



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월19일
(11) 등록번호 10-1276386
(24) 등록일자 2013년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21H 17/29 (2006.01) D21H 17/37 (2006.01)
D21H 17/44 (2006.01) D21H 23/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7015353
(22) 출원일자(국제) 2006년01월05일
심사청구일자 2010년12월28일
(85) 번역문제출일자 2007년07월04일
(65) 공개번호 10-2007-0104545
(43) 공개일자 2007년10월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/000233
(87) 국제공개번호 WO 2006/074255
국제공개일자 2006년07월13일
(30) 우선권주장
60/641,618 2005년01월05일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP0025845 B*
JP2003055117 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아쿠아세르브 인크
미국 테네시주 38107 멤피스 킬 애비뉴 61
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
막스 토마스 아이
미국 테네시주 38104 멤피스 샷701 포플러 애비뉴 1271
멜로니 게리 에이
미국 테네시주 38111 멤피스 이스트 갤로우웨이 드라이브 78
라존비 주디 쥐
미국 일리노이주 60012 크리스탈레이크 로레인 드라이브 343
(74) 대리인
김창세, 장성구

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 오상균

(54) 발명의 명칭 **종이 및 판지에서 살진균제의 효능을 향상시키는 방법**

(57) 요약

본 발명은 건축재에 사용하기 위한 종이 또는 판지의 진균-저항성 시트를 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 방법은 25°C에서 0.3g/L 미만의 수 용해도를 갖는 소수성 살진균제를 종이 또는 판지 제조 동안 종이 슬러리에 첨가하고, 종이 슬러리를 제지기에서 가공하여 시트를 생성시킴을 포함한다. 제 2 가공 첨가제, 특히 양이온성 고착제를 첨가하면 소수성 살진균제의 효능을 상승효과적으로 개선시킨다. 바람직한 살진균제는 다이아이오도메틸-p-톨릴설폰이다.

특허청구의 범위

청구항 1

25℃에서 0.3g/L 미만의 수 용해도를 갖는 소수성 살진균제 및 양이온성 고착제를 종이 또는 판지 제조 동안 종이 슬러리에 첨가하고, 상기 종이 슬러리를 제지기에서 가공하여 시트를 생성시킴을 포함하는, 건축재에 사용하기 위한 진균-저항성 종이 시트의 제조 방법에 있어서,

상기 소수성 살진균제가 다이아이오도메틸-p-톨릴설펜(DIMTS), 징크 피리티온, 티아벤다졸, 3-아이오도-2-프로판일 뷰틸카밤에이트, 다이클로로-옥틸아이소티아졸린온, o-페닐페놀 및 브로모나이트로스타이렌으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 양이온성 고착제가 양이온성 단독중합체 및 공중합체 형태의 폴리아크릴아마이드, 폴리아민, 폴리DADMAC, 폴리구아니딘, 셀룰로즈 에터, 전분, 알루미늄계 응고제, 철계 응고제, 개질된 점토, 개질된 활석, 실리카 미소입자 시스템 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 진균-저항성 종이 시트의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 소수성 살진균제가 다이아이오도메틸-p-톨릴설펜인, 진균-저항성 종이 시트의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 시트를 압축지(pressed paper)로 가공함을 추가로 포함하는, 진균-저항성 종이 시트의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 시트를 다겹 판지로 가공함을 추가로 포함하는, 진균-저항성 종이 시트의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 양이온성 고착제를 펄프 슬러리에 첨가하기 전에 펄프 슬러리로의 습부 투여(wet-end)에 의해 소수성 살진균제를 첨가하는, 진균-저항성 종이 시트의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 양이온성 고착제를 펄프 슬러리에 첨가한 후에 펄프 슬러리로의 습부 투여에 의해 소수성 살진균제를 첨가하는, 진균-저항성 종이 시트의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 양이온성 고착제를 펄프 슬러리에 첨가함과 동시에 펄프 슬러리로의 습부 투여에 의해 소수성 살진균제를 첨가하는, 진균-저항성 종이 시트의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 소수성 살진균제 및 양이온성 고착제를 함께 혼합하여 프리-믹스를 제조하고, 이 프리-믹스를 습부 투여에 의해 펄프 슬러리로 첨가하는, 진균-저항성 종이 시트의 제조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 양이온성 고착제가 폴리아민인, 진균-저항성 종이 시트의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 양이온성 고착제 대 살진균제의 중량비가 1:35 내지 15:1인, 진균-저항성 종이 시트의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 양이온성 고착제 대 살진균제의 중량비가 1:35 내지 2.5:1인, 진균-저항성 종이 시트의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 시트를 처리하여 내수성, 강도 또는 이들 모두를 향상시킴을 추가로 포함하는, 진균-저항성 종이 시트의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

살생물제를, 순수한 생성물로서 또는 배합물로서 코팅함으로써, 종이 슬러리 또는 최종 마무리된 시트에 첨가함을 추가로 포함하는, 진균-저항성 종이 시트의 제조 방법.

청구항 16

소수성 살진균제가 시트에 존재하는 건조 섬유 1톤당 0.02파운드 이상의 양으로 존재하는, 제 1 항 또는 제 3 항에 따른 방법에 의해 제조된 종이 또는 판지의 진균-저항성 시트.

청구항 17

다이아이오도메틸-p-톨릴설폰이 시트에 존재하는 건조 섬유 1톤당 2.0 내지 10.0파운드의 양으로 존재하는, 제 3 항에 따른 방법에 의해 제조된 종이 또는 판지의 진균-저항성 시트.

청구항 18

다이아이오도메틸-p-톨릴설폰이 시트에 존재하는 건조 섬유 1톤당 2.0 내지 3.2파운드의 양으로 존재하는, 제 3 항에 따른 방법에 의해 제조된 종이 또는 판지의 진균-저항성 시트.

청구항 19

양이온성 고착제 및 살진균제 둘 다가 종이의 기계적 특성 또는 품질을 실질적으로 변화시키지 않는, 제 1 항 또는 제 3 항에 따른 방법에 의해 제조된 진균-저항성 시트.

청구항 20

종이 및 판지에 대한 TAPPI 방법 T-487에 따라 시험할 때 시험한 지 2주 후에 적어도 "보통으로(moderately) 진균 저항성"인, 제 1 항 또는 제 3 항에 따른 방법에 의해 제조된 진균-저항성 시트.

청구항 21

종이 및 판지에 대한 TAPPI 방법 T-487에 따라 시험할 때 시험한 지 3주 후에 "진균 저항성"인, 제 1 항 또는 제 3 항에 따른 방법에 의해 제조된 진균-저항성 시트.

청구항 22

ASTM 방법 G-21의 조건하에 시험한 지 7일 후에 30% 이하의 진균 성장율을 갖는, 제 1 항에 따른 방법에 의해 제조된 진균-저항성 시트.

청구항 23

ASTM 방법 G-21의 조건하에 시험한 지 4주 후에 30% 이하의 진균 성장율을 갖는, 제 1 항에 따른 방법에 의해 제조된 진균-저항성 시트.

청구항 24

ASTM D 3273에서 7 내지 10의 등급을 받는, 제 1 항에 따른 방법에 의해 제조된 진균-저항성 시트.

청구항 25

항진균성 표면 처리제를 추가로 포함하는, 제 1 항 또는 제 3 항에 따른 방법에 의해 제조된 진균-저항성 시트.

청구항 26

7 내지 10의 등급으로 ASTM D 3273을 통과하는, 제 1 항 또는 제 3 항에 따른 방법에 의해 제조된 진균-저항성 시트를 포함하는 최종 마무리된 석고 보드.

명세서

배경 기술

- [0001] 본원은 2005년 1월 5일자로 출원된 미국 특허원 제 60/641,618 호에 기초한 우선권을 주장한다.
- [0002] 진균 성장은 인간의 건강에 심각한 위협이 되고 있으며, 오염된 건축재의 개선 또는 교체를 위한 잠재적 비용은 천문학적이다. 성장 표면으로부터 방출된 진균 포자는 알레르기 원인물질로서 널리 인식되어 있으며, 한 종 이상의 독성 부산물로 인해 추가적인 우려의 목소리가 높아져 왔다. 고니(Gorny) 등의 최근 연구에 따르면, "건물 증후군"으로 불리는 문제를 비롯한 다양한 건강상의 문제에 노출된 거주자가 증가하고 있다. 훨씬 더 낮은 습도 수준(20% 정도로 낮음)에서 방출될 수 있는 진균 파편에 대한, 진균 포자의 경우에 관찰되는 것과 유사한 인간의 알러지 반응 때문에 우려는 더욱 커지고 있다.
- [0003] 이러한 건축재에 사용되는 종이 및 판지는 이러한 진균 성장 장소인 것으로 관찰되어 왔다. 종이, 판지 및 건축재의 전형적인 수분은 성장을 유지하기에 충분하다. 섬유 웹 내의 잔류 오염물질과 함께 종이 및 판지의 셀룰로스는 전분 결합제 같은 다른 건축 자재 성분에 의해 향상되는 충분한 식량 공급원을 제공한다.
- [0004] 진균은 40 내지 130°F에서 성장할 수 있기 때문에, 대부분의 실내 조건 및 옥외 조건의 많은 부분은 진균의 성장을 용이하게 한다. 진균 성장을 제한하기 위하여 주의깊은 건축 실무 및 습도 제어를 이용하고자 시도하였지만, 상대 습도가 권장 최대치를 거의 초과하지 않고 건축재가 기후에 노출되지 않는 미국 북동부 같은 지역에서 진균 오염 문제가 관찰되고 있다. 대기중의 진균 포자는 건축재에 충분한 진균 접촉을 제공하며, 응축 또는 침수로부터 수분이 부가됨으로써 진균 오염의 위협이 더욱 가능해진다.
- [0005] 주거용, 교육용 및 상업용 건물을 위한 대량 용도에서 건식 벽체 건축 자재로 석고 패널을 사용한다. 석고 패널은 실내 벽 및 천장 제작에 주로 사용되고, 일부 특수 패널이 외장 용도에 사용된다. 황산칼슘 반수화물로 제조된 석고 코어로부터 진균 오염이 발생할 수 있기는 하지만, 석고 패널에서의 진균 성장의 주요 위치는 석고 코어의 각 면을 덮는 표지 및 백킹 종이다. 일단 설치되면, 석고 패널은 진균 오염이 내부에서 둘러싸여 있고 접근하기 어려울 수 있기 때문에 처리 및/또는 개선이 매우 어렵고 비용도 많이 들 수 있다.
- [0006] 집주인은 전형적으로 벽장에서, 결레받이를 따라, 또한 욕실 벽에서 진균 성장을 발견하며, 설치된 패널을 제거

하면 뒷면에서의 숨겨진 진균 성장이 드러날 수 있다. 심지어 미량의 침수 또는 응축이 있는 구역도 종종 심하게 오염된다. 성장은 감염된 구역을 완전히 닦을 때까지 성장할 수 있는 암녹색 또는 흑색 반점으로 보여질 수 있다. 주로 염소 표백에 의거한 다수의 수리용 처리시에는 반점이 없어진다. 이러한 처리는 여러 번의 처리 후 페인트 또는 코팅을 손상시키는 경향이 있고, 진균의 재발생을 방지하지 못한다.

- [0007] 진균 성장을 억제하는 방법을 개발하고자 다수의 노력이 기울여져 왔다. 특히 문헌은 이 문제를 해결하기 위하여 다양한 처리 방법들이 기재되어 있다.
- [0008] 미국 특허 제 6,705,939 호에서는 성장을 억제하기 위한 공기 제습 시스템의 디자인을 교시한다. 그러나, 상기 논의된 바와 같이, 전형적으로 습도가 낮은 미국의 북동부 같은 지역도 오염으로 인한 심각한 문제가 발견되었다. 또한, 신규 연구 결과, 진균 포자와 마찬가지로 알려지 원인물질일 수 있는 진균 파편이 40% 정도의 낮은 습도 수준에서 더욱 최적으로 방출되는 것으로 밝혀졌다.
- [0009] 다른 방법에서는 잠재적인 진균 성장 장소를 제거하고자 셀룰로즈 종이 표지를 합성 시트로 대체한다. 미국 특허 제 3,993,822 호 및 제 6,770,354 호에서는 석고 보드의 종이 커버링을 유리 섬유로 대체함으로써 문제를 해결한다. 미국 특허 공개 제 2003/0037502 호는 부직 시트의 사용을 교시하고, 성장을 방지하기 위하여 석고 코어 중 기재된 진균 영양물질의 억제를 요구한다. 이들 커버링은 일반적으로 종이 표지보다 더 비싸고, 설치 비용이 더 많이 들며, 이들은 페인트를 칠하거나 벽지를 붙이기 힘들다. 석고 코어 내의 진균 영양물질의 억제는 일정하지 않은 원료 물질 및 다수의 진균에 의해 나타나는 극도의 융통성 때문에 여전히 어려운 과제로 남아 있다. 그러므로, 결과적으로, 이 접근법은 상업적으로 실용적인 선택을 제공하지 못한다.
- [0010] 큐코프 인코포레이티드(CuCorp, Inc.)에게 양도된 이거(Yeager) 등의 미국 특허 제 5,421,867 호는 시멘트성 자재로의 살진균제의 도포를 제안한다. 유나이티드 스테이츠 집섬 캄파니(United States Gypsum Company)에게 양도된 롱(Long)의 미국 특허 제 3,918,891 호 및 제 3,998,944 호에서는 석고 보드를 개선하기 위하여 석고 코어를 덮는 종이에 살진균제를 도포함을 권장한다. 이 특허에서 논의된 살진균제는 수용성 금속 퀴올레이트 염, 더욱 구체적으로는 구리 퀴올레이트이다. 이들 방부제는 환경적인 관점에서 바람직하지 못하다. 뿐만 아니라, 논의된 항진균 조성물은 이들의 용도에 상당히 특이적이고 석고 자재에 있어서 일련의 용도를 다루는데 필요한 융통성이 결여되어 있다.
- [0011] 미국 특허 제 6,440,365 호에는 진균 성장이 발생된 후 이를 파괴시키기 위하여 염산 및 열을 이용함이 논의되어 있다. 이 방법은 진균을 파괴할 수 있는 동시에, 또한 석고 보드의 종이 표지 및 설치된 목재 성분에 존재하는 셀룰로즈 섬유도 손상시킨다. 또한, 염산은 사용자가 증기에 노출될 심각한 우려 및 주위 자재의 부식 우려도 제공한다. 기존 건물의 내부에 둘러싸여진 구역으로부터 완전히 제거하기가 곤란한 바, 건강 및 부식 우려가 지속된다.
- [0012] 미국 특허 제 5,338,345 호 및 제 5,882,731 호는 대기중의 진균이 보드에 도달하지 못하도록 하기 위하여 차단 코팅을 사용함을 교시한다. 그러나, 코팅이 세척에의 장기 노출 또는 환경적인 스트레스로 인해 얇아지거나 손상되는 구역에서는, 진균 성장이 코어 내에서 또는 보드의 표면 아래에서 제약받지 않고 진행될 수 있다.
- [0013] 미국 특허 제 4,533,435 호 및 제 6,248,761 호에는 방부제 투여를 제어하는데 도움을 주기 위하여 결합제 또는 미소캡슐화를 이용함이 논의되어 있다. 미국 특허 제 6,767,647 호는 벽 재료 제조 공정에서 하나보다 많은 살진균제를 사용함을 포함하고, 미국 특허 공개 제 20040005484 A1 호는 코어에 다량의 수용성 살진균제를 제공하고 이 방부제가 코어로부터 이동하여 표지 종이를 처리하는 방법을 교시한다. 필요한 지점에서 충분한 처리를 달성하지 못하는 것이 문제인지 또는 시트 전체에 걸쳐 불균일하게 처리되는 것이 문제인지에 관계없이, 이들 방법은 그 어느 것도 시트 또는 시트가 그의 성분인 최종 마무리된 건축 자재에 목적하는 수준의 항진균 보호력을 제공할 수 없었다.
- [0014] 종이 및 판지를 살진균제로 처리하고자 하는 현재의 노력은 주로 방부제를 혼입하는 조성물로 코팅하는 작업을 포함한다. 몇 가지 난제 때문에, 코팅 도포 방법은 상업적으로 한정된 성공만을 거두었다. 효과적인 코팅 작업에 대한 난제 중 몇 가지는 다음을 포함한다:
- [0015] - 기계 제조 속도의 감소 및 그에 수반되는 비용 증가 또는 오프-머신(off-machine) 코팅에 대한 추가적인 비용
- [0016] - 담체 및/또는 결합제로서의 역할을 하는 추가적인 물질로 인한 증가된 비용
- [0017] - 코팅 용액에서의 균일한 분산의 유지 및 종이로의 코팅의 균일한 도포의 어려움

- [0018] - 시트의 재습윤으로 인해 증가되는 건조 비용
- [0019] - 제지의 복잡성 증가
- [0020] - 다른 필요한 기계 첨가제 또는 품질 매개변수에 대한 잠재적인 영향
- [0021] - 표면 기계적 작용(예컨대, 샌딩)을 통한 처리제의 손실.
- [0022] 이들 난제는 수성 코팅 용액에서 제한된 용해도를 갖는 살진균제의 경우에 특히 곤란하다.
- [0023] 효과적인 살진균성 방부제 도포를 달성하는 더욱 바람직한 다른 방법은 습부 첨가(wet-end addition) 시점에 펄프 슬러리에 방부제를 첨가하는 것이다. 종이 가공의 습부에서의 살진균제의 현행 사용은 일반적으로 최종 마무리된 종이 제품 내로의 혼입보다는 연니(침전물) 제어로 제한되고 있다. 방부제의 우수한 분배 및 비용 면에서 효과적인 수준을 달성하는데 따른 난제 때문에, 건축재에 사용되는 종이 제품 내로의 살진균제의 습부 첨가는 결코 상업적으로 성공하지 못하였다. 종이 가공 동안 습부에서의 살진균제의 성공적인 첨가는 펄프 슬러리에 충분한 양의 살진균제를 골고루 분배하는 방법을 필요로 한다. 살진균제가 바람직하게는 종이 섬유에 부착되어 종이 전체에 걸쳐 분포되면, 전형적인 사용 조건 하에서 최종 마무리된 종이 또는 판지에 향상된 보호력을 제공할 것임이 분명하다.
- [0024] 개선된 섬유 및 분진 보유 및 배수를 위한 화학약품은 종이 가공의 습부에 대한 유용한 첨가제로 알려져 있으며, 응집제(flocculant)를 포함한다. 중합체 응집제는 이들의 비교적 높은 분자량을 통해 섬유 및 분진의 부착을 개선시켜 셀룰로즈 물질을 끌어당긴다. 또한, 이러한 응집제는 전형적으로 한정된 전하 밀도를 가져서 하전된 오염물질의 부정적인 영향을 감소시키고, 가공 동안 제지기의 복잡한 기계적 작용 및 수력 작용을 이용하여 섬유를 적절히 정렬시킴으로써 우수하게 제조시킨다. 응집제와는 대조적으로 정착제는 크기가 훨씬 더 작고, 비교적 높은 전하 밀도를 가지며, 전형적으로 양이온성이고, 분자량이 더 낮다. 매우 다양한 유기 및 무기 분자를 사용하여 염료, 피치(pitch), 크기, 점착성 입자 및 음이온성 찌꺼기를 고착시킨다. 그러나, 기존에는 고착제 사용이, 방부제의 도포 효율, 시트 전체에 걸친 분산 및 섬유에 대한 인접성, 및 최종 마무리된 제품의 효율을 향상시키기 위하여 방부제를 부착시키는 것을 포함하지 않았다.
- [0025] 미국 특허 제 4,443,222 호는 수용성 화합물, 우레아 및 비가역적인 발열 반응의 사용을 통해 텍스타일 섬유에 방부제를 영구적으로 부착시킬 수 있음을 교시한다. 그러나, 이러한 유형의 영구 부착은 활성 항균 부위를 결합시킴으로써 다수의 방부제의 효율을 감소시킨다.
- [0026] 미국 특허 제 6,680,127 호 및 제 6,773,822 호, 및 WO 2004/076770 A1 호는 모두, 양이온성인 방부제를 종이에 도포함을 다룬다. 이러한 방부제는 당연히 음이온성 섬유 및 분진에 대해 친화력을 갖는다. 그러나, 양이온성 방부제의 사용은, 이들이 진균에 대해 제한된 살균 효능을 갖거나 또는 효과적일만큼 충분한 방부제를 시트 내로 혼입시키는데 있어서의 난제 때문에, 상업적으로 성공하지 못하였다.
- [0027] 발명의 개요
- [0028] 본 발명은 특히 건축재에 사용하기 위한 진균-저항성 종이 또는 판지 시트의 제조 방법이다. 이 방법은 표면 코팅, 시트 제조 후의 첨가 또는 오프-머신 용도와는 다르게, 종이 또는 판지를 제조하는 동안 펄프 슬러리에 조절된 방식으로 소수성 살진균제 및 특수한 양이온성 고착제를 첨가함을 포함한다. 펄프 슬러리에 첨가하는 것을 흔히 제지 공정의 습부에 첨가한다고 한다. 본 발명의 방법은 제지기에서 펄프 슬러리를 가공하여 최종 마무리된 시트를 제조함을 추가로 포함한다.
- [0029] 살진균제 및 양이온성 고착제의 공급 시점의 선택은 개별적인 제지기 시스템 유동, 주입을 위해 이용가능한 선택사항, 개선된 기계적 분포 및 혼합 가능성 및 다른 잠재적으로 영향을 끼치는 첨가제의 위치에 기초하여 최적으로 선택되어야 할 필요가 있다. 본 발명의 한 실시양태에서는, 양이온성 고착제를 순수한 상태로 또는 희석시켜 기계 용기 내의 보다 높은 농도의 펄프 슬러리(이는 흔히 점성 재료라고 불림)에 직접 첨가하여, 슬러리 전체에 걸쳐 분포시키고 살진균제를 첨가하기 전에 섬유를 활성화시킨다. 이어, 소수성 살진균제를 펌프 또는 펌프들 전에 주재료 유동(flow)에 첨가하여 적절하게 분포 및 혼합시킨다. 실린더 제지기의 일부 유형에 특히 유용한 다른 실시양태에서는, 양이온성 고착제를 기계 통(vat)에 직접 첨가하는 한편, 소수성 살진균제를 재료 회수 루프에 간접적으로 첨가하고, 이를 주요 펄프 슬러리 유동 내로 재순환시킨다. 당해 분야의 숙련자는 본 발명의 방법을 특정한 제지기 시스템 디자인에 최적화시킬 수 있다. 즉, 양이온성 고착제를 펄프 슬러리에 첨가하기 전에 펄프 슬러리로의 습부 투여에 의해 소수성 살진균제를 첨가하는 방법, 양이온성 고착제를 펄프

슬러리에 첨가함과 동시에 펄프 슬러리로의 습부 투여에 의해 소수성 살진균제를 첨가하는 방법, 및 소수성 살진균제 및 양이온성 고착제를 함께 혼합하여 프리-믹스를 제조하고, 이 프리-믹스를 펄프 슬러리로의 습부 투여에 의해 첨가하는 방법이 있다. 본 발명은 고착제에 의해 섬유를 미리 활성화시킨 후 살진균제를 더욱 균일하게 분포시킬 수 있다.

- [0030] 본 발명의 방법에 의해 제조된 종이 또는 판지는 현재 시장에서 입수가 가능한 살진균제-처리된 종이에서 현재 발견되지 않는 하기 이점을 나타낸다:
- [0031] - 개선된 균일한 처리로 인해 감소된 진균 성장.
- [0032] - 상승작용이 발휘됨으로 인해 살진균제의 감소된 도포 요구량 또는 증가된 도포 효율.
- [0033] - 더욱 우수한 제품 조절.
- [0034] - 감소된 폐기물.
- [0035] - 감소된 제조 비용.
- [0036] - 의심되는 호흡기 질환 및 감염 발병 인자에 대한 인간의 노출 가능성 감소.

발명의 상세한 설명

- [0037] 본 발명은 건축재에 사용하기 위한 진균-저항성 종이 시트의 제조 방법이다. 이 방법은 종이 또는 판지를 제조하는 동안 종이 슬러리에 소수성 살진균제 및 양이온성 고착제를 첨가하고, 제지기에서 종이 슬러리를 가공하여 시트를 제조함을 포함한다. 종이 슬러리에 첨가하는 것을 흔히 제지 공정의 습부에 첨가한다고 한다.
- [0038] 본 발명에 사용하기 적합한 소수성 살진균제는 몇 가지 품질을 보유하여야 한다. 이는 설치 후 누출을 방지하고 환경 또는 인간 노출의 위험을 감소시키기 위하여 매우 제한된 수 용해도를 가져야 한다. 바람직한 수 용해도는 25℃에서 0.3g/L 미만이고, 더욱 바람직한 수 용해도는 25℃에서 0.05g/L 미만이다. 방부제는 제지기 건조기 구역 조건 및 건축 자재 제조 공정(예컨대, 석고 보드 건조로(kiln)) 조건 둘다에 대해 온도-안정성이어야 한다. 방부제는 특히 가정 및 학교에서 어린이의 노출 위험성이 보다 높기 때문에 인간에 대해 안전하다고 인정되어야 한다. 방부제 도포는 충분히 실용적이라도 비용 면에서 효과적이어야 한다. 방부제는 진균 성장을 방지하는데 도움이 될 정도로 시트 전체에 걸쳐 충분하고 일정한 수준의 보호력을 제공해야 한다. 적합한 살진균제의 예는 다이아이오도메틸-p-톨릴설폰(DIMTS), 징크(zinc) 피리티온, 티아벤다졸, 3-아이오도-2-프로핀일 뷰틸카바메이트, 다이클로로-옥틸아이스티아졸린온, o-페닐페놀, 브로모나이트로스타이렌 및 2-(티오사이아노메틸티오) 벤조티아졸을 포함한다.
- [0039] 표 1은 몇몇 저-용해도 살진균제의 대략적인 값을 제공한다:

표 1

살진균제	수 용해도(g/L)
다이아이오도메틸-p-톨릴설폰(DIMTS)	0.0001(25℃)
징크 피리티온	0.02(20℃)
티아벤다졸	0.03(20℃)
3-아이오도-2-프로핀일 뷰틸카바메이트(IPBC)	0.156(20℃)
다이클로로-옥틸아이스티아졸린온(DCOIT)	0.002
o-페닐페놀(OPP)	0.20(20℃)
브로모나이트로스타이렌(BNS)	0.128(예측치)
2-(티오사이아노메틸티오) 벤조티아졸(TCMTB)	0.033

- [0040]
- [0041] 본 발명에 사용하기 바람직한 살진균제는 p-톨릴 다이아이오도메틸 설폰 및 DIMTS(CAS 등록 번호 020018-09-1)를 비롯한 몇몇 명칭으로 알려져 있는 다이아이오도메틸-p-톨릴설폰이다. 본 발명에 사용하기 바람직한 다이아이오도메틸-p-톨릴설폰의 제제는 미시간주 미들랜드 소재의 더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)에서 평가이-블록(FUNGI-BLOCK™) 살진균제로서 시판중인 것으로, 이는 약 40중량%의 DIMTS를 함유한다. 이 물질의 도포에 있어서의 주요 과제는 일정하고 비용 면에서 효과적인 처리를 달성하는 것이다. 도포시 비수용성 방부제 입자의 우연한 포획은 그 자체로 보다 낮은 시트 농도 및 일정하지 않은 결과를 남긴다. 제지의 복잡한 환경으로 인해 방부제가 비효율적으로 부착되거나 또는 전체 시트가 불균일하게 처리될 수 있다. 불균일하게 처리된 시트의 미세환경에서의 공극으로 인해, 여러 지점에서 진균이 정착하여, 표면이 완전히 덮이기 시작할 때까지 그 표면에서 성장할 수 있다.

- [0042] 바람직하게는, 제조되는 건조 섬유 1톤당 활성 살진균제 0.02파운드 이상, 더욱 바람직하게는 활성 살진균제가 다이아이오도메틸-p-톨릴설포닌 경우 제조되는 건조 섬유 1톤당 DIMTS 약 2.0 내지 10.0파운드, 가장 바람직하게는 제조되는 건조 섬유 1톤당 DIMTS 약 2.0 내지 3.2파운드의 양으로 활성 살진균제를 첨가한다.
- [0043] 양이온성 고착제는, 최종 마무리된 시트에 소수성 살진균제의 최적 농도를 제공하고 항진균 처리와 관련하여 최선의 결과를 제공하도록 선택한다. 양이온성 고착제는 양이온성 단독중합체 및 공중합체 형태의 폴리아크릴아마이드, 폴리아민, 폴리DADMAC, 폴리구아니딘, 폴리에틸렌이민, 셀룰로즈 에터, 전분, 알루미늄계 응고제 (coagulant), 철계 응고제, 개질된 점토, 개질된 활석, 실리카 미소입자 시스템 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 폴리아민이다. 고착제는 다이아이오도메틸-p-톨릴설포닌 첨가 전에, 첨가와 함께, 또는 첨가 후에 공급될 수 있다. 그러나, 본 발명자들은 고착제가 살진균제 전에 첨가될 때 잘 작용함을 발견하였다. 양이온성 고착제-대-살진균제의 투여비는 1:35 내지 15:1중량부, 더욱 바람직하게는 1:35 내지 2.5:1일 수 있다. 특히 바람직한 실시양태에서는, 약 1:3.5 내지 1:0.8의 양이온성 고착제-대-살진균제의 비로 양이온성 고착제를 공급한다.
- [0044] 본 발명의 몇몇 고착제는 응고제로 불리는 종이 가공 생성물로부터 선택될 수 있다. 응고제는 제지에 흔히 사용되지만, 이의 용도는 방부제를 섬유에 부착시키는 것과는 완전히 관련이 없었다. 응고제는 배수를 개선시키고, 섬유 및 미분 보유를 도우며, 음이온성 찌꺼기(유기 오염물질)로 인한 문제점을 감소시키기 위해서만 사용되어 왔다.
- [0045] 본 발명자들은 폴리아민류로부터 선택되는 고착제가 본 발명에서 잘 작용함을 발견하였다. 폴리아민은 특히 응집체에 비해 더 짧은 쇄 길이 및 더 높은 전하 밀도를 갖는다. 폴리아민은 임의의 끌어당겨지는 입자를 서로 또는 섬유에 단단히 결합시킨다. 이렇게 단단하게 결합시킴으로써 폴리아민은 요구를 만족시키기 위한 최저 투여 요구량을 갖는다. 폴리아민은 또한, 고풍이-저항성 물질을 성공적으로 제조하기 위한 더 넓은 작동 창을 제공한다. 제지에 사용되는 폴리아민은 일반적으로 에피클로로하이드린과 다이메틸아민의 축합 반응으로부터 일반적으로 수득된다(통상 EPI-DMA 폴리아민으로 알려짐). 폴리아민이 과다 투여되면, 음이온성 입자의 응집이 발생할 수 있으며(섬유로의 부착 대신, 입자가 서로 부착됨), 불균일한 분포가 야기될 수 있다. 또한, 과다 투여 경향으로 인해 시스템이 음이온성으로부터 양이온성으로 전환되어 "역" 분산될 가능성이 생긴다. 또한, 이는, 보다 큰 분자량의 응집체가 과다 투여되는 경우에 발생할 가능성이 더 많다.
- [0046] 종이 슬러리와 가장 우수하게 작용하는 양이온성 고착제 및 수준의 선택은 당해 분야의 숙련자가 최적화시킬 수 있다. 고착제의 효율을 변화시키는 일부 투여 변수는 시스템 유동, 원료(특히 섬유 공급원), 구체적인 기계 설계 및 구성요소, % 폐쇄율(closure)(밀(mill)로부터 폐기물로서 제거되지 않는 과량의 물 및 원료의 백분율), 존재하는 다른 첨가제, 공급 위치, 공급 방법(예컨대, 연속식, 슬러그), 시스템 온도, 작동 매개변수(예컨대, 속도, 건조 용량) 등을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.
- [0047] 펄프 슬러리를 종이 시트로 가공한 후, 종이를 살생물제로 부수적으로 처리하여 미생물 성장에 대한 추가적인 저항성을 제공할 수 있다. 사이즈 프레스, 캘린더 스택, 워터 박스 또는 오프-머신에서의 표면 처리제 또는 코팅 같은 당해 분야에 공지되어 있는 임의의 수단으로 종이 시트를 처리할 수 있다. 또한, 내수성 및 강도 향상을 위한 종이 처리 같은 당해 분야에 공지되어 있는 다른 처리를 수행하여, 건축재로서의 종이의 유용성을 개선시킬 수 있다.

실시예

- [0048] TAPPI 시험(T-487)을 이용하여, 펄프에 살진균제 및 고착제를 첨가하여 제조된 종이 상에서의 진균 성장율을 평가하였다. 시험에서는 40% DIMTS 배합물을 사용하였다. 아래 주어진 값은 "활성 상태" 기준으로 전환되어 있다. 6가지 다양한 양이온성 응고제 및 2가지 응집제를 사용하여 실험을 수행하였다.
- [0049] 실시예 1
- [0050] 종이 원료 분취량에 고착제를 가변적인 투여량으로 첨가하였다. 이어, 활성 성분 1톤당 2파운드의 투여량으로 40% 농도의 DIMTS를 첨가하였다. 원료로부터 물을 배수시키고, 생성된 종이 매트를 블롯팅(blott), 카우칭(couch) 및 건조시켜 종이 시트를 제조하였다.
- [0051] 고착제를 사용하지 않은 종이는 약 400ppm의 DIMTS를 보유한 반면, 고착제를 사용한 종이는 750ppm의 DIMTS를 보유하였다. 종이의 항진균 효능 시험은, DIMTS를 1톤당 2파운드로 투여한 경우, 폴리아민을 고착제로서 1톤당

1.2과운드 이상으로 투여하였을 때 종이 강도가 고풍이-저항성이었음을 나타내었다.

[0052] 사용된 양이온성 폴리아민은 중간 분자량 폴리아민이었다. 예는 아쿠아서브(Aquaserv) 제품인 아쿠아서브 AQ-294 및 시바(Ciba) 제품인 아게플록(Agefloc) A50을 포함한다. 사용된 양이온성 응집제는 전하 밀도 23%(w/w)의 매우 높은 분자량을 갖는 양이온성 폴리아크릴아마이드였다. 제지에 사용된 양이온성 폴리아크릴아마이드는 전형적으로 아크릴아마이드와 다양한 양이온성 치환기의 공중합체이다. 예로는 아쿠아서브 제품인 아쿠아서브 AQ-330 및 유로폴리메리(Europolimeri) 제품인 드레나플록(Drenafloc) 402C가 있다. DIMTS를 1톤당 2과운드로 투여한 경우 상기 응집제를 고착제로서 투여하면, 종이 샘플중 일부가 고풍이 성장을 뒷받침하는 반면 나머지 종이 샘플은 저항성이었다.

[0053] 표 2는 종이 상에서의 진균 성장율을 나타낸다. 여기에서, "0"은 성장하지 않음을 나타내고; "1"은 표면의 25%가 성장 진균으로 덮임을 나타내고; "2"는 50%가 덮임을 나타내며; "3"은 75%가 덮임을 나타내고; "4"는 100%가 덮임을 나타낸다. 각각의 혼합물에 대해 3가지 샘플 결과가 제공된다.

표 2

투여량 선별

하기 물질과 함께, DIMTS(2#/톤)	1주	2주	3주
블랭크	4.4.4	4.4.4	4.4.4
고착제 없음	1.2.2	4.4.4	4.4.4
폴리아민(0.4#/톤)	0.0.0	1.1.0	3.3.2
폴리아민(0.8#/톤)	0.0.0	1.0.1	3.3.3
폴리아민(1.2#/톤)	0.0.0	0.0.0	0.0.0
폴리아민(1.6#/톤)	0.0.0	0.0.0	0.0.0
폴리아민(2.0#/톤)	0.0.0	0.0.0	0.0.0
폴리아민(3.0#/톤)	0.0.0	0.0.0	0.0.0
폴리아민(4.0#/톤)	0.0.0	0.0.0	0.0.0
양이온성 응집제(0.5#/톤)	0.0.0	0.0.0	0.0.0
양이온성 응집제(1.0#/톤)	0.0.0	0.1.1	2.3.3
양이온성 응집제(1.5#/톤)	0.0.0	0.0.0	3.4.3
양이온성 응집제(2.0#/톤)	0.0.0	0.0.0	0.0.0
양이온성 응집제(3.0#/톤)	0.0.0	0.0.0	1.0.1
양이온성 응집제(4.0#/톤)	0.0.0	1.1.0	4.4.2

[0054]

본원 발명에 따라 제조된 진균-저항성 시트는, ASTM 방법 G-21의 조건하에 시험한 지 7일 후에 30% 이하의 진균 성장율을 갖고, 4주 후에도 30% 이하의 진균 성장율을 갖는다. 또한, 본원 발명에 따른 방법에 의해 제조된 진균-저항성 시트는 ASTM D 3273에서 7 내지 10의 등급을 받고, 이를 포함하는 최종 마무리된 석고 보드 역시 7 내지 10의 등급으로 ASTM D 3273을 통과한다.

[0055] 실시예 2

[0056] 실시예 1과 유사한 조건을 사용하여, DIMTS 및 폴리아민의 첨가 순서를 시험하기 위하여 종이 샘플을 제조하였다. 표 3에서는, DIMTS 첨가 전에 1#/톤으로 폴리아민을 첨가한 결과, 3주동안 내내 성장이 방지되었다. 그러나, DIMTS를 첨가하기 전에 폴리아민을 5#/톤으로 첨가하면 2주에 미생물 성장이 발생하였다. 역순을 이용하여, 폴리아민을 5#/톤으로 첨가하기 전에 DIMTS를 첨가한 결과, 3주에 샘플중 하나에서 미생물 성장이 발생하였다.

[0057] 표 3은 또한 다른 가능한 고착제 상에서 수행된 실험 결과도 보여준다. 이들 응고제는 다음 화합물을 포함한다:

[0058] 아쿠아서브 AQ-299와 유사한 폴리DADMAC(다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드)(평가된 MW=150,000);

[0059] 아쿠아서브 AQ-365와 유사한 DADMAC-아크릴아마이드 공중합체(평가된 MW=1,000,000);

[0060] 아쿠아서브 AQ-651과 유사한 폴리구아니딘(분지됨)(평가된 MW=25,000);

[0061] 아쿠아서브 AQ-366과 유사한 폴리구아니딘(분지되지 않음)(평가된 MW=25,000);

[0062] 아쿠아서브 AQ-292와 유사한 알루미늄 클로로하이드레이트(ACH); 및

[0063] 아쿠아서브 AQ-367과 유사한 매우 높은 분자량의 양이온성 폴리아크릴아마이드.

표 3

고착제 선별

하기 물질과 함께, DIMTS(2#/톤)	1주	2주	3주
블랭크	4.4.4	4.4.4	4.4.4
고착제 없음	0.0.0	1.0.1	3.0.1
폴리아민(1#/톤)	0.0.0	0.0.0	0.0.0
폴리아민(5#/톤)	0.0.0	2.3.3	3.4.4
폴리아민(5#/톤)-역순	0.0.0	0.0.0	0.1.0
DADMAC-아크릴아마이드 공중합체	0.0.0	3.1.1	4.2.2
폴리DADMAC	0.0.0	0.3.0	1.4.0
ACH	0.0.0	1.3.3	1.4.4
폴리구아니딘-분지됨	0.0.0	3.2.3	4.3.4
폴리구아니딘-직쇄	0.0.0	0.2.0	0.3.0
양이온성 응집제	0.0.0	3.2.2	3.2.2
음이온성 응집제	0.0.0	2.0.2	2.0.3

[0064]

[0065]

DIMTS 전에 폴리아민을 함당한 수준(0.5 내지 1.5#/톤으로 유추됨)으로 첨가하면, 항진균 이점을 향상시키는 것으로 보인다. 그러나, DIMTS 공급 전에 비교적 높은 투여량의 폴리아민을 첨가하면 개선된 항진균 성능을 나타내지 않고, 실제로 임의의 고착제 없이 제조된 종이와 비교할 때 처리 효능을 감소시킬 수 있다.

[0066]

실시예 3

[0067]

양이온성 응집제 및 음이온성 응집제(전형적으로 재순환 설비 제지기에서 사용되는 것)를 사용하여 유사한 실험을 수행하였다. 폴리아민과 동일한 수준의 투여량을 사용하는 경우, 양이온성 응집제의 결과는 음이온성 응집제의 결과보다 덜 효과적이었다. 본 발명자들은 분자량이 응집제에 있어서 전하 밀도(음이온성이 더욱 우수하게 작용함)보다 더욱 중요한 인자인 것으로 추론한다. 응집제의 각 군 내에서 관찰되는 일정하지 않은 결과는 3차원의 치밀한 구조를 형성하는 이들의 경향에 따른 것일 수 있다. 이들 구조는 DIMTS 입자를 포획하여 표적 미생물과 상호작용하는 방부제의 능력을 감소시키는 역할을 할 수 있다. 다르게는, 응집제가 단순히 DIMTS 입자를 응집시킬 수도 있다.