

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
D21H 13/00

(45) 공고일자 1999년11월15일
(11) 등록번호 10-0230852
(24) 등록일자 1999년08월25일

(21) 출원번호	10-1993-0003425	(65) 공개번호	특1993-0019933
(22) 출원일자	1993년03월08일	(43) 공개일자	1993년10월19일
(30) 우선권 주장	849,111 1992년03월09일 미국(US)		
(73) 특허권자	헤르쿨레스 인코포레이티드 마이클 비 키타 미합중국 델라웨어주 19894 월링톤 헤르쿨레스 플라자 1313		
(72) 발명자	서닐 프리야 다스굽타 미합중국 델라웨어 19810 월링톤 티가니 드라이브/타이브룩 2528 허버트 하스TINGS 에스피 미합중국 델라웨어 19810 월링톤 마쉬 우드스 라인/더 햄프톤스 35		
(74) 대리인	김영, 김창세, 장성구		

심사관 : 구본경

(54) 강도에 최소의 영향을 주면서 티슈 종이의 유연성을 향상시키는 방법

요약

본 발명은 제지기의 습부에서, 수용액에서 흐름점을 나타내는 셀룰로즈 중합체 결합체 수지를 펄프 슬러리에 첨가하고, 습윤 종이 웹을 생성시키고, 이 웹을 건조시킴을 포함하는, 종이의 건조 강도를 감소시키지 않고 종이의 유연성을 향상시키기 위한 종이의 제조방법에 관한 것이며, 여기에서, 상기 중합체는 슬러리에 첨가되기 전에 또는 후에 흐름점 보다 높은 온도에서 미세 콜로이드입자로 합체된다.

명세서

[발명의 명칭]

강도에 최소의 영향을 주면서 티슈 종이의 유연성을 향상시키는 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 종이의 건조 강도를 감소시키지 않고 종이의 유연성을 향상시키는 종이의 제조방법에 관한 것이다.

티슈 제조업자들의 주요 목표중 하나는 건조 강도를 크게 감소시키지 않고 유연성을 향상시키는 것이다. 적절한 건조 강도와 함께 유연성은 고품질의 티슈 및 타월을 만드는데 사용되는 종이에 있어서 매우 중요한 특성이므로, 그의 강도를 크게 손상시키지 않고 종이 시이트의 유연성을 증가시키는 임의의 방법이 바람직하다. 종이의 두께 또는 부풀음은 그의 유연성에 주된 역할을 하지만, 종이의 두께를 증가시킴으로써 유연성을 증가시키는 것은, 단위 용적당 섬유 밀도의 저하로 인하여, 그의 강도를 감소시킨다.

미합중국 특허 제4,158,594호에는 카복시메틸 셀룰로즈의 수용액을 선택된 결합형태로 적용시킨 섬유시이트를 여러가지로 크레이핑하는 방법이 개시되어 있다. 인장 강도 및 유연성에서의 어떠한 개선은 웹의 결합된 부분을 크레이핑 드럼에 접촉시키는 효과에 의존한다.

크레이핑 단계에 의존하지 않으며, 건조 강도를 크게 감소시키지 않고, 유연성을 향상시키는 효과적인 첨가제를 필요로 하는 것으로는 충족스럽지 않다.

본 발명에 따라서, 제지기의 습부(wet end)에서 셀룰로즈 중합체 결합체 수지를 펄프 슬러리에 첨가함을 포함하는 종이의 제조 공정은 이 수지가 수용액중에서 흐름점을 나타내고 용해된 중합체가 흐름점 이상의 온도에서 미세 콜로이드 입자로 합체되는 것을 특징으로 한다.

흐름점을 갖는 셀룰로즈 중합체의 용해도는 온도에 반(反)의존하며, 섬유 표면에 콜로이드 입자들이 증착되는 경우에, 가공된 시이트중의 인접한 섬유를 사이의 입자들은 섬유 네트워크의 굴곡성 또는생성 시이트의 유연성에 대한 나쁜 효과를 피하면서 결합 기여한다.

바람직하게는, 본 발명에 사용하기 적합한 셀룰로즈 유도체는 약 10℃ 내지 약 95℃의 흐름점을 갖는다. 더욱 바람직하게는, 흐름점은 20℃ 내지 80℃ 이고, 가장 바람직하게는, 35℃ 내지 65℃이다. 상기 온도 범위에서 상한치는 대부분의 제지기를 조작하는데 통상적으로 사용된다.

허용가능한 범위내에서 흐름점을 나타내는 셀룰로즈 중합체의 예는 메틸 셀룰로즈("MC"), 하이드록시프로필 셀룰로즈("HPC"), 메틸 하이드록시메틸 셀룰로즈("MHEC"), 메틸 하이드록시프로필 셀룰로즈("MHPC"), 메틸하이드록시부틸 셀룰로즈("MHBC"), 및 카복시메틸 메틸 셀룰로즈("CEMC")이다.

상기 중합체는, 펄프 슬러리를 통해서 분산함에 따라 이 중합체가 콜로이드 형태로 합체하도록, 흐림점 미만의 온도의 수용액으로서 흐림점 미만의 온도의 종이 슬러리에 첨가될 수 있다.

다른 한가지 방법으로서, 이 중합체가 첨가되는 순간에 이미 콜로이드 형태 존재하도록, 희석된 중합체 및 종이 슬러리는 이 중합체의 흐림점보다 높은 온도에 있을 수 있다.

또다른 방법으로서, 새롭게 형성된 콜로이드 입자들이 섬유물질들 사이로 이동하기에 충분한 물이 잔류하는 경우에는, 중합체 용액 및 종이 슬러리는 중합체의 흐림점이하의 온도에 있을 수 있으며, 습윤 시이트는 단, 건조기를 통과함에 따라 흐림점보다 높게 가열될 수 있다.

셀룰로즈중합체의 흐림점은 치환기의 종류, 그들의 치환정도, 및 이 중합체의 평균 분자량에 의존한다. 이 흐림점이 10℃미만인 경우에는, 이 고형 중합체의 분산(제지기에 공급하기전)에는 제지 공장에서 사용할 수 있는 것보다 차가운 물이 필요하다. 흐림점이 95℃보다 높고 중합체가 용액으로 첨가되는 경우에는, 슬러리 온도는 흐림점을 초과하지 않으며, 건조중에 시이트중의 물의 온도를 상승시켜 건조단계에서 콜로이드로서 중합체를 침전시키는 것이 용이하지 않을 뿐 아니라, 흐림점을 이미 초과하는 물에 중합체를 첨가함으로써 생성된, 존재하는 콜로이드를 유지하는것도 용이하지 않다. 중합용액 및 펄프 슬러리 모두 흐림점 미만인 경우에는, 중합체는 용액으로 잔류하고 펄프에 존재할 수 없는 것으로 생각된다.

적합한 중합체들은 흐림점에 대한 제조업자 문헌을 참고함으로써 쉽게 선택할 수 있다. 이들중에, HPC 및 MC가 바람직하며, 그 이유는 그들의 흐림점이 가장 바람직한 범위에 있기 때문이다. 특히 바람직한 것은 클루셀® (Klucel) 지에프(GF) 하이드록시펄 셀룰로즈로서 헤르쿨레스 인코포레이티드(Hercules Incorporated)로부터 구입할 수 있고, 150 내지 400cps의 2% 용액 점도를 가지며, 중간 분자 크기의 비이온수용성 셀룰로즈 에테린 HPC이다. 클루셀®은 물에 독특한 용해성을 갖는데; 45℃ 미만의 온도에서는 물에 완전히 용해되고; 45℃보다 높은 온도에서는 용해되지 않는다. 미세 콜로이드 입자들은 클루셀®의 수용액이 45℃바로 위의 온도에 있을 경우 분산된 상태로 유지될 수 있는 형태로 형성된다.

특정한 주어진 순간에 물종의 중합체의 농도는 흐림점보다 높은 온도로 건조시킨 후에, 시이트내에 충분히 증착되어 목적하는 강도 및 굴곡성의 조합을 얻는데 요구되는 것이어야한다. 이 농도는 시이트내에 요구되는 양 및 건조기에 들어가는 습윤 웹중의 건조 펄프 섬유 대 물의 비율로부터 계산할 수 있다. 평형 상태에서, 기계로의 중합체의 첨가속도는 종이의 생성에 의한 중합체의 제거속도와 같아야 한다.

진행중에, 슬러리중의 목적하는 중합체의 양은 생성되는 종이의 등급내에서 목적하는 효과의 크기에 따른다. 바람직하게는, 중합체의 양은 생성되는 시이트중의 건조 섬유의 중량을 기준으로 하여, 약 0.1% 내지 약 2%에 상응한다. 더욱 바람직하게는, 종이 내의 중합체의 양은 0.5% 내지 1%이다. 이러한 비율은 얻기 위해서, 슬러리중의 중합체의 농도는, 종이가 0.2% 펄프 슬러리로부터 제조될 경우, 바람직하게는 0.0002% 내지 0.004%로 유지되며, 더욱 바람직하게는 0.001% 내지 0.002%로 유지되어야 한다.

슬러리 온도가 흐림점보다 높은 경우, 콜로이드상으로 분산된 중합체는 펄프 섬유 표면에 정착시키는 데 미리 사용할 수 있다.

임의로, 이온 수용성 중합체가 보유 조제(retention aid)로서 첨가될 수 있다. 다수의 적합한 양이온 중합체들은 종이를 인쇄할 경우, 카울린, 활석, 이산화티타늄, 탄산칼슘 등과 같은 무기 충전제용 보유 조제로서 관련 기술 분야에 공지되어 있다. 이러한 중합체들은 폴리아민, 아민-에피클로로히드린 수지, 폴리아민-에피클로로히드린 수지, 폴리(아미노아미드)-에피클로로히드린 수지, 양이온 또는 음이온 개질 폴리아크릴아미드 등을 포함한다. 이러한 다수의 시판용 중합체들 중의 선택은 정기적인 실험후에 이루어질 수 있다. 아민-에피클로로히드린 수지, 폴리아민-에피클로로히드린 수지, 또는 폴리(아미노아미드)-에피클로로히드린 수지는 농축된 용액 형태로 쉽게 입수할수 있으며 첨가전에 쉽게 희석시킬 수 있기 때문에 이들을 사용하는 것이 바람직하다. 보유 조제가 사용되는 경우에는, 이것은 셀룰로즈 중합체 전 또는 후의 펄프에 첨가될 수 있다.

사용되는 펄프는 위생 티슈 또는 타월의 생산에 통상적으로 사용되는 것일 수 있다. 이러한 펄프들은 크라프트에 의해 펄프화된 활엽수 및 침엽수 종; 재생 펄프; 셀페이트, 알칼리, 셀파이트, 또는 열가공, 또는 화학열 가공 펄프(CTMP)를 포함하지만 여기에 한정되지 않으며, 표백되거나 또는 표백되지 않을 수 있다.

하기 기술된 바와같이 제조된 핸드 시이트(handsheet) 및 상술된 실험 공정을 사용하여, 다음의 실시예들은 본 발명을 예시한다.

핸드 시이트를 제조하기 위해서, 펄프를 벨리 비이터(valley beater)내에서 500 캐나다 표준 자유도로 정련시켰다. 2.50% 점조도의 펄프 슬러리를 통상적인 비례 제어장치내에서 일반 수돗물을 사용하여 0.322 %로 희석시키고, 실온에서 교반시키면서 펄프 고형물의 중량을 기준으로 0.5% 내지 2% 범위의 중합체 및 임의의 보유 조제를 첨가하였다. 따라서 비례 제어장치내의 중합체의 농도는 같은 기준으로 0.0016 내지 0.0063% 가 되었다.

상기 펄프 슬러리의 분취량을 덱클(deckle) 박스내에서 성형 핸드 시이트에 적합한 점조도로 더욱 희석시켰다. 정련 및 제지 모두 7.5 내지 8.0 pH에서 이루어졌다. 중합체로서 클루셀® GF를 사용하여 핸드 시이트의 제조를 위한 덱클박스내의 슬러리 온도는 약 45℃가 되었다.

폭이 "1"인 샘플에 대해 종이 시이트의 인장강도 및 모듈러스를 0.5'의 연신을 및 4"의 지름에서 인스트론® 인장시험기로 측정하였다. 인장 강성(tensile stiffness)을 모듈러스 (E) 및 종이의 두께(t)의 관계로부터 계산 하였다: $ST = E \cdot t$ 휨 강성을 핸들(Handle) 오메터(0' Meter)[트윙 알버트 인스트루먼트 캄파니(Thwing Albert Instrument Co.), 필라델피아 PA]내에서 측정하였다. 이 기구는 그것의 유연성, 표면평활성, 및 두께에 의해서 기본적으로 영향을 받는 종이 시이트의 성질을 측정한다. 종이 시이트의 휨 강성은 그의 유연성과 상관하는 것으로 공지되었다. 종이의 백색도 및 불투명도를 디아노(Diano)-S-4 백색도

시험기로 측정하였다.

[표 1]

표 1: 실시예 1A 내지 1C-헨드시이트 성질 펄프 : 70/30 NSK/CTMP				
첨가제	인장강도 (psi) kPa	모듈러스 (psi) kPa	인장강성 (p/in) N/mm	휨강성 (g/in) N/mm
없음-(대조물)	(8,890) 61294	(912,000) 6288021	(3,849) 674	(165) 734
1A. 0.5% 클루셀 ® GF	(9,240) 63708	(846,000) 5832967	(3,384) 593	(106) 472
1B. 1.0% 클루셀 ® GF	(9,100) 62742	(774,000) 5336544	(2,941) 515	(105) 467
1C. 0.5% 클루셀 ® GF + 0.5% 레텐 200	(9,580) 64136	(875,000) 5857915	(3,500) 6032915	(114) 613507

NSK = 북부 침엽수 크라프트
CTMP = 화학펄가공 펄프
p/in = lbr/in
g/in = gr/in
psi = lbr/in²

[표 2]

표 2: 헨드시이트 성질 펄프 : 70/30 NSK/CTMP				
첨가제	인장강도 (psi) kPa	모듈러스 (psi) kPa	인장강성 (p/in) N/mm	휨강성 (g/in) N/mm
없음	(9,030) 60454	(762,000) 5101407	(3,139) 550	(163) 725
2A. 0.2% 클루셀 ® GF	(9,797) 65589	(937,000) 6272990	(3,673) 643	(138) 614
2B. 1.0% 클루셀 ® GF + 0.5% 레텐 200	(9,330) 62462	(854,000) 5717325	(3,425) 600	(130) 578

NSK = 북부 침엽수 크라프트
CTMP = 화학펄가공 펄프
p/in = lbr/in
g/in = gr/in
psi = lbr/in²

표 1 및 표 2에 나타난 결과들은 0.2 내지 1.0%의 클루셀 ® GF를 첨가하였을 때 종이의 인장강도는 나쁜 영향을 받지 않았으며, 반대로 약 8% 크게 증가하였음을 나타낸다. 그러나 종이의 인장강성 및 휨강성은 유연성의 증가에 상응하여 크게 감소하였으며, 이것은 아마도 연속적인 단단한 결합 대신에, 클로이드 클루셀 ® 입자들에 의해서 발생하는 불연속적인 종이-대-종이 점 결합에 기인하는 것 같다.

클루셀 ® GF하이드록시프로필 셀룰로즈 대신에 메틸셀룰로즈, 메틸 하이드록시에틸 셀룰로즈, 메틸 하이드록시프로필 셀룰로즈, 메틸 하이드록시부틸 셀룰로즈, 및 카복시메틸 메틸 셀룰로즈를 연속적으로 사용하여 실시예 1 및 2의 공정을 반복함으로써 유사한 결과들을 얻었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

결합제수지로서 중합체를 펄프 슬러리에 첨가하고, 습윤 종이웹을 생성시키며, 이 웹을 건조시킴을 포함하며, 이때 상기 중합체가 수용액에서 흐림점을 나타내는 셀룰로즈 중합체이고, 상기 슬러리에 첨가되기 전 또는 후에 상기 흐림점보다 높은 온도에서 미세 콜로이드 입자로 합체됨을 특징으로 하는, 종이의 건조 강도를 감소시키지 않고 유연성을 향상시키기 위한 종이의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 셀룰로즈 중합체가 10 내지 95℃의 흐림점을 가짐을 또한 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 셀룰로즈 중합체가 20 내지 80℃의 흐림점을 가짐을 또한 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 셀룰로즈 중합체가 35 내지 65℃의 흐림점을 가짐을 또한 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀룰로즈 중합체를 메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필 셀룰로즈, 메틸 하이드록시에틸 셀룰로즈, 메틸 하이드록시프로필 셀룰로즈, 메틸하이드록시부틸 셀룰로즈, 및 카복시 메틸 메틸 셀룰로즈로 구성된 그룹중에서 선택함을 또한 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 셀룰로즈 중합체가 하이드록시프로필 셀룰로즈임을 또한 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 4항중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀룰로즈 중합체의 수용액을 흐림점 미만의 온도에서 펄프 슬러리에 첨가하고, 펄프를 건조시키기 전에 이 펄프 슬러리를 흐림점보다 높은 온도로 가열함을 또한 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 펄프 슬러리를 건조시키기 전에 35 내지 65℃의 온도로 가열함을 또한 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 4항중 어느 한 항에 있어서, 콜로이드 형태의 중합체의 수성 현탁액의 첨가시 상기 중합체 현탁액 및 종이 슬러리가 모두 중합체의 흐림점 이상의 온도에 있음을 또한 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 4항중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 용액의 첨가시 중합체의 수용액 및 종이 슬러리 모두가 중합체의 흐림점 미만의 온도에 있고, 형성된 콜로이드 입자들이 웹의 섬유 물질들 사이로 이동하기에 충분한 물을 함유하는 습윤 종이 웹을 건조시 흐림점 보다 높은 온도로 가열함을 또한 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 4항중 어느 한 항에 있어서, 보유 조제(retention aid)를 또한 펄프 슬러리에 첨가함을 또한 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 4항중 어느 한 항에 있어서, 셀룰로즈 중합체가 150 내지 400c ps의 2% 용액점도를 갖는 비이온 수용성 셀룰로즈 에테르임을 또한 특징으로 하는 방법.