(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년01월07일
(11) 등록번호 10-2751418
(24) 등록일자 2025년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21H 19/12 (2006.01) *A01G 9/02* (2019.01)
D21H 13/00 (2006.01) *D21H 27/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
D21H 19/12 (2013.01)
A01G 9/02 (2019.02)
(21) 출원번호 10-2023-7001120
(22) 출원일자(국제) 2021년03월04일
심사청구일자 2024년02월29일
(85) 번역문제출일자 2023년01월10일
(65) 공개번호 10-2023-0054822
(43) 공개일자 2023년04월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/008531
(87) 국제공개번호 WO 2022/044387
국제공개일자 2022년03월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-141809 2020년08월25일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020180037191 A*
KR1020170081251 A
JP2006342452 A
JP60501317 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
니혼 덴사이 세이토 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 미타 3쵸메 12-14
(72) 발명자
나카가와 다쿠야
일본 홋카이도 오비히로시 이나다쵸 미나미 9센니시 13반치 니혼 덴사이 세이토 가부시키가이샤 소고겡큐쇼 나이
오타 야스오미
일본 홋카이도 오비히로시 이나다쵸 미나미 9센니시 13반치 니혼 덴사이 세이토 가부시키가이샤 소고겡큐쇼 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 19 항 심사관 : 김재민

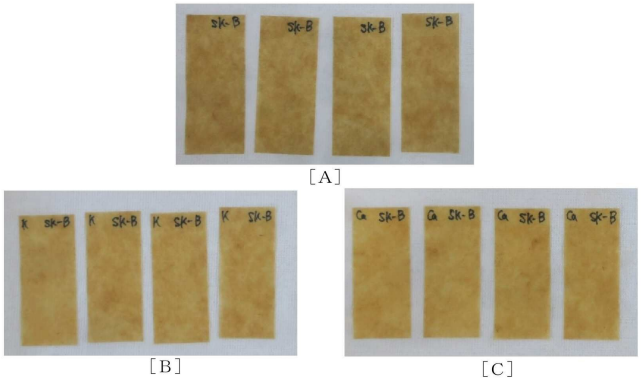
(54) 발명의 명칭 **내부지의 분해 제어 방법**

(57) 요 약

(과제) 육묘 중 등 원하는 기간, 땅 속의 미생물에 의한 분해에 대한 내부성을 갖고, 포장에 대한 식부시에는 충분한 강도 (지력) 를 유지하고, 또한, 포장에 대한 식부 후나, 농작물 수확 후에 있어서 원하는 분해성을 부여할 수 있는, 내부성과 분해 용이성을 양립시킨, 내부지의 제어 방법 그리고 분해성이 제어된 내부지의 제조 방법을

(뒷면에 계속)

대 표 도



제공한다.

(해결 수단) 셀룰로오스 섬유를 포함하는 종이와 카르복실산 가교제를 포함하는 내부지로서, 상기 셀룰로오스 섬유와 상기 카르복실산 가교제가 적어도 일부에 있어서 결합하고 있는 것을 특징으로 하고, 상기 내부지를 알칼리 처리하는 공정을 포함하는, 내부지의 제어 방법, 그리고, 셀룰로오스 섬유를 포함하는 종이에 카르복실산 가교제를 포함하는 가공액을 적용하는 공정, 그 가공액이 적용된 종이를 가열 처리하는 공정, 및 그 가열 처리된 종이를 알칼리 처리하는 공정을 포함하는 분해성이 제어된 내부지의 제조 방법.

(52) CPC특허분류
D21H 27/00 (2013.01)
D21H 5/141 (2013.01)

(72) 발명자
오쿠하마 요시아키
일본 효고껭 아까시시 후따미쪼 미나미 후따미 21 방 8고 가부시끼가이샤 다이와 가세이 겐뀨쇼 나이

나카오 세이이치로
일본 효고껭 아까시시 후따미쪼 미나미 후따미 21 방 8고 가부시끼가이샤 다이와 가세이 겐뀨쇼 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

내부지로 이루어지는, 육묘용 화분체용 원지 또는 농업 용지 멀티 시트용 원지의 생분해의 개시의 제어 방법으로서,

상기 내부지가, 셀룰로오스 섬유를 포함하는 종이와 카르복실산 가교제를 포함하는 내부지로서, 상기 셀룰로오스 섬유와 상기 카르복실산 가교제가 적어도 일부에 있어서 결합하고 있는 것을 특징으로 하고,

상기 내부지를 pH9 이상의 용액으로 알칼리 처리함으로써 분해 용이성을 부여하는 공정을 포함하는, 내부성과 분해 용이성을 양립시키는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 알칼리 처리가, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산칼슘, 수산화리튬, 수산화루비듐, 수산화세슘, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화스트론튬, 수산화바륨, 수산화유로퓸, 수산화탈륨, 디암민은 (I) 수산화물, 테트라암민구리 (II) 수산화물, 수산화트리메틸술포늄, 수산화디페닐요오도늄, 탄산암모늄, 탄산바륨, 탄산마그네슘, 탄산리튬, 탄산은 (I), 탄산철 (II), 탄산구리 (II), 생석회, 규산석회, 고토석회, 황산석회, 및 석회질소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 염기성 물질, 또는 알칼리 전해수를 사용하여 실시되는, 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 카르복실산 가교제가, 디카르복실산, 폴리카르복실산, 및 그들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 카르복실산 가교제가, 시트르산, 부탄테트라카르복실산, 이미노디숙신산, 말레산, 푸마르산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 아디프산, 및 그들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 카르복실산 가교제가, 상기 셀룰로오스 섬유를 포함하는 종이에 대해, 건조 질량당 0.3 ~ 20.0 질량% 의 비율로 함유되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내부지가 차아인산나트륨, 차아인산칼륨, 및 인산수소이나트륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 가교 촉매를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 가교 촉매를, 상기 카르복실산 가교제의 질량에 대하여, 0.1 ~ 30 질량% 의 비율로 함유하는 것을 특징

으로 하는, 방법.

청구항 8

셀룰로오스 섬유를 포함하는 종이에 카르복실산 가교제를 포함하는 가공액을 적용하는 공정,

그 가공액이 적용된 종이를 가열 처리하는 공정, 및

그 가열 처리된 종이를 pH9 이상의 용액으로 알칼리 처리함으로써 분해 용이성을 부여하는 공정을 포함하는,

내부성과 분해 용이성을 양립시키는 것에 의한 내부지의 분해의 개시가 제어된, 내부지로 이루어지는 육묘용 화분체용 원지 또는 농업용지 멀티 시트용 원지의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 알칼리 처리가, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산칼슘, 수산화리튬, 수산화루비듐, 수산화세슘, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화스트론튬, 수산화바륨, 수산화유로퓸, 수산화탈륨, 디암민은 (I) 수산화물, 테트라암민구리 (II) 수산화물, 수산화트리메틸술포늄, 수산화디페닐요오도늄, 탄산암모늄, 탄산바륨, 탄산마그네슘, 탄산리튬, 탄산은 (I), 탄산철 (II), 탄산구리 (II), 생석회, 규산석회, 고토석회, 황산석회, 및 석회질소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 염기성 물질, 또는 알칼리 전해수를 사용하여 실시되는, 방법.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 카르복실산 가교제가, 디카르복실산, 폴리카르복실산, 및 그들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 11

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 카르복실산 가교제가, 시트르산, 부탄테트라카르복실산, 이미노디숙신산, 말레산, 푸마르산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 아디프산, 및 그들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 12

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 가공액이, 상기 카르복실산 가교제를, 2.4 ~ 20.0 질량% 의 농도로 함유하는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 13

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 가열 처리의 온도가 30 ~ 300 ℃ 의 범위 내인 분위기하에서 실시되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 14

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 가열 처리의 온도가 150 ~ 220 ℃ 의 범위 내인 분위기하에서 실시되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 15

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 가열 처리가, 가열 롤 및/또는 가열반과의 접촉 가열에 의해 실시되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 가공액이 적용된 종이와 가열 롤 및/또는 가열반과 접촉하는 부분의 온도가 150 ~ 250 ℃ 인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 가공액이 적용된 종이와 가열 롤 및/또는 가열반과 접촉하는 부분의 온도가 190 ~ 220 ℃ 인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 18

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 가공액이, 차아인산칼륨, 및 인산수소이나트륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 가교 촉매를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 가공액이, 상기 가교 촉매를, 상기 카르복실산 가교제의 질량에 대하여, 0.1 ~ 30 질량% 의 범위에서 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 농업용 자재, 수산용 자재, 건축용 자재 등에 사용할 수 있는, 일정 기간의 부패에 견딜 수 있는 소위 내부지 (耐腐紙) 에 있어서, 내부성과 분해 용이성을 양립시키는 방법에 관한 것으로, 즉, 내부지의 분해 제어 방법, 그리고 분해성이 제어된 내부지의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래부터, 사각 기둥상 혹은 육각 기둥상으로 가공된 지제 (紙製) 의 화분체 (鉢體) 를 사용하여 식물을 재배하는, 육묘 이식 재배법이 널리 실용되고 있다. 이 재배법은, 구체적으로는, 종이로 만들어진 사각 기둥상 혹은 육각 기둥상의 화분체에 배양토를 채우고, 파종하여, 관수 관리하에서 모종을 키우고, 육묘가 완료된 모종을 화분에 심어져 있는 그대로의 상태의 모종, 즉 화분묘로 포장 (圃場) 에 식부하여 재배하는 것이다.

[0003] 상기의 육묘 이식 재배법에서 사용하는 화분체에 사용되는 종이 (육묘 화분체용 원지) 에 요구되는 주된 특성으로서, 예를 들어 (1) 화분체의 제조시의 절곡, 인장 등의 기계적인 가공에 견디는 건조시의 지력을 갖는 것, (2) 육묘 중의 미생물에 의한 분해에 대한 내성, 즉 내부성, 및 포장으로의 식부에 있어서의 기계적, 인위적인 취급에 견디는 습윤시의 지력을 갖는 것, 그리고 (3) 포장으로의 식부 후에는 용이하게 분해되는 등의 특성을 들 수 있다. 즉 육묘 중에는 분해의 진행을 억제시켜 식부시에 충분한 강도를 유지하는 한편, 포장에 식부한 후에 신속하게 분해된다는 상반되는 양 특성을 가질 것이 요구된다.

[0004] 종이의 특성을 살리면서, 상기 요구 특성의 실현을 도모한 육묘 화분체용 원지의 가공 방법으로서 여러 가지 제안이 이루어지고 있다.

[0005] 예를 들어 특허문헌 1 및 특허문헌 2 에는, 화분체 제조에 견디는 강도와, 육묘 조건에 견디고 또한 이식 후에 있어서 자연스럽게 붕괴될 정도의 내부성의 부여를 목표로 하여, 종이의 셀룰로오스의 수산기를 디메틸올디하이드록시에틸렌우레아 (DMDHEU) 등의 우레아 N-치환 유도체인 포름알데히드계 약제를 사용하여, 화학적으로 가교 봉쇄하는 방법이 개시되어 있다.

[0006] 또 특허문헌 3 및 특허문헌 4 에는, 육묘 기간 중이나 육묘 종료 후의 토양으로의 이식시에는 육묘 포트로서의 형태와 강도를 유지함과 함께, 포장에 식부 후에 신속하게 분해되는 성질의 실현을 목표로 한, 종이 기재 상에 열가소성 생분해성 수지층을 형성한 적층 시트를 사용하여 제조된 육묘 포트나, 그 분해 기간을 제어하기 위하여, 그 생분해성 수지층의 구성 성분의 검토를 도모한 육묘 포트가 제안되어 있다.

[0007] 또, 목적으로 하는 농작물 등을 생육할 때, 잡초의 방제나 지온의 조정 (보온) 효과를 비롯하여, 토양 수분의 유지, 토양 침식의 방지, 비료의 유망 (流亡) 방지, 병해충의 발생 억제 등의 효과를 노려, 밭의 토양면에 까는 멀티 시트가 사용되고 있다. 멀티 시트에는 종래, 폴리에틸렌 필름이나 염화비닐 필름 등의 화학 제품이 사용되어 왔지만, 이들 필름은 생분해성이 거의 없기 때문에, 농작물 등의 수확 후에 사용이 끝난 필름의 회수 작업 그리고 폐기 처리의 필요가 있다. 그 때문에, 농업 종사자의 부담을 줄여, 환경에 대한 부하가 적은 멀티 시트로서 땅 속에서 부패, 분해되는 지제 멀티 시트에 관한 제안이 이루어지고, 예를 들어 특허문헌 6 에는, 방미제 및/또는 항균제를 갖는 종이 멀티 시트가 개시되어 있다.

[0008] 상기 멀티 시트에 사용되는 종이 (농업용 피복재 원지) 에 요구되는 주된 특성으로는, 육묘 화분체용 원지와 동일하게, (i) 멀티 시트 제조시의 기계적인 가공, 그리고, 토양으로의 전장에 견디는 건조시의 지력, (ii) 흙과 접촉하는 부분에 있어서의 땅 속의 미생물에 의한 분해에 대한 내성, (iii) 사용 후에 있어서의 신속한 분해 특성 등을 들 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 소59-100793호

(특허문헌 0002) 일본 특허공보 평02-023640호

(특허문헌 0003) 일본 특허공보 제4763123호

(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2004-121054호

(특허문헌 0005) 일본 공표특허공보 2001-508139호

(특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 평9-205901호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 상기 서술한 특허문헌 1 및 특허문헌 2 의 방법에서는, 충분한 내부성은 부여할 수 있지만, 포름알데히드계 약제인 DMDHEU 에는 극미량의 포름알데히드가 포함되어 있는 경우도 있기 때문에, 환경에 대한 영향을 고려할 필요성이 있다. 또한 지금까지 셀룰로오스질 섬유의 하이드록시기를 가교 봉쇄하기 위해서, 포름알데히드계 약제의 대체로서 가교제로서 폴리카르복실산을 가교제로서 사용하여, 주름 회복성이나 강도 등 습윤 성능을 높이는 기술이 개시되어 있다 (특허문헌 5). 그러나, 이와 같은 기술에 의해 농업 분야에서 사용되는 육묘 화분체용 원지에 있어서 중요한 요구 특성인 종이의 내부성이 구비되는지는 전혀 개시되어 있지 않고, 만일 내부성이 얻어진 경우에 있어서, 포장으로의 식부 후의 분해 촉진에 대해서는 전혀 논의되어 있지 않다.

[0011] 또 특허문헌 3 및 특허문헌 4 에 예시되는 바와 같이, 열가소성 생분해성 수지층을 육묘 포트에 적용함으로써, 포장에 식부 후에 육묘 포트가 분해되는 성질의 부여를 도모하는 기술이 개시되어 있지만, 육묘시와 식부 후에서 임의로 분해를 제어하는 기술은 아직 확립되어 있지 않다.

[0012] 또한 특허문헌 6 에 기재된 종이 멀티 시트는, 펄프 섬유만으로 이루어져, 생분해 속도의 제어에는 한계가 있었다.

[0013] 본 발명은, 내부성과 분해 용이성을 양립시킨 내부지를 제공하는 것, 즉, 생분해의 개시를 제어 가능하게 하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 상세하게는, 예를 들어, 육묘 중 등 원하는 기간, 땅 속의 미생물에 의한 분해에 대한 내성, 즉 내부성을 갖고, 포장으로의 식부시에는 충분한 강도 (지력) 를 유지하고, 또한, 포장으로의 식부 후나, 농작물 수확 후에 있어서 원하는 분해성을 부여할 수 있는, 내부성의 제어 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과, 종래의 포름알데히드계 약제 (DMDHEU) 대신에, 유리 포름알데히드 발생이 없는 폴리카르복실산 가교제를 채용하고, 이것을 셀룰로오스 섬유의 하이드록시기의 봉쇄에 사용함으로써, 환경에 대한 부하를 경감시키면서, 육묘 화분체용 원지나 농업용 피복재 원지 등의 육묘 용지에 요구되는 내부성을 부여하는 것, 또한, 알칼리 처리를 실시함으로써 분해 용이성을 부여할 수 있는 것을 알아내었다.

[0015] 그리고 본 발명자들은, 폴리카르복실산 가교제에 의한 반응의 조건을 보다 상세하게 검토하는 것, 그리고 알칼리 처리 조건을 보다 상세하게 검토함으로써, 여러 가지 조건에 따른 원하는 내부성과 분해 용이성을 종이에 부여할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0016] 즉 본 발명은, 하기 (1) ~ (26) 의 실시양태가 제공된다.

[0017] (1) 내부지의 분해 제어 방법으로서,

[0018] 상기 내부지가, 셀룰로오스 섬유를 포함하는 종이와 카르복실산 가교제를 포함하는 내부지로서, 상기 셀룰로오스 섬유와 상기 카르복실산 가교제가 적어도 일부에 있어서 결합하고 있는 것을 특징으로 하고,

[0019] 상기 내부지를 알칼리 처리하는 공정을 포함하는, 방법.

[0020] (2) 상기 내부지를 pH9 이상의 용액으로 알칼리 처리하는 공정을 포함하는, (1) 에 기재된 방법.

[0021] (3) 상기 알칼리 처리가, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산칼슘, 수산화리튬, 수산화루비듐, 수산화세슘, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화스트론튬, 수산화바륨, 수산화유로퓸, 수산화탈륨, 디암민은 (I) 수산화물, 테트라암민구리 (II) 수산화물, 수산화트리메틸술포늄, 수산화디페닐요오도늄, 탄산암모늄, 탄산바륨, 탄산마그네슘, 탄산리튬, 탄산은 (I), 탄산철 (II), 탄산구리 (II), 생석회, 규산석회, 고토석회, 황산석회, 및 석회질소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 염기성 물질, 또는 알칼리 전해수를 사용하여 실시되는, (1) 에 기재된 방법.

[0022] (4) 상기 카르복실산 가교제가, 디카르복실산, 폴리카르복실산, 및 그들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물인 것을 특징으로 하는, (1) 내지 (3) 중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0023] (5) 상기 카르복실산 가교제가, 시트르산, 부탄테트라카르복실산, 이미노디숙신산, 말레산, 푸마르산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 아디프산, 및 그들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물인 것을 특징으로 하는, (1) 내지 (4) 중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0024] (6) 상기 카르복실산 가교제가, 상기 셀룰로오스 섬유를 포함하는 종이에 대해, 건조 질량당 0.3 ~ 20.0 질량

% 의 비율로 함유되는 것을 특징으로 하는, (1) 내지 (5) 중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0025] (7) 상기 내부지가 차아인산나트륨, 차아인산칼륨, 및 인산수소이나트륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 가교 촉매를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, (1) 내지 (6) 중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0026] (8) 상기 가교 촉매를, 상기 카르복실산 가교제의 질량에 대하여, 0.1 ~ 30 질량% 의 비율로 함유하는 것을 특징으로 하는, (7) 에 기재된 방법.

[0027] (9) 셀룰로오스 섬유를 포함하는 종이에 카르복실산 가교제를 포함하는 가공액을 적용하는 공정,

[0028] 그 가공액이 적용된 종이를 가열 처리하는 공정, 및

[0029] 그 가열 처리된 종이를 알칼리 처리하는 공정을 포함하는

[0030] 내부지의 분해성이 제어된 내부지의 제조 방법.

[0031] (10) 상기 가열 처리된 종이를 pH9 이상의 용액으로 알칼리 처리하는 공정을 포함하는, (9) 에 기재된 방법.

[0032] (11) 상기 알칼리 처리가, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산칼슘, 수산화리튬, 수산화루비듐, 수산화세슘, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화스트론튬, 수산화바륨, 수산화유로퓸, 수산화탈륨, 디암민은 (I) 수산화물, 테트라암민구리 (II) 수산화물, 수산화트리메틸술포늄, 수산화디페닐요오도늄, 탄산암모늄, 탄산바륨, 탄산마그네슘, 탄산리튬, 탄산은 (I), 탄산철 (II), 탄산구리 (II), 생석회, 규산석회, 고토석회, 황산석회, 및 석회질소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 염기성 물질, 또는 알칼리 전해수를 사용하여 실시되는, (9) 에 기재된 방법.

[0033] (12) 상기 카르복실산 가교제가, 디카르복실산, 폴리카르복실산, 및 그들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물인 것을 특징으로 하는, (9) 내지 (11) 중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0034] (13) 상기 카르복실산 가교제가, 시트르산, 부탄테트라카르복실산, 이미노디숙신산, 말레산, 푸마르산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 아디프산, 및 그들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물인 것을 특징으로 하는, (9) 내지 (12) 중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0035] (14) 상기 가공액이, 상기 카르복실산 가교제를 1.0 ~ 20.0 질량% 의 농도로 함유하는 것을 특징으로 하는, (9) 내지 (13) 중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0036] (15) 상기 가열 처리의 온도가 30 ~ 300 ℃ 의 범위 내인 분위기하에서 실시되는 것을 특징으로 하는, (9) 내지 (14) 중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0037] (16) 상기 가열 처리의 온도가 150 ~ 220 ℃ 의 범위 내인 분위기하에서 실시되는 것을 특징으로 하는, (9) 내지 (14) 중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0038] (17) 상기 가열 처리가, 가열 롤 및/또는 가열반 (加熱盤) 과의 접촉 가열에 의해 실시되는 것을 특징으로 하는, (9) 내지 (14) 중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0039] (18) 상기 가공액이 적용된 종이와 가열 롤 및/또는 가열반과 접촉하는 부분의 온도가 150 ~ 250 ℃ 인 것을 특징으로 하는, (17) 에 기재된 방법.

[0040] (19) 상기 가공액이 적용된 종이와 가열 롤 및/또는 가열반과 접촉하는 부분의 온도가 190 ~ 220 ℃ 인 것을 특징으로 하는, (17) 에 기재된 방법.

[0041] (20) 상기 가공액이, 차아인산칼륨, 및 인산수소이나트륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 가교 촉매를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, (9) 내지 (19) 중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0042] (21) 상기 가공액이, 상기 가교 촉매를, 상기 카르복실산 가교제의 질량에 대하여, 0.1 ~ 30 질량% 의 범위에서 포함하는 것을 특징으로 하는, (20) 에 기재된 방법.

[0043] (22) 상기 내부지가 육묘 화분체용 원지인, (1) 내지 (8) 중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0044] (23) 상기 내부지가 육묘 화분체용 원지인, (9) 내지 (21) 중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0045] (24) (23) 에 기재된 방법에 의해 제조된 육묘 화분체용 원지를 사용하는, 육묘 화분체의 제조 방법.

[0046] (25) 상기 내부지가 농업 용지 멀티 시트용 원지인, (1) 내지 (8) 중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0047] (26) 상기 내부지가 농업 용지 멀티 시트용 원지인, (9) 내지 (21) 중 어느 한 항에 기재된 방법.

발명의 효과

[0048] 본 발명에 의하면, 셀룰로오스의 가교제로서 포름알데히드계 약제 (DMDHEU) 의 대체로서 카르복실산 가교제를 사용하고, 그리고 가교 처리 후에 알칼리 처리를 실시함으로써, 환경에 대한 부하가 경감되는 내부지를 제공할 수 있음과 함께, 육묘 중 및 포장으로의 식부시, 혹은 농작물 생육시에는 충분한 강도를 유지하고, 또한, 포장으로의 식부 후, 그리고 농작물 수확 후의 분해를 빠르게 하여, 원하는 분해성을 내부지에 부여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1a 는, 원지 2 에 의해 제조한 DMDHEU 가교 원지가 접촉 가열로 처리된 후에, [A] 미처리, [B] 알칼리 처리 (h), 또는 [C] 알칼리 처리 (j) 를 거쳐, 계속해서 2 주간 매몰된 후에 전개된 사진이다.

도 1b 는, 원지 2 에 의해 제조한 5 % 시트르산 가교 원지가 접촉 가열로 처리된 후에, [A] 미처리, [B] 알칼리 처리 (h), 또는 [C] 알칼리 처리 (j) 를 거쳐, 계속해서 2 주간 매몰된 후에 전개된 사진이다.

도 1c 는 원지 2 에 의해 제조한 10 % 시트르산 가교 원지가 접촉 가열로 처리된 후에, [A] 미처리, [B] 알칼리 처리 (h), 또는 [C] 알칼리 처리 (j) 를 거쳐, 계속해서 2 주간 매몰된 후에 전개된 사진이다.

도 1d 는, 원지 2 에 의해 제조한 15 % 시트르산 가교 원지가 접촉 가열로 처리된 후에, [A] 미처리, [B] 알칼리 처리 (h), 또는 [C] 알칼리 처리 (j) 를 거쳐, 계속해서 2 주간 매몰된 후에 전개된 사진이다.

도 2a 는, 원지 2 에 의해 제조한 DMDHEU 가교 원지가 접촉 가열로 처리된 후에, [A] 미처리, [B] 알칼리 처리 (h), 또는 [C] 알칼리 처리 (j) 를 거쳐, 계속해서 4 주간 매몰된 후에 전개된 사진이다.

도 2b 는, 원지 2 에 의해 제조한 5 % 시트르산 가교 원지가 접촉 가열로 처리된 후에, [A] 미처리, [B] 알칼리 처리 (h), 또는 [C] 알칼리 처리 (j) 를 거쳐, 계속해서 4 주간 매몰된 후에 전개된 사진이다.

도 2c 는, 원지 2 에 의해 제조한 10 % 시트르산 가교 원지가 접촉 가열로 처리된 후에, [A] 미처리, [B] 알칼리 처리 (h), 또는 [C] 알칼리 처리 (j) 를 거쳐, 계속해서 4 주간 매몰된 후에 전개된 사진이다.

도 2d 는, 원지 2 에 의해 제조한 15 % 시트르산 가교 원지가 접촉 가열로 처리된 후에, [A] 미처리, [B] 알칼리 처리 (h), 또는 [C] 알칼리 처리 (j) 를 거쳐, 계속해서 4 주간 매몰된 후에 전개된 사진이다.

도 3a 는, 원지 2 에 의해 제조한 DMDHEU 가교 원지가 비접촉 가열로 처리된 후에, [A] 미처리, [B] 알칼리 처리 (h), 또는 [C] 알칼리 처리 (j) 를 거쳐, 계속해서 2 주간 매몰된 후에 전개된 사진이다.

도 3b 는, 원지 2 에 의해 제조한 5 % 시트르산 가교 원지가 비접촉 가열로 처리된 후에, [A] 미처리, [B] 알칼리 처리 (h), 또는 [C] 알칼리 처리 (j) 를 거쳐, 계속해서 2 주간 매몰된 후에 전개된 사진이다.

도 3c 는, 원지 2 에 의해 제조한 10 % 시트르산 가교 원지가 비접촉 가열로 처리된 후에, [A] 미처리, [B] 알칼리 처리 (h), 또는 [C] 알칼리 처리 (j) 를 거쳐, 계속해서 2 주간 매몰된 후에 전개된 사진이다.

도 3d 는, 원지 2 에 의해 제조한 15 % 시트르산 가교 원지가 비접촉 가열로 처리된 후에, [A] 미처리, [B] 알칼리 처리 (h), 또는 [C] 알칼리 처리 (j) 를 거쳐, 계속해서 2 주간 매몰된 후에 전개된 사진이다.

도 4a 는, 원지 2 에 의해 제조한 DMDHEU 가교 원지가 비접촉 가열로 처리된 후에, [A] 미처리, [B] 알칼리 처리 (h), 또는 [C] 알칼리 처리 (j) 를 거쳐, 계속해서 4 주간 매몰된 후에 전개된 사진이다.

도 4b 는, 원지 2 에 의해 제조한 5 % 시트르산 가교 원지가 비접촉 가열로 처리된 후에, [A] 미처리, [B] 알칼리 처리 (h), 또는 [C] 알칼리 처리 (j) 를 거쳐, 계속해서 4 주간 매몰된 후에 전개된 사진이다.

도 4c 는, 원지 2 에 의해 제조한 10 % 시트르산 가교 원지가 비접촉 가열로 처리된 후에, [A] 미처리, [B] 알칼리 처리 (h), 또는 [C] 알칼리 처리 (j) 를 거쳐, 계속해서 4 주간 매몰된 후에 전개된 사진이다.

도 4d 는, 원지 2 에 의해 제조한 15 % 시트르산 가교 원지가 비접촉 가열로 처리된 후에, [A] 미처리, [B] 알칼리 처리 (h), 또는 [C] 알칼리 처리 (j) 를 거쳐, 계속해서 4 주간 매몰된 후에 전개된 사진이다.

도 5 는, 원지 1 및 원지 2 로부터 제조한 육묘 화분체의 사진이다.

도 6 은, DMDHEU 가교 원지 (원지 1) 에 의해 제조한 육묘 화분체에 소송채를 파종하여 3 주간 육묘하고, 그 후

알칼리 미처리 (a) 인 채로, 또는 알칼리 처리 (b) 하고 나서, 플랜터에 이식하고 추가로 3 주간 재배한 후의 모종의 성장 상황 및 화분체의 분해 상황을 촬영한 사진이다.

도 7 은, 5 % 시트르산 가교 원지 (원지 1) 에 의해 제조한 육묘 화분체에 소송채를 파종하여 3 주간 육묘하고, 그 후 알칼리 미처리 (a) 인 채로, 또는 알칼리 처리 (b) 하고 나서, 플랜터에 이식하고 추가로 3 주간 재배한 후의 모종의 성장 상황 및 화분체의 분해 상황을 촬영한 사진이다.

도 8 은, 10 % 시트르산 가교 원지 (원지 1) 에 의해 제조한 육묘 화분체에 소송채를 파종하여 3 주간 육묘하고, 그 후 알칼리 미처리 (a) 인 채로, 또는 알칼리 처리 (b) 하고 나서, 플랜터에 이식하고 추가로 3 주간 재배한 후의 모종의 성장 상황 및 화분체의 분해 상황을 촬영한 사진이다.

도 9 는, 15 % 시트르산 가교 원지 (원지 1) 에 의해 제조한 육묘 화분체에 소송채를 파종하여 3 주간 육묘하고, 그 후 알칼리 미처리 (a) 인 채로, 또는 알칼리(b) 처리하고 나서, 플랜터에 이식하고 추가로 3 주간 재배한 후의 모종의 성장 상황 및 화분체의 분해 상황을 촬영한 사진이다.

도 10 은, DMDHEU 가교 원지 (원지 2) 에 의해 제조한 육묘 화분체에 소송채를 파종하여 3 주간 육묘하고, 그 후 알칼리 미처리 (a) 인 채로, 또는 알칼리 처리 (b) 하고 나서, 플랜터에 이식하고 추가로 3 주간 재배한 후의 모종의 성장 상황 및 화분체의 분해 상황을 촬영한 사진이다.

도 11 은, 10 % 시트르산 가교 원지 (원지 2) 에 의해 제조한 육묘 화분체에 소송채를 파종하여 3 주간 육묘하고, 그 후 알칼리 미처리 (a) 인 채로, 또는 알칼리 처리 (b) 하고 나서, 플랜터에 이식하고 추가로 3 주간 재배한 후의 모종의 성장 상황 및 화분체의 분해 상황을 촬영한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 육묘 화분체는 일반적으로 목질 섬유를 함유하는 종이로 제조되기 때문에, 습윤시에 있어서 지력이 저하되고, 또한 육묘시에는 화분체에 배양토가 충전되기 때문에 배양토 중의 미생물에 의해 분해된다. 또 종이 멀티 시트 (농업용 피복재) 도, 토양과의 접촉면에 있어서 땅 속의 미생물에 의해 분해된다. 이 분해 작용은, 일반적으로는 토양 미생물이 생산하는 셀룰라아제 (셀룰로오스 분해 효소) 에 의해, 종이의 목질 섬유를 구성하는 셀룰로오스가 가수분해됨으로써 진행된다.

[0051] 본 발명자들은, 이 셀룰라아제에 의한 셀룰로오스의 분해 반응을 셀룰로오스의 하이드록시기를 유리 포름알데히드의 발생이 없는 가교제에 의해 봉쇄함으로써 억제하는, 즉, 종이의 셀룰로오스와 카르복실산 가교제를 반응시키는 처리를 함으로써, 종이에 내부성을 부여하는 것을 도모하였다.

[0052] 또한 카르복실산 가교제를 작용시킴으로써 종이에 내부성을 부여한 후, 그 종이에 대해 알칼리 처리를 실시함으로써, 일단 부여한 내부성을 소실시켜, 셀룰라아제에 의한 분해 촉진이 가능해지는 것, 이 때, 그 알칼리 처리 조건을 변경함으로써 분해성을 제어하여, 분해에 이를 때까지의 기간이 조정 가능해지는 것을 알아내어, 본 발명에 이른 것이다.

[0053] 이하, 본 발명에 대해 상세히 서술한다.

[0054] 〔내부지의 분해 제어 방법〕

[0055] [내부지]

[0056] 본 발명의 내부지의 분해 제어 방법에 있어서, 대상이 되는 내부지는, 셀룰로오스 섬유를 포함하는 종이와, 카르복실산 가교제를 포함하는 내부지이고, 상기 셀룰로오스 섬유와 상기 카르복실산 가교제가 적어도 일부에 있어서 결합되어 있는 것을 특징으로 한다. 즉 본 발명이 대상으로 하는 내부지에 있어서, 상기 셀룰로오스 섬유와 가교하고 있지 않은 카르복실산 가교제가 포함되어 있어도 된다.

[0057] <종이>

[0058] 본 발명에서 사용되는 종이, 즉 내부지의 원료가 되는 종이 (원지라고도 한다) 는, 셀룰로오스 섬유를 주성분으로서 함유하는 것이면, 그 원료 펄프의 종류나 셀룰로오스 섬유의 함유량은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 통상적인 제지 재료로서 사용하는 펄프를 함유하는 종이를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 크라프트 펄프 (KP), 술파이트 펄프 (SP), 소다 펄프 (AP) 등의 화학 펄프 ; 세미 케미컬 펄프 (SCP), 케미그라운드 우드 펄프 (CGP) 등의 반화학 펄프 ; 쇄목 펄프 (GP), 서모 메커니컬 펄프 (TMP, BCTMP), 리파이너 그라운드 우드 펄프 (RGP) 등의 기계 펄프 ; 닥나무, 삼지닥나무, 삼, 케나프 등을 원료로 하는 비목재 섬유 펄프 ; 고지 (古紙)

를 원료로 하는 탈묵 펄프 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 혹은 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 특히, 표백하고 있지 않은 미표백의 펄프로 이루어지는 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 펄프 섬유의 원료가 되는 목재는, 침엽수재여도 되고 활엽수재여도 되고, 또 혼합하여 사용해도 된다. 이들 외에, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 비닐론, 레이온, 합성 펄프, 폴리락트산 등의 화학 섬유를 함유시켜도 된다.

[0059] 본 발명에서 사용하는 종이에는, 필요에 따라, 바인더, 전료 (塡料), 지력 증강제, 사이즈제, 수율 향상제, 방부제 등의 통상 초지에 사용되는 각종 보조제를 함유할 수 있다. 또, 후술하는 카르복실산 가교제와의 반응이 방해되지 않는 범위에서, 전분, 폴리비닐알코올 등에 의해 사이즈 처리되어 있어도 되고, 무기 안료를 주성분으로 하는 코트층이나 레진 코트층을 가지고 있어도 된다.

[0060] 본 발명에서 사용되는 종이의 평량은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 20 ~ 200 g/㎡ 로 할 수 있고, 또 예를 들어 30 ~ 100 g/㎡ 로 할 수 있고, 40 ~ 60 g/㎡ 로 할 수 있다.

[0061] <카르복실산 가교제>

[0062] 본 발명에서 사용하는 카르복실산 가교제로서, 디카르복실산, 폴리카르복실산 등의 카르복실산 가교제를 사용할 수 있다. 상기 카르복실산 가교제로는, 예를 들어 시트르산, 타르타르산, 말산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 푸마르산, 말레산, 시트라콘산, 이타콘산, 탈트레이트모노숙신산, 이미노디숙신산, 부탄테트라카르복실산, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리말레산, 폴리메틸비닐에테르-코-말레에이트 코폴리머, 폴리메틸비닐에테르-코-이타코네이트 코폴리머, 아크릴산계 폴리머, 및 말레산계 폴리머, 그리고 그들의 염을 들 수 있다.

[0063] 그 중에서도 바람직한 카르복실산 가교제로서, 시트르산, 부탄테트라카르복실산, 이미노디숙신산, 말레산, 푸마르산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 아디프산, 및 그들의 염을 들 수 있다.

[0064] 상기 카르복실산 가교제의 함유량, 즉 처리 대상이 되는 종이에 대한 사용량 (적용량) 은, 그 종이의 종류 (펄프종, 셀룰로오스 함유량, 평량 등) 등에도 의하지만, 예를 들어 본 발명의 내부지를 육묘 화분체로 가공 후, 그 화분체를 사용한 육묘 중 및 식부시에 있어서 충분한 강도를 유지할 수 있도록, 또 본 발명의 내부지를 종이 멀티 시트로 가공 후, 그 종이 멀티 시트를 토양 상에 전장할 때, 그리고 종이 멀티 시트를 부설한 토양에 있어서의 농작물 등의 육성시에 있어서 충분한 강도를 갖도록, 적절히 조정할 수 있다. 예를 들어, 처리 대상이 되는 종이의 건조 질량 100 질량% 에 대하여, 0.3 ~ 25.0 질량% 가 되는 비율로 사용 (적용) 할 수 있다. 바람직한 양태에 있어서 0.3 ~ 20.0 질량% 의 비율로, 예를 들어 2.4 ~ 20.0 질량% 의 비율로, 2.4 ~ 17.0 질량% 의 비율로, 7.5 ~ 20.0 질량% 의 비율로, 7.5 ~ 17.0 질량% 의 비율로, 10.0 ~ 17.0 질량% 의 비율로, 또 보다 바람직한 양태에서는 13.0 ~ 17.0 질량% 의 비율로 카르복실산 가교제를 사용 (적용) 할 수 있다. 카르복실산 가교제의 사용량 (적용량) 을 0.3 질량% 이상의 비율로 함으로써, 육묘시나 이식시, 전장시나 농작물 등 육성시에 찢김이 발생하기 어려운 내부성을 부여할 수 있다.

[0065] <가교 촉매>

[0066] 상기 내부지에는, 카르복실산 가교제에 더하여, 반응을 촉진하여 단시간에 실시할 목적으로, 가교 촉매를 병용할 수 있다.

[0067] 가교 촉매로는, 차아인산나트륨이나 차아인산칼륨 등의 알칼리 금속 차아인산염, 인산염, 알칼리 금속 아인산염, 알칼리 금속 폴리인산염, 인산수소이나트륨 등의 알칼리 금속 이수소인산염, 알칼리 금속 인산염, 알칼리 금속 수소인산염, 폴리인산, 차아인산, 인산, 알릴포스핀산 등의 인산염, 염화마그네슘, 염화아연, 염화알루미늄, 황산마그네슘, 황산아연, 황산알루미늄, 질산마그네슘, 질산아연, 붕불화마그네슘, 붕불화아연 등의 금속염, 염화암모늄, 황산암모늄, 인산암모늄과 같은 암모늄염, 모노에탄올아민염산염과 같은 유기 아민염 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로, 또는 2 종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0068] 상기 가교 촉매의 사용량은, 사용하는 카르복실산 가교제의 종류, 그리고 그 카르복실산 가교제에 대한 촉매의 반응성 등, 촉매의 종류에 따라 작용이 상이하기 때문에 일률적으로 한정할 수 없지만, 통상, 카르복실산 가교제의 질량 (100 질량%) 에 대하여, 0.1 ~ 40 질량% 의 비율로 사용할 수 있다. 바람직한 양태에 있어서, 0.1 ~ 30 질량% 의 비율로, 예를 들어 10 ~ 30 질량% 의 비율로, 또 15 ~ 25 질량% 의 비율로 할 수 있다.

[0069] <알칼리 처리하는 공정>

[0070] 본 발명의 내부지의 분해 제어 방법은, 상기 내부지를 알칼리 처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0071] 알칼리 처리는, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물, 테트라알킬암모늄의 수산화물, 알칼리 금속 탄산염, 및 탄산수소염의 수용액, 그리고 수산화물, 및 산화물을 암모니아수에 용해시켜 얻어지는 암민 착물의 수산화물, 그 밖에, 알킬술포늄, 및 알킬요오도늄의 수산화물 등의 염기성 물질을 함유하는 수용액으로의 처리를 들 수 있다. 구체적으로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 수산화리튬, 수산화루비듐, 수산화세슘, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화스트론튬, 수산화바륨, 수산화유로퓸, 수산화탈륨, 디암민은 (I) 수산화물, 테트라암민구리 (II) 수산화물, 수산화트리메틸술포늄, 수산화디페닐요오도늄, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산칼슘, 탄산암모늄, 탄산바륨, 탄산마그네슘, 탄산리튬, 탄산은 (I), 탄산철 (II), 및 탄산구리 (II) 등의 염기성 물질을 함유하는 알칼리 수용액, 또는 알칼리 전해수에 상기 내부지를 침지시키고, 또 그 알칼리 수용액 또는 알칼리 전해수를 상기 내부지에 도포 또는 분무함으로써 실시 가능하다.
또 상기 염기성 물질을 분체 또는 입상의 형태로, 예를 들어 생석회, 규산석회, 고토석회, 황산석회, 석회질소를 산포하는 방법도 가능하다. 내부지 전체에 대해 균일한 알칼리 처리를 실시할 수 있는 관점에서는, 알칼리 수용액 또는 알칼리 전해수로의 침지에 의해 알칼리 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0072] 알칼리 수용액 또는 알칼리 전해수로의 침지 또는 도포하는 방법으로는, 롤 코터, 바 코터, 닥터 코터, 블레이드 코터, 커튼 코터 등의 공지된 도공 또는 함침 장치를 사용할 수 있다.

[0073] 상기 알칼리 처리에 사용하는 수용액 또는 알칼리 전해수의 pH 는 8 이상, 바람직하게는 9 이상으로 할 수 있다. 그 수용액의 pH 는, 예를 들어 pH9 ~ pH13, 또 pH10 ~ pH12, 혹은 pH11 ~ pH13 으로 할 수 있다.

[0074] 상기 알칼리 처리시의 온도·시간은, 선택하는 염기의 종류나 알칼리 수용액의 pH, 농도, 알칼리 전해수의 pH 등에 따라 여러 가지 변경되지만, 일반적으로 상온 (20 ± 5 ℃), 3 시간 ~ 24 시간 정도의 범위에서 여러 가지 선택할 수 있다.

[0075] 〔분해성이 제어된 내부지의 제조 방법〕

[0076] 본 발명은 또, 분해성이 제어된 내부지의 제조 방법도 대상으로 한다.

[0077] 본 발명이 대상으로 하는 내부지에 있어서, 상기 카르복실산 가교제와, 상기 종이에 포함되는 셀룰로오스 섬유의 결합을 형성하기 위한 처리는, 그 카르복실산 가교제를 종이에 도포하는 등을 하여 적용하고, 그 후, 그 종이를 가열하여 그 카르복실산 가교제의 반응을 진행시키면 된다.

[0078] 즉 본 발명에 관련된, 분해성이 제어된 내부지의 제조 방법은, 상기 카르복실산 가교제와, 원하는 바에 따라 상기 가교 촉매를 포함하는 가공액을 조제하고, 그 가공액을 대상의 종이 (셀룰로오스 섬유를 포함하는 종이) 의 적어도 일부에 적용하는 공정과, 그 가공액이 적용된 종이를 가열 처리하는 공정과, 가열 처리된 종이를 알칼리 처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0079] <원지를 초지하는 공정>

[0080] 본 실시형태에 있어서, 원지는, 초지법으로 제조되어 있는 것이 바람직하다. 초지법을 사용함으로써, 복수의 종류의 섬유의 혼초를 용이하게 실시할 수 있다.

[0081] 초지법은, 일반적으로, 원료가 되는 단섬유를 혼합한 후에 시트화하는 방법이다. 초지법에는, 크게 나누어 건식법과 습식법이 있다. 건식법은, 구체적으로는, 단섬유를 건식 블렌드한 후에, 기류를 이용하여 네트 상에 집적하여, 시트를 형성하는 방법이다. 시트 형성시에 수류 등을 이용할 수도 있다. 한편, 습식법은, 단섬유를 액체 매체 중에서 분산 혼합시킨 후에, 네트 상에 집적하여, 시트를 형성하는 방법이다. 이들 중에서는, 물을 매체로서 사용하는 습식 초지법이 바람직하게 선택된다.

[0082] 습식 초지법에서는, 단섬유를 함유하는 수성 슬러리를, 초지기에 송액하고, 단섬유를 분산시킨 후, 탈수, 착수 (搾水) 및 건조시켜, 시트로서 권취하는 방법이 일반적이다. 초지기로는 장망 초지기, 원망 초지기, 경사형 초지기 및 이들을 조합한 콤비네이션 초지기 등이 이용된다.

[0083] 초지법으로 원지를 제조할 때에는, 펄프 섬유가 수분을 포함하고 있기 때문에, 건조시키는 공정이 필요해진다.
건조 공정에 있어서의 건조는, 통상, 바람직하게는 100 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 120 ~ 140 ℃ 정도의 온도에서 실시된다. 건조 공정에서는, 다통식 드라이어, 양키 드라이어, 애프터 드라이어, 밴드 드라이어, 적외선 드라이어 등의 건조기가 사용된다.

[0084] <가공액을 적용하는 공정>

[0085] 본 공정에 있어서, 전술한 카르복실산 가교제와, 원하는 바에 따라 상기 가교 촉매를 물로 적정 농도로 희석·배합한 가공액을 사용할 수 있다. 그 가공액은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에 있어서, 종이의 가공에 통상 사용될 수 있는 그 밖의 첨가제를 포함하고 있어도 된다.

[0086] 상기 가공액에 있어서, 전술한 카르복실산 가교제의 배합량은, 종이에 대한 적용량 등을 고려하여 적절히 설정될 수 있고, 예를 들어, 0.3 ~ 25.0 질량% 의 농도의 범위로 할 수 있다. 바람직한 양태에 있어서, 그 가공액 중의 그 카르복실산 가교제의 배합량을, 1.0 ~ 20.0 질량% 의 범위, 5.0 ~ 20.0 질량% 의 범위, 7.5 ~ 15.0 질량% 의 범위, 10.0 ~ 15.0 질량% 의 범위, 혹은, 12.5 ~ 15.0 질량% 의 범위로 할 수 있다.

[0087] 또, 가교 촉매를 사용하는 경우에는, 그 사용량은, 카르복실산 가교제의 질량 (100 질량%) 에 대하여, 0.1 ~ 40 질량% 의 비율로 사용할 수 있다. 바람직한 양태에 있어서, 0.1 ~ 30 질량% 의 비율로, 예를 들어 10 ~ 30 질량% 의 비율로, 또 15 ~ 25 질량% 의 비율로 할 수 있다.

[0088] 또한 상기 가공액의 용매는, 카르복실산 가교제나 가교 촉매를 용해시킬 수 있고, 종이에 대한 적용성이나 각 공정에 있어서의 조작성을 고려하여 적절히 선택될 수 있고, 예를 들어 물 등을 사용할 수 있다.

[0089] 또 상기 가공액은, 그 pH 값이 보다 산성측 (pH7 미만) 에서 적용에 제공하는 것이 바람직하다. 예를 들어 pH 값이 6 이하, 혹은 pH 값이 5 이하, 혹은 4 이하인 가공액을 사용할 수 있고, 또 pH4 미만의 가공액을 사용할 수 있다.

[0090] 상기 가공액의 종이에 대한 적용 방법은, 소정량의 카르복실산 가교제를 종이에 부착시킬 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않는다. 바람직하게는, 소정량의 카르복실산 가교제를 종이 전체에 균일하게 부착시킬 수 있는 방법을 채용할 수 있고, 예를 들어, 그 가공액의 증기에 종이를 노출시키는 방법, 그 가공액에 종이를 침지시키는 방법, 그 가공액을 종이에 도포 또는 분무하는 방법 등을 들 수 있다. 침지 또는 도포하는 방법으로는, 롤 코터, 바 코터, 닥터 코터, 블레이드 코터, 커튼 코터 등의 공지된 도공 또는 함침 장치를 사용할 수 있다. 또, 초지 공정에 있어서 공업적인 처리를 하는 경우, 그 가공액을 사이즈 프레스 공정이나 게이트 롤 공정에 있어서 종이에 도포할 수도 있다. 초지 공정에서 도포를 실시하는 경우, 건조 공정을 통해서 가공액을 건조시킬 수 있다.

[0091] <가열 처리하는 공정>

[0092] 가공액의 종이에 대한 적용 후, 그 종이의 가열 처리를 실시한다. 여기서의 열처리는, 앞서 적용한 카르복실산 가교제의 반응을 진행시키고, 또 반응을 완결시키기 위한 것이다.

[0093] 가열 처리 방법으로는, 종이에 대해 통상 실시되는 가열 방법이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있고, 접촉 가열법, 비접촉 가열법 중 어느 것이어도 된다. 예를 들어, 상기 종이의 편면을, 소정 온도로 가열된 실린더 건조기의 실린더면 (가열 롤, 가열반) 등에 접촉 가열하는 방법이나, 열풍 순환식 건조기 중 등의 고온 분위기하에 소정의 시간 노출시킴으로써 처리하는 비접촉 가열에 의한 방법, 원적외선 건조기에 의한 처리 방법 등을 들 수 있다.

[0094] 가열 처리의 온도는, 가열 처리 방법에 따라 다르기도 하지만, 예를 들어 30 ~ 300 ℃ 로 할 수 있고, 100 ~ 250 ℃ 가 바람직하고, 150 ~ 220 ℃ 가 보다 바람직하고, 또 190 ~ 220 ℃ 로 할 수도 있다. 가열 처리의 시간은 가열 처리 방법에 따라 상이하고, 열풍 순환식 건조기 등에 의한 비접촉 가열의 경우에는, 예를 들어 30 초 ~ 60 분, 보다 바람직하게는 1 ~ 15 분이고, 또 실린더 건조기 등에 의한 가열 롤 및/또는 가열반 등에 의한 접촉 가열의 경우에는, 예를 들어 0.5 초 ~ 30 분, 보다 바람직하게는 1 초 ~ 3 분이다. 이 경우, 가공액이 적용된 종이와 가열 롤 및/또는 가열반 등과 접촉하는 부분의 온도는, 예를 들어 150 ~ 250 ℃ 로 할 수 있고, 190 ~ 220 ℃ 가 바람직하다.

[0095] 또, 가공액의 종이에 대한 적용 후, 열처리를 실시하기 전에, 필요에 따라 예비 건조시켜 종이의 수분율을 조정해도 된다. 여기서의 수분 조정 (예비 건조) 은, 카르복실산 가교제의 반응이 사실상 진행되지 않게 관리된 조건이 요망된다. 예를 들어, 쇼트 루프 드라이어, 연속 텀블 드라이어, 텐터형 드라이어, 드럼 드라이어 등 공지된 건조 수단을 사용하여 실시할 수 있다. 또한 이 단계에서의 종이의 수분율의 조정은 필수가 아니며, 원지의 제조 단계 (초지 공정) 에 있어서 실시해도 된다.

[0096] 전술한 바와 같이, 본 발명에 관련된 내부지는, 셀룰로오스 섬유와 카르복실산 가교제가 적어도 일부에 있어서

결합을 형성하여 이루어지는 것이다.

[0097] 이 결합은, 셀룰로오스 섬유의 하이드록시기와 카르복실산 가교제의 에스테르 결합의 형성에 의한 것이며, 에스테르 결합의 특성 흡수가 강하게 나타나는 적외선 흡수 스펙트럼의 측정에 의해, 그 결합의 형성을 확인할 수 있다.

[0098] 구체적으로는, 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서, 1730 cm^{-1} 부근에 에스테르의 C=O 신축 진동 유래의 피크가 관측된 경우, 이 결합 구조가 도입된 것이 확인된다.

[0099] 또, 핵자기 공명 (NMR) 스펙트럼에 의해, 즉 에스테르에 인접한 수소의 시그널이, 미처리 (미가교) 의 것과 비교하여 저자장 이동하는 것을 확인함으로써도, 상기 결합의 형성을 확인할 수 있다.

[0100] <알칼리 처리하는 공정>

[0101] 상기 종이의 가열 처리를 실시한 후, 알칼리 처리를 실시한다. 본 공정은, 카르복실산 가교제의 적용과 그 후의 가열 처리에 의해 형성된, 셀룰로오스 섬유의 하이드록시기와 카르복실산 가교제의 에스테르 결합을 분해시키기 위한 것이다.

[0102] 알칼리 처리는, 전술한 바와 같이, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 수산화리튬, 수산화루비듐, 수산화세슘, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화스트론튬, 수산화바륨, 수산화유로퓸, 수산화탈륨, 디암민은 (I) 수산화물, 테트라암민구리 (II) 수산화물, 수산화트리메틸술포늄, 수산화디페닐요오도늄, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산칼슘, 탄산암모늄, 탄산바륨, 탄산마그네슘, 탄산리튬, 탄산은 (I), 탄산철 (II), 및 탄산구리 (II) 등의 염기성 물질을 함유하는 알칼리 수용액, 또는 알칼리 전해수에 상기 가열 처리 후의 종이를 침지시키면 되고, 또 그 수용액 또는 전해수를 상기 가열 처리 후의 종이에 도포나 분무해도 된다. 상기 염기를 분체 또는 입상의 형태로, 예를 들어 생석회, 규산석회, 고토석회, 황산석회, 석회질소를 산포하는 방법도 가능하다. 종이 전체에 대해 균일한 알칼리 처리를 실시할 수 있는 관점에서는, 알칼리 수용액 또는 알칼리 전해수에 대한 침지가 바람직하다.

[0103] 알칼리 수용액 또는 알칼리 전해수에 대한 침지 또는 도포하는 방법으로는, 롤 코터, 바 코터, 닥터 코터, 블레이드 코터, 커튼 코터 등의 공지된 도공 또는 함침 장치를 사용할 수 있다.

[0104] 상기 알칼리 처리에 사용하는 수용액 또는 알칼리 전해수의 pH 는 8 이상, 바람직하게는 9 이상으로 할 수 있다. 그 수용액의 pH 는, 예를 들어 pH9 ~ pH13, 또 pH10 ~ pH12, 혹은 pH11 ~ pH13 으로 할 수 있다.

[0105] 상기 알칼리 처리시의 온도·시간은, 선택하는 염기의 종류나 알칼리 수용액의 pH, 농도, 또는 알칼리 전해수의 pH 등에 따라 여러 가지 변경되지만, 일반적으로 상온 (20 ± 5 ℃), 3 시간 ~ 24 시간 정도의 범위에서 여러 가지 선택할 수 있다.

[0106] [육묘 화분체용 원지 및 육묘 화분체]

[0107] 본 발명이 대상으로 하는 내부지는, 육묘 화분체용 원지로서 바람직하게 사용할 수 있다. 즉, 상기 내부지로 이루어지는, 육묘 화분체용 원지의 분해 제어 방법, 분해성이 제어된 육묘 화분체용 원지의 제조 방법, 그리고, 그 육묘 화분체용 원지로 이루어지는 육묘 화분체의 제조 방법도 본 발명의 대상이다.

[0108] 또 본 발명이 대상으로 하는 내부지는, 농업 용지 멀티 시트용 원지 (피복재 원지) 로서 바람직하게 사용할 수 있다. 즉, 상기 내부지로 이루어지는, 농업 용지 멀티 시트용 원지의 분해 제어 방법, 그리고, 분해성이 제어된 농업 용지 멀티 시트의 제조 방법도 본 발명의 대상이다.

[0109] 실시예

[0110] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 실시예에 있어서의 시험 샘플의 성능의 측정, 평가는, 다음의 방법으로 실시하였다.

[0111] 또한 하기 평가에 있어서, 인장 강도의 수치가 높을수록, 샘플 중의 셀룰로오스의 분해가 억제되어 있는 것을 나타내는 것이다.

[0112] (1) 인장 강도 (물 처리 후 및 효소 처리 후)

[0113] JIS P8113 : 1998 「종이 및 판지-인장 특성의 시험 방법- 제 2 부 : 정속 신장법」 에 준한 방법에 의해, 정속 신장형 인장 시험기 ((주) 시마즈 제작소 제조, 오토그래프 인장 시험기) 를 사용하여, 인장 강도의 측정을 실

시하였다.

[0114] 측정용의 샘플의 크기를 60 ㎜ × 100 ㎜ 로 하고, 물 처리 후 또는 효소 처리 후의 샘플을, 척 스팬 50 ㎜, 인장 속도 10 ㎜/min 으로 신장하고, 파단시의 강도를 측정하였다. 동 측정은 8 회 반복하여, 평균값 (및 표준 편차) 을 산출하였다.

[0115] <물 처리>

[0116] 상기 크기로 절단한 측정용 샘플을, 물 (실온 : 20 ℃ ± 5 ℃) 에 24 시간 담근 후, 상기 순서로 인장 강도를 측정하였다.

[0117] <효소 처리>

[0118] 상기 크기로 절단한 측정용 샘플 (후술하는 알칼리 처리를 실시한 경우에는, 알칼리 처리 후의 샘플) 을, 셀룰라아제 (오노즈카 S/야쿠르트 약품 공업 (주) 제조) 농도 1 % · pH5.0 으로 조정한 효소액이 들어간 항온기 (45 ℃) 로 72 시간 연속 처리하였다.

[0119] (2) 매몰 처리 후 인장 강도

[0120] 원지 샘플을 30 ㎜ × 70 ㎜ 로 잘라내고, 잘라낸 샘플 (후술하는 알칼리 처리를 실시한 경우에는, 알칼리 처리 후의 샘플) 을, 수분율을 50 % 로 조정한 파용 배토 (닛텐 파 배토 (홋카이도)/니혼 텐사이 제당 (주) 제조, pH 6.4, EC 1.29 dS/m) 에 매몰시키고, 온도 30 ℃, 습도 90 % 의 인공 기상기 ((주) 니혼 이화 기계 제작소 제조) 내에 정치 (靜置) 시켰다. 정치 후 2 주 후 또는 4 주 후에 샘플을 취출하고, 매몰 처리 샘플 (2 주간), 매몰 처리 샘플 (4 주간) 로 하였다.

[0121] 매몰 처리 후의 샘플에 대해, JIS P8113 : 1998 「종이 및 판지-인장 특성의 시험 방법- 제 2 부 : 정속 신장법」 에 준한 방법에 의해, 정속 신장형 인장 시험기 ((주) 시마즈 제작소 제조, 오토그래프 인장 시험기) 를 사용하여, 인장 강도 측정을 실시하였다. 매몰 처리 후의 샘플을 척 스팬 30 ㎜, 인장 속도 100 ㎜/min 으로 신장하고, 파단시의 강도를 측정하였다. 동 측정은 4 회 반복하여, 평균값 (및 표준 편차) 을 산출하였다.

[0122] (3) 내부 지수

[0123] 효소 내부 지수 = [인장 강도 (효소 처리)/인장 강도(물 처리)] × 100

[0124] 매몰 처리 내부 지수 = [인장 강도 (매몰 처리)/인장 강도 (물 처리)] × 100

[0125] 효소 내부 지수는 효소 처리에 의한 내부성을 나타내는 지표이며, 본 발명에 관련된 효과를 고려했을 경우, 요구되는 지표값 (요구 강도) 은 대체로 75 이상이다.

[0126] 매몰 처리 내부 지수는 매몰 처리에 의한 내부성을 나타내는 지표이고, 본 발명에 관련된 효과를 고려했을 경우, 요구되는 지표값 (요구 강도) 은 대체로 75 이상이다.

[0127] <실시예 1> 시트르산 처리 및 알칼리 처리 후의 인장 강도 측정 (1) (효소 처리)

[0128] 〈시트르산 처리〉

[0129] 원료가 되는 종이 (미표백 크라프트지 (약제 미처리) : 평량 53 g/㎡ 의 미표백의 크라프트 펄프지, 이하 「원지 1」 이라고 칭한다) 를, 시트르산 (카르복실산 가교제) 과 차아인산나트륨 (가교 촉매) 을 하기 표 1 에 나타내는 농도가 되도록 조정한 가공액에, 3 분간 침지시켰다 (온도 : 상온 (20 ℃ ~ 30 ℃)). 침지 후, 압착 롤러에 통과시켜 약제를 짜냈다. 또한, 가공액 침지 전후의 원지 1 의 질량을 측정하고, 가공액의 도포량 (침지 도포량) 그리고 유효 성분량 (시트르산량) 을 산출하였다 (표 1 참조).

[0130] 그 후, 건조 롤러로 침지시킨 원지 1 을 건조시킨 후에, 220 ℃ 로 조정한 가열 롤러로 4.5 초간의 접촉 가열 처리를 실시하여, 시트르산 가공지를 얻었다.

[0131] 〈DMDHEU 처리〉

[0132] 디메틸올디하이드록시에틸렌우레아 (DMDHEU) 계 약제 (유효 성분 : DMDHEU, 농도 3.6 질량%) 를 사용하여, 상기 시트르산 처리와 동일한 처리를 실시하여, DMDHEU 가교 원지를 얻었다. 가공액의 도포량 (침지 도포량) 그리고 유효 성분량 (DMDHEU 량) 을 표 1 에 나타낸다.

표 1

표 1 약제 도포량

			가공액 도포량 (g/m^2)	유효 성분량※ (g/m^2)
DMDHEU 계 약제			68.6	2.47
시트르산 처리	시트르산 농도	차아인산 Na 농도		
	10.0% (w/v)	2.0% (w/v)	69.6	6.64

※유효 성분량에 대해, DMDHEU 계 약제는 DMDHEU 량, 그 밖에는 시트르산량을 나타낸다.

[0133]

[0134] 〈알칼리 처리〉

[0135] 상기 순서로 얻어진 시트르산 가공지 (10 % 시트르산 처리) 및 DMDHEU 가교 원지를, 하기 조건으로 알칼리 처리하고, 처리 후에 물로 린스하였다.

[0136] (a) 탄산칼슘 4 질량% 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 24 시간 침지시켰다.

[0137] (b) 탄산칼륨 4 질량% 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 24 시간 침지시켰다.

[0138] 〈인장 강도의 측정〉

[0139] 알칼리 처리 전의 시트르산 가공지 (10 % 시트르산 처리) 및 DMDHEU 가교 원지에 대해, 전술한 순서로 물 처리 후의 인장 강도를 측정하였다.

[0140] 또 알칼리 처리 전의 시트르산 가공지 (10 % 시트르산 처리) 및 DMDHEU 가교 원지, 그리고, 알칼리 처리 (a) 또는 (b) 후의 시트르산 가공지 (10 % 시트르산 처리) 및 DMDHEU 가교 원지에 대해, 전술한 순서로 효소 처리를 실시하여, 효소 처리 후의 인장 강도를 측정하고, 효소 내부 지수를 산출하였다.

[0141] 얻어진 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

표 2 : 시험 결과

(원지 1 : 크라프트 펄프지) 접촉 가열 처리		DMDHEU	시트르산 10%
물 처리	인장 강도[N/60mm]	161.8±21.9	146.1±6.8
	효소 내부 지수	100	100
효소 처리	인장 강도[N/60mm]	140.9±6.9	118.2±3.5
	효소 내부 지수	87	81
알칼리 처리 (a) ＋효소 처리	인장 강도[N/60mm]	144.4±4.6	111.7±8.5
	효소 내부 지수	89	77
알칼리 처리 (b) ＋효소 처리	인장 강도[N/60mm]	127.1±6.6	0.0±0.0
	효소 내부 지수	79	0

※ 알칼리 처리(a) :탄산칼슘 4 질량% 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 24 시간 침지
알칼리 처리(b) :탄산칼륨 4 질량% 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 24 시간 침지

[0142]

[0143] 표 2 에 나타내는 바와 같이, 시트르산 가공지 (10 %) 는, 물 처리만의 샘플과 비교하여, 효소 처리를 실시한 샘플, 알칼리 처리 (a) 와 효소 처리를 실시한 샘플의 순서로 인장 강도가 저하되어 있었지만, 80 전후의 효소

내부 지수를 갖고, 충분한 내부성을 가지고 있었다. 한편, 알칼리 처리 (b) 와 효소 처리를 실시한 샘플에 있어서는 인장 강도를 측정할 수 없을 정도로 분해가 진행되었다.

[0144] 이 결과는, 알칼리 처리 (b) : 탄산칼륨 4 질량% 수용액에 의한 알칼리 처리를 실시함으로써, 시트르산 가교에 있어서의 탈에스테르화가 진행되어, 한 번 내부성을 실시한 원지에 다시 분해성을 부여할 수 있는, 즉, 시트르산 가공지는, 탄산칼륨액으로 분해를 컨트롤할 수 있는 것을 시사하는 것이었다.

[0145] 한편, DMDHEU 가교 원지는, 물 처리만의 샘플과 비교하여, 효소 처리를 실시한 샘플, 그리고 알칼리 처리와 효소 처리 (a) 또는 (b) 를 실시한 샘플 중 어느 것에 있어서도 인장 강도가 다소 저하되어 있었지만, 효소 내부 지수는 대략 80 을 초과하고, 충분한 내부성을 가지고 있었다. 따라서, DMDHEU 가교 원지에 있어서는, 알칼리 처리에 의한 분해 촉진 효과는 확인되지 않았다.

[0146] <실시예 2> 시트르산 처리 및 알칼리 처리 후의 인장 강도 측정 (2) (효소 처리)

[0147] 〈시트르산 처리〉

[0148] 원료가 되는 종이 (미표백 크라프트지 (약제 미처리) : 평량 53 g/㎡ 의 화학 섬유를 혼초한 미표백의 크라프트 펄프지, 이하 「원지 2」 라고 칭한다) 를, 시트르산 (카르복실산 가교제) 과 차아인산나트륨 (가교 촉매) 을 하기 표 3 에 나타내는 농도가 되도록 조정한 가공액에, 3 분간 침지시켰다 (온도 : 상온 (20 ℃ ~ 30 ℃)). 침지 후, 압착 롤러에 통과시켜 약제를 짜냈다. 또한, 가공액 침지 전후의 원지 2 의 질량을 측정하고, 가공액의 도포량 (침지 도포량) 그리고 유효 성분량 (시트르산량) 을 산출하였다 (표 3 참조).

[0149] 그 후, 건조 롤러로 침지시킨 원지 2 를 건조시킨 후에, 220 ℃ 로 조정한 가열 롤러로 4.5 초간의 접촉 가열 처리를 실시하여, 시트르산 가공지를 얻었다.

[0150] 〈DMDHEU 처리〉

[0151] 디메틸올디하이드록시에틸렌우레아 (DMDHEU) 계 약제 (유효 성분 : DMDHEU, 농도 7.2 질량% 를 사용하여, 상기 시트르산 처리와 동일한 처리를 실시하여, DMDHEU 가교 원지를 얻었다. 가공액의 도포량 (침지 도포량) 그리고 유효 성분량 (DMDHEU 량) 을 표 3 에 나타낸다.

표 3

표 3 약제 도포량

			가공액 도포량 (g/m^2)	유효 성분량※ (g/m^2)
DMDHEU 계 약제			54.6	3.93
시트르산 처리	시트르산 농도	차아인산 Na 농도		
	10.0% (w/v)	2.0% (w/v)	57.1	5.71
	15.0% (w/v)	3.0% (w/v)	58.6	8.78

※유효 성분량에 대해, DMDHEU 계 약제는 DMDHEU 량, 그 밖에는 시트르산량을 나타낸다.

[0152]

[0153] 〈알칼리 처리〉

[0154] 상기 순서로 얻어진 시트르산 가공지 (10 % 또는 15 % 시트르산 처리) 및 DMDHEU 가교 원지를, 하기 조건으로 알칼리 처리하고, 처리 후에 물로 린스하였다.

[0155] (c) 탄산칼륨 2 질량% 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 24 시간 침지시켰다.

[0156] (d) 탄산칼륨 1 질량% 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 12 시간 침지시켰다.

[0157] (e) 탄산칼륨 1 질량% 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 3 시간 침지시켰다.

[0158] 〈인장 강도의 측정〉

[0159] 알칼리 처리 전의 시트르산 가공지 (10 % 또는 15 % 시트르산 처리) 및 DMDHEU 가교 원지에 대해, 전술한 순서로 물 처리 후의 인장 강도를 측정하였다.

[0160] 또 알칼리 처리 전의 시트르산 가공지 (10 % 또는 15 % 시트르산 처리) 및 DMDHEU 가교 원지, 그리고, 알칼리 처리 (c) ~ (e) 후의 시트르산 가공지 (10 % 또는 15 % 시트르산 처리) 및 DMDHEU 가교 원지에 대해, 전술한 순서로 효소 처리를 실시하여, 효소 처리 후의 인장 강도를 측정하고, 효소 내부 지수를 산출하였다.

[0161] 얻어진 결과를 표 4 에 나타낸다.

표 4

표 4 시험 결과

(원지 2 : 화학 섬유 흔초 크라프트 펄프지) 접촉 가열 처리		DMDHEU	시트르산	
			10%	15%
물 처리	인장 강도[N/60mm]	134.9±10.4	120.3±7.2	120.2±8.8
	효소 내부 지수	100	100	100
효소 처리	인장 강도[N/60mm]	132.8±5.9	111.9±5.4	116.3±5.9
	효소 내부 지수	99	93	97
알칼리 처리 (c)	인장 강도[N/60mm]	119.5±4.5	측정 불가	측정 불가
+효소 처리	효소 내부 지수	89	분해	분해
알칼리 처리 (d)	인장 강도[N/60mm]	129.0±7.4	56.4±9.9	73.6±2.8
+효소 처리	효소 내부 지수	96	47	61
알칼리 처리 (e)	인장 강도[N/60mm]	124.6±7.8	82.5±4.7	93.1±4.5
+효소 처리	효소 내부 지수	92	69	77

※ 알칼리 처리(c) : 탄산칼륨 2 질량% 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 24 시간 침지
알칼리 처리(d) : 탄산칼륨 1 질량% 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 12 시간 침지
알칼리 처리(e) : 탄산칼륨 1 질량% 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 3 시간 침지

[0162]

[0163] 표 4 에 나타내는 바와 같이, 시트르산 가공지 (10 %) 및 시트르산 가공지 (15 %) 는 모두, 물 처리만의 샘플과 비교하여, 효소 처리를 실시한 샘플은 90 을 초과하는 효소 내부 지수를 갖고, 충분한 내부성을 가지고 있었다.

[0164] 한편, 알칼리 처리 (c) 와 효소 처리를 실시한 샘플에 있어서는, 어느 시트르산 가공지도 인장 강도를 측정할 수 없을 정도로 분해가 진행되었다. 이 결과는, 알칼리 처리 (c) : 탄산칼륨 2 질량% 수용액의 24 시간 침지에 의한 알칼리 처리를 실시함으로써, 시트르산 가교에 있어서의 탈에스테르화가 진행되어, 한 번 내부성을 실시한 원지에 다시 분해성을 부여할 수 있는, 즉, 시트르산 가공지는, 탄산칼륨액으로 분해를 컨트롤할 수 있는 것을 시사하는 것이었다.

[0165] 또, 알칼리 처리 (d) 와 효소 처리를 실시한 샘플, 및 알칼리 처리 (e) 와 효소 처리를 실시한 샘플은, 어느 시트르산 가공지에 있어서도, 물 처리만의 샘플과 비교하여 인장 강도가 저하되어 있었지만, 모두 종이의 형상을 유지하고 있었다. 또한, 어느 시트르산 가공지에 있어서도, 알칼리 처리 시간이 길수록 (알칼리 처리 (d)) 인장 강도가 저하되어 있었다. 또 시트르산 가공지 (10 %) 에 비해, 시트르산 가공지 (15 %) 쪽이 인장 강도 · 효소 내부 지수 모두 약간 높은 결과가 되었다.

[0166] 이들의 결과는, 알칼리 처리에서 사용하는 탄산칼륨 수용액의 농도 및 침지 시간에 따라 시트르산 가공지의 분해 레벨을 제어할 수 있는 것, 또, 시트르산 가교의 강도와 탈에스테르화의 용이함에 상관이 있는 것을 시사하는 것이었다.

[0167] 한편, DMDHEU 가교 원지는, 물 처리만의 샘플과 비교하여, 효소 처리를 실시한 샘플, 그리고 알칼리 처리와 효소 처리 (c) ~ (e) 를 실시한 샘플 중 어느 것에 있어서도 인장 강도가 다소 저하되어 있었지만, 효소 내부 지수는 대략 80 을 초과하여, 충분한 내부성을 가지고 있었다. 따라서, DMDHEU 가교 원지에 있어서는, 농도나

침지 시간과 같은 처리 조건을 변경해도, 알칼리 처리에 의한 분해 촉진 효과는 확인되지 않았다.

[0168] <실시예 3> 시트르산 처리 및 알칼리 처리 후의 인장 강도 측정 (3) (효소 처리)

[0169] 〈시트르산 처리〉

[0170] 상기 원지 2 를, 시트르산 (카르복실산 가교제) 과 차아인산나트륨 (가교 촉매) 을 하기 표 5 에 나타내는 농도가 되도록 조정한 가공액에, 3 분간 침지시켰다 (온도 : 상온 (20 ℃ ~ 30 ℃)). 침지 후, 압착 롤러에 통과시켜 약제를 짜냈다. 또한, 가공액 침지 전후의 원지 2 의 질량을 측정하고, 가공액의 도포량 (침지 도포량) 그리고 유효 성분량 (시트르산량) 을 산출하였다 (표 5 참조).

[0171] 그 후, 건조 롤러로 침지시킨 원지 2 를 건조시킨 후에, (i) 220 ℃ 로 조정한 가열 롤러로 4.5 초간의 접촉 가열 처리, 또는 (ii) 190 ℃ 로 조정한 건조기 (오븐) 로 3 분간의 열원에 비접촉의 가열 처리를 실시하여, 시트르산 가공지를 얻었다.

[0172] 〈DMDHEU 처리〉

[0173] 디메틸올디하이드록시에틸렌우레아 (DMDHEU) 계 약제 (유효 성분 : DMDHEU, 농도 3.6 질량%) 를 사용하여, 상기 시트르산 처리와 동일한 처리를 실시하여, DMDHEU 가교 원지를 얻었다. 가공액의 도포량 (침지 도포량) 그리고 유효 성분량 (DMDHEU 량) 을 표 5 에 나타낸다.

표 5

표 5 약제 도포량

				가공액 도포량 (g/m^2)	유효 성분량※ (g/m^2)
220 ℃ 가열 처리용 샘플 (접촉 가열)	DMDHEU 계 약제			53.9	1.94
	시트르산 처리	시트르산 농도	차아인산 Na 농도		
		5.0% (w/v)	1.0% (w/v)	54.8	2.74
		10.0% (w/v)	2.0% (w/v)	56.8	5.68
		15.0% (w/v)	3.0% (w/v)	58.0	8.69
190 ℃ 가열 처리용 샘플 (비접촉 가열)	DMDHEU 계 약제			52.8	1.90
	시트르산 처리	시트르산 농도	차아인산 Na 농도		
		5.0% (w/v)	1.0% (w/v)	55.3	2.76
		10.0% (w/v)	2.0% (w/v)	56.6	5.66
		15.0% (w/v)	3.0% (w/v)	57.3	8.60

[0174] ※유효 성분량에 대해, DMDHEU 계 약제는 DMDHEU 량, 그 밖에는 시트르산량을 나타낸다.

[0175] 〈알칼리 처리〉

[0176] 상기 순서로 얻어진 (i) 접촉 가열 처리 또는 (ii) 비접촉 가열 처리의 시트르산 가공지 (5 %, 10 % 또는 15 % 시트르산 처리) 및 DMDHEU 가교 원지를, 하기 조건으로 알칼리 처리하고, 처리 후에 물로 린스하였다.

[0177] (f) 탄산칼륨 2 질량% 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 24 시간 침지시켰다.

[0178] (g) 수산화칼슘 포화 수용액 (물 1 L 에 대해 수산화칼슘 2 g 을 첨가하여 얻은 것, 이하 동일) 에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 24 시간 침지시켰다.

[0179] 〈인장 강도의 측정〉

[0180] 알칼리 처리 전의 시트르산 가공지 (5 %, 10 % 또는 15 % 시트르산 처리) 및 DMDHEU 가교 원지에 대해, 전술한 순서로 물 처리 후의 인장 강도를 측정하였다.

[0181] 또 알칼리 처리 전의 시트르산 가공지 (5 %, 10 % 또는 15 % 시트르산 처리) 및 DMDHEU 가교 원지, 그리고,

알칼리 처리 (f) 또는 (g) 후의 시트르산 가공지 (5 %, 10 % 또는 15 % 시트르산 처리) 및 DMDHEU 가교 원지에 대해, 전술한 순서로 효소 처리를 실시하여, 효소 처리 후의 인장 강도를 측정하고, 효소 내부 지수를 산출하였다.

[0182] 얻어진 결과를 표 6 (접촉 가열 처리) 및 표 7 (비접촉 가열 처리) 에 나타낸다.

표 6

표 6 시험 결과 (접촉 가열 처리)

(원지 2 : 화학 섬유 혼초 크라프트 펄프지) 접촉 가열 처리		DMDHEU	시트르산		
			5%	10%	15%
물 처리	인장 강도[N/60mm]	139.6±11.1	106.1±10.0	119.5±6.9	118.9±7.2
	효소 내부 지수	100	100	100	100
효소 처리	인장 강도[N/60mm]	127.7±6.3	50.2±28.3	109.7±6.5	112.0±5.6
	효소 내부 지수	92	40	87	91
알칼리 처리(f)	인장 강도[N/60mm]	115.0±9.0	측정 불가	측정 불가	13.4±1.6
+효소 처리	효소 내부 지수	82	분해	분해	11
알칼리 처리(g)	인장 강도[N/60mm]	115.3±5.9	측정 불가	측정 불가	측정 불가
+효소 처리	효소 내부 지수	83	분해	분해	분해

※ 알칼리 처리(f) : 탄산칼륨 2 질량% 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 24 시간 침지.
알칼리 처리(g) : 수산화칼슘 포화 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 24 시간 침지.

[0183]

표 7

표 7 시험 결과 (비접촉 가열 처리)

(원지 2 : 화학 섬유 혼초 크라프트 펄프지) 비접촉 가열 처리		DMDHEU	시트르산		
			5%	10%	15%
물 처리	인장 강도[N/60mm]	125.4±9.1	130.8±9.1	135.4±16.2	129.3±9.1
	효소 내부 지수	100	100	100	100
효소 처리	인장 강도[N/60mm]	107.7±14.5	123.0±8.7	125.9±14.3	133.1±11.2
	효소 내부 지수	86	94	93	103
알칼리 처리(f)	인장 강도[N/60mm]	108.9±12.2	12.1±5.1	43.2±14.1	140.5±7.2
+효소 처리	효소 내부 지수	87	9	32	109
알칼리 처리(g)	인장 강도[N/60mm]	101.3±6.4	측정 불가	측정 불가	측정 불가
+효소 처리	효소 내부 지수	81	분해	분해	분해

※ 알칼리 처리(f) : 탄산칼륨 2 질량% 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 24 시간 침지.
알칼리 처리(g) : 수산화칼슘 포화 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 24 시간 침지.

[0184]

[0185] 표 6 에 나타내는 접촉 가열 처리의 경우, 시트르산 가공지 (10 %) 및 시트르산 가공지 (15 %) 는 모두, 효소 처리를 실시한 샘플은 90 전후의 효소 내부 지수를 갖고, 충분한 내부성을 가지고 있었다. 한편, 시트르산 가공지 (5 %) 에 있어서는, 효소 처리 후에 있어서 일정한 인장 강도를 가지고 있었지만, 효소 내부 지수는 40 이 되어, 시트르산 가교의 정도가 약한 것이 시사되는 결과가 되었다.

[0186] 또, 알칼리 처리 (f) 또는 (g) 와 효소 처리를 실시한 샘플에 있어서는, 모든 시트르산 가공지에 있어서 인장

강도가 현저하게 저하되어, 대부분의 샘플에 있어서 인장 강도를 측정할 수 없을 정도로 분해가 진행되었다.

[0187] 또 표 7 에 나타내는 비접촉 가열 처리의 경우, 시트르산 가공지 (5 %), 시트르산 가공지 (10 %) 및 시트르산 가공지 (15 %) 모두에 있어서, 효소 처리를 실시한 샘플은 90 초과의 효소 내부 지수를 갖고, 충분한 내부성을 가지고 있었다.

[0188] 또 알칼리 처리 (f) 와 효소 처리를 실시한 샘플에 있어서는, 시트르산 처리 농도가 낮아짐에 따라 인장 강도 · 효소 내부 지수가 현저하게 감소했지만, 시트르산 가공지 (5 %) 에 있어서도 어떻게든 종이의 형상을 유지하고 있었다.

[0189] 한편, 알칼리 처리 (g) 와 효소 처리를 실시한 샘플에 있어서는, 모든 시트르산 가공지에 있어서 인장 강도를 측정할 수 없을 정도로 분해가 진행되었다.

[0190] 이상의 결과로부터, 접촉 가열 처리에서는, 10 % 이상의 시트르산 농도로 처리한 시트르산 가공지에 있어서 일정한 내부성을 부여할 수 있는 것, 한편 알칼리 처리 (g) : 수산화칼슘 포화 수용액의 24 시간 침지에 의해 시트르산 가교에 있어서의 탈에스테르화가 진행되어, 한 번 내부성을 실시한 원지에 다시 분해성을 부여할 수 있는 것을 시사하는 결과가 되었다.

[0191] 또 비접촉 가열 처리에서는 5 % 이상의 시트르산 농도로 처리한 시트르산 가공지에 있어서 일정한 내부성을 부여할 수 있는 것, 한편 알칼리 처리 (g) : 수산화칼슘 포화 수용액의 24 시간 침지에 의해 시트르산 가교에 있어서의 탈에스테르화가 진행되어, 한 번 내부성을 실시한 원지에 다시 분해성을 부여할 수 있는 것을 시사하는 결과가 되었다.

[0192] 이들의 결과는, 알칼리 처리에서 사용하는 액의 종류에 따라 시트르산 가공지의 분해 레벨을 제어할 수 있는 것, 또, 시트르산 가교의 강도와 탈에스테르화의 용이함에 상관이 있는 것을 시사하는 것이었다.

[0193] 또한, 비접촉 가열 처리에 의한 샘플은, 접촉 가열 처리에 의한 샘플에 비해 효소 처리 후의 인장 강도 · 효소 내부 지수 모두 높고, 또 알칼리 처리 (f) : 탄산칼륨 2 질량% 수용액의 24 시간 침지를 거친 후에 있어서도 내부성을 가지고 있고, 가열 처리 방법에 의해서도 시트르산 가공지의 분해를 컨트롤할 수 있는 것을 시사하는 결과를 얻을 수 있었다.

[0194] 또한 표 6 및 표 7 에 나타내는 바와 같이, DMDHEU 가교 원지는, 물 처리만의 샘플과 비교하여, 효소 처리를 실시한 샘플, 그리고 알칼리 처리 (f) ~ (g) 와 효소 처리를 실시한 샘플 중 어느 것에 있어서도 인장 강도가 다소 저하되어 있었지만, 효소 내부 지수는 대략 80 을 초과하여, 충분한 내부성을 가지고 있었다. 따라서, DMDHEU 가교 원지에 있어서는, 알칼리 종류의 조건을 변경해도, 알칼리 처리에 의한 분해 촉진 효과는 확인되지 않았다. 또, 가열 처리 방법의 차이에 의한 효과의 차는 확인되지 않았다.

[0195] <실시예 4> 시트르산 처리 및 알칼리 처리 후의 인장 강도 측정 (4) (매몰 처리)

[0196] 전술한 <실시예 3> 의〈시트르산 처리〉및〈DMDHEU 처리〉에서 제조한, (i) 220 ℃ 로 조정한 가열 롤러로 4.5 초간의 접촉 가열 처리, 또는 (ii) 190 ℃ 로 조정한 건조기 (오븐) 로 3 분간의 열원에 비접촉의 가열 처리의 시트르산 가공지 (5 %, 10 % 또는 15 % 시트르산 처리) 및 DMDHEU 가교 원지를 사용하여, 매몰 처리 후의 인장 강도 측정을 실시하였다. 또한, 가공액의 도포량 (침지 도포량) 그리고 유효 성분량 (시트르산량, DMDHEU 량) 은 표 5 와 같다.

[0197] 〈알칼리 처리〉

[0198] 상기 순서로 얻어진 (i) 접촉 가열 처리 또는 (ii) 비접촉 가열 처리의 시트르산 가공지 (5 %, 10 % 또는 15 % 시트르산 처리) 및 DMDHEU 가교 원지를, 하기 조건으로 알칼리 처리하였다.

[0199] (h) 탄산칼륨 2 질량% 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 24 시간 침지시켰다.

[0200] (j) 수산화칼슘 포화 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 24 시간 침지시키고, 처리 후에 물로 린스하였다.

[0201] 〈인장 강도의 측정〉

[0202] 알칼리 처리 전의 시트르산 가공지 (5 %, 10 % 또는 15 % 시트르산 처리) 및 DMDHEU 가교 원지에 대해, 전술한 순서로 물 처리 후의 인장 강도를 측정하였다.

[0203] 또 알칼리 처리 전의 시트르산 가공지 (5 %, 10 % 또는 15 % 시트르산 처리) 및 DMDHEU 가교 원지, 그리고, 알칼리 처리 (h) 또는 (j) 후의 시트르산 가공지 (5 %, 10 % 또는 15 % 시트르산 처리) 및 DMDHEU 가교 원지

에 대해, 전술한 순서로 매몰 처리 (2 주간, 4 주간) 를 실시하여, 매몰 처리 후의 인장 강도를 측정하고, 매몰 처리 내부 지수를 산출하였다.

[0204] 얻어진 결과를 표 8 (접촉 가열 처리), 표 9 (비접촉 가열 처리) 에 각각 나타낸다. 또, 표 8 로 나타내는 접촉 가열 처리한 DMDHEU 가교 원지 및 각각의 시트르산 가교 원지가, 알칼리 처리 (h)/(j) 또한 매몰 처리 (2 주간, 4 주간) 후에 원지 전개한 모습을, 도 1a 내지 도 2d 의 사진으로 확인할 수 있고, 표 9 로 나타내는 비접촉 가열 처리한 DMDHEU 가교 원지 및 각각의 시트르산 가교 원지가, 알칼리 처리 (h)/(j) 또한 매몰 처리 (2 주간, 4 주간) 후에 원지 전개한 모습을, 도 3a 내지 도 4d 의 사진으로 확인할 수 있다.

표 8

표 8 시험 결과 (접촉 가열 처리)

(원지 2 : 화학 섬유 흔초 크라프트 펄프지) 접촉 가열 처리			DMDHEU	시트르산		
				5%	10%	15%
물 처리		인장 강도[N/30mm]	67.5±5.5	53.1±5.0	59.8±3.5	59.4±3.6
		매몰 처리 내부 지수	100	100	100	100
매몰 처리	2 주간	인장 강도[N/30mm]	64.7±2.4	32.7±3.8	56.2±7.8	57.7±6.1
		매몰 처리 내부 지수	96	52	90	97
	4 주간	인장 강도[N/30mm]	59.7±2.1	15.9±0.9	46.7±5.9	56.9±2.3
		매몰 처리 내부 지수	88	25	75	96
알칼리 처리(h) +매몰 처리	2 주간	인장 강도[N/30mm]	65.7±8.6	측정 불가	측정 불가	9.4±6.2
		매몰 처리 내부 지수	97	분해	분해	15
	4 주간	인장 강도[N/30mm]	50.7±3.4	측정 불가	측정 불가	5.7±0.8
		매몰 처리 내부 지수	75	분해	분해	9
알칼리 처리(j) +매몰 처리	2 주간	인장 강도[N/30mm]	53.3±5.9	측정 불가	측정 불가	측정 불가
		매몰 처리 내부 지수	79	분해	분해	분해
	4 주간	인장 강도[N/30mm]	45.9±3.0	측정 불가	측정 불가	측정 불가
		매몰 처리 내부 지수	68	분해	분해	분해

※알칼리 처리(h) : 탄산칼륨 2 질량% 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 24 시간 침지.

[0205] 알칼리 처리(j) : 수산화칼슘 포화 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 24 시간 침지.

표 9

표 9 시험 결과 (비접촉 가열 처리)

(원지 2 : 화학 섬유 혼초 크라프트 펄프지) 비접촉 가열 처리			DMDHEU	시트르산		
				5%	10%	15%
물 처리		인장 강도[N/30mm]	62.7±4.6	65.4±4.6	67.7±8.1	64.6±4.5
		매몰 처리 내부 지수	100	100	100	100
매몰 처리	2주간	인장 강도[N/30mm]	57.0±3.4	57.7±6.2	65.5±8.3	64.1±6.0
		매몰 처리 내부 지수	91	88	97	99
	4주간	인장 강도[N/30mm]	58.9±4.4	37.1±6.2	67.1±3.1	65.0±5.0
		매몰 처리 내부 지수	94	57	99	101
알칼리 처리(h) +매몰 처리	2주간	인장 강도[N/30mm]	58.2±5.7	8.3±7.6	22.6±8.5	46.8±3.2
		매몰 처리 내부 지수	93	13	33	72
	4주간	인장 강도[N/30mm]	41.3±5.7	5.2±2.6	12.8±0.3	44.0±4.3
		매몰 처리 내부 지수	66	8	19	68
알칼리 처리(j) +매몰 처리	2주간	인장 강도[N/30mm]	58.8±3.1	측정 불가	측정 불가	측정 불가
		매몰 처리 내부 지수	94	분해	분해	분해
	4주간	인장 강도[N/30mm]	29.4±4.9	측정 불가	측정 불가	측정 불가
		매몰 처리 내부 지수	47	분해	분해	분해

※알칼리 처리(h) : 탄산칼륨 2 질량% 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 24 시간 침지.
알칼리 처리(j) : 수산화칼슘 포화 수용액에, 상온 (20 ℃ ± 5 ℃) 하에서 24 시간 침지.

[0206]

[0207] 표 8 에 나타내는 접촉 가열 처리의 경우, 시트르산 가공지 (10 %) 및 시트르산 가공지 (15 %) 는 모두, 토양 매몰 후 2 주 및 4 주 후에 있어서, 대략 8 할 이상의 내부 지수를 가지고 있고, 충분한 내부성을 가지고 있었다. 한편, 시트르산 가공지 (5 %) 에 있어서는, 토양 매몰 후 2 주 및 4 주 후에 있어서 일정한 강도는 가지고 있지만, 2 주 후의 내부 지수는 52, 4 주 후에는 25 로 저하되어, 시트르산 가교의 정도가 약한 것이 시사되는 결과가 되었다.

[0208] 또, 알칼리 처리 (h) 후에 매몰 처리를 실시한 샘플에 있어서, 시트르산 가공지 (15 %) 에 있어서는 4 주의 매몰 처리 후에 있어서도 종이의 형상을 유지하고 있었지만, 2 주 경과 후에는 내부 지수가 15, 4 주 후에는 9 로 저하되었다.

[0209] 또한 알칼리 처리 (j) 와 매몰 처리를 실시한 샘플에서는 모든 시트르산 농도에 있어서 2 주 후에는 인장 강도를 측정할 수 없을 정도로 분해가 진행되었다.

[0210] 도 1a 내지 도 2d 의 각 원지의 전개 사진으로부터도 표 8 의 인장 강도에 상당하는 원지 상태를 육안으로 확인할 수 있었다.

[0211] 표 9 에 나타내는 비접촉 가열 처리의 경우, 토양 매몰 후 2 주 후에 있어서는 시트르산 가공지 (5 %), 시트르산 가공지 (10 %) 및 시트르산 가공지 (15 %) 모두에 있어서, 토양 매몰 후 4 주 후에 있어서는 시트르산 가공지 (10 %) 및 시트르산 가공지 (15 %) 에 있어서, 대략 9 할 이상의 내부 지수를 가지고 있고, 충분한 내부성을 가지고 있었다. 한편, 시트르산 가공지 (5 %) 에 있어서는, 토양 매몰 후 4 주 후에 있어서 일정한 강도는 가지고 있지만, 4 주 후의 내부 지수는 57 로 저하되어, 시트르산 가교의 정도가 약한 것이 시사되는 결과가 되었다.

[0212] 또, 알칼리 처리 (h) 후에 매몰 처리를 실시한 샘플에 있어서, 시트르산 가공지 (5 %), 시트르산 가공지 (10 %) 및 시트르산 가공지 (15 %) 모두에 있어서, 토양 매몰 후 2 주 후 및 4 주 후에 있어서도 종이의 형상을 유지하고 있었지만, 시트르산 가공지 (5 %) 및 시트르산 가공지 (10 %) 에 있어서는 토양 매몰 2 주 후에서

이미 내부 지수가 50 을 하회하여, 시트르산 가교의 정도가 약한 것이 시사되는 결과가 되었다.

[0213] 또한 알칼리 처리 (j) 와 매몰 처리를 실시한 샘플에서는 모든 시트르산 농도에 있어서 2 주 후에는 인장 강도를 측정할 수 없을 정도로 분해가 진행되었다.

[0214] 도 3a 내지 도 4d 의 각 원지의 전개 사진으로부터도 표 9 의 인장 강도에 상당하는 원지 상태를 육안으로 확인할 수 있었다.

[0215] 이상의 결과로부터, 접촉 가열 처리에서는, 10 % 이상의 시트르산 농도로 처리한 시트르산 가공지에 있어서 일정한 내부성을 부여할 수 있고, 특히 알칼리 처리 (j) : 수산화칼슘 포화 수용액의 24 시간 침지에 의해 시트르산 가교에 있어서의 탈에스테르화가 진행되어, 한 번 내부성을 실시한 원지에 다시 분해성을 부여할 수 있는 것을 시사하는 결과가 되었다.

[0216] 또 비접촉 가열 처리에서는 5 % 이상의 시트르산 농도로 처리한 시트르산 가공지에 있어서 일정한 내부성을 부여할 수 있고, 특히 알칼리 처리 (j) : 수산화칼슘 포화 수용액의 24 시간 침지에 의해 시트르산 가교에 있어서의 탈에스테르화가 진행되어, 한 번 내부성을 실시한 원지에 다시 분해성을 부여할 수 있는 것을 시사하는 결과가 되었다.

[0217] 이들의 결과는, 토양 매몰 시험에 있어서도, 알칼리 처리에서 사용하는 액의 종류에 따라 시트르산 가공지의 분해 레벨을 제어할 수 있는 것, 또, 시트르산 가교의 강도와 탈에스테르화의 용이함에 상관이 있는 것을 시사하는 것이었다.

[0218] 또한, 비접촉 가열 처리에 의한 샘플은, 접촉 가열 처리에 의한 샘플에 비해 매몰 처리 후의 인장 강도·내부 지수 모두 높고, 또 알칼리 처리 (h) : 탄산칼륨 2 질량% 수용액의 24 시간 침지를 거친 후에 있어서도 내부성을 가지고 있고, 가열 처리 방법에 의해서도 시트르산 가공지의 분해를 컨트롤할 수 있는 것을 시사하는 결과를 얻을 수 있었다.

[0219] 또 표 8 및 표 9 에 나타내는 바와 같이, DMDHEU 가교 원지를 사용한 샘플은, 물 처리만의 샘플과 비교하여 2 주간의 매몰 처리를 실시한 샘플, 그리고 알칼리 처리 (h) ~ (j) 와 2 주간의 매몰 처리를 실시한 샘플 중 어느 것에 있어서도, 인장 강도가 다소 저하되어 있었지만, 내부 지수는 대략 8 할 이상을 달성하여, 충분한 내부성을 가지고 있었다. 따라서 2 주간의 매몰 시험에서는, DMDHEU 가교 원지에 있어서는, 알칼리 종류나 가열 처리 방법의 차이에 의한 분해 촉진 효과의 차는 거의 확인되지 않았다.

[0220] 또 4 주간의 매몰 처리를 실시했을 경우, 물 처리만의 샘플과 비교하여, 인장 강도가 다소 저하되어 있었지만, 9 할 정도의 내부 지수를 갖고, 충분한 내부성을 가지고 있었다. 한편, 매몰 전에 알칼리 처리 (h) 또는 (j) 를 실시한 샘플은, 매몰 후를 2 주 후와 비교하여, 4 주 경과 후에 인장 강도 및 내부 지수가 저하되어 있고, DMDHEU 가교 원지에 있어서도 알칼리 처리에 의해 약간의 분해 촉진 효과를 확인할 수 있었다.

[0221] <실시예 5> 육묘 화분체의 재배 시험

[0222] [원지·화분체의 제조]

[0223] 전술한 <실시예 1> 과 같이, 원지 1 로부터 DMDHEU 처리한 DMDHEU 가교 원지 (농도 3.6 질량%, 접촉 가열) 및 시트르산 처리한 10 % 시트르산 가교 원지 (시트르산 농도 10.0 질량%·차아인산 Na 농도 2.0 질량%, 접촉 가열) 를 제조하였다. 또한, 동일하게, 5 % 시트르산 가교 원지 (시트르산 농도 5.0 질량%·차아인산 Na 농도 1.0 질량%, 접촉 가열) 및 15 % 시트르산 가교 원지 (시트르산 농도 15.0 질량%·차아인산 Na 농도 3.0 질량%, 접촉 가열) 도 제조하였다.

[0224] 또 전술한 <실시예 3> 과 같이, 원지 2 로부터 DMDHEU 처리한 DMDHEU 가교 원지 (농도 3.6 질량%, 접촉 가열) 및 시트르산 처리한 10 % 시트르산 가교 원지 (시트르산 농도 10.0 질량%·차아인산 Na 농도 2.0 질량%, 접촉 가열) 를 제조하였다.

[0225] 상기와 같이 제조한 6 종류 원지를 각각, DMDHEU 가교 원지 (원지 1), 5 % 시트르산 가교 원지 (원지 1), 10 % 시트르산 가교 원지 (원지 1), 15 % 시트르산 가교 원지 (원지 1), DMDHEU 가교 원지 (원지 2), 10 % 시트르산 가교 원지 (원지 2) 라고도 칭한다.

[0226] 상기 6 종류 원지로부터, 도 5 와 같은 육묘 화분체를 제조하였다. 그 육묘 화분체는, 바닥이 없고, 뿌리의 하방향으로의 신장의 자유도가 높은 통형상으로 되어 있다.

[0227] [재배 시험]

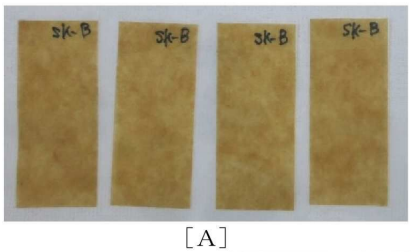
[0228] 상기 6 종류 원지에 의해 제조한 육묘 화분체에 슈퍼 배토 (니혼 텐사이 제당 제조) 를 충전하고 소송채를 파종하여 3 주간 육묘하였다. 그 후, 화산재 토양과 도내 파 배토 (니혼 텐사이 제당 제조) 를 2 : 1 로 혼합한 것을 넣은 플랜터에 이식하고 3 주간 (22 일간) 재배하였다. 플랜터로의 이식 전에 수산화칼슘 포화 수용액에, 16 시간 담그는 것 (이하, 알칼리 처리) 및 알칼리 미처리의 것을 형성하고, 3 주간 (22 일간) 재배 후, 식물 생육에 대한 영향을 관찰로 평가하였다. 그리고 육묘 화분체를 회수하여, 화분체 분해 정도를 평가하였다.

[0229] 도 6 ~ 도 11 은 각각 상기 6 종류 원지에 의해 제조한 육묘 화분체로 육묘한 소송채의 생장 상황 및 각각 화분체의 분해 상황의 사진이다.

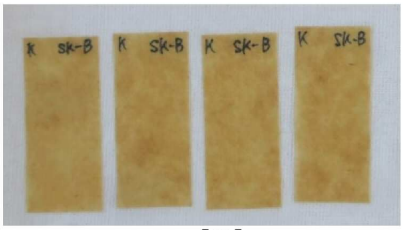
[0230] 도 6 및 도 10 으로부터, 알칼리 처리 및 미처리의 화분체 양자 모두 화분체의 형태는 유지되고, 찢김도 관찰되지 않고, 외관상의 상이는 관찰되지 않았다. 도 7, 도 8, 도 9, 도 11 로부터, 알칼리 처리한 육묘 화분체는 거의 분해되었다. 미처리의 육묘 화분체는, 화분체의 형태는 유지되고, 찢김도 관찰되지 않았다. 그리고, 도 6 ~ 도 11 로부터, 알칼리 처리에 의한 식물 생육에 대한 영향은 확인되지 않았다.

도면

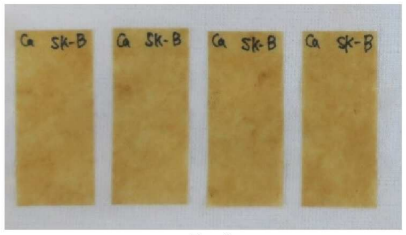
도면1a



[A]

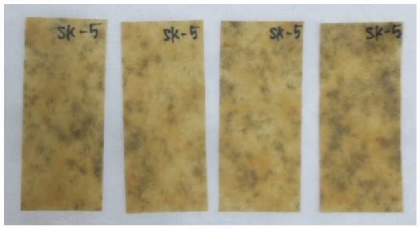


[B]



[C]

도면1b



[A]

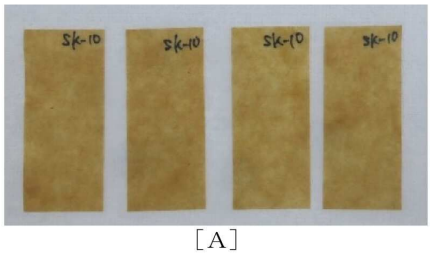


[B]

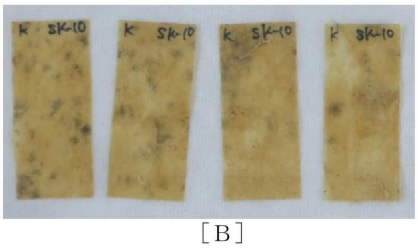


[C]

도면1c



[A]



[B]

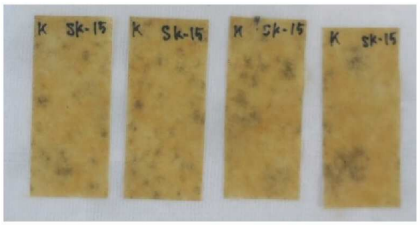


[C]

도면1d



[A]

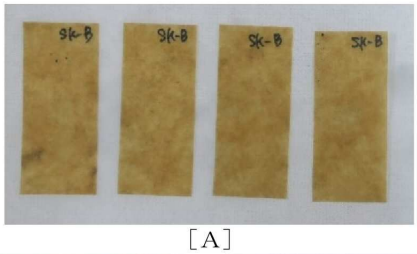


[B]

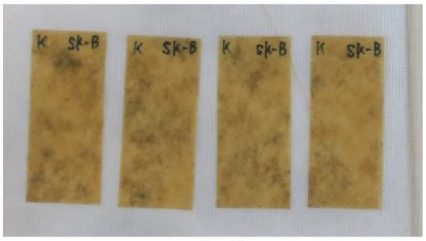


[C]

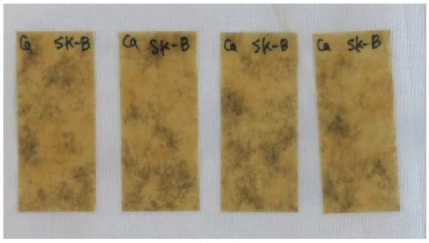
도면2a



[A]



[B]

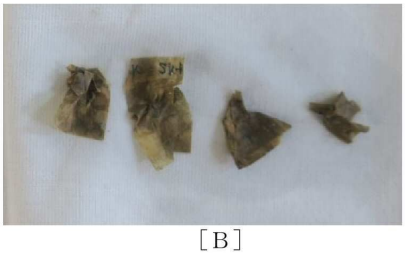


[C]

도면2b



[A]

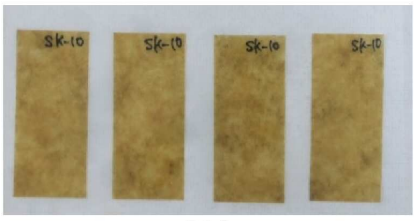


[B]

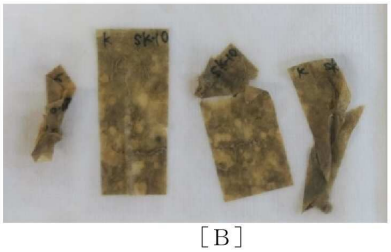


[C]

도면2c



[A]

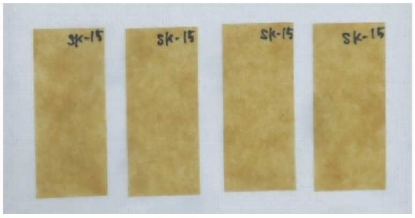


[B]

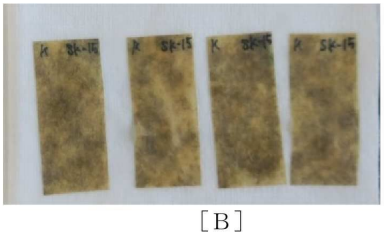


[C]

도면2d



[A]

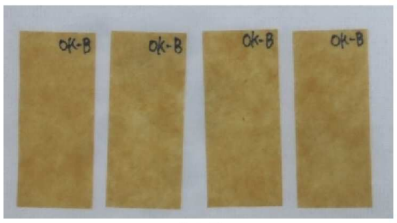


[B]

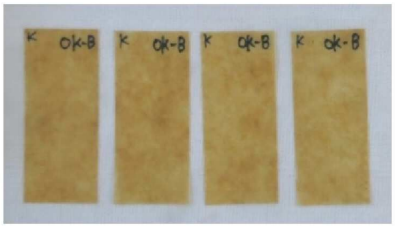


[C]

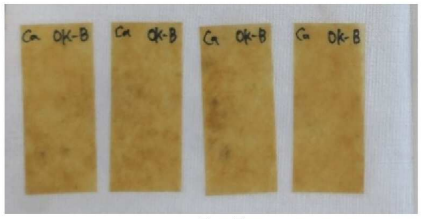
도면3a



[A]

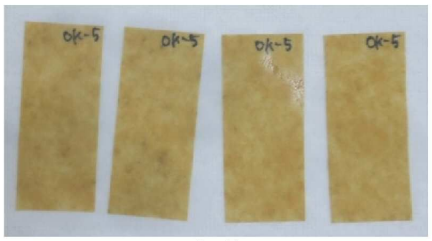


[B]

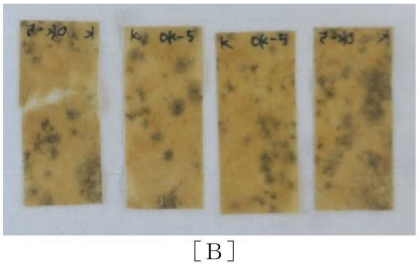


[C]

도면3b



[A]

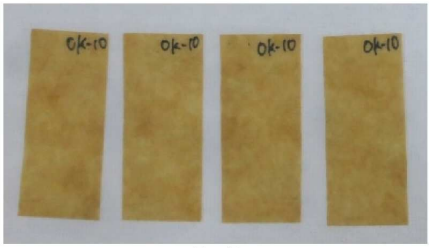


[B]

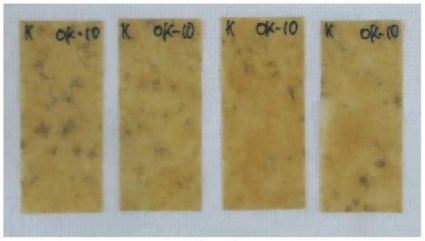


[C]

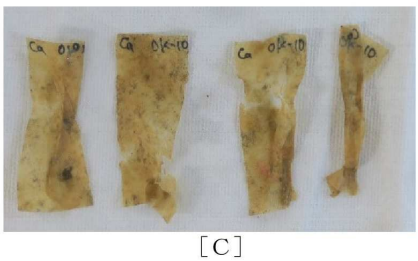
도면3c



[A]

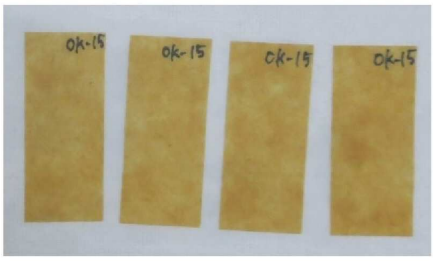


[B]



[C]

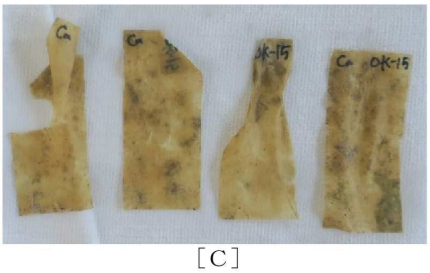
도면3d



[A]

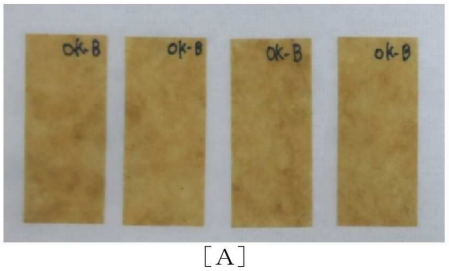


[B]

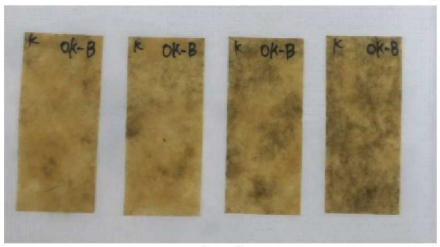


[C]

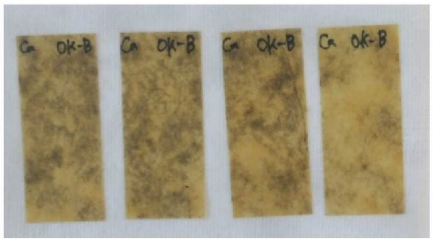
도면4a



[A]

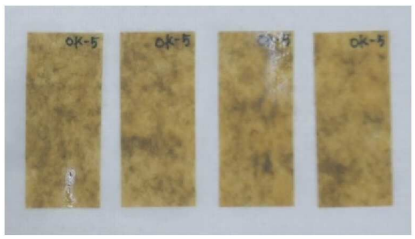


[B]

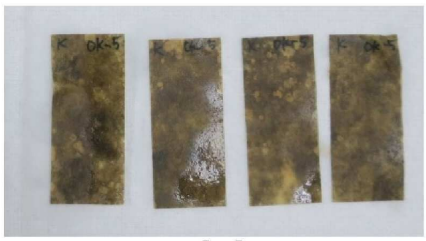


[C]

도면4b



[A]

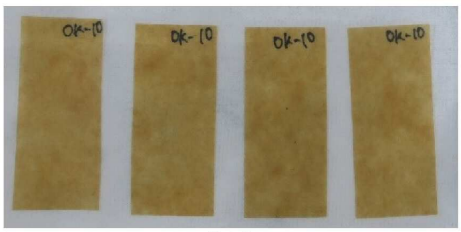


[B]

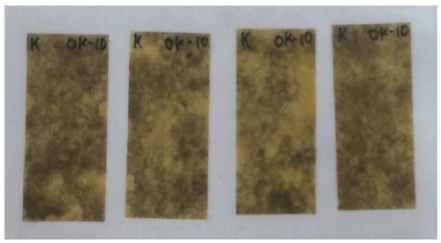


[C]

도면4c



[A]

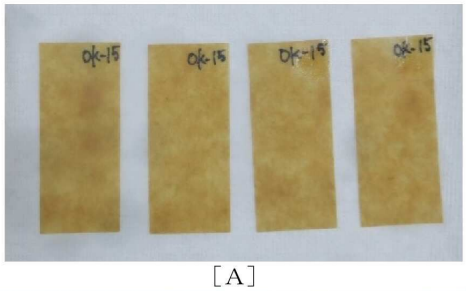


[B]

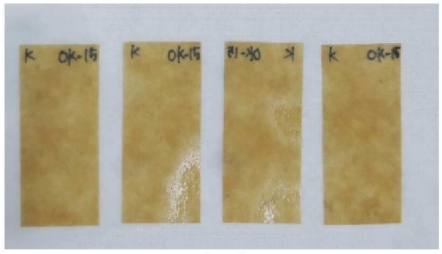


[C]

도면4d



[A]



[B]



[C]

도면5



육묘 화분체

도면6



(a)



(b)

도면7



(a)



(b)

도면8



(a)



(b)

도면9



(a)



(b)

도면10



(a)



(b)

도면11



(a)



(b)