



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0068095
(43) 공개일자 2014년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21C 3/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7007918
(22) 출원일자(국제) 2012년08월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년03월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/053124
(87) 국제공개번호 WO 2013/033386
국제공개일자 2013년03월07일
(30) 우선권주장
61/529,211 2011년08월30일 미국(US)

(71) 출원인
카아길, 인코포레이티드
미합중국 미네소타 (우편번호 : 55391) 웨이제타
맥킨티 로오드 웨스트15407
(72) 발명자
호킨스 브렌트 에이
미국 95503 캘리포니아주 유레카 덕슨 드라이브
4841
마틴 프레드
미국 95521 캘리포니아주 아르카타 벤자민 씨클
1675
(74) 대리인
김진희, 김성기

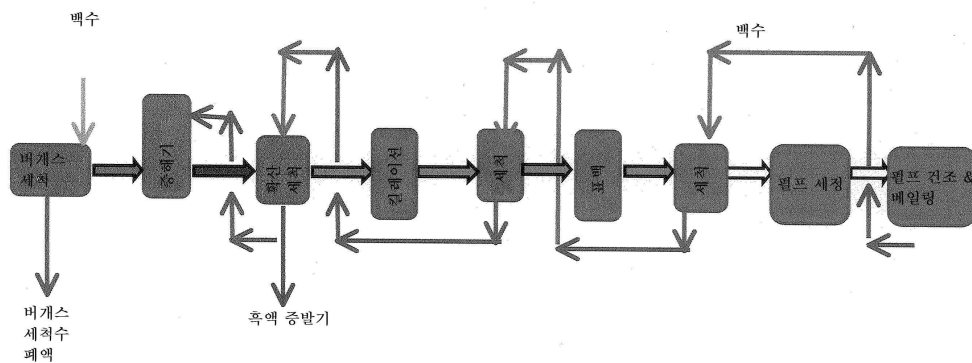
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 펄프화 공정

(57) 요약

고농도의 안트라퀴논 (AQ)을 사용하는 것을 포함하는 펄프화 공정. 펄프화 공정은 예상외로 높은 강도와 함께 낮은 카파값을 갖는 펄프를 제공할 수 있다. 펄프화 공정은 목재 섬유 또는 비-목재 섬유 (예를 들어, 버개스 및 옥수수 대)를 사용하여 우수한 제지 품질을 갖는 펄프를 제공할 수 있다. 섬유, 물, 알칼리, 및 탈리그닌 선택성 향상 화학제를 포함하는 제1 혼합물을, 약 15 이하의 원하는 카파값 및 제지를 위해 충분한 강도 파라미터를 갖는 제1 펄프를 형성하기에 충분한 쿡킹 시간 동안 그리고 쿡킹 조건에서 쿡킹하는 단계 - 쿡킹 전의 시재료는 카파값이 60 이상임 - 를 포함하는, 섬유를 펄프화하는 방법.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

비-목재 섬유 공급원으로부터의 섬유,
물,

농도가 건조 섬유의 약 0.1 중량% 이상인, 안트라퀴논 또는 이의 유도체, 및

알칼리의 반응 생성물을 포함하는 제1 혼합물 - 여기서, 상기 제1 혼합물은 건조 섬유에 대한 액체의 비가 약 4 내지 약 10이고, 초기 카파값(Kappa number)이 약 60 이상임 - 을 제공하는 단계; 및

카파값이 약 15 이하이고/이거나 인장도(tensile)가 약 5.50 km 이상이고/이거나 파열 지수(burst index)가 약 3.00 kPa.m²/g 이상인 제2 혼합물을 형성하기에 충분한 쿠킹 시간 동안 그리고 쿠킹 조건에서 제1 혼합물을 반응시키는 단계를 포함하는, 섬유를 펄프화하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 혼합물은 약 0.2 중량% 이상의 안트라퀴논 또는 이의 유도체의 반응 생성물을 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 쿠킹 조건 및 쿠킹 시간은 약 200 이상의 H-계수(H-factor)를 제공하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, H-계수는 약 300 이상인 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, H-계수는 약 400 이상인 방법.

청구항 6

제3항에 있어서, H-계수는 약 1000 이상인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 제2 혼합물은 카파값이 약 10 이하인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 제2 혼합물은 카파값이 약 5 이하인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 비-목재 섬유 공급원은 농업 재생가능 섬유(agricultural renewable fiber)를 포함하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 농업 재생가능 섬유는 버게스(bagasse) 또는 옥수수 대(corn stover)를 포함하는 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 제2 혼합물을 표백하여 ISO 백색도(brightness)가 약 80% 이상인 제3 혼합물을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 표백 단계는 무 염소 표백(chlorine free bleaching) 또는 무 원소 염소 표백(elemental

chlorine free bleaching)을 포함하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 제3 혼합물은 ISO 백색도가 약 88% 이상인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 제3 혼합물은 ISO 백색도가 약 90% 이상인 방법.

청구항 15

제11항의 방법에 따라 제조된 펄프 조성물.

청구항 16

제1항의 방법에 따라 제조된 펄프 조성물.

청구항 17

목재 섬유 공급원으로부터의 섬유,

물,

농도가 건조 섬유의 약 0.1 중량% 이상인, 안트라퀴논 또는 이의 유도체, 및

알칼리의 반응 생성물을 포함하는 제1 혼합물 - 여기서, 제1 혼합물은 건조 섬유에 대한 액체의 비가 약 4 내지 약 10이고, 초기 카파값이 약 60 이상임 - 을 제공하는 단계; 및

카파값이 약 15 이하이고/이거나 인장도가 약 5.50 km 이상이고/이거나 파열 지수가 약 3.00 kPa.m²/g 이상인 제2 혼합물을 형성하기에 충분한 쿨링 시간 동안 그리고 쿨링 조건에서 제1 혼합물을 반응시키는 단계를 포함하는, 섬유를 펄프화하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 안트라퀴논 농도는 건조 섬유의 0.2 중량% 이상인 방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 쿨링 시간 및 쿨링 조건은 쿨링 반응에 약 2000 이상의 H-계수를 제공하는 방법.

청구항 20

제17항에 있어서, 제2 혼합물은 카파값이 약 10 이하인 방법.

청구항 21

제17항에 있어서, 제2 혼합물은 카파값이 약 5 이하인 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 제2 혼합물을 ISO 백색도가 약 80% 이상인 제3 혼합물로 표백하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 표백 단계는 무 염소 표백 또는 무 원소 염소 표백을 포함하는 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 제3 혼합물은 ISO 백색도가 약 88% 이상인 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 제3 혼합물은 ISO 백색도가 약 90% 이상인 방법.

청구항 26

제22항의 방법에 따라 제조된 펄프 조성물.

청구항 27

제23항의 방법에 따라 제조된 펄프 조성물.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 펄프화(pulping) 공정 및 그로부터 제조되는 펄프 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] "펄프화"는 일반적으로 벌크 섬유 공급원 재료(bulk fiber source material)를 그의 성분 섬유들로 분해시키는 것을 말한다. 펄프를 제조하는 데 사용되는 목재 및 기타 식물 재료는 일반적으로 (물과는 별개로) 3가지 주요 성분: 셀룰로오스 섬유 (제지(papermaking)를 위해 필요함), 리그닌 (셀룰로오스 섬유들을 함께 결합하는 3차원 중합체) 및 헤미셀룰로오스 (짧은 분지형 탄수화물 중합체)를 함유한다. 펄프화의 목적은 칩(chip), 줄기 또는 기타 식물 부분들인지 간에 섬유 공급원의 벌크 구조를 구성 섬유들로 분해하는 것이다.
- [0003] 화학적 펄프화는 셀룰로오스 섬유 및 헤미셀룰로오스 섬유의 해중합(depolymerizing) 없이 그들로부터 찢겨나갈 수 있는 작은 수용성 분자로 리그닌을 분해함으로써 이를 달성한다. 셀룰로오스의 해중합은 섬유를 약화시키며 얻어지는 펄프의 강도를 떨어뜨린다. 펄프 중의 리그닌은 강도를 향상시킬 수 있음에도 불구하고, 탈리그닌 정도(degree of delignification)가 높은 펄프가 표백 공정을 용이하게 할 수 있다.
- [0004] 카파값(Kappa number)은 펄프의 정도, 표백성(bleachability), 또는 탈리그닌 정도를 반영한다. 일반적으로, 카파값이 약 5 이하인 펄프는 이산화염소에 의해 (무 원소 염소 (elemental chlorine free; ECF) 기술) 또는 염소 화합물 없이 (완전 무 염소 (totally chlorine free; TCF) 기술) 표백되어, 원하는 백색도(brightness) (예를 들어, 50% 미만의 ISO 백색도, 약 65% 이상, 84% 이상, 약 88% 이상, 약 80 내지 약 90%, 또는 약 90% 이상의 ISO 백색도)를 갖는 표백 펄프를 제공할 수 있다. 일반적으로, 펄프의 강도 파라미터를 유지하면서 카파값을 낮추기 위해서는, 하나 초과 펄프화 단계 (때때로 쿡킹(cooking) 또는 탈리그닌으로 지칭됨)이 소요된다. 더 높은 카파값을 갖는 펄프는 ECF 또는 TCF 표백을 어렵게 하여, 산소 탈리그닌 및/또는 오존, 및/또는 더 많은 과산화물을 필요로 할 것이다. 대안적으로, 더 높은 카파값을 갖는 펄프는 염소에 의해 표백될 수 있다. 그러므로, 충분히 낮은 카파값 및 충분히 높은 강도 파라미터를 갖는 펄프를 제공할 수 있는 1-단계 펄프화 공정은 본 기술 분야에서 높이 평가될 것이다.
- [0005] 일반적으로, 현재의 펄프화 공정들은, 다수의 탈리그닌 공정의 사용 및/또는 펄프 내의 셀룰로오스의 허용불가능한 파괴 또는 약화 없이는, 카파값이 충분히 감소된 목재 펄프를 제공하지 않는다. 따라서, 원하는 특성을 갖는 펄프를 성취할 수 있는 동시에 현재의 기술 분야에서 필요로 하는 다수의 단계들을 생략할 수 있는 개선된 펄프화 공정이 필요하다.
- [0006] 또한, 농업 재생가능 섬유(agricultural renewable fiber; ARF)는 섬유 공급원으로서의 목재의 사용에 대한 환경 친화적인 대안이다. ARF는 비-목재 섬유의 경제적으로 유망한 공급원을 대표한다. 그러나, 농업 잔류물의 부서지기 쉬운 특성 및 인쇄 및 기록 등급 종이 시장에서의 품질 요건을 고려하면, 펄프화 공정은 또한 하기 기준들을 충족할 수 있다:
- [0007] (1) 최종 펄프는 통합 펄프 및 제지 밀(integrated pulp and paper mill)에서 제조되는 종이 등급에 대해 60 내지 90% ISO 범위, 그리고 고급(high-end) 및 시판 펄프 등급에 대해 85 내지 90% 이상의 ISO의 백색도를 가져야 한다;
- [0008] (2) 펄프는 충분한 강도 특성 (예를 들어, 충분히 높은 인장도(tensile), 충분히 높은 인열 지수(tear index), 및/또는 충분히 높은 파열 지수(burst index))를 가져야 하며, 즉, 섬유는 최소한의 손상을 입어야 한다;
- [0009] (3) 펄프의 배수 속도 (여수도(freeness))는 전형적인 초지기(paper machine)에서 펄프가 형성되고 탈수될 수

있기에 충분히 높아야 한다; 그리고

[0010] (4) 공정은 비-목재에서 종종 발견되는 고함량의 피스(pith), 실질 세포(parenchymal cell), 미세분(fines) 및 기타 비-섬유질 재료를 제거할 수 있어야 한다; 이러한 재료들은 펄프가 "더러워지게" 하며 또한 배수가 느려지게 한다.

[0011] 따라서, 비-목재 원재료를 제지용 섬유로 분해시키는 데 있어서의 실질적인 문제는 상기에 설명된 기준들 중 하나 이상을 다루는 펄프화 방법을 찾는 것이다. 섬유를 손상시키지 (그에 의해 강도를 감소시키지) 않으면서, 또는 제지 또는 기타 산업 용도에 적합한 섬유를 너무 많이 손실 ("수율 손실"(yield loss)로 지칭됨)하지 않으면서 이러한 분해를 수행하는 것이 중요하다.

발명의 내용

[0012] 본 발명의 일 태양은,

[0013] 섬유 공급원으로부터의 섬유,

[0014] 물,

[0015] 농도가 건조 섬유의 약 0.1 중량% 이상인, 탈리그닌 선택성 향상 화학제(delignification selectivity enhancing chemical), 예를 들어, 안트라퀴논 또는 이의 유도체, 및

[0016] 알칼리의 반응 생성물을 포함하며,

[0017] 건조 섬유에 대한 액체의 비 (L/W)가 약 4 내지 약 10이고 초기 카파값이 약 60 이상인 제1 혼합물을 제공하는 단계와;

[0018] 카파값이 약 15 이하이고/이거나 인장도가 약 5.50 km 이상이고/이거나 파열 지수가 약 3.00 kPa.m²/g 이상인 제2 혼합물을 형성하기에 충분한 쿡킹 시간 동안 그리고 쿡킹 조건에서 혼합물을 반응시키는 단계를 포함하는, 섬유를 펄프화하는 방법에 관한 것이다.

[0019] 본 발명의 다른 태양은 펄프화 방법으로부터 제조되는 펄프 조성물에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0020] <도 1>

도 1: 고 H-계수(H-factor) 공정 및 저 H-계수 공정에서, 얻어지는 펄프의 카파값에 대한 쿡킹 공정에 적용되는 안트라퀴논 (AQ) 농도의 효과.

<도 2>

도 2: 본 발명의 일 실시 형태에 따른 펄프화 공정의 흐름도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명의 일 태양은, 섬유, 물, 알칼리, 및 탈리그닌 선택성 향상 화학제를 포함하는 제1 혼합물을, 약 15 이하의 원하는 카파값 및 제지를 위해 충분한 강도 파라미터를 갖는 제1 펄프를 형성하기에 충분한 쿡킹 시간 동안 그리고 쿡킹 조건에서 쿡킹하는 단계 - 쿡킹 전의 시재료는 카파값이 60 이상임 - 를 포함하는, 섬유를 펄프화하는 방법에 관한 것이다. 제지를 위해 충분한 펄프의 강도 파라미터의 예에는, 제한 없이, 약 5.50 km 이상의 인장도, 및/또는 약 6.00 mN.m²/g 이상의 인열 지수, 및/또는 약 3.00 kPa.m²/g 이상의 파열 지수가 포함된다.

[0022] 쿡킹 단계는 단일 쿡킹 단계를 포함하여 원하는 펄프를 달성할 수 있다.

[0023] 일 실시 형태에서, 제1 혼합물의 섬유는 ARF이다. ARF는 농업 생산으로부터 얻어지는 섬유를 포함한다. ARF의 예에는, 제한 없이, 버개스(bagasse), 밀짚, 벼짚, 옥수수 대(corn stover) (줄기, 잎, 및 껍질), 대두 잔류물, 코코넛 티슈, 목화 줄기, 팜 바스켓(palm basket), 케나프(kenaf), 산업용 대마, 종자용 아마 대(seed flax straw), 직물용 아마 대(textile flax straw), 사이잘삼(sisal), 헤스페랄로에(hesperaloe), 라이 그라스(rye grass), 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0024] 다른 실시 형태에서, 제1 혼합물의 섬유는 목재 섬유를 포함한다. 목재 섬유는 목재, 예를 들어, 연질 목재 및

경질 목재로부터 얻어지는 섬유를 포함한다.

- [0025] 제1 혼합물 중 알칼리의 농도는 (오븐 건조된) 섬유 공급물의 약 10 중량% 내지 30 중량%, 약 15 중량% 내지 약 25 중량%, 약 20 중량% 내지 약 22 중량%, 약 20 중량% 내지 약 22.5 중량%, 약 20 중량%, 약 21 중량%, 약 22 중량%, 약 22.5 중량%, 약 24%, 또는 약 27 중량%일 수 있다. 알칼리의 예는, 제한 없이, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨인데, 이는 황 화합물질을 또한 함유할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "OD" 및 "O.D."는 '오븐 건조된'이다. 적합한 알칼리 첨가제의 다른 예에는 암모니아 및 에탄올아민 또는 이의 유도체가 포함된다.
- [0026] 탈리그닌 선택성 향상 화학제의 예에는, 제한 없이, 안트라퀴논 (AQ) 또는 이의 유도체가 포함된다. 제1 혼합물 중 AQ 또는 이의 유도체의 농도는 OD 섬유 공급물의 약 0.2 중량% 내지 약 1.0 중량%, 약 0.1 중량% 이상, 약 0.17 중량% 이상, 약 0.2 중량% 이상, 약 0.25 중량% 이상, 약 0.27 중량% 이상, 약 0.3 중량% 이상, 약 0.35 중량% 이상, 약 0.4 중량% 이상, 약 0.45 중량% 이상, 약 0.5 중량% 이상, 약 0.55 중량% 이상, 약 0.6 중량% 이상, 약 0.65 중량% 이상, 약 0.7 중량% 이상, 약 0.75 중량% 이상, 약 0.8 중량% 이상, 또는 약 0.85 중량% 이상일 수 있다.
- [0027] 제1 혼합물의, 건조 섬유에 대한 액체의 비(L/W)는 완전히 건조된 섬유와 비교한 액체 총량, 예를 들어, 오븐 건조된 증해기(digester) 공급물의 단위 중량에 적용되는 약액(liquor)의 중량이다. 이는 쿠킹에 관여하는 모든 액체를 포함할 수 있으며, 약 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9 내지 약 10, 약 7, 또는 약 8일 수 있다.
- [0028] 용어 "주도"(consistency)는, "반응 주도", "혼합물 주도", 및 "필프 주도"를 지칭함에 있어서 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 반응 혼합물, 혼합물, 또는 필프 슬러리의 퍼센트(%) 고형물, 예를 들어, 필프/물 슬러리 중 섬유 (보통은 원료 섬유가 아니라 필프)의 중량%를 나타낸다.
- [0029] 쿠킹 조건은 쿠킹 온도 및 쿠킹 압력일 수 있다. 쿠킹 온도는 약 120℃ 내지 약 200℃, 약 150℃ 내지 약 190℃, 또는 약 165℃ 내지 약 185℃, 약 175℃, 약 175℃ 미만, 175℃ 이하, 약 165℃, 약 165℃ 미만, 또는 165℃ 이하일 수 있다. 쿠킹 압력은 약 414 kPa/g (60 psi/g) 내지 약 1034 kPa/g (150 psi/g), 827 kPa/g (120 psi/g) 내지 약 1034 kPa/g (150 psi/g), 또는 약 896 kPa (130 psig) 내지 약 965 kPa (140 psig)일 수 있다.
- [0030] 쿠킹 조건에서 제1 필프를 형성하기에 충분한 쿠킹 시간은 조건에 따라 좌우되며, 최대 쿠킹 온도에서 약 15분 내지 약 180분, 약 15분 내지 약 120분, 약 15분 내지 약 90분, 약 30 내지 약 90분, 약 30 내지 약 60분, 약 53분, 약 50분, 약 40분, 약 35분, 또는 약 34분일 수 있다.
- [0031] 소정 실시 형태에서, 제1 혼합물은 제1 쿠킹 시간 동안 더 낮은 온도로부터 원하는 온도로 가열되며, 원하는 온도에서 2초의 쿠킹 시간 동안 유지된다. 예를 들어, 원하는 온도는 약 90℃ 내지 약 200℃, 약 120℃ 내지 약 200℃, 약 150℃ 내지 약 190℃, 또는 약 165℃ 내지 약 185℃, 약 185℃, 약 175℃, 또는 약 165℃일 수 있다. 더 낮은 온도는 대략 실온, 약 90℃, 약 120℃, 약 150℃, 또는 약 165℃일 수 있다. 제1 쿠킹 시간은 약 1분 내지 약 120분, 약 1분 내지 약 90분, 약 1분 내지 약 60분, 약 5분 내지 약 120분, 약 5분 내지 약 90분, 약 5분 내지 약 60분, 또는 약 60분일 수 있다. 제2 쿠킹 시간은 약 15분 내지 약 180분, 약 15분 내지 약 120분, 약 15분 내지 약 90분, 약 30 내지 약 90분, 약 30 내지 약 60분, 약 53분, 약 50분, 약 40분, 약 35분, 또는 약 34분일 수 있다. 소정 실시 형태에서, 쿠킹 조건은 약 896 kPa/g (130 psi/g) 내지 약 965 kPa/g (140 psi/g)의 쿠킹 압력이며, 원하는 온도는 약 175℃이다. 더 낮은 온도는 약 90℃이고, 제1 쿠킹 시간은 60분이고, 제2 쿠킹 시간은 약 40분이다.
- [0032] 소정 실시 형태에서, 쿠킹 온도는 약 120℃ 내지 약 200℃이고, 쿠킹 시간은 약 15, 20, 또는 30 내지 약 45, 50, 60, 70, 80, 또는 90분이다. 소정 실시 형태에서, 쿠킹 온도는 약 150℃ 내지 약 190℃이고, 쿠킹 시간은 약 30 내지 60분이다. 소정 실시 형태에서, 쿠킹 온도는 약 165℃ 내지 약 185℃이고, 쿠킹 시간은 약 35 내지 약 45분이다.
- [0033] 소정 실시 형태에서, 제1 혼합물의 온도를 원하는 온도에서의 증해기 시뮬레이션으로 떨어뜨린다. 예를 들어, 원하는 온도에서, ARF를 제외한 제1 혼합물의 모든 성분을 갖는 제2 혼합물을 제조할 수 있으며, 이어서, ARF를 제2 혼합물에 첨가하여 제1 혼합물을 형성한다. 원하는 온도에서의 쿠킹 시간은 약 15분 내지 약 180분, 약 15분 내지 약 120분, 약 15분 내지 약 90분, 약 30 내지 약 90분, 약 30 내지 약 60분, 약 53분, 약 50분, 약 40분, 약 35분, 또는 약 34분일 수 있다.
- [0034] 탈리그닌 정도를 측정하는 많은 방법들이 본 기술 분야에서 개발되어 왔으나, 대부분은 과망간산염 시험의 변형이다. 노르말 과망간산염 시험은 과망간산염 또는 "카과값"을 제공하는데, 이는 특정 조건 하에서 1 그램의 오

본 건조된 펄프에 의해 소모되는 1/10 노르말 (0.1 N) 과망간산칼륨 용액의 입방 센티미터 수이다. 예를 들어, 이는 TAPPI 표준 시험 T-236에 의해 결정될 수 있다. 허용가능한 카파값은 펄프의 의도된 용도에 따라 달라질 것이다 (예를 들어, 갈색 판지에 대한 카파값 요건은 약 50 내지 약 90에서 변화할 수 있는 반면, 백색 종이 스톱에 대한 요건은 5 미만일 수 있다).

[0035] 종래 기술에서, 제1 쿨링 단계로부터 제조되는 펄프는 보통 더 높은 카파값을 갖거나, 또는 셀룰로오스의 원하는 특성을 손상시키거나 파괴하였다. 예를 들어, 본 기술 분야에 공지된 버개스로부터 제조되는 펄프는 일반적으로 카파값이 약 20 이상이다. 그러한 펄프는 추가로 탈리그닌하여 (예를 들어, 산소 탈리그닌 및/또는 오존 처리하여) 카파값을 감소시키고/감소시키거나 염소로 표백하여야 한다. 그러한 탈리그닌 및/또는 염소 처리는 얻어지는 펄프의 강도 및 다른 파라미터를 손상시키고 공정 비용을 증가시키기 쉽다.

[0036] 제1 펄프의 카파값은 약 5 이하, 약 7 이하, 약 10 이하, 또는 약 15 이하이다. 카파값이 5 이하인 제1 펄프를 TCF 또는 ECF에 의해 표백하여, 원하는 백색도 (예를 들어, 50% 이하, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 84% 이상, 약 88% 이상, 약 80 내지 약 90%, 또는 약 90% 이상의 ISO 백색도)를 갖는 종이의 제조를 위해 적합한 펄프를 얻을 수 있다.

[0037] 소정 실시 형태에서, 쿨링 공정에 적용되는 AQ의 양이 증가함에 따라 제1 펄프의 카파값은 감소한다 (도 1).

[0038] H-계수는 상대적인 리그닌 용해 속도를 나타낸다. 이는 쿨링 시간 및 온도에 따라 좌우된다. 탈리그닌 온도 의존성으로 인해 온도에 대한 H-계수의 의존성은 매우 강하다. 쿨링 온도의 2도의 차이조차도 펄프 품질에서는 유의한 차이를 만들 수 있다. H-계수는, 100℃에서의 1시간이 H-계수 1과 동등하게 되도록 정의되어 있다. 일반적으로 쿨링 공정에서의 더 높은 H-계수는 더 낮은 카파값의 제1 펄프를 제공할 가능성이 더 크다.

[0039] H-계수는 하기에 의해 계산될 수 있다:

$$H = \int_0^t e^{(43.2 - \frac{16115}{T})} dt$$

[0040] , 여기서, t는 시간이고 T는 온도 (켈빈 온도)이다.

[0041] 소정 실시 형태에서, 펄프화 공정은 약 20 이상, 약 50 이상, 약 100 이상, 약 200 이상, 약 300 이상, 약 400 이상, 약 1000 이상, 약 200, 약 300, 약 400, 약 1000, 약 1100 이상, 약 1400 이상, 약 1700 이상, 약 2000 이상, 약 2500 이상, 약 3000 이상, 약 2000 내지 약 3000의 H-계수에서 수행된다.

[0042] 펄프 백색도를 측정하는 다수의 방법이 있다. 이러한 파라미터는 보통 반사율의 측정치(measure)이며, 이 값은 전형적으로 일정 척도(scale)의 퍼센트로 표시된다. 본 명세서에서는 국제 표준화 기구(The International Standards Organization; ISO) 백색도 시험을 사용한다. 소정 실시 형태에서, 본 발명의 공정에 의해 생성되는 펄프 조성물은 ISO 백색도가 50% 미만이다. 소정 실시 형태에서, 본 발명의 공정에 의해 생성되는 최종 펄프 조성물은 ISO 백색도가 (인쇄 및 기록 등급 종이의 제조에 사용하기에 적합한) 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 84% 이상, 약 88% 이상, 약 80 내지 약 90%, 또는 약 90% 이상이어야 한다.

[0043] 용어 "여수도"는, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "펄프 여수도"를 지칭하거나, 펄프의 배수 속도를 지칭하거나, 또는 얼마나 "자유롭게" 펄프가 그의 수분을 내줄 것인 지를 지칭한다. 여수도가 너무 낮으면, 우수한 시트 구조 및 강도를 달성하기 위해 충분한 물을 조지기에서 제거하는 것이 불가능하다는 점에서, 여수도는 제지에 있어서 중요하다. 종종, 기계적 펄프는 원재료에 부여되는 거친 작용으로 인해 낮은 여수도를 갖는데, 이는 배수 종이 매트가 막히게 하는 미세분 및 입자를 생성한다. 통줄기(whole-stalk; 인피와 고갱이 둘 모두) 비-목재 섬유 공급원 재료를 사용하는 다수의 화학적 펄프화 공정은, 고갱이 부분의 특징으로 인해, 불량한 여수도를 갖는 문제가 있다.

[0044] 일부 실시 형태는 종래 기술 공정의 여수도 문제를 겪지 않는다. 실제로, 본 발명의 일부 공정은 높은 여수도를 갖는 펄프 조성물을 생성한다. 특히, 본 공정의 경우, 펄프 여수도는 약 400, 425, 450, 475, 500, 525, 또는 550 ml CSF 이상, 또는 약 500 ml CSF 이상이다. 따라서, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "높은 여수도"는 적어도 약 400 ml CSF 이상의 여수도를 지칭하는 의미이다.

[0045] 인장도, 인열 지수, 및 파열 지수가, 예를 들어, 종이 또는 종이 제품과 같은 물품을 제조하는 데 사용될 펄프의 강도 파라미터의 예이다. 일반적으로, 펄프로부터 제조되는 물품에 더 높은 강도를 제공하기 위해서는 펄프

의 더 높은 강도 파라미터가 필요하다. 목재 섬유로부터 얻어지는 펄프는 비-목재 섬유 (예를 들어, 버개스와 같은 ARF)로부터 얻어지는 펄프와 비교하여 보통 더 우수한 강도 파라미터를 나타낸다. 그러나, 제1 펄프의 일부 강도 파라미터 (예를 들어, 인장도)는 예상외로 목재로부터 제조되는 펄프와 유사하거나 또는 더 우수하다 (예를 들어, 실시예 9, 표 2 참조).

[0046] 다른 실시 형태에서, 쿨링 조건은 가압 쿨링 조건이다. 펄프화 방법은 제1 펄프를 가압 쿨링 조건으로부터 해제하기 전에 제1 펄프를 그의 비등점 미만으로 냉각하는 단계를 추가로 포함한다. 여전히 약한 흑액(weak black liquor)의 비등점보다 높으면서 대기압으로 해제된 알칼리성 매트릭스 내의 셀룰로오스 섬유는 손상을 입을 것이다. 손상은 심각할 수 있다. 그러한 손상을 피하기 위해, 가압 쿨링 조건으로부터 해제하기 전에 제1 펄프를 약 70 내지 약 95℃의 온도 범위 이내로 냉각할 수 있다. 소정 실시 형태에서, 제1 펄프를 가압 쿨링 조건으로부터 해제하기 전에 블로우라인(blowline)을 그의 비등점 미만으로 냉각한다. 소정 실시 형태에서, 제1 펄프를 가압 쿨링 조건으로부터 해제하기 전에, 제1 펄프를 냉각된 세척수로 희석하여 그의 온도를 그의 비등점 미만으로 낮춘다.

[0047] 다른 실시 형태에서, 펄프화 방법은 세정(cleaning) 단계를 추가로 포함한다. 세정 단계에서는, 섬유를 제1 혼합물에 첨가하기 전의 섬유로부터, 제1 혼합물로부터, 또는 펄프화 공정의 하나 이상의 단계 후에 얻어지는 펄프 (예를 들어, 제1 펄프, 표백 펄프, 및/또는 표백의 각 단계 (예를 들어, 킬레이션, 산소 풍부 알칼리성 과산화물 표백)로부터 얻어지는 펄프)로부터 원치 않는 재료 (예를 들어, 원치 않는 광물 재료, 원치 않는 셀룰로오스 재료, 및 타거나 부분적으로 탄 섬유)를 제거한다.

[0048] 원치 않는 광물 재료의 예에는, 제한 없이, 암석, 모래, 녹(rust), 흙, 트랩프 금속(tramp metal), 트래쉬(trash), 및 매우 미세한 (규산염) 입자가 포함된다. 이들 입자는 장비를 마모시키고, 백색도를 감소시키며, 여수도에 영향을 주고, 높은 회분 함량에 기여할 수 있다. 제1 혼합물에 첨가되기 전의 섬유로부터, 제1 혼합물로부터, 및/또는 펄프로부터 원치 않는 광물 재료를 제거할 수 있다.

[0049] 원치 않는 셀룰로오스 재료의 예에는, 제한 없이, 피스 (실질 세포, 및 기타 비섬유질 세포)가 포함된다. 원치 않는 셀룰로오스 재료는 구조 제지 값(structural paper-making value)이 작으나, 화학제를 고갈시키고 시트가 막히게 할 수 있다. 원치 않는 셀룰로오스 재료는 펄프로부터 제거하기 어려울 수 있다. 그러므로, 원치 않는 셀룰로오스 재료는 섬유로부터 및/또는 제1 혼합물로부터 실용적인 만큼 제거하는 것이 필요하다.

[0050] 타거나 부분적으로 탄 버개스 입자의 예에는, 제한 없이, 카본 및 차르(char)가 포함된다. 카본, 차르, 및 부분적으로 탄 버개스 입자는, 크기가 미시적인 경우, 완성된 펄프의 백색도를 감소시킬 수 있다. 이들 입자가 큰 경우, 더러움으로 나타날 것이다. 제1 혼합물에 첨가되기 전의 섬유로부터, 제1 혼합물로부터, 및/또는 펄프로부터 이들 입자를 제거하는 것이 필요하다.

[0051] 원료 섬유를 위한 세정 단계는 또한 단일 또는 다중 세정 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 세정 단계에서는 원료 섬유에 가벼운 교반을 적용하여 전단을 제공하고 섬유에 부착된 피스의 일부를 떼어낸다.

[0052] 제2 세정 단계에서는, 원심 세정기(centrifugal cleaner)에 의해 원료 섬유로부터 암석 및 거친 모래를 제거한다.

[0053] 제3 세정 단계에서는, 원료 섬유를 제1 세정 시간 동안 물 중에서 제1 세정 주도로 혼합하여 제1 세정 혼합물을 형성하고, 이어서, 제1 세정 스크린으로 여과한다. 가벼운 교반이 선택적으로 혼합 단계에 적용된다. 제1 세정 주도는 낮음 내지 중간일 수 있으며, 예를 들어, 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%, 약 1 중량%, 또는 약 2 중량%일 수 있다. 물은 약 20℃ 내지 약 100℃, 약 80℃ 내지 약 100℃, 또는 약 60℃의 온도일 수 있다. 제1 세정 시간은 1분 내지 약 1시간, 또는 약 10분일 수 있다. 선택적으로, 습윤을 촉진하기 위해 소량의 세제가 사용될 수 있다. 제1 세정 스크린은 거친 스크린 (약 0.5 cm 이상)일 수 있다. 제1 세정 혼합물을 스크린을 통해 부을 수 있다. 스크린 위에 남아있는 섬유를 종종 제거하여 두꺼운 층의 형성을 방지한다 (약 1 cm 이하의 두께). 훨씬 더 큰 주도 및 훨씬 더 두꺼운 층은 분리를 방해한다.

[0054] 제1 펄프를 위한 섬유 정제 단계는 세척(washing)으로 알려진 공정에서의 소비된 화학제 및 용해된 비-펄프 재료의 분리를 포함한다. 세척은 또한, 계면활성제를 사용하고 이어서 물로 행구어서, 육안으로 볼 수 있는 작은 원치 않는 입자 및 미시적인 크기의 입자 둘 모두를 제거하는 것을 나타내는 데 사용된다. 세척은 스크린 및 세정기로 알려진 시스템에 의해, 원치 않는 섬유 및 기타 재료, 예를 들어, 모래, 차르, 또는 펄프화 단계에서 완전히 처리되지 않은 재료로부터 원하는 섬유를 분리하는 것을 포함한다. 제1 유형의 공정 장비의 예는 회전 드럼 진공 세척기(rotary drum vacuum washer), 세척 프레스(wash press), 및 확산 세척 유닛(diffusion

washing unit)일 수 있다. 제2 유형의 공정 장비의 예는 압력 펄프 스크린 및 원심 세정기일 수 있다.

- [0055] 추가로, 예를 들어, 원치 않는 셀룰로오스 재료 및/또는 광물 재료는 깨끗한 물로 펄프를 적극적으로 행균으로써 펄프로부터 제거할 수 있다. 행균 전에 선택적으로 펄프를 희석하여 더 낮은 주도 (예를 들어, 약 1.0%)를 형성할 수 있다. 행균 단계는 스크린 메시 플로어(screen mesh floor)를 갖는 박스에서 수행될 수 있는데, 여기서, 메시 상에 형성되는 펄프 매트는 축적되지 않게 한다. 세척된 펄프의 층이 메시 상에 형성되기 시작하자마자 제거하여 저장한다.
- [0056] 확산 세척기는 세척 효율을 개선하도록 쿨링 조건에서 작동하는 다단계 확산 유닛이다. 소정 실시 형태에서, 확산 유닛은 5개 이상의 세척 단계를 갖는다. 선택적으로, 공정을 냉각하지 않는 것에 의한 에너지 감소를 가능하게 하기 위해, 압력 확산기가 각각의 세척 단계 후에 사용된다.
- [0057] 세정 동안 우수한 분리를 달성하기 위하여, 스크린 상에 형성되는 펄프 매트를 더 얇게 유지하는 것이 바람직하다. 소정 실시 형태에서, 스크린으로부터 제거하기 전에, 펄프 매트는 두께가 2.54 cm (1 인치) 미만, 또는 1.27 cm (0.5 인치) 미만이다. 스크린 상의 구멍의 크기는 약 0.32 cm (1/8 인치), 또는 약 0.95 cm (3/8 인치)일 수 있다.
- [0058] 선택적으로, 분리 동안 스크린은 진동될 수 있다. 예를 들어, 제한 없이, 진동은 약 0.25 내지 약 5.08 cm (약 0.1 내지 약 2 인치), 약 0.25 내지 약 2.54 cm (약 0.1 내지 약 1 인치), 약 0.25 내지 약 1.27 cm (약 0.1 내지 약 0.5 인치), 약 0.64 내지 약 1.27 cm (약 0.25 내지 약 0.5 인치)일 수 있다.
- [0059] 소정 실시 형태에서, 원료 섬유를 증해하기 전에, 원치 않는 재료의 분리를 위해 스크린에 떨어뜨림으로써 제1 혼합물, 또는 펄프를 세정한다. 원료 섬유, 제1 혼합물, 또는 펄프는 막힘을 방지하기 위해 90° 이외의 각도로 떨어뜨린다. 각도는 약 45° 이상일 수 있다. 일정한 붓기 속도로 스크린에 공급하여, 스크린 표면을 가로질러 재료 분포를 더욱 고르고 일정하게 유지하는 것이 바람직하다.
- [0060] 소정 실시 형태에서, 원치 않는 재료는 수직 햄머밀(vertical hammermill)에 의해 또는 트래멜 스크린(trammel screen)에 의해 원료 섬유, 제1 혼합물, 또는 펄프로부터 분리된다. 이는 펄프 밀(pulp mill)에 적재하기 위한 원료 버개스를 제조하는 제1 처리 단계이며, 습윤 데피싱(moist depithing)으로 불린다.
- [0061] 다른 실시 형태에서, 펄프화 방법은 제1 펄프를 표백하여 표백 펄프를 제공하는 단계를 추가로 포함한다. 표백 단계는 염소를 포함할 수 있거나, 이산화염소를 포함할 수 있거나(ECF 기술), 또는 염소 화합물을 포함하지 않을 수 있다 (TCF 기술). 표백 단계는 하나의 단계 또는 다수의 단계를 포함한다. 각각의 단계는 표백제를 포함할 수 있거나 포함하지 않을 수 있다. 각각의 단계는 개별적으로 수행될 수 있거나, 또는 동시에 다른 단계와 조합하여 수행될 수 있다. 선택적으로, 세정 단계가 각각의 단계 후에 (예를 들어, 세척 프레스, 확산 세척기, 또는 확산기 세척기(diffuser washer)에 의해) 수행된다. 예를 들어, C 단계에서는, 염소가 적용된다. PO, Ep, P, P1 또는 P2 단계에서는, 과산화수소가 적용된다. E 단계에서는, 수산화나트륨에 의한 추출이 적용된다. D, D1, 또는 D100 단계에서는, 이산화염소가 적용된다. Eop 단계에서는, 수산화나트륨이 적용되고, 과산화수소 및 소량의 산소 가스가 첨가된다. O 단계에서는, 산소 가스가 적용된다. Q 단계에서는, 금속을 제거하기 위해 킬레이팅제가 적용된다. PO 단계에서는, 과산화물 효율을 개선하기 위해 알칼리성 과산화물과 산소가 동시에 적용된다.
- [0062] 선택적으로, 각각의 반응 단계가 완료된 후에 세척이 수행된다.
- [0063] 킬레이션은 다음 단계에서 표백 화학제로서 사용되는 과산화물을 보호하기 위한 단계이다. 킬레이팅제의 예에는, 제한 없이, 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA), 다이에틸렌 트리아민 펜타아세트산 (DTPA), 및 다이에틸렌 트리아민 펜타(메틸렌 포스포산) (DTPMPA)이 포함된다. 소정 실시 형태에서, 처리할 펄프의 pH를 4.0로 조정하여 칼슘 및 기타 금속을 제거한다. 펄프를 80°C 이상의 킬레이션 온도에서, 10분 내지 30분 이상의 킬레이션 시간 동안 킬레이팅제 (예를 들어, EDTA, DTPA) 및 산 (예를 들어, H₂SO₄)으로 처리한다. DTPMPA가 사용되는 경우 pH 조정은 필요하지 않다. 주로 모든 킬레이팅제의 목표는 과산화수소의 촉매 손실을 야기하는 Mn이다. 화학제는 고전단 화학 혼합기 또는 본 기술 분야에 공지된 임의의 기타 적합한 장비/방법을 통해 첨가될 수 있다. 소정 실시 형태에서, 펄프는 킬레이션 처리 전에 약 5 내지 약 30%, 약 10 내지 약 30%, 약 15 내지 약 20%, 약 10%, 약 15%, 또는 약 20%의 주도로 조정된다. 소정 실시 형태에서, 킬레이션 단계로부터 얻어지는 펄프는 다음 단계로 진행하기 전에 세척된다. 세척은, 세척을 위한 펄프를 압착한 다음 희석하고 재압착하는 세척 프레스에서 수행될 수 있다. 세척은 본 기술 분야에 공지된 다른 방법 또는 장비에 의해 수행될 수

있다.

- [0064] 소정 실시 형태에서, 예를 들어, 제1 펄프의 카파값이 약 5 내지 15 초과인 경우, 염소 표백 접근법을 제1 펄프에 우선 적용하여 카파값을 약 5 내지 15 미만으로 낮추고 (C 단계), 이어서 원한다면 하이포아염소산염을 탈유해한 과산화수소로 대체할 수 있다. 예를 들어, C/Eop/PO 또는 C/Ep/PO 표백 순서가 종래 기술의 순서 C/E/H 또는 C/EOP/H 또는 C/EP/H를 대체하여 표백 단계를 위해 적용될 수 있다.
- [0065] 소정 실시 형태에서, 제1 펄프는 카파값이 약 5 내지 15 이하이고, ECF 또는 TCF 접근법이 적용가능하다.
- [0066] ECF 접근법은 D, D100, D1, Ep, D, PO, 및 Eop로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단계를 포함한다. ECF는 적어도 약간의 이산화염소가 사용됨을 의미한다. ECF에서 "E"는 "원소"(Elemental)를 나타내며, 이는 염소 가스 그 자체가 적용되지는 않음을 의미한다. 이는 일반적으로 C/E/H 또는 그의 변형인 종래의 순서를 대체하였다.
- [0067] TCF 접근법은 일반적으로 Q, P, PO, 및 O로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단계를 포함한다. TCF에서 "T"는 '완전히'(Totally)를 의미한다. TCF 순서는, 특히 오존 "Z", 과아세트산, 카로 산(Caro's acid), 차아황산나트륨과 같은 다양한 기타 화학물질을 또한 포함할 수 있다.
- [0068] 소정 실시 형태에서, TCF 접근법은 Q 단계 후에, 다중 분위기의 과산화물 단계 또는 단일 분위기의 P 단계 후에, PO 단계를 포함한다. Q 단계에서, 킬레이션은, 80℃에서 30분 동안 0.5% 킬레이팅제 및 0.4% H₂SO₄를 사용하고, H₂SO₄는 사용하지 않으나, DTPMPA가 사용되는 경우 동일한 조건을 적용하여, 상기에 기재된 바와 같이 수행된다. PO 단계에서, 표백은 과산화물 효율을 개선하도록 산소로 풍부화된 단일 극 알칼리성 과산화물 표백 단계에서 달성된다. 백색도 이득의 대부분 또는 심지어 전부가 P/PO 단계에서 달성될 수 있다. 소정 실시 형태에서, 펄프 (예를 들어, 약 5 내지 약 30%, 약 10 내지 약 30%, 약 15 내지 약 20%, 약 10%, 약 15%, 또는 약 20%)는 약 120℃의 온도에서 약 120분 동안 스팀, 부식제(caustic) (NaOH, 건조 펄프의 약 2.6 중량%), 산소 (414 kPa/g (60 psi/g)의 압력), 과산화수소 (건조 펄프의 약 6.0 중량% 내지 약 9.0 중량%, 약 6.0 중량% 또는 약 7.0 중량%), 규산나트륨 (건조 펄프의 약 4.0 중량%), 마그설페이트(magsulfate) (건조 펄프의 약 0.3 중량%)와 혼합된다. 이 단계는 고전단 펄프/스팀/화학제 혼합물 중에서, 또는 본 기술 분야에 공지된 임의의 기타 적합한 장비/방법으로 수행될 수 있다. 표백 펄프의 ISO 백색도는 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 84% 이상, 약 88% 이상, 약 80 내지 약 90%, 또는 약 90% 이상이다. 수율은 공급 섬유율의 약 90% 이상, 공급 섬유율의 약 94% 이상, 공급 섬유율의 약 95% 이상일 수 있다.
- [0069] 소정 실시 형태에서, TCF 접근법은 Q/P1/Q/P2 및 Q/P1/PO 및 Q/P1/Q/PO, 그리고 Q/PO의 순서를 가지며, 여기서, Q 단계 및 P 및 PO 단계는 상기한 바와 동일하다. P 및 PO 단계에서는, 첫 번째 Q 단계로부터 얻어지는 펄프 (선택적으로 세척됨, 주도가 약 5 내지 약 30%, 약 10 내지 약 30%, 약 15 내지 약 20%, 약 10%, 약 15%, 또는 약 20%임)를 약 80℃의 온도에서 약 30분 동안 부식제 (NaOH, 건조 펄프의 약 0.7 중량%), 과산화수소 (건조 펄프의 약 1.0 중량%), 규산나트륨 (건조 펄프의 약 4.0 중량%), 황산마그네슘 (건조 펄프의 약 0.3 중량%)로 처리하며, 최종 pH는 약 10.6이다. 표백 펄프의 ISO 백색도는 약 60% 이상이다. 이어서, 얻어진 펄프를 상기한 바와 같이 다른 Q 단계 및 P2/PO 단계로 처리한다.
- [0070] 다른 실시 형태에서, 펄프화 방법은 도 2의 흐름도에 나타난 바와 같이 수행된다. 버개스 세척 단계에서는, 상기에 기재된 바와 같이, 버개스 시재료를 백수(white water), 즉, 제지 시스템으로부터 얻어지는 공정수(process water), 예를 들어, 도면에 나타난 바와 같이 상이한 세척들로부터 얻어지는 공정수로 세척하여, (증해 단계에서 쿨링을 위해 사용되는) 세척된 버개스 및 (배수되는) 버개스 세척수 폐액(effluent)을 제공한다. 증해 후에, 생성된 펄프화 혼합물은 상기에 기재된 바와 같은 상이한 세척 방법들에 의한 세척을 위해 보내진다. 얻어진 세척수 폐액은 추가의 처리를 위해 보내진다. 세척된 버개스는 상기한 바와 같이 킬레이팅되고, 상기한 바와 같이 세척되고, 이어서, 표백 단계에서 표백된다. 도면에는 오직 하나의 표백 박스만 나타나있지만, 상기한 바와 같이, 단일 또는 다중 표백 단계가 포함될 수 있다. 소정 실시 형태에서, 단계들 사이의 세척은 선택적일 수 있다. 펄프를 표백한 후에, 세척하고, 세정하고, 건조 및 베일링(bailing)한다.
- [0071] 본 발명의 다른 태양은 상기한 펄프화 방법으로부터 제조되는 펄프 조성물에 관한 것이다.
- [0072] 일 실시 형태에서, 펄프는 ARF로부터 생성된다. 소정 실시 형태에서, ARF는 버개스 또는 옥수수 대 또는 곡물짚 또는 다른 식물 물질일 수 있다.
- [0073] 다른 실시 형태에서, 펄프화 방법에 사용되는 섬유는 목재 섬유, 예를 들어, 소나무 섬유일 수 있다.

- [0074] 다른 실시 형태에서, 펄프는, 카파값이 약 5 이하인 제1 펄프를 TCF 또는 ECF에 의해 표백하여 생성된다. 소정 실시 형태에서, 표백 펄프는 ISO 백색도가 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 84% 이상, 약 88% 이상, 약 80 내지 약 90%, 또는 약 90% 이상이다. 표백 펄프는 제지를 위해 충분한 강도를 갖는다. 예를 들어, 표백 펄프는 인장도가 약 5.50 km 이상이고/이거나, 파열 지수가 약 3.00 kPa.m²/g 이상이고, 여수도가 400 이상이다.
- [0075] 실시예
- [0076] 실시예 1. 원료 섬유의 세정
- [0077] 원료 섬유의 예로서 버개스를 사용하였다. 0.5% 내지 2.0%의 주도에서, 중간의 교반 하에, 뜨거운 깨끗한 물 (물의 온도는 실온 초과, 약 40℃, 또는 60℃였음)을 사용하여 버개스를 우선 10분 동안 수화시켰다. 재료를 들어 올리고 떨어뜨려 물과 피스가 0.32 cm (1/8 인치) 구멍 내지 최대 1.27 cm (1/2") 구멍으로 통과하게 하는 회전 드럼인 트래멜 스크린에서 섬유로부터 피스 및 모래를 분리하였다. 거부된 재료를 스크린으로부터 수집 및 제거하여 축적을 방지하고, 적절한 곳에 두고, 펄프화 공정에 첨가하기 전에 건조하였다. 세척 수율은 버개스 시재료의 품질에 따라 약 80% 이상, 또는 약 85.9%였다.
- [0078] 실시예 2. 버개스의 소다 AQ 펄프화
- [0079] OD 버개스 (실시예 1에 기재된 바와 같이 세정됨, 카파값이 89이었음)를, 7의 건조 섬유에 대한 액체의 비 (약 12.5%의 주도)로, 약 175℃의 최대 온도에서 35 또는 40분 동안, 수산화나트륨 (OD 버개스의 20 중량%) 및 AQ (OD 버개스의 건조 중량에 대해 0.3 중량%)로 처리하였다. 최대 온도까지의 시간은 60분이었다.
- [0080] 목표 H-계수는 1060이었고, 20만큼 낮았고 3000만큼 높았으며, 펄프화 반응의 온도는 120℃ 내지 185℃였다. 얻어진 펄프의 카파값은 4.5였다.
- [0081] 실시예 3. 펄프의 세척
- [0082] 실시예 2로부터 얻은 펄프를, 펄프에 원치 않는 변질을 야기하지 않으면서 단일 유닛으로 모든 세척을 달성하도록 특별히 설계된 압력 확산기 세척기에서 세척하였다. 세척수의 온도는 펄프 온도를 약 100℃, 95℃, 90℃, 85℃, 80℃ 이하로 냉각하도록 선택하였다. 산출물을 표백 단계로 보내고 100℃ 이하로 냉각하여 플래싱 (flashing)을 방지하였다.
- [0083] 실시예 4. 펄프의 킬레이션 단계 (Q 단계)
- [0084] 실시예 3으로부터 얻은 펄프를, H₂SO₄ (펄프의 건조 중량의 약 0.4 중량%)에 의해 pH 4 및 15%의 주도로 조정하는 다음, 80℃에서 10분 동안 DTPA (펄프의 건조 중량의 0.5 중량%)로 처리하였다. 얻어진 펄프를 다음 단계로 진행하기 전에 세척 프레스에서 세척하였다.
- [0085] 실시예 5. 펄프의 알칼리성 과산화물 표백 (P2/PO 단계)
- [0086] 실시예 4로부터 얻은 세척된 펄프를 15%의 주도로 조정하고 P2/PO 단계로 진행하였다. 펄프 (15% 주도)를, 약 120℃의 온도에서 약 120분 동안 고전단 펄프/스팀/화학제 혼합물 중에서, 스팀, 부식제 (NaOH, 건조 펄프의 2.6 중량%), 산소 (414 kPa/g (60 psig)의 압력), 과산화수소 (건조 펄프의 7.0 중량%), 규산나트륨 (건조 펄프의 약 4.0 중량%), 황산마그네슘 (건조 펄프의 약 0.3 중량%)과 혼합하였다. 표백 펄프의 ISO 백색도는 86% 이상이었으며, 최대 89.2였다. 수율은 공급 섬유의 약 94% 이상이었다. 최종 pH는 10.2였다.
- [0087] 실시예 6. 표백 펄프의 세정 및 건조
- [0088] 실시예 5로부터 얻은 표백 펄프를 2% 미만의 주도로 희석하고, 원심 세정기들을 통해 처리하여 모래, 흙 입자, 및 기타 오물 및 원치 않는 재료를 제거하였다. 이들 세정기는 세정기에서의 차압(differential)이 138 kPa (20 psig)이었다. 1% 수율 손실이 이 단계에서 일어났다.
- [0089] 표백 펄프를 세정한 후에, 공기 충돌 건조기(air impingement dryer)에서 건조하기 전에, 시트로 형성하고 50% 건조 고형물로 압착하였다. 최소 건조율은 92%였다. 시트를 원하는 크기로 절단하고 원하는 크기 및 중량의 베일(bale)로 적층하였다. 이러한 베일을 포장하고 묶고 적재를 위해 보관하였다.
- [0090] 실시예 7. 실시예 3으로부터 얻은 펄프의 ECF 표백
- [0091] D100/E/D의 순서를 갖는 ECF 표백을 카파값이 5 이하인 펄프에 대해 수행하였다.

- [0092] D100 단계 (낮은 pH, 약 2.4, 펄프를 탈리그닌하기 위한 ECF 단계): 주도가 10%인 펄프를 50℃에서 60분 동안 0.25의 카파 계수(Kappa factor)에서 처리하였다. 최종 pH는 2.5였고, 잔류 염소는 소량 내지 검출불가능한 양이었다.
- [0093] Ep 단계: D100 단계로부터 얻은 펄프를 80℃에서 60분 동안 과산화수소 (건조 펄프의 중량의 0.50 중량% 내지 0.8 중량%)로 처리하였다. 최종 pH는 10.5 내지 11.0이었고, 얻어진 펄프의 최종 ISO 백색도는 약 80 내지 82%였다. 표백 펄프의 점도는 높았다.
- [0094] D 단계: Ep 단계로부터 얻은 펄프를 80℃에서 150분 동안 이산화염소 (건조 펄프의 중량의 1.2 중량%)로 처리하였다. 최종 pH는 3.5 내지 4.0이었고, 잔류 이산화염소는 0.05%였고, 표백 펄프의 최종 ISO 백색도는 약 89%였다. 표백 펄프의 점도는 높았다.
- [0095] 실시예 8. 실시예 3으로부터 얻은 펄프의 TCF 표백
- [0096] 하기 반응 조건을 갖는 Q/P/PO의 순서를 갖는 TCF 표백을 카파값이 5 이하인 펄프에 대해 수행하였다.
- [0097] Q 단계: 주도가 10%인 펄프를 80℃에서 30분 동안 DTPMPA (건조 펄프의 중량의 0.5 내지 0.7 중량%)로 처리하였다. 최종 pH는 7이었다.
- [0098] P 단계: Q 단계로부터 얻은 펄프를 85℃에서 60분 동안 과산화수소 (건조 펄프의 중량의 2.0 중량%), 수산화나트륨 (건조 펄프의 중량의 1.0 내지 1.1 중량%), DTPMPA (건조 펄프의 중량의 0.25 중량%), $MgSO_4$ (건조 펄프의 중량의 0.60 중량%), $NaSiO_3$ (건조 펄프의 중량의 0.50 중량%)으로 처리하였다. 최종 pH는 10.5 내지 11.0이었고, 얻어진 펄프의 최종 ISO 백색도는 약 80%였다. 잔류물은 약 0.05%였다. 표백 펄프의 점도는 높았다.
- [0099] PO 단계: P 단계로부터 얻은 펄프를 120℃에서 120분 동안 과산화수소 (건조 펄프의 중량의 5 중량%), DTPMPA (건조 펄프의 중량의 0.25 중량%), $MgSO_4$ (건조 펄프의 중량의 0.60 중량%), $NaSiO_3$ (건조 펄프의 중량의 0.50 중량%)으로 처리할 수 있다. 표백 펄프의 최종 ISO 백색도는 88.00%일 수 있다. 표백 펄프의 점도는 높을 수 있다.
- [0100] 실시예 9. 버개스로부터 제조되는 펄프 생성물의 벤치마크 강도
- [0101] I) 버개스 시재료의 세정.
- [0102] 버개스 # 11을, 1/8" 체 대신에 3/8" 체를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차에 의해 세정하였다.
- [0103] II) 쿨링
- [0104] 세정된 버개스를, 약 165℃의 최대 온도에서 35분 동안, 8.0의 건조 섬유에 대한 액체의 비 (약 12%의 주도)에서, 수산화나트륨 (OD 버개스의 22 중량%) 및 AQ (OD 버개스의 건조 중량에 대해 0.2 중량%)로 처리하였다. 90℃로부터 최대 온도까지의 시간은 60분이었다.
- [0105] 목표 H-계수는 452였다. 스크리닝되고 신속 건조된 펄프의 카파값은 5.0이었고, 쿨링 수율은 56.8%였고, 스크리닝된 펄프의 수율은 55.8%였고, 총 거부율(reject)은 1.0% (+ 0.010")였고, 펄프의 점도는 44.0 mPa.s였다.
- [0106] 얻어진 펄프는, 펄프를 우선 1.0%의 주도로 희석하고, 이어서 스크린 메시 플로어를 갖는 박스 - 여기서, 메시 상에 형성되는 펄프 매트는 2.54 cm (1 인치) 초과로 축적되지 않게 함 - 에서 펄프를 행균으로써 박스-세척된 펄프였다. 세척된 펄프의 층이 메시 상에 형성되기 시작하자마자 제거하여 공정의 다음 단계를 위해 저장하였다.
- [0107] III) 표백
- [0108] 세척된 펄프를 D100/Ep/D1의 ECF 순서에 의해 표백하여 박스 세척된 펄프 A4420-1-D1을 제공하였다. 2회 중복 세척된 펄프 샘플을 Q/P1/PO의 TCF 순서에 의해 표백하여 박스 세척된 펄프 A4420-2-PO를 제공하였다.
- [0109] 하기 조건을 사용하여 D100/Ep/D1의 ECF 순서를 수행하였다:
- [0110] D100 단계: 주도가 10%인 펄프를, 0.25의 카파 계수를 사용하여 50℃에서 60분 동안 ClO_2 (Cl_2 로서 1.15%)로 처리하였다. 최종 pH는 2.0이었고, 잔류 염소는 0.02 g/L (효용 Cl_2 로서)이었다.

- [0111] Ep 단계: D100 단계로부터 얻은 펄프를 80℃에서 60분 동안 과산화수소 (건조 펄프의 중량의 0.5 중량%), NaOH (건조 펄프의 중량의 0.7 중량%), 및 MgSO₄ (건조 펄프의 중량의 0.1 중량%)로 처리하였다. 최종 pH는 11.2였고, 얻어진 펄프의 최종 ISO 백색도는 약 75.6%였다. 표백 펄프의 점도는 바로 21.4 mPa.s였다.
- [0112] D 단계: Ep 단계로부터 얻은 펄프를 80℃에서 150분 동안 이산화염소 (건조 펄프의 중량의 1.5 내지 1.7 중량%) 및 NaOH (건조 펄프의 중량의 0.70 중량%)로 처리하였다. 최종 pH는 4였고, 잔류 이산화염소는 0.09%였고, 표백 펄프의 최종 ISO 백색도는 약 88.4%였다.
- [0113] 하기 조건을 사용하여 Q/PO의 TCF 순서를 수행하였다.
- [0114] Q 단계: 주도가 10%인 펄프를 80℃에서 30분 동안 DTPMPA (건조 펄프의 중량의 0.5 중량%)로 처리하였다. 최종 pH는 6.6이었다.
- [0115] P1 단계. Q 단계로부터 얻은 펄프를 85℃에서 60분 동안 과산화수소 (건조 펄프의 2.0 중량%), 수산화나트륨 (건조 펄프의 1.1 중량%), DTPMPA (건조 펄프의 0.5 중량%), 마그네슘페이트 (건조 펄프의 0.6 중량%), 규산나트륨 (건조 펄프의 1.0 중량%)로 처리하였다. 최종 pH는 11.2였고 펄프의 ISO 백색도는 약 67.7%였다. 잔류 과산화물은 1.25%였다.
- [0116] PO 단계: P1 단계로부터 얻은 펄프를 120℃에서 120분 동안 과산화수소 (건조 펄프의 중량의 6.0 중량%), 수산화나트륨 (건조 펄프의 중량의 2.8 중량%), DTPMPA (건조 펄프의 중량의 0.5 중량%), MgSO₄ (건조 펄프의 중량의 0.60 중량%), NaSiO₃ (건조 펄프의 중량의 3.0 중량%)로 처리하였다. 최종 pH는 11.2였고, 얻어진 펄프의 최종 ISO 백색도는 약 86%였다. 잔류 과산화수소는 약 0.39%였다.
- [0117] 표 1은 박스 세척된 펄프 A4420-1-D1 (펄프 9-1) 및 박스 세척된 펄프 A4420-2-Po (펄프 9-2)의 카파값 및 ISO 백색도를 나타낸다.

표 1

펄프 9-1 및 펄프 9-2의 카파값 및 ISO 백색도.

분석	단위	펄프 9-1	펄프 9-2
표백 전 펄프의 카파값		4.57	4.57
ISO 백색도	%	89	86.5
충 수율	%	>50	>50

- [0118]
- [0119] 표 2는 타일랜드 밀(Thailand mill)로부터 얻은 버개스 펄프 (펄프 9-3), 및 TAPPI 표준 PFI 분석의 0 회전 (revolution)에서의 버개스로부터의 표준 펄프 (펄프 9-4, 표백 버개스 펄프, 펄프 아틀라스(pulp atlas) 펄프 #60), 및 TAPPI 표준 PFI 분석의 0, 1000, 및 2000 회전에서의 목재로부터의 표준 펄프 (펄프 9-5, 유칼립투스 표백 크라프트 센트럴 코스트 브라질 펄프 (eucalyptus bleached Kraft centrl. coastl. Brazil pulp), 펄프 아틀라스 펄프 #35)와 비교한, 박스 세척된 펄프 A4420-1-D1 (펄프 9-1) 및 박스 세척된 펄프 A4420-2-Po (펄프 9-1)의 벤치마크 강도를 나타낸다.

표 2

실시 형태로부터 얻은 펄프, 다른 밀로부터의 버개스로부터의 펄프, 버개스로부터의 표준 펄프, 및 목재로부터의 표준 펄프의 벤치마크 강도

분석	단위	펄프 9-1	펄프 9-2	펄프 9-3	펄프 9-4	펄프 9-5		
24 그램, 0.2 mm 간극	공급물/민 간극							
PFI, TAPPI	회전	0	0	0	0	0	1000	2000
C.S. 여수도	ml	538	571	488	484	500	399	362
평량, 컨디셔닝된	g/m ²	67.30	67.50	66.16	66.79	67.00	66.19	66.97
벌크	cc/g	1.31	1.32	1.48	1.51	1.74	1.53	1.50
파열 계수(Burst factor)		39	35	16				
파열 지수	kPa.m ² /g	3.85	3.40	1.57	2.13	0.88	2.40	3.09
인열 계수(Tear factor)		66	62	63				
인열 지수	mN.m ² /g	6.49	6.09	6.17	6.15	4.40	9.39	9.84
인장 강도	kN/m	4.37	4.10					
인장도	km	6.61	6.20	3.26	4.018	2.161	4.568	5.699
인장 지수(Tensile index)	N.m/g	64.9	60.8	32.0	39.4	21.2	44.8	55.9
신장률	%	2.71	2.56	1.87	2.22	1.03	2.63	3.12
인장 에너지 흡수	J/m ²	84.0	74.2	28.1	41.9	9.3	54.7	80.8
다공도, 걸리(Gurley)	sec/100 ml	32	27	12				
폴드(Fold), MIT	수	182	97					
제로 스패(Zero Span), 풀맥(Pulmac) (건조)	km	11.0	10.8	8.18	8.94	13.87	15.13	15.55
광학 특성								
불투명도	%	66.7	66.7		73.14	78.16		
섬유 품질 분석기:								
개체군(Population)	섬유/mg	17,731	17,267	16,263	10,702*	21,943		
APL, 산술	mm	0.51	0.51	0.42	0.522	0.580		
LWAFI,	mm	1.04	1.05	0.87	1.14	0.76		
WWAFI,	mm	1.77	1.81	1.53	1.90	0.94		
거칠기(Coarseness)	mg/m	0.111	0.113	0.146	0.179	0.079		
컬(Cur1),		0.099	0.109	0.078	0.076	0.102		

[0120]

길이 가중됨(length weighted)								
킹크 지수(Kink index)	1/mm	1.15	1.25	0.96	1.03	1.68		
퍼센트 미세분 < 0.2 mm, 산술	%	32.16	30.93	42.39	37.01	17.77		
퍼센트 미세분 < 0.2 mm, 길이 가중	%	8.78	8.40	12.62	9.43	3.59		
마우어 맥네트 섬유 분류 (Bauer McNett Fiber Classification)								
+ 28 메시 상의 유지율	%	18.6	19.0	11.0				
+ 65 메시 상의 유지율	%	37.3	36.5	41.2				
+ 100 메시 상의 유지율	%	19.9	19.8	16.5				
+ 200 메시 상의 유지율	%	10.3	10.3	12.9				
총 유지율	%	86.1	85.6	81.6				
-200 메시를 통과한 미세분	%	13.9	14.4	18.4				

[0121]

*아마도 예외임.

[0122]

표준 PFI 밀 방법 (TAPPI 시험 방법 T-248)을 사용하여 제지용 펄프 품질을 평가하였다. 소정 회전을 위한 실험실 세팅에서 펄프를 "고해"(beating)하거나 "정제"(refining)하여 밀에서의 펄프의 추가 처리를 반영하였다. 0 회전수는 펄프에 대해 추가 처리를 행하지 않았음을 의미하였다. 표준 목재 펄프 (펄프 9-5)의 데이터는 펄프의 추가 처리가 여수도는 낮추지만, 강도 파라미터, 예를 들어, 파열, 인열, 및 인장 파라미터는 개선함을 나타내었다. 회전을 사용하지 않고 이러한 실시 형태로부터 얻은 버개스 펄프 (펄프 9-1 및 펄프 9-2)는 여수도, 인장 및 파열 파라미터가, 회전을 사용하거나 사용하지 않은 표준 경질 목재 펄프 (펄프 9-5)보다 더 높았다. 회전을 사용하지 않고 이러한 실시 형태로부터 얻은 버개스 펄프 (펄프 9-1 및 펄프 9-2)는 인열 및 신장 파라미터가 회전을 사용하지 않은 표준 목재 펄프 (펄프 9-5)보다 더 높았다. 이는, 이러한 실시 형태로부터 얻은 버개스 펄프가, 목재 펄프에 필요한 추가 처리를 사용하지 않고도 매우 우수한 제지 품질을 가졌음을 나타내었다.

[0123]

이러한 실시 형태로부터 얻은 버개스 펄프 (펄프 9-1 및 펄프 9-2)의 특징을 또한 상이한 회전에서 공지의 버개스 펄프 (타일랜드 밀로부터 얻은 펄프 9-3, 및 펄프 9-4, 펄프 아틀라스로부터의 표준 버개스 펄프)와 비교하였다 (표 3).

표 3

소다 AQ 펄프화 공정으로부터 얻은 버개스 펄프의 선택된 파라미터

분석	PFI, TAPPI	C.S. 여수도	파열 지수	인열 지수	인장도	인장 지수	신장률
단위	회전	mℓ	kPa.m ² /g	mN.m ² /g	km	N.m/g	%
펄프 9-1	0	538	3.85	6.49	6.61	64.9	2.71
	200	389	4.49	6.21	7.55	74.0	2.76
	800	230	4.77	5.89	8.14	79.8	2.96
펄프 9-2	0	571	3.40	6.09	6.20	60.8	2.56
	200	436	4.16	5.78	6.86	67.3	2.74
	800	294	4.49	5.37	7.65	75.3	2.84
펄프 9-3	0	488	1.57	6.17	3.26	32.0	1.87
	250	362	2.37	6.36	4.38	42.9	2.71
	1000	244	2.90	6.33	5.00	49.0	2.99
펄프 9-4	0	484	2.13	6.15	4.018	39.4	2.22
	250	344	3.05	5.84	4.819	47.3	2.98
	750	258	3.44	5.84	5.416	53.1	3.1

[0124]

[0125]

[0126]

[0127]

[0128]

[0129]

[0130]

[0131]

[0132]

[0133]

[0134]

[0135]

표 3은 상이한 회전을 사용하여 상이한 공급물로부터 생성된 버개스 펄프의 선택된 파라미터를 나타낸다.

실시 형태에서 얻은 펄프 (펄프 9-1 및 펄프 9-2)의 여수도는 회전이 0일 때 다른 공급원으로부터 얻은 버개스 펄프 (펄프 9-3 및 펄프 9-4)의 여수도보다 약 10% 내지 약 18% 더 높았다.

펄프 9-1 및 펄프 9-2의 파열 지수는 회전이 0일 때 펄프 9-3 및 펄프 9-4의 파열 지수보다 약 60% 내지 150% 더 높았다. 더 높은 회전에서 펄프 9-3 및 펄프 9-4의 파열 지수가 증가하였지만, 1000 회전에서의 펄프 9-3의 파열 지수 및 750 회전에서의 펄프 9-4의 파열 지수는 0 회전에서의 펄프 9-1 또는 펄프 9-2의 파열 지수보다 여전히 더 낮았다.

펄프 9-1 및 펄프 9-2의 인장 파라미터는 회전이 0일 때 펄프 9-3 및 펄프 9-4의 인장 파라미터보다 약 54% 내지 약 100% 더 높았다. 더 높은 회전에서 펄프 9-3 및 펄프 9-4의 인장 파라미터가 증가하였지만, 1000 회전에서의 펄프 9-3의 인장 파라미터 및 750 회전에서의 펄프 9-4의 인장 파라미터는 0 회전에서의 펄프 9-1 또는 펄프 9-2의 인장 파라미터보다 여전히 더 낮았다.

펄프 9-1 및 펄프 9-2의 인열 및 신장 파라미터는 또한 펄프 9-3 및 펄프 9-4의 인열 및 신장 파라미터보다 더 높았다.

실시 형태로부터 얻은 펄프는 파열 지수가 참고용 버개스 펄프보다 유의하게 더 높았으며, 약 60% 내지 약 150% 더 높았다.

참고용 버개스 펄프와 비교한 펄프 9-1 및 펄프 9-2의 강도 파라미터의 개선은 유의하였고 예상외의 것이었으며, 버개스 또는 다른 섬유 공급원 (예를 들어, 옥수수 대, 하기에 개시된 실시예 11)으로부터 본 명세서에 개시된 펄프화 방법에 의해 생성되는 다른 펄프에서 또한 나타났다.

실시예 10. 소다 AQ 공정으로부터 얻은 최종 펄프 생성물의 벤치마크 강도에 대한 펄프 공정에서의 세정의 효과

I) 버개스의 세정

버개스 # 6을 실시예 1에 기재된 바와 같은 절차에 따라 세정하였다.

II) 쿨링

- [0136] 세정된 버개스를, 약 175℃의 최대 온도에서 34분 동안, 7.0의 건조 섬유에 대한 액체의 비 (약 12.5%의 주도) 에서, 수산화나트륨 (OD 버개스의 20 중량%) 및 AQ (OD 버개스의 건조 중량에 대해 0.3 중량%)로 처리하였다. 최대 온도까지의 시간은 60분이었다.
- [0137] 목표 H-계수는 1056이었고, 펄프화 반응 온도는 175℃였다. 스크리닝된 펄프의 카과값은 4.1이었고, 쿨링 수율은 57.9%였고, 스크리닝된 펄프의 수율은 56.6%였고, 총 거부율은 1.3% (+ 0.010")였고, 펄프의 점도는 38.3 mPa.s였다.
- [0138] III) 표백
- [0139] 쿨링 단계로부터 얻은 펄프를 하기 반응 조건을 갖는 Q/P의 순서를 갖는 TCF 표백에 의해 표백함으로써 펄프 A4354-1-P를 얻었다.
- [0140] Q 단계: 주도가 10%인 펄프를 80℃에서 30분 동안 DPTA (건조 펄프의 중량의 0.5 내지 0.7 중량%)로 처리하였다. pH는 4였다.
- [0141] P 단계: Q 단계로부터 얻은 펄프를 85℃에서 60분 동안 과산화수소 (건조 펄프의 중량의 2.0 중량%), 수산화나트륨 (건조 펄프의 중량의 1.0 내지 1.1 중량%), DTPMPA (건조 펄프의 중량의 0.25 중량%), MgSO₄ (건조 펄프의 중량의 0.60 중량%), NaSiO₃ (건조 펄프의 중량의 0.50 중량%)으로 처리하였다. 최종 pH는 10.5 내지 11.0이었고, 얻어진 펄프의 최종 ISO 백색도는 약 84.75%였다. 잔류물은 약 0.05%였다.
- [0142] 쿨링 단계로부터 얻은 펄프를 TCF 표백 전에 박스 세척에 의해 세정하는 것을 추가로 포함하여, 펄프 A4354-1-P와 동일한 공정으로부터 펄프 A4354-2-P를 얻었다.
- [0143] 펄프를 우선 1.0%의 주도로 희석하고, 이어서 스크린 메시 플로어를 갖는 박스 - 여기서, 메시 상에 형성되는 펄프 매트는 2.54 cm (1 인치) 초과로 축적되지 않게 함 - 에서 펄프를 행균으로써 박스-세척된 펄프를 얻었다. 세척된 펄프의 층이 메시 상에 형성되기 시작하자마자 제거하여 공정의 다음 단계를 위해 저장하였다.
- [0144] 펄프 A4354-1-P (펄프 10-1) 및 펄프 A4354-2-P (펄프 10-2)의 벤치마크 강도가 하기 표 4에 나타나있다.

표 4

펄프 A4354-1-P (펄프 10-1) 및 펄프 A4354-2-P (펄프 10-2)의 벤치마크 강도

분석	단위	펄프 10-1	펄프 10-2
24 그램, 0.2 mm 간격			
PFI, TAPPI	회전	0	0
C.S. 여수도	mℓ	465	506
평량, 건디서닝된	g/m ²	66.50	66.43
벌크	cc/g	1.45	1.41
파열 계수		33	33
파열 지수	kPa, m ² /g	3.22	3.23
인열 계수		59	59
인열 지수	mN, m ² /g	5.74	5.76
인장도	km	5.88	6.00
인장 지수	N, m/g	57.7	58.8
신장률	%	2.31	2.40
인장 에너지 흡수	J/m ²	63.0	66.3
다공도, 걸리	sec/100 mℓ	27	24
제로 스패, 풀맥 (건조)	km	10.3	10.0
광학 특성:			
백색도, ISO	%	84.75	85.6
불투명도	%	68.4	68.1
CIE 색			
L*		95.29	95.53
a*		-0.67	-0.67
b*		2.77	2.53
헌터(Hunter) 색			
L		93.98	94.27
a		-0.69	-0.69
b		2.81	2.57

- [0145]
- [0146] 결과는, 0 회전에서, 펄프 A4354-1-P 및 펄프 A4354-2-P 둘 모두가 원하는 강도 (예를 들어, 인열, 인장, 및 파열) 및 제지를 위해 적합한 원하는 C.S. 여수도를 가짐을 나타낸다. 박스 세척 단계는 최종 표백 펄프의 C.S. 여수도를 증가시켰으며 더욱 원하는 생성물을 제공하였다.
- [0147] 실시예 11. 옥수수 대의 소다 AQ 펄프화

- [0148] 하기 절차에 의해 옥수수 대로부터 펄프 11 (펄프 L1503-2-Po)을 제조하였다:
- [0149] I) 옥수수 대의 세정
- [0150] 오래된 축축한 옥수수 대를 차가운 물에 1시간 동안 담그고, 표준 플레이트를 사용하여 0.080" 간극에서 정제하고, 4.75 mm 체 상에서 세척하고, 이어서 1.4 m 스크린 상에서 세척하였다.
- [0151] II) 쿨링
- [0152] 세정된 옥수수 대를, 약 165℃의 최대 온도에서 8분 동안, 7.0의 건조 섬유에 대한 액체의 비 (약 12.5%의 주도)에서, 수산화나트륨 (OD 옥수수 대의 20 중량%) 및 AQ (OD 옥수수 대의 건조 중량에 대해 0.2 중량%)로 처리하였다. 최대 온도까지의 시간은 48분이었다.
- [0153] 목표 H-계수는 200이었고, 펄프화 반응 온도는 165℃였다. 스크리닝된 펄프의 카파값은 5.0이었고, 쿨링 수율은 56.8%였고, 스크리닝된 펄프의 수율은 56.5%였고, 총 거부율은 0.2% (+ 0.010" 스크린)였고, 펄프의 점도는 101.2 mPa.s였다.
- [0154] III) 펄프 세정
- [0155] 쿨링 단계로부터 얻은 펄프를, 라이트닝 혼합기(lightning mixer)로 1.0%의 주도, 30 gpm 유동, 및 234 kPa (34 psi)의 압력을 사용하여 센트리클리너(centricleaner)로 세정하였다. 세정된 펄프를, 라이트닝 혼합기로 0.05%의 주도, 30 gpm 유동, 및 234 kPa (34 psi)의 압력에서 물로 추가로 세정하였다.
- [0156] IV) 표백
- [0157] 세정된 펄프를 하기 반응 조건을 갖는 QP1QP0의 순서를 갖는 TCF 표백에 의해 표백하여 펄프 L1503-2-Po를 얻었다.
- [0158] Q 단계: 주도가 10%인 펄프를 80℃에서 30분 동안 DTPMPA (건조 펄프의 중량의 0.5 중량%) 및 H₂SO₄ (0.35%)로 처리하였다. 초기 pH는 4.0이었다.
- [0159] P1 단계: Q 단계로부터 얻은 펄프를 85℃에서 60분 동안 과산화수소 (건조 펄프의 중량의 1.0 중량%), 수산화나트륨 (건조 펄프의 중량의 0.8 중량%), MgSO₄ (건조 펄프의 중량의 0.3 중량%), NaSiO₃ (건조 펄프의 중량의 4.0 중량%)으로 처리하였다. 얻어진 펄프의 ISO 백색도는 73.5%였고, P1 단계의 수율은 98.2%였다.
- [0160] Q-단계. 주도가 10%인 P1 단계로부터 얻은 펄프를 80℃에서 30분 동안 DTPMPA (건조 펄프의 중량의 0.5 중량%) 및 H₂SO₄ (0.35%)로 처리하였다. 초기 pH는 4.0이었다.
- [0161] P0 단계: Q 단계로부터 얻은 펄프를 120℃에서 120분 동안 과산화수소 (건조 펄프의 중량의 6.0 중량%), 수산화나트륨 (건조 펄프의 중량의 2.8 중량%), NaSiO₃ (건조 펄프의 중량의 4.0 중량%), O₂ (414 kPa (60 psi)로 측정되는 압력)로 처리하였다. 최종 pH는 10.5였고, 잔류 H₂O₂는 0.37%였고, ISO 백색도는 90.8%였고, 단계 수율은 95.9%였다.
- [0162] 펄프 11의 벤치마킹이 하기에 표 5에 나타나있다.

표 5

필프 11의 벤치마킹

분석	단위	L1503-2-Po		
24 그램, 0.2 mm 간극				
PFI, TAPPI	회 전	0	200	700
C.S. 여수도	ml	486	352	270
평량, 컨디셔닝됨	g/m ²	66.38	66.31	67.14
벌크	cc/g	1.35	1.31	1.28
밀도	g/cc	0.74	0.77	0.78
파열 계수		33	39	43
파열 지수	kPa . m ² /g	3.23	3.82	4.17
인열 계수		66	61	60
인열 지수	mN . m ² /g	6.43	6.02	5.92
인장도	km	6.21	7.01	7.25
인장 지수	N . m/g	60.9	68.8	71.1
신장률	%	2.48	2.56	2.64
인장 에너지 흡수	J/m ²	71.5	81.7	88.8
제로 스팬, 폴백 (건조)	km	11.7	12.1	12.5
다공도, 겔리	sec/100 ml	12	34	63
CIE 색				
L*		96.10	95.89	95.92
a*		-0.54	-0.54	-0.48
b*		1.89	1.74	1.67
헌터 색:				
L		95.01	94.73	94.77
a		-0.57	-0.57	-0.51
b		1.93	1.78	1.71
섬유 품질 분석기:				
개체군	섬유 /mg	23,277		
AFL, 산술	mm	0.45		
LWAFI	mm	0.98		
WWAFI	mm	1.80		
거칠기	mg/m	0.095		
컬, 길이 가중		0.152		
킹크 지수	1/mm	1.59		
퍼센트 미세분, < 0.2 mm, 산술	%	38.00		
퍼센트 미세분, < 0.2 mm, 길이 가중	%	11.66		
마우어 맥네트 섬유 분류	%			
• + 28 메시 상의 유지율		12.3		
• + 65 메시 상의 유지율		32.8		
• + 100 메시 상의 유지율		17.4		
• + 200 메시 상의 유지율		13.1		
• 총 유지율		75.6		
• - 200 메시를 통과한 미세분		24.4		

[0163]

[0164] 결과는, 원하는 강도 파라미터와 함께 매우 높은 ISO 백색도를 갖는 필프가 옥수수 대로부터 얻어졌음을 나타내었다.

[0165] 실시예 12. ARF 필프화를 위한 쿠킹 공정에서의 AQ 농도의 효과

[0166] 하기 표 6 (높은 H-계수, 쿡 번호 L1483-1, L1483-2, L1483-3, L1484-3, A4385) 및 표 7 (낮은 H-계수, 쿡 번호 L1486-2, L1488-2, L1488-3, A4397, A4400)에 요약된 파라미터를 사용하여, 원료 버캐스를 실시예 1에 기재된 바와 같이 세척하고 실시예 2에 기재된 바와 같이 쿠킹하였다. 표 6 및 표 7에 나타나있는, 얻어진 필프의 카파값에 대한 쿠킹 공정에서 적용된 %AQ의 효과가 도 1에 반영되어 있다.

표 6

버개스의 소다 AQ 쿨링 공정에서 AQ 농도의 효과 (높은 H-계수 (약 1000))

펄프 번호	12-1	12-2	12-3	12-4	12-5
쿨 번호	L1483-1	L1483-2	L1483-3	L1484-3	A4385
쿨링:					
NaOH, OD 섬유 증량에 대한 %	20	20	20	20	20
AQ, %	0	0.05	0.1	0.1	0.3
L/W	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
최대 온도, C°	175	175	175	175	175
90 C°로부터 최대 온도까지의 시간, 분	60	60	60	47	60
최대 온도에서의 시간, 분	34	34	34	37	34
쿨 종료:					
잔류 EA, Na ₂ O 로서 g/L	3.7	2.47	2.93	4.47	2.78
잔류 AA, Na ₂ O 로서 g/L	4.63	3.24	3.55	5.24	3.55
H-계수	1055	1067	1078	965	1080
표백되지 않은 펄프:					
쿨링 수율, %	54.9	62*	56.6	52.7	57.3
총 거부율, +0.025 cm (0.010"), %	0.66	0.50	1.07	0.5	1.00
스크리닝 수율, %	54.2		55.5	52.1	56.3
카파, 스크리닝됨, 신속 건조됨	8.4	6.0	5.5	5.3	5.2
점도, mPa.s	32.1	30.5	26.8	28.7	30.6

[0167]

표 7

쿨링 공정에서 AQ 농도의 효과 (저 H-계수 (약 300))

펄프 번호	12-6	12-7	12-8	12-9	12-10
쿨 번호	L1486-2	L1488-2	L1488-3	A4397	A4400
O.D. 충전량, g	400	372.6	400	1523	1513
O.D. 고형물, %	42.74	41.79	41.79	30.91	36.20
쿨링:					
NaOH, 목재에 대한 %	20	20	20	20	20
AQ, %	0	0	0.1	0.2	0.2
L/W	7.0	7.0	7.0	8.0	8.0
최대 온도, C°	166	166	166	165	165
90 C°로부터 최대 온도까지의 시간, 분	47	"드롭-인"(Drop-In) 쿨		49	36
최대 온도에서의 시간, 분	17	20	25	15	21
쿨 종료:					
잔류 EA, Na ₂ O 로서 g/L	6.48	8.8	9.11	4.64	5.85
잔류 AA, Na ₂ O 로서 g/L	7.25	10.0	10.3	5.68	6.88
H-계수	300			308	300
표백되지 않은 펄프:					
쿨링 수율, %	57.5	57.2	57.2	56.2	57.9
총 거부율, +0.025 cm (0.010"), %	4.5	9.2	4.6	3.2	3.1
스크리닝 수율, %	53.0	48.0	52.6	53.0	54.8
카파, 스크리닝됨, 신속 건조됨	11.3	14.4	9.4	7.2	6.8
점도, mPa.s	38.7	33.8	53.8	53.9	53.7

[0168]

[0169] 실시예 13. 소나무 섬유의 소다 AQ 펄프화, 및 NaOH로서 24.0% EA를 사용한 펄프화 생성물에 대한 AQ 농도의 효과.

[0170] OD 소나무, 화이트 전나무(white fir) 및 더글라스 전나무(douglas fir) 칩을 블렌딩하고, 약 175°C의 최대 온도에서 75 내지 120분 동안, 4의 건조 섬유에 대한 액체의 비에서, 수산화나트륨 (하기에 나타낸 바와 같이, OD

섬유의 24.0 중량%) 및 AQ (OD 섬유 섬유의 건조 중량에 대해 0.0 중량%, 0.27 중량% 또는 0.5 중량%)로 처리하였고, 최대 온도까지의 시간은 51분이었고, H-계수는 2000 내지 3000이었다 (표 8에 나타난 바와 같음). 얻어진 펄프의 카파값이 참고로 표 8에 열거되어 있다.

표 8

쿠킹 공정에서의 AQ 농도의 효과 (NaOH로서 24.0%)

펄프 번호	13-1	13-2	13-3	13-4	13-5	13-6	13-7	13-8	13-9
국 번호	K811-1	K811-3	K811-2	K809-1	K809-2	K809-3	K811-4	K811-5	K811-6
쿠킹:									
NaOH로서, 목재에 대한 % EA	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
%AQ	0.0	0.0	0.0	0.27	0.27	0.27	0.5	0.5	0.5
최대 온도에서의 시간, 분	78	99	120	75	96	118	78	99	120
국 종료:									
잔류 EA, g/L Na ₂ O	14.2	11.6	10.5	13.4	9.6	9.3	12.3	11.5	10.0
잔류 AA, g/L Na ₂ O	15.3	12.9	11.6	14.7	10.7	10.5	13.4	12.8	11.2
H 계수	2000	2500	3000	2000	2500	3000	2000	2500	3000
표백되지 않은 펄프:									
총 수율, %	47.5	46.8	44.9	46.5	47.3	44.0	48.7	46.7	45.1
카파, 스크리닝된	55.2	48.4	40.5	20.0	21.1	17.0	18.1	16.5	15.2
점도 (0.5% CED), cPs	15.6	15.0	11.9	14.5	14.0	10.4	15.1	12.6	10.9

표 8은 더 높은 H-계수에서의 쿠킹이 더 낮은 카파값의 최종 펄프를 제공하였음을 나타낸다. AQ가 없는 쿠킹 공정으로부터 생성된 펄프 (펄프 13-3 내지 펄프 13-3에 대해 카파값은 40 초과임)와 비교하여, AQ (0.27% 및 0.5%)의 존재는 최종 펄프의 카파값을 유의하게 낮추었다 (카파값이 펄프 13-4 내지 펄프 13-9에 대해 약 15 내지 약 20임). EA의 함량이 NaOH로서 목재에 대해 24.0%인 경우, 0.5% AQ의 존재는 목재 펄프의 카파값을 대략 15로 감소시켰다. 본 기술 분야에서, 현재 15 카파를 달성하기 위해서는, 증해기의 목표를 30 카파로 하고, 개별적인 산소 탈리그닌 공정 단계에서 카파를 15로 낮춘다.

실시에 14. 소나무 섬유의 소다 AQ 펄프화 및 펄프화 생성물에 대한 EA 농도의 효과.

OD 소나무 섬유를, 약 175°C의 최대 온도에서 약 36 내지 약 120분 동안, 4.0의 건조 섬유에 대한 액체의 비에서, 수산화나트륨 (OD 섬유의 22.0 중량%, 24.0 중량% 또는 27.0 중량%, 하기에 나타난 바와 같음) 및 AQ (OD 섬유의 건조 중량에 대해 0.25 중량%, 또는 0.27 중량%)로 처리하였고, 최대 온도까지의 시간은 51 또는 53분이었고, H-계수는 1100 내지 3000이었다 (표 9에 나타난 바와 같음). 얻어진 펄프의 카파값이 표 9에 열거되어 있다.

표 9

쿠킹 공정에서의 AQ 농도 및 EA 농도 (NaOH로서 22.0%, 24.0% 또는 27.0%)의 효과

펄프 번호	14-1	14-2	14-3	14-4	14-5	14-6	14-7	14-8	14-9
국 번호	K813-1	K813-2	K813-3	K813-4	K813-5	K813-6	K809-4	K809-6	K809-3
쿠킹:									
NaOH로서, 목재에 대한 % EA	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	27.0	27.0	24.0
% AQ	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.27	0.27	0.27
최대 온도까지의 시간, 분	53	53	53	53	53	53	51	51	51
최대 온도에서의 시간, 분	36	48	61	75	95	116	75	118	118
국 종료:									
잔류 EA, g/L Na ₂ O	14.0	11.6	10.4	9.8	7.1	6.5	16.6	14.2/14.0	9.3
잔류 AA, g/L Na ₂ O	15.0	12.6	11.4	8.8	8.2	7.6	17.9	15.5/15.3	10.5
H 계수	1100	1400	1700	2000	2500	3000	2000	3000	3000
표백되지 않은 펄프:									
총 수율, %	N/a	N/a	N/a	N/a	N/a	N/a	44.8	42.0	43.97
카파, 스크리닝된	46.0	41.1	35.2	33.5	31.0	25.9	17.4	14.3	17.0
점도 (0.5% CED), cPs	N/a	N/a	N/a	N/a	N/a	N/a	11.5	7.8	10.4

[0176] 표 9는 더 높은 H-계수에서의 쿠키가 더 낮은 카파값의 최종 펄프를 제공하였음을 나타낸다. %AQ 및 H-계수가 대략 동일한 경우 (예를 들어, %AQ = 약 0.25% 또는 0.27%이고, H-factor = 3000이고, 최대 온도에서의 시간이 약 120분임), 더 높은 백분율의 EA (NaOH로서 27.0% (펄프 14-8) 및 NaOH로서 24.0% (펄프 13-6))는, 더 낮은 %EA의 쿠키 공정으로부터 생성되는 펄프 (펄프 14-6, %EA = NaOH로서 22.0%, 카파 = 25.9)와 비교하여, 최종 펄프의 카파값을 유의하게 낮추었다 (펄프 14-8의 카파값은 약 14.3이고, 펄프 13-6의 카파값은 약 17.0임).

[0177] 실시예 15. 소나무 섬유의 크라프트 펄프화.

[0178] OD 소나무 칩을, 약 175°C의 최대 온도에서 약 74 내지 약 120분 동안, 25% 황화도(sulfidity)로, 4.0의 건조 섬유에 대한 액체의 비에서, 수산화나트륨 (OD 섬유의 24.0 중량%) 및 AQ (OD 섬유의 건조 중량에 대해 0 중량%, 또는 0.5 중량%)로 처리하였고, 최대 온도까지의 시간은 53분이었고, H-계수는 2000 내지 3000이었다 (표 10에 나타낸 바와 같음). 얻어진 펄프의 카파값이 표 10에 열거되어 있다.

표 10

소나무 섬유의 크라프트 쿠키 공정에서 AQ 농도의 효과 (NaOH로서 24.0% EA)

펄프 번호	15-1	15-2	15-3	15-4	15-5	15-6
국 번호	K812-1	K812-3	K812-2	K812-4	K812-5	K812-6
쿠키:						
NaOH로서, 목재에 대한 % EA	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
% AQ	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5	0.5
최대 온도까지의 시간, 분	53	53	53	53	53	53
최대 온도에서의 시간, 분	74	85	119	74	85	119
국 종료:						
잔류 EA, g/L Na ₂ O	12.2	9.67	9.22	11.9	11.2	10.0
잔류 AA, g/L Na ₂ O	16.7	14.1	14.3	16.5	15.9	14.4
H 계수	2000	2500	3000	2000	2500	3000
표백되지 않은 펄프:						
총 수율, %	42.3	43.6	42.0	46.7	43.9	43.6
카파, 스크리닝됨	16.9	15.0	13.1	12.6	11.1	10.6

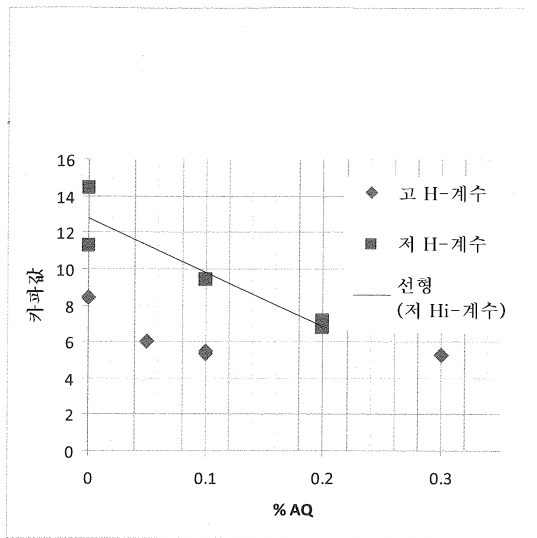
[0179]

[0180] 표 10은 더 높은 H-계수에서의 쿠키가 더 낮은 카파값의 최종 펄프를 제공하였음을 나타낸다. 동일한 H-계수, 예를 들어, 3000에 대해, AQ가 없는 쿠키 공정으로부터 생성된 펄프 (카파값이 펄프 15-3에 대해 13.1이었음)와 비교하여 AQ (0.5%)의 존재는 최종 펄프의 카파값을 유의하게 낮추었다 (카파값은 펄프 15-6에 대해 약 10.6이었음).

[0181] 바람직한 실시 형태 및 특정 예를 참고하여 본 발명을 설명하였지만, 본 발명의 사상 및 범주를 벗어남이 없이 본 발명의 다수의 변경 및 수정이 가능하다는 것이 당업자에게 쉽게 인식될 것이다. 따라서, 이러한 설명은 단지 예시에 의한 것이며 본 발명의 범주를 제한하지는 않는 것으로 분명하게 이해되어야 한다. 본 명세서의 모든 참고 문헌은 본 명세서에 참고로 포함된다.

도면

도면1



도면2

