(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0103588
(43) 공개일자 2019년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21C 9/00 (2006.01) *C08L 101/12* (2006.01)
D21H 11/12 (2015.01)
(52) CPC특허분류
D21C 9/005 (2013.01)
C08L 101/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0024164
(22) 출원일자 2018년02월28일
심사청구일자 2018년02월28일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
이지영
경상남도 진주시 금산면 중장로154번길 49, 113동 303호 (진주금산두산위브아파트)
박태웅
경상남도 김해시 월산로 112-55, 502동 1803호 (부곡동, 월산마을5단지두산위브아파트)
(74) 대리인
최규환

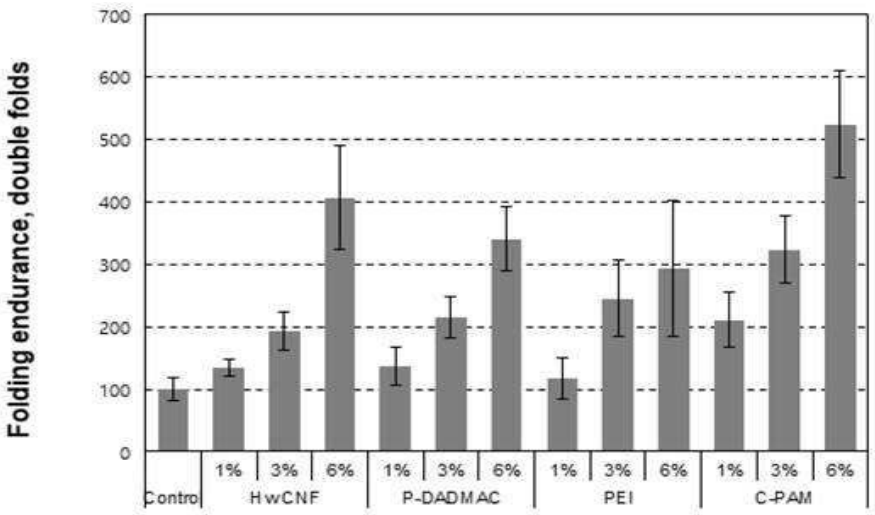
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **고분자전해질을 이용한 지력증강제용 나노셀룰로오스의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 고분자전해질을 이용한 지력증강제용 나노셀룰로오스의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 양이온성 폴리아크릴아미드(cationic polyacrylamide)로 표면 처리된 내첨용 나노셀룰로오스를 이용하여 종이를 제조하였을 경우, 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드(polydiallyldimethylammonium chloride) 및 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine)으로 표면 처리된 내첨용 나노셀룰로오스를 이용하였을 때보다 종이의 지력을 현저하게 증가시킬 수 있으므로, 본 발명의 양이온성 폴리아크릴아미드로 표면 처리된 내첨용 나노셀룰로오스는 고강도 종이제품을 제조하는데 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
D21H 11/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10067241
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 산업기술평가관리원(KEIT)
연구사업명 산업기술혁신산업(글로벌전문기술개발사업)
연구과제명 나노셀룰로오스를 적용한 보안용 고내구성 특수지 제조 기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 한국조폐공사 기술연구원
연구기간 2016.10.01 ~ 2019.09.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

1) 펄프에 기계적 분쇄를 수행하여 나노셀룰로오스를 제조하는 단계; 및

2) 상기 단계 1)에서 제조된 나노셀룰로오스에 양이온성 고분자 전해질을 투입하여 반응시키는 단계;를 포함하는 지력증강제용 나노셀룰로오스의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 펄프는 활엽수 펄프 또는 면 펄프인 것을 특징으로 하는 지력증강제용 나노셀룰로오스의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 기계적 분쇄는 고압 균질화(high pressure homogenization) 또는 그라인딩(grinding)인 것을 특징으로 하는 지력증강제용 나노셀룰로오스의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 양이온성 고분자 전해질은 양이온성 폴리아크릴아미드(cationic polyacrylamide)인 것을 특징으로 하는 지력증강제용 나노셀룰로오스의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 지력증강제용 나노셀룰로오스.

청구항 6

제5항의 나노셀룰로오스를 종이 원료가 되는 펄프 섬유 현탁액에 투입하여 종이를 제조하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고분자전해질을 이용한 지력증강제용 나노셀룰로오스의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 종이에 강도 특성이 부가되려면 섬유와 섬유 사이에 결합력이 존재하여야 하며, 상기 결합력은 수소결합과 반데르바알스 결합에 기인하는 것으로 알려져 있다. 특히, 섬유는 수산기를 많이 함유하고 있으므로 이와 관련된 수소 결합이 강도 발현의 주된 요인이다. 섬유와 섬유 사이의 결합력이 일정한 수준 이상이면 섬유와 섬유 사이의 결합 면적이 증가할수록 종이 강도가 향상된다.

[0003] 일반적으로 펄프 섬유에 지력 증강의 효과를 부가하기 위해서는 펄프 섬유에 기계적 처리를 수행하거나 건조 지력증강제를 첨가한다. 기계적 처리 방법 중 대표적인 것은 리파이닝 처리로서 이를 통해 섬유의 유연성의 증가 및 피브릴화를 통한 섬유간 결합면적의 증가를 도모한다. 이러한 리파이닝 처리는 인장강도, 파열강도, 내절도, 내부결합강도, 스티프니스, 마모저항성, 픽킹저항성, 밀도, 투기저항성, 표면 평활성 등 다양한 강도 및 물성의 증진 효과를 얻을 수 있는 반면, 인열강도, 압축성, 유연성, 두께, 불투명도 등은 저하되는 문제점이 있다.

[0004] 건조 지력증강제는 대표적으로 천연고분자 물질인 전분계 지력증강제와 합성 고분자 물질인 폴리아크릴 아미드계 지력증강제를 사용하고 있다. 이러한 지력증강제는 섬유와 섬유 사이에서 수소 결합을 할 수 있는 결합 면적을 늘려 지력 증강을 도모한다.

[0005] 상술한 종래의 지력 증강 방법은 에너지 소모가 많거나 공정 부하가 많고 약품 사용으로 인해 환경적인 부하가

가중되는 문제점이 있다. 또한 각 공정에서 사용되는 약품들은 서로 영향을 주기 때문에 약품 본래의 효과를 내는데 지장을 줄 가능성이 있으며, 투입량 등의 측면에서 새로운 부하를 양산할 수 있다. 또한 일반적인 지력증강제는 일정 투입량 이상에서는 더 이상의 개선 효과가 없는 한계가 있다. 따라서 친환경적이면서 지력 증강 효과가 뛰어난 새로운 물질의 사용이 필요하다.

[0006] 한편, 한국등록특허 제1229710호는 지력증강제용 NFC를 이용한 종이 제조 방법을 개시하고 있으며, 한국등록특허 제1695610호는 완성지료의 제조 방법, 완성지료 및 종이를 개시하고 있다. 하지만, 본 발명의 고분자전해질을 이용한 지력증강제용 나노셀룰로오스의 제조 방법에 대해서는 아직까지 개시된 바가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 요구에 의해 도출된 것으로서, 본 발명자들은 활엽수 펄프를 고해(refining)시킨 후, 그라인딩(grinding)을 실시하여 제조한 나노셀룰로오스에 고분자전해질인 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드(polydiallyldimethylammonium chloride), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine) 및 양이온성 폴리아크릴아미드(cationic polyacrylamide)를 각각 표면 처리하였을 경우, 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드 및 폴리에틸렌이민에 비해 양이온성 폴리아크릴아미드를 표면 처리하여 제조한 나노셀룰로오스를 이용하여 제조한 수초지의 인장강도 및 내절도가 현저하게 증가된 것을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 1) 펄프에 기계적 분쇄를 수행하여 나노셀룰로오스를 제조하는 단계; 및 2) 상기 단계 1)에서 제조된 나노셀룰로오스에 양이온성 고분자 전해질을 투입하여 반응시키는 단계;를 포함하는 지력증강제용 나노셀룰로오스의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 지력증강제용 나노셀룰로오스를 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 나노셀룰로오스를 종이 원료가 되는 펄프 섬유 현탁액에 투입하여 종이를 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 양이온성 폴리아크릴아미드(cationic polyacrylamide)로 표면 처리된 내첨용 나노셀룰로오스를 이용하여 종이를 제조하였을 경우, 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드(polydiallyldimethylammonium chloride) 및 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine)으로 표면 처리된 내첨용 나노셀룰로오스를 이용하였을 때보다 종이의 지력을 현저하게 증가시킬 수 있으므로, 본 발명의 양이온성 폴리아크릴아미드로 표면 처리된 내첨용 나노셀룰로오스는 고강도 종이제품을 제조하는데 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 일 구현 예에 따른 양이온성 폴리아크릴아미드로 표면 전처리한 내첨용 활엽수 나노셀룰로오스 투입에 따른 수초지의 인장강도(tensile strength)를 확인한 결과이다. control은 아무것도 처리하지 않은 지료 자체로 제조한 수초지이고, HwCNF는 고분자전해질로 표면 전처리하지 않은 내첨용 활엽수 나노셀룰로오스를 투입하여 제조한 수초지이며, P-DADMAC, PEI 및 C-PAM는 고분자전해질인 PDADMAC(polydiallyldimethylammonium chloride), PEI(polyethyleneimine) 및 C-PAM(cationic polyacrylamide)으로 각각 표면 전처리한 내첨용 활엽수 나노셀룰로오스를 투입하여 제조한 각각의 수초지를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 구현 예에 따른 양이온성 폴리아크릴아미드로 표면 전처리한 내첨용 활엽수 나노셀룰로오스 투입에 따른 수초지의 내절도(folding endurance)를 확인한 결과이다. control은 아무것도 처리하지 않은 지료 자체로 제조한 수초지이고, HwCNF는 고분자전해질로 표면 전처리하지 않은 내첨용 활엽수 나노셀룰로오스를 투입하여 제조한 수초지이며, P-DADMAC, PEI 및 C-PAM는 고분자전해질인 PDADMAC(polydiallyldimethylammonium chloride), PEI(polyethyleneimine) 및 C-PAM(cationic polyacrylamide)으로 각각 표면 전처리한 내첨용 활엽수 나노셀룰로오스를 투입하여 제조한 각각의 수초지를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0014] 1) 펄프에 기계적 분쇄를 수행하여 나노셀룰로오스를 제조하는 단계; 및

[0015] 2) 상기 단계 1)에서 제조된 나노셀룰로오스에 양이온성 고분자 전해질을 투입하여 반응시키는 단계;를 포함하는 지력증강제용 나노셀룰로오스의 제조 방법을 제공한다.

[0016] 본 발명에 있어서, 나노셀룰로오스는 섬유폭이 100nm 이하이며, 섬유의 종횡비(aspect ratio)가 100 이상인 것일 수 있으며, 바람직하게는 섬유폭이 50-100nm이며, 섬유의 종횡비가 100-200일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0017] 본 발명의 지력증강제용 나노셀룰로오스의 제조 방법에서, 상기 펄프는 활엽수 펄프 또는 면 펄프일 수 있으며, 바람직하게는 활엽수 펄프일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0018] 또한, 상기 단계 1)에서 펄프에 기계적 분쇄를 수행하기 전에, 활엽수 펄프를 여수도 400~500mL CSF 조건으로 고해 처리하거나 면 펄프를 여수도 120~220mL CSF 조건으로 고해 처리하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 활엽수 펄프를 여수도 450mL CSF 조건으로 고해 처리하거나 면 펄프를 여수도 170mL CSF 조건으로 고해 처리하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0019] 또한, 상기 기계적 분쇄는 고압 균질화(high pressure homogenization) 또는 그라인딩(grinding)일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0020] 또한, 상기 양이온성 고분자 전해질은 양이온성 폴리아크릴아미드(cationic polyacrylamide)일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0021] 또한, 상기 단계 2)에서 나노셀룰로오스 100 중량부에 대하여 0.3~0.9 중량부의 양이온성 폴리아크릴아미드를 투입하여 반응시키는 것일 수 있으며, 바람직하게는 0.7 중량부의 양이온성 폴리아크릴아미드를 투입하여 반응시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 나노셀룰로오스 100 중량부에 대하여 1 중량부 이상의 양이온성 폴리아크릴아미드를 투입하게 되면 나노셀룰로오스의 응집현상이 급속히 일어나게 되어 나노셀룰로오스 현탁액의 점도를 증가시켜 펌핑 공정에서 있어서 문제를 야기할 수 있을 뿐만 아니라 지력증강제로 투입할 경우 생산되는 종이의 품질(지합, 강도 등)에 악영향을 줄 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 지력증강제용 나노셀룰로오스의 제조 방법은

[0023] 1) 펄프에 기계적 분쇄를 수행하여 나노셀룰로오스를 제조하는 단계; 및

[0024] 2) 상기 단계 1)에서 제조된 나노셀룰로오스 100 중량부에 대하여 0.3~0.9 중량부의 양이온성 폴리아크릴아미드(cationic polyacrylamide)을 투입하여 반응시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게는

[0025] 1) 펄프에 기계적 분쇄를 수행하여 나노셀룰로오스를 제조하는 단계; 및

[0026] 2) 상기 단계 1)에서 제조된 나노셀룰로오스 100 중량부에 대하여 0.7 중량부의 양이온성 폴리아크릴아미드(cationic polyacrylamide)을 투입하여 반응시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0027] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 지력증강제용 나노셀룰로오스를 제공한다.

[0028] 또한, 본 발명은 상기 나노셀룰로오스를 종이 원료가 되는 펄프 섬유 현탁액에 투입하여 종이를 제조하는 방법을 제공한다.

[0029] 본 발명의 종이를 제조 방법에서, 상기 나노셀룰로오스는 종이 원료가 되는 펄프 섬유 현탁액 100 중량부에 대하여 0.5~7 중량부를 투입하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 1~6 중량부를 투입하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0030] 이하, 실시예를 이용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들에 의해 제한되지 않는다는 것은 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 자명한 것이다.

[0031] **재료 및 방법**

[0032] **1. 공시재료**

[0033] 나노셀룰로오스를 제조하기 위해 무림 P&P에서 분양받은 활엽수 표백 크라프트 펄프(Hw-BKP)를 사용하였고, 한국조폐공사에서 분양받은 혼합 면 펄프(Linter 70%, Noil 30%; 면 펄프 또는 CP)를 사용하였다.

[0034] **2 내첨용 나노셀룰로오스 제조 및 수초지 제조를 위한 면 펄프 준비**

[0035] 나노셀룰로오스를 제조하기 위해 활엽수 펄프를 실험실용 벨리 비터(Valley beater)를 이용하여 고해를 진행하였다. 활엽수 펄프(HwBKP)는 450mL CSF 조건으로 고해를 실시한 후, 그라인더(Super Masscolloider, Masuko Sangyo Co., Ltd, Japan)를 이용하여 운전속도 1,500 rpm, 스톤간격은 -150㎛의 조건으로 그라인딩을 실시하여 나노셀룰로오스를 제조하였다. 또한, 수초지를 제조하기 위해 혼합 면 펄프를 벨리 비터를 이용하여 170mL CSF 조건으로 고해를 실시하여 사용하였다.

[0036] 그라인딩을 실시할 때, 활엽수 펄프의 패스횟수는 5회 처리하였으며, 이로부터 약 1%의 내첨용 나노셀룰로오스를 채취하여 실험에 사용하였다.

[0037] **3. 양이온성 고분자 전해질의 표면 전처리**

[0038] 그라인딩을 통해 제조된 활엽수 내첨용 나노셀룰로오스를 0.5%로 희석한 후, 고분자 전해질인 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드(polydiallyldimethylammonium chloride; PDADMAC), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine; PEI) 및 양이온성 폴리아크릴아미드(cationic polyacrylamide; C-PAM)를 각각 투입하여 1300 rpm 조건으로 반응시켰다. 각 고분자전해질의 투입량은 전하역전과 응집체 형성 여부를 파악하여 각각 선정하였다(표 1).

표 1

[0039] 고분자전해질의 투입량

고분자전해질	투입량(전건 CNF 섬유 대비)
PDADMAC	5%
PEI	3%
C-PAM	0.7%

[0040] **4. 표면 전처리된 내첨용 활엽수 나노셀룰로오스 투입에 따른 수초지의 강도 평가**

[0041] 고해된 면 펄프를 0.5%로 희석을 실시한 후, 면 지료를 이용하여 평량 90g/m^2의 수초지를 제조하였다. 면 지료에 전건 섬유대비 1%, 3% 및 6%를 투입하여 600 rpm 조건으로 5분간 혼합한 후, 평량 90±5 g/m^2의 수초지를 제조하였다. 수초지기 상부 지료통의 높이를 일정하게 유지하고 탈수 이후 제조된 습지필을 410±10 kPa에서 5분간 압착한 후 실험실용 실린더 건조기로 120℃ 조건에서 건조시켰다. 이후에, 23℃ 및 50% 상대습도(RH; relative humidity)에서 24시간 동안 조습 처리하였고, 미국의 종이 펄프 기술협회의 표준법(TAPPI Standard Test Methods)에 의거하여 인장강도(TAPPI T 494) 및 MIT형 내절도(JIS 8115)를 측정하였다.

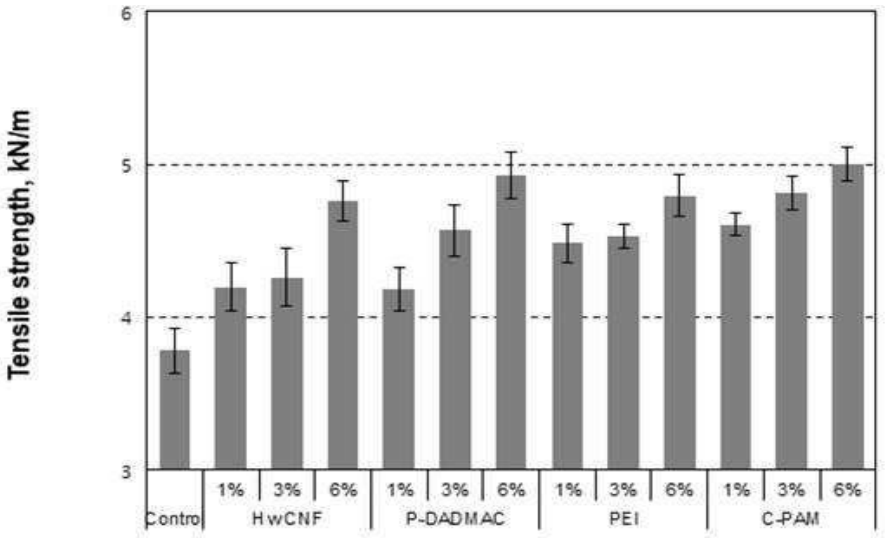
[0042] **실시예 1. 표면 전처리된 내첨용 활엽수 나노셀룰로오스 투입에 따른 수초지의 강도 증가**

[0043] 본 실시예 1에서는 고분자전해질의 종류에 따라 제조된 내첨용 활엽수 나노셀룰로오스를 이용하여 제조한 수초지의 강도를 측정하였다. 내첨용 활엽수 나노셀룰로오스를 투입하지 않은 수초지를 대조군(control)으로 선정하고 수초지의 강도를 비교한 결과, 도 1 및 2에 개시한 바와 같이 고분자전해질(P-DADMAC, PEI 및 C-PAM)을 표면 전처리한 내첨용 활엽수 나노셀룰오스를 농도별(1%, 3% 및 6%)로 면 지료에 투입하여 수초지를 제조하였을 때, 인장강도 및 내절도가 농도의존적으로 증가하였으며, PDADMAC 및 PEI로 표면 전처리된 나노셀룰로오스를 투입하여 제조한 수초지는 고분자전해질을 표면 처리하지 않은 나노셀룰로오스를 투입하여 제조한 수초지(HwCNF)와 비교하였을 때, 인장강도 및 내절도가 크게 차이가 없는 것을 확인하였다. 반면에, C-PAM으로 표면 전처리한 나노셀룰로오스를 투입하고 수초지를 제조한 경우, 나노셀룰로오스를 투입하지 않은 수초지(control) 및 표면 처리

하지 않은 나노셀룰로오스를 투입한 수초지(HwCNF)에 비해 인장강도가 증가하였을 뿐만 아니라, PDADMAC 및 PEI로 표면 전처리된 나노셀룰로오스를 투입하여 제조한 수초지보다 내절도가 현저히 증가된 것을 확인할 수 있었다.

도면

도면1



도면2

