



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0063561
(43) 공개일자 2015년06월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21H 17/25 (2006.01) *D21H 17/00* (2006.01)
D21H 17/28 (2006.01) *D21H 17/29* (2006.01)
D21H 17/34 (2006.01) *D21H 17/41* (2006.01)
D21H 17/42 (2006.01) *D21H 17/63* (2006.01)
D21H 17/67 (2015.01) *D21H 17/68* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
D21H 17/25 (2013.01)
D21H 17/28 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7011756
(22) 출원일자(국제) 2013년10월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년05월04일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/063310
(87) 국제공개번호 WO 2014/055787
국제공개일자 2014년04월10일
- (30) 우선권주장
61/710,624 2012년10월05일 미국(US)
(뒷면에 계속)
- (71) 출원인
스페셜티 미네랄스 (미시간) 인코포레이티드
미합중국 미시간 빙햄 팜스, 30600 텔레그라프 로드
- (72) 발명자
히르비코스키 로타 카롤리나
핀란드 에프이-21200 라이시오 메리타덴쿠야 6
라크소 아리-페카 유하니
핀란드 에프이-21200 라이시오 메리타덴쿠야 6
- (74) 대리인
장훈

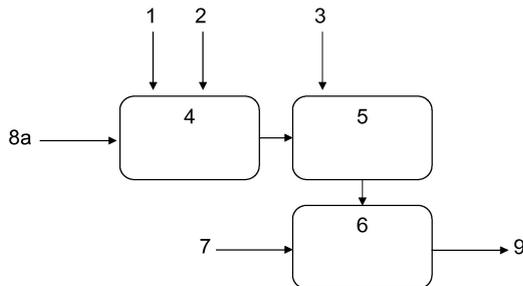
전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 발명의 명칭 **충전제 현탁액 및 종이 제조에 있어서의 이의 용도**

(57) 요약

본원 명세서에는 이온성 전분, 상보적 이온성 보조첨가제 및 충전제 입자들을 포함하는 충전제 현탁액이 제공되어 있다. 충전제 현탁액을 포함하는 펄프 퍼니쉬, 및 펄프 퍼니쉬를 포함하는 종이가 또한 제공되어 있다. 충전제 현탁액의 제조 방법, 및 종이의 제조에 있어서의 이의 사용 방법이 또한 제공되어 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D21H 17/29 (2013.01)
D21H 17/34 (2013.01)
D21H 17/41 (2013.01)
D21H 17/42 (2013.01)
D21H 17/63 (2013.01)
D21H 17/67 (2013.01)
D21H 17/68 (2013.01)
D21H 17/74 (2013.01)

(30) 우선권주장

61/718,137 2012년10월24일 미국(US)
61/857,600 2013년07월23일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

충전제 입자들, 이온성 전분(ionic starch) 및 상보적 이온성 보조첨가제(complementary ionic coadditive)를 포함하는, 제지(papermaking)에 사용하기 위한 충전제 현탁액.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 충전제 입자들이, 점토, 활석, 합성 실리케이트, 나트륨 마그네슘 알루미늄 실리케이트, 나트륨 알루미늄 실리케이트, 중질 탄산칼슘(GCC: ground calcium carbonate), 백악, 침강 탄산칼슘(PCC: precipitated calcium carbonate), 중질 황산칼슘(GCS: ground calcium sulphate), 침강 황산칼슘(PCS: precipitated calcium sulphate), 이산화티탄 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 충전제 현탁액.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 이온성 전분이 생 전분(raw starch)인, 충전제 현탁액.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 이온성 전분이 팽윤된 이온성 전분인, 충전제 현탁액.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 이온성 전분이 쿠킹된(cooked) 이온성 전분인, 충전제 현탁액.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 이온성 전분이 양이온성인, 충전제 현탁액.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 이온성 전분이 음이온성인, 충전제 현탁액.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 이온성 전분이 양쪽성인, 충전제 현탁액.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 이온성 전분이, 옥수수 전분, 쌀 전분, 감자 전분, 카사바 전분, 타피오카 전분, 찰옥수수 전분, 밀 전분, 수수 전분 및 찰수수 전분으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 충전제 현탁액.

청구항 10

제4항에 있어서, 상기 팽윤된 이온성 전분이, 생 전분의 수성 현탁액을 상기 생 전분의 겔화점 온도 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 에서 가열함으로써 형성되는, 충전제 현탁액.

청구항 11

제4항에 있어서, 상기 팽윤된 이온성 전분이, 생 전분의 수성 현탁액을 상기 전분의 겔화점 온도 내지 상기 전분의 겔화점 온도 $+10^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 가열함으로써 형성되는, 충전제 현탁액.

청구항 12

제1항 내지 제6항 및 제8항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 상보적 이온성 보조첨가제가 음이온성

응집제(flocculant)인, 충전제 현탁액.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 음이온성 응집제가 아크릴아미드와 나트륨 아크릴레이트의 공중합체를 포함하는, 충전제 현탁액.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 상보적 이온성 보조첨가제가 NALCO 61815, Nalco 61816, Nalco 61830, Fennosil® ES210, Fennosil® ES211, Telioform® M305로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 충전제 현탁액.

청구항 15

제1항 내지 제6항 및 제8항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 상보적 이온성 보조첨가제가 음이온성 무기 마이크로입자인, 충전제 현탁액.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 음이온성 무기 입자가 벤토나이트, 콜로이드성 실리카, 나트륨 보로실리케이트, 수산화 알루미늄 또는 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 충전제 현탁액.

청구항 17

제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 상보적 이온성 보조첨가제가 나노셀룰로스인, 충전제 현탁액.

청구항 18

제1항 내지 제6항 및 제8항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 상보적 이온성 보조첨가제가 폴리비닐 알코올인, 충전제 현탁액.

청구항 19

제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 상보적 이온성 보조첨가제가 음이온성 또는 양쪽성 PVAm인, 충전제 현탁액.

청구항 20

제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 상보적 보조첨가제가 생중합체(biopolymer)인, 충전제 현탁액.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 생중합체가 전분계 생중합체인, 충전제 현탁액.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 전분계 생중합체가 EcoSphere®2202 결합제인, 충전제 현탁액.

청구항 23

제1항 내지 제6항 및 제8항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 상보적 이온성 보조첨가제가 음이온성 폴리아크릴산이거나 또는 폴리아크릴산의 나트륨 염인, 충전제 현탁액.

청구항 24

제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 상보적 이온성 보조첨가제가 천연 중합체인, 충전제 현탁액.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 천연 중합체가 카복시메틸셀룰로스, 천연 검, 대두 중합체 또는 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 충전제 현탁액.

청구항 26

제1항 내지 제25항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 충전제 입자들이 침강 탄산칼슘인, 충전제 현탁액.

청구항 27

펄프 섬유 및 제1항 내지 제26항 중의 어느 한 항의 충전제 현탁액을 포함하는 펄프 퍼니쉬(pulp furnish).

청구항 28

제27항에 있어서, 사이즈제(sizing agent), 건조 지력 증강제(dry strength agent), 습윤 지력 증강제(wet strength agent), 보류제(retension aid); 및 광학 증백제, 염료, 소포제, 살생물제 및 이들의 배합물과 같은 기타의 기능성 화학물질로 이루어진 그룹으로부터 선택된 첨가제를 추가로 포함하는, 펄프 퍼니쉬.

청구항 29

제27항 또는 제28항의 펄프 퍼니쉬를 포함하는 종이 제품(paper product).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 충전제 입자들, 이온성 전분(ionic starch) 및 상보적 이온성 보조첨가제(complementary ionic coadditive)를 포함하는 충전제 현탁액에 관한 것이다. 종이 퍼니쉬(paper furnish)의 제조를 위한 상기 현탁액의 사용 방법 및 상기 퍼니쉬로부터 종이를 제조하는 방법이 또한 제공된다.

배경 기술

[0002] 충전 종이(filled paper)의 제조시, 펄프 현탁액을 제지기(paper-making machine)의 지합 부분(forming section)으로 보내기 전에 충전제 슬러리를 통상적으로 펄프 현탁액에 첨가한다. 몇 가지 성분들을 포함하는 보류제(retention aid) 또는 보류제 시스템을 일반적으로 펄프/충전제 현탁액에 첨가하여, 제지 분야에서 "퍼니쉬"라고 하는 것을 형성하여, 생성되는 종이 시트에 충전제를 보류시킨다.

[0003] 종이에 충전제를 첨가하는 것은 개선된 불투명도, 명도, 감촉 및 인쇄 선명도를 포함한 시트 특성들에 있어 수 많은 개선을 제공할 수 있다. 또한, 충전제가 펄프보다 싼 경우, 충전제를 시트에 첨가하면 비용이 절감된다. 침강 탄산칼슘(PCC: precipitated calcium carbonate)과 같은 저비용 충전제를 사용하여 값비싼 화학 펄프 섬유를 대체하는 경우에 이러한 절감은 상당할 수 있다. 게다가, 충전 종이는 충전제가 없는 종이보다 건조시키기기가 더욱 용이할 수 있으며, 그 결과, 제지기가 스팀 소모를 덜하면서 보다 신속하게 작동될 수 있고, 이것이 비용을 더욱 절감시키고 생산성을 개선시킬 수 있다.

[0004] 그러나, 소정의 시트 중량에 대해, 첨가될 수 있는 충전제의 양에는 한계가 있다. 제지기 효율과 함께, 생성되는 종이의 지력이, 충전제 함량을 제한하는 주요 인자이지만, 보류, 배수 및 사이징과 같은 기타의 인자들 또한 고려 사항이다.

[0005] 높은 충전제 함량을 갖는 종이를 제조하는 데에는 효율적인 보류제 시스템이 요구된다. 보류제는 제지 공정에서 발생하는 높은 전단 및 교란 하에 우수한 충전제 보류를 제공해야 하며, 지합을 손상시키지 않으면서 배수를 개선시켜야 한다. 보류제 화학물질은 일반적으로 제지기의 헤드박스 이전에 또는 헤드박스 입구에서 퍼니쉬에 첨가된다. 보류제는 전형적으로 브릿징(bridging) 및/또는 응집(flocculation) 메커니즘에 의해 충전제 및 미세섬유분(fines) 보류도를 개선시키는 1성분, 2성분 또는 3성분 화학 첨가제이다. 상기 화학물질은, 충전제 입자들 및 미세섬유분들(작은 섬유상 단편들)을 장섬유에 부착시키거나, 웹에 보다 용이하게 보류되는 더욱 큰 응집 입자들로의 이들의 엉김을 초래하도록 돕는다. 부착 및 응집을 초래하기 위해, 상기 화학물질이 충전제, 미세섬유분 및 섬유의 표면에 흡착되어야 한다. 화학물질의 흡착도, 및 부착력은, 퍼니쉬 청정도 및 퍼니쉬 화학, 첨가된 화학물질의 특성, 제지 공정에서의 전단도, 및 보류제와 퍼니쉬 성분 간의 접촉 시간을 포함한 다수의 상황에 의해 영향을 받는다.

[0006] 진행중인 산업 트렌드(on-going industry trend)는 종이 중의 충전제 함량을 증가시켜 비용을 더욱 절감하는 것이다. 그러나, 섬유를 충전제로 대체함으로써 종이 지력이 감소되는데, 그 이유는, 시트 내에 섬유가 더 적게 있어서 섬유-섬유 결합의 수가 감소하기 때문일 뿐만 아니라 충전제의 존재가 남은 섬유들 간의 접촉을 감소시키기 때문이다. 충전제 입자들은 자신들간에는 결합하지 않으며, 섬유-섬유 결합 영역에서의 충전제 입자들의 존재 위치는 펄프 섬유들 간에 수소 결합이 발생하는 것을 방지한다. 그 결과, 다량의 충전제는, 제지기, 사이즈 프레스, 피복기, 권취기 및 인쇄 프레스에서 더 용이하게 파단될 수 있는 더 약한 시트를 생산한다. 더 약한 섬유-섬유 결합은 또한 종이의 표면 지력을 감소시켜, 픽 저항(pick resistance)의 감소 및 린팅(linting)의 증가를 야기한다. 섬유상 구조물에서의 충전제 입자들의 불량한 결합은 또한 인쇄실에서 분진을 증가시킬 수 있다.

[0007] 일반적으로, 점토, 중질 탄산칼슘(GCC: ground calcium carbonate), 침강 탄산칼슘(PCC), 백악, 활석, 이산화티탄, 중질 황산칼슘(GCS: ground calcium sulphate) 및 침강 황산칼슘(PCS: precipitated calcium sulphate)과 같지만 이에 한정되지 않는, 제지에 일반적으로 사용되는 모든 무기 충전제가, 종이 지력을 손상시키고 화학물질에 대한 요구를 증가시키는 것으로 알려져 있다. 높은 표면적을 갖는 충전제는 지력에 상당히 부정적인 효과를 가지며, 지력, 사이징 및 보류에 사용되는 첨가제에 대한 화학적 요구를 증가시킨다. PCC는, 이의 형상 및 좁은 입자 크기 분포로 인해, 백악, GCC 및 점토와 같은 다른 통상의 제지 충전제보다 시트에서의 결합을 감소시키는 경향을 가지며, 또한 시트가 투과성 또는 다공성으로 되게 만드는 개방 구조를 시트에 제공한다. 퍼니쉬에서 충전제 함량이 증가함에 따라, 목적하는 정도의 사이징/발수성을 유지하기 위해 알킬 케텐 이량체(AKD) 및 알케닐 석신산 무수물(ASA)과 같은 사이징 화학물질에 대한 요구가 증가된다. 이는, 불균형한 분율의 사이징 화학물질이 충전제 입자들 상에 흡착되기 때문이다. 최근에 목재-함유 종이류를 제조하는 다수의 제지 공장들이 중성 제지(neutral papermaking)로 전환하여, GCC 및 PCC와 같은 담색 탄산칼슘 충전제의 사용이 허용되었다. 그러나, 이러한 등급의 종이에서 탄산칼슘을 사용하는 것에 대한 주요한 염려들이, 특히 보류, 시트 지력 및 인쇄 작업의 분야에 여전히 남아 있다.

[0008] 또 다른 진행중인 산업 트렌드는 시트 평량(sheet grammage)을 줄여서 비용을 감소시키는 것이다. 불행하게도, 평량이 감소됨에 따라, 불투명도, 굽힘 강성(bending stiffness) 및 투과성의 제한 인자들을 포함한 거의 모든 종이 특성들이 저하된다. 평량의 감소는 또한 제지 공정 동안 충전제의 보류도를 감소시키고, 제지기 상에서 그리고 전환 및 인쇄 동안 시트 파단 빈도를 증가시킬 수 있다. 시트 불투명도 손실을 극복하기 위해, 제지업자는 더 많은 고불투명도 충전제를 첨가할 수 있지만, 이것이 시트 지력을 더욱 저하시킬 수 있다. 상기 산업에서는 우수한 충전제 보류도 및 배수 및 허용 가능한 지력, 지합, 광학 특성 및 인쇄 특성을 갖는 경량급 종이를 제조하기 위한 비용-효율적인 기술을 필요로 한다.

발명의 내용

[0009] 따라서, 본 발명의 하나의 측면은, 충전제 입자들, 이온성 전분 및 상보적 이온성 보조첨가제를 포함하는, 제지에 사용하기 위한 충전제 현탁액이다.

[0010] 본 발명의 측면에서, 충전제 입자는, 점토, 활석, 합성 실리케이트, 나트륨 마그네슘 알루미늄 실리케이트, 나트륨 알루미늄 실리케이트, 중질 탄산칼슘(GCC), 백악, 침강 탄산칼슘(PCC), 중질 황산칼슘(GCS), 침강 황산칼슘(PCS), 이산화티탄 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0011] 본 발명의 측면에서, 이온성 전분은 생 전분(raw starch)이다.

[0012] 본 발명의 측면에서, 이온성 전분은 팽윤된 이온성 전분이다.

[0013] 본 발명의 측면에서, 이온성 전분은 쿠킹된(cooked) 이온성 전분이다.

[0014] 본 발명의 측면에서, 이온성 전분은 양이온성이다.

[0015] 본 발명의 측면에서, 이온성 전분은 음이온성이다.

[0016] 본 발명의 측면에서, 이온성 전분은 양쪽성이다.

[0017] 본 발명의 측면에서, 이온성 전분은, 옥수수 전분, 쌀 전분, 감자 전분, 카사바 전분, 타피오카 전분, 찰옥수수 전분, 밀 전분, 수수 전분 및 찰수수 전분으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0018] 본 발명의 측면에서, 팽윤된 이온성 전분은, 생 전분의 수성 현탁액을 상기 생 전분의 겔화점 온도(gel point temperature) ±10℃에서 가열함으로써 형성된다.

- [0019] 본 발명의 측면에서, 팽윤된 이온성 전분은, 생 전분의 수성 현탁액을 상기 전분의 겔화점 온도 내지 상기 전분의 겔화점 온도+10℃의 온도 범위에서 가열함으로써 형성된다.
- [0020] 본 발명의 측면에서, 상보적 이온성 보조첨가제는 음이온성 응집제(flocculant)이다.
- [0021] 본 발명의 측면에서, 음이온성 응집제는 아크릴아미드와 나트륨 아크릴레이트의 공중합체를 포함한다.
- [0022] 본 발명의 측면에서, 상보적 이온성 보조첨가제는 NALCO 61815, Nalco 61816, Nalco 61830, Fennozil® ES210, Fennozil® ES211, Telioform® M305로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0023] 본 발명의 측면에서, 상보적 이온성 보조첨가제는 음이온성 무기 마이크로입자이다.
- [0024] 본 발명의 측면에서, 음이온성 무기 입자는 벤토나이트, 콜로이드성 실리카, 나트륨 보로실리케이트, 수산화알루미늄 또는 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0025] 본 발명의 측면에서, 상보적 이온성 보조첨가제는 나노셀룰로스이다.
- [0026] 본 발명의 측면에서, 상보적 이온성 보조첨가제는 폴리비닐 알코올이다.
- [0027] 본 발명의 측면에서, 상보적 이온성 보조첨가제는 음이온성 또는 양쪽성 PVAm이다.
- [0028] 본 발명의 측면에서, 상보적 보조첨가제는 생중합체(biopolymer)이다.
- [0029] 본 발명의 측면에서, 생중합체는 전분계 생중합체이다.
- [0030] 본 발명의 측면에서, 전분계 생중합체는 EcoSphere® 2202 결합제이다.
- [0031] 본 발명의 측면에서, 상보적 이온성 보조첨가제는 음이온성 폴리아크릴산이거나 또는 폴리아크릴산의 나트륨염이다.
- [0032] 본 발명의 측면에서, 상보적 이온성 보조첨가제는 천연 중합체이다.
- [0033] 본 발명의 측면에서, 천연 중합체는 카복시메틸셀룰로스, 천연 검, 대두 중합체 또는 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0034] 본 발명의 측면에서, 충전제 입자는 침강 탄산칼슘이다.
- [0035] 본 발명의 하나의 측면은 펄프 섬유 및 본 발명의 충전제 현탁액을 포함하는 펄프 퍼니쉬이다.
- [0036] 본 발명의 측면에서, 상기 펄프 퍼니쉬는 사이즈제(sizing agent), 건조 지력 증강제(dry strength agent), 습윤 지력 증강제(wet strength agent), 보류제; 및 광학 증백제, 염료, 소포제, 살생물제 및 이들의 배합물과 같은 기타의 기능성 화학물질로 이루어진 그룹으로부터 선택된 첨가제를 추가로 포함한다.
- [0037] 본 발명의 하나의 측면은 상기 펄프 퍼니쉬를 포함하는 종이 제품(paper product)이다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 이온성 전분, 상보적 이온성 보조첨가제 및 충전제 입자들이 수성 매질에 필수적으로 동시에 첨가되는 제지 공정의 개략도이다.
- 도 2는 충전제 입자들의 첨가 전에 상보적 이온성 보조첨가제가 수성 매질에서 이온성 전분과 예비혼합되는 제지 공정의 개략도이다.
- 도 3은 이온성 전분의 첨가 전에 상보적 이온성 보조첨가제가 수성 매질에서 충전제 입자들과 예비혼합되는 제지 공정의 개략도이다.
- 도 4는 상보적 이온성 보조첨가제의 첨가 전에 이온성 전분이 수성 매질에서 충전제 입자들과 예비혼합되는 제지 공정의 개략도이다.
- 도 5는 겔화 온도로 및 겔화 온도 이상으로 가열되는 경우의 감자 전분의 점도 반응의 그래프이다.
- 도 6은 물에서 다양한 온도에서 가열함에 따른 감자 전분 과립의 현미경 이미지를 포함한다.
- 도 7은 본 발명의 충전제 조성물을 포함한 다양한 충전제 조성물들을 사용하여 제조된 종이 시트의 인장 강도를 보여주는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 충전제 조성물을 포함한 다양한 충전제 조성물들을 사용하여 제조된 종이 시트의 강성을 보여주는 그래프이다.

표의 간단한 설명

표 1은 팽윤된 양이온성 전분 및 팽윤된 양이온성 전분 + 음이온성 마이크로중합체(micropolymer) 보조첨가제를 포함하는 충전제 조성물을 사용하여 제조된 종이에서의 종이 시트 특성들의 비교를 보여준다.

표 2는 충전제 조성물의 성분들이 상이한 첨가 순서들로 첨가된, 충전제 조성물을 사용하여 제조된 종이에서의 종이 시트 특성들의 비교를 보여준다.

표 3은 팽윤된 양이온성 전분만으로 처리된 PCC 충전제로 제조된 종이 및 팽윤된 양이온성 전분과 보조첨가제로 처리된 PCC 충전제로 제조된 종이의 인장 강도 개선들의 비교를 보여준다.

표 4는 PCC로의 팽윤된 전분 및 각종 보조첨가제의 첨가 순서에 따른 종이 인장율(tensile index)(%/파단 길이 개선들의 비교를 보여준다.

표 5는 다양한 PCC 처리들의 결과로서 종이에서의 비-PCC 처리 베이스라인을 능가하는 인장 강도 개선들의 비교를 보여준다.

표 6은 팽윤된 양이온성 전분으로 처리된, 또는 쿠킹된 양이온성 전분으로 처리된, 또는 쿠킹된 양이온성 전분과 각종 보조첨가제로 처리된 PCC를 포함하는 충전제 조성물을 사용한 종이 특성들의 비교를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

논의

[0039]

본원에서 단수형의 사용은, 달리 분명히 명시되지 않는 한, 복수형을 포함하며, 이의 반대도 가능하다. 즉, "a" 및 "the"는 단어가 수식하는 어떠한 것들 중의 하나 이상을 나타낸다. 예를 들면, "약간 가교결합된 중합체(a lightly cross-linked polymer)"는 이러한 하나의 중합체, 이러한 2개의 중합체, 또는 올바른 상황하에서, 훨씬 더 많은 갯수의 이러한 중합체들을 포함한다. 동일한 이유로, 제한 없이, "사이즈제"와 같은 단어는, 이것이 의도되지 않는 문맥으로부터 분명히 명시되거나 자명하지 않는 한, 다수의 이러한 제제들 또는 단순히 하나의 이러한 제제를 나타낼 수 있다.

[0040]

[0041]

제한 없이, "약", "실질적으로", "필수적으로" 및 "대략"과 같은 근사치의 단어들은 이렇게 수식되는 특징들이 정확하게 명백히 기재된 것일 필요는 없지만 서면으로 된 설명으로부터 어느 정도 변할 수 있음을 의미한다. 설명이 변할 수 있는 정도는 얼마나 큰 변화가 설정될 수 있는지에 따라 좌우될 것이며, 당업계의 통상의 숙련가로 하여금 수식된 특징이 수식되지 않은 특징의 필요한 특성들 및 능력을 여전히 가지는 것으로 인식하게 한다. 일반적으로, 선행 논의에 대한 주제를 제외하고, 근사치의 단어에 의해 수식되는 본원에서 명백히 명시되거나 암시된 값은 명시된 값으로부터 ±15%까지 변할 수 있다.

[0042]

조성물

[0043]

본 발명의 하나의 양태에서, 액체 비히클, 전형적으로 물 중에 충전제 입자들, 이온성 전분 및 상보적 이온성 보조첨가제를 포함하는, 제지에 사용하기 위한 충전제 현탁액이 제공된다.

[0044]

또 다른 양태에서, 수성 비히클 중에 본원에 기재된 바와 같은 충전제 현탁액 및 펄프 섬유를 포함하는 펄프 퍼니쉬가 제공된다. 상기 퍼니쉬는 또한 기타의 제지용 제제(papermaking agent)를 함유할 수 있다.

[0045]

여전히 또 다른 양태에서, 본 발명의 충전제 현탁액을 펄프 섬유 스톱에 첨가하여 펄프 퍼니쉬를 형성한 다음 상기 퍼니쉬로부터 종이를 제조함으로써 종이를 생산하는 방법이 제공된다. 다른 음이온성 및 양이온성 제제들을 상기 퍼니쉬에 첨가하여 보류도를 증강시키고 배수를 개선시킬 수 있다. 위에 주지된 바와 같이, 상기 퍼니쉬는 또한 당업계의 숙련가들에게 공지된 것과 같은 기타의 제지용 제제들을 함유할 수 있다.

[0046]

본 발명은 또한 충전제 현탁액을 형성하기 위한 전분/보조첨가제 조성물 및 이들과 충전제 입자들과의 배합물을 제조하는 방법을 제공한다.

[0047]

전분은 본원에서 생 전분, 팽윤된 전분, 쿠킹된 전분 또는 이들의 배합물일 수 있다.

[0048]

본 명세서에서 사용되는 "생" 전분은, 아래에 기재된 상태와 같이 팽윤되거나 쿠킹되거나 충분한 열수 또는 스

팀으로 처리되지 않은 전분을 나타낸다.

- [0049] 본 명세서에서 사용되는 "팽윤된" 전분은 물을 흡수하거나, 바람직하게는 현재로는 팽윤된 과립을 과열하지 않고는 더 이상을 물을 추가로 흡수할 수 없는 상태로 팽창된 생 전분 과립을 나타낸다. 본원의 충전제 현탁액에서 사용하기에 적합한 예시적인 팽윤된 전분은 미국 특허 제7,074,845호; 제7,625,962호; 및 제8,354,004호에 기재된 것들을 포함하지만 이에 한정되지 않으며, 이들 각각은 전문이 기재된 것처럼 인용에 의해 본 명세서에 포함된다.
- [0050] 일반적으로, 팽윤된 전분의 제조는 주의해서 조절된 온도 및 시간 조건하에 팽윤을 수행하는 것을 필요로 한다. 중요한 다른 파라미터는 슬러리 pH, 점조도(consistency) 및 혼합을 포함한다. 조절 파라미터는, 전분 타입에 따라 상이할 것이며, 통상적으로 밀-스케일 제지(mill-scale paper production)에 사용하기 전에 각각의 타입의 전분에 대해 경험적으로 결정된다. 일반적인 과정은 생 이온성 전분을 냉수에 현탁시킨 다음 전분이 팽윤될 때까지 현탁액을 가열하는 것이다. 이어서, 팽윤된 전분을 임의의 목적하는 순서로 상보적 이온성 보조첨가제 및 충전제 입자들과 혼합하며, 즉, 모든 성분들을 필수적으로 동시에 첨가할 수 있거나, 성분들 중의 2개를 예비혼합한 후 남은 성분을 첨가하여 충전제 현탁액을 형성할 수 있다. 예를 들면, 도 1에서는, 팽윤된 이온성 전분(1), 상보적 이온성 보조첨가제(8a) 및 충전제 입자(2)들을 혼합기(4)에서 함께 혼합하여 충전제 현탁액을 형성한 다음 혼합기(5)로 옮기고, 여기서, 이것을 펄프 섬유(3)와 혼합하여 퍼니쉬를 형성한다. 도 2에서는, 팽윤된 이온성 전분(1)과 상보적 이온성 보조첨가제(8a)를 예비혼합하고, 이어서, 이러한 배합물을 혼합기(4)에서 충전제 입자(2)들과 혼합한 후, 형성된 충전제 현탁액을 혼합기(5)에서 펄프 섬유(3)와 혼합한다. 도 3에서는, 상보적 이온성 보조첨가제(8a)를 충전제 입자(2)들과 예비혼합하고, 이 배합물을 혼합기(4)에서 이온성 전분(1)과 혼합하고, 형성된 충전제 현탁액을 혼합기(5)로 옮겨 여기서 이것을 펄프 섬유(3)와 혼합하여 퍼니쉬를 형성한다. 도 4에서는, 이온성 전분(1)과 충전제 입자(2)들을 혼합기(4)에서 예비혼합하고, 예비혼합물을 혼합기(5)로 옮기며, 상보적 이온성 보조첨가제(8a)는 필수적으로 수송 중에 혼합기(4)와 혼합기(5) 사이에 예비혼합물에 첨가된다. 이러한 각각의 상황에서, 충전제 현탁액을 포함하는 퍼니쉬를 후속적으로 임의의 첨가제(7)와 함께 제지기(6)로 이동시켜 종이(9)를 형성한다. 종이 건조 작업 동안, 보류된 팽윤된 전분 과립이 과열하여, 아밀로펙틴 및 아밀로즈 거대분자를 유리시키며, 이것이 시트의 고체 성분들을 결합시키도록 작동한다.
- [0051] 본 명세서에서 사용되는 "쿠킹된" 전분은, 이의 겔화점 이상의 온도로 가열하여, 전분 과립이 팽윤되고 필수적으로 모든 팽윤된 과립들이 과열될 때까지 유지시킨 전분을 나타낸다.
- [0052] 이온성 전분, 이온성 보조첨가제 및 충전제 입자들의 배합물은 산성, 중성 또는 알칼리성 조건하에 제지에 사용될 수 있다. 조성물은, 충전제와 전분이 시트 지력에 최소한의 부정적인 효과를 가지면서 제지 공정 동안 종이 시트에 잘 보유되도록 보장하는데 주로 사용된다. 이온성 전분/이온성 보조첨가제/충전제 입자 조성물을 사용하는 것은 충전제 입자들과 함께 전분 또는 보조첨가제 단독을 사용하는 것보다 더 큰 지력을 야기하는 경향이 있다.
- [0053] **충전제**
- [0054] 충전제 입자들은 당업계의 숙련자들에게 공지된 어떠한 것이라도 가능하며, 충전제 현탁액은 단일 충전제 또는 하나 이상의 충전제를 포함할 수 있다. 충전제 입자는 전형적으로 0.5 내지 30 μ m, 보다 통상적으로 1 내지 10 μ m 범위의 평균 입자 크기를 갖는 무기 물질, 예를 들면, 제한 없이, 점토, 중질 탄산칼슘(GCC), 백악, 침강 탄산칼슘(PCC), 활석, 중질 황산칼슘(GCS) 및 침강 황산칼슘(PCS), 이산화티탄, 합성 실리케이트, 나트륨 마그네슘 알루미늄 실리케이트, 나트륨 알루미늄 실리케이트 및 이들의 블렌드이다. 충전제 현탁액이 첨가되는 펄프 슬러리는 기계 펄프, 화학 펄프, 재생 펄프 및 이들의 혼합물로 이루어질 수 있다.
- [0055] **전분**
- [0056] 본 발명에서 사용하기에 적합한 전분은 옥수수, 찰옥수수, 감자, 밀, 타피오카, 수수, 찰수수 및 쌀로부터 기원하는 전분을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 전분은 양이온성, 음이온성 또는 양쪽성일 수 있으며; 이러한 형태들 각각은 당업계에 널리 공지되어 있고, 일반적으로 시판중이다. 비제한적인 예를 들면, 전분은 전분에 4급 암모늄 양이온을 포함시킴으로써 양이온성으로 될 수 있고, 전분에 카복실 또는 설펜산 그룹을 포함시킴으로써 음이온성으로 될 수 있으며, 상기의 배합물을 포함하는 전분을 제조함으로써 양쪽성으로 될 수 있다. 이러한 모든 이온성 전분 형태는 제지 분야의 숙련자들에게 널리 공지되어 있기 때문에, 이들을 본원에 추가로 기재하지 않는다.
- [0057] 전분 과립은 냉수에 불용성이다. 전분을 분산 또는 "쿠킹"하기 위해, 전분을 수성 현탁액 중에서 가열한다.

가열이 진행됨에 따라, 전분 과립은 먼저 "페이스팅(pasting)", "젤라틴화" 또는 간단히 "겔" 온도라고 하는 임계 온도에 도달할 때까지 약간 가역적인 팽윤의 단계를 거치는데, 이 온도에서 대량의 팽윤이 발생하여, 점도의 큰 증가를 야기한다. 충분한 기간 동안 겔 온도 이상에서 유지되면, 팽윤된 과립의 과열로 인해 점도가 보다 낮은 수준으로 되돌아간다. 다양한 각각의 전분은 자체의 겔 온도를 갖는다. 다수의 전분들에 대한 겔 온도는 현존 문헌에서 이용 가능하거나, 점도를 모니터링하면서 소정의 전분 현탁액을 가열함으로써 용이하게 경험적으로 결정할 수 있다. 팽윤된 전분 과립은 쿠킹된 전분과는 다르다. 쿠킹된 전분은, 팽윤된 전분 과립이 겔 온도 이상의 온도에서 과열되어, 수성 매질에 용해되는 아밀로즈와 아밀로펙틴을 방출하는 경우에 야기된다.

[0058] 특정 전분의 처리를 주의해서 조절함으로써, 이것을 팽윤되거나 쿠킹되게 만들 수 있다. 팽윤된 전분과 관련하여, 전분 공급원에 따라, 팽윤된 전분 과립의 최종 입자 크기는 약 25 μ m 내지 약 100 μ m에 이른다. 팽윤된 전분 제조의 대표적이지만 비제한적인 예가 실시예에 나타나 있다.

[0059] **보조첨가제**

[0060] 보조첨가제는 충전제 현탁액의 개질에 의해 충전 종이의 특성을 증진시키는데 있어서 이온성 전분의 효과를 개선시키기 위해 충전제 현탁액에 포함된다. 보조첨가제는 양이온성, 음이온성 또는 양쪽성일 수 있다. 이는 이온성 전분의 순 전하에 대해 상보적인 순 전하를 갖도록 선택된다. "상보적"은, 전분이 양이온성인 경우 보조첨가제는 음이온성인 것이 본 발명에서 바람직하며 그 반대도 가능함을 의미한다. 전분이 양쪽성인 경우, 보조첨가제는 양이온성, 음이온성 또는 자체 양쪽성일 수 있다. 음이온성 보조첨가제는 카복시메틸셀룰로스, 나노셀룰로스, 폴리아크릴산, 알기네이트, 콜로이드성 실리카, 벤토나이트, 폴리아크릴아미드, 천연 검 및 가용성 비누를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 양이온성 보조첨가제는 폴리에틸렌아민, 키토산, 폴리비닐아민, 폴리(dadmac), 폴리아크릴아미드, 명반, 3가 및 4가 양이온을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 대두 중합체와 또한 보조첨가제로서 사용될 수 있다. 하나 이상의 보조첨가제가 특정 전분 및 충전제와 함께 사용될 수 있다.

[0061] 본 발명의 충전제 현탁액에서 사용하기 위한 보조첨가제로서 적합한 양쪽성 보조첨가제의 비제한적인 예는 Ashland-Hercules Hercobond[®] 1303이다.

[0062] 본 발명의 충전제 현탁액에서 보조첨가제로서 사용하기에 적합한 기타의 물질은 Eka NP[®] 090, Eka NP[®] 200, Eka NP[®] 320, Eka NP[®] 32K, Eka NP[®] 442, Eka NP[®] 590/670, Eka NP[®] 780, Eka NP[®] 882, Eka NP[®] 890 및 EKA NP[®] 2180(제조원; 모두 AkzoNobel); Fennosil[®] 525(제조원; Kemira) 및 POSITEK[®] 8699(제조원; Nalco)와 같지만 이에 한정되지 않는 음이온성 콜로이드성 실리카 나노입자이다.

[0063] 나트륨 보로실리케이트 나노입자(전형적으로 1 내지 100nm 크기)인 Nalco Ultra POSITEK[®] 8692, 8693, BD420 및 TR420가 본 발명의 충전제 현탁액에서 보조첨가제로서 사용하기에 또한 적합하다.

[0064] Altonite[®](제조원; S&B Industrial Minerals), Fennolite[®] LF5(제조원; Kemira) 및 Hydrocol[®](제조원; BASF)는 본 발명의 충전제 현탁액에서 보조첨가제로서 사용하기에 적합한 벤토나이트이다.

[0065] 음이온성 수산화알루미늄 마이크로입자가 또한 본 발명의 충전제 현탁액에서 보조첨가제로서 사용하기에 적합한 것으로 간주된다.

[0066] Hercules Incorporated(현재 Ashland-Hercules)로부터의 음이온성 아크릴아미드 공중합체인 Perform SP[®] 7200 및 9232가 또한 본 발명의 충전제 현탁액에서 보조첨가제로서 사용하기에 적합하다. Perform[®] 7200은 2007년 2월 12일자로 발행된 MSDS 999 1060 1076, Ver. 3에 기재되어 있다.

[0067] Ciba Specialty Chemicals Corporation(현재 BASF)로부터 2006년 3월 23일자로 발행된 MSDS에 기재된 바와 같은, 광유 중에 분산된 나트륨 아크릴레이트와 아크릴아미드의 공중합체인 Telioform[®] M305가 마찬가지로 본 발명의 충전제 현탁액에서 사용하기 위한 보조첨가제로서 적합하다. Telioform[®] M100, M135, M200, M300, S10, M100A, M8A 및 SC22와 같지만 이에 한정되지 않는 기타의 Telioform[®] 조성물이 또한 본 발명의 충전제 현탁액에서 보조첨가제로서 사용하기에 적합할 수 있다.

[0068] Fennosil[®] ES-210, Fennosil[®] ES-211(둘 다 아크릴아미드/아크릴산 공중합체를 기본으로 함) 및 Fennosil[®] ES-

325로 예시되는 음이온성 형태; 및 FennoSil[®] E130(아크릴아미드/p-아민을 포함하는 제형), E128(폴리아크릴아미드/폴리디메틸디알릴아모늄 클로라이드(DADMAC) 공중합체를 포함하는 제형), ES-325(폴리아크릴아미드/염을 포함하는 제형) 및 E-126(아크릴아미드/p-아민)으로 예시되는 양이온성 형태를 포함하는 FennoSil[®] 부류의 첨가제가 또한 본 발명의 충전제 현탁액에서 보조첨가제로서 적합하다.

- [0069] 제WO 2007/091942호 및 제WO 2009/126106호(둘다 전문이 인용에 의해 본 명세서에 포함됨)에 기재된 것과 같지만 이에 한정되지 않는 나노셀룰로스가 또한 본 발명의 충전제 현탁액에서 사용하기 위한 보조첨가제로서 적합할 수 있다.
- [0070] 본 발명의 충전제 현탁액에서 보조첨가제로서 사용하기에 적합한 것으로 본 발명에서 여겨지는 여전히 또 다른 물질은 셀룰로스계 물질 및 유도체, 예를 들면, AkzoNobel로부터의 조작된 셀룰로스 첨가제(Engineered Cellulose Additive; ECA); 본 명세서에 전체가 기재된 것처럼 인용에 의해 포함된 미국 특허 제6,156,118호에 기재된 바와 같은 노일 피브릴(noil fibril); 헤미셀룰로스 및 고 헤미셀룰로스-함유 물질이다.
- [0071] 카복시메틸셀룰로스(CMC)가 또한 본 발명의 충전제 현탁액에서 보조첨가제로서 적합하다.
- [0072] 구아 및 크산탄과 같은 천연 검이 또한 본 발명의 충전제 현탁액에서 적합한 보조첨가제이다.
- [0073] 본 발명의 충전제 현탁액에서 사용하기에 적합한 보조첨가제인 것으로 본 발명에서 여겨지는 또 다른 물질은 글리옥실화 DADMAC/아크릴아미드 공중합체 조성물인 NALCO 64110, 64114 및 64170, 및 본 명세서에 전체가 기재된 것처럼 인용에 의해 포함된 미국 특허 제8,088,213호에 일반적으로 기재된 아크릴아미드와 나트륨 아크릴레이트의 공중합체인 음이온성 응집체인 NALCO 61815, 61816 및 61830이다.
- [0074] 본 발명의 충전제 현탁액에서 보조첨가제로서 사용하기에 적합한 여전히 또 다른 물질은 Ashland-Hercules Hercobond[®] HA5305 및 SP7200 및 Eka PL8660이다.
- [0075] 폴리비닐 알코올(PVA)이 또한 본 발명의 충전제 현탁액에서 보조첨가제로서 사용하기에 적합하다.
- [0076] 음이온성 폴리비닐아민(PVAm), 및 비닐포름아미드, 비닐아민 및 아크릴산의 양쪽성 삼원공중합체와 같지만 이에 한정되지 않는 양쪽성 폴리비닐아민이 본 발명의 충전제 현탁액에서 보조첨가제로서 또한 적합하며, 이의 비제한적인 예는 BASF로부터의 XELOREX[®] F3000이다.
- [0077] 생중합체가 또한 본 발명의 충전제 현탁액에서 보조첨가제로서 사용될 수 있다. 충전제 첨가제로서 사용하기에 적합한 생중합체는 전분계 생중합체를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 생중합체는 마이크로- 또는 나노-미립자일 수 있다. 생중합체는 캐나다 온타리오 벨링턴에 소재하는 Ecosynthetix로부터의 EcoSphere[®] 2202 결합제를 포함하지만 이에 한정되지 않는다.
- [0078] 보조첨가제가 중합체인 경우, 이는 가교결합되지 않거나, 약간 가교결합되거나, 매우 가교결합될 수 있다.
- [0079] 보조첨가제는 수용성이거나 불용성일 수 있다. 수용성 보조첨가제의 비제한적인 예는 폴리아크릴아미드계 음이온성 중합체인 Telioform[®] M303이다.
- [0080] 중합체성 보조첨가제는 마이크로중합체일 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 "마이크로중합체"는 유화 주합, 분산 중합 및 수중수 중합(water-in-water polymerization)에 의해 수득되는 중합체 입자를 나타내며, 여기서, 수용성 단량체들의 반응은 DADMAC 또는 DIMAPA와 같은 폴리아민과 같지만 이에 한정되지 않는 응고제(coagulant)의 존재하에 수행된다. 마이크로중합체는 "구조화"될 수 있으며, 즉, 중합체 입자 내의 개별 중합체 스트랜드는 안정한 3차원 구조를 채택할 수 있다.
- [0081] "약간(lightly) 가교결합된"은, 가교결합된 중합체가 상당히 수용성인 채로 있음을 의미한다. 즉, 약간 가교결합된 중합체는, 중합체 쇄가 불가분하게 엉켜서 물에 불용성으로 되는 완전 가교결합된 중합체보다 더 "측쇄(branched)" 중합체처럼 보인다. 본 명세서에서 사용되는, 약간 가교결합된 및 측쇄는, 가교결합되지만 여전히 수용성인 중합체를 나타내기 위해 상호교환적으로 사용된다. 음이온성, 측쇄, 수용성 중합체의 예는 본 명세서에 전체가 기재된 것처럼 인용에 의해 포함된 미국 특허 제5,958,188호, 제6,391,156 B1호, 제6,395,134 B1호, 제6,406,593 B1호 및 제6,454,902 B1호에 기재되어 있다.
- [0082] "매우(heavily) 가교결합된"은, 간단히, 가교결합되지 않거나 약간 가교결합된 경우에는 수용성지만, 가교결합

도의 결과로서 더 이상 수용성이 아닌, 중합체를 나타낸다.

[0083] 충전제/이온성 전분/이온성 보조첨가제 현탁액

[0084] 일반적으로, 현탁액은, 충전제 입자들, 이온성 전분 및 상보적 이온성 보조첨가제의 총 고체 함량을 기준으로 하여, 총 100%에 대해 60 내지 99.5중량%의 충전제, 35 내지 0.499중량%의 이온성 전분 및 5.0 내지 0.001중량%의 상보적 이온성 보조첨가제를 포함할 것이다.

[0085] 현탁액은 이온성 전분과 상보적 이온성 보조첨가제의 착물을 함유하지만 유리 이온성 전분 및 유리 이온성 보조첨가제를 함유할 수도 있는 것으로 이해된다.

[0086] 제지용 제제

[0087] 본 발명의 조성물, 현탁액 및 퍼니쉬는, 사이즈제, 예를 들면, 알킬케텐 이량체, 알케닐 석신산 무수물 및 로진; 습윤 및 건조 지력 증강제, 및 양이온성 또는 음이온성 중합체성 보류제와 같지만 이에 한정되지 않는 통상의 제지용 제제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 조성물은 단일 화학물질, 예를 들면, 음이온성 마이크로입자(콜로이드성 규산, 벤토나이트), 음이온성 폴리아크릴아미드, 양이온성 중합체(양이온성 폴리아크릴아미드, 양이온성 전분), 2중 화학물질 시스템(양이온성 중합체/음이온성 마이크로입자, 양이온성 중합체/음이온성 중합체) 또는 3성분 시스템(양이온성 중합체/음이온성 마이크로입자/음이온성 중합체, 양이온성 중합체/음이온성 마이크로입자/음이온성 중합체)일 수 있는 보류제를 포함할 수 있다. 보류제 화학물질의 선택 및 종이-지합 공정에서의 이들의 첨가 시점은, 처리된 충전제 슬러리의 이온 전하의 성질, 제지 퍼니쉬, 및 제지 공정에서 발생하는 전단력에 따라 좌우될 것이다.

[0088] 일반적으로, 본원의 충전제 현탁액은, 퍼니쉬 중의 펄프의 건조 중량을 기준으로 하여, 건조 고체로서, 5% 내지 70%의 양으로 사용된다.

[0089] 본 발명에 따르는 충전제 현탁액으로 제조된 종이 시트는, 충전제 처리 없이 제조된 대조 시트보다, 스코트 결합 기술(Scott bond technique)로 측정되는 바와 같이, 더욱 큰 내부 결합 지력(internal bond strength)을 나타낼 수 있다. 동일한 충전제 함량에서, 본원의 충전제 현탁액을 사용하여 제조된 시트의 습윤 및 건조 지력 특성은, 충전제 단독으로 제조된 시트의 습윤 및 건조 지력 특성보다 클 수 있다.

[0090] 본 발명의 충전제 현탁액을 사용하면 코팅된 그리고 코팅되지 않은 미세지(fine paper), 강광택지(super-calendered paper) 및 신문 인쇄용지(newsprint)와 같은 충전 종이를 최소한의 지력 손실과 우수한 광학 특성을 가지면서 생산할 수 있게 된다. 따라서, 본 발명의 충전제 현탁액을 사용하면, 제지업자들은, 종이 시트에 더 높은 충전제 함량을 갖는 충전 종이를 제조하는 것이 허용된다. 일반적으로, 본 발명의 처리된 충전제 현탁액의 사용으로부터의 잠재적 이득은 개선된 사이징, 습윤 지력, 건조 지력 및 인쇄적성, 및/또는 고가의 보강용 화학 펄프 섬유 사용 감소를 포함한다.

[0091] 특정 조건하에, 포대(sack paper) 및 판지 제품과 같은, 충전제를 함유하지 않는 종이류를 강화시키는데에, 이온성 전분과 이온성 보조첨가제의 배합물을 사용할 수 있다.

[0092] 실시예

[0093] 아래 제공된 실시예는, 단지, 본 발명의 다양한 측면들의 이해를 돕기 위한 것으로 의도된다. 이들은 어떠한 방식으로든 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 의도되거나 해석되어서는 안 된다.

[0094] 일반적인 설명

[0095] 하기 실시예에서, 결과는 실험실 규모의 기술을 사용하여 획득되었다.

[0096] 사용하고자 하는 전분이 생 전분인 경우, 상기 전분을 물에 현탁시킬 수 있거나, 상기 전분을 물에 현탁시키고 상기 전분을 상당한 정도로 팽윤시키거나 이를 쿨링하지 않을 정도로 이의 겔화점보다 충분히 낮은 온도로 가열할 수 있다.

[0097] 다른 한편으로, 팽윤된 전분이 요구되는 경우, 실온에서 전형적으로 0.5 내지 20% 고체로 수성 슬러리 중에 있는 생 전분을, 대략 전분 겔화점인 온도에서, 배치 쿨커(batch cooker), 제트 쿨커(jet cooker)에서 팽윤시킬 수 있거나, 또는 열수와 혼합함으로써 팽윤시킬 수 있다. 바람직한 방법은, 냉수에서 제조된 전분 슬러리를 열수와 혼합함으로써 파편들을 팽윤시키는 것이다. 사용되는 열수의 온도는 냉수 중의 초기 전분 슬러리의 점도, 팽윤된 전분의 최종 목표 온도, 냉 전분 슬러리의 온도, pH, 및 체류 시간에 따라 좌우된다. 팽윤된 전분

을 제조하기 위한 온도 및 반응 시간은 사용되는 전분의 유형, 전분 슬러리의 pH 및 가열 시간에 따라 좌우된다. 다음은 본 발명의 목적을 위한 팽윤된 전분의 제조 방법의 예이다.

[0098] 실시예 1

[0099] 냉수 중의 생 이온성 전분 분산액을 대략 특정 전분의 겔화점인 온도로 가열함으로써 이를 팽윤시킨다. 상기 전분이 팽윤된 경우, 상보적 보조첨가제를 첨가하고, 상기 혼합물을 교반된 충전제 현탁액에 첨가한다.

[0100] 실시예 2

[0101] 전분 분산액을 먼저 팽윤시키고, 이어서, 이를 교반된 충전제 현탁액에 첨가한 다음 보조첨가제를 도입한다. 당해 방법에서, 전분 분말을 냉수에 분산시킨 다음 열수와 혼합하거나 또는 대략 전분 겔화점인 온도로 가열한다. 그후, 팽윤된 전분을 전분 겔화점 이하의 온도에서 충전제 현탁액과 신속하게 혼합한 다음 보조첨가제를 첨가한다.

[0102] 실시예 3

[0103] 전분 분산액을 먼저 팽윤시킨 다음 이를 교반된 보조첨가제/충전제 현탁액에 첨가한다. 이 방법에서는, 전분 분말을 냉수에 분산시킨 다음 열수와 혼합하거나 또는 대략 특정 전분의 겔화 온도인 온도로 가열한다. 그후, 팽윤된 전분을 충전제 현탁액과 신속하게 혼합한다.

[0104] 팽윤된 전분, 보조첨가제 및 충전제의 배합을 양호한 혼합 조건하에 수행한다. 전분/보조첨가제/충전제 현탁액의 제조 동안 또 다른 첨가제들을 첨가하여, 충전제와의 착물을 형성하고, 이어서 팽윤된 전분 및 보조첨가제를 첨가한다.

[0105] 상기 처리된 충전제 현탁액을 펄프 슬러리에 직접 도입할 수 있거나, 경우에 따라, 시트 지합 공정 전에, 예를 들면, 블렌드 체스트(blend chest)에서, 머신 체스트(machine chest)에서 또는 펄프 펌프의 유입구에서, 희석시키고 제지기 펄프 스톱에 첨가할 수 있다. 일반적으로, 상기 처리된 충전제 현탁액은, 제지 펄프 슬러리에 첨가하는 경우 시간 경과에 따라 이의 응집 특성을 유지하는 경향이 있다. 충전제 보류도를 증진시키기 위해, 음이온성 마이크로입자(콜로이드성 실리카, 벤토나이트, 유기 마이크로중합체), 음이온성 중합체(음이온성 폴리아크릴아미드), 양이온성 중합체(양이온성 폴리아크릴아미드, 양이온성 전분)와 같은 보류제들의 용량을 증가시킬 수 있다.

[0106] 실시예 4

[0107] 내부 양이온성 전분을 펄프 퍼니쉬와 혼합한 다음 전처리된 PCC와 혼합하고 마지막으로 보류제와 혼합함으로써 0.3% 농도의 스톱을 제조하였다. 동적 시트 지합기(DSF: dynamic sheet former)에 이어 동적 시트 프레싱을 사용하고 120℃에서 건조시켜 80g/m² 목재-비함유 수초지(handsheet)를 제조하였다. 종이 시험 전에, 상기 종이 시트를 동일한 조건하에 캘린더링(calendering)시킨 다음 50% 상대 습도(RH) 및 22℃에서 컨디셔닝시켰다.

[0108] 시트 제조에서 사용되는 원료는 다음과 같았다:

[0109] 섬유: 밸리 비터 랩 고해기(Valley Beater lab refiner)를 사용하여 SR 30(20℃에서)으로 고해시킨, 펄프로서 사용되는 100% 유칼립투스.

[0110] 충전제: 침강 탄산칼슘(ALBACAR[®] LO PCC)(제조원: Specialty Minerals Inc.), 평균 입자 크기 2.3μm. 시트 중의 PCC 함량은 19.3 내지 25.9중량%로 가변적이었다.

[0111] PCC 전처리에 사용되는 팽윤된 양이온성 전분: 양이온성 감자 전분. 무수 양이온성 전분 분말을 물과 혼합하여 3% 고체 슬러리를 제조한 다음 혼합하에 63℃로 가열함으로써, 팽윤된 양이온성 전분을 제조하였다. 종이 1톤(metric ton)당 5kg의 팽윤된 양이온성 전분을 20% 고체로 PCC와 혼합함으로써, 팽윤된 양이온성 전분을 PCC 전처리에 사용하였다. 일부 충전제 샘플들은 팽윤된 양이온성 전분만으로 전처리하였고, 일부는 팽윤된 전분과 음이온성 보조첨가제로 전처리하였다.

[0112] 팽윤된 양이온성 전분과 함께 PCC 전처리에 사용되는 보조첨가제: 음이온성 마이크로중합체(TELIOFORM M305[®], BASF의 상표). PCC의 처리는, 팽윤된 양이온성 전분과 음이온성 마이크로중합체를 PCC와 혼합함으로써 수행하였다. 상이한 첨가 순서들을 사용하였으며, 팽윤된 양이온성 전분 용량은 종이 1톤당 5kg으로 고정하는 반면, 음이온성 마이크로중합체 용량은 제공받은 대로의 물질/무수 PCC 중량 0.05%, 및 제공받은 대로의 물질/무수

PCC 중량 0.1%이었다.

[0113] 내부 전분: 양이온성 감자 전분. 무수 전분 분말을, 1% 고체 슬러리로 되도록, 물과 혼합한 다음 혼합하에 97℃에서 쿠킹하였다. 쿠킹된 양이온성 전분을 펄프 퍼니쉬와 혼합함으로써 이를 종이 1톤당 8kg으로 사용하였다.

[0114] 보류제: 종이 1톤당 0.2kg의 양이온성 폴리아크릴아미드(CPAM)를 보류를 위해 사용하였다.

[0115] 실시예 5

[0116] 표 1은, 팽윤된 전분만으로 처리된, PCC 및 팽윤된 전분에 이어 음이온성 마이크로중합체로 처리된 PCC로 제조된 시트의 특성을 나타낸다. 음이온성 마이크로중합체 용량은 제공받은 대로의 물질/무수 PCC 중량 0.05 내지 0.1%이었다. PCC 전처리에서 음이온성 마이크로중합체를 갖는 시트는, 팽윤된 전분만으로 처리된 PCC에 비해 더욱 우수한 지력 특성들 - 인장, 내부 결합, 굽힘 강성을 나타낸다. 최상의 지력 성능은 음이온성 마이크로중합체 용량 0.1%에 의해 달성되었다. 이는 지력 특성의 손실 없이 6% 단위 충전제 증가를 허용하였다.

표 1

	PCC 함량, %	인장율, Nm/g	내부 결합, J/m ²	굽힘 강성, mNm
5kg/tn SST로 처리된 PCC	19,3	28,0	235	0,18
5kg/tn SST 및 0.05% AMP로 처리된 PCC	19,7	28,5	257	0,20
	23,6	26,5	239	0,18
5kg/tn SST 및 0.1% AMP로 처리된 PCC	20,4	33,5	278	0,24
	25,2	29,8	267	0,20

[0117] PCC: 침강 탄산칼슘, SST: 양이온성 팽윤 전분, AMP: 음이온성 마이크로중합체

[0118] 인장 및 강성 값은 기계 방향 및 지폭 방향(cross direction)으로부터의 기하 평균이다.

[0119] 실시예 6

[0120] 표 2는, 팽윤된 전분만으로 처리된 PCC, 및 상이한 첨가 순서들을 사용하여 팽윤된 전분과 음이온성 마이크로중합체로 처리된 PCC로 제조된(팽윤된 전분에 이어 음이온성 마이크로중합체로 처리된 PCC, 및 음이온성 마이크로중합체에 이어 팽윤된 전분으로 처리된 PCC) 종이 시트의 특성을 나타낸다. 음이온성 마이크로중합체의 존재는, 첨가 순서에 관계없이 팽윤된 전분으로 처리된 PCC로 제조된 시트의 지력 특성을 개선시킨다.

표 2

	PCC 함량, %	인장율, Nm/g	내부 결합, J/m ²
5kg/tn SST로 처리된 PCC	19.3	28.0	235
1) 5kg/tn SST 및 2) 0.1% AMP로 처리된 PCC	20.4	33.5	278
	25.2	29.8	267
1) 0.1% AMP 및 2) 5kg/tn SST로 처리된 PCC	21.1	32.4	281
	25.9	28.7	258

[0121] PCC: 침강 탄산칼슘, SST: 양이온성 팽윤 전분, AMP: 음이온성 마이크로중합체

[0122] 인장 값은 기계 방향 및 지폭 방향으로부터의 기하 평균이다.

[0123] 실시예 7

[0124] 도 6의 현미경 이미지들은, 전분 과립들이 얼마나 팽윤되었는지, 그리고 팽윤된 전분 과립들의 과열로 인해 점도가 감소되기 시작할 때까지 점도가 얼마나 증가하였는지를 예시한다. 이들 이미지는 25°C, 56°C, 60°C, 66°C 및 95°C에서의 감자 전분의 샘플을 나타낸다.

[0125] 본 발명의 목적을 위해, 팽윤된 전분은, 66°C 이미지에서 보여지는 바와 같이 큰 팽윤된 과립들이 여전히 가시적인 시점까지, 56°C 이미지에서 보여지는 바와 같이 대부분의 과립들이 팽윤되기 시작하는 상태를 나타낸다. 따라서, 현미경 이미지들과 함께, 점도 곡선이, 전분이 본 발명의 충전제 현탁액의 제조에 사용하기에 충분할 정도로 팽윤되는 시점을 결정하는데 사용될 수 있다. 도 5에서의 최대 점도 영역은, 대부분의 전분 과립이 팽윤되지만 과열되지 않는 영역이다. 유용한 팽윤된 전분 과립들이 수득될 수 있는 온도 범위는 도 5의 피크 영역 +/-10°C으로부터 연장된 범위이다. 바람직하게는, 생 전분 현탁액이 가열되어 팽윤된 전분을 생성하는 온도는, 도 5의 피크 온도 내지 도 5의 피크 온도+10°C이며, 여기서, 모든 전분 과립들은 팽윤되고, 모든 팽윤되지 않은 과립들은 제거된다.

[0126] 실시예 8

[0127] 수초지 제조 공정은 상기한 바와 유사하였다.

[0128] 시트 제조에 사용되는 원료는 다음과 같았다:

[0129] 섬유: 벨리 비터 랩 고해기를 사용하여 SR 30(20°C에서)으로 고해시킨, 펄프로서 사용되는 100% 유칼립투스.

[0130] 충전제: 평균 입자 크기 2.1µm의 침강 탄산칼슘(ALBACAR[®] LO PCC)(제조원: Specialty Minerals Inc.). 시트 중의 PCC 함량은 20.4 내지 25.5중량%로 가변적이었다. PCC는 1) 어떠한 전처리도 하지 않고, 2) 팽윤된 전분만을 사용하여 전처리하여, 3) 음이온성 마이크로중합체와 생 전분으로 전처리하여 사용된다.

[0131] PCC 전처리에 사용되는 전분: 2가지 방식으로 사용되는 양이온성 옥수수 전분:

[0132] 1. 무수 양이온성 전분 분말을 물과 혼합하여 3% 고체 슬러리를 만듦으로써 제조되고, 그 자체로 보조첨가제와 함께 사용되며, 상기 전분은 과립 형태이다.

[0133] 2. 무수 전분 분말을 물과 혼합함으로써 3% 전분 슬러리를 먼저 제조한 다음 슬러리를 혼합하여 77°C까지 가열함으로써 팽윤된 전분으로서 사용된다. 팽윤된 전분으로의 PCC 전처리는 종이 1톤당 5kg의 팽윤된 전분을 20% 고체로 PCC와 혼합함으로써 수행하였다.

[0134] 생 전분 과립으로의 PCC 전처리에 사용되는 보조첨가제: 음이온성 중합체(Telioform[®] M305, BASF로부터의 상표, "마이크로중합체"로서 판매됨). PCC의 처리는 Telioform[®]를 PCC와 먼저 혼합한 다음 차가운 생 전분 슬러리를

첨가함으로써 수행하였다. Telioform[®] M305 용량은 종이 1톤당 0.04kg이었다. 생 양이온성 전분 용량은 종이 1톤당 5kg이었다.

- [0135] 내부 전분: 양이온성 옥수수 전분. 무수 전분 분말을 물과 혼합하여 1% 고체 슬러리에 도달한 다음, 이를 혼합하에 97℃에서 쿠키하였다. 쿠키된 양이온성 전분을 펄프 퍼니쉬와 혼합함으로써 이를 내부 전분으로서 종이 1톤당 8kg로 사용하였다.
- [0136] 보류제: 추가로 종이 1톤당 0.15kg의 양이온성 폴리아크릴아미드(CPAM) 및 종이 1톤당 1.5kg의 실리카를 보류를 위해 사용하였다.
- [0137] 도 7에서 보여지는 바와 같이, 팽윤된 전분으로의 PCC 전처리는, 이러한 전처리 없이 제조된 종지와 비교하여, 종이 지력을 개선시킨다.
- [0138] 음이온성 마이크로중합체를 사용하여 양이온성 전분과 양이온성 PCC 간의 상호작용을 증진시킴으로써 추가의 개선을 달성할 수 있다. 양이온성 전분은 심지어 실시예에서 보여지는 바와 같이 생 전분일 수 있다. 유사한 거동은 도 8의 강성에서도 볼 수 있다.
- [0139] **실시예 9**
- [0140] 내부 양이온성 전분을 펄프 퍼니쉬에 이어 전처리된 PCC(또는 베이스라인 표준의 경우, 어떠한 전처리도 하지 않은 PCC)와 혼합함으로써 0.3% 농도의 스톱을 제조하였다. 종이 시트를 지합하기 전에, 보류제를 상기 스톱에 첨가하였다. 동적 시트 지합기(DSF)에 이어 동적 시트 프레싱을 사용한 다음 120℃에서 건조시켜, 80g/m² 목재-비함유 수초지를 제조하였다. 종이 시험 전에, 상기 종이 시트를 동일한 조건하에 캘린더링시킨 다음 50% RH 및 22℃에서 컨디셔닝시켰다.
- [0141] 시트 제조에서 사용되는 원료는 다음과 같았다:
- [0142] 섬유: 벨리 비터 램 고해기를 사용하여 SR 30(20℃에서)으로 고해시킨, 펄프로서 사용되는 100% 유칼립투스.
- [0143] 충전제: 평균 입자 크기 2.3 μ m의 침강 탄산칼슘(ALBACAR[®] LO PCC)(제조원: Specialty Minerals Inc.). 시트 중의 충전제 양을 2가지 수준, 20중량% 및 25중량%로 조절하였다.
- [0144] PCC 전처리에 사용되는 팽윤된 전분: 양이온성 옥수수 전분. 무수 양이온성 전분 분말을 물과 혼합하여 3% 고체 슬러리를 제조한 다음 혼합하에 75℃까지 가열함으로써, 팽윤된 전분을 제조하였다. 종이 1톤당 5kg의 팽윤된 전분을 20% 고체로 PCC와 혼합함으로써 양이온성 팽윤 전분을 PCC 전처리에 사용하였다. 일부 충전제 샘플들은 팽윤된 전분만으로 전처리하였고, 일부는 팽윤된 전분과 보조첨가제로 전처리하였다.
- [0145] 팽윤된 전분으로의 PCC 전처리에 사용되는 보조첨가제: PCC의 처리는, 팽윤된 전분 및 보조첨가제를 PCC와 혼합함으로써 수행하였다. 상이한 첨가 순서들 및 보조첨가제 양들을 사용하였다. 팽윤된 전분 양은 종이 1톤당 5kg으로 고정한 채로 유지하였다. 각 성분에 대한 혼합 시간은 1분이었다. 시험된 보조첨가제는 카복시메틸셀룰로스(CMC), 폴리아크릴산, 대두 중합체 및 나노셀룰로스였다.
- [0146] 내부 전분: 양이온성 옥수수 전분. 무수 전분 분말을 물과 혼합하여 1% 고체 슬러리를 수득한 다음 혼합하에 97℃에서 쿠키하였다. 쿠키된 양이온성 전분을 펄프 퍼니쉬에 혼합함으로써 종이 1톤당 8kg으로 내부 전분으로서 사용하였다.
- [0147] 보류제: 종이 1톤당 0.2kg의 양이온성 폴리아크릴아미드(CPAM)를 보류를 위해 추가로 사용하였다.
- [0148] 표 3은 어떠한 PCC 처리도 없는 베이스라인 조건과 비교하여 PCC 충전제 전처리로 달성된 인장 강도 개선을 나타낸다. PCC 충전제는 팽윤된 전분 만으로 전처리하거나, 팽윤된 전분 및 추가의 보조첨가제로 전처리하였다. 인장 강도 비교는 동일한 회분 수준(ash level)에서 수행한다.
- [0149] 상기한 기술을 사용하여, 팽윤된 전분 처리만으로, PCC 처리 없는 베이스라인에 비해 인장 강도가 평균 7.4% 개선되는 것을 달성하였다. 카복시메틸셀룰로스 또는 폴리아크릴산과 같은 팽윤된 전분과 추가의 보조첨가제를 사용함으로써, 인장 강도는 표 3에 나타난 바와 같이 약간 더 개선될 수 있다. 팽윤된 전분 PCC 처리에서 보조첨가제로서 나노셀룰로스를 사용하면, 표 3에도 나타난 바와 같이 지력 특성을 상당히 개선시킬 수 있다.

표 3

보조첨가제	첨가제의 양		PCC로의 첨가 순서	인장율/ 과단 길이 개선 vs. 베이스라인
	종이 1톤당 kg	무수PCC %		
팽윤된 전분 처리 단독 (보조첨가제 없음)	-	-	sst	7,4
대두중합체	0,5 (무수)		보조첨가제 + sst	9
카복시메틸셀룰로스 Finnfix 30	2 (무수)		보조첨가제 + sst	9,4
폴리아크릴산 Acumer		0,15(제공받은 대로의 용액)	보조첨가제 + sst	9,5
나노셀룰로스 마이크로피브릴화 셀룰로스	50 (무수)		보조첨가제 + sst	45

PCC: 침강 탄산칼슘, SST: 양이온성 팽윤 전분

[0150]

[0151] 인장율 값은 기계 방향 및 지폭 방향으로부터의 기하 평균이다.

[0152] 실시예 10

[0153] 내부 양이온성 전분을 펄프 퍼니쉬에 이어 전처리된 PCC(또는 베이스라인 표준의 경우, 어떠한 전처리도 하지 않은 PCC)와 혼합함으로써 0.5% 농도의 스톱을 제조하였다. 종이를 지합하기 전에, 보류제를 상기 스톱에 첨가하였다. Formax 시트 지합기에 이어 동적 시트 프레싱을 사용한 다음 120°C에서 건조시켜, 80g/m² 목재-비함유 수초지를 제조하였다. 종이 시험 전에, 상기 종이 시트를 50% RH 및 23°C에서 컨디셔닝시키고, 양쪽 면으로부터 먼저 180psi에서 캘린더링시킨 다음 양쪽 면을 220psi에서 캘린더링시켰다.

[0154] 시트 제조에 사용되는 원료는 다음과 같았다:

[0155] 섬유: 벨리 비터 램 고해기를 사용하여 SR 30(20°C에서)으로 고해시킨, 펄프로서 사용되는 100% 유칼립투스.

[0156] 충전제: 평균 입자 크기 2.3µm의 침강 탄산칼슘(ALBACAR[®] LO PCC)(제조원: Specialty Minerals Inc.). 시트 중의 충전제 양을 2가지 수준, 20중량% 및 25중량%로 조절하였다.

[0157] PCC 전처리에 사용되는 팽윤된 전분: 양이온성 옥수수 전분. 무수 양이온성 전분 분말을 물과 혼합하여 1% 고체 슬러리를 제조한 다음 전분 쿠키에서 가벼운 혼합하에 75°C까지 가열함으로써, 팽윤된 전분을 제조하였다. 종이 1톤당 5kg의 팽윤된 전분을 20% 고체로 PCC와 혼합함으로써 양이온성 팽윤 전분을 PCC 전처리에 사용하였다. 일부 충전제 샘플들은 팽윤된 전분만으로 전처리하였고, 일부는 팽윤된 전분과 보조첨가제로 전처리하였다.

[0158] 팽윤된 전분으로의 PCC 전처리에 사용되는 보조첨가제: PCC의 처리는, 팽윤된 전분 및 보조첨가제를 55°C의 온도에서 PCC와 혼합함으로써 수행하였다. 상이한 첨가 순서들 및 보조첨가제 양들을 사용하였다. 각 성분에 대한 혼합 시간은 1분이었다. 모든 성분들을 PCC와 혼합한 후, 블렌드를 일정한 저전단 혼합하에 70°C까지 가열하였다.

[0159] 시험된 보조첨가제: 음이온성 수산화알루미늄, 천연 검, 실리카, 벤토나이트, 폴리비닐 알코올(PVA), PVAm, 생중합체 및 몇 가지 음이온성 중합체.

[0160] 내부 전분: 양이온성 옥수수 전분. 무수 전분 분말을 물과 혼합하여 0.5% 고체 슬러리를 수득한 다음 이를 전분 쿠키에서 저혼합(low mixing)하에 95°C에서 쿠키하였다. 쿠키된 양이온성 전분을 펄프 퍼니쉬에 혼합함으로써 종이 1톤당 8kg으로 내부 전분으로서 사용하였다. 실시예들 중의 하나에서, 팽윤된 전분 대신에 쿠키된 양이온성 전분을, PCC 전처리를 위해 5kg/tn으로 사용하였다. 쿠키된 전분 처리는 보조첨가제의 존재 및 부재하에 수행하였다.

[0161] 보류제: 추가로 종이 1톤당 0.2kg의 양이온성 폴리아크릴아미드(CPAM)를 보류를 위해 사용하였다.

[0162] 실시예 11

[0163] 실시예 10의 방법을 따랐다.

[0164] PCC, 팽윤된 전분 및 보조첨가제에 대한 상이한 첨가 순서들을 실험실 규모로 시험하였다. PCC 처리는, 먼저 팽윤된 전분을 PCC와 혼합한 다음 보조첨가제와 혼합함으로써 또는 먼저 보조첨가제를 PCC와 혼합한 다음 팽윤된 전분과 혼합함으로써 수행하였다.

[0165] 표 4에 나타난 실험실 규모 결과는, 동일한 보조첨가제 및 동일한 화학 용량이 사용되는 경우 첨가 순서에 관계 없이 유사한 지력 상승이 달성될 수 있음을 보여준다. 알 수 있는 바와 같이, PCC를 먼저 팽윤된 전분으로 처리하던 보조첨가제로 처리하던 차이는 없다.

표 4

보조첨가제		첨가제 양 (제공받은 대로의 용액)		PCC로의 첨가 순서	인장율/ 파단 길이 개선 vs. 베이스라인 %
		종이 1톤당 kg	무수PCC %		
음이온성 중합체	Fennosil ES325	0,2		보조첨가제 + sst	11
음이온성 중합체	Fennosil ES325	0,2		sst + 보조첨가제	11
음이온성 중합체	Nalco 61815		0,05	보조첨가제 + sst	11
음이온성 중합체	Nalco 61815		0,05	sst + 보조첨가제	13
음이온성 중합체	Nalco 61815		0,23	sst + 보조첨가제	47
음이온성 중합체	Nalco 61815		0,23	보조첨가제 + sst	48

PCC: 첨강 탄산칼슘, SST: 양이온성 팽윤 전분

[0166]

[0167] 실시예 12

[0168] 실시예 10의 방법을 따랐다.

[0169] 표 5는, 어떠한 PCC 처리도 하지 않은 베이스라인 조건과 비교하여 PCC 충전제 전처리로 달성된 인장 강도 개선을 나타낸다. PCC 충전제는 팽윤된 전분만으로 전처리하거나 또는 팽윤된 전분과 추가의 보조첨가제로 전처리하였다. 비교는 동일한 회분 수준에서 수행한다.

[0170] 상기한 실시예 10의 기술을 사용하는 경우, 팽윤된 전분 처리만으로 충전제 전처리 없는 베이스라인에 비해 인장 강도가 평균 9.2% 개선되었다. 팽윤된 전분으로 전처리한 충전제에 보조첨가제를 도입함으로써, 표 5에 나타난 바와 같이 지력 성능이 미미한 개선 수준으로부터 2배 이상으로까지 개선되었다.

표 5

보조첨가제	첨가제의 양		PCC로의 첨가 순서	인장율/ 파단 길이 개선 vs. 베이스라인 %
	중이 1톤당 kg			
팽윤된 전분 처리 단독 (보조첨가제 없음)	-	-	sst	9.2
음이온성 수산화알루미늄	2	(무수 상태로 계산)	보조첨가제 + sst	13
천연 겔 Kelzan	1	(무수 상태로 계산)	보조첨가제 + sst	13
폴리비닐아미드 (PVAm)	1.5	(제공받은 대로의 용액)	sst + 보조첨가제	20
생중합체 EcoSphere 2202	1	(제공받은 대로의 용액)	보조첨가제 + sst	22
실리카 Eka NP 2180	4	(제공받은 대로의 용액)	보조첨가제 + sst	22
실리카 Positek 8699	4	(제공받은 대로의 용액)	보조첨가제 + sst	23
실리카 Eka NP 320	4	(제공받은 대로의 용액)	보조첨가제 + sst	25
실리카 Eka NP 442	4	(제공받은 대로의 용액)	보조첨가제 + sst	26
실리카 Eka NP 890	4	(제공받은 대로의 용액)	보조첨가제 + sst	28
벤토나이트 Hydrocol	2	(무수 상태로 계산)	보조첨가제 + sst	25
폴리비닐 알코올(PVA) Celvol 103	1	(무수 상태로 계산)	sst + 보조첨가제	24
폴리비닐 알코올(PVA) Celvol 540	1	(무수 상태로 계산)	보조첨가제 + sst	30
음이온성 중합체 Fennosil ES325	0.2	(제공받은 대로의 용액)	sst + 보조첨가제	11
음이온성 중합체 Fennosil ES210	0.2	(제공받은 대로의 용액)	sst + 보조첨가제	29
음이온성 중합체 Teliiform M305	0.2	(제공받은 대로의 용액)	보조첨가제 + sst	27
음이온성 중합체 Nalco 61815	0.5	(제공받은 대로의 용액)	보조첨가제 + sst	48
음이온성 중합체 Nalco 61816	0.6	(제공받은 대로의 용액)	보조첨가제 + sst	37

PCC: 침강 탄산칼슘, SST: 양이온성 팽윤 전분

[0171]

실시예 13

[0172]

실시예 10의 방법을 따랐다.

[0173]

[0174]

PCC 전처리는 팽윤된 전분 대신에 쿠킹된 전분을 사용하여 수행할 수도 있지만, 쿠킹된 전분을 사용한 지력 성능은 팽윤된 전분을 사용한 것보다 상당히 더 낮다. 표 6은, PCC를 팽윤된 전분만으로 처리한 그리고 쿠킹된 전분만으로 처리한 경우의 결과를 보여준다. 2가지 경우 모두에서, 5kg/tn 전분이 사용되었다. 팽윤된 전분 처리는 인장 강도가 13% 개선된 반면, 쿠킹된 전분은 동일한 회분 수준에서 3% 개선을 제공하였다.

[0175]

팽윤된 전분 처리와 유사하게, 쿠킹된 전분 충전제 처리는 표 6에 나타낸 바와 같이 보조첨가제를 사용함으로써 개선될 수도 있다. 용량에 따라, 성능은 쿠킹된 전분 처리 단독에 비해 배가될 수 있다.

표 6

쿠킹된 전분을 갖는 보조첨가제	첨가제의 양		PCC로의 첨가 순서	인장율/ 파단 길이 개선 vs. 베이스라인 %
	중이 1톤당 kg			
팽윤된 전분 처리 단독	-	-	팽윤된 전분	13
쿠킹된 전분 전처리 단독	-	-	쿠킹된 전분	3
폴리비닐 알코올(PVA) Celvol 540	1	(무수 상태로 계산)	모든 경우, 보조첨가제+ 쿠킹된 전분	9
실리카 Eka NP 890	2	(제공받은 대로의 용액)		4
실리카 Eka NP 890	4	(제공받은 대로의 용액)		12
벤토나이트 Hydrocol	2	(무수 상태로 계산)		5

PCC: 침강 탄산칼슘

[0176]

[0177]

본 명세서에 인용된 모든 특허 및 특허 출원은, 각각의 개별 특허 및 특허 출원이 구체적으로 및 개별적으로 완

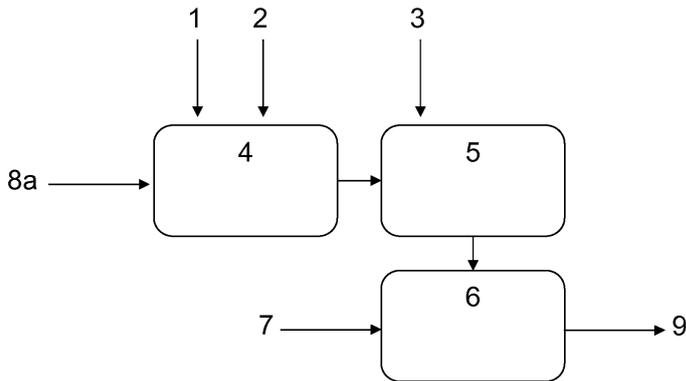
전히 본원에 기재된 것처럼 인용되어 포함된다.

[0178]

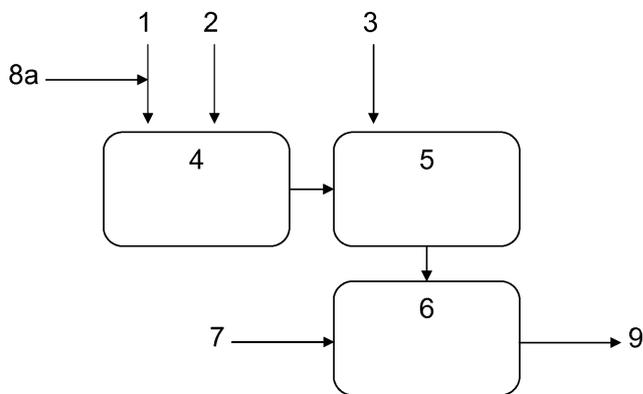
청구된 주제들이 다양한 양태의 측면에서 기재되어 있지만, 숙련자들은 다양한 변형, 치환, 생략 및 변화들이 이의 취지를 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있음을 인지할 것이다. 따라서, 주제의 범위는 오로지 균등물을 포함한 하기 특허청구범위에 의해 제한되는 것으로 의도된다.

도면

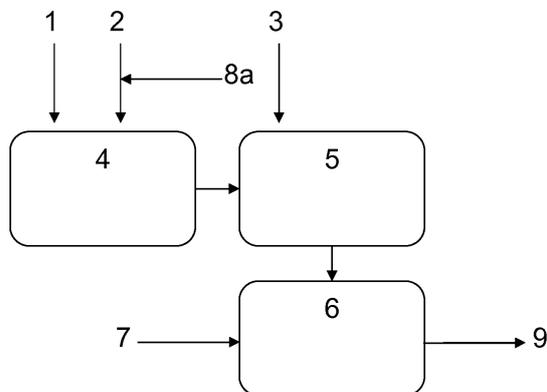
도면1



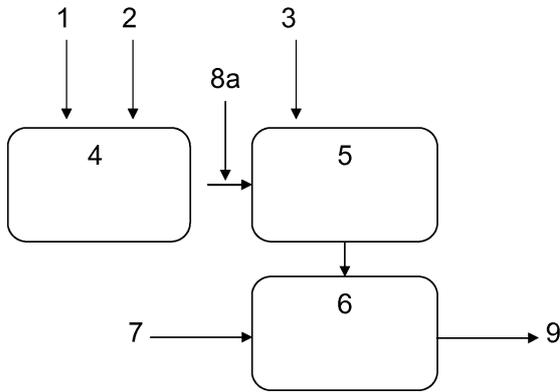
도면2



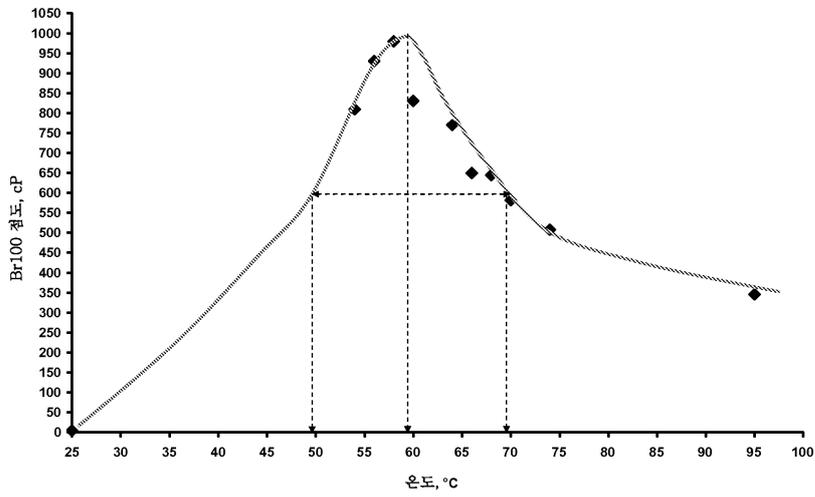
도면3



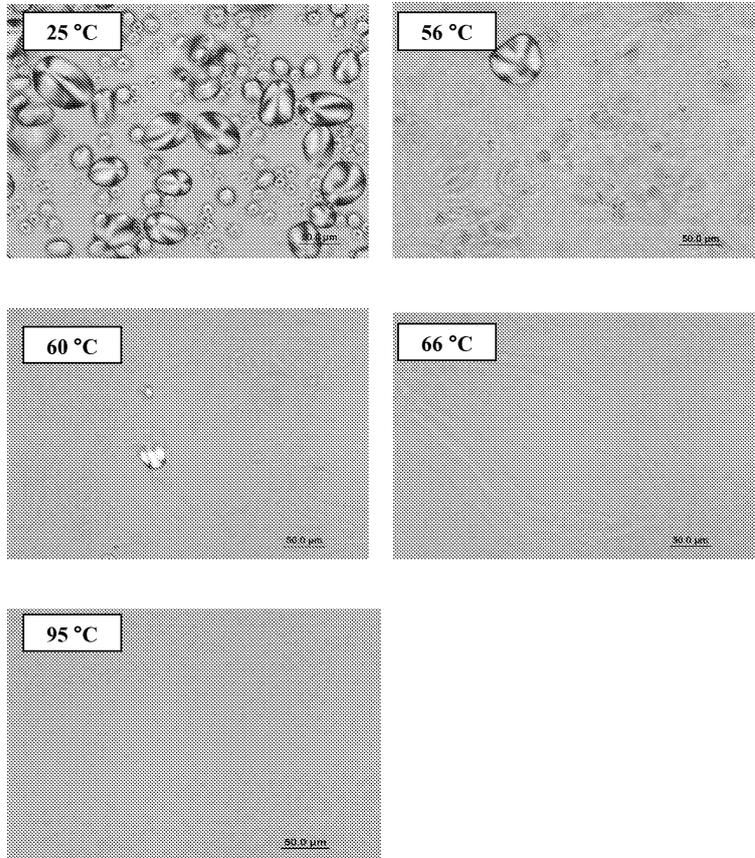
도면4



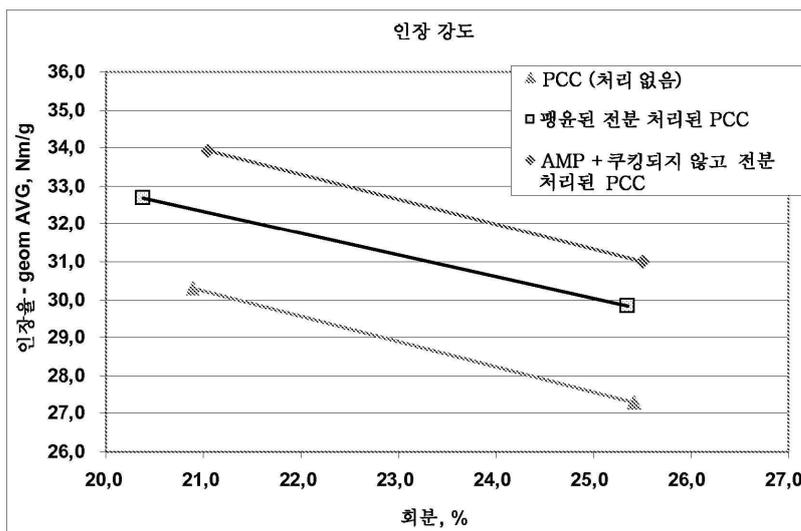
도면5



도면6



도면7



도면8

