



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0100560
(43) 공개일자 2018년09월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21H 11/12 (2015.01) C08B 3/00 (2006.01)
C08B 5/00 (2006.01) D21H 11/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D21H 11/12 (2013.01)
C08B 1/003 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7018562
(22) 출원일자(국제) 2016년11월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년06월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/064053
(87) 국제공개번호 WO 2017/095831
국제공개일자 2017년06월08일
(30) 우선권주장
62/261,541 2015년12월01일 미국(US)

(71) 출원인
계폐 셀루로제 게엠베하
스위스, 체하-6300 추크, 그라페나우웨그 4
(72) 발명자
노니, 아르투어, 제이.
미국, 조지아주 30269, 피치트리 시티, 히든 스프
링스 레인 108
교우쉬, 제임스, 엠.
미국, 조지아주 30318 노스웨스트 애틀란타 리버
티 코트 2043
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
한라특허법인(유한)

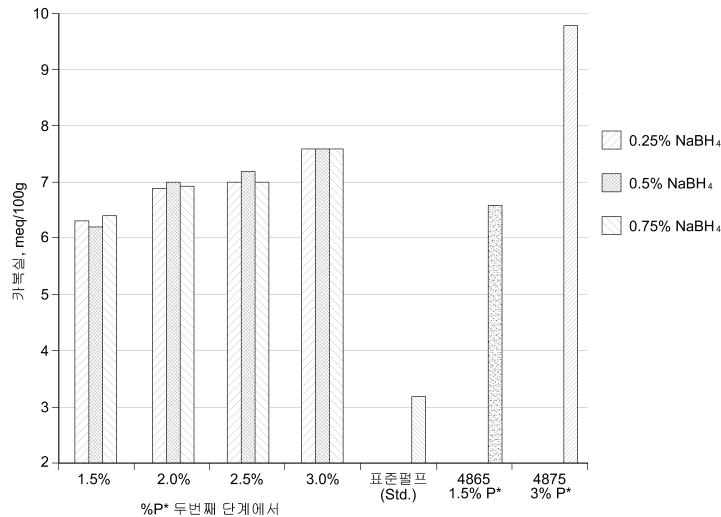
전체 청구항 수 : 총 41 항

(54) 발명의 명칭 **열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프 및 그의 제조 및 사용 방법**

(57) 요약

본 명세는 일반적으로 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프 및 그의 제조 및 사용 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 셀룰로스 펄프의 산화에 이어서 상기 산화된 기의 환원에 의해 제조될 수 있으며, 이는 셀룰로스 유도체 생성물로 보다 효율적으로 전환될 수 있는 개선된 열린 쇠 형태를 갖는 변형된 펄프를 생성시킬 수 있다. 본 명세는 또한 상기로부터 제조된 개선된 셀룰로스 유도체 생성물, 예를 들어 셀룰로스 에스테르, 셀룰로스 에테르, 및 재생 셀룰로스 생성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08B 11/00 (2013.01)
C08B 15/00 (2013.01)
C08B 15/02 (2013.01)
C08B 3/00 (2013.01)
C08B 5/00 (2013.01)
C08B 9/02 (2013.01)
C08L 1/24 (2013.01)
D21H 11/02 (2013.01)

(72) 발명자

코우어첸네, 찰스, 이.

미국, 조지아주 30078, 스티븐빌, 우드락 레인 3279

마트게스, 해리, 알.

미국, 테네시주 38017 콜리어빌 힐브룩 드라이브
591

카터, 블레이어, 알.

미국, 조지아주 30064, 사우스웨스트 마리에타 오
웬스 애비뉴 2719

명세서

청구범위

청구항 1

열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프의 제조 방법으로,

셀룰로스 펄프를 수득하고,

상기 셀룰로스 펄프를 적어도 하나의 산화 단계에서 산화시켜 산화된 셀룰로스 펄프를 형성시키고,

상기 산화된 셀룰로스 펄프에 적어도 하나의 환원 단계로 환원 반응을 가하여 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프를 형성시킴

을 포함하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

셀룰로스 펄프가 적어도 하나의 산화 단계 전에 약 1 미만의 구리값을 가지며, 상기 셀룰로스 펄프를 상기 적어도 하나의 산화 단계 동안 약 3 초과의 구리값으로 산화시키고, 상기 산화된 셀룰로스를 환원 단계 동안 약 0.5 미만의 구리값으로 환원시키는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

적어도 하나의 산화 단계를 퍼요오데이트, 이산화 질소 및 퍼옥사이드 및 금속 촉매 중 적어도 하나로부터 선택된 산화제로 수행하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

적어도 하나의 산화 단계를 과산화 수소, 및 구리 또는 철로부터 선택된 금속 촉매로 약 2 내지 약 6의 pH에서 수행하는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

적어도 하나의 산화 단계를 다-단계 표백 공정 중 적어도 하나의 단계 동안 수행하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

적어도 하나의 환원 단계를 리튬 알루미늄 하이드라이드, 나트륨 보로하이드라이드, 나트륨 시아노보로하이드라이드, 9-BBN-피리딘, 트리부틸틴 하이드라이드, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드, L-셀렉트라이드, 디보란, 디아젠 및 알루미늄 하이드라이드 중 적어도 하나로부터 선택된 환원제로 수행하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

환원제가 나트륨 보로하이드라이드인 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

적어도 하나의 환원 단계를 적어도 7의 pH에서 수행하는 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

산화된 셀룰로스 펄프에, 아염소산 나트륨 및 과산화 수소의 조합 또는 이산화 염소 및 과산화 수소의 조합을 포함하는 적어도 하나의 카복실화 단계를 가함을 또한 포함하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

산화된 셀룰로스 펄프에, 적어도 하나의 산화 단계 다음에 및 적어도 하나의 환원 단계 전에 적어도 하나의 카복실화 단계를 가하는 방법.

청구항 11

셀룰로스 펄프를 수득하고,

상기 셀룰로스 펄프를 적어도 하나의 산화 단계에서 산화시켜 산화된 셀룰로스 펄프를 형성시키고,

상기 산화된 셀룰로스 펄프에 적어도 하나의 환원 단계로 환원 반응을 가하여 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프를 형성시킴

을 포함하는 방법에 의해 제조된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

셀룰로스 펄프의 산화 단계가 다-단계 표백 공정 중 적어도 하나의 단계 동안 수행되는 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

셀룰로스 펄프의 산화 단계가 약 2 내지 약 6의 pH에서 과산화 수소 및 철 촉매로 수행되는 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

환원 반응이 적어도 7의 pH에서 리튬 알루미늄 하이드라이드, 나트륨 보로하이드라이드, 나트륨 시아노보로하이드라이드, 9-BBN-피리딘, 트리부틸틴 하이드라이드, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드, L-셀렉트라이드, 디보란, 디아젠 및 알루미늄 하이드라이드 중 적어도 하나로부터 선택된 환원제로 수행되는 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

산화된 셀룰로스 펄프에, 아염소산 나트륨 및 과산화 수소의 조합 또는 이산화 염소 및 과산화 수소의 조합을 포함하는 적어도 하나의 카복실화 단계를 가함을 또한 포함하는 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

산화된 셀룰로스 펄프에, 적어도 하나의 산화 단계 다음에 및 적어도 하나의 환원 단계 전에 적어도 하나의 카복실화 단계를 가하는 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프.

청구항 17

제 11 항에 있어서,
약 0.5 미만의 구리값을 갖는 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프.

청구항 18

제 11 항에 있어서,
약 6 mPa 미만의 점도를 갖는 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프.

청구항 19

제 11 항에 있어서,
0.5 meq/100 g 미만의 카복실 함량을 갖는 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프.

청구항 20

제 11 항에 있어서,
약 6 meq/100 g 초과 카복실 함량을 갖는 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프.

청구항 21

제 11 항에 있어서,
적어도 약 90%인 ISO 밝기를 갖는 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프.

청구항 22

셀룰로스 유도체 생성물의 제조 방법으로,
셀룰로스 펄프를 산화시켜 산화된 셀룰로스 펄프를 형성시키고 상기 산화된 셀룰로스 펄프에 환원 반응을 가함
을 포함하는 방법에 의해 제조된 하이드록실기를 갖는 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프를 수득하고;
상기 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프에, 셀룰로스 유도체 생성물을 형성시키기 위해서 상기 열린 쇠 변형된 셀룰
로스 펄프상의 복수개의 하이드록실기를 하이드록실기 이외의 치환체로 전환시키는 화학 반응을 가함
을 포함하는 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,
화학 반응이 에스테르화 반응인 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,
셀룰로스 유도체 생성물이 에틸셀룰로스, 메틸셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 카복시메틸 셀룰로스, 하
이드록시프로필 메틸셀룰로스, 하이드록시에틸 셀룰로스, 및 하이드록시에틸 메틸 셀룰로스로부터 선택되는 방
법.

청구항 25

제 22 항에 있어서,
화학 반응이 에테르화 반응인 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

셀룰로스 유도체 생성물이 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 디아세테이트, 셀룰로스 트리아세테이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 및 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트로부터 선택되는 방법.

청구항 27

제 22 항에 있어서,
화학 반응이 황화(xanthation) 반응인 방법.

청구항 28

제 27 항에 있어서,
셀룰로스 유도체 생성물이 레이온인 방법.

청구항 29

C2 및 C3 탄소를 포함하는 β -D-1,4-무수글루코스 단량체를 포함하는 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프로, 상기 C2 및 C3 탄소의 적어도 5%가 1차 알콜인 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프.

청구항 30

제 29 항에 있어서,
헤미셀룰로스 함량이 약 4% 미만인 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프.

청구항 31

제 29 항에 있어서,
 ΔR 이 약 2 미만인 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프.

청구항 32

제 29 항에 있어서,
점도가 적어도 약 12인 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프.

청구항 33

제 29 항에 있어서,
ISO 밝기가 적어도 약 90%이고, CIE가 적어도 약 85%이고, b^* 색값이 약 2.5 미만인 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프.

청구항 34

제 29 항에 있어서,
구리값이 약 0.2 미만인 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프.

청구항 35

셀룰로스 유도체 생성물의 제조 방법으로,
C2 및 C3 탄소를 포함하는 β -D-1,4-무수글루코스 단량체를 포함하는 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프를
수득하고, 상기 C2 및 C3 탄소의 적어도 5%가 1차 알콜이며;
상기 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프에, 셀룰로스 유도체 생성물을 형성시키기 위해서 상기 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프상의 복수개의 하이드록실기를 하이드록실기 이외의 치환체로 전환시키는 화학 반응을 가함
을 포함하는 방법.

청구항 36

제 35 항에 있어서,

화학 반응이 에스테르화 반응인 방법.

청구항 37

제 36 항에 있어서,

셀룰로스 유도체 생성물이 에틸셀룰로스, 메틸셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 카복시메틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 메틸셀룰로스, 하이드록시에틸 셀룰로스, 및 하이드록시에틸 메틸 셀룰로스로부터 선택되는 방법.

청구항 38

제 35 항에 있어서,

화학 반응이 에테르화 반응인 방법.

청구항 39

제 38 항에 있어서,

셀룰로스 유도체 생성물이 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 디아세테이트, 셀룰로스 트리아세테이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 및 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트로부터 선택되는 방법.

청구항 40

제 35 항에 있어서,

화학 반응이 황화 반응인 방법.

청구항 41

제 40 항에 있어서,

셀룰로스 유도체 생성물이 레이온인 방법.

발명의 설명

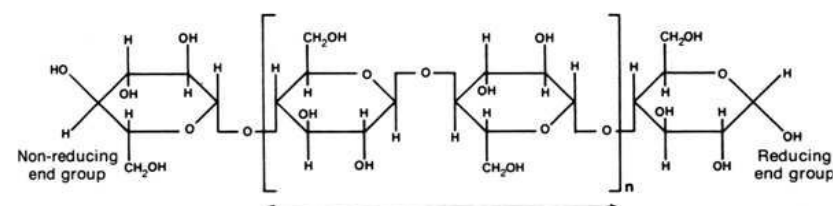
기술 분야

[0001] 본 명세는 일반적으로 셀룰로스 펄프의 중합체 쇄상의 글루코스 고리를 개방시켜, 상기 셀룰로스 펄프상 작용기의 화학적 유도체화로의 접근성이 증가하도록 변형시킨 신규의 셀룰로스 펄프에 관한 것이다. 본 명세의 열린 쇄 변형된 셀룰로스는 셀룰로스 유도체 생성물, 예를 들어 셀룰로스 에스테르, 셀룰로스 에테르, 및 재생 셀룰로스 생성물의 제조에 사용될 수 있다.

배경 기술

[0002] 셀룰로스 펄프는 식물계 물질, 예를 들어 목재 또는 목화로부터 셀룰로스 섬유를 화학적으로 또는 기계적으로 분리시킴으로써 제조될 수 있다. 셀룰로스 펄프는 목재로부터 유도되는 경우, 3개의 주성분, 즉 셀룰로스, 헤미셀룰로스 및 리그닌으로 구성된다. 셀룰로스는 하기 화학식 1에 도시된 바와 같이, 반복되는 β-D-1,4-무수글루코스 단량체들로 구성되는 직쇄의 분지되지 않은 중합체이다.

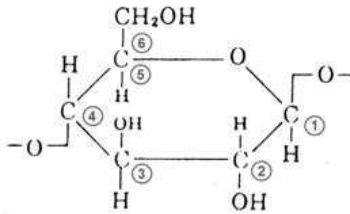
[0003] [화학식 1]



[0004]

[0005] 셀룰로스 쇠를 구성하는 상기 무수글루코스 단량체의 탄소 원자는 하기 화학식 2에 도시된 바와 같이 C1 내지 C6으로 통상적으로 표지되었으며, 이때 인접한 무수글루코스 단량체들은 하나의 글루코스 단량체의 C1 탄소와 다음 단량체의 C4 탄소간의 결합에 의해 연결된다.

[0006] [화학식 2]



[0007]

[0008] 셀룰로스 유도체 생성물들, 예를 들어 셀룰로스 에스테르, 셀룰로스 에테르 및 재생 셀룰로스 생성물은 셀룰로스에, 상기 무수글루코스 단량체상의 작용기, 예를 들어 하이드록실기를 하이드록실기 이외의 치환체로 교체시키는 화학 반응을 가하는 공정들로부터 유도되는 생성물들이다. 전통적으로, 상기와 같은 셀룰로스 유도체 생성물은 낮은 수준 또는 감지할 수 없는 수준의 헤미셀룰로스 및 리그닌을 갖는 목재 또는 목화-기재 고 알파 셀룰로스 펄프로부터 제조되었다.

[0009] 상기 셀룰로스 펄프의 셀룰로스 유도체 생성물로의 전환에 있어서 제한 인자들 중 하나는 화학물질의 상기 셀룰로스 쇠의 작용기, 예를 들어 하이드록실기로의 접근성이며, 상기 제한된 접근성은 상기 반응의 반응성 및/또는 전체적인 전환 효율을 감소시킬 수 있다. 상기 제한된 접근성은 적어도 부분적으로, 상기 β-D-1,4-무수글루코스 단량체의 C2 및 C3 탄소상의 2차 하이드록실기와 결합된 결합에 의해 야기되는 셀룰로스 섬유들의 고도로 결정성인 구조적 성질에 기인한다. 예를 들어, C2 탄소의 하이드록실기는 인접한 셀룰로스 쇠의 하이드록실기와 수소 결합을 형성하거나, 또는 C3 탄소의 하이드록실기는 인접한 쇠의 C1 및 C5 탄소 사이에 위치한 엔도사이클릭 산소와 결합을 형성할 수 있다. 상기 결합은 셀룰로스 펄프의 개별적인 쇠들 간에 경직된, 고도로 결정성인 구조를 생성시킨다. 상기 셀룰로스 펄프의 결정성 구조내에 함유된 하이드록실기는 셀룰로스 펄프의 유도체 생성물, 예를 들어 셀룰로스 에테르 및 재생 셀룰로스 생성물, 및 특히 산 촉매화된 생성물, 예를 들어 셀룰로스 에스테르로의 전환에 사용되는 화학물질에의 접근이 어렵다. 이러한 제한된 접근성은 연재 펄프(전통적으로 경제 펄프보다 더 높은 결정도를 나타낸다)에 특히 문제가 되는 것으로 밝혀졌다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 셀룰로스 펄프로부터 셀룰로스 유도체 생성물을 제조하기 위한 전통적인 방법과 관련된 단점 및 문제점들에 비추어, 하이드록실기와 같은 작용기에 대해 개선된 접근성을 갖는 셀룰로스 펄프가 요구된다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 증가된 수준의 1차 알콜기를 갖는 신규의 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프를 제공한다. 상기와 같은 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 상기 셀룰로스 무수글루코스 단량체상에 위치한 작용기, 예를 들어 하이드록실기로의 개선된 접근성을 나타내어, 셀룰로스 유도체 생성물의 제조 공정에 출발 물질로서 사용시 증가된 반응성 및/또는 전환 효율을 도출한다. 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 상기와 같은 유도체 생성물의 제조에 종종 사용되는 바와 같이, 개선된 용해를 나타낼 수 있는 것으로 또한 여겨진다. 본 명세서에 기재된 상기 신규의 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 상기와 같은 용도에 전통적으로 사용되는 보다 값비싼 고 알파 셀룰로스 펄프 대신 사용될 수 있다. 본 발명은 또한 상기와 같은 신규의 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프로부터 제조된 셀룰로스 유도체 생성물, 예를 들어 셀룰로스 에스테르, 셀룰로스 에테르, 재생 셀룰로스 및 다른 특수 생성물을 제공한다.

[0012] 본 발명은 또한 증가된 수준의 1차 알콜기를 갖는 신규의 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프의 제조 방법을 제공한다. 본 명세서에 기재된 방법에 따라, 셀룰로스 펄프의 결정성 구조를, 먼저 셀룰로스 무수글루코스 단량체상에 위치한 2차 알콜기를 산화시켜 C2 및 C3 탄소에 알데하이드 및/또는 카복실 구조를 포함하는 산화된 펄프를 생성시킨 다음, 두 번째로 상기 산화된 펄프에 환원 반응을 가하여 상기 산화된 셀룰로스상의 알데하이드 및/또는 카복실기를 1차 알콜로 전환시킴으로써 감소시킬 수 있다.

[0013] 이러한 2차 알콜의 1차 알콜로의 최종적인 변환은 전통적인 셀룰로스 펄프와 비교시 추가의 화학적 유도체화로 의 작용기의 보다 큰 접근성을 갖는 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프를 제공하는 것으로 여겨진다. 이론에 얽매 이고자 하는 것은 아니지만, 본 명세서에 기재된 상기 신규의 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프상에 위치한 작용기, 및 특히 새롭게 생성된 1차 알콜기의 이러한 보다 큰 접근성은 추가의 화학적 유도체화 공정들, 예를 들어 에스테르화, 에테르화 또는 황화(xanthation)/재생 공정에서 용해, 반응성, 유도체화 비율 및/또는 치환 수준 중 적어도 하나를 증가시키는 것으로 여겨진다. 이러한 증가된 용해, 반응성, 유도체화 비율 및/또는 치환 수준은 전문가들로 하여금 전통적인 셀룰로스 펄프에 비해 보다 긴 쇠 및/또는 보다 고도로 치환되거나 분지 된 치환체를 갖는 본 명세서에 기재된 신규의 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프를 유도체화할 수 있게 한다.

[0014] 본 명세서의 추가적인 목적 및 장점들을 하기의 설명에 부분적으로 제시할 것이다. 본 명세서의 목적 및 장점들은 첨부된 특허청구범위에서 특별히 지적하는 요소들 및 조합들에 의해 추가로 실현되고 획득될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 실시예 1로부터의 카복실 함량 결과를 도시한다.
- 도 2는 실시예 1로부터의 알데하이드 함량 결과를 도시한다.
- 도 3은 실시예 1로부터의 카보닐 함량 결과를 도시한다.
- 도 4는 실시예 1로부터의 점도 함량 결과를 도시한다.
- 도 5는 실시예 1로부터의 밝기 함량 결과를 도시한다.
- 도 6은 실시예 2로부터의 카복실 함량 결과를 도시한다.
- 도 7은 실시예 2로부터의 알데하이드 함량 결과를 도시한다.
- 도 8은 실시예 2로부터의 카보닐 함량 결과를 도시한다.
- 도 9는 실시예 2로부터의 점도 함량 결과를 도시한다.
- 도 10은 실시예 2로부터의 밝기 함량 결과를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명은 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프, 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프의 제조 방법, 및 상기와 같은 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프로부터 제조된 셀룰로스 유도체 생성물을 개시한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프"란 용어는 본 명세서에 상세히 기재된 산화 및 환원 단계가 가해지지 않은 셀룰로스 펄프에 비해 셀룰로스 무수글루코스 단량체상에 위치한 C2 및 C3 탄소에 증가된 수준의 1차 알킬기를 갖는 셀룰로스 펄프를 지칭한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "1차 알콜"이란 용어는 하이드록실(-OH)기를 갖는 탄소가 오직 하나의 다른 탄소에 부착된 알콜을 의미한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "2차 알콜"이란 용어는 하이드록실(-OH)기를 갖는 탄소가 2개의 다른 탄소에 부착된 알콜을 의미한다.

[0017] 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 목재 또는 목화를 포함한 임의의 통상적인 셀룰로스 물질로부터 유래될 수 있다. 상기 셀룰로스 펄프는 연재 섬유, 경제 섬유, 또는 이들의 혼합물로부터 유래될 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 펄프는 연재, 예를 들어 남부 소나무로부터 유래될 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 펄프는 경제, 예를 들어 유칼립투스로부터 유래될 수 있다.

[0018] 상기 셀룰로스 펄프는 화학적, 기계적 및 반-기계적 공정을 포함한 임의의 통상적인 펄프화 공정으로부터 유래될 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 펄프는 화학적 펄프화 공정으로부터 유래될 수 있다, 예를 들어 크라프트, 설파이트 또는 설페이트 펄프일 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 펄프는 크라프트 펄프일 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 펄프는 크라프트 연재 남부 소나무일 수 있다.

[0019] 일부 공정에서, 특히 고-알파 셀룰로스 생성물의 생성에 사용되는 공정에서, 상기 셀룰로스 물질은 헤미셀룰로스 함량을 감소시키기 위해서 펄프화 전에 전가수분해(prehydrolysis)를 겪을 수 있다. 전가수분해는 당해 분야의 통상적인 숙련자에게 공지된 임의의 방법에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 전가수분해는 산 전가수분해일 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 펄프에 전가수분해를 가할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 펄프에 전가수분해 및 크라프트 펄프화를 모두 가할 수 있다.

[0020] 일부 공정에서, 상기 셀룰로스 펄프는 또한 크라프트 펄프화와 표백의 시작 사이에 산소 탈리그닌 공정을 겪을 수 있다. 상기 탈리그닌 공정은 일반적으로 리그닌 함량을 추가로 감소시키며 후속의 표백 시퀀스의 유효성을 개선시킨다. 산소 탈리그닌을 당해 분야의 통상적인 숙련자에게 공지된 임의의 방법에 의해 수행할 수 있다. 예를 들어, 산소 탈리그닌은 통상적인 2-단계 산소 탈리그닌일 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 펄프에 펄프화 후 산소 탈리그닌을 추가로 가한다.

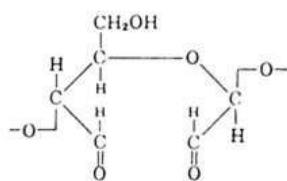
[0021] 펄프화 및/또는 산소 탈리그닌에 이어서, 셀룰로스 펄프를 종종, 전통적으로 강한 산성 및 강한 알칼리성 표백 단계들을 포함하는 다-단계 시퀀스로 통상적으로 표백시킨다. 목재 펄프의 표백은 일반적으로 상기 펄프의 백색도(whiteness) 및/또는 밝기(brightness)를 선택적으로 증가시킬 목적으로, 물리적 성질에 영향을 미치지 않으면서, 전형적으로는 리그닌 및 다른 불순물을 제거함으로써 수행된다. 화학적 펄프, 예를 들어 크라프트 펄프의 표백은 일반적으로 양호한 선택성과 함께 목적하는 백색도 및/또는 밝기를 성취하기 위해서 다수의 상이한 표백 단계들을 필요로 한다. 전형적으로, 표백 시퀀스는 교번하는 pH 범위에서 수행되는 단계들을 사용한다. 이러한 교번은, 예를 들어 리그닌 붕괴 생성물을 용해시킴으로써, 상기 표백 시퀀스에서 생성되는 불순물의 제거를 돕는 것으로 여겨진다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 펄프는 산 전가수분해에 이어서 크라프트 펄프화, 이어서 표백을 포함하는 공정으로부터 유래될 수 있다.

[0022] 일부 실시태양에서, 상기 표백 공정은 다-단계 표백 시퀀스를 포함할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 표백 시퀀스는 저온 부식 단계를 포함할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 표백 시퀀스는 산액 세척 단계를 포함할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 표백 시퀀스는 저온 부식 단계 및 산액 세척 단계를 모두 포함할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 표백 시퀀스는 통상적인 조건하에서 수행되는 임의의 추가적인 단계 또는 일련의 단계들을 포함할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 표백 시퀀스는 D, P, E, Eo, 및 Eop 단계 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0023] 산화 처리

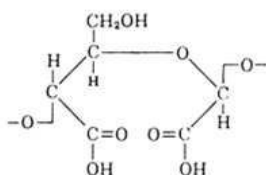
[0024] 본 명세서에 기재된 방법에 따라, 상기 셀룰로스 펄프를 산화시켜 산화된 셀룰로스 펄프를 형성시킨다. 셀룰로스 산화에서, 상기 셀룰로스 쇄의 글리코사이드의 하이드록실기를, 예를 들어 카보닐기, 예를 들어 알데하이드 및 케톤기뿐만 아니라 카복실산기로 전환시킬 수 있다. 셀룰로스의 다양한 산화 방법들이 공지되어 있다. 사용되는 산화 방법 및 조건에 따라, 상기 변형의 유형, 정도 및 위치가 변할 수 있다. 본 발명에 따라, 상기 산화 방법은 무수글루코스 단량체의 C2 및 C3 탄소에 알데하이드 및/또는 카복실 구조를 생성시키는 임의의 셀룰로스 산화 방법일 수 있다. 상기 C2 및 C3 탄소에 디알데하이드 및 디카복실 구조를 갖는 무수글루코스 단량체의 예를 각각 하기 화학식 3 및 화학식 4에 도시한다.

[0025] [화학식 3]



[0026] ..

[0027] [화학식 4]



[0028] ..

[0029] 화학식 3 및 화학식 4에서 보이는 바와 같이, 디알데하이드 및 디카복실 구조의 생성은 C2 및 C3 탄소사이의 결합을 유효하게 파괴시키며, 이는 산화된 셀룰로스 무수글루코스 단량체 고리를 개방시킨다. 본 명세서에 기재된 산화의 효과는 상기 C2 및 C3 탄소에서 디알데하이드 및 디카복실 구조의 형성만으로 제한되지 않고, 상기 C2 및 C3 탄소에서 알데하이드, 카복실산 및 케톤기의 조합뿐만 아니라 C6 탄소를 포함한 추가적인 탄소에서의 변형을 포함할 수도 있다. 일부 실시태양에서, 산화 전 셀룰로스 펄프의 C2 및 C3 탄소의 대부분은 2차 알콜이다. 일부 실시태양에서, 상기 산화 공정은 상기 C2 및 C3 탄소의 복수개의 2차 알콜을 알데하이드 및/또는 카

복합 작용기들로 전환시킨다. 일부 실시태양에서, 상기 산화 공정은 상기 C2 및 C3 탄소의 2차 알코올의 대부분을 알데하이드 및/또는 카복실 작용기들로 전환시킨다.

- [0030] 상기 셀룰로스 펄프의 산화는 또한 상기 펄프의 다른 성분들에도 영향을 미칠 수 있다. 상기 셀룰로스 펄프가 헤미셀룰로스(예를 들어 자일로스, 만노스, 갈락토스, 람노스 및/또는 아라비노스)를 함유하는 일부 실시태양에서, 상기 헤미셀룰로스를 또한 산화 공정에 의해, 상기 헤미셀룰로스에 알데하이드, 케톤, 및/또는 카복실산 구조를 부여하도록 변형시킬 수도 있다. 일부 실시태양에서, 알데하이드 및/또는 카복실산을 상기 헤미셀룰로스에 부여할 수 있으며, 이는 또한 헤미셀룰로스 단량체 고리들 중의 인접한 탄소들 사이의 결합을 파괴시킴으로써 상기 단량체를 개방시킬 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 산화 방법은 상기 셀룰로스 펄프의 셀룰로스 및 헤미셀룰로스 성분 모두의 단량체 중의 고리를 개방시킨다.
- [0031] 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 펄프의 산화는 상기 셀룰로스 펄프를 퍼요오데이트로 처리함을 포함할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 펄프의 산화는 상기 셀룰로스 펄프를 이산화 질소로 처리함을 포함할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 펄프의 산화는 상기 셀룰로스 펄프를 적어도 촉매량의 금속 촉매 및 퍼옥사이드로 처리함을 포함할 수 있다.
- [0032] 일부 실시태양에서, 상기 산화 방법은 상기 셀룰로스 물질을 철 및 과산화 수소로 산화시킴을 포함할 수 있다. 상기 철의 공급원은 숙련가가 인식하는 바와 같은 임의의 적합한 공급원, 예를 들어 황산 제1철(예를 들어 황산 제1철 칠수화물), 염화 제1철, 황산 암모늄 제1철, 염화 제2철, 황산 암모늄 제2철, 또는 시트르산 암모늄 제2철일 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 방법은 상기 셀룰로스 물질을 구리 및 과산화 수소로 산화시킴을 포함한다. 유사하게, 상기 구리의 공급원은 숙련가가 인식하는 바와 같은 임의의 적합한 공급원일 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 방법은 상기 셀룰로스 물질을 구리 및 철 및 과산화 수소의 조합으로 산화시킴을 포함한다.
- [0033] 상기 산화 방법을 산화 반응에 유용한 것으로 공지된 임의의 pH에서 수행할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 방법은 상기 셀룰로스 물질을 산성 pH에서 산화시킴을 포함한다. 일부 실시태양에서, 상기 방법은 상기 셀룰로스 물질을 제공하고, 상기 셀룰로스 물질을 산성화시키고, 이어서 상기 셀룰로스 물질을 산성 pH에서 산화시킴을 포함한다. 일부 실시태양에서, 상기 pH 범위는 약 2 내지 약 6, 예를 들어 약 2 내지 약 5, 또는 약 2 내지 약 4이다.
- [0034] 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 물질에, 산화 중에 또는 산화 후에 알칼리 조건을 가하지 않는다. 이론에 얽매이지 않는 것은 아니지만, 상기 C2 및 C3 탄소에 알데하이드기를 포함하도록 산화가 가해진 셀룰로스는 알칼리 조건이 가해지는 경우 심한 분해를 겪을 수도 있는 것으로 여겨진다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 물질에, 상기 물질의 중합도를 감소시키기 위해서 산화 후에 알칼리 조건을 가한다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 물질에, 오직 산화된 셀룰로스에 환원 반응이 추가로 가해진 경우에만 알칼리 조건을 가할 수도 있다. 이론에 얽매이지 않는 것은 아니지만, 알칼리 조건이 가해지기 전에 환원 반응이 추가로 가해진 산화된 셀룰로스는 상기 알칼리-민감성 알데하이드기의 하이드록실기로의 환원으로 인해 적은 분해를 경험하는 것으로 여겨진다.
- [0035] 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 물질의 산화 방법은 크라프트 펄프를 약 2 내지 약 5 범위의 pH로 산성화시키고(예를 들어 황산을 사용하여), 철의 공급원(예를 들어 황산 제1철, 예를 들어 황산 제1철 칠수화물)을, 크라프트 펄프의 건조 중량을 기준으로 약 15 내지 약 300 ppm Fe⁺²(예를 들어 약 25 내지 약 150 ppm)의 적용 및 약 1% 내지 약 15%(예를 들어 약 3.5% 내지 약 12%) 범위의 점조도의 상기 산성화된 크라프트 펄프 및 또한 크라프트 펄프의 건조 중량을 기준으로 약 0.01% 내지 약 2.0%(예를 들어 약 0.05% 내지 약 0.5%) 범위의 과산화 수소와 혼합시킴을 수반할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 산성 크라프트 펄프를 상기 철 공급원과 혼합하고 상기 과산화 수소와 약 40 내지 약 240분(예를 들어 약 60 내지 약 90분) 범위의 시간 동안 약 60 내지 약 80 °C(예를 들어 약 70 °C) 범위의 온도에서 반응시킨다.
- [0036] 상기 산화를 촉매량의 금속 촉매, 예를 들어 철 또는 구리 촉매, 및 퍼옥사이드, 예를 들어 과산화 수소로 수행하는 일부 실시태양에서, 산화에 이어서 산성 표백 단계와 같은 산성 단계가 존재할 수 있으며, 상기 단계는 놀랍게도 다량의 잔류 금속 촉매를 제거하는 것으로 밝혀졌다. 산성 단계가 상기 접촉 산화 단계에 이어지는 일부 실시태양에서, 상기 생성되는 산화된 셀룰로스는 각각 10 ppm 미만, 예를 들어 5 ppm 미만의 잔류 금속 촉매 함량을 갖는다.
- [0037] 상기 셀룰로스 물질의 산화는 전가수분해 전 또는 후, 크라프트 펄프화 전 또는 후, 산소 탈리그닌 전 또는 후, 표백 전 또는 후, 또는 표백 공정 중 하나 이상의 단계 동안을 포함하여, 상기 셀룰로스 물질의 생성 중 임의의

시점에서 발생할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 방법은 상기 셀룰로스 물질을 다-단계 표백 시퀀스의 하나 이상의 단계에서 산화시킴을 포함한다. 일부 실시태양에서, 적어도 하나의 산성 표백 단계가 상기 산화 단계에 이어진다. 상기 다-단계 표백 시퀀스가 저온 부식 추출 단계를 포함하는 일부 실시태양에서, 상기 산화는 상기 저온 부식 추출 단계에 선행하는 표백 단계에서 발생할 수 있다. 상기 다-단계 표백 시퀀스가 저온 부식 추출 단계를 포함하는 일부 실시태양에서, 상기 산화는 상기 저온 부식 추출 단계 다음의 표백 단계에서 발생할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 물질을 상기 표백 시퀀스에 선행하거나 상기 시퀀스에 이어지는 하나 이상의 추가적인 산화 단계에서 추가로 산화시킬 수도 있다. 상기 다-단계 표백 시퀀스가 저온 부식 추출 단계를 포함하는 일부 실시태양에서, 상기 산화는 상기 저온 부식 추출 단계 전의 표백 단계 및 상기 저온 부식 추출 단계 다음의 표백 단계에서 발생할 수 있다.

[0038] 본 발명에 사용될 수 있는 셀룰로스 펄프의 산화 방법은 공개된 국제 출원 WO/2010/138941, WO/2012/170183, 및 WO/2013/106703(본 명세서에 참고로 인용된다)에 개시된 것들을 포함한다.

[0039] 일부 실시태양에서, 상기 산화에 따른 셀룰로스 펄프는 약 3 mPa·s 내지 약 12 mPa·s, 예를 들어 약 4 mPa·s 내지 약 10 mPa·s, 약 5 mPa·s 내지 약 9 mPa·s, 또는 약 6 mPa·s 내지 약 8 mPa·s 범위의 점도를 가질 수 있다. 점도를 TAPPI T230-om99에 따라 측정할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 산화에 따른 셀룰로스 펄프의 점도는 12 mPa·s 미만, 10 mPa·s 미만, 8 mPa·s 미만, 6 mPa·s 미만, 또는 5 mPa·s 미만일 수 있다.

[0040] 일부 실시태양에서, 상기 산화 공정은 상기 셀룰로스 펄프의 카복실 함량을 적어도 0.5 meq/100 g 까지, 예를 들어 적어도 1 meq/100 g 까지, 적어도 1.5 meq/100 g 까지, 적어도 2.5 meq/100 g 까지, 또는 적어도 5 meq/100 g 까지 증가시킬 수 있다. 카복실 함량을 TAPPI T237-cm98에 따라 측정할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 산화에 따른 셀룰로스 펄프는 적어도 약 2 meq/100 g, 예를 들어 적어도 약 3 meq/100 g, 적어도 약 5 meq/100 g, 적어도 약 7 meq/100 g, 또는 적어도 약 9 meq/100 g의 카복실 함량을 가질 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 산화된 셀룰로스의 카복실 함량은 약 1 meq/100 g 내지 약 10 meq/100 g, 예를 들어 약 3 meq/100 g 내지 약 6 meq/100 g의 범위일 수 있다.

[0041] 일부 실시태양에서, 상기 산화 공정은 상기 셀룰로스 펄프의 알데하이드 함량을 적어도 1 meq/100 g까지, 예를 들어 적어도 2 meq/100 g까지, 적어도 4 meq/100 g까지, 적어도 6 meq/100 g까지, 또는 적어도 8 meq/100 g까지 증가시킬 수 있다. 알데하이드 함량을 에코노테크 서비시즈(Econotech Services) LTD 절차 ESM 055B에 따라 측정할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 산화에 따른 셀룰로스 펄프는 적어도 약 2 meq/100 g, 적어도 약 4 meq/100 g, 적어도 약 6 meq/100 g, 적어도 약 8 meq/100 g, 또는 적어도 약 12 meq/100 g의 알데하이드 함량을 가질 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 산화된 펄프의 알데하이드 함량은 약 1 meq/100 g 내지 약 15 meq/100 g, 예를 들어 약 2 내지 약 12 meq/100 g, 또는 약 3 내지 약 7 meq/100 g의 범위일 수 있다.

[0042] 일부 실시태양에서, 상기 산화에 따른 셀룰로스 펄프는 약 5:1 내지 1:5, 예를 들어 약 3:1 내지 약 1:3, 약 2:1 내지 1:1, 또는 약 1.5:1 내지 1:1의 카보닐 함량 대 카복실 함량의 비를 가질 수 있다.

[0043] 일부 실시태양에서, 상기 산화에 따른 셀룰로스 펄프는 약 0.1 내지 약 10 범위의 구리값을 가질 수 있다. 구리값은 TAPPI T430-cm99에 따라 측정될 수 있으며 카보닐 함량의 수준과 관련되는 것으로 여겨진다. 일부 실시태양에서, 상기 산화된 펄프의 구리값은 1 초과, 2 초과, 3 초과, 4 초과, 또는 5 초과일 수 있다.

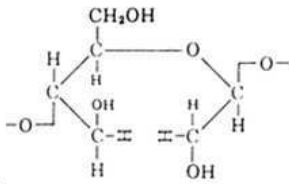
[0044] 일부 실시태양에서, 상기 산화 공정은 상기 셀룰로스 펄프의 카보닐 함량을 적어도 1 meq/100 g, 예를 들어 적어도 2 meq/100 g까지, 적어도 4 meq/100 g까지, 적어도 6 meq/100 g까지, 또는 적어도 8 meq/100 g까지 증가시킬 수 있다. 카보닐 함량을 문헌[Biomacromolecules 2002, 3, 969-975]으로부터의 하기 식에 따라 구리값으로부터 계산할 수 있다: 카보닐 = (구리값 - 0.07)/0.6. 일부 실시태양에서, 상기 산화에 따른 셀룰로스 펄프는 적어도 약 2 meq/100 g, 적어도 약 4meq/100 g, 적어도 약 6 meq/100 g, 적어도 약 8 meq/100 g, 또는 적어도 약 12 meq/100 g의 카보닐 함량을 가질 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 산화된 펄프의 카보닐 함량은 약 1 meq/100 g 내지 약 16 meq/100 g, 예를 들어 약 2 내지 약 12 meq/100 g, 또는 약 3 내지 약 7 meq/100 g의 범위일 수 있다.

[0045] 환원 처리

[0046] 본 명세서에 기재된 방법에 따라, 열린쇄 변형된 셀룰로스 펄프를 형성시키기 위해서 상기 산화된 셀룰로스에 후속적으로 환원 반응을 가할 수 있다. 다양한 환원 반응 방법들이 공지되어 있다. 본 발명에 따르면, "환원 반응"은 상기 무수글루코스 단량체상의 알데하이드 및/또는 카복실산기를, C2 및 C3 탄소상의 하이드록실기를 포함한 하이드록실기로 전환시키는 임의의 반응이다. 하기 화학식 5에 도시된 바와 같이, C2 및 C3 탄소에서

선행의 산화 단계에 의해 부여된 알데하이드 및/또는 카복실산기가 하이드록실기로 환원되는 경우, 생성되는 셀룰로스 펄프는 상기 C2 및 C3 탄소(여기에서 2차 알콜기가 산화 및 환원에 앞서 무수글루코스 단량체 중에 존재하였다)에서 1차 알콜기를 나타낼 수 있다.

[0047] [화학식 5]



[0048]

[0049] 상기 화학식 5에 도시된 바와 같이, 상기는 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프를 생성시킨다. 본 명세서에 기재된 환원 반응의 효과는 상기 C2 및 C3 탄소에서의 알데하이드 및 카복실산기의 환원으로 제한되지 않고, 또한 C6 탄소 및 C1 환원 단부 그룹을 포함하여, 다른 탄소에서의 산화된 셀룰로스 중에 존재하는 알데하이드, 케톤 및/또는 카복실산 작용기의 추가적인 환원을 포함할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 산화된 셀룰로스 펄프의 C2 및 C3 탄소에서 복수개의 알데하이드기가 상기 환원 반응에 의해 하이드록실기로 환원된다. 일부 실시태양에서, 상기 산화된 셀룰로스 펄프의 C2 및 C3 탄소에서 알데하이드기의 대부분이 상기 환원 반응에 의해 하이드록실기로 환원된다. 일부 실시태양에서, 상기 산화된 셀룰로스 펄프의 C2 및 C3 탄소에서 실질적으로 모든 알데하이드기가 상기 환원 반응에 의해 하이드록실기로 환원된다.

[0050] 상기 셀룰로스 펄프가 헤미셀룰로스를 함유하는 일부 실시태양에서, 상기 환원 반응은, 선행의 산화 단계에 의해 부여된 것들을 포함하여, 상기 헤미셀룰로스 성분들 중에 존재하는 알데하이드, 케톤, 및/또는 카복실산기의 환원을 또한 포함할 수 있다. 디알데하이드 및/또는 디카복실산이 선행의 산화 단계에 의해 헤미셀룰로스에 부여된 일부 실시태양에서, 상기 환원 반응은 또한, 헤미셀룰로스(여기에서 2차 알콜기가 산화 및 환원 전에 존재하였다)상의 1차 알콜기의 존재를 포함하여, 상기 헤미셀룰로스상에 열린 쇠 구조를 생성시킬 수 있다.

[0051] 상기 C2 및 C3 탄소에서의 경우를 포함하여, 상기 무수글루코스 단량체상의 알데하이드 및/또는 카복실산기를 하이드록실기로 전환시키는 임의의 환원제를 상기 환원 반응에 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 환원제를 리튬 테트라하이드리도알루미늄에이트(III)(또한 리튬 알루미늄 하이드라이드로서 공지됨), 나트륨 테트라하이드리도보레이트(III)(또한 나트륨 보로하이드라이드로서 공지됨), 나트륨 시아노보로하이드라이드, 9-BBN-피리딘, 트리부틸렌 하이드라이드, 디소부틸알루미늄 하이드라이드, L-셀렉트라이드, 디보란, 디아젠, 알루미늄 하이드라이드 등 중 하나 이상으로부터 선택할 수 있다. 상기 반응은 더욱이 촉매, 예를 들어 금속 촉매의 존재하에서 또는 부재하에서 발생할 수 있다. 일부 실시태양에서, 나트륨 보로하이드라이드가 환원제로서 사용될 수 있다. 일부 실시태양에서, 리튬 알루미늄 하이드라이드가 환원제로서 사용될 수 있다. 일부 실시태양에서, 디보란이 환원제로서 사용될 수 있다. 상기 환원 반응을 상기 환원 반응에 유용한 것으로 공지된 임의의 pH에서 수행할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 방법은 중성 내지 알칼리성 pH에서 상기 산화된 셀룰로스 물질의 환원을 포함한다.

[0052] 일부 실시태양에서, 상기 산화된 펄프를 상기 셀룰로스 펄프의 건조 중량을 기준으로 약 0.1% 내지 약 1%, 예를 들어 약 0.2% 내지 약 0.8% 또는 약 0.25% 내지 약 0.5%의 양의 환원제로 처리할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 환원 반응을 약 6 내지 약 14, 예를 들어 약 8 내지 약 13 또는 약 10 내지 약 12 범위의 pH에서 수행할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 환원 반응을 5 내지 약 90분(예를 들어 약 30 내지 약 60분) 범위의 시간 동안 약 60 내지 약 80 °C(예를 들어 약 70 °C) 범위의 온도에서 수행할 수 있다.

[0053] 상기 셀룰로스 물질의 환원 반응은 상기 산화 단계에 이어지는 상기 셀룰로스 펄프의 생성 중 임의의 시점에서, 예를 들어 전가수분해 전 또는 후, 크라프트 펄프화 전 또는 후, 산소 탈리그닌 전 또는 후, 표백 전 또는 후, 또는 상기 표백 공정의 하나 이상의 단계 동안 일어날 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 방법은 다-단계 표백 시퀀스의 하나 이상의 단계 동안 상기 셀룰로스 물질의 산화 및 환원을 모두 포함한다. 일부 실시태양에서, 적어도 하나의 추가적인 표백 단계가 상기 산화 및 환원 단계에 이어진다. 상기 다-단계 표백 시퀀스가 저온 부식 추출 단계를 포함하는 일부 실시태양에서, 상기 산화 및 환원 공정은 모두 상기 저온 부식 추출 단계 전에 일어날 수 있다. 상기 다-단계 표백 시퀀스가 저온 부식 추출 단계를 포함하는 일부 실시태양에서, 상기 산화 및 환원 공정은 모두 상기 저온 부식 추출 단계 다음에 일어날 수 있다. 상기 다-단계 표백 시퀀스가 저온 부식 추출 단계를 포함하는 일부 실시태양에서, 상기 산화 공정은 상기 저온 부식 추출 단계 전의 표백 단계에서

일어날 수 있고 상기 환원 공정은 상기 저온 부식 추출 단계 다음의 표백 단계에서 일어날 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 물질을 상기 산화 공정 다음의 하나 이상의 추가적인 환원 단계에서 추가로 환원시킬 수도 있다.

[0054] 일부 실시태양에서, 상기 다-단계 표백 공정 시퀀스는 적어도 하나의 산화 단계 및 적어도 하나의 환원 단계를 포함하는 5-단계 표백 시퀀스일 수 있다. 예를 들어, 상기 다-단계 표백 공정 시퀀스는 $D_0P^*BED_2$, $D_0P^*D_1BD_2$, $D_0P^*D_1EB$, $D_0ED_1P^*B$, $D_0P^*BP^*D_2$, $D_0P^*D_1P^*B$, $D_0P^*BP^*B$ 등일 수 있고, 여기에서 "D"는 이산화 염소를 포함하는 표백 단계를 지칭하고; "P"는 산화 처리 단계를 지칭하고, "B"는 환원 처리 단계를 지칭하고, "E"는 예를 들어 E, E_0 , E_P , 또는 E_{OP} 표백 단계(여기에서 " E_0 "는 산소 처리를 포함하는 알칼리성 추출 단계를 나타내고, " E_P "는 퍼옥사이드 처리를 포함하는 알칼리성 추출 단계를 나타내고, " E_{OP} "는 산소 및 퍼옥사이드 처리를 포함하는 알칼리성 추출 단계를 나타낸다)를 포함하는 알칼리성 추출 단계를 지칭한다.

[0055] 일부 실시태양에서, 상기 다-단계 표백 공정 시퀀스는 적어도 하나의 산화 단계를 포함하는 5-단계 표백 시퀀스일 수 있으며, 여기에서 적어도 하나의 환원 처리가 상기 다-단계 표백 공정에 이어진다. 예를 들어 상기 시퀀스는 $D_0P^*D_1ED_2 - B$, $D_0ED_1P^*D_2 - B$, $D_0P^*D_1P^*D_2 - B$ 일 수 있다.

[0056] 일부 실시태양에서, 상기 다-단계 표백 공정 시퀀스는 5-단계 표백 시퀀스 이외의 것, 예를 들어 4-단계 표백 시퀀스, 3-단계 표백 시퀀스, 또는 6-단계 표백 시퀀스일 수 있다. 예를 들어, 상기 다-단계 표백 공정 시퀀스는 D_0EP^*B , $D_0P^*BD_1$, $D_0P^*D_1B$, D_0P^*B , 또는 $D_0P^*BD_1ED_2$ 등일 수 있다.

[0057] 일부 실시태양에서, 상기 다-단계 표백 공정 시퀀스는 적어도 하나의 산화 단계를 포함하는 4 또는 3-단계 표백 시퀀스일 수 있으며, 여기에서 적어도 하나의 환원 처리가 상기 다-단계 표백 공정에 이어진다. 예를 들어, 상기 시퀀스는 $D_0EP^*D_1 - B$, $D_0P^*ED_1 - B$, $D_0P^*D_1E - B$, $D_0ED_1P^* - B$, $D_0P^*D_1P^* - B$, $D_0P^*D_1D_2 - B$, $D_0P^*D_1 - B$, $DEP^* - B$, 또는 $DP^*E - B$ 일 수 있다.

[0058] 카복실화 처리

[0059] 일부 실시태양에서, 상기 산화된 펄프에, 알데하이드 작용기를 카복실 작용기로 전환시키는 카복실화제에 의한 적어도 하나의 처리를 추가로 가할 수 있다. 상기 카복실화 처리는 상기 산화 단계에 이어지는 상기 셀룰로스 펄프의 생성 중 임의의 시점에서, 예를 들어 전가수분해 전 또는 후, 크라프트 펄프화 전 또는 후, 산소 탈리그닌 전 또는 후, 표백 전 또는 후, 환원 처리 전 및/또는 후, 또는 상기 표백 공정의 하나 이상의 단계 동안 일어날 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 카복실화 처리는 산화 후 및 환원 처리 전에 일어날 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 카복실화 처리는 산화 후 및 환원 처리 후에 일어날 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 카복실화 처리는 산화 후 및 환원 처리 전과 환원 처리 후 모두에서 일어날 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스를 산화 전과 후 모두에서 카복실화제로 처리할 수 있다.

[0060] 일부 실시태양에서, 상기 카복실화제는 카복실화산, 예를 들어 아염소산, 산성 칼륨 디크로메이트, 및/또는 칼륨 퍼망가네이트일 수 있다. 일부 실시태양에서, 카복실화제에 의한 상기 산화된 펄프의 처리는 상기 산화된 펄프를 아염소산 공급원, 예를 들어 아염소산 나트륨 및 과산화 수소 또는 이산화 염소 및 과산화 수소로 처리함을 수반할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 방법은 상기 산화된 펄프를 아염소산 나트륨 및 과산화 수소를 포함하는 카복실화제로 처리함을 포함한다. 일부 실시태양에서, 상기 방법은 상기 산화된 펄프를 이산화 염소 및 과산화 수소를 포함하는 카복실화제로 처리함을 포함한다.

[0061] 일부 실시태양에서, 카복실화제를 상기 산화된 펄프에, 최종 셀룰로스 생성물의 목적하는 카복실 작용기를 성취하기에 충분한 양으로 가할 수 있다. 예를 들어 아염소산 나트륨 또는 이산화 염소를 상기 산화된 셀룰로스에, 아염소산의 공급원으로서, 용액으로서 상기 펄프의 건조 중량을 기준으로 약 0.1% 내지 약 5%, 예를 들어 약 0.25% 내지 약 1.5%, 약 1.5% 내지 약 2.5%, 또는 약 2.5% 내지 약 5%의 농도로 가할 수 있으며; 과산화 수소를 상기 펄프의 건조 중량을 기준으로 적어도 약 0.1%, 적어도 약 0.25%, 적어도 약 0.5%, 적어도 약 1.0%, 적어도 약 1.5%, 적어도 약 2%, 적어도 약 2.5%, 또는 적어도 약 3%, 예를 들어 약 0.1% 내지 약 5%, 또는 약 0.25% 내지 약 1%, 약 1% 내지 약 2%, 또는 약 2.5% 내지 5%의 농도로 가할 수 있다.

[0062] 일부 실시태양에서, 상기 카복실화 처리를 상기 반응의 목적화는 완료를 생성시키기에 충분한 온도 및 시간으로

수행할 수 있다. 예를 들어, 상기 카복실화 처리를 적어도 약 55 °C, 또는 적어도 약 80 °C의 온도에서, 약 15 내지 약 120분, 예를 들어 약 15 내지 약 60분, 또는 약 120 내지 약 150분 범위의 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 카복실화 처리의 목적하는 시간 및 온도를 알데하이드에서 카복실기로의 목적하는 전환에 따라 당해 분야의 숙련가에 의해 쉽게 확인할 수 있을 것이다.

[0063] 일부 실시태양에서, 상기 방법은 상기 셀룰로스 물질을 다-단계 표백 시퀀스의 하나 이상의 단계 동안 카복실화 시킴을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기에 논의된 예시적인 표백 시퀀스 중 어느 하나에서, "D" 단계 중 하나 이상을, 예를 들어 이산화 염소 및 과산화 수소 또는 아염소산 나트륨 및 과산화 수소에 의한 처리를 포함하는 카복실화 처리 단계, "D_(C/A)"로 교체할 수 있다. 예를 들어 5-단계 표백 공정에서, 세 번째 표백 단계가 D_(C/A) 단계이거나, 다섯 번째 표백 단계가 D_(C/A) 단계이거나, 세 번째 및 다섯 번째 표백 단계가 모두 D_(C/A) 단계이거나, 또는 첫 번째, 세 번째 및 다섯 번째 표백 단계가 전부 D_(C/A) 단계일 수 있다. 유사하게, 4-단계 표백 시퀀스에서, 예를 들어 세 번째 표백 단계가 D_(C/A) 단계이거나, 네 번째 표백 단계가 D_(C/A) 단계이거나, 첫 번째 및 세 번째 표백 단계가 모두 D_(C/A) 단계이거나, 또는 첫 번째 및 네 번째 표백 단계가 모두 D_(C/A) 단계일 수 있다.

[0064] 섬유 성질

[0065] 일부 실시태양에서, 상기 산화된 셀룰로스가 연재 크라프트 섬유인 경우, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 약 2 mm 이상의 길이-가중 평균 섬유 길이를 가질 수 있다. 섬유 길이를 OPTEST(캐나다 온타리오주 헉스베리 소재)로부터의 파이버 퀄리티 애널리저(Fiber Quality Analyzer)(상표)상에서 제조사의 표준 절차에 따라 측정할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 평균 섬유 길이는 약 3.7 mm 이하이다. 일부 실시태양에서, 상기 평균 섬유 길이는 적어도 약 2.2 mm, 약 2.3 mm, 약 2.4 mm, 약 2.5 mm, 약 2.6 mm, 약 2.7 mm, 약 2.8 mm, 약 2.9 mm, 약 3.0 mm, 약 3.1 mm, 약 3.2 mm, 약 3.3 mm, 약 3.4 mm, 약 3.5 mm, 약 3.6 mm, 또는 약 3.7 mm이다. 일부 실시태양에서, 상기 평균 섬유 길이 범위는 약 2 mm 내지 약 3.7 mm 또는 약 2.2 mm 내지 약 3.7 mm이다.

[0066] 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 적어도 약 88%, 예를 들어 적어도 약 90%, 적어도 약 91%, 적어도 약 92%, 또는 적어도 약 93%의 최종 ISO 밝기를 가질 수 있다. 밝기를 TAPPI T525-om02에 따라 측정할 수 있다. 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 적어도 약 85%, 예를 들어 적어도 약 86%, 적어도 약 87%, 또는 적어도 약 88%의 CIE 백색도를 가질 수 있다. CIE 백색도를 TAPPI 방법 T560에 따라 측정할 수 있다. 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 약 3 미만, 예를 들어 약 2.5 미만, 약 2.25 미만, 또는 약 2 미만의 b* 색값을 가질 수 있다. 상기 b* 색값을 TAPPI T527에 따라 측정할 수 있다.

[0067] 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 약 3.0 mPa·s 내지 약 20 mPa·s, 예를 들어 약 7 mPa·s 내지 약 18 mPa·s, 약 9 mPa·s 내지 약 18 mPa·s, 약 10 mPa·s 내지 약 16 mPa·s, 또는 약 11 mPa·s 내지 약 14 mPa·s 범위의 점도를 가질 수 있다. 점도를 TAPPI T230-om99에 따라 측정할 수 있다. 이론에 얽매이지 않는 것은 아니지만, 환원 공정 후 취한 샘플의 측정된 점도는, 상기 환원 반응에 의해 디알데하이드기의 1차 알콜기로의 전환이 점도 시험 방법 TAPPI T230-om99에서 사용된 알칼리 조건 중에서 발생하는 상기 펄프의 분해를 방지할 수 있기 때문에, 상기 산화 공정 후에 취한 샘플의 측정된 점도에 비해 증가할 수 있는 것으로 여겨진다. 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프의 점도는 4 mPa·s 초과, 6 mPa·s 초과, 8 mPa·s 초과, 10 mPa·s 초과, 12 mPa·s 초과, 또는 14 mPa·s 초과일 수 있다.

[0068] 일부 실시태양에서, 특히 산화 처리와 환원 처리 사이에 카복실화 처리가 존재하는 경우, 상기 점도는 상기 산화 처리 후 취한 샘플의 점도와 비교시 환원 처리에 이어서 그다지 증가하지 않을 수도 있다. 상기와 같은 경우에, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프의 점도는 7 mPa·s 미만, 예를 들어 6 mPa·s 미만, 5 mPa·s 미만, 4 mPa·s 미만, 또는 3 mPa·s 미만일 수 있다.

[0069] 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 약 5 meq/100 g 미만, 예를 들어 약 3 meq/100 g 미만, 약 2 meq/100 g 미만, 또는 약 1 meq/100 g의 카복실 함량을 가질 수 있다. 카복실 함량을 TAPPI T237-cm98에 따라 측정할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프의 카복실 함량 범위는 약 0.1 meq/100 g 내지 약 5 meq/100 g, 예를 들어 약 0.5 meq/100 g 내지 약 2 meq/100 g일 수 있다.

다.

- [0070] 일부 실시태양에서, 특히 카복실화 처리가 사용된 경우에, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 약 5 meq/100 g 초과, 예를 들어 약 6 meq/100 g 초과, 약 8 meq/100 g 또는 약 10 meq/100 g 초과 카복실 함량을 가질 수 있다.
- [0071] 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 약 2 meq/100 g 미만, 예를 들어 약 1 meq/100 g 미만, 약 0.5 meq/100 g 미만, 또는 약 0.1 meq/100 g 미만의 알데하이드 함량을 가질 수 있다. 알데하이드 함량을 에코노테크 서비스즈 LTD 절차 ESM 055B에 따라 측정할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프의 알데하이드 함량 범위는 약 0.01 meq/100 g 내지 약 2 meq/100 g, 예를 들어 약 0.01 meq/100 g 내지 약 1 meq/100 g, 또는 약 0.01 meq/100 g 내지 약 0.5 meq/100 g일 수 있다.
- [0072] 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 약 0.01 내지 약 5 범위의 구리값을 가질 수 있다. 구리값을 TAPPI T430-cm99에 따라 측정한다. 일부 실시태양에서, 상기 구리값은 약 4 미만, 예를 들어 약 2 미만, 약 1 미만, 약 0.5 미만, 약 0.2 미만, 또는 약 0.1 미만이다.
- [0073] 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 약 2 meq/100 g 미만, 예를 들어 약 1 meq/100 g 미만, 약 0.5 meq/100 g 미만, 또는 약 0.1 meq/100 g 미만의 카보닐 함량을 가질 수 있다. 카보닐 함량을 문헌[Biomacromolecules 2002, 3, 969-975]으로부터의 하기 식에 따라 구리값으로부터 계산한다: 카보닐 = (구리값 - 0.07)/0.6. 일부 실시태양에서, 상기 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프의 카보닐 함량 범위는 약 0.01 meq/100 g 내지 약 2 meq/100 g, 예를 들어 약 0.01 meq/100 g 내지 약 1 meq/100 g, 또는 약 0.01 meq/100 g 내지 약 0.5 meq/100 g일 수 있다.
- [0074] 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 약 1:10 내지 5:1, 예를 들어 약 1:5 내지 약 3:1, 약 1:3 내지 1:1, 또는 약 1:1.5 내지 1:1의 카보닐 함량 대 카복실 함량의 비를 가질 수 있다.
- [0075] 일부 실시태양에서, 특히 카복실화 처리가 사용된 경우에, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 약 1:20 내지 1:1, 예를 들어 약 1:10 내지 약 1:5의 카보닐 함량 대 카복실 함량의 비를 가질 수 있다.
- [0076] 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 산화 및 환원 처리 전의 셀룰로스화 실질적으로 동일한 헤미셀룰로스 함량을 가질 수 있다. 예를 들어, 연재 크라프트 섬유에 대한 상기 헤미셀룰로스 함량 범위는 약 14% 내지 약 18%, 예를 들어 약 14% 내지 약 15%일 수 있다. 유사하게, 경제 크라프트 섬유의 헤미셀룰로스 함량 범위는 약 18% 내지 약 30%일 수 있다. 헤미셀룰로스 함량을 상기 펄프의 탄수화물 함량의 합 - 셀룰로스 함량으로부터 계산한다. 셀룰로스 함량을 문헌[TAPPI Journal 65(12):78-80 1982]으로부터 식 셀룰로스 = 글루칸 - (만난/3)에 따라 탄수화물 함량으로부터 계산한다. 탄수화물 함량을 다이오넥스 (Dionex) 이온 크로마토그래피에 의한 분석과 함께 TAPPI T249-cm00에 따라 측정한다.
- [0077] 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 약 10% 미만, 예를 들어 약 8% 미만, 약 6% 미만, 약 4% 미만, 또는 약 2% 미만의 환원된 헤미셀룰로스 함량을 가질 수 있다. 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 약 2% 내지 약 6%의 헤미셀룰로스 함량을 가질 수 있다.
- [0078] 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 약 90% 내지 약 99%, 예를 들어 약 93% 내지 약 98%, 또는 약 95% 내지 약 97% 범위의 R10 값을 가질 수 있다. 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 약 92% 내지 약 99%, 예를 들어 약 95% 내지 약 99%, 또는 약 97% 내지 약 99% 범위의 R18 값을 가질 수 있다. R18 및 R10을 TAPPI 235에 따라 측정할 수 있다.
- [0079] R10은 10 중량% 부식제에 의해 상기 펄프의 추출 후 남은 잔류의 용해되지 않은 물질을 나타내며, R18은 18% 부식액에 의해 상기 펄프의 추출 후 남은 용해되지 않은 물질의 잔류량을 나타낸다. 일반적으로, 10% 부식액 중에서, 헤미셀룰로스 및 화학적으로 분해된 단쇄 셀룰로스가 용액 중에 용해되고 제거된다. 대조적으로, 일반적으로 오직 헤미셀룰로스만이 18% 부식액 중에 용해되고 제거된다. 따라서, 상기 R10 값과 R18 값 사이의 차이 ($\Delta R = R18 - R10$)는 상기 펄프 샘플 중에 존재하는 화학적으로 분해된 단쇄 셀룰로스의 양을 나타낸다. 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 약 4 미만, 예를 들어 약 3 미만, 약 2 미만, 약 1 미만, 또는 약 0.5 미만의 ΔR 을 가질 수 있다.
- [0080] 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 본 명세서에 개시된 산화 및 환원 단계를 포함하지 않는 공정에 의해 제조된 펄프보다 더 낮은 결정도를 가질 수 있다. 예를 들어, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 상기 산화 단계 전에 측정된 출발 결정도 지수에 비해 적어도 2%까지, 예

를 들어 적어도 5%까지, 적어도 10%까지, 또는 적어도 20%까지 감소된 결정도 지수를 나타낼 수 있다. 결정도 지수를 X-선 회절, 고체-상태 ¹³C 핵자기 공명, 적외선 분광학 또는 라만 분광학에 의해 측정할 수 있다. X-선 회절이 바람직하다.

[0081] 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 또한 본 명세서에 상세히 기재된 산화 및 환원 단계가 가해지지 않은 셀룰로스 펄프에 비해, 1차 알콜인 β-D-1,4-무수글루코스 단량체상에 위치한 C2 및 C3 탄소의 증가된 백분율을 가질 수 있다. 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프의 β-D-1,4-무수글루코스 단량체의 C2 및 C3 탄소의 적어도 약 1%, 예를 들어 적어도 약 2%, 적어도 약 5%, 적어도 약 10%, 또는 적어도 약 20%가 1차 알콜일 수 있다. 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프의 β-D-1,4-무수글루코스 단량체의 C2 및 C3 탄소의 백분율을 적합한 방법, 예를 들어 분광학, 고성능 액체 크로마토그래피, 또는 X-선 회절에 의해 측정할 수 있다.

[0082] 셀룰로스 유도체 생성물

[0083] 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프를 다양한 셀룰로스 유도체 생성물의 제조에 사용할 수 있다. 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프를 상기와 같은 생성물의 제조에서 고-알파, 먼 린터, 또는 설 화이트 펄프에 대한 부분 또는 전체 대용물로서 사용할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 유도체 생성물을, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프에, 상기 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프의 β-D-1,4-무수글루코스 단량체상의 복수개의 하이드록실기를 하이드록실기 이외의 치환체로 전환시키는 화학 반응을 가함으로써 제조할 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 화학 반응은 에스테르화 반응일 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 화학 반응은 에테르화 반응일 수 있다. 일부 실시태양에서, 상기 화학 반응은 황화 반응일 수 있다.

[0084] 이론에 얽매이고자 하는 것은 아니지만, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 1차 알콜의 형태의 상기 셀룰로스 무수글루코스 단량체상에 위치하는 하이드록실기에 대해 개선된 접근성을 나타내어, 셀룰로스 유도체 생성물의 제조 공정에 출발 물질로서 사용될 때 증가된 용해, 반응성 및/또는 전환 효율을 도출하는 것으로 여겨진다.

[0085] 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 상기 펄프를 셀룰로스 에테르 유도체 생성물의 제조에 적합하게 하는 화학적 성질들을 갖는다. 따라서, 본 명세는 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프로부터 유래된 셀룰로스 에테르 생성물을 제공한다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 에테르 유도체 생성물은 에틸셀룰로스, 메틸셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 카복시메틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 메틸셀룰로스, 하이드록시에틸 셀룰로스, 하이드록시에틸 메틸 셀룰로스 등으로부터 선택될 수 있다. 본 명세의 셀룰로스 에테르 유도체 생성물을 셀룰로스 에테르가 전통적으로 사용되는 임의의 용도에 사용할 수 있는 것으로 여겨진다. 예를 들어, 비제한적으로, 본 명세의 셀룰로스 에테르를 코팅제, 잉크, 결합제, 조절된 방출 약물 정제, 및 필름에 사용할 수 있다.

[0086] 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 상기 펄프를 셀룰로스 에스테르의 제조에 유용하게 하는 화학적 성질들을 갖는다. 따라서, 본 명세는 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프로부터 유래된 셀룰로스 에스테르 생성물을 제공한다. 일부 실시태양에서, 상기 셀룰로스 에스테르 유도체 생성물은 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프로부터 유래된 셀룰로스 아세테이트(예를 들어 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 디아세테이트, 셀룰로스 트리아세테이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 및 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트)일 수 있다. 본 명세의 셀룰로스 에스테르 유도체 생성물을 셀룰로스 에스테르가 전통적으로 사용되는 임의의 용도에 사용할 수 있는 것으로 여겨진다. 예를 들어, 비제한적으로 본 명세의 셀룰로스 에스테르를 흡퍼니싱, 담배, 잉크, 흡수성 제품, 의료 장치, 필름, 및 플라스틱류, 예를 들어 LCD 및 플라즈마 스크린 및 윈드실드에 사용할 수 있다.

[0087] 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프를 재생 셀룰로스 생성물, 예를 들어 비스코스, 레이온 등의 제조에 사용할 수 있다. 상기와 같은 재생 셀룰로스 생성물의 제조는 종종, 상기 물질이 재생되고 섬유로 방사되기 전에 상기 물질의 용해를 돕기 위해서 상기 셀룰로스 펄프의 유도체화를 수반한다. 일부 실시태양에서, 상기 유도체화 공정은 황화 공정이다.

[0088] 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프를 다른 특수 셀룰로스 유도체 생성물, 예를 들어 니트로셀룰로스, 플라스틱 성형 화합물, 미정질 셀룰로스, 케이스, 셀로판, 타이어 코드 등의 제조에 사용할 수 있다.

[0089] 이론에 얽매이고자 하는 것은 아니지만, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 또한 다른 생성물의 제조에 수반되는 바와 같은 개선된 용해를 나타낼 수 있는 것으로 여겨진다. 일부 실시태양에서, 본 명세서에 기재된 열린 쇠 변형된 셀룰로스 펄프는 라이오셀 생성물에 사용될 수 있다.

[0090] 상기 개시된 실시태양들의 설명은 총 망라된 것은 아니며 개시된 정확한 형태 또는 실시태양들로 제한되지 않는다. 상기 실시태양들의 변형 및 적용은 개시된 실시태양들의 명세서 및 실시를 고려하여 자명해질 것이다.

[0091] 실시예 1

[0092] 남부 연재 크라프트, 산소 탈리그닌된 펄프를 5-단계 표백 플랜트의 첫 번째 이산화 염소(D₀) 세척기로부터 수집하고 시험에 사용하였다.

[0093] 상기 D₀ 펄프를 P* D_(c/a)BD₂ 표백 단계로 추가로 처리하였으며, 이때 P*는 산성 촉매화된 퍼옥사이드 산화 단계이고, D_(c/a)는 아염소산의 생성을 증대시키기 위해 첨가된 과산화 수소와 함께 이산화 염소 단계이고, B는 나트륨 보로하이드라이드 단계이고, D₂는 최종 이산화 염소 단계이다. 상기 P* 단계를 4개의 상이한 수준의 적용된 H₂O₂ 및 Fe²⁺로 수행하였으며 각각에 이어서 D_(c/a) 단계를 수행하였다. 이어서 각각의 이들 펄프를 3개 수준의 나트륨 보로하이드라이드 중 하나로 처리한 다음, ClO₂의 고정 적용과 함께 최종 D₂ 단계를 수행하였다. 상기 나트륨 보로하이드라이드는 몽고메리 케미칼스(Montgomery Chemicals, 미국 펜실바니아주 콘서하킨 소재)로부터 상업적인 용액, 보로메트(Boromet) 10(등록상표)으로서 공급되었다. 기본 공정 조건 및 화학물질 적용을 표 1에 나타낸다.

표 1

[0094]

D ₀ P* D _(c/a) BD ₂ 시퀀스에 대한 공정 조건						
단계	시간 분	온도 ℃	화학물질			
			H ₂ O ₂ (%)	ClO ₂ (%)	NaBH ₄ (%)	Fe ⁺² (ppm)
D ₀						
P*	90	80	1.5	n/a	n/a	150
or P*	90	80	2.0	n/a	n/a	200
or P*	90	80	2.5	n/a	n/a	250
or P*	90	80	3.0	n/a	n/a	300
D ₁ (C/A)	150	80	1.6	2.0	n/a	n/a
B	45	50	n/a	n/a	0.10	n/a
or B	45	50	n/a	n/a	0.25	n/a
or B	45	50	n/a	n/a	0.45	n/a
D ₂	150	80	n/a	0.25	n/a	n/a

[0095] 최종 표백된 펄프를 밝기, 점도, 및 카복실, 알데하이드, 및 카보닐을 포함한 작용기(구리값으로부터 계산됨)에 대해 시험하였다. 상기 작용기 함량을 카복실, 알데하이드 및 카보닐 함량에 대해 각각 도 1, 2 및 3에 나타낸다. 상기 점도 및 밝기를 각각 도 4 및 5에 나타낸다. 비교를 위해서, DE_{op}DE_pD 시퀀스로 표백된 표준 펄프(Std.), DP* D_(c/a)E_pD 시퀀스로 표백된 펄프(4865), 및 DP* D_(c/a)P* D_(c/a) 시퀀스로 표백된 펄프(4875)에 대한 결과를 또한 상기 도면들에 나타낸다.

[0096] 본 실시예는 특히, 표백 시퀀스의 네 번째 단계에서 환원제, 나트륨 보로하이드라이드의 사용이 어떠한 환원제도 없이 P*를 사용하는 시퀀스들에 비해 상기 알데하이드 및 카보닐 함량을 현저하게 감소시킴을 보인다.

[0097] 실시예 2

[0098] 실시예 1과 동일한 D₀ 펄프를 DP* D_(c/a)P* D_(c/a) - B 시퀀스(이때 나트륨 보로하이드라이드 처리가 최종 D_(c/a) 표백

단계 다음에 수행되었다)의 시험에 사용하였다. 상기 각각의 $D_{(c/a)}$ 단계에 아염소산 생성의 증대를 위해 H_2O_2 가 첨가되었다. 나트륨 보로하이드라이드 "B" 단계 처리를 3개의 상이한 수준으로 수행하였다. 상기 공정 조건 및 화학물질 적용을 표 2에 나타낸다.

표 2

[0099]

DP [*] D _(c/a) P [*] D _(c/a) B 시퀀스에 대한 공정 조건						
단계	시간	온도	화학물질			
			H ₂ O ₂ (%)	ClO ₂ (%)	NaBH ₄ (%)	Fe ⁺² (ppm)
D ₀						
P*	90	80	1.5	n/a	n/a	150
D _{1(c/a)}	150	80	1.2	1.6	n/a	n/a
P*	90	80	1.5	n/a	n/a	150
D _{2(c/a)}	150	80	0.8	0.8	n/a	n/a
B	45	50	n/a	n/a	0.10	n/a
or B	45	50	n/a	n/a	0.25	n/a

[0100]

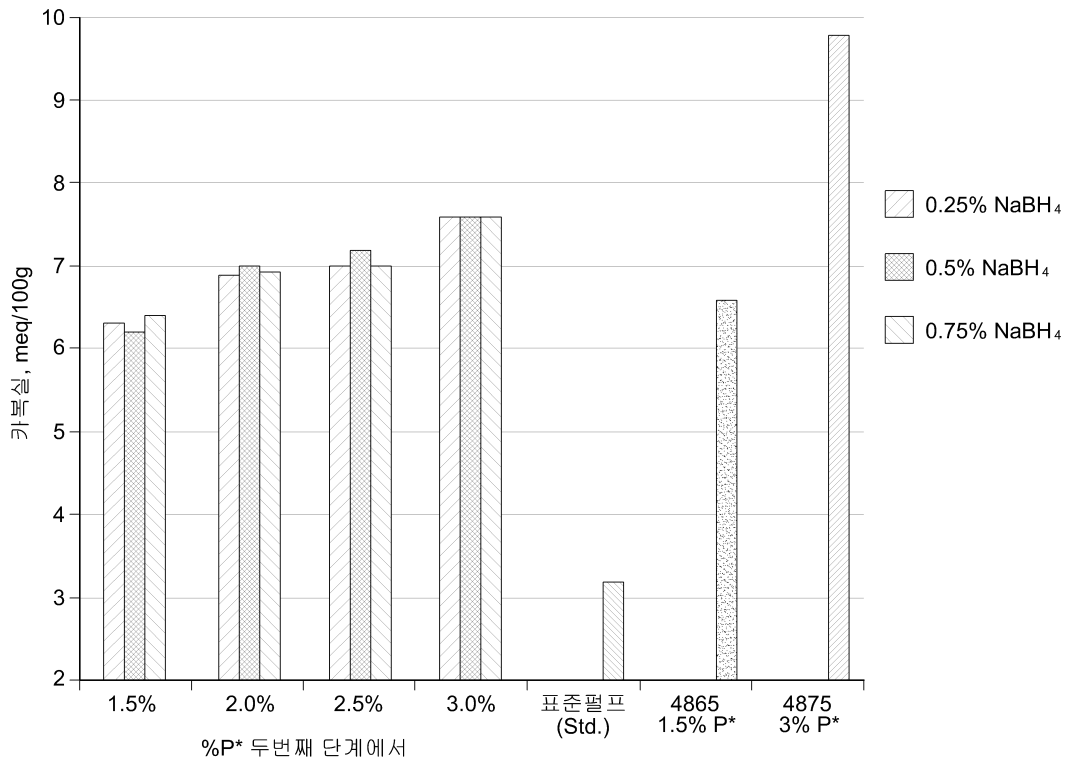
최종 표백된 펄프를 밝기, 점도, 및 카복실, 알데하이드, 및 카보닐을 포함한 작용기(구리값으로부터 계산됨)에 대해 시험하였다. 상기 작용기 함량을 카복실, 알데하이드 및 카보닐 함량에 대해 각각 도 6, 7 및 8에 나타낸다. 상기 점도 및 밝기를 각각 도 9 및 10에 나타낸다. 비교를 위해서, DE_{OP}DE_PD 시퀀스로 표백된 표준 펄프 (Std.), DP^{*}D_(c/a)E_PD 시퀀스로 표백된 펄프(4865), 및 DP^{*}D_(c/a)P^{*}D_(c/a) 시퀀스로 표백된 펄프(4875)에 대한 결과를 또한 상기 도면들에 나타낸다.

[0101]

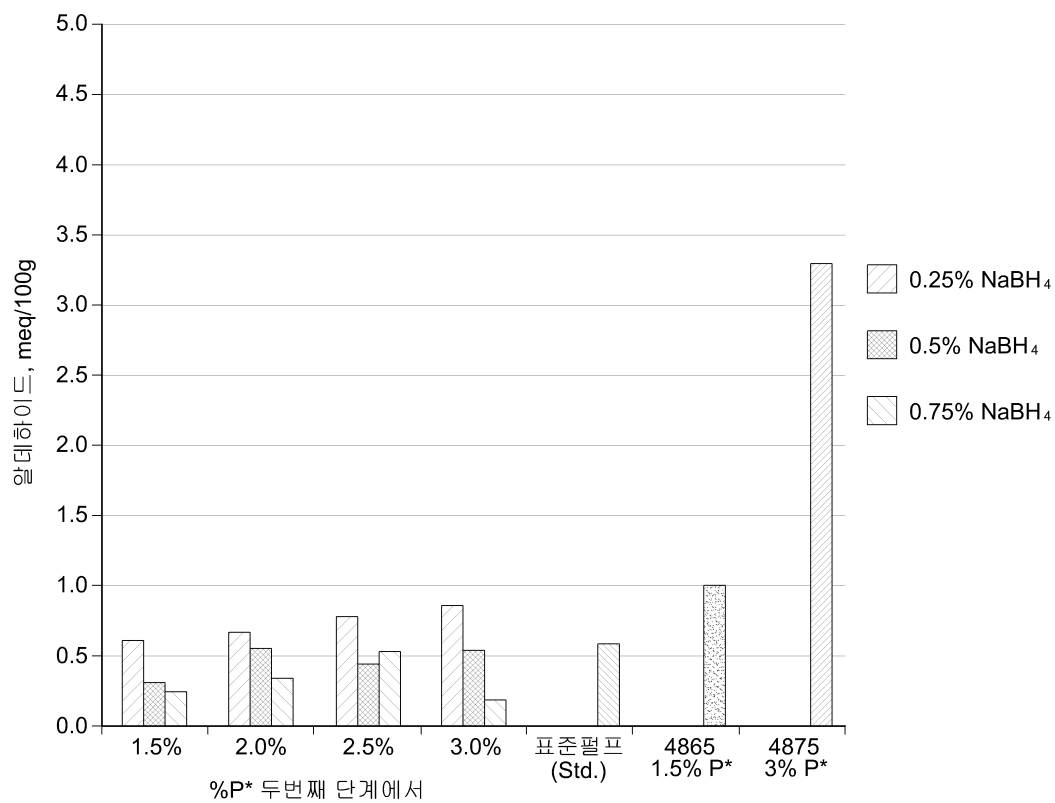
본 실시예는 특히, 상기 표백 시퀀스에 이어서 충분한량의 나트륨 보로하이드라이드를 적용할 때, 상기 알데하이드 및 카보닐 함량을 DP^{*}D_(c/a)P^{*}D 시퀀스에 비해 감소시킬 수 있음을 보인다.

도면

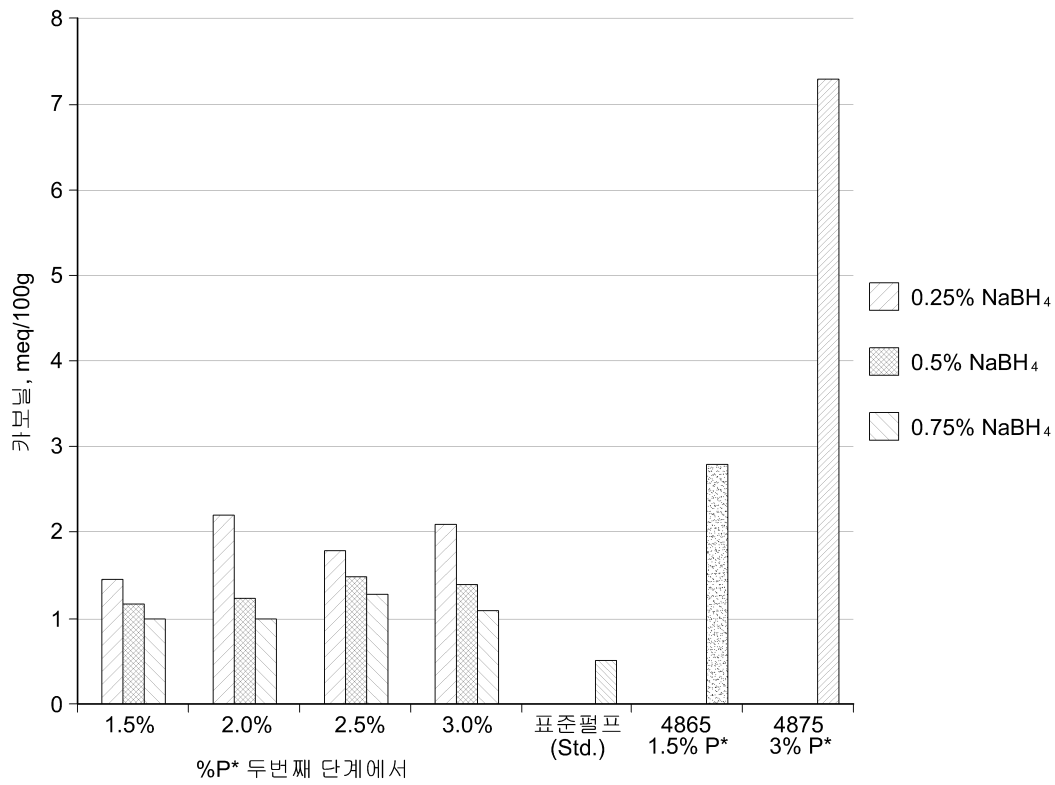
도면1



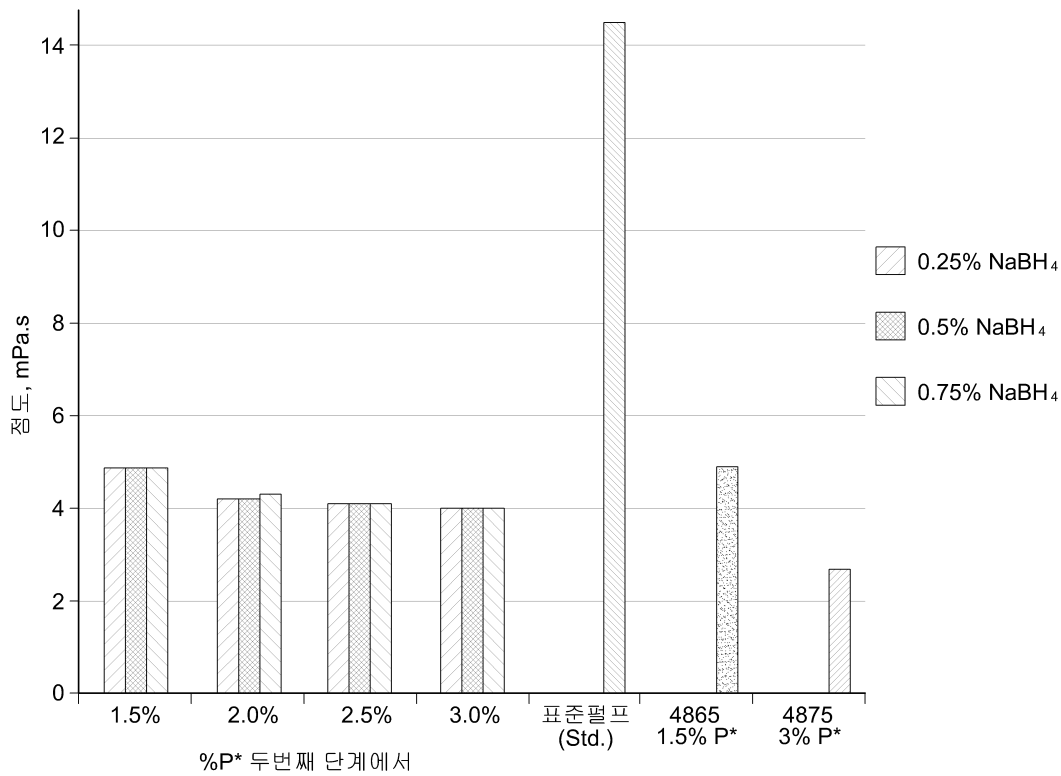
도면2



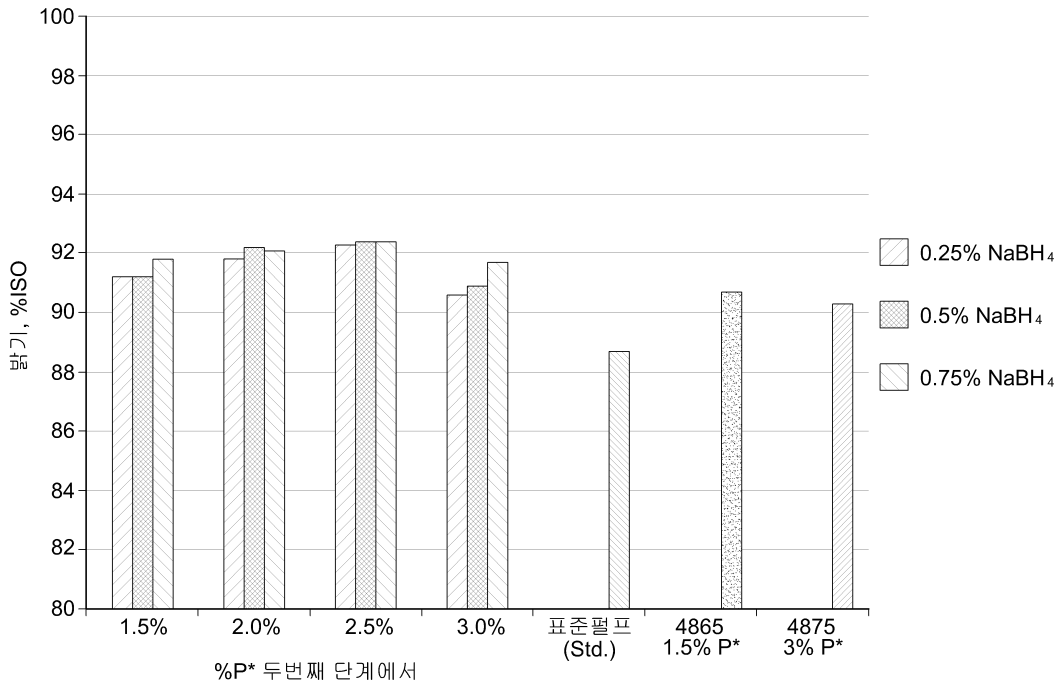
도면3



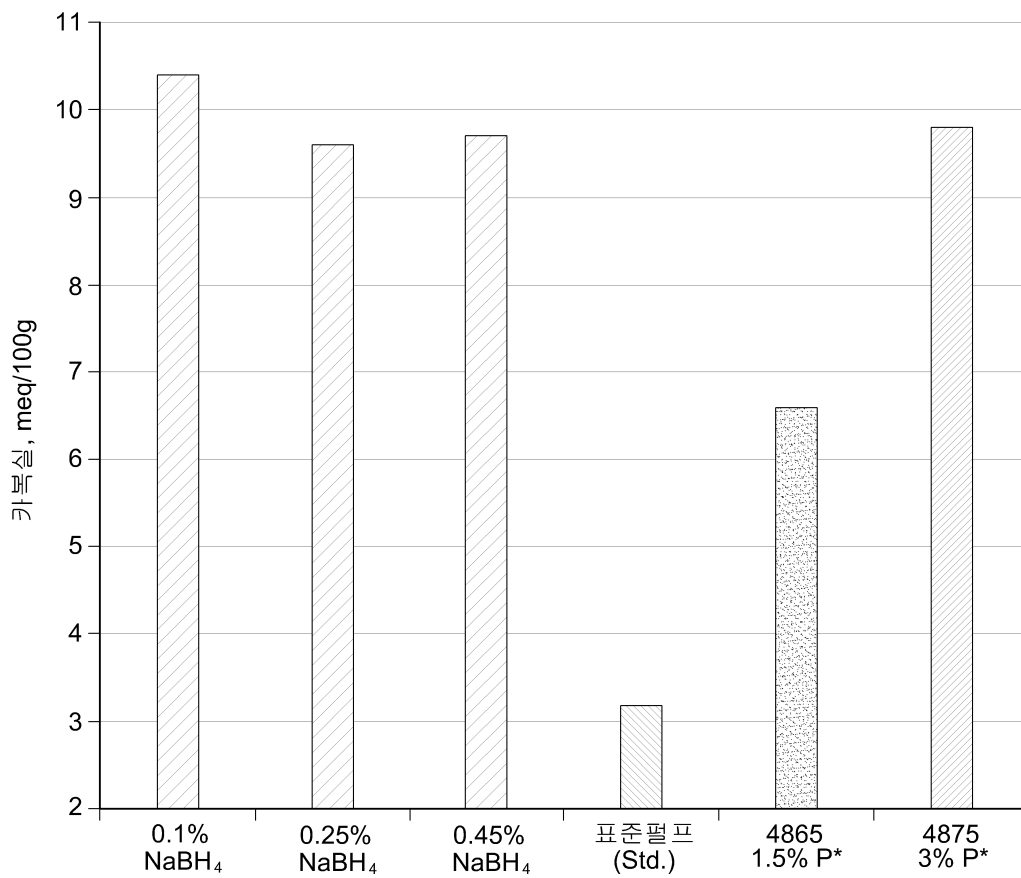
도면4



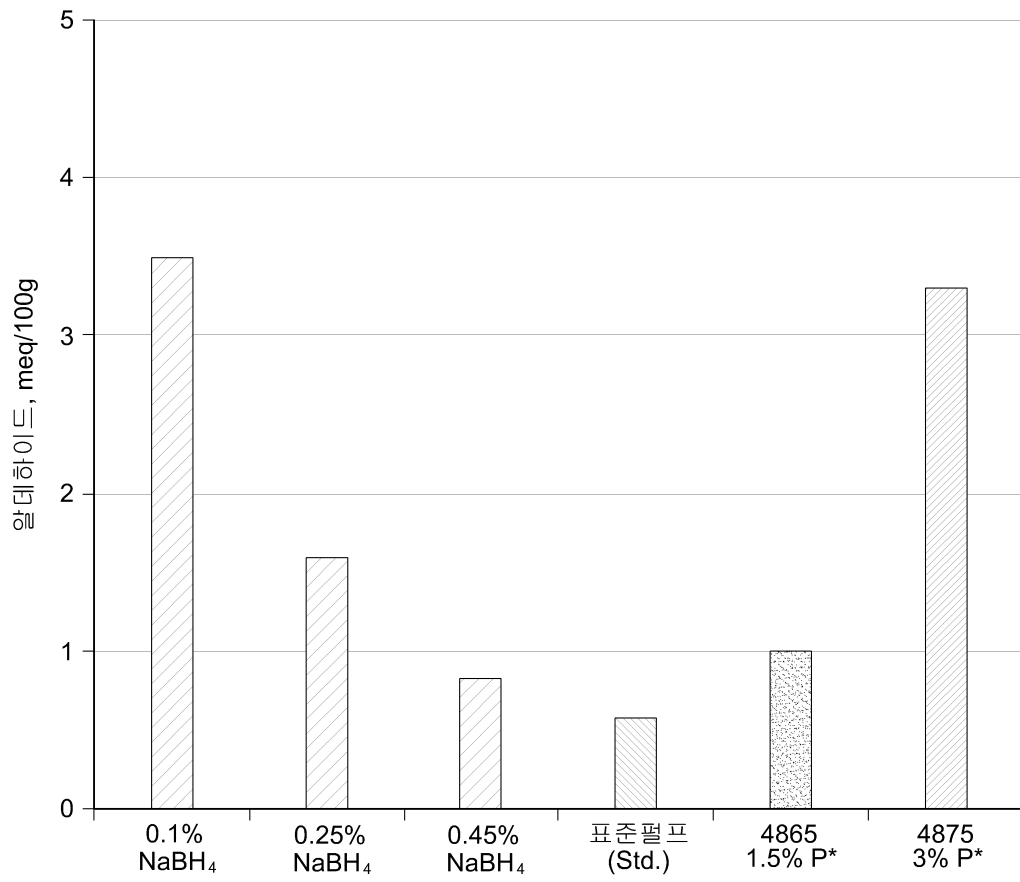
도면5



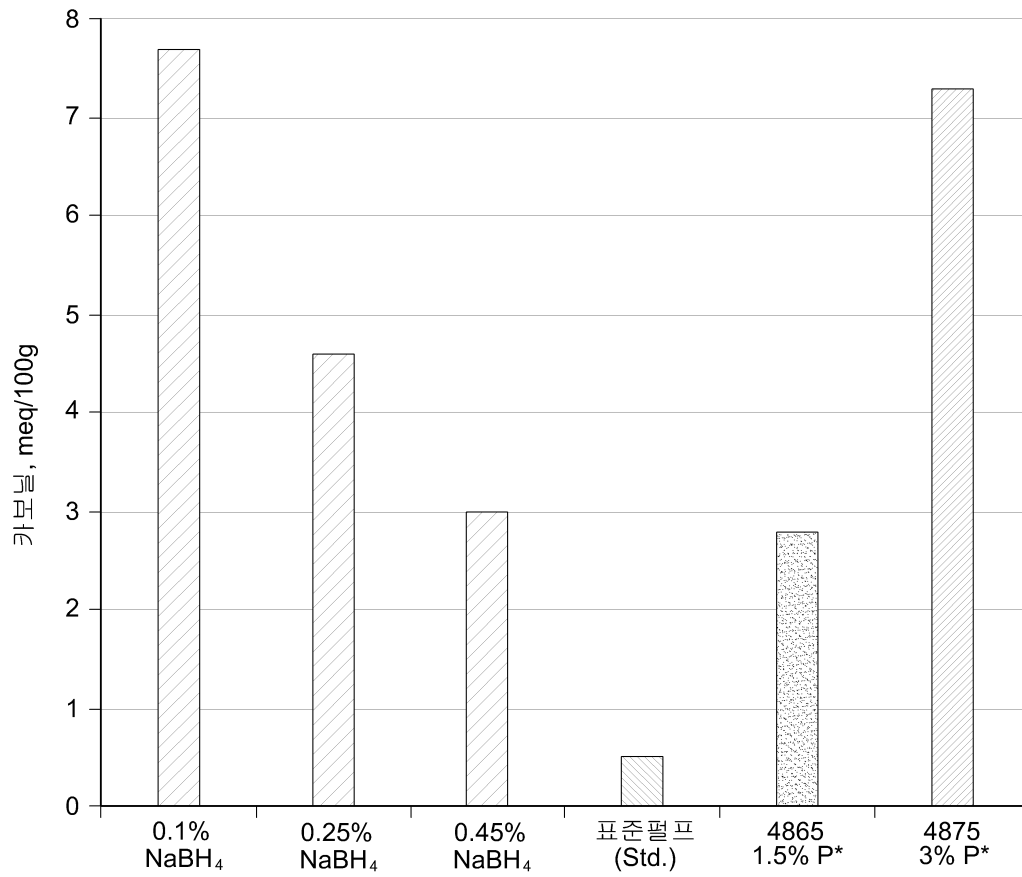
도면6



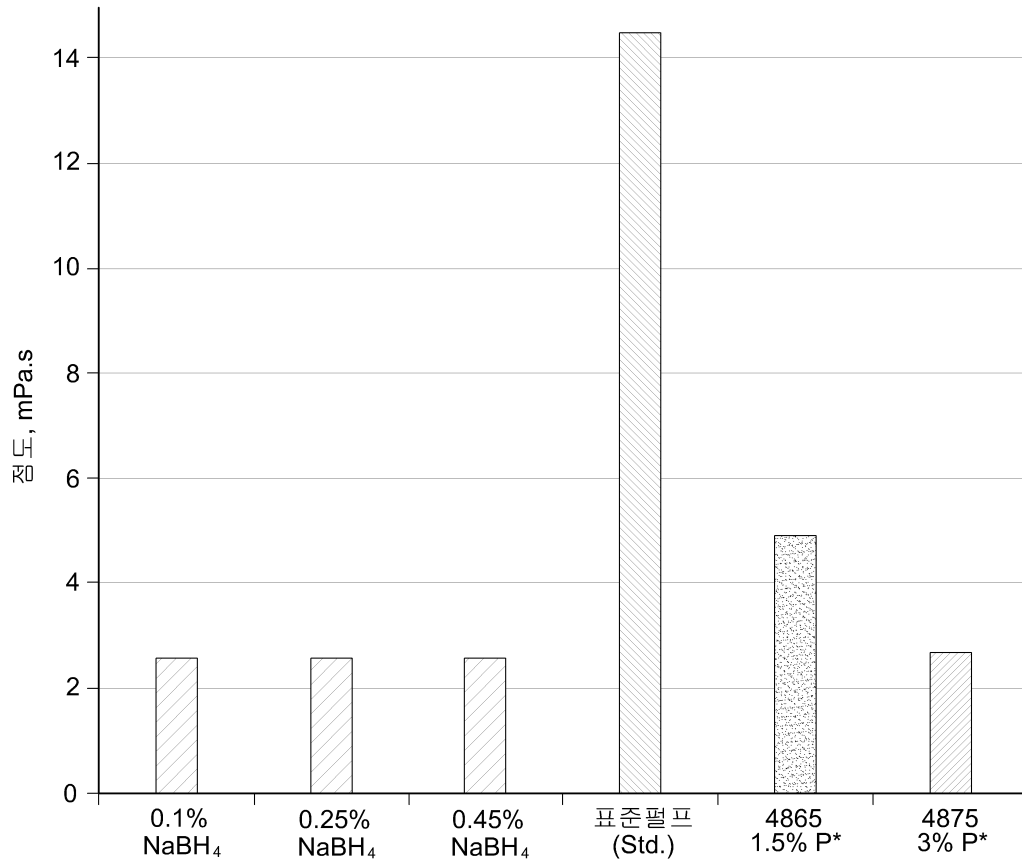
도면7



도면8



도면9



도면10

