



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월06일
(11) 등록번호 10-1885558
(24) 등록일자 2018년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21H 13/10 (2006.01) D21C 3/02 (2006.01)
D21C 9/00 (2006.01) D21C 9/10 (2006.01)
D21C 9/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D21H 13/10 (2013.01)
D21C 3/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0026092
(22) 출원일자 2017년02월28일
심사청구일자 2017년02월28일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070040551 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
충남대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
서영범
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 501동 1701호(전민동, 엑스포아파트)
이윤우
대전광역시 대덕구 동춘당로 178, 111동 1406호(법동, 보람아파트)
(74) 대리인
최규환

전체 청구항 수 : 총 8 항

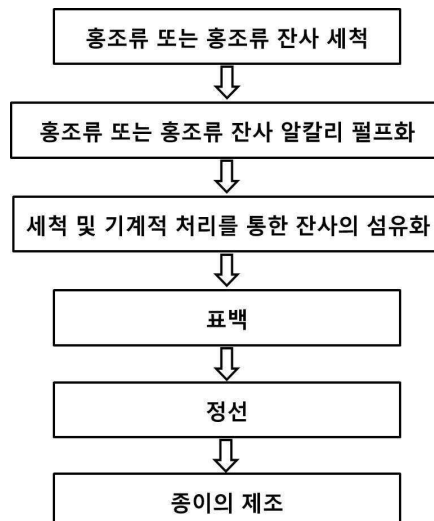
심사관 : 유재영

(54) 발명의 명칭 알칼리 수용액으로 펄핑한 홍조류 또는 홍조류 잔사를 이용하는 펄프의 제조방법 및 이로부터 제조된 종이

(57) 요약

본 발명은 (1) 홍조류; 또는 우무 성분을 추출하고 남은 홍조류 잔사(residue);를 세척하는 단계; (2) 상기 세척한 홍조류 또는 홍조류 잔사를 알칼리 수용액에 침지하여 펄핑하는 단계; (3) 상기 펄핑 단계 이후에, 40~100℃의 물속에서 기계적 처리를 통한 섬유화를 수행하는 단계; (4) 상기 섬유화된 잔사를 표백하는 단계; 및 (5) 상기 표백된 잔사를 크리너와 스크린을 이용하여 정선하는 단계;를 포함하는 홍조류를 이용하는 펄프의 제조방법과 상기 펄프를 이용하여 제조된 종이에 관한 것이다. 상세하게는 상기 단계 (4)에서, 과산화수소, 가성소다 및 규산소다를 혼합한 표백제로 표백하는 것을 특징으로 하는 홍조류 잔사를 이용한 펄프의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D21C 9/007 (2013.01)

D21C 9/1063 (2013.01)

D21C 9/163 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 홍조류; 또는 우무 성분을 추출하고 남은 홍조류 잔사(residue);를 세척하는 단계;
- (2) 상기 세척한 홍조류 또는 홍조류 잔사를 알칼리 수용액에 침지하여 펄핑하는 단계;
- (3) 상기 펄핑 단계 이후에, 40~100℃의 물속에서 기계적 처리를 통한 섬유화를 수행하는 단계;
- (4) 상기 섬유화된 잔사를 과산화수소, 가성소다 및 규산소다를 이용하여 1~4회 표백하는 단계; 및
- (5) 상기 표백된 잔사를 크리너와 스크린을 이용하여 정선하는 단계;를 포함하는 홍조류를 이용하는 펄프의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 홍조류는 우뚝가사리목, 돌가사리목, 도박목 및 국수나물목으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 홍조류를 이용하는 펄프의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 (2)에서 1 건조중량부의 홍조류 또는 홍조류 잔사를 2~50 중량부의 알칼리 수용액에 펄핑하는 것을 특징으로 하는 홍조류를 이용하는 펄프의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 (2)에서 알칼리 수용액은 0.1~20중량%의 알칼리 약품을 포함하는 것을 특징으로 하는 홍조류를 이용하는 펄프의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 알칼리 약품은 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 메타규산나트륨 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 홍조류를 이용하는 펄프의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 (3)의 섬유화 단계는 비터, 호모 믹서(homo mixer), 호모제나이저(homogenizer), 고농도 믹서 또는 디스퍼서(disperser)를 이용하여 가늘게 분리하고, 40~100℃의 온도에서 크리너, 분급기(fractionator) 또는 메쉬 스크린으로 우무 성분과 불순물을 분리하기를 1~5회 수행하는 단계인 것을 특징으로 하는 홍조류를 이용하는 펄프의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

- (1) 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 홍조류를 이용하는 펄프의 제조방법으로 펄프를 제조하는 단계; 및
- (2) 상기 펄프를 이용하여 종이를 제조하는 단계;를 포함하는 종이의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 단계 (1)에서 홍조류로부터 제조된 펄프에 목재 펄프를 추가로 혼합하는 단계를 포함하는 종이의 제조방법.

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알칼리 수용액으로 펄핑한 홍조류 또는 홍조류 잔사를 이용하는 펄프의 제조방법 및 이로부터 제조된 종이에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 식물 원료를 기계적 또는 화학적으로 처리하여 얻어진 섬유를 펄프라고 한다. 실제로, 목재 외에 면, 대마, 아마, 황마, 저마, 마닐라삼, 삼지닥나무, 닥나무, 짚, 에스파르토, 대나무 또는 버개스 등이 펄프의 원료로 사용되고 있다. 펄프의 주요 원료인 목재는 주로 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌으로 구성되어 있으며, 이들 성분은 세포벽과 세포 사이의 층을 구성하는 물질로서 모든 수종에 90% 이상으로 존재한다. 부성분으로는 수지, 정유, 유지, 탄닌, 플라보노이드 등의 추출물과 그 밖의 무기물이 있다. 이 가운데, 셀룰로오스는 천연에 존재하는 유기 화합물 중 가장 많은 양으로 존재하며, 식물 세포벽을 이루는 주성분이다. 셀룰로오스는 상온에서 물, 묽은 산 및 알칼리에 녹지않는 고분자 물질이다. 목재 셀룰로오스를 공업적으로 이용하기 위하여 증해, 표백, 정제 등의 과정을 걸쳐 종이를 제조하거나 목재를 가수분해시켜서 목재당(wood sugar)으로 이용하기도 하며, 여러 가지 화학 처리를 하여 셀룰로오스 유도체를 만들어 활용하고 있다. 원료에서 펄프를 얻기까지 여러 가지 작업이 행하여지나, 크게 펄프 원료의 준비, 펄프화 및 펄프의 정제로 분류할 수 있다.

[0003] 목재 원료를 펄프화하기 쉬운 상태로 가공하는 단계에는 절단, 박피, 선별 등의 작업이 있으며, 이는 원료의 종류에 따라 적절히 행한다. 준비 단계를 마친 원료로부터 섬유를 얻는 단계를 펄프화 단계라고 하며, 펄프 제조에서 가장 중요한 단계이다. 펄프 원료인 목재의 복합 세포 사이의 층을 쇄목기 등으로 파괴하거나, 수증기로 연화한 후 물리력을 사용하여 이를 파괴하여 섬유를 얻을 수 있다. 이렇게 화학적 처리 없이 간단한 기계적 처리만으로 얻어지는 펄프를 기계 펄프라고 한다. 기계 펄프는 수율이 높고 생산비가 저렴하나, 리그닌 함량이 많아 고급 지종의 원료로는 적당하지 않다. 펄프 원료를 탈 리그닌 약품으로 처리하면 복합 세포 사이의 층이 용해되어 섬유상으로 해리된다. 이러한 방법으로 제조한 펄프를 화학 펄프라고 한다. 화학 펄프 제조시 원료의 세포 사이의 층에 있는 리그닌은 물론 세포막 리그닌의 대부분이 제거됨과 동시에 많은 헤미셀룰로오스도 용해되고, 약간의 셀룰로오스도 분해된다. 화학 펄프는 품질, 즉 셀룰로오스의 순도는 높지만, 기계 펄프에 비해 수율이 낮고 생산비가 높은 단점이 있다. 화학 펄프의 제조법으로 아황산법, 소다법, 황산염법 등이 있다. 정선 단계는 펄프화 단계를 거친 원료에서 얻어진 섬유를 세척하고 선별하여 완전히 펄프화 되지 않은 부분과 협잡물을 제거하는 단계이며, 이후 필요에 따라 표백할 수 있다. 레이온 펄프와 같이 고도의 품질을 필요로 하는 것에 대해서는 특정한 정제 처리를 행한다. 그러나, 전 세계적으로 목재 자원 고갈이 심각해짐에 따라, 삼림과 환경을 보호하면서 종이 원료 펄프를 생산하는 것이 당 업계가 직면하고 있는 과제이다. 이러한 과제를 해결하기 위한 방안으로서, 비-목질계 섬유로부터 제지용 펄프를 생산하는 기술이 주목을 받게 되었다. 그러나, 기존 비-목질계 펄프를 제조하기 위해서는 까다로운 단계를 거쳐야하며, 펄프를 제조할 때에도 독성이 강한 화학물질이 사용되므로 환경이 오염된다는 문제점이 있다.

[0004] 한편, 홍조류는 엽록소 외에 홍조소와 남조소를 함유하고 있어 붉은빛 또는 자줏빛을 띤 해초로서, 다른 조류보다 비교적 깊은 물에 서식하고, 크기가 비교적 작으며, 종류는 4,000여 종으로 매우 다양하다. 홍조류는 녹조류, 갈조류보다 서식 범위가 넓어 얕은 수심에서부터 광선이 닿는 깊은 수심에까지 자생한다. 홍조류는 해조류 중에서도 근양사라고 불리우는 섬유를 많이 포함하고 있으며, 이들 섬유는 지름이 수 마이크로론으로 모든 홍조류에서 거의 일정한 크기로 이루어져 있다. 또한, 홍조류 섬유는 백색도 및 불투명도가 우수하고 홍조류 섬유 간의 결합능력이 우수하다. 홍조류 섬유의 결정성은 셀룰로오스 섬유와 유사하며, 특히 표백된 홍조류 섬유의 열적 특성은 셀룰로오스 섬유보다 우수하다. 홍조류로는 김, 우뚝가사리, 개우무, 새발, 꼬시래기, 가시우무, 비단풀, 단박, 도박, 국수나물, 돌가사리, 석목 및 지누아리 등이 있다. 홍조류의 내부 젤 추출물은 식품의 첨가제, 건강보조식품, 한천 재료 등으로 모두 활용되고 있다.

[0005] 한국등록특허 제811193호에 홍조류를 산성 수용액에 침지하여 홍조류 외피에 형성된 탄산 칼슘을 제거하는 단계, 젤 성분을 용해시킬 수 있는 추출용매에 홍조류를 침지하여 젤 성분을 상기 추출용매에 용해시키는 단계, 젤 성분이 용해된 용액을 제거하여 그 잔존물인 잔사를 수집하여 펄프화하는 단계를 포함하는 홍조류를 이용한 펄프와 종이 제조방법이 개시되어 있고, 한국등록특허 제986174호에 홍조류를 이용한 펄프의 제조방법이 개시

되어 있으며, 한국등록특허 제1655341호에 홍조류를 이용한 펄프의 연속식 제조방법에 관한 것이 개시되어 있으나, 본 발명의 알칼리 수용액으로 펄핑한 홍조류 또는 홍조류 잔사를 이용하는 펄프의 제조방법 및 이로부터 제조된 종이에 대해 개시된 바 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 요구에 의해 도출된 것으로서, 본 발명은 알칼리 수용액으로 펄핑한 홍조류 또는 홍조류 잔사를 이용하는 펄프의 제조방법 및 이로부터 제조된 종이를 제공하고, 본 발명의 제조방법은 환경에 유해한 표백제를 사용하지 않고도 약품사용량을 현저히 줄이면서 밀도, 열단장, 신장율, 평활도, 불투명도 및 백색도가 우수한 종이를 제조할 수 있음을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 홍조류; 또는 우무 성분을 추출하고 남은 홍조류 잔사(residue);를 세척하는 단계; (2) 상기 세척한 홍조류 또는 홍조류 잔사를 알칼리 수용액에 침지하여 펄핑하는 단계; (3) 상기 펄핑 단계 이후에, 40~100℃의 물속에서 기계적 처리를 통한 섬유화를 수행하는 단계; (4) 상기 섬유화된 잔사를 표백하는 단계; 및 (5) 상기 표백된 잔사를 크리너와 스크린을 이용하여 정선하는 단계;를 포함하는 홍조류를 이용하는 펄프의 제조방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 (1) 상기 홍조류를 이용하는 펄프의 제조방법으로 제조된 펄프를 마련하는 단계; 및 (2) 상기 펄프를 이용하여 수초지를 제조하는 단계;를 포함하는 종이의 제조방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 종이의 제조방법으로 제조된 종이를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명은 (1) 홍조류; 또는 우무 성분을 추출하고 남은 홍조류 잔사(residue);를 세척하는 단계; (2) 상기 세척한 홍조류 또는 홍조류 잔사를 알칼리 수용액에 침지하여 펄핑하는 단계; (3) 상기 펄핑 단계 이후에, 40~100℃의 물속에서 기계적 처리를 통한 섬유화를 수행하는 단계; (4) 상기 섬유화된 잔사를 표백하는 단계; 및 (5) 상기 표백된 잔사를 크리너와 스크린을 이용하여 정선하는 단계;를 포함하는 홍조류를 이용하는 펄프의 제조방법에 관한 것으로, 상기 단계 (2)의 펄핑 단계에서, 산 용액을 이용하지 않고, 알칼리 용액을 이용하며, 상기 단계 (3)에서 비터, 호모믹서(homomixer), 고농도 믹서, 호모게나이저(homogenizer), 디스퍼서(disperser), 크리너(cleaner), 분급기 (fractionator) 및 스크린의 기계적 처리를 통한 섬유화를 수행함으로써, 상기 단계 (4)에서 종래 기술에서 사용하고 있는 이산화염소를 이용하지 않고, 과산화수소, 가성소다 및 규산소다를 혼합하여 사용하는 것이 특징이다. 따라서 본 발명은 고가이면서 환경오염을 유발하는 이산화염소를 사용하지 않는 이점이 있을 뿐만 아니라, 종래의 기술로 제조한 펄프를 사용하여 제조한 종이에 비해 불투명도, 평활도 및 백색도가 우수한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 펄프의 제조단계를 나타낸 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명은 (1) 홍조류; 또는 우무 성분을 추출하고 남은 홍조류 잔사(residue);를 세척하는 단계;

[0013] (2) 상기 세척한 홍조류 또는 홍조류 잔사를 알칼리 수용액에 침지하여 펄핑하는 단계;

[0014] (3) 상기 펄핑 단계 이후에, 40~100℃의 물속에서 기계적 처리를 통한 섬유화를 수행하는 단계;

[0015] (4) 상기 섬유화된 잔사를 표백하는 단계; 및

[0016] (5) 상기 표백된 잔사를 크리너와 스크린을 이용하여 정선하는 단계;를 포함하는 홍조류를 이용하는 펄프의 제조방법에 관한 것이다.

[0017] 상기 홍조류는 우뚝가사리목, 돌가사리목, 도박목 및 국수나물목으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것이 바람직하지만, 이에 한정하는 것은 아니다.

- [0018] 상기 단계 (2)에서 1 건조중량부의 홍조류 잔사를 2~50 중량부의 알칼리 수용액에 침지하는 것이 바람직하며, 알칼리 수용액은 0.1~20중량%의 알칼리 약품을 포함하는 것이 바람직하고, 상기 알칼리 약품은 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 메타규산나트륨 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것이 바람직하지만 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0019] 상기 단계 (3)의 섬유화 단계는 비터를 이용하여 고해를 실시하여 잔사(residue)를 죽의 형태로 만든 후, 호모 믹서(homo mixer)를 이용하여 가늘게 분리하고, 메쉬 스크린으로 분리하기를 1~5회 수행하는 것이 바람직하지만, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0020] 상기 단계 (4)에서 표백은 과산화수소, 가성소다 및 규산소다를 이용하여 1~4회 수행하는 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 잔사의 건조중량에 대해 40~100℃에서 5~30중량%의 과산화수소, 1~10중량%의 가성소다 및 0.5~5.0 중량%의 규산소다를 첨가하여 1차 표백을 수행하고, 40~100℃에서 5~20중량%의 과산화수소, 1~10 중량%의 가성소다 및 0.25~5.0중량%의 규산소다를 첨가하여 2차 표백을 수행하는 것이지만 이에 한정하지 않는다.
- [0021] 또한, 본 발명은 (1) 본 발명의 홍조류를 이용하는 펄프의 제조방법으로 제조된 펄프를 마련하는 단계; 및
- [0022] (2) 상기 펄프를 이용하여 수조지를 제조하는 단계;를 포함하는 종이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0023] 상기 단계 (1)에서 홍조류로부터 제조된 펄프 이외에 목재 펄프를 추가로 마련하여 홍조류 펄프 및 목재 펄프를 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명은 상기 종이의 제조방법으로 제조된 종이에 관한 것이다.
- [0025] 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.
- [0026] **실시예 1.**
- [0027] 우무를 추출한 우뭇가사리(홍조류)의 잔사를 취하여 충분히 세척하고 불순물을 최대한 제거한 후, 1kg(건조중량)을 취하여 펄프화 하였다. 잔사 1kg(건조중량)을 높은 압력에 견디는 펄핑기에 넣고, 가성소다(수산화나트륨) 1중량%를 포함하는 20ℓ의 알칼리 수용액을 펄핑기에 투입하였다. 이후, 120℃에서 2시간 동안 펄핑을 실시하였다.
- [0028] 펄핑 단계 이후, 잔사는 추출액과 분리시키고 80℃에서 비터(beater)로 섬유화(고해)를 실시하여 잔사들을 죽과 같은 형태로 만들었다.
- [0029] 죽과 같이 된 잔사는 80℃에서 호모 믹서를 이용하여 가늘게 분리시켜 200 메쉬 스크린을 통해 분리하였다. 이때, 스크린에 남은 잔사의 건조중량은 세척 단계 이후 잔사의 건조중량을 100%로 기준했을 때, 28.2% 정도로, 펄핑 전 세척 후의 잔사 건조중량에 비해 감소한 것이다. 따라서, 약품으로 표백해야 할 잔사의 양이 28.2%로 감소한 것이다. 표백은 섬유화가 끝난 잔사를 10% 농도로 실시하였고, 잔사(residue) 건조중량에 대해 20중량%의 과산화수소(35% 농도); 3중량%의 가성소다; 및 1중량%의 규산소다(메타규산나트륨);를 첨가하여 1차 표백을 90℃에서 1시간 동안 실시하였다.
- [0030] 반응이 끝난 잔사에, 10중량%의 과산화수소(35% 농도); 1.5중량%의 가성소다; 및 0.5중량%의 규산소다;를 첨가하여 2차 표백을 90℃에서 1시간 동안 실시하였다. 표백이 끝난 섬유는 스크린과 크리너를 사용하여 불순물을 제거한 후에 농축 탈수시켜 펄프를 획득하였다.
- [0031] 상기한 바와 같이 제조된 홍조류 펄프를 이용하여 ISO 5269/1 표준 방법에 따른 평량 60g/m²의 종이를 제조하였으며, 홍조류 펄프의 특성을 비교하였다.
- [0032] **실시예 2.**
- [0033] 본 실시예 2는 펄핑이 끝난 잔사를 비터, 호모믹서 및 스크린을 이용하여 섬유화시키는 단계에서, 비터, 호모믹서와 스크린을 2회 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 최종적으로 스크린에 남은 잔사의 건조중량은 세척 단계 이후, 잔사의 건조중량을 100%로 기준했을 때, 24.1%로 감소하였다. 따라서 약품으로 표백해야 할 잔사의 양이 24.1%로, 펄핑 전 세척 후의 잔사(residue) 건조중량에 비해 감소한 것이다. 잔사의 표백 단계도 실시예 1과 동일하게 실시하였으며, 사용되는 표백제의 양은 잔사의 건조중량의 감소만큼 더 줄었다. 스크린과 크리너를 통한 정선이 끝난 홍조류 잔사 펄프를 이용하여 실시예 1과 동일하게 종이를 제조하였다.

- [0034] **실시예 3.**
- [0035] 본 실시예 3은 펄핑이 끝난 잔사를 비터, 호모믹서 및 스크린을 이용하여 섬유화시키는 단계에서, 비터, 호모믹서와 스크린을 3회 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 최종적으로 스크린에 남은 잔사의 건조중량은 세척 단계 이후, 잔사의 건조중량을 100%로 기준했을 때, 21.7%로 감소하였다. 따라서 약품으로 표백해야 할 잔사의 양이 21.7%로, 펄핑 전 세척 후의 잔사(residue) 건조중량에 비해 감소한 것이다. 잔사의 표백 단계도 실시예 1과 동일하게 실시하였으며, 사용되는 표백제의 양은 잔사의 건조중량의 감소만큼 더 줄었다. 스크린과 크리너를 통한 정선이 끝난 홍조류 잔사 펄프를 이용하여 실시예 1과 동일하게 종이를 제조하였다.
- [0036] **비교예 1.**
- [0037] 우무 추출단계가 끝난 우뭇가사리의 잔사를 취하여 충분히 세척하고 불순물을 최대한 제거한 후 1kg (건조중량)을 취하여 펄프화 하였다. 본 단계에서는 0.2중량%의 황산(순도 95%) 수용액 20ℓ와 잔사를 펄핑기에 넣고, 120℃의 온도로 올린 후에 2시간 동안 펄핑하였다. 펄핑 단계가 끝난 잔사의 건조중량은 세척이 끝난 잔사의 건조중량의 68.2%로 줄어쳐 있었다. 이는 약품으로 표백해야할 잔사의 양이 68.2%로, 펄핑 전 세척 후의 잔사(residue) 건조중량에 비해 감소하였으나, 본 발명의 실시예 1~3에 비해서는 감소량이 적어, 상기 실시예 1~3에 비해 엄청나게 많은 양의 표백 약품이 필요하였다. 또한, 본 발명의 실시예 1~3에서 처리한 과산화수소만으로는 백색도를 충분히 높일 수 없어 고가의 이산화염소를 사용하였다.
- [0038] 비교예 1의 표백 단계는 3차에 걸쳐 진행하였고, 이산화염소를 이용하여 1차 표백하였는데, 우뭇가사리 잔사의 건조중량대비 12.5중량%의 이산화염소(농도 8%)와 3중량%의 초산(순도 98%)을 혼합하여 사용하였으며, 10%의 농도에서 90℃로 1시간 처리하였다. 2차 표백단계는 과산화수소를 이용하였으며, 잔사의 건조중량 대비 20중량%의 과산화수소(농도 35%)와 2%의 가성소다(순도 99%)를 사용하였고, 10%의 농도에서 90℃로 1시간 처리하였다. 3차 표백은 과산화수소를 이용하였으며, 잔사의 건조중량 대비 10 중량%의 과산화수소(농도 35%)와 1%의 가성소다(순도 99%)를 사용하였고, 10% 농도에서 90℃로 1시간 처리하였다. 표백단계가 끝나고 스크린과 크리너를 통한 정선이 끝난 홍조류 잔사 펄프를 이용하여 실시예 1과 동일하게 평량 60g/m²의 종이를 제조하였다.
- [0039] **비교예 2.**
- [0040] 목재펄프 100%를 이용한 종이로서 침엽수 화학펄프와 활엽수 화학펄프를 무게비로 30:70으로 혼합하여 비터로 여수도 450ml까지 고해하였으며, 이 지료를 이용하여 평량 60g/m²의 종이를 제조하였다.
- [0041] **비교예 3.**
- [0042] 비교예 2와 동일하지만 고해된 목재펄프를 무게비로 70%, 실시예 2에서 제조된 홍조류 잔사 펄프를 무게비로 30% 혼합하여 평량 60g/m²의 종이를 제조하였다.
- [0043] **비교예 4.**
- [0044] 비교예 3과 동일하지만 고해된 목재펄프를 무게비로 60%, 실시예 2에서 제조된 홍조류 잔사 펄프를 무게비로 40% 혼합하여 평량 60g/m²의 종이를 제조하였다.
- [0045] **비교예 5.**
- [0046] 비교예 3과 동일하지만 고해된 목재펄프를 무게비로 50%, 실시예 2에서 제조된 홍조류 잔사 펄프를 무게비로 50% 혼합하여 평량 60g/m²의 종이를 제조하였다.
- [0047] **비교예 6.**
- [0048] 비교예 2와 동일하지만 고해된 목재펄프를 무게비로 70%, 중질탄산칼슘(직경 2~3 μm)을 무게비로 30% 혼합하여 평량 60g/m²의 종이를 제조하였다.
- [0049] **비교예 7.**
- [0050] 비교예 7은 실시예 1과 동일하지만 가성소다 대신에 황산을 사용하였으며, 황산 0.2 중량%를 포함하는 산성 용액 20ℓ를 펄핑에 사용하였고, 펄핑이 끝난 홍조류 잔사는 실시예 1과 동일한 방법으로 펄프를 제조하여 종이를

제조하였다.

[0051] 각 제조방법에 의해 제조된 종이의 밀도, 열단장, 신장율, 평활도, 불투명도, 백색도 및 회분(%)을 확인한 결과이며, 각 실시예 및 비교예에서 사용한 35% 과산화수소 용액 및 8% 이산화염소 수용액의 사용량을 표 1에 나타내었다.

표 1

[0052] 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조한 종이의 밀도, 열단장, 신장율, 평활도, 백색도 및 회분(%)을 확인한 결과

	밀도 g/cm ³	열단장 km	신장율 %	Bekk 평활도 sec		불투 명도 %	백색도 %	회분 %	과산화 수소 (35%) g/원료kg	이산화 염소 (8%) g/원료kg
				Top	Wire					
실시예1	0.59	4.35	4.3	68.2	35.3	94.3	86.9	2.3	221.7	
실시예2	0.61	5.12	4.7	75.4	35.7	93.3	87.2	1.5	189.4	
실시예3	0.60	5.06	3.8	78.2	39.8	96.7	88.3	2.6	170.6	
비교예1	0.58	4.37	4.2	59.8	32.5	92.6	86.2	3.2	258.8	1066.3
비교예2	0.72	7.42	2.7	7.8	6.3	72.1	82.3	1.2		
비교예3	0.68	6.88	2.7	22.8	18.5	83.2	83.5	1.8	51.1	
비교예4	0.67	6.45	3.0	34.2	21.3	85.3	86.2	1.6	68.3	
비교예5	0.65	5.98	3.1	43.2	22.8	86.6	84.5	1.6	85.4	
비교예6	0.57	3.17	2.2	18.3	10.4	84.3	84.8	29.8		
비교예7	0.57	4.25	3.2	54.3	28.3	95.2	78.1	3.1	436.2	

[0053] 상기 표 1에 개시한 바와 같이, 홍조류 펄프를 100% 사용한 실시예 1~3 및 이에 대비되는 비교예 1~7을 비교한 결과, 본 발명의 실시예 1~3의 홍조류 잔사 펄프를 이용하여 제조한 종이가 불투명도, 백색도 및 평활도가 현저히 높은 것을 알 수 있었다. 특히 홍조류 잔사의 알칼리 펄핑 단계 후에 80℃의 온도에서 섬유화시키는 단계를 1회 이상 반복하는 경우(실시예 1~3)가, 산을 이용한 펄핑 단계 후에 섬유화 단계를 거치지 않고 바로 표백 단계를 실시한 경우(비교예 1)에 비해 표백 약품의 소요량이 현저히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 비교예 1의 경우, 고가의 이산화염소를 다량 사용함에 따른 약품비용이 크게 늘어났으며, 환경오염을 크게 증대시키는 것을 알 수 있었다.

[0054] 또한, 펄핑 후 홍조류 잔사의 섬유화 단계를 2회 이상 반복함에 따라 홍조류 펄프의 평활도와 백색도가 증가하며, 약품 소요량이 감소하는 모습을 볼 수 있었다 (실시예 1은 1회 처리, 실시예 2는 2회 처리, 실시예 3은 3회 처리). 비교예 3, 비교예 4, 비교예 5는 탄산칼슘을 넣지 않고 실시예 2의 홍조류섬유를 각각 30%, 40%, 50% 넣었는데, 탄산칼슘을 30% 넣은 비교예 6에 비해 불투명도가 전혀 떨어지지 않으며, 강도적 성질과 평활도가 더 우수한 것을 볼 수 있다. 즉 본 발명에 의해 제조된 홍조류 섬유가 불투명도가 높고, 강도도 높은 종이를 만들 수 있음을 보이고 있다. 비교예 7은 알칼리가 아닌 산으로 펄핑한 경우, 과산화수소의 사용량이 커짐에도 불구하고, 백색도가 현저히 떨어짐을 보이고 있다.

도면

도면1

