪽성 전분(또는 이들의 조합)과 음이온성, 비이온성, 양쪽성 및 썬비터이온성 응집제(또는 이들의 조합)를 포함하는 전분과 응집제의 다른 조합이 사용될 수 있다. 전분과 응집제의 예시적인 조합은 양이온성 전분과 양이온성 응집제; 양이온성 전분과 비이온성 응집제; 비이온성 전분과 양이온성 응집제; 비이온성 전분과 비이온성 응집제; 비이온성 전분과 음이온성 응집제; 음이온성 전분과 음이온성 응집제; 또는 음이온성 전분과 비이온성 응집제를 포함한다. 썬비터이온성 또는 양쪽성 전분은 또한 양이온성, 비이온성, 음이온성, 썬비터이온성 또는 양쪽성 응집제와 함께 사용될 수 있다. 마찬가지로, 썬비터이온성 또는 양쪽성 응집제는 양이온성, 비이온성, 음이온성, 썬비터이온성 또는 양쪽성 전분과 함께 사용될 수 있다.

[0039]

일부 구현예에서, 응집제는 200,000 Da, 500,000 Da, 1,000,000 Da, 3,000,000 Da, 5,000,000 Da 또는 20,000,000 Da를 초과하는 분자량을 갖는다. 일부 구현예에서, 분자량은 약 200,000 내지 약 20,000,000 Da, 약 500,000 내지 약 5,000,000 Da, 약 1,000,000 내지 약 5,000,000 Da, 약 1,000,000 내지 약 3,000,000 Da 또는 약 3,000,000 내지 약 5,000,000 Da이다.

[0040]

폴리머성 응집제는 전형적으로 하나 이상의 양이온성, 음이온성 또는 비이온성 모노머를 비닐 부가 중합시키거나, 하나 이상의 양이온성 모노머와 하나 이상의 비이온성 모노머를 공중합시키거나, 하나 이상의 음이온성 모노머와 하나 이상의 비이온성 모노머를 공중합시키거나, 하나 이상의 양이온성 모노머와 하나 이상의 음이온성 모노머 및 선택적으로 하나 이상의 비이온성 모노머를 공중합시켜 양쪽성 폴리머를 생성하거나 또는 하나 이상의 썬비터이온성 모노머와 선택적으로 하나 이상의 비이온성 모노머를 중합시켜 썬비터이온성 폴리머를 형성함으로써 제조된다. 하나 이상의 썬비터이온성 모노머 및 임의로 하나 이상의 비이온성 모노머는 또한 하나 이상의 음이온성 또는 양이온성 모노머와 공중합되어 썬비터이온성 폴리머에 양이온성 또는 음이온성 전하를 부여할 수 있다.

[0041]

본 발명의 구현예에서, 응집제 중의 양이온성 전하의 함량은 응집제 중의 양이온성 모노머의 몰수를 모노머의 총 몰수로 나눈 다음 100%를 곱함으로써 얻어질 수 있다. 일부 구현예에서, 응집제는 약 80 몰% 미만, 약 60 몰% 미만, 또는 약 40 몰% 미만, 또는 약 20 몰% 미만, 또는 약 10 몰% 미만, 또는 약 5 몰% 미만의 전하 밀도를

갖는다. 일부 구현예에서, 응집제는 약 1 내지 약 50 몰%, 약 5 내지 약 40 몰% 또는 약 10 내지 약 30 몰%의 전하 밀도를 갖는다.

[0042] 양이온성 폴리머 응집제는 양이온성 모노머를 사용하여 형성될 수 있지만, 특정 비이온성 비닐 부가 폴리머를 반응시켜 양이온성 전하의 폴리머를 생성시키는 것도 가능하다. 이러한 유형의 폴리머는 폴리아크릴아미드와 디메틸아민 및 포름알데히드의 반응을 통해 제조되어 만니히(Mannich) 유도체를 생성하는 것을 포함한다.

[0043] 유사하게, 음이온성 폴리머 응집제는 음이온성 모노머를 사용하여 형성될 수 있지만, 특정 비이온성 비닐 부가 폴리머를 개질시켜 음이온성 전하의 폴리머를 형성하는 것도 가능하다. 이러한 유형의 폴리머는 예를 들어 폴리아크릴아미드의 가수 분해에 의해 제조된 폴리머를 포함한다.

[0044] 응집제는 고체 형태로, 수용액으로서, 유중수 에멀전으로서, 또는 물에 분산물로서 제조될 수 있다. 예시적인 양이온성 폴리머는 (메트)아크릴아미드와 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(DMAEM), 디메틸아미노에틸 아크릴레이트(DMAEA), 디에틸아미노에틸 아크릴레이트(DEAEA), 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트(DEAEM)의 코폴리머 및 터폴리머 또는 이들의 4급 암모늄 형태(디메틸 설페이트, 메틸 클로라이드 또는 벤질 클로라이드와 함께 제조된)를 포함한다. 예시적인 음이온성 폴리머는 아크릴아미드와 나트륨 아크릴레이트 및/또는 2-아크릴아미도 2-메틸프로판 술폰산(AMPS)의 코폴리머 또는 가수 분해되어 아크릴아미드 기의 일부를 아크릴산으로 전환시키는 아크릴아미드 호모폴리머를 포함한다.

[0045] 추가의 응집제는 예를 들어 (메트)아크릴아미드, 디알릴-N,N-이치환된 암모늄 할라이드, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 및 이의 4급 암모늄염, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 및 이의 4급 암모늄염, 메타크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드, 디알릴메틸(베타-프로피온아미도)암모늄 클로라이드, (베타-메타크릴로일옥시에틸)트리메틸암모늄 메틸설페이트, 4급화된 폴리비닐락탐, 비닐아민, 및 만니히 또는 4급 만니히 유도체를 제조하기 위해 반응된 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드의 호모폴리머, 코폴리머 및 터폴리머와 같은 양이온으로 대전된 비닐 부가 폴리머를 포함한다. 적합한 4급 암모늄 염은 메틸 클로라이드, 디메틸 설페이트 또는 벤질 클로라이드를 사용하여 제조될 수 있다. 터폴리머는, 폴리머 상의 전체 전하가 양이온인 한, 아크릴산 또는 2-아크릴아미도 2-메틸프로판 술폰산과 같은 음이온성 모노머를 포함할 수 있다.

[0046] 다른 적절한 응집제는 알루미늄, 나트륨 알루미늄네이트, 폴리알루미늄 클로라이드, 알루미늄 클로로하이드록사이드, 알루미늄 하이드록사이드 클로라이드, 폴리알루미늄 하이드록시클로라이드, 황화 폴리알루미늄 클로라이드, 폴리알루미늄 실리카 설페이트, 황산 제2철, 염화 제2철, 에피클로로하이드린-디메틸아민(EPI-DMA), EPI-DMA 암모니아 가교결합된 폴리머, 에틸렌 디클로라이드와 암모니아의 폴리머, 에틸렌 디클로라이드의 폴리머, 디메틸아민의 폴리머, 다작용성 디에틸렌트리아민의 축합 폴리머, 다작용성 테트라에틸렌펜타민의 축합 폴리머, 다작용성 헥사메틸렌디아민의 축합 폴리머, 다작용성 에틸렌디클로라이드의 축합 폴리머, 멜라민 폴리머, 포름알데히드 수지 폴리머, 양이온으로 대전된 비닐 부가 폴리머, 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0047] 일부 구현예에서, 양이온성 응집제는 4급화된 N,N-디알킬아미노에틸 (메트)아크릴레이트(DMAEA.MCQ)와 아크릴아미드 예컨대 DEV210(일리노이주 네이퍼빌 소재 날코 컴퍼니(Nalco Company))의 코폴리머 또는 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드(DADMAC)와 아크릴아미드 예컨대 N-7527(일리노이주 네이퍼빌 소재 날코 컴퍼니)의 코폴리머이다.

[0048] 일 구현예에서, 응집제는 적어도 0.5 dL/g, 적어도 1 dL/g, 적어도 3 dL/g, 적어도 10 dL/g 또는 적어도 15 dL/g의 RSV를 가지며, 여기서 "RSV"는 감소된 비점도를 나타낸다. 실질적으로 선형이고 잘 용매화된 일련의 폴리머 유사체 내에서, "감소된 비점도" 또는 묽은 폴리머 용액에 대한 RSV 측정은 문헌[Determination of Molecular Weights, by Paul J. Flory, pages 266-316, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., Chapter VII (1953)]에 다른 폴리머 쇄 길이 및 평균 분자량을 나타낸다. RSV는 주어진 폴리머 농도와 온도에서 측정되며 다음과 같이 계산된다:

[0049]
$$RSV = [(\eta / \eta_0) - 1] / c$$

[0050] 상기 식에서, η = 폴리머 용액의 점도이고, η_0 = 같은 온도에서 용매의 점도이고, c = 용액에서 폴리머의 농도이다.

[0051] 농도 "c"의 단위는 (그램/100 ml 또는 g/데시리터)이다. 따라서 RSV의 단위는 dL/g이다. 달리 명시되지 않는 한, 1.0 몰 농도의 나트륨 니트레이트 용액을 사용하여 RSV를 측정한다. 이 용매 중의 폴리머 농도는 0.045 g/dL이다. RSV는 30°C에서 측정한다. 점도 η 및 η_0 는 캐논 우벨로데(Cannon Ubbelohde) 세미-마이크로 희석

점도계(size 75)를 사용하여 측정한다. 점도계는 $30 \pm 0.02^{\circ}\text{C}$ 로 조정된 항온조에서 완벽하게 수직 위치에 장착된다. 여기에 설명된 폴리머에 대한 RSV 계산에 내재하는 일반적인 오차는 약 0.2 dL/g이다. 시리즈 내의 2개의 폴리머 동족체가 유사한 RSV를 갖는 경우, 이는 유사한 분자량을 갖는다는 표시이다.

[0052] 일부 구현예에서, 응집제 투여량은 처리된 충전제의 적어도 약 0.1, 0.2, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 또는 100 kg/톤이다. 일부 구현예에서, 응집제 투여량은 처리된 충전제의 약 0.1 내지 100 kg/톤, 처리된 충전제의 약 0.2 내지 약 50 kg/톤, 또는 처리된 충전제의 약 0.2 내지 약 20 kg/톤, 처리된 충전제의 약 0.5 내지 10 kg/톤, 또는 처리된 충전제의 약 1 내지 5 kg/톤이고, 여기서 kg/톤은 건조 충전제 1 톤당 활성 폴리머의 kg을 의미한다. 일부 구현예에서, 응집제 투여량은 처리된 충전제의 약 2 kg/톤이다.

[0053] 일부 구현예에서, 충전제는 100% 침강 탄산 칼슘 또는 PCC일 수 있다. 이러한 구현예에서, 먼저 충전제를 음이온성 응집제로 처리한 후, 이를 본 발명에 따른 양이온성 응집제 및 전분으로 처리하는 것이 바람직할 수 있다.

[0054] 예시적인 음이온성 응집제는 아크릴아미드 폴리머를 가수분해하거나 또는 (메트)아크릴산 및 그의 염, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설포네이트, 설포에틸-(메트)아크릴레이트, 비닐설포산, 스티렌 설포산, 말레산 또는 다른 이염기성 산 또는 이들의 염 또는 이들의 혼합물과 같은 음이온성 모노머들을 중합시켜 제조된 것들을 포함한다. 이들 음이온성 모노머는 또한 (메트)아크릴아미드, N-알킬아크릴아미드, N,N-디알킬아크릴아미드, 메틸 (메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, N-비닐 메틸아세트아미드, N-비닐 메틸 포름아미드, 비닐 아세테이트, N-비닐 피롤리돈 및 이들의 혼합물과 같은 비이온성 모노머와 공중합될 수 있다.

[0055] 예시적인 비이온성 응집제는 비이온성 모노머 예컨대 (메트)아크릴아미드, N-알킬아크릴아미드, N,N-디알킬아크릴아미드, 메틸 (메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, N-비닐 메틸아세트아미드, N-비닐 메틸 포름아미드, 비닐 아세테이트, N-비닐 피롤리돈 및 이들의 혼합물을 중합시켜 제조된 것들을 포함한다.

[0056] 양쪽성 응집제는 적어도 1종의 음이온성 모노머, 적어도 1종의 양이온성 모노머 및 임의로 비이온성 모노머의 조합물을 중합시킴으로써 제조된 것들을 포함한다. 예시적인 음이온성, 양이온성 및 비이온성 모노머는 상기에 기술되어 있다.

[0057] 충전제 처리

[0058] 일부 구현예에서, 전분 및 응집제는 충전제와 접촉하기 전에 미리 혼합된다. 이 구현예에서, 전분은 응집제와 혼합되기 전에 용액에 완전히 용해된다. 전분을 용액에 완전히 용해시키는 것은 배취(batch) 조리 또는 연속 조리를 사용하여 달성될 수 있다. 배취 조리에서, 전분 슬러리는 연속 교반하에 바람직하게는 생 증기(live steam)로 원하는 온도(예를 들어, 95°C)로 가열된다. 전분은 전분 과립의 완전한 가용화를 보장하기 위해 적어도 5, 10, 20 또는 30분 동안이 상기 온도에서 유지되어야 한다. 연속 조리시에는, 건조 전분을 먼저 냉수와 혼합한 슬러리 탱크에 계량한다. 그 다음, 슬러리는 원칙적으로 수력식 진공 펌프와 유사한 벤추리 제트를 통해 펌핑되며, 여기서 이는 전분이 과립의 완전한 조리를 보장하기에 충분한 시간 동안 온도(예를 들어, 120 내지 130°C)에서 유지되는 조리 코일을 통과하기 전에 생 증기와 혼합된다. 코일을 떠난 후, 전분 용액을 냉수로 희석하여 최종 농도를 약 2%로 감소시킨다. 전분을 선택적으로 조리한 후에, 응집제를 전분에 첨가하고 정적 혼합기와 같은 적절한 혼합 장치를 사용하여 혼합할 수 있다. 최종 혼합물은 바람직하게는 약 1 내지 약 99 중량%의 전분 및 약 99 내지 약 1 중량%의 응집제, 또는 약 10 내지 약 90 중량%의 전분 및 약 90 내지 약 10 중량%의 응집제, 또는 약 20 내지 약 80 중량%의 전분 및 약 80 내지 약 20 중량%의 응집제, 또는 약 40 내지 약 60 중량%의 전분 및 약 60 내지 약 40 중량%의 응집제, 또는 약 50 중량%의 전분 및 약 50 중량%의 응집제를 포함한다. 전분 및 응집제는 전분 : 응집제 중량비가 약 1:99 내지 약 99:1, 약 1:9 내지 약 9:1, 약 1:8 내지 약 8:1, 약 1:5 내지 5:1, 약 1:4 내지 약 4:1 또는 약 1:2 내지 약 2:1 또는 약 1:1로 포함될 수 있다.

[0059] 그 다음, 예비-혼합된 전분 및 응집제는 충전제가 제지 공급물(papermaking furnish)에 첨가되기 전에(예를 들어, 셀룰로오스 섬유 스톱의 부재 하에) 충전제에 첨가된다. 전분/응집제 예비-혼합물은 충전제의 약 0.1 내지 약 100 kg/톤, 충전제의 약 1 내지 약 10 kg/톤 또는 충전제의 약 2 내지 약 5 kg/톤의 농도로 충전제에 투여될 수 있다. 이는 배취 방식 또는 연속 방식으로 수행될 수 있다. 이들 슬러리 중의 충전제 농도는 전형적으로 약 80 질량% 미만이고, 약 5 내지 약 65 질량%, 또는 약 10 내지 약 50 질량%, 또는 약 15 내지 약 40 질량%일 수 있다.

[0060] 배취 공정은 오버헤드, 프로펠러 혼합기가 있는 대형 혼합 탱크를 포함할 수 있다. 충전제 슬러리를 혼합 탱크에 채우고, 소정량의 예비-혼합된 전분/응집제를 연속 혼합 하에서 슬러리에 공급한다. 슬러리 및 예비-혼합된

전분/응집제는 사용된 혼합 에너지에 따라 전형적으로 약 1초 내지 5분, 5초 내지 3분 또는 10초 내지 1분 동안 전분/응집제 혼합물을 시스템 전체에 균일하게 분배하기에 충분한 시간 동안 혼합된다. 충전제 플록의 적절한 크기 분포가 얻어지면, 혼합 속도는 플록이 안정한 수준으로 낮아진다. 그 다음, 응집된 충전제의 배치는 분산 물에 균일하게 현탁된 충전제 플록을 유지하기에 충분한 혼합으로 더 큰 혼합 탱크로 이송된다. 응집된 충전제는 이 혼합 탱크로부터 제지 공급물 내로 펌핑된다.

[0061] 연속 공정에서, 예비-혼합된 전분/응집제의 소정량을 충전제를 함유하는 파이프 내로 펌핑하고, 필요한 경우, 인-라인 정적 혼합기에 의해 혼합한다. 충전제와 예비-혼합된 전분/응집제의 적절한 혼합을 허용하기에 충분한 길이의 파이프 또는 혼합 용기가 포함될 수 있다. 그 다음, 충전제 플록의 원하는 크기 분포를 얻기 위해서는 고속 혼합이 필요하다. 혼합 장치의 전단 속도 또는 혼합 시간을 조정하면 플록 크기 분포를 제어할 수 있다. 연속 공정이 고정된 부피 장치에서 조절가능한 전단 속도의 사용에 도움이 된다. 하나의 이러한 장치는 미국 특허 제4,799,964호에 기술되어 있다. 이러한 장치는 차단 압력을 초과하는 배압에서 작동할 때 펌핑 용량이 없는 기계적 전단 장치로서 작동하는 조정가능한 속도의 원심 펌프이다. 다른 적합한 전단 장치는 고정 용적의 용기에서 조정가능한 압력 강하가 있는 노즐, 터빈-유형 유화 장치 또는 조정가능한 속도의 고강도 혼합기를 포함한다. 전단 후, 응집된 충전제 슬러리를 제지 공급물에 직접 공급한다.

[0062] 전분 및 응집제가 충전제에 동시에 투입되는 경우, 이들은 또한 상기한 바와 같이 유사한 농도, 투입 속도 및 방식으로 배취 또는 연속 공정의 일부로서 투입될 수 있다. 그러나, 함께 예비-혼합하는 대신에, 전분 및 응집제는 예비-혼합된 조성물의 일부로서가 아니라 동시에 원하는 속도 및 원하는 비율 또는 농도로 충전제에 투입된다.

[0063] 상기 배취 및 연속 공정 모두에서, 과량의 충전제 플록을 제거하기 위한 필터 또는 스크린이 사용될 수 있다. 이는 종이 또는 보드에 더 큰 충전제 플록이 포함될 때 발생할 수 있는 기계 가동 가능성 및 종이 품질 문제를 제거한다.

[0064] 일부 구현예에서, 처리된 충전제는 5 μm 이상, 10 μm 이상, 또는 20 μm 이상의 중간 입자 크기를 갖는다. 일부 구현예에서, 처리된 충전제의 중간 입자 크기는 약 5 내지 약 150 μm , 약 10 내지 약 75 μm , 또는 약 20 내지 약 50 μm 이다.

[0065] 제지 공정

[0066] 처리된 후, 처리된 충전제는 섬유 슬러리에 공급되어 혼합된다. 추가의 종이 첨가제가 섬유 슬러리에 존재할 수 있거나, 또는 처리된 충전제가 섬유 슬러리와 조합된 후에 첨가될 수 있다. 그 다음, 충전제와 섬유의 혼합물(다른 선택적 첨가제와 함께)은 물을 배출하여 습윤 종이 웹(web)을 만들기 위해 이동 스크린으로 펌핑된다. 습윤 종이 웹은 프레스로 공급되어 기계적으로 더 많은 물을 짜낸다. 프레스 후 종이 웹은 건조기에 공급되어 가열을 통해 나머지 물을 제거한다. 시트 강도 특성은 생성된 건조 종이를 사용하여 측정한다.

[0067] 실시예

[0068] 실시예 1

[0069] 실시예 1은 전분 단독, 응집제 단독 또는 전분/응집제 비가 1:1 내지 8:1인 전분 및 응집제의 조합에 의해 100% 분쇄 탄산 칼슘 충전제를 처리하였다. 사용된 전분은 C26이고, 중국 상하이 제너럴 스타치 리미티드(General Starch Limited)로부터 상업적으로 입수가 가능하다. 응집제는 미국 일리노이주 네이퍼빌에 소재한 날코 에코랩 컴퍼니(Nalco, an Ecolab company)로부터 상업적으로 입수가 가능한 DADMAC/아크릴아미드의 코폴리머인 양이온성 응집제 N-7527이었다. 분쇄 탄산 칼슘(GCC)은 중국 장쑤성 진장에 소재한 골드 이스트 아시안 펄프 앤드 페이퍼(Gold East, Asian Pulp and Paper)로부터 상업적으로 입수가 가능하다.

[0070] 전분 용액은 250 rpm으로 교반하면서 수돗물 냉수 294 g에 6 g 전분 분말을 첨가하여 제조하였다. 용액을 5분 내에 95℃까지 가열하였다. 교반 속도를 500 rpm으로 증가시키고 전분을 15분 동안 추가로 조리하였다. 생성된 2% 전분 용액을 사용 전에 냉각시켰다.

[0071] 99 g 수돗물에 1 g N-7527을 첨가하여 1% N-7527 용액을 제조한 후 격렬히 진탕시켰다.

[0072] N-7527과 전분의 혼합물을 2% 전분 용액에 적당량의 N-7527을 첨가하여 원하는 N-7527 : 전분 비율을 얻음으로써 제조하였다. 그런 다음, 이 혼합물을 격렬하게 진탕시켰다.

[0073] 충전제를 처리하기 위해, 충전제 슬러리를 수돗물을 사용하여 10% 농도로 희석시켰다. 300 ml 희석된 충전제 용

액을 800 rpm 하에서 교반하였다. 적당한 양의 전분, N-7527 또는 전분과 N-7527의 예비-혼합된 조합물을 주사기를 사용하여 슬러리에 첨가하였다. 화학 물질을 첨가한 후, 교반 속도를 1500 rpm으로 상승시켜 슬러리를 2분 동안 전단시켰다. 그 다음, 생성된 충전제 슬러리의 입자 크기 분포를 영국의 우스터셔에 소재하는 맬버른 인스트루먼트 리미티드(Malvern Instruments Ltd)로부터 상업적으로 입수가 가능한 맬버른 마스터사이저(Malvern Mastersizer)를 사용하여 측정하였다. 중간 입자 크기 또는 $D(v, 0.5)$ 를 각 용액에 대해 기록하였다.

[0074] 그 결과를 도 1에 나타내었으며, 전분 및 응집제를 함께 예비-혼합한 다음 충전제와 혼합하였을 때, 전분 또는 응집제만이 충전제와 혼합된 경우보다 충전제의 입자 크기가 더 크다는 것을 보여준다.

[0075] 실시예 2

[0076] 이 실시예에서는, 100% 분쇄 탄산 칼슘(GCC, 중국 장쑤성 진장에 소재한 골드 이스트 아시안 펄프 앤드 페이퍼)을 전분, 응집제 또는 1:1 또는 4:1 비율의 전분 + 응집제의 조합으로 처리하였다. 처리 절차는 실시예 1과 동일하였다. 미처리된 충전제(100% GCC)를 대조군으로 사용하였다. 전분은 제너럴 스타치 리미티드의 C26이고, 양이온성 응집제는 날코의 N-7527이었다.

[0077] 핸드시트(handsheet) 제조:

[0078] 0.5% 농도의 얇은 스톱을 비이커에서 800 rpm으로 혼합하였다. 이 스톱은 중국 장쑤성 진장에 소재한 골드 이스트 아시안 펄프 앤드 페이퍼로부터 상업적으로 입수가 가능하다. 혼합 시작시, 적당한 양의 미처리된 또는 처리된 충전제를 공급물에 첨가 한 다음, 다음과 같은 제지 첨가제를 첨가하였다: 15초에 10 kg/톤의 스탈록(Stalok) 400 전분, 30초에 0.6 kg/톤의 N-62101, 45초에 2.5 kg/톤 벤토나이트 및 60초에 0.5 kg/톤 N7546. N-62101은 MCQ.DMAEA/아크릴아미드의 양이온성 코폴리머이고 N-7546은 아크릴아미드/나트륨 아크릴레이트의 음이온성 코폴리머이다. N-62101 및 N-7546은 모두 날코 에코랩 컴퍼니(미국 일리노이주 네이퍼빌 소재)로부터 상업적으로 입수가 가능하다. 75초에서 혼합을 멈추고 공급물을 포맥스(FORMAX™) 핸드시트 몰드의 데클(deckle)박스로 옮겼다. 핸드시트 몰드는 각 시트에 대해 물에 의해 지정된 라인까지 채웠다. 8" 스퀘어 핸드시트는 80 메쉬 성형 와이어를 통해 배수에 의해 형성되었다. 핸드시트는 두 개의 블로터(blotter)와 금속판을 습윤 핸드시트에 놓고 25 lb 금속 롤러를 6회 통과시켜 롤-프레스시킴으로써 시트 몰드로부터 건인되었다. 성형 와이어 및 상부 블로터를 제거하고 핸드시트 및 블로터를 2개의 새로운 블로터 위에 놓았다. 그 다음, 금속판을 핸드시트 상단에 놓았다. 5개의 성형된 핸드시트를 이 방식으로 서로의 (새로운 블로터, 성형된 핸드시트 및 블로터, 플레이트) 위에 겹쳐 놓고 0.565 MPa의 압력 설정에서 5분 동안 엘 앤드 더블유(L&W) 핸드시트 프레스에 놓았다. 핸드시트 라벨을 시트의 하부 우측 와이어 측면에 배치하고 이 측면을 건조기 표면과 접촉시켰다. 시트를 회전 드럼 건조기를 사용하여 105℃에서 60초 동안 단일 패스(single pass)로 건조시켰다.

[0079] 핸드시트 물리적 시험:

[0080] 시험하기 전에 시트를 밤새 50% 습도 및 23℃에서 보관했다. 상기 시트는 평량, 회분 함량, 캘리퍼 및 스코트(Scott) 접합에 대해 평가하였다. 스코트 접합은 TAPPI 시험 방법 T 541 om-89에 따라 측정되었고, 평량은 TAPPI 시험 방법 T 410 om-98에 따라 측정되었고, 회분 함량은 TAPPI 시험 방법 T 211 om-93에 따라 측정되었다.

[0081] 그 결과를 도 2에 나타내었고, 혼합물에 의해 처리된 충전제를 갖는 시트가 현저히 높은 스코트 접합 또는 내부 강도를 갖는 것으로 나타났다. 이것은 전분 : 응집제의 1 : 1 및 4 : 1 비율 모두에 대해 관찰되었다.

[0082] 실시예 3

[0083] 실시예 3은 충전제 플록의 전단 안정성을 시험하였다. 이 실시예는 충전제가 분쇄 탄산 칼슘(GCC)과 침강 탄산 칼슘(PCC)의 1 : 1 혼합물인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다. GCC/PCC 충전제를 양이온성 응집제 또는 양이온성 전분 또는 양이온성 응집제와 양이온성 전분의 혼합물로 처리하였다. 전분은 제너럴 스타치 리미티드로부터 상업적으로 입수가 가능한 C26이었다. 양이온성 응집제는 미국 일리노이주 네이퍼빌의 날코, 에코랩 컴퍼니로부터 상업적으로 입수가 가능한 DMAEA.MCQ/아크릴아미드 코폴리머인 DEV210이었다. 미처리된 GCC와 PCC를 대조군으로 사용하였다.

[0084] 실시예 3에서, 응집된 충전제 슬러리를 다양한 시간 동안 1500 rpm 하에서 전단하여 충전제 플록의 전단 안정성을 조사하였다.

[0085] 그 결과를 도 3에 나타내었으며, 전분 및 응집제를 함께 예비-혼합한 다음 충전제와 혼합하였을 때, 전분 또는 응집제만이 충전제와 혼합된 경우보다 충전제의 입자 크기가 더 크다는 것을 보여준다. 또한, 양이온성 전분과

양이온성 응집제의 혼합물은 보다 전단 저항성이 강한 충전제 플록을 생성하였다.

[0086] 실시예 4

[0087] 실시예 4는 충전제가 분쇄 탄산 칼슘(GCC)과 침강 탄산 칼슘(PCC)의 1 : 1 혼합물인 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하다. 충전제를 실시예 3에서와 같이 처리하고, 즉 충전제를 2 kg/톤의 DEV210 단독으로 처리하거나 2 kg/톤의 DEV210과 2 kg/톤의 양이온성 전분의 혼합물로 처리하였다. 미처리된 GCC와 PCC를 대조군으로 사용하였다.

[0088] 그 결과를 도 4에 나타내었고, 이는 양이온성 응집제와 양이온성 전분의 혼합물로 처리된 충전제를 갖는 시트가 상당히 더 높은 스코트 접합을 가짐을 보여준다.

[0089] 실시예 5

[0090] 이 실시예에서는, 100% 분쇄 탄산 칼슘(중국 하이난성 하이코우에 소재한 진하이 아시아 펄프 앤드 페이퍼(Jinhai, Asia Pulp and Paper))을 0.25:1, 0.5:1, 1:1 및 4:1의 비율의 전분 + 응집제의 조합으로 처리하였다. 응집제 투여량은 2 kg/톤 충전제였다. 전분은 제너럴 스타치 리미티드로부터 상업적으로 입수가 가능한 양이온성 전분인 C26이었다. 응집제는 미국 일리노이주 네이퍼빌에 소재한 날코 에코랩 컴퍼니로부터 상업적으로 입수가 가능한 DEV210이었다. 충전제 처리된 공정은 전단 속도 및 시간이 8분 동안 1500 rpm인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하였다. 결과를 표 1에 나타내었으며, 응집제에 대한 전분의 농도를 증가시키면 처리된 충전제의 보다 큰 입자 크기를 초래한다는 것을 입증한다.

[0091] 실시예 6

[0092] 실시예 6은 전분 및 응집제를 동시에(예비-혼합하지 않음) 첨가하고 비율을 1:1로 한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하였다. 응집제 투여량은 2 kg/톤 충전제였다. 그 결과를 표 1에 나타내었으며, 전분과 응집제의 동시 첨가는 유사한 농도의 응집제 및 전분을 순차적으로 첨가한 것보다 개선된 (큰) 충전제 입자 크기를 가져온다는 것을 입증한다.

[0093] 실시예 7

[0094] 실시예 7은 전분을 먼저 첨가한 후 응집제를 1:1의 비율로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하였다. 응집제 투여량은 2 kg/톤 충전제였다. 그 결과를 표 1에 나타내었으며, 응집제 및 전분의 순차적 첨가는 예비-혼합된 전분 및 응집제 또는 전분과 응집제의 동시 첨가와 비교할 때보다 작은 입자 크기를 갖는 처리된 충전제를 생성한다는 것을 입증한다.

[0095] 실시예 8

[0096] 실시예 8은 응집제를 먼저 첨가한 후 전분을 1:1의 비율로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하였다. 응집제 투여량은 2 kg/톤 충전제였다. 그 결과를 표 1에 나타내었으며, 응집제 및 전분의 순차적 첨가는 예비-혼합된 전분 및 응집제 또는 전분과 응집제의 동시 첨가와 비교할 때보다 작은 입자 크기를 갖는 처리된 충전제를 생성한다는 것을 입증한다.

[0097] 실시예 9

[0098] 실시예 9는 전분이 천연 감자 전분(중국 시노팜 케미컬 레전트 캄파니 리미티드(Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd)로부터 상업적으로 입수가 가능함, 제조 번호는 69023736임)이고 전분 + 응집제 비가 1:1인 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하였다. 응집제 투여량은 2 kg/톤 충전제였다. 결과는 표 1에 나타내었다. 데이터는 양이온성 전분 및 원료 전분을 예비-혼합하는 것이 양이온성 전분 단독에 비해 성능을 증가시킬 수 있음을 입증한다.

표 1

실시예	처리된 방법	기간	d (v,0.1)	d (v,0.5)	d (v,0.9)
			m		
	미처리된 GCC	1.85	1.2	2.8	6.4
	2kg/톤 DEV210	1.93	21.7	54.4	126.9
5	2/0.5kg/톤 DEV210/c 전분	1.89	23.1	58.0	132.7
5	2/1kg/톤 DEV210/c 전분	1.77	25.6	64.1	138.8
5	2/2kg/톤 DEV210/c 전분	1.68	34.1	84.7	176.3
5	2/4kg/톤 DEV210/c 전분	1.54	47.9	112.5	221.1
6	2kg/톤 DEV210 2kg/톤 C 전분 공-공급 물	1.80	25.9	68.7	149.7
7	2kg/톤 DEV210 이후 2kg/톤 C 전분	2.02	22.2	59.7	142.7
8	2kg/톤 C 전분 이후 2kg/톤 DEV210	1.69	25.5	63.4	132.4
9	2/2 kg/톤 DEV210/N 전분	1.80	28.0	69.4	152.9

[0099]

[0100]

실시예 10

[0101]

이 실시예에서는, 100% 침강 탄산 칼슘(PCC, 중국 장쑤성 진장에 소재한 콜드 이스트 아시안 펄프 앤드 페이퍼)을 먼저 미국 일리노이주 네이퍼빌에 소재한 날코 에코랩 컴퍼니로부터 입수가 가능한 아크릴아미드와 암모늄 아크릴레이트의 코폴리머인인 음이온성 응집제 DEV117에 의해 처리한 다음, 양이온성 응집제 또는 1:1 또는 4:1 비율의 전분과 양이온성 응집제로 처리한다. 응집제 투여량은 2 kg/톤 충전제였다. 미처리된 충전제(100% PCC)를 대조군으로 사용하였다. 전분은 제너럴 스타치 리미티드의 양이온성 전분이었다. 양이온성 응집제는 미국 일리노이주 네이퍼빌에 소재한 날코 에코랩 컴퍼니로부터 상업적으로 입수가 가능한 DEV210이었다. 그 결과를 표 2에 나타내었고, 양이온성 응집제 및 전분을 예비-혼합하면 음이온성 응집제가 먼저 첨가될 때 비-분산된 충전제(PCC)의 입자 크기가 개선된다는 것을 입증한다.

표 2

처리된 방법	기간	d (v, 0.1)	d (v, 0.5)	d (v, 0.9)
		m		
미처리된 PCC	1.10	2.41	4.09	6.92
2kg/톤 DEV117 2kg/톤 DEV210	1.43	22.44	47.13	89.81
2kg/톤 DEV117 2/2kg/톤 DEV210/전분	1.44	28.92	61.69	117.56
2kg/톤 DEV117 2/8kg/톤 DEV210/전분	1.59	30.03	68.57	138.71

[0102]

[0103]

실시예 11

[0104]

실시예 11은 충전제가 초크(중국 광시 칭조우에 소재한 쥘꾸이 아시안 펄프 앤드 페이퍼(JinGui, Asian Pulp

and Paper))인 것을 제외하고는 실시예 10과 동일하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었고, 양이온성 응집제 및 전분을 예비-혼합하면 음이온성 응집제가 먼저 첨가될 때 비-분산된 충전제(초크)의 입자 크기를 개선시킬 수 있다는 것을 입증한다.

표 3

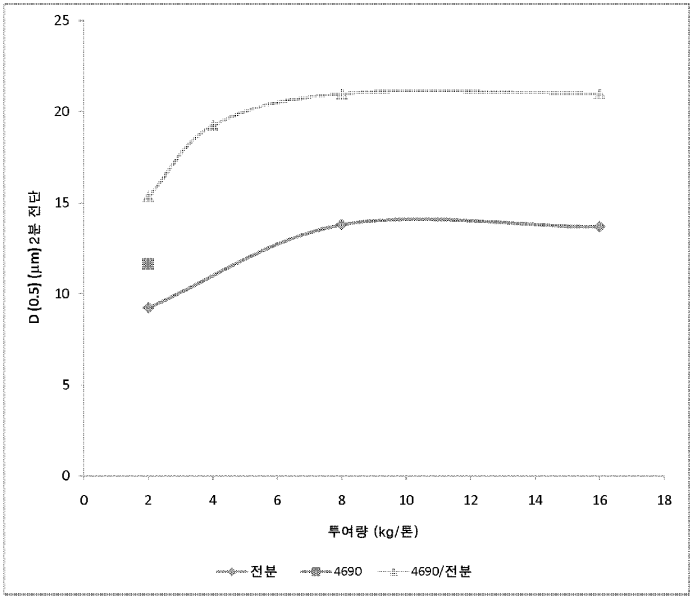
처리된 방법	기간	d (v, 0.1)	d (v, 0.5)	d (v, 0.9)
		m		
미처리된 초크	2.04	3.98	12.5	29.42
2kg/톤 DEV117, 1kg/톤 DEV210	1.62	36.37	89.30	180.85
2kg/톤 DEV117, 1/4kg/톤 DEV210/전분	1.49	45.58	103.12	199.28

[0105]

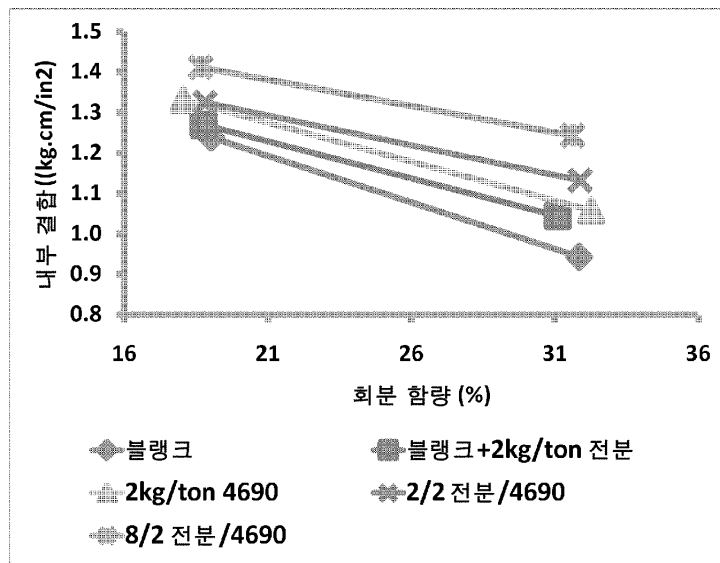
[0106] 상기 명세서, 실시예 및 데이터는 본 발명의 조성물의 제조 및 용도에 대한 완전한 설명을 제공한다. 본 발명의 많은 구현예가 본 발명의 취지 및 범주를 벗어나지 않고 이루어질 수 있기 때문에, 본 발명은 청구 범위에 존재한다.

도면

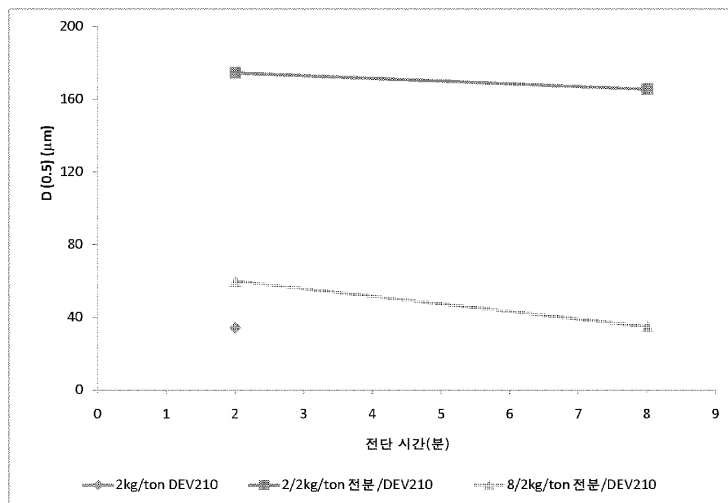
도면1



도면2



도면3



도면4

