



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월27일
(11) 등록번호 10-1377236
(24) 등록일자 2014년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21C 9/16 (2006.01) D21C 9/10 (2006.01)
D21H 21/30 (2006.01) D21H 21/32 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7003576
(22) 출원일자(국제) 2007년07월19일
심사청구일자 2012년06월20일
(85) 번역문제출일자 2009년02월20일
(65) 공개번호 10-2009-0042804
(43) 공개일자 2009년04월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/073901
(87) 국제공개번호 WO 2008/011523
국제공개일자 2008년01월24일
(30) 우선권주장
11/490,738 2006년07월21일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
WO2005121442 A1
WO2005001198 A1

(73) 특허권자
날코 컴퍼니
미합중국, 일리노이주 60563-1198, 네이퍼빌, 웨
스트 딜 로드 1601
(72) 발명자
덕기탈라, 프라세드 와이.
미국, 일리노이 60564, 네이퍼빌, 2403 시스터즈
코트
쉬브첸코, 세르게이 엠.
미국, 일리노이 60504, 오로라, 931 파크 힐 씨클
브로아더스, 캐서린 엠.
미국, 일리노이 60504, 오로라, 크로익스
스트리트., 95 스트리트.
(74) 대리인
김성남

전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 신동환

(54) 발명의 명칭 종이 제조를 위한 개선된 조성물 및 제조 방법

(57) 요약

제지 공정의 다른 단계에서 적용될 때 백색도를 보전하고 증가시키며 펄프 또는 종이의 색채를 향상시키는 산화성의 조성물들 및 공정들이 제공된다. 산화성의 조성물 및 방법은 백색도를 유지 및/또는 증가시키고, 황화를 막고, 종이제품들의 성능을 증가시킨다. 광학 증백제들 및/또는 킬란트들을 조합하여 사용될 때, 산화제들은 종이 제조 공정에서 이전에 알려지지 않은 상승된 효과를 만들어 낸다.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

- i) 표백된 펄프를 제공하는 단계;
 - ii) 상기 표백된 펄프를 포함하는 수성의 스타크 현탁액을 형성하는 단계;
 - iii) 상기 스타크 현탁액을 배수하고 시트를 형성하는 단계;
 - iv) 상기 시트를 건조하는 단계; 및
 - v) 오븐에서 건조된(oven-dried) 펄프에 대하여 0.0005 내지 2 중량 퍼센트의 하나 또는 그 이상의 산화제, 하나 또는 그 이상의 광학 증백제와, 선택적으로 하나 또는 그 이상의 킬란트와, 선택적으로 하나 또는 그 이상의 환원제 또는 이들의 조합을 포함하는 산화제 조성물과 함께 상기 시트를 처리하는 단계를 포함하고,
- 상기 산화제는 과산화수소, 유기 과산화산(peroxyacids), 무기 과산화물, 초과산화물(superoxides) 및 과산화-초과산화물(peroxide-superoxides), 유기 및 무기 과산화산 및 그의 염, 과산화수화물(peroxyhydrates), 수용성 유기 과산화물, 니트로소디설포네이트(nitrosodisulfonates), 차아염소산염(hypochlorites), 하이포브로마이트(hypobromites), 아염소산염(chlorites), 염소산염(chlorates), 과염소산염(perchlorates), 브롬산염

(bromates), 이산화염소(chlorine dioxide), 클로로아민(chloroamines), 클로로아미드(chloroamides), 클로로설포아미드(chlorosulfonamides), 브로모아민(bromoamines), 브로모아미드(bromoamides), 브로모설포아미드(bromosulfamides), 클로로설포산(chlorosulfonic acid), 브로모설포산(bromosulfonic acid) 및 염소로 구성된 그룹으로부터 선택되고,

상기 표백된 펄프는 84.4의 최소 ISO 백색도를 갖고, 상기 산화제 조성물은 상기 산화제가 과산화수소, 유기 과산화산, 무기 과산화물, 초과산화물 및 과산화-초과산화물, 유기 및 무기 과산화산 및 그의 염, 과산화수화물, 및 수용성 유기 과산화물을 포함할 때 전분이 포함되지 않는, 증가되는 백색도 및 열적 황화에 대한 저항을 가지는 종이 제품을 제조하는 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 펄프(pulp) 및 종이의 제조에 있어서, 백색도의 저하를 방지하여 백색도(brightness) 및 광학적인

특성들을 개선시키며, 열적인 황화(yellowing)에 대한 저항(resistance) 높이기 위한 조성물 및 방법에 관한 것이다. 더 상세하게는, 본 발명은 산화제를 포함하는 조성물에 관한 것으로, 이러한 조성물은 단독으로 또는 광학 증백제들(optical brightening agents)의 존재하에서 효과적으로 종이 제품의 열적 안정성 뿐만 아니라 종이 제품의 백색도 및 광학적 특성을 개선시킨다.

배경 기술

[0002] 기계적 또는 화학적인 펄프화 방법들(pulping methods)에 의해 생산된 펄프들은 나무의 형태 및 사용된 탈섬유화(defibering) 공정에 따라 진한 갈색(dark brown)에서 미색(creamish)까지의 범위일 수 있는 색채를 지닌다. 상기 펄프는 다양한 용도로 백색 종이 제품들을 생산하도록 표백된다.

[0003] 표백은 표백되지 않은 펄프에서 발견되는 빛-흡수 물질들을 제거 또는 변형하는 것이다. 상기 기계적 펄프의 표백에서는, 그 목적이 리그닌(lignin)을 용해시키지 않으면서 펄프를 탈색하는 것이다. 환원 표백제들(예를 들어, 차아황산나트륨(sodium hydrosulfite)) 또는 산화표백제들(예를 들어, 과산화수소)이 일반적으로 사용된다. 상기 표백은 종종 다단계 공정(multistage process)이다. 상기 화학적 펄프들의 표백은, 침지(digestion) 단계에서 개시된 탈리그닌화의 확장이다. 상기 표백은 종종 다단계 공정인데, 상기 단계들은 과산화 염소 표백, 산소-알카라인(oxygen-alkaline) 탈리그닌, 및 과산화물 표백을 포함할 수 있다.

[0004] 대부분 열노화(thermal aging)로 인한 탈색은 표백된 펄프를 사용하는 종이 생산 공정들의 다양한 단계들에서 최종적인 종이 제품들에서 황화 및 백색도 감소의 결과를 초래한다. 산업분야에서는 최종적인 종이 또는 종이 제품들의 광학적 특성들을 개선시키는 표백제들 및 광학 증백제들(optical brighteners)과 같은 화학물질 분야에 상당히 투자한다.

[0005] 예를 들어, 과산들(peracids)을 사용하여 펄프를 원하는 순백으로 하는 이후 표백 공정들은 국제출원공개 제 W000/52258호 및 제 W099/32710호에 개시되어 있다. 영국특허 제 GB2391011호에서는, 광학 증백제들(OBA's)을 첨가하기 전에, 진한 스탁(stock)에 과초산(peracetic acid) 및 과산화수소를 포함하는 조성물을 첨가하여, 백색도가 상당한 정도로 달성되는 데 필요한 광학 증백제들의 양을 감소시키는 것에 대해 청구하고 있다. 주카 자카라(Jukka Jakara) 등의 문헌[The effect of peracetic acid treatment of bleached kraft pulp in fine paper production, Preprint-PAPTAC Annual meeting, 87th, 몬트리올 QC, 캐나다 2001.1.30-2.1(2001)]은, 스탁 제조 체스트(stock preparation chests)에 과초산을 첨가하는 것은 표백된 펄프에서의 백색도 전환(brightness reversion)을 제한하고, 조지기(paper machine)에서 광학 증백제 첨가의 상당한 감소를 야기한다. 또한, 주카 자카라 등의 문헌[The effect of peracetic acid in fine paper production, Appita Annual Conference Proceedings(2000), 54th (Vol.1), 169-174] 및 주카 자카라 등의 문헌[The use of peracetic acid as a brightening agent, Appita Ann. General Conf.Proc.(1999), 53th (Vol.2), 463-467]를 참조할 수 있다. 스탁에 중성 사이즈(netral size)를 첨가하기 이전에, 표백된 스탁을 과산화산(peroxyacid)으로의 처리에 대해 FI1047339B에 개시되어 있다. 캡슐화된 형태로 광학 증백제들을 포함하는 과산화 제제들(peroxide preparations)은 CA2292107에 개시되어 있다.

[0006] 그러나, 현재까지 그 결과들은 덜 만족스러웠으며 탈색과 황화로 인한 경제적인 손실로 인해, 관련 산업에서는 상당한 시도들이 진행 중이다. 따라서 펄프 및 종이의 백색도의 손실 및 원하지 않는 황화에 대한 성공적이고 실질적인 해결책이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

[0007] 본 발명은 종이 제조 공정에 있어서, 백색도를 개선하고 안정화하며, 황화에 대한 저항을 높이기 위한 조성물 및 방법들 제공한다.

[0008] 일 양태에서, 본 발명은 개선된 백색도 및 열적 황화에 대한 저항을 갖는 표백된 펄프 재료를 제공하는 방법인데, 상기 방법은 (1) 표백된 펄프 재료를 제공하는 단계; 및 (2) 상기 표백된 펄프 재료를 유효량의 하나 이상의 산화제(유기 과산화산 제외)에 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0009] 다른 양태에서, 본 발명은 높은 백색도 및 열적 황화에 대한 저항을 가지는 종이 제품을 제조하는 방법인데, 상기 방법은 (1) 표백된 펄프를 제공하는 단계; (2) 상기 표백된 펄프를 포함하는 수성의 스탁 현탁액(stock suspension)을 형성하는 단계; (3) 상기 스탁 현탁액을 배수하여 시트를 형성하는 단계; 및 상기 시트를 건조하는 단계를 포함하고, 여기서 (a) 유기 과산화산(peroxyacids)을 제외한 하나 이상의 산화제의 유효량을 상기 표

백된 펄프 또는 상기 스탁 현탁액에 첨가되거나, 또는 (b) 유기 과산화산을 포함하는 하나 이상의 산화제의 유효량을 상기 시트 상에 첨가한다.

[0010] 다른 양태에서, 본 발명은 높은 백색도 및 열적 황화에 대한 저항을 가지는 종이 제품을 제조하는 방법인데, 상기 방법은 i) 표백된 펄프를 제공하는 단계; ii) 상기 표백된 펄프를 포함하는 수성의 진한 스탁 현탁액(aqueous thick stock suspension)을 형성하는 단계; iii) 상기 진한 스탁에, 유효량의 하나 이상의 산화제(oxidants) 및 하나 이상의 광학 증백제를 첨가하는 단계; iv) 상기 수성의 진한 스탁 현탁액을 희석하여 묽은 스탁 현탁액을 형성시키는 단계; v) 상기 묽은 스탁 현탁액을 배수하여 시트를 형성하는 단계; 및 vi) 상기 시트를 건조하는 단계를 포함한다.

[0011] 다른 양태에서, 본 발명은 저장하는 동안에 표백된 펄프 재료들의 백색도 감소 및 황화를 막는 방법인데, 상기 방법은 유기 과산화산을 제외한 하나 이상의 산화제의 유효량을 상기 표백된 펄프 재료에 첨가하는 것을 포함한다.

[0012] 다른 양태에서, 본 발명은 표백된 펄프 및 유효량의 하나 이상의 산화제의 혼합물을 포함하는 표백된 펄프 재료에 관한 것인데, 여기서 상기 환원제들로 처리되지 않은 비슷한 펄프와 비교할 때, 상기 표백된 펄프 재료는 더 높은 백색도 및 향상된 열적 황화에 대한 저항을 가진다.

[0013] 출원자는 또한, 산화제가 킬란트(chelants)와 함께 사용되는 경우 효과적으로 종이 제품들의 백색도를 높인다는 것을 밝혀 내었고, 나아가 산화제가 광학 증백제들과 함께 사용되는 경우 광학 증백제들의 효과를 증진시키고, 색채 배합(color scheme)을 개선시킨다는 것을 밝혀 내었다. 따라서, 추가적인 양태에서, 본 발명은 킬란트들 및/또는 광학 증백제들과 함께 산화제들을 사용하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 더 높은 백색도, 열적 황화에 대한 향상된 저항 및 개선된 색채 배합을 가지는 표백된 펄프 재료들을 제공하는 방법이다.

[0014] 상기 산화제, 광학 증백제들 및 킬란트들은 단독으로 또는 공지된 첨가제들과 함께 사용되어 원하는 종이 제품의 품질을 향상시킬 수 있다.

[0015] 본 발명은 높은 광학 백색도(optical brightness)를 나타내는 종이 및 종이 제품을 만들기 위해 개선된 방법을 제공한다. 표백된 펄프 및 표백된 펄프로 제조된 종이 제품의, 열적 황화에 대한 백색도 안정화, 색채 개선 및 백색도 향상은, 종이 제조 공정의 어느 단계에서 본원에서 정의되는 하나 이상의 산화제를 펄프, 종이, 종이보드 또는 티슈에 첨가함으로써 달성될 수 있다.

[0016] 백색도(brightness)는 펄프 또는 종이의 백색의 정도를 기술하는데 사용되는 용어인데, 종이로부터의 청색광(457nm)의 반사율(reflectance)에 의하며 0%(완전한 블랙)에서 100%(산화마그네슘(MgO) 기준에 대하여, 산화마그네슘 기준은 약 96%의 완전한 백색도를 갖는다)까지의 크기이다. "열적 백색도 손실(thermal brightness loss)"이란, 시간, 온도 및 습기의 영향하에서 종이 및 펄프의 백색도 손실(비-광화학적 백색도 손실)을 의미한다. "저장 중 백색도 손실"은 저장 조건하에서 시간 경과에 따른 열적 백색도 손실이다.

[0017] 표백된 펄프 재료의 황화(백색도 전환)는, 표백된 펄프, 종이, 종이보드, 종이 티슈 및 표백된 펄프로부터 제조된 관련 재료들의 시간의 경과에 따른 백색도 감소이다. 본원에서 사용된 "표백된 펄프 재료"는 표백된 펄프 및 이러한 펄프로부터 제조된 종이 제품들을 포함한다.

[0018] 본원에 기재된 산화제들은, 종이 제조 공정들에서 사용되는 임의의 표백된 펄프 재료 및 상기 표백된 펄프로 제조된 임의의 종이 제품에 대하여 사용하기에 적합하다. 본원에서 사용된 "표백된 펄프 재료"는 표백된 펄프 및 상기 표백된 펄프로부터 제조된 종이 제품(예를 들어, 종이, 종이 보드, 티슈 등)을 의미한다.

[0019] 본 발명에 따른 산화제들은 표백된 펄프 재료의 작용기들을 더 낮은 산화 카테고리로부터 더 높은 산화 카테고리로 변환시킬 수 있는 화학 물질들을 포함한다. 이러한 변환에 의해, 초지기(paper machine)에서의 백색도의 안정도가 증가되고, 광학 증백제들의 성능이 개선되는 잇점이 생긴다.

[0020] 대표적인 산화제들은 과산화수소, 유기 과산화산(peroxyacids), 유기 및 무기 과산화물(하이드로과산화물(hydroperoxides)), 초과산화물(superoxides) 및 과산화-초과산화물(peroxide-superoxides), 무기 과산화산 및 그 염, 과산화수화물(peroxyhydrates), 수용성 유기 과산화물(예를 들어, 디옥시란(dioxiranes)), 산화질소(nitrogen oxide), 니트로소디설포네이트(nitrosodisulfonates), 차아염소산 염(hypochlorites), 하이포브로마이트(hypobromites), 아염소산염(chlorites), 염소산염(chlorates) 및 과염소산염(perchlorates), 브로산염(bromates), 이산화염소(chlorine dioxide), 클로로아민(chloroamines), 클로로아미드(chloroamides), 클로로설포아미드(chlorosulfonamides), 브로모아민(bromoamines), 브로모아미드(bromoamides), 브로모설포아미드

(bromosulfamides) 클로로설펜산(chlorosulfonic acid), 염소, 및 상기의 모든 물질의 모든 조합을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

- [0021] 본원에 사용된 "과산화수소"는 H_2O_2 를 의미한다.
- [0022] "유기 과산화산"은, 화학식 $R_1C(O)O_2H$ 의 화합물 및 그의 금속 염을 의미하는데, 여기서 R_1 은 알킬, 알케닐, 알릴 및 아릴알킬로부터 선택된다. 대표적인 유기 과산화산으로는, 과산화벤조산(peroxybenzoic acid), $C_6H_5C(O)OOH_3$, 과초산(PAA), $CH_3C(O)OOH$, 과포름산(performic acid), $HC(O)OOH$, 과프로피온산(perpropionic acid), $CH_3CH_2C(O)OOH$ 등이 있다.
- [0023] "무기 과산화물"은, 알칼리 및 알칼리 토금속 유도체를 포함하는, 과산화수소(H_2O_2)의 1염기(하이드로과산화물(hydroperoxides)) 및 2염기(과산화물(peroxides)) 금속 유도체들을 의미하는데, 예를 들어, 하이드로과산화 나트륨(sodium hydroperoxide)($NaOOH$), 과산화마그네슘(MgO_2) 등이 있다.
- [0024] "초과산화물(superoxides)"은 알칼리 및 알칼리 토금속 유도체를 포함하는 O_2^- 기를 갖는 금속 유도체들을 의미하는데, 예를 들어 초과산화나트륨(NaO_2), 초과산화칼슘(CaO_2) 등이 있다.
- [0025] "과산화-초과산화물"은 화학식 $2MO_2 \cdot M_2O_2$ 의 혼합된 알칼리 금속 유도체들을 의미하는데, 여기서 M은 K_2O_3 등과 같은 알칼리 금속이다.
- [0026] "무기 과산화산 및 그의 염"은 -O-O-기를 갖는 무기산들을 의미하는데, -OOH기를 갖는 과산화 일산(peroxy monoacids) 및 -O-O-기를 갖는 과산화 이산(peroxy diacids) 및 이들의 염을 포함하며, 예를 들어 과산화 일황산(peroxymonosulfuric acid)(Caro's acid, $(HO)_2SO_2OOH$), 과산화 이황산(peroxydisulfuric acid)($HOSO_2OOSO_2OH$), 과산화 일인산(peroxymonophosphoric acid)(H_3PO_5), 과산화 일탄산나트륨(sodium peroxy monocarbonate)(Na_2CO_4) 및 과산화 이탄산나트륨(sodium peroxydicarbonate)($Na_2C_2O_6$) 등과 같은 그의 금속 염들을 포함한다.
- [0027] "과산화수화물(peroxyhydrates)"은 과산화수소를 갖는 결정질의 무기염을 의미하는데, 이의 예로는 메타규산나트륨 과산화수화물(sodium metasilicate peroxyhydrate $Na_2SiO_3 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$) 및 붕산나트륨 과산화수화물(sodium borate peroxyhydrate $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$) 등이 있다.
- [0028] "유기 과산화물(organic peroxides)"은 -O-O-기를 갖는 어떤 유기 화합물인데, 여기서 정의된 디메틸디옥시란(dimethyldioxiranes $(CH_3)_2CO_2$) 등과 같은 디옥시란들, 유기 과산화산들은 포함한다.
- [0029] "니트로소디설펜네이트(nitrosodisulfonates)"는, 니트로소디설펜산(nitrosodisulfonic acid)의 알칼리 및 알칼리 토금속 염으로, 예를 들어 칼륨 니트로소디설펜네이트(potassium nitrosodisulfonate)(Fremy's salt)($KSO_3)_2NO$ 등이 있다.
- [0030] "차아염소산염", "아염소산염", "염소산염" 및 "과염소산염"은, 각각 차아염소산($HOCl$), 아염소산($HOClO$), 염소산($HOClO_2$) 및 과염소산들($HOClO_3$)의 수용성 금속 염들로서, 예를 들어 차아염소산 나트륨($NaOCl$) 등이 있다.
- [0031] "하이포브로마이트" 및 "브롬산염"은 각각 하이포브로미산(hypobromous acid, $HOBr$) 및 브로미산(bromic acid, $HBrO_3$)의 수용성 염으로, 예를 들어 하이포브로미산나트륨($NaOBr$) 등이 있다.
- [0032] "클로로아민" 및 "브로모아민"은, 화학식 NH_xHal_y 의 암모늄 유도체들 또는 알킬아민 유도체들($NR_1R_2Hal_x$)으로, 여기서 Hal은 염소 또는 브로미고, R_1 및 R_2 는 상기에서 정의된 바와 같고, x 및 y는 독립적으로 1 내지 3이다. 수용액에서 클로로아민들과 브로모아민들은 상응하는 암모늄염으로 존재할 수 있다.
- [0033] "클로로아미드" 및 "브로모아미드"는 $-C(O)N(R_1)_pH_rHal_r$ 기를 갖는 아미드 유도체로, 여기서 Hal은 상기에서 정의된 바와 같고, p 및 q는 독립적으로 0 내지 1이고, r은 1 내지 2이며, 이의 예로는 차아염소산 나트륨(sodium hypochlorite $NaClO$) 및 요소(H_2NCONH_2)의 혼합물에서 형성되는 생성물 조성물, 또는 차아염소산 나트륨($NaClO$)

및 5,5-디메틸히단토인(5,5-dimethylhydantoin) 등이 있다.

- [0034] "클로로설파미드" 및 "브로모설파미드"은 $-SO_2N(R_1)_pH_qHal_r$ 를 갖는 아미드 유도체로, 여기서 R_1 , Hal , p , q 및 r 은 상기에서 정의된 바와 같고, 이의 예로는 차아염소산 나트륨(sodium hypochlorite, $NaClO$) 및 설파미드(sulfamide, $H_2NSO_2NH_2$) 등의 혼합물에서 형성된 제품 조성물과 같다.
- [0035] 클로로설파온산(chlorosulfonic acid)은 화학식 $ClSO_3H$ 의 화합물이다.
- [0036] "알킬"은 하나의 수소 원자의 제거에 의해 직쇄- 또는 분지쇄의 포화 탄화수소로부터 유도되는 1가 기를 의미한다. 알킬은 아미노, 알콕시, 하이드록시 및 할로젠으로부터 선택되는 하나 이상의 기로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 대표적인 알킬 기로는 메틸, 에틸, *n*-, 및 *iso*-프로필, *n*-, *sec*-, *iso*- 및 *tert*-부틸 등을 포함한다.
- [0037] "알킬렌"은 두 개의 수소 원자들의 제거에 의해 직쇄- 또는 분지쇄의 포화 탄화수소에서 유도되는 2가의 기를 의미하며, 예를 들어, 메틸렌, 1,2-에틸렌, 1,1-에틸렌, 1,3-프로필렌, 2,2-디메틸프로필렌 등이 있다.
- [0038] "아미노"는 화학식 $-NY_1Y_2$ 의 기를 의미하며, 여기서 Y_1 및 Y_2 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 아릴 및 아릴알킬로부터 선택된다. 대표적인 아미노기로는 아미노($-NH_2$), 메틸아미노, 에틸아미노, 이소프로필아미노, 디에틸아미노, 디메틸아미노, 메틸에틸아미노 등이 있다. 수용액에서 아민은 상응하는 암모늄 염으로 존재할 수 있다.
- [0039] "아릴"은 약 5개 내지 약 14개의 고리 원자를 갖는 방향족 탄소고리(carbocyclic) 라디칼 및 헤테로고리(heterocyclic) 라디칼을 의미한다. 아릴은 아미노, 알콕시, 하이드록시 및 할로젠으로부터 선택되는 하나 이상의 기로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 대표적인 아릴로는, 페닐, 나프틸, 페난트릴(phenanthryl), 안트라실(anthracyl), 피리딜(pyridyl), 퓨릴(furyl), 피롤릴(pyrrolyl), 퀴놀릴(quinolyl), 티에닐(thienyl), 티아졸릴(thiazolyl), 피리미딜(pyrimidyl), 인돌릴(indolyl) 등을 포함한다.
- [0040] "아릴알킬"은 알킬렌기를 통해 모분자(parent molecular) 일부분에 부착된 아릴기를 의미한다. 대표적인 아릴알킬기로는 벤질, 2-페닐에틸 등을 포함한다.
- [0041] "할로" 및 "할로젠"은 염소, 불소, 브롬 및 요오드를 의미한다.
- [0042] "염"은 무기 또는 유기 음이온성 반대 이온(anionic counterion)의 금속, 암모늄, 치환된 암모늄 또는 포스포늄(phosphonium) 염을 의미한다. 대표적인 금속은 나트륨, 리튬, 칼륨, 칼슘, 마그네슘 등이 있다. 대표적인 음이온성 반대 이온은 아황산염, 중아황산염, 설흡실레이트(sulfoxylate), 메타중아황산염(metabisulfite), 티오설페이트(thiosulfate), 폴리티오네이트(polythionate), 하이드로설파이트(hydrosulfite), 포름아미딘설페이트(formamidinesulfinate) 등이 있다.
- [0043] 상기 산화제들은 하나 이상의 "활성화제(activators)"과 함께 사용될 수 있다. 상기 활성화제들은 산화 반응의 촉매 작용 또는 pH의 변화, 또는 둘 모두를 통해 산화제의 효과를 증진시키는 조성물을 포함한다. 대표적인 활성화제로는, 인산(phosphoric acid), 인산 일나트륨(monosodium phosphate), 황산 일나트륨(monosodium sulfate), 탄산 일나트륨(monosodium carbonate), TEMPO (2,2,6,6-테트라메틸피페리디드놀록실(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)), 4-하이드록시-TEMPO(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy), 몰리브덴산 암모늄(ammonium molybdate), 테트라아세틸에틸렌디아민(tetraacetylenediamine) (TAED) 및 아세트산과 같이 산화속도에 영향을 주는 pH-변화하는 화합물(pH-changing chemicals)을 포함하나, 이에 한정되지는 않는다. "활성화된 산화제"는 하나 이상의 활성화제와 함께 사용된 산화제를 의미한다. 일 실시예에서, 산화제는 활성화된 과산화수소이다.
- [0044] 일 실시예에서, 표백된 펄프 재료는 하나 이상의 산화제 및 하나 이상의 환원제로 처리될 수 있다. "환원제"는 표백된 펄프 재료 안의 작용기들을 더 높은 산화 카테고리로부터 더 낮은 산화 카테고리로 변환시킬 수 있는 화학적 물질에 기인한다. 종이제조 공정에서 백색도를 높이고 안정화시키며, 황화에 대한 저항을 증진시키기 위한 환원제의 사용에 대해서, 출원중인 미국 특허출원 제 11/397,499호 (2006. 3. 23.자 출원)에 기재되어 있다.
- [0045] 대표적인 환원제들은 아황산염(sulfites), 중아황산염(bisulfites), 메타중아황산염(metabisulfites)(피로아황산염(pyrosulfites)), 설흡실레이트(sulfoxylates), 티오설페이트(thiosulfates), 디티오나이트들(dithionites)(하이드로설파이트(hydrosulfites)), 폴리티오네이트(polythionates), 포름아미딘설페산(formamidinesulfinic acid) 및 그의 염 및 유도체들, 포름알데히드 중아황산염 부가생성물(formaldehyde

bisulfinate adduct) 및 다른 알데히드 중아황산염 부가생성물, 설펜아미드(sulfinamides) 및 설펜산(sulfinic acid)의 에테르, 설펜아미드(sulfenamides) 및 설펜산(sulfenic acid)의 에테르, 설펜아미드(sulfamides), 포스핀(phosphines), 포스포늄 염(phosphonium salts), 포스파이트(phosphites) 및 티오포스파이트(thiophosphites)를 포함한다.

- [0046] "아황산염"은 아황산(H_2SO_3)의 2가 염기성 금속염을 의미하는데, 이의 예로는 아황산나트륨(NaSO_3), 아황산칼슘(CaSO_3)등과 같은 2가 염기성 알칼리 및 알칼리 토금속 염 등이 있다.
- [0047] "중아황산염"은 아황산(H_2SO_3)의 1가 염기성 금속염을 의미하는데, 이의 예로는 중아황산나트륨(NaHSO_3), 중아황산마그네슘($\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$) 등과 같은 알칼리 및 알칼리 토금속 1가 염기성 염들을 포함한다.
- [0048] "설펜설페이트"는 황산(H_2SO_4)의 염을 의미하는데, 이의 예로는 황산아연(ZnSO_4) 등이 있다.
- [0049] "메타중아황산염(피로설펜아미드)"은 피로아황산(pyrosulfurous acid)의 염을 의미하는데, 이의 예로는 메타아황산 나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 등이 있다.
- [0050] "티오설펜아미드"은 티오아황산(thiosulfurous acid)($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$)의 염을 의미하는데, 이의 예로는 포타슘 티오설펜아미드($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 등이 있다.
- [0051] "폴리티오네이트"는 폴리티온산(polythionic acid)($\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$)(이 때, n 은 2 내지 6)의 염(예를 들어, 트리티온산나트륨(sodium trithionate)($\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$) 등), 디티온산(polythionic acid)($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$)의 염(예를 들어, 디티온산나트륨(sodium dithionate)($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 등)을 의미한다.
- [0052] "디티오나이트(하이드로설펜아미드)"는, 디티오너스 산(dithionous acid)(하이드로아황산, 차아황산), $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 염을 의미하며, 이의 예로는 나트륨 디티오디티나이트(sodium dithionite)(하이드로설펜아미드)($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), 마그네슘 디티오나이트(MgS_2O_4) 등이 있다.
- [0053] "포름아미딘설펜산(FAS)"은 화학식 $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{SO}_3\text{H}$ 의 화합물 및 그의 염 및 유도체를 의미하며, 이의 예로는 나트륨염인 $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{SO}_3\text{Na}$ 등이 있다.
- [0054] "알데히드 중아황산염 부가생성물"은 화학식 $\text{R}_1\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$ 의 화합물 및 그의 금속염을 의미하는데, 여기서 R_1 은 알킬, 알케닐, 아릴 및 아릴알킬로부터 선택된다. 대표적인 알데히드 중아황산염 부가생성물로는, 포름알데히드 중아황산염 부가생성물 $\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 등이 있다.
- [0055] "설펜아미드 및 설펜산(sulfinic acid)의 에테르"는 화학식 $\text{R}_1-\text{S}(=\text{O})-\text{R}_2$ 의 화합물을 의미하는데, 여기서 R_1 은 상기에서 정의된 바와 같고, R_2 는 OR_3 및 NR_4R_5 로부터 선택되며, 여기서 R_3 내지 R_5 는 독립적으로 알킬, 알케닐, 아릴 및 아릴알킬로부터 선택된다. 대표적인 설펜아미드로는, 에틸설펜디메틸아미드($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 등이 있다.
- [0056] "설펜아미드 및 설펜산의 에스테르"는 화학식 $\text{R}_1-\text{S}-\text{R}_2$ 의 화합물들을 의미하는데, 여기서 R_1 및 R_2 는 상기에서 정의된 바와 같다. 대표적인 설펜아미드로는, 에틸설펜디메틸아미드($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SN}(\text{CH}_3)_2$) 등이 있다.
- [0057] "설펜아미드"는 화학식 $\text{R}_1-\text{C}(=\text{S})-\text{NR}_4\text{R}_5$ 의 화합물들을 의미하는데, 여기서 R_1 , R_4 및 R_5 는 상기에서 정의된 바와 같다. 대표적인 설펜아미드로는, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 등이 있다.
- [0058] "포스핀"은 포스핀, PH_3 의 유도체, 일반적으로, 화학식 $\text{R}_6\text{R}_7\text{R}_8\text{P}$ 의 유기 치환된 포스핀을 의미하는데, 여기서 R_6 내지 R_8 은 독립적으로 H, 알킬, 알케닐, 아릴, 아릴알킬 및 NR_4R_5 로부터 선택되며, 여기서 R_4 및 R_5 는 상기에서 정의된 바와 같다. 대표적인 포스핀으로는 $(\text{HOCH}_2)_3\text{P}$ 등이 있다.
- [0059] "포스파이트"는 아인산(phosphorous acid) $\text{P}(\text{OH})_3$ 의 유도체들을 의미하는데, 이의 예로는 화학식 $(\text{R}_3\text{O})(\text{R}_4\text{O})(\text{R}_5\text{O})\text{P}$ (여기서 R_3 내지 R_5 는 상기에서 정의된 바와 같다)의 유기 치환된 포스파이트 등이 있다. 대표적

인 포스파이트로는 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ 등이 있다.

- [0060] "티오포스파이트"는 포스포로티어스 산(phosphorothious acid) $\text{HSP}(\text{OH})_2$ 의 유도체들을 의미하는데, 이의 예로는 화학식 $(\text{R}_3\text{O})(\text{R}_4\text{O})(\text{R}_5\text{S})\text{P}(\text{R}_3)$ 내지 R_5 는 상기에서 정의된 바와 같다)의 유기 치환된 티오포스파이트 등이 있다. 대표적인 티오포스파이트로는 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S})\text{P}$ 등이 있다.
- [0061] "포스포늄 염"은 화학식 $\text{R}_1\text{R}_3\text{R}_4\text{R}_5\text{P}^+\text{X}^-$ 의 유기 치환된 포스핀들을 의미하는데, 여기서, R_1 및 R_4 내지 R_5 는 상기에서 정의된 바와 같고, X 는 임의의 유기 또는 무기 음이온이다. 대표적인 포스포늄 염으로는, $(\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}^+\text{HCl}^-$ (THP), $[(\text{HOCH}_2)_4\text{P}^+]_2(\text{SO}_4)^{2-}$ (BTHP) 등이 있다.
- [0062] "알케닐"은 하나의 수소 원자의 제거에 의해 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 직쇄- 또는 분지쇄의 탄화수소로부터 유도되는 1가 기를 의미한다. 알케닐은 아미노, 알콕시, 하이드록시 및 할로겐으로부터 선택되는 하나 이상의 그룹들로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.
- [0063] "알콕시"는 하나의 산소 원자를 통해 모분자 일부분에 붙어있는 알킬기를 의미한다. 대표적인 알콕시기로는, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시 등이 있다. 바람직하게는 메톡시 및 에톡시이다.
- [0064] 일 실시예에서, 환원제는 치환된 포스핀, 아황산염, 중아황산염 및 메타중아황산염로 구성되는 그룹으로부터 선택된다. 바람직한 환원제는 중아황산염 나트륨(sodium bisulfite)이다.
- [0065] 본 발명에 따른 방법은 통상적인 종이제조 장치에서 실시될 수 있다.
- [0066] 비록 종이 제조 장치는 작동 및 기계적인 설계가 다양하지만, 다른 장비에서 종이가 만들어지는 방법들은 공통적인 단계들을 포함한다. 종이 제조는 통상적으로 펄프화(pulping) 단계, 표백(bleaching) 단계, 스택 제조 단계, 습단부 단계(wet end stage) 및 건단부 단계(dry end stage)를 포함한다.
- [0067] 펄프화 단계에서, 개개의 셀룰로오스 섬유들은 기계적 또는 화학적 작용에 의해서 또는 두 가지 모두의 작용에 의해서 셀룰로오스 원료로부터 유리된다. 대표적인 셀룰로오스 원료로는 나무 및 "나무"와 유사한 식물들, 콩, 쌀, 면(cotton), 밀짚, 마(flax), 아바카(abaca), 삼(hemp), 사탕수수줄기(bagasse), 리그닌-함유 식물들 등뿐만 아니라 원(original) 종이 및 재생(recycled) 종이, 종이 티슈 및 종이보드 등을 포함하며, 이에 제한되지 않는다. 이런 펄프들은 그라운드우드(groundwood; GWD), 표백된 그라운드우드, 열기계 펄프(thermomechanical pulps; TMP), 표백된 열기계 펄프, 화학-열기계 펄프(chemi-thermomechanical pulps; CTMP), 표백된 화학-열기계 펄프, 탈잉크된(deinked) 펄프, 크래프트(kraft) 펄프, 표백된 크래프트 펄프, 아황산 펄프 및 표백된 아황산 펄프를 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 재생 펄프들은 재생 단계에서 표백되거나 표백되지 않을 수 있으나, 재생 펄프들은 처음부터 표백된 것으로 가정한다. 미리 표백되지 않은 상기 기재된 임의의 펄프는 본원 기재된 바에 따라 표백되어 표백된 펄프 재료를 제공할 수 있다.
- [0068] 일 실시예에서는 표백된 펄프 재료는 버진(virgin) 펄프, 재생 펄프, 크래프트, 아황산 펄프, 기계적(mechanical) 펄프, 이러한 펄프들의 조합, 재생 종이, 종이 티슈, 및 상기에서 나열된 펄프들 또는 그의 조합으로 만들어지는 종이들로 구성되는 그룹으로부터 선택된다.
- [0069] 본 발명의 추가적인 장점은 인쇄 등급 크래프트-기계적 종이(printing grade kraft-mechanical paper)에서 더 높은 가격의 크래프트 대신 더 낮은 가격의 기계적 펄프를 사용할 수 있다는 것이다. 화학 및 본원에 개시된 방법들의 사용은 백색도 및 황화에 대한 안정성을 높이며, 따라서 더 많은 양의 기계적 펄프를 사용하게 되어, 최종적인 종이 제품의 품질이 떨어지지 않으면서 비용 절감을 가져온다.
- [0070] 펄프는 스택 제조 단계에서 물에 현탁된다. 증백제(brightening agents), 염료들(dyes), 안료들(pigments), 충전제(fillers), 항균제(antimicrobial agents), 소포제(defoamer)들, pH 조절들 및 배수 보조제(drainage aids)와 같은 첨가제들이 또한 본 단계에서 스택에 첨가될 수 있다. 본원에서 사용되는 용어인 "스택 제조"는 웹(web)의 형성 전에 발생하는 스택 현탁액의 회석, 스크리닝(screening), 및 세정(cleaning)과 같은 과정들을 포함한다.
- [0071] 종이제조 공정의 습단부 단계는, 스택 현탁액 또는 펄프 슬러리를 종이제조 기계의 와이어 또는 펠트(felt) 상에 침전시킴으로써, 섬유들의 연속되는 웹을 형성하는 단계, 상기 웹을 배수하는 단계 및 상기 웹을 경화('프레싱')하여 시트를 형성하는 단계를 포함한다. 당해 기술분야에서 공지된 임의의 종이 제조 기계는 본 발명의 공

정에 사용하는 것이 적합하다. 이러한 기계로는, 실린더(cylinder) 기계들, 포드리니어(fourdrinier) 기계들, 트윈 와이어 포밍(twin wire forming) 기계들, 티슈 기계들 등 및 이들의 변형물 등이 있다.

- [0072] 종이제조 공정의 건단부 단계에서는, 웹은 건조되고, 사이즈 프레스(size pressing), 캘린더링(calendering), 표면 개질제로 스프레이 코팅, 프린팅, 커팅, 주름형성 등과 같은 추가적인 공정들이 적용될 수 있다. 사이즈 프레스 및 캘린더 워터박스에 추가하여, 건조된 종이는 스프레이붐(sprayboom)을 사용하는 스프레이 코팅에 의해서 코팅될 수 있다.
- [0073] 시트 형성 전에 산화제를 첨가한 실시예에서는, 유기 과산화산을 제외한 산화제가 사용된다. 산화제가 시트 형성 후에 적용되거나, 산화제가 광학 증백제와 함께 진한 스택에 첨가되는 경우, 유기 과산화산을 포함하는 산화제가 사용된다.
- [0074] 따라서, 시트 형성 전에 산화제가 첨가된 실시예들에서는, 상기 산화제는 과산화수소, 무기 과산화물(peroxides), 초과산화물(superoxides) 및 과산화-초과산화물(peroxide-superoxides), 무기 과산화산 및 그의 염, 과산화수화물(peroxyhydrates), 수용성 유기 과산화물, 니트로소디설포네이트(nitrosodisulfonates), 차아염소산염(hypochlorites), 하이포브로마이트(hypobromites), 아염소산염(chlorites), 염소산염(chlorates), 브롬산염(bromates), 과염소산염(perchlorates), 이산화염소(chlorine dioxide), 클로로아민(chloroamines), 클로로아미드(chloroamides), 클로로설파미드(chlorosulfonamides), 브로모아민(bromoamines), 브로모아미드(bromoamides), 브로모설파미드(bromosulfamides) 클로로설포산(chlorosulfonic acid), 브로모설포산(bromosulfonic acid) 및 염소로부터 선택될 수 있다.
- [0075] 시트 형성 전에 산화제가 첨가된 다른 실시예들에서는, 상기 산화제는 과산화수소, 활성화된 과산화수소, 차아염소산염(hypochlorites), 하이포브로마이트(hypobromites), 클로로아민(chloroamines), 클로로아미드(chloroamides), 클로로설파미드(chlorosulfamides), 브로모아민(bromoamines), 브로모아미드(bromoamides), 브로모설파미드(bromosulfamides), 클로로설포산(chlorosulfonic acid) 및 브로모설포산(bromosulfonic acid)으로부터 선택될 수 있다.
- [0076] 산화제가 시트 형성 후에 첨가되거나 또는 산화제가 광학 증백제들과 함께 진한 스택에 첨가되는 실시예들에서는, 상기 산화제는 과산화수소, 유기 과산화산, 무기 과산화물, 초과산화물 및 과산화-초과산화물, 무기 과산화산 및 그의 염, 과산화수화물, 수용성 유기 과산화물, 니트로소디설포네이트들(nitrosodisulfonates), 차아염소산염, 하이포브로마이트, 아염소산염, 염소산염, 브롬산염, 과염소산염, 이산화염소, 클로로아민, 클로로아미드, 클로로설파미드, 브로모아민, 브로모아미드, 브로모설파미드, 클로로설포산, 브로모설포산 및 염소로부터 선택될 수 있다.
- [0077] 산화제가 시트 형성 후에 첨가되거나 또는 산화제가 광학 증백제들과 함께 진한 스택에 첨가되는 다른 실시예에서는, 상기 산화제는 과산화수소, 활성화된 과산화수소, 과초산(peracetic acid), 차아염소산염, 하이포브로마이트, 클로로아민, 클로로아미드, 클로로설파미드, 브로모아민, 브로모아미드, 브로모설파미드, 클로로설포산 및 브로모설포산으로부터 선택될 수 있다.
- [0078] 본 기술분야에서 공지된 것과 같이, 산화제는 혼합된 구성물질로 예비제형화되거나, 또는 제자리에서(in-situ) 형성될 수 있다. 제자리에서의 제조가 특정 환경, 예를 들어 원하는 산화제가 상대적으로 불안정하거나 또는 상기 시스템에서 빠르게 소모되는 경우에는 더 바람직하다. 예를 들어, 과초산 및 과초산-과산화수소 혼합물들은 과산화수소와 테트라아세틸에틸렌디아민(tetraacetylenediamine)을 혼합하여 제자리에서 형성될 수 있다. 하이포브로마이트는 브롬화 나트륨과 차아염소산 나트륨을 혼합하여 제자리에서 제조될 수 있다. 클로로아민들은 브롬화 암모늄, 요소(urea), 또는 디메틸하이단토인(dimethylhydantoin) 및 차아염소산 나트륨을 혼합하여 제자리에서 형성될 수 있다. 클로로설파메이트들은 브롬화 나트륨, 하이포아염소산 나트륨 및 설파산(sulfamic acid)을 혼합하여 제자리에서 제조될 수 있다.
- [0079] 출원인은 또한 하기에 기재된 바와 같은 킬란트들과 함께 산화제들이 사용되면, 펄프의 열적 안정성이 증가되고, 펄프 내의 발색구조(chromophoric structure)가 감소됨에 따라 종이 제품의 백색도가 향상된다는 것을 알아 내었다.
- [0080] 일 실시예에서, 하나 이상의 킬란트들은 표백된 펄프 또는 종이 제품에 첨가된다. 본 발명의 실시예에 따른 적합한 킬란트들은, 펄프의 구성성분들로 유색 제품을 형성하고, 표백된 펄프 또는 종이 제품들에서의 색채(color)-형성 반응을 촉진하는 전이금속을 킬레이트 할 수 있는 화합물들을 포함한다.
- [0081] 대표적인 킬란트들은 유기 포스포네이트(phosphonates), 포스페이트, 카르복실산, 디티오카바메이트

(dithiocarbamates), 이들의 염, 및 이의 조합을 포함하나, 이에 한정되지는 않는다.

[0082] "유기 포스포네이트"는 포스포산($\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$)의 유기 유도체를 의미하는데, 상기 유도체는 하나의 C-P 결합을 포함하고, 이의 예로는 $\text{HEDP}(\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2)$, 1-하이드록시-1,3-프로판디일비스-포스포산($(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$); 바람직하게는, 상기 유도체는 상기 C-P 결합에 인접하여(부근에) 하나의 C-N 결합을 포함하는데, 예를 들어 $\text{DTMPA}((\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2]_2)$, $\text{AMP}(\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_3)$, $\text{PAPEMP}((\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2)$, $\text{HMDTMP}((\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2)$, $\text{HEBMP}(\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ 등일 수 있다.

[0083] "유기 포스페이트"는 하나의 C-P 결합을 가지는 아인산(phosphorous acid), $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_3$ 의 유기 유도체들을 의미하는데, 이의 예로는 트리에탄올아민 트리(포스페이트 에스테르)($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2)_3$) 등이 있다.

[0084] "카르복실산"은 하나 이상의 카르복실기(들), $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 를 포함하는 유기 화합물을 의미하는데, 바람직하게는 $\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ 결합에 인접하여(부근에) 하나의 C-N 결합을 갖는 아미노카르복실산을 의미하며, 예를 들어 $\text{EDTA}((\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2)$, $\text{DTPA}((\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2)$, 등 및 그의 알칼리 및 알칼리 토금속 염들과 같은 아미노카르복실산 등이 있다.

[0085] "디티오카바메이트(dithiocarbamates)"는 단량체인 디티오카바메이트, 중합체인 디티오카바메이트, 폴리디알릴아민 디티오카바메이트(polydiallylamine dithiocarbamates), 2,4,6-트리머캡토-1,3,5-트리아진(2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine), 디소듐 에틸렌비스디티오카바메이트(disodium ethylenebisdithiocarbamate), 디소듐 디메틸디티오카바메이트(disodium dimethyldithiocarbamate) 등을 포함한다.

[0086] 일 실시예에서는, 킬란트는 디에틸렌-트리아민-펜타메틸렌 포스포산(diethylene-triamine-pentamethylene phosphonic acid (DTMPA)) 및 그의 염, 디에틸렌트리아민펜타아세트산(diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA)) 및 그의 염, 및 에틸렌디아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)) 및 그의 염으로 구성되는 그룹으로부터 선택된다.

[0087] 출원인은 또한, 광학 증백제들("OBA's")과 함께 사용되는 산화제는, 광학 증백제(OBA)의 효과를 증진시키는 것을 알아내었다. 산화제들은 또한 색채 배합을 개선시킨다. 이는, 비교할 만한 백색도 및 색채를 달성하는데 필요한 청색 염료와 같은 증백제(brighteners)와 광학 증백제들의 양을 감소시킬 수 있다. OBA 및 염료들의 일부를 산화제로 바꾸는 것은, 펄프 및 종이 생산자들이 종이 제품에서의 수용할 수 있는 백색도 수준을 유지하고 목표 색채를 달성하면서, 생산비용을 감소시키고 존재하는 OBA 및 염료들의 전체 양을 감소시키는 것이 가능하도록 한다. 어떤 경우에서, 염료들을 완전히 제거하고 컬러를 유지하는 것이 가능하다.

[0088] 따라서, 또 다른 실시예에서, 하나 이상의 광학 증백제들("OBA's")은 표백된 펄프 또는 종이 제품에 첨가된다.

[0089] "광학 증백제들"은 자외선을 흡수하고 가시 스펙트럼(청색)에서 더 높은 진동수(frequency)로 흡수한 자외선을 다시 방출함으로써, 스타크 공급물에 첨가되는 경우, 종이 시트에 백색의, 밝은 외관을 가지도록 하는 형광 염료들 또는 안료들이다. 대표적인 광학 증백제들은 아졸(azoles); 비페닐(biphenyl); 쿠마린(coumarins); 퓨란(furans); 음이온, 양이온 및 음이온(중성) 화합물을 포함하는 이온성 증백제(예를 들어, Eastern Color & Chemical Co. (Providence, RI)로부터 구입가능한 Eccobrite® 및 Eccowhite® 화합물); 나프탈이미드(naphthalimides); 피라젠(pyrazenes); 치환된(예를 들어, 설포네이트화된) 스틸벤(stilbens)(예를 들어, Clariant Corporation (Muttens, Switzerland)로부터 구입가능한 광학 증백제들의 Leucophor® 범위, 및 Ciba Specialty Chemicals (Basel, Switzerland)로부터 구입가능한 Tinopal®); 상기 광학 증백제들의 알칼리금속 염, 알칼리토금속 염, 전이금속 염, 유기 염 및 암모늄 염을 포함하는 그러나 이에 제한되지 않는 이러한 화합물의 염; 하나 이상의 상기 광학 증백제들의 조합 등이 있다.

[0090] 일 실시예에서는 광학적 증백제들은 디설포네이트된(disulfonated), 테트라설포네이트된 및 헥사설포네이트된 Tinopal® OBAs의 그룹으로부터 선택된다.

[0091] 산화제들, 환원제들, 킬란트들 및/또는 광학 증백제들의 투입량은 표백된 펄프 또는 표백된 펄프로부터 제조되는 종이 제품의 원하는 백색도 및 황화에 대해 저항을 달성하는데 필요한 양이며, 이러한 투입량은 환원제, 킬란트 또는 광학 증백제의 특성과 처리되는 펄프나 종이 및 적용 방법에 기초하여 당업계에서 통상적인 기술을 가진 사람에 의해서 즉시 결정될 수 있다. 환원제들은 산화제 전에 또는 후에 표백된 펄프 재료에 첨가될 수 있

다. 킬란트 및 광학 증백제들은 산화제들 전에, 후에, 또는 동시에 첨가될 수 있거나, 또는 표백된 펄프 재료에 첨가하기 위해 산화제와 함께 제형될 수 있다.

- [0092] 표백된 펄프 또는 종이 제품에 첨가되는 산화제의 유효량은, 산화제에 의해서 처리되지 않은 펄프 또는 종이와 비교하여 펄프 또는 종이의 백색도 및 열적 황화에 대한 저항을 향상시키는 산화제의 양이다. 백색도 및 열적 황화에 대한 저항을 결정하는 방법은 본원에 기재되어 있다.
- [0093] 일반적으로, 오븐에서 건조된(oven-dried) 펄프에 대하여, 약 0.0005 내지 약 2, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.25 중량 퍼센트의 산화제가 표백된 펄프 또는 종이 제품에 첨가된다.
- [0094] 상기에서 기재된 바와 같이, 산화제는 하나 이상의 환원제과 함께 사용될 수 있다. 환원제는 산화제 전에 또는 후에 첨가될 수 있다. 표백된 펄프 또는 종이 제품에 첨가된 환원제의 유효량은, 산화제와 함께 사용되는 경우에, 환원제로 처리되지 않은 펄프 또는 종이와 비교하여, 펄프 또는 종이의 백색도 및 열적 황화에 대한 저항을 향상시키는 환원제의 양이다.
- [0095] 일반적으로, 오븐-건조된 펄프에 대하여, 약 0.005 내지 약 2, 바람직하게는 약 0.05 내지 0.25 중량 퍼센트의 환원제는 표백된 펄프 또는 종이 제품에 첨가된다.
- [0096] 일반적인 적용에서, 오븐-건조된 펄프에 기초한 약 0.001 내지 약 1, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.1 중량 퍼센트의 포스포네이트, 포스페이트, 또는 카르복실산 킬란트 및/또는 약 0.002 내지 약 0.02 중량 퍼센트의 디티오키아마이트를 킬란트가 표백된 펄프 또는 종이 제품에 첨가된다.
- [0097] 통상적으로, 광학 증백제는, 오븐-건조된 펄프에 대하여, 약 0.005 내지 약 2, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.1 중량 퍼센트의 양으로 첨가된다.
- [0098] 산화제들, 환원제들, 킬란트들 및/또는 광학 증백제들은 제지 또는 티슈 제조 공정에의 어떤 지점에서 표백된 펄프 또는 종이에 첨가될 수 있다. 대표적인 첨가 지점으로는, (a) 대기 체스트(latency chest)안의 펄프 공급 물에; (b) 저장(storage), 혼합(blending), 또는 이송(transfer) 체스트 안에서의 표백 단계 후의 펄프에; (c) 실린더 또는 플래시(flash) 건조 이후의 표백, 세정 및 탈수 후의 펄프에; (d) 클리너(cleaners) 이전 또는 이후에; (e) 초지기 헤드박스로의 팬 펌프(pan pump) 이전 또는 이후에; (f) 초지기 백색수(white water)에; (g) 사일로(silo) 또는 세이프 올(save all)에; (h) 프레스 부(press section)(예를 들어, 사이즈 프레스(size press), 코팅기(coater) 또는 스프레이 바(spray bar)를 사용하는 프레스 부에); (i) 건조부(drying section)(예를 들어, 사이즈 프레스, 코팅기(coater), 또는 스프레이 바를 사용하는 건조부에); (j) 와이퍼 박스(wafer box)를 사용하는 캘린더 상에; 및/또는 (k) 기계에 붙어 있지 않은(off-machine) 코팅기 또는 사이즈 프레스 내의 종이 상에; 및/또는 (l) 컬 조절 유닛(curl control unit) 등이 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0099] 산화제들, 환원제들, 킬란트들 및/또는 광학 증백제들이 첨가되어야 할 정확한 지점은 배치된 특정 장비, 사용되는 정확한 공정 조건들 등에 좌우될 것이다. 어떤 경우들에서는, 환원제들, 킬란트들 및/또는 광학 증백제들은 최적의 효율을 를 위해 하나 이상의 지점에서 첨가될 수 있다.
- [0100] 적용은 제지 공정에서, 통상적으로 사용되는 수단에 의할 수 있는데, 예를 들어 "분리-공급(split-feeding)", 이러한 분리 공급은 환원제, 킬란트 및/또는 광학 증백제의 일부는 제지 공정에서의 한 지점, 예를 들어 펄프 상에 또는 젖은 시트에(건조기들 전에) 적용되고, 나머지 부분은 이어지는 지점(예를 들어, 사이즈 프레스)에서 첨가된다.
- [0101] 일 실시예에서, 산화제들은 묽은 스택에서 표백된 펄프 재료에 적용된다. 이러한 실시예의 목적들을 위해, "묽은 스택"은 건조 고체들(dry solids)을 기준으로 약 5% 미만의 농도를 가진 스택 용액을 의미한다.
- [0102] 일 실시예에서, 산화제들은 진한 스택에서 표백된 펄프 재료에 사용되고, "진한 스택"은 건조 고체들을 기준으로 약 5% 내지 약 30% 의 농도를 가진 스택 용액을 의미한다.
- [0103] 일 실시예에서, 상기 산화제들은 젖은 시트에 사용된다.
- [0104] 일 실시예에서, 상기 산화제들은 사이즈 프레스에 사용된다.
- [0105] 상기 황성화제, 킬란트들 및/또는 광학 증백제들은 산화제 전에, 후에 또는 산화제와 동시에, 그리고 서로 함께 표백된 펄프 및 종이 제품에 첨가될 수 있다.
- [0106] 환원제들 및 광학 증백제들을 사용하는 대표적인 적용에서, 환원제들은 광학 증백제들 전에 또는 후에(예를 들

어, 혼합 체스트에서 또는 묶은 스타에서) 표백된 펄프 재료에 첨가될 수 있다.

- [0107] 다른 적용에서, 산화제들, 광학 증백제들 및 킬란트들은 저장, 혼합, 또는 이송 체스트에서, 묶은 스타에서 또는 습단부(wet end) 및 사이즈 프레스에서 표백된 펄프 재료에 첨가될 수 있으며, 습단부에서 첨가되는 광학 증백제들의 상대적인 양은 감소되고, 사이즈 프레스에서의 광학 증백제들의 상대적인 양은, 본원에서 기재된 바와 같이 산화제와 함께 사용되는 경우 사이즈 프레스에서 관찰된 광학 증백제들의 더 높은 반응에 기초하여, 증가되었다. 사이즈 프레스에서 사용되는 더 바람직한 산화제는 과초산(peracetic acid)이다.
- [0108] 출원인은 또한 산화제들 및 광학 증백제들을 진한 스타에 첨가하는 것은, 묶은 스타에 OBA를 첨가한 후에 진한 스타에 산화제를 첨가하는 경우와 비교하여, 표백된 펄프 재료의 백색도를 향상시키고, 습단부 백색도 안정성을 개선시키고 및 광학 증백제("OBA" 활성)의 형광성을 증가시킨다는 것을 알게 되었다. 산화제들은 광학 증백제들 이전에, 이후에 또는 광학 증백제들과 동시에 진한 스타에 첨가될 수 있다. 산화제들은 또한 진한 스타에 첨가하기 위해 광학 증백제들과 함께 제형될 수 있다. 이런 실시예에 따른 더 바람직한 산화제는 과초산이다.
- [0109] 산화제들은 또한 표백된 펄프 재료에 적용을 위해 단일 제품에서 어떤 킬란트들, 광학 증백제들, 및/또는 활성 화제와 함께 제형될 수 있다. 대표적인 제형은 산화제, 하나 이상의 활성화제들 및 선택적으로 하나 이상의 킬란트들을 포함한다.
- [0110] 또다른 제형은 하나 이상의 산화제들 및 하나 이상의 광학 증백제들을 포함한다. 이러한 제형은 습식 종이 시트에 적용되거나 또는 습식 종이 시트에 적용을 위해 표면 사이징 용액(sizing solution) 혼합될 수 있다. 상기 제형은 또한 사이즈 프레스에 적용될 수 있다.
- [0111] 산화제들, 환원제들, 킬란트들 및/또는 광학 증백제들은 또한 하나 이상의 부분적으로 중화된 폴리카르복실산(polycarboxylic acid)들, 더 바람직하게 폴리아크릴산(polyacrylic acid)($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, (여기서 n은 약 10 내지 약 50,000)과 같은 폴리카르복실산들로 조합하여 사용된다. 폴리카르복실산은 수산화 나트륨과 같은 알칼리로 목표 pH (아래 논의된 것처럼 통상적으로 5-6)로 중화될 수 있다.
- [0112] 산화제들, 환원제들, 킬란트들 및 광학 증백제들 및 폴리카르복시리레이트들은 통상적으로 제지에 사용되는 다른 첨가제들에 추가하여 사용될 수 있는데, 이러한 사용에 의해 최종 종이 제품의 하나 이상의 성질들을 개선시키거나, 종이 자체를 생산하는 공정에서 보조하거나, 또는 두 가지 모두를 하기 위하여 종이 제조에 통상적으로 사용된다. 이러한 첨가제들은 일반적으로 기능 첨가제들(functional additives) 또는 조절 첨가제들(control additives)로 분류될 수 있다.
- [0113] 기능 첨가제들은 통상적으로 최종 종이 제품에 어떤 특별히 원하는 성질들을 향상 또는 부여하는데 사용되고 증백제들, 염료들, 충전제들, 사이징제들, 전분들, 및 접착제들을 포함하며 이에 제한되지 않는다.
- [0114] 조절 첨가제들은 종이의 물리적인 성질들에 중요하게 영향을 끼치지 않고 전체적인 공정을 향상시키도록 종이 생산 공정 동안에 혼합되는 첨가제들이다. 조절 첨가제들은 살생물제(biocides), 보류 보조제(retention aids), 소포제, pH 조절제, 피치(pitch) 조절제, 및 배수 보조제(drainage aids)를 포함한다. 본 발명의 공정을 사용하여 만들어진 종이 및 종이 제품들은 하나 이상의 기능 첨가제들 및/또는 조절 첨가제들을 함유한다.
- [0115] 안료들 및 염료들은 종이에 색채를 부여한다. 염료들은 유기 화합물들을 포함하는데, 상기 유기 화합물로는, 복합의(conjugated) 이중 결합 시스템; 아조(azo) 화합물; 금속의 아조 화합물; 안트라퀴논(anthraquinones); 트리아릴메탄(triarylmethane)과 같은 트리아릴(triaryl) 화합물; 퀴놀린 및 관련된 화합물; 산성 염료(알룸(alum)과 같은 유기 물질(rations)로 사용되는, 설포네이트 기들을 함유하는 음이온성 유기 염료들); 염기 염료들(아민 작용 기들을 함유하는 양이온성 유기 염료들); 및 직접적인 염료들(높은 분자량을 가지며, 셀룰로오스에 대해 특이적이고 직접적인 친화도를 가지는 산-타입(acid-type) 염료들); 뿐만 아니라 위에서 나열한 적합한 염료 화합물들의 조합 등이 있다. 안료들은 세밀하게 나누어진 하얀색 또는 색채를 가질 수 있는 광물(mineral)이다. 종이 제조 산업에서 가장 일반적으로 사용되는 안료들은 점토, 칼슘 카보네이트 및 이산화 티타늄(titanium dioxide)이다.
- [0116] 충전제들은, 종이에 첨가되어 불투명도 및 백색도를 증가시킨다. 충전제들은 칼슘 카보네이트(칼사이트(calcite)); 침전된 칼슘 카보네이트(PCC); (다양한 수화 형태들을 포함하는) 칼슘 설페이트; 칼슘 알루미늄에이트(aluminate); 산화 아연(zinc oxides); 활석(talc)과 같은 마그네슘 실리케이트(silicates); 예추석(anatase) 또는 금홍석(rutile)과 같은 이산화 티타늄(TiO_2); 수화된 SiO_2 및 Al_2O_3 로 구성되는 점토, 또는 카올린(kaolin); 합성 점토; 운모(mica); 질석(vermiculite); 무기 집합체(inorganic aggregates); 펄라이트

(perlite); 모래; 자갈(gravel); 사암(sandstone); 유리 알(glass beads); 에어로겔(aerogels); 크레로겔(xerogels); 씨겔(seagel); 비산회(fly ash); 알루미나(alumina); 마이크로구(microspheres); 속이 빈 유리구(hollow glass spheres); 다공성의 세라믹 구(porous ceramic spheres); 코르크(cork); 씨앗(seeds); 경량 폴리머; 조노틀라이트(xonotlite)(결정질의 칼슘 실리케이트 겔); 부석(pumice); 박락된(exfoliated) 암석; 폐기 콘크리트 제품; 부분적으로 수화 또는 수화되지 않은 수경 시멘트 입자; 및 규조토(diatomaceous earth), 뿐만 아니라 이러한 화합물들의 조합을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0117] 사이징제들은, 제조 공정 동안에 종이에 첨가되어, 종이를 통한 액체들의 침투에 대한 저항을 향상시키는 것에 도움을 준다. 사이징제들은 내부 사이징제들 또는 외부(표면) 사이징제들일 수 있으며, 하드-사이징(hard-sizing), 슬랙-사이징(slack-sizing), 또는 둘 다의 사이징 방법들일 수 있다. 더 자세하게, 사이징제들은 로진(rosin); 알루미늄(alum)($Al_2(SO_4)_3$)으로 침전된 로진; 아비에트산(abietic acid), 및 네오아비에트산(neoabietic acid) 및 레보피마릭산(levopimaric acid)과 같은 아비에트산 동족들(homologous); 스테아르산 및 스테아르산 유도체; 암모늄 지르코늄 카보네이트; 실리콘 및 실리콘 함유 화합물(예를 들어, GE-OSI로부터 구입가능한 RE-29, Dow Corning Corporation(Midland, MI)로부터 구입가능한 SM-8715); 일반 구조식 $CF_3(CF_2)_nR$ (이때 R은 이온, 양이온 또는 또다른 작용기임)의 형광화합물질(fluorochemicals)(예를 들어, Gortex); Hercules, Incorporated (Willmington, DE)로부터 구입가능한 Aquapel 364, Aquapel(I 752, Heron) 70, Hercon 79, Precise 787, Precise 2000, 및 Precise 3000과 같은 알킬케텐 2량체(alkylketene dimer; AKD); 및 알킬 석신 무수물(alkyl succinic anhydride) (ASA); 양이온 전분과 함께 ASA 또는 AKD의 에멀전; 알루미늄(alum)을 혼입한 ASA; 전분; 하이드록시메틸 전분(hydroxymethyl starch); 카르복시메틸셀룰로오스(CMC); 폴리비닐 알콜; 메틸 셀룰로오스; 알진네이트(alginates); 왁스(waxes); 왁스 에멀전들(wax emulsions); 및 이러한 사이징제들의 조합들을 포함한다.

[0118] 전분은 종이 제조에 많이 사용된다. 예를 들어, 전분은 보류 보조제, 건조-강화제(dry-strength agent) 및 표면 사이징제로써 기능을 한다. 전분들은 아밀로스(amylose); 아밀로펙틴(amylopectin); 다양한 양의 아밀로스 및 아밀로펙틴을 포함하는 전분(예를 들어, 25%의 아밀로스 및 75%의 아밀로펙틴(옥수수 전분); 그리고, 20% 아밀로오스 및 80% 아밀로펙틴(감자 전분)을 포함함); 효소에 의해서 처리된 전분; 가수 분해된 전분; 열처리된 전분(당업계에서 또한 "폴로 만들어진 전분들(pasted starches)"로 알려짐); 양이온성 전분들(예를 들어, 전분과 3차 아민을 반응시켜 4차 암모늄 염을 형성하는 반응으로부터 유래하는 전분); 음이온성 전분; (양이온성 및 음이온성 기능들을 모두 가지는) 양성 전분(ampholytic starches); 셀룰로오스 및 셀룰로오스 유도된 화합물들; 및 이러한 화합물들의 조합들을 포함하며, 이에 제한되지 않는다.

[0119] 본 발명의 방법은 밝은 표면을 가진 종이 제품들을 생산한다. 나아가, 신규한 조성물은 보통 사용하는 동안의 장기간(long-term)의 변색으로부터 종이를 더 잘 보호한다.

[0120] 하기에 기재되는 실시예에 따른 기재에 의해서 더 잘 이해될 수 있으며, 이러한 예들은 예시의 목적으로 제시될 뿐, 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예

[0121] 예들

[0122] 본 예들에서는, 충분한 50%의 수성 수산화 나트륨이 첨가하여 테스트되는 작용제(agent) 또는 조성물의 pH가 적합하도록 하였다. 본 예들에서의 모든 퍼센트는 건조된 펄프를 기준으로 중량 퍼센트로 주어진다.

[0123] 본 예들에서, 다음의 용어들은 지시되는 의미를 가질 것이다.

[0124] Br은 ISO 백색도(brightness) R457(TAPPI 525); Ye는 R313 황화도(yellowness); WI는 E313 순백도(whiteness); TMP는 열기계 펄프(thermomechanical pulp); CTMP는 화학-열기계 펄프(chemi-thermomechanical pulp); RMP는 정련기 기계 펄프(refiner mechanical pulp); OBA는 광학 증백제; EDTA는 $(HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$, 에틸렌 디아민테트라아세트산(ethylenediammetetraacetic acid); DTPA는 $(HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)CH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$, 디에틸렌트리아민펜타아세트산(diethylenetriaminepentaacetic acid); DTMPA는 $H_2O_3PCH_2N[CH_2CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2]_2$, 디에틸렌-트리아민-펜타메틸렌포스포산(diethylene- triamine-pentamethylene phosphonic acid); PAA는 과초산(peracetic acid).

- [0125] 처리
- [0126] 핸드시트들(handsheets)은 표백된 펄프로 만들어지고 이후 실험들에 사용되는데, 실험들에서 환원제들은 드럼-건조(드럼 건조시 온도: 100℃) 이전 또는 드럼-건조 이후에 (프레스 이전 또는 이후에) 젖은 시트 상에 적용되었다. 세 번째 선택은 분리-공급 적용이다. 표면 사이징 적용은 드럼 건조기에 하나 이상의 횟수로 진행되었다.
- [0127] 테스트되는 작용제 또는 조성물 용액의 양은 펄프 샘플의 건조 중량에 기초하여 정해졌다. 작용제 또는 조성물 용액들은 로드(rod)를 사용하여, 가능한 균일하게, 수용액으로 적용되었다. 테스트 시트들은 균일한 조건들에서 (1회) 실험실 드럼 건조기를 사용하여 건조되었다.
- [0128] 상기 핸드시트들은 (a) a Buchner funnel (프레스된 및 공기-건조된 5g o.d. 펄프, 직경 15 cm) 및 (b) Noble&Wood 핸드시트 주형(mold) (8 in.sq., 60 g/m²). 백색도는 Elrepho and Technidyne 기구들을 사용하여 측정되었다.
- [0129] 테스트 장비
- [0130] 실험실 드럼 건조기.
- [0131] "Elrepho 3000," "Technidyne Color Touch 2 (Model ISO)" 또는 백색도 측정을 위한 또 다른 기구.
- [0132] Hitachi F-4500 형광 분광계(fluorescence spectrometer) 또는 상대적인 형광 강도 측정들을 위한 또 다른 기구.
- [0133] 마이크로피펫(micropopette).
- [0134] 표면 사이즈 적용 키트(패드 및 사이즈 3-적용(application) 로드(rod)).
- [0135] 일정한 습도의 룸(23℃, 50% 습도).
- [0136] 종이 샘플들을 가지는 떠 있는 플라스틱 박스를 수용할 수 있는 수조/자동온도조절장치.
- [0137] 담그는 방법(soaking method)을 위한 100 ml 응용 큐벳(cuvette).
- [0138] 건조 표면 적용 과정(표면 사이징, 담그는 방법)
- [0139] 1. 표준 절차에 따라 8×8-인치 핸드시트를 제조한다. 목표 건조 중량은 2.5g이다. 젖은 핸드시트들을 드럼 건조기에 1 싸이클 통과시킨다.
- [0140] 2. 시트를 1/8조각(0.31g)으로 자른다.
- [0141] 3. 50 ml의 테스트 튜브(tube)에서, 미리-결정된 픽업(pickup) 속도 및 목표 투여량에 기초하여, 미리-익힌 조리된(필요하다면) 전분 용액들 및 환원제 화합물 용액들을 제조한다.
- [0142] 4. 상기 종이 조각을 10초 동안 상기 용액에 담그고, 35초 동안 물방울을 떨어뜨리고, 이후에 프레스에 상기 종이 조각을 통과시킨다.
- [0143] 5. 상기 테스트 시트를 드럼-건조시키고 실온에서 평형화시킨다.
- [0144] 6. 백색도 및 황화도를 측정한다.
- [0145] 펄프 적용 과정:
- [0146] 화학물질들은 펄프(묶은 스타크 또는 진한 스타크)에 직접 첨가되고 밀봉된 봉지 안에서 펄프와 혼합되었다. OBA 증가를 위한 펄프 적용 과정에서 화학물질들은 20% 농도에서 표백된 크래프트 펄프에 직접 첨가되었고, 밀봉된 봉지들 안에서 펄프들에 혼합되었고, 30분 동안 45 내지 85℃로 유지되었다. 펄프는 5% 농도를 희석되었고, OBA는 첨가되었고, 펄프와 혼합되었으며, 공급물은 20분 동안 50℃로 유지되었다. 그런 다음, 그 슬러리는 더 희석되

있고, 핸드시트들은 표준 절차에 따라 제조되었다. OBA는 상업적인 제품으로서 첨가되었다.

[0147] 1. 표면 사이징 용액에서 산화제 및 OBA의 조합된 적용.

표 1

[0148] 진분(4.4% 종이에서)에서 소프트우드(softwood) 크래프트, 드럼-건조된 핸드시트들, 표면 사이징 적용

처리	Br	대조군에 대한 Br 증가 (Br gain vs. Control)	OBA 활성화
대조군	85.5		
0.25% Tinopal ABP-A(OBA)	90.2	4.7	
0.0375% PAA	86.2	0.7	
0.075% PAA	86.1	0.6	
0.0375% PAA + 0.25% OBA	91.0	5.5	0.8
0.075% PAA + 0.25% OBA	91.4	5.9	1.2
0.12% H ₂ O ₂	85.8	0.3	
0.12% H ₂ O ₂ + 0.25% OBA	90.8	5.3	0.6
0.041% NaClO	85.6	0.1	
0.041% NaClO + 0.25% OBA	90.7	5.2	0.5
0.5% OBA	94.2	8.7	
0.25% NaH ₂ PO ₄ + 0.5% OBA	94.8	9.3	0.6
0.12% H ₂ O ₂ + 0.25% NaH ₂ PO ₄ + 0.5% OBA	95.5	10.0	1.3
0.12% H ₂ O ₂ + 0.25% NaHCO ₃ + 0.5% OBA	95.1	9.6	1.0

[0149] 우리는 표면 사이징 용액에서 광학 증백제들이 산화제 성능 강화제(enhancer)들과 조합될 수 있다는 것을 알아냈다. 일반적으로, 광학 증백제들은 산화제들과 반응할 수 있다. 그러나, 표면 사이징 공정의 조건들은 이를 방지할 수 있을 정도로 충분히 온화하다는 것을 알아냈다. 다른 산화제들은 광학 증백제들의 성능에 우호적으로(positively) 영향을 미친다.

[0150] 2. 진한 스타크 펄프에서 다양한 산화제들의 적용(OBA는 스타크의 회석에 적용된다)

표 2

[0151] 소프트우드 크래프트, 드럼-건조된 핸드시트들. 단계 I - 10% 농도; 60℃, 1시간. 단계 II - 4% 농도, 60℃, 20분.

처리	Br	대조군에 대한 Br 증가	OBA 활성화
대조군	84.9		
0.374% Tinopal ABP-A(OBA)	96.9	12.0	
0.50% 과황산암모늄(Ammonium persulfate)	84.8	0.0	
0.50% 과황산암모늄 + 0.374% OBA	97.2	12.3	0.2
0.50% 과탄산나트륨(Sodium percarbonate)	86.1	1.3	
0.50% 과탄산나트륨 + 0.374% OBA	98.5	13.6	1.5
0.50% 과붕산나트륨(Sodium perborate)	85.6	0.8	
0.50% 과붕산나트륨 + 0.374% OBA	98.1	13.2	1.2
0.50% 클로로설파메이트(Chlorosulfamate)	84.5	-0.4	
0.50% 클로로설파메이트 + 0.374% OBA	97.3	12.4	0.3
대조군 - 인큐베이션 없음(no incubation)	84.4		

[0152] 본 예에서, 다른 산화물은 제지 공정 동안에 더 회석된 스타크에서 OBA의 적용에 따르는 진한 스타크에서 적용되었다. 몇몇 산화제들은 광학 증백제들과 상승적인(synergistic) 효과를 보여준다.

[0153] 3. 광학 증백제들 상에서 산화 전-처리(pre-treatment)의 상승적인 효과

표 3

[0154] 하드우드(hardwood) 크래프트, 공기-건조된 핸드시트들. 단계 I, 산화제 적용 - 10% 농도; 60℃, 3시간. 단계 II, OBA 적용 - 4% 농도, 60℃, 20분(OBA, Tinopal ABP-A과 함께 또는 없이).

산화제	투여량, % Actives ¹	OBA에 대한 Br 증가 (Br gain vs. OBA)
NaOCl/NaBr/설파산(sulfamic acid) 1:1.5:2	0.075	4.2
모노클로로아민(Monochloramine)	0.075	2.3
하이포염소산 나트륨(Sodium hypochlorite)/ 디메틸히단토인(dimethylhydantoin) 1:1	0.075	2.9
하이포염소산 나트륨(Sodium hypochlorite)/ 요소(urea) 1:1	1.1 - 1.6	6.7

[0155] ¹% Actives는 EPA Method 330.5에 따른 회석된 샘플에서 전체 잔여의 염소(chlorine)를 측정하여 결정된다.

표 4

[0156] 하드우드 크래프트, 공기-건조된 핸드시트들. 단계 I, 산화제 적용 - 10% 농도; 60℃, 3시간. 단계 II, OBA 적용 - 4% 농도, 60℃, 20분(OBA, Tinopal ABP-A과 함께 또는 없이).

산화제	투여량, % Actives ¹	대조군(OBA 없음)에 대한 Br 증가	OBA에 대한 Br 증 가
NaOCl/NaBr/설파산 1:1.5:2	0.015	0.8	3.0
NaOCl/요소 1:1	0.015	1.1	2.0

[0157] ¹% Actives는 EPA Method 330.5에 따른 회석된 샘플에서 전체 잔여의 염소를 측정하여 결정된다.

[0158] 표 3 및 표 4에서 보여진 상기 데이터는, OBA 활성화제로서 다른 산화제들의 상당한 효과를 보여준다. 특히, 흥미로운 것은, PAA로 실제적인 표백이 없는 경우에, OBA 성능에서 기록된 상당한 향상이 있다는 것이다.

[0159] 4. 활성화된 과산화수소의 적용

표 5

[0160] 하드우드 크래프트, 공기-건조된 핸드시트들. 단계 I, 산화제 적용 - 10% 농도; 60℃, 3시간. 단계 II, OBA 적용 - 4% 농도, 60℃, 20분(OBA, Tinopal ABP-A과 함께 또는 없이).

산화제	OBA에 대한 Br 증가
0.12% H ₂ O ₂	0.2
0.12% H ₂ O ₂ + 0.79% 테트라아세틸에틸렌디아민	1.7

0.12% H ₂ O ₂ + 0.5% 인산 일나트륨	1.8
0.12% H ₂ O ₂ + 0.05% 몰리브덴산 암모늄	1.0

표 6

[0161] 하드우드 크래프트, 공기-건조된 핸드시트들. 단계 I, 산화제 적용 - 10% 농도; 60°C, 3시간. 단계 II, OBA 적용 - 4% 농도, 60°C, 20분(OBA, Tinopal ABP-A과 함께 또는 없이).

산화제	OBA에 대한 Br 증가
0.0375% H ₂ O ₂	0.5
0.0375% H ₂ O ₂ + 0.5% 인산 일나트륨	3.1
0.0375% H ₂ O ₂ + 0.25% 인산 일나트륨	2.6

표 7

[0162] 하드우드 크래프트, 공기-건조된 핸드시트들. 단계 I, 산화제 적용 - 10% 농도; 60°C, 3시간. 단계 II, OBA 적용 - 4% 농도, 60°C, 20분(OBA, Tinopal ABP-A과 함께 또는 없이).

산화제	OBA에 대한 Br 증가
0.12% H ₂ O ₂	0.6
0.12% H ₂ O ₂ + 0.50% H ₃ PO ₄	4.0
0.12% H ₂ O ₂ + 0.25% NaHCO ₃	1.7
0.12% H ₂ O ₂ + 0.50% NaHCO ₃	4.3
0.12% H ₂ O ₂ + 0.05% Nalco 03P00054 ¹	3.3

[0163] ¹DTMPA에 기초한 과산화(peroxide) 안정제, Nalco Company로부터 구입가능하다, Naperville, IL.

[0164] 표 5 내지 7에서 보여진 데이터는 공정에서 상당히 개선된 성능을 생기게 하는 과산화수소를 활성화시키는 다른 방법들을 설명한다.

[0165] 5. 진한 및 묽은 스탁에서 산화제 조성물들의 적용; OBA와 함께 진한 스탁에서 산화제 조성물들의 적용.

표 8

[0166] 하드우드, 알칼리성 펄프, 드럼-건조된 핸드시트들. 단계 I, 산화제 적용 - 10% 농도; 60 ° C, 3시간. 단계 II, OBA 적용 - 4% 농도, 60 ° C, 20분(OBA, Tinopal ABP-A과 함께 또는 없이).

산화제	OBA(4% 농도)에 대한 Br 증가	OBA(10% 농도)에 대한 Br 증가
NaOCl/NaBr/설파산 1:1.5:2(0.0125% actives)	0.2	1.1
0.09% H ₂ O ₂ + 0.3% 인산 일나트륨	0.5	1.0

[0167] 표 8은 더 낮은(4%) 및 더 높은(10%) 농도의 펄프(하드우드, 제품으로서 0.35% OBA)에서 산화 화학의 적용을 설명한다.

표 9

[0168] 하드우드, 드림-건조된 핸드시트들.

산화제	OBA에 대한 Br 증가, 10% 농도의 산화제와 함께 첨가 되는 0.45%의 OBA	OBA에 대한 Br 증가 산화제는 10%의 농도로 첨가되고, 그 후에 4% 농도의 OBA 첨가(30분, 60℃)
펄프 #1, 알칼리성		
0.019% PAA	0.8	0.4
펄프 #2, 크래프트		
0.019% PAA	1.8	
0.038% PAA	2.4	
0.075% PAA	2.5	

[0169] 표 9는 OBA 및 산화제가 진한 스타크(10% 농도)에서 함께 적용되는 때에 산화 화학의 성능을 설명한다. 비교를 위해, 상기 화학들이 연속적으로 적용될 때 달성되는 더 적은 이득의 예가 주어진다.

[0170] 본 발명은 대표적인 또는 예시적인 실시예들로 위에서 기술한 반면에, 이러한 실시예들은 발명을 완전히 보여주거나, 제한하고자 하는 것이 아니다. 오히려, 본 발명은 뒤따라오는 청구항들에 정의된 바와 같이 발명의 사상 및 범위에 포함된 모든 대안들, 변형들 및 균등물들을 포함하고자 한다.