



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0052597
 (43) 공개일자 2011년05월18일

(51) Int. Cl.

C09C 1/02 (2006.01) *D21H 17/00* (2006.01)
D21H 17/21 (2006.01) *D21H 17/34* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7002739

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년06월30일
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년02월01일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/058162

(87) 국제공개번호 WO 2010/000728
 국제공개일자 2010년01월07일

(30) 우선권주장

08159631.4 2008년07월03일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

바스프 에스이

독일 데-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자

슈미트-뮐러스, 위르겐

독일 67141 뉘호펜 마인스트라쎄 7

에체르, 안톤

독일 67117 림부르거호프 마인체르스트라쎄 24

니베르리, 외르크

독일 67157 바헨하임 암 휘텐빈게르트 19

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 미립자상 충전제의 수성 혼탁액, 이것의 제조 방법 및 유체-함유 종이의 제조에 있어서의 이것의 용도

(57) 요 약

본 발명은 미립자상 충전제의 수성 혼탁액을, 포스폰산기 및/또는 인산기를 함유하는 하나 이상의 중합된 단량체를 포함하는 하나 이상의 음이온성 라텍스로써 처리함으로써 수득된, 음이온성 라텍스에 의해 적어도 부분적으로 피복된 미립자상 충전제의 수성 혼탁액, 수성 혼탁액의 제조 방법, 및 종이 물질의 탈수에 의한, 충전제-함유 종이, 충전제-함유 판지 또는 충전제-함유 골판지의 제조에 있어서의 종이 물질에의 첨가제로서의 이것의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

미분된 충전제의 수성 슬러리를, 중합된 단위의 형태로 도입된 포스폰산기 및/또는 인산기를 포함하는 하나 이상의 단량체를 포함하는 하나 이상의 음이온성 라텍스로써 처리함으로써 수득할 수 있는, 음이온성 라텍스에 의해 적어도 부분적으로 피복된 미분된 충전제의 수성 슬러리.

청구항 2

제1항에 있어서, 모노에틸렌성 불포화 C₃-C₈-카르복실산을 화학식 I의 임의로 모노알콕실화된 인산으로 에스테르화시킴으로써 수득할 수 있는, 인산기를 포함하는 단량체가 사용되는 것인 수성 슬러리.

<화학식 I>



상기 식에서,

X는 칙체형 또는 분지형 C₂-C₆-알킬렌 옥사이드 단위이고,

n은 0 내지 20의 정수이다.

청구항 3

제2항에 있어서, X가 칙체형 또는 분지형 C₂-C₃-알킬렌 옥사이드 단위이고, n이 5 내지 15의 정수인 화학식 I의 모노알콕실화 인산이 사용되는 것인 수성 슬러리.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 5 내지 15 개의 프로필렌 옥사이드 단위를 갖는 화학식 I의 모노알콕실화 인산의 혼합물이 사용되는 것인 수성 슬러리.

청구항 5

제2항에 있어서, 모노에틸렌성 불포화 C₃-C₈-카르복실산이 아크릴산, 메타크릴산, 디메틸아크릴산, 에타크릴산, 말레산, 시트라콘산, 메틸렌말론산, 크로톤산, 푸마르산, 메사콘산, 이타콘산 및/또는 말레산인 수성 슬러리.

청구항 6

제5항에 있어서, 모노에틸렌성 불포화 C₃-C₈-카르복실산이 아크릴산 및 메타크릴산인 수성 슬러리.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 음이온성 라텍스가

- (a) 스티렌 및/또는 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴,
- (b) C₁- 내지 C₁₀-알콜의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트, 및 경우에 따라서는,
- (c) 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 및/또는 이타콘산, 및
- (d) X 및 n이 상기에서 언급된 의미를 갖는 화학식 I의 임의로 모노알콕실화된 인산의 (메트)아크릴레이트로 이루어진 것인 수성 슬러리.

청구항 8

제7항에 있어서, 음이온성 라텍스가 2 내지 25 중량%의 스티렌, 2 내지 25 중량%의 아크릴로니트릴, 50 내지 95 중량%의 C₁-C₄-알킬 아크릴레이트, 0 내지 5 중량%의 아크릴산, 및 0.1 내지 5 중량%의, X가 프로필렌 옥사이드 단위이고 n이 5 내지 15의 정수인 화학식 I의 모노알콕실화 인산의 (메트)아크릴레이트로 이루어진 것인

수성 슬러리.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 1 내지 70 중량%의 하나 이상의 미분된 충전제, 및 충전제를 기준으로, 0.01 내지 10 중량%의 하나 이상의 음이온성 라텍스를 포함하는 수성 슬러리.

청구항 10

충전제를 기준으로 0.01 내지 10 중량%의 하나 이상의 음이온성 라텍스를 하나 이상의 미분된 충전제의 수성 슬러리에 첨가하거나, 미분된 충전제의 수성 슬러리를 음이온성 라텍스의 수성 분산액에 넣고, 성분들을 각각의 경우에 혼합하거나, 미분된 충전제를 고체 형태로 음이온성 라텍스의 수성 분산액에 넣는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따르는 수성 슬러리의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따르는 수성 슬러리의, 종이 원료의 탈수에 의한 충전제-함유 종이, 충전제-함유 마분지 또는 충전제-함유 판지의 제조에서 종이 원료에 대한 첨가제로서의 용도.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은, 중합체에 의해 적어도 부분적으로 피복된 미분된 충전제의 수성 슬러리, 이것의 제조 방법 및 높은 건조 강도를 갖는 충전제-함유 종이, 충전제-함유 마분지 및 충전제-함유 판지의 제조에서 종이 원료에 대한 첨가제로서의 이것의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

충전제-함유 종이의 제조에서는, 섬유 혼탁액을 제지기의 형성기(former)에 넣기 전에, 충전제 슬러리를 섬유 혼탁액에 첨가한다. 종이 시트 내에 가능한 한 많은 충전제가 보류되도록 하기 위해 대체로 보류 향상제 및 보류 향상제 시스템을 충전제/섬유 혼탁액에 첨가한다. 충전제를 종이에 첨가하면, 제지업자가 시트 성질에 있어서 수많은 개선점을 달성할 수 있다. 여기에는 불투명도, 백색도, 촉각적 성질 및 인쇄적성과 같은 성질이 포함된다.

[0003]

게다가 충전제가 섬유보다 값이 싸다면, 충전제를 첨가하거나 많이 첨가함으로써 섬유의 구성비율을 감소시키고 따라서 종이의 제조 비용을 감소시킬 수 있다. 특히 높은 충전제 함량을 갖는 충전제-함유 종이는 충전제를 함유하지 않은 종이 또는 보다 낮은 충전제 함량을 갖는 종이보다 더 용이하게 건조될 수 있다. 그 결과, 제지기 를 보다 빠른 속도 및 보다 낮은 증기 소비량에서 가동시킬 수 있고, 이러한 두 가지 점들 덕분에 생산성이 증가하고 비용이 감소한다.

[0004]

그러나, 충전제를 섬유 혼탁액에 첨가하는 것은, 추가의 종이 보조제의 첨가에 의해 단지 부분적으로만 보상될 수 있는 단점도 갖는다. 주어진 기본중량에서, 사용될 수 있는 충전제의 양은 한계가 있다. 종이의 강도 성질은 통상적으로 종이 내의 충전제의 양을 제한하는 가장 중요한 척도이다. 여기서는 충전제 보류, 종이 원료 혼탁액의 탈수, 및 아마도 보류 및 사이징 동안에 증가된 화학약품 요구량과 같은 기타 인자도 일정 역할을 할 수 있다.

[0005]

종이의 강도 성질의 손실은 어떤 경우에는 건조 및 습윤 강도 증강제의 사용에 의해 완전히 또는 부분적으로 보상될 수 있다. 통상적인 절차는 양이온성 전분을 건조 강도 증강제로서 종이 원료에 첨가하는 것이다. 예를 들면 양이온성 및 음이온성 폴리아크릴아미드를 기재로 하는, 합성 건조 및 습윤 강도 증강제가 사용된다. 그러나, 첨가량 및 증강 효과는 대부분의 경우에 한계가 있다. 충전제의 증가로 인한 강도 손실의 보상 효과 및 따라서 실현가능한 충전제의 증가도 동일한 정도로 제한된다. 또한, 모든 강도 성질이 동일한 정도로 증가되는 것은 아니며, 어떤 경우에는 건조 강도 증강제의 사용에 의해 단지 불충분한 정도로 증가된다. 이것의 중요한 예는 파열 전파 강도인데, 이것은 기타 강도 척도에 비해 전분 또는 합성 건조 강도 증강제의 사용에 의해 단지 약간 영향받는다. 다른 한편으로는, 종이의 충전제 함량의 증가는 대체로 파열 전파 강도에 매우 강한 악영향

을 미친다.

- [0006] 추가의 중요한 성질은 종이의 두께 및 강성도이다. 충전체 함량의 증가는, 동일한 기본종량에서, 종이 밀도의 증가 및 종이 시트의 두께의 감소를 초래한다. 후자는 종이 강성도의 상당한 감소를 초래한다. 많은 경우에, 종이 강성도의 감소는 건조 강도 증강제의 사용만으로는 보상될 수 없다. 흔히, 추가의 방법, 예를 들면 폴리싱 스택(polishing stack) 내 압착부, 캘린더, 또는 제지기의 건조 단부 내의 기계적 압력의 감소가 필요하다. 후자는 충전체의 증가로 인한 두께의 손실을 완전히 또는 부분적으로 보상한다.
- [0007] DE-B-25 16 097에는 양의 제타 전위를 갖는 무기 입자의 수성 혼탁액을 수지의 음이온성 라텍스와 혼합하는 것이 개시되어 있는데, 여기서 혼탁액 내의 무기 물질의 입자 및 라텍스 내의 수지의 음전하와 양전하의 평형은 혼합 시에 조절되어, 실질적으로 모든 수지 입자가 무기 물질의 입자의 표면에 결합되고 이렇게 수득된 코팅된 입자는 실질적으로 0인 제타 전위를 갖는다. 그러나, 무기 입자를 라텍스로써 처리하는데에는, 무기 입자를 양이온성 전분과 같은 양이온성 시약으로써 전처리할 것이 요구되며, 따라서 이것들은 양의 제타 전위를 갖게 된다. 수성 혼탁액은 충전체-함유 종이의 제조에서 종이 원료에 첨가된다.
- [0008] EP-B-0 573 458에는, 충전체-함유 종이의 제조를 위한, 적어도 부분적으로 중합체로써 피복된, 미분된 충전체의 수성 슬러리의 제조 공정이 개시되어 있다. 이러한 공정에서는, 우선 종이를 위한 양이온성 강도 증강제 및 이어서 종이를 위한 비이온성 및/또는 음이온성 강도 증강제 또는 종이를 위한 비이온성 또는 음이온성 사이즈를 충전체의 수성 슬러리에 첨가한다. 그러나, 양이온성 출발 물질은 항상 미분된 충전체가 양이온성 전하를 갖도록 하는 양으로 사용된다.
- [0009] DE-A-198 21 089에는 중합체로써 적어도 부분적으로 피복된, 미분된 충전체의 수성 슬러리의 또 다른 제조 공정이 개시되어 있다. 이러한 공정에서는, 충전체의 수성 슬러리를, 종이를 위한 양이온성 강도 증강제의 부재 하에서, 수성 분산액 형태의 하나 이상의 중합체 사이즈로써 처리한다. 그러나, 이러한 분산액은 항상 중합체성 유화제, 예를 들면 분해된 전분 또는 합성 중합체를 포함한다.
- [0010] WO-A-03/074786에는 중합체로써 적어도 부분적으로 피복된 미분된 충전체의 수성 슬러리가 개시되어 있다. 이러한 중합체는 종이 코팅 슬립을 위한 결합제인데, 이것의 유리전이온도는 -40 내지 +50 °C의 범위이고, 바람직하게는 6 °C 미만이다. 여기서 종이 코팅 슬립을 위한 것으로 개시된 결합제는 포스폰산기 및/또는 인산기를 포함하는 단량체를 함유하지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은, 제지 공정에서, 공지된 슬러리에 비해 개선된 열단장 및 인쇄적성을 갖는 종이를 제공하는 미분된 충전체의 수성 슬러리를 제공하는 것이다. 더욱이, 본 발명에 따르는 공정에 의해 제조된 종이는 높은 충전체 함량 및 높은 건조 강도를 가져야 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 이러한 목적은, 본 발명에 따라, 미분된 충전체의 수성 슬러리를, 중합된 단위의 형태로 도입된 포스폰산기 및/또는 인산기를 포함하는 하나 이상의 단량체를 포함하는 하나 이상의 음이온성 라텍스로써 처리함으로써 수득할 수 있는, 음이온성 라텍스에 의해 적어도 부분적으로 피복된 미분된 충전체의 수성 슬러리에 의해 달성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명에 따르는 수성 슬러리는 예를 들면 1 내지 70 중량%, 바람직하게는 5 내지 50 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 40 중량%의 하나 이상의 미분된 충전체를 포함한다. 라텍스의 양은 예를 들면 충전체를 기준으로 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 특히 바람직하게는 0.2 내지 3 중량%이다.
- [0014] 본 발명은 또한 충전체를 기준으로 0.01 내지 10 중량%의 하나 이상의 음이온성 라텍스를 하나 이상의 미분된 충전체의 수성 슬러리에 첨가하거나 하나 이상의 미분된 충전체의 수성 슬러리를 음이온성 라텍스의 수성 분산액에 첨가하고, 각각의 경우에 성분들을 혼합하는, 수성 슬러리의 제조 공정에 관한 것이다.
- [0015] 본 발명은 또한, 종이 원료의 탈수에 의한 높은 건조 강도를 갖는 충전체-함유 종이, 충전체-함유 마분지 또는 충전체-함유 판지의 제조 공정에서, 종이 원료에 대한 첨가제로서의, 상기에서 기술된 수성 슬러리의 용도에 관

한 것이다.

- [0016] 본 발명의 문맥에서, 라텍스라는 용어는 바람직하게는 분산액 또는 유화액의 형태로 사용되는 수-불용성 공중합체를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0017] 본 발명에 따르면, 중합된 단위의 형태로 도입된 포스폰산기 및/또는 인산기를 포함하는 하나 이상의 단량체를 포함하는 음이온성 라텍스가 사용된다. 본 발명의 문맥에서, 포스폰산기 및/또는 인산기를 포함하는 단량체는 자유 산기를 갖는 단량체와 이것의 염, 에스테르 및 무수물 둘 다를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0018] 라텍스는 바람직하게는 40 중량% 이상, 바람직하게는 60 중량% 이상, 특히 바람직하게는 80 중량% 이상의 소위 주단량체(a)를 포함한다.
- [0019] 주단량체(a)는 C₁-C₂₀-알킬 (메트)아크릴레이트, 20 개 이하의 탄소 원자를 포함하는 카르복실산의 비닐 에스테르, 20 개 이하의 탄소 원자를 갖는 비닐방향족, 에틸렌성 불포화 니트릴, 비닐 할라이드, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 포함하는 알콜의 비닐 에테르, 2 내지 8 개의 탄소 원자 및 1 또는 2 개의 이중결합을 갖는 지방족 탄화수소 및 이러한 단량체들의 혼합물을 중에서 선택된다.
- [0020] 예를 들면, C₁-C₁₀-알킬 라디칼을 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들면 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트가 언급될 수 있다.
- [0021] 특히, 알킬 (메트)아크릴레이트의 혼합물도 적합하다.
- [0022] 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산의 비닐 에스테르는 예를 들면 비닐 라우레이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 베르사테이트 및 비닐 아세테이트이다.
- [0023] 20 개 이하의 탄소 원자를 갖는 적합한 비닐방향족은 비닐톨루엔, α- 및 p-메틸스티렌, α-부틸스티렌, 4-n-부틸스티렌, 4-n-데실스티렌 및 바람직하게는 스티렌이다. 에틸렌성 불포화 니트릴의 예는 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴이다.
- [0024] 비닐 할라이드는 염소, 플루오르 또는 브롬에 의해 치환된 에틸렌성 불포화 화합물, 바람직하게는 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드이다.
- [0025] 예를 들면, 비닐 메틸 에테르 또는 비닐 이소부틸 에테르는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 포함하는 알콜의 비닐 에테르로서 언급될 수 있다. 1 내지 4 개의 탄소 원자를 포함하는 알콜의 비닐 에테르가 바람직하다.
- [0026] 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 이소프렌 및 클로로프렌은 2 내지 8 개의 탄소 원자 및 1 또는 2 개의 올레핀성이중결합을 갖는 지방족 탄화수소로서 언급될 수 있다.
- [0027] 바람직한 주단량체(a)는 C₁-C₂₀-알킬 (메트)아크릴레이트 및 이러한 알킬 (메트)아크릴레이트와 비닐방향족, 특히 스티렌의 혼합물(폴리아크릴레이트 라텍스라고 요약됨) 또는 2 개의 이중결합을 갖는 탄화수소, 특히 부타디엔, 또는 이러한 탄화수소와 비닐방향족, 특히 스티렌의 혼합물(폴리부타디엔 라텍스라고 요약됨)이다.
- [0028] 주단량체(a) 외에, 라텍스는 추가의 단량체(b), 예를 들면 히드록실기를 포함하는 단량체, 특히 C₁-C₁₀-히드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 및 히드록실기를 포함하는 단량체를 알콕사이드, 특히 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드로써 알콕실화시킴으로써 수득할 수 있는, 알콕시기를 갖는 단량체를 포함할 수 있다.
- [0029] 추가의 단량체(b)는 자유 라디칼 중합을 할 수 있는 2개 이상, 바람직하게는 2 내지 6 개, 특히 바람직하게는 2 내지 4 개, 매우 특히 바람직하게는 2 내지 3 개, 특히 2 개의 이중결합을 갖는 화합물이다. 이러한 화합물은 가교제라고 지칭되기도 한다.
- [0030] 자유 라디칼 중합할 수 있는 가교제(b)의 2 개 이상의 이중결합은 (메트)아크릴로일, 비닐 에테르, 비닐 에스테르, 알릴 에테르 및 알릴 에스테르 기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 가교제(b)의 예는 1,2-에탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,3-프로판디올 디(메트)아크릴레이트, 1,2-프로판디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리올 디(메트)아크릴레이트, 웬타에리트리틸 테트라(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디비닐 에테르, 1,6-헥산디올 디비닐 에테르, 1,4-시클로헥산디올 디비닐 에테르, 디비닐벤젠, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 메탈릴 아크릴레이트, 메탈릴 메타크릴레이트, 부트-3-엔-2-일 (메트)아크릴레이트, 부트-2-엔-

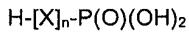
1-일 (메트)아크릴레이트, 3-메틸-부트-2-엔-1-일 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산과 제라니올, 시트로넬올, 신나믹 알콜의 에스테르, 글리세릴 모노- 또는 디알릴 에테르, 트리메틸올프로판 모노- 또는 디알릴 에테르, 에틸렌 글리콜 모노알릴 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노알릴 에테르, 프로필렌 글리콜 모노알릴 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노알릴 에테르, 1,3-프로판디올 모노알릴 에테르, 1,4-부탄디올 모노알릴 에테르 및 추가의 디알릴 이타코네이트이다. 알릴 아크릴레이트, 디비닐벤젠, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트 및 1,6-헥산디올 디아크릴레이트가 바람직하다.

[0031] 또한, 음이온성 라텍스는 추가의 단량체(c), 예를 들면 카르복실기를 갖는 단량체 또는 이것의 염 또는 무수물을 포함할 수 있다. 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산 또는 푸마르산 및 아코니트산이 언급될 수 있다. 라텍스 내의 에틸렌 불포화 산의 함량은 일반적으로 10 중량% 미만이다. 이러한 단량체(c)의 구성비율은 예를 들면 1 중량% 이상, 바람직하게는 2 중량% 이상, 특히 바람직하게는 3 중량% 이상이다. 라텍스의 산기는, 경우에 따라서는, 이후에 사용되기 전에, 적어도 부분적으로 중화될 수 있다. 바람직하게는, 30 몰% 이상, 특히 바람직하게는 50 내지 100 몰%의 산기가 중화된다. 휘발성 염기, 예를 들면 암모니아, 또는 비휘발성 염기, 예를 들면 알칼리금속 수산화물, 특히 수산화나트륨 용액이 염기로서 적합하다.

[0032] 본 발명에 따르면, 음이온성 라텍스는, 종합된 단위의 형태로 도입된, 포스폰산기 및/또는 인산기를 포함하는 하나 이상의 단량체를 포함하는데, 상기 단량체는 자유 산기를 갖는 단량체이거나 이것의 염, 에스테르 및/또는 무수물일 수 있다.

[0033] 모노에틸렌성 불포화 C₃-C₈-카르복실산을 임의로 모노알콕실화된 포스폰산 및/또는 인산으로 에스테르화시킴으로써 수득할 수 있는, 포스폰산 및/또는 인산을 포함하는 단량체가 바람직하게 사용된다. 모노에틸렌성 불포화 C₃-C₈-카르복실산을 화학식 I의 임의로 모노알콕실화된 인산으로 에스테르화시킴으로써 수득할 수 있는, 인산기를 포함하는 임의로 모노알콕실화된 단량체가 특히 바람직하다:

[0034] <화학식 I>



[0035] 상기 식에서,

[0036] X는 직쇄형 또는 분지형 C₂-C₆-알킬렌 옥사이드 단위이고,

[0037] n은 0 내지 20의 정수이다.

[0038] X가 직쇄형 또는 분지형 C₂-C₃-알킬렌 옥사이드 단위이고 n이 5 내지 15의 정수인 화학식 I의 모노알콕실화 인산이 바람직하게 사용된다. X는 특히 바람직하게는 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 단위, 특히 바람직하게는 프로필렌 옥사이드 단위이다.

[0039] 물론, 상이한 임의로 모노알콕실화된 포스폰산과 화학식 I의 임의로 모노알콕실화된 인산의 임의의 혼합물도 모노에틸렌성 불포화 C₃-C₈-카르복실산과의 에스테르를 위해 사용될 수 있다. 동일한 알킬렌 옥사이드 단위, 바람직하게는 프로필렌 옥사이드를 포함하지만 상이한 정도의 알콕실화도, 바람직하게는 프로폭실화도를 갖는 화학식 I의 모노알콕실화 인산들의 혼합물이 바람직하게 사용된다. 모노알콕실화 인산들의 특히 바람직한 혼합물은 5 내지 15 개의 프로필렌 옥사이드 단위를 포함한다, 즉 n이 5 내지 15의 정수이다.

[0040] 포스폰산기 및/또는 인산기를 포함하는 단량체를 제조하기 위해서, 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 모노에틸렌성 불포화 카르복실산을, 상기에서 언급된 임의로 모노알콕실화된 포스폰산 및/또는 인산, 바람직하게는 화학식 I의 임의로 모노알콕실화된 인산으로 에스테르화시킨다. 이러한 모노에틸렌성 불포화 C₃-C₈-카르복실산은 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 디메틸아크릴산, 에타크릴산, 말레산, 시트라콘산, 메틸렌말론산, 크로톤산, 푸마르산, 메사콘산 및 이타콘산이다. 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하게 사용된다.

[0041] 물론, 모노에틸렌성 불포화 C₃-C₈-카르복실산들의 혼합물도, 임의로 모노알콕실화된 포스폰산 및/또는 인산, 바람직하게는 화학식 I의 임의로 모노알콕실화된 인산과의 에스테르화에 사용될 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 단 하나의 모노에틸렌성 불포화 카르복실산, 예를 들면 아크릴산 또는 메타크릴산이 사용된다.

[0042] 바람직하게 사용되는 음이온성 라텍스는, 예를 들면,

- [0044] (a) 스티렌 및/또는 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴과,
- [0045] (b) C₁-C₁₀-알콜의 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트와, 경우에 따라서는,
- [0046] (c) 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 및/또는 이타콘산과
- [0047] (d) X 및 n이 상기에서 언급된 의미를 갖는 화학식 I의 임의로 모노알콕실화된 인산의 (메트)아크릴레이트
- [0048] 의 수성 분산액이다.
- [0049] (1) 스티렌 및/또는 아크릴로니트릴과,
- [0050] (2) C₁-C₄-알콜의 아크릴레이트와, 경우에 따라서는,
- [0051] (3) 아크릴산과,
- [0052] (4) X가 프로필렌 옥사이드 단위이고 n이 5 내지 15의 정수인 화학식 I의 모노알콕실화 인산의 (메트)아크릴레이트
- [0053] 의 음이온성 라텍스의 분산액이 특히 바람직하다.
- [0054] 예를 들면, 이러한 특히 바람직한 폴리아크릴레이트 라텍스는 2 내지 25 중량%의 스티렌, 2 내지 25 중량%의 아크릴로니트릴, 50 내지 95 중량%의 C₁-C₄-알킬 아크릴레이트, 바람직하게는 C₄-아크릴레이트, 예를 들면 n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 및/또는 3차-부틸 아크릴레이트, 0 내지 5 중량%의 아크릴산 및 0.1 내지 5 중량%의, X가 프로필렌 옥사이드 단위이고 n이 5 내지 15의 정수인 화학식 I의 모노알콕실화 인산의 (메트)아크릴레이트를 포함한다.
- [0055] 통상적으로, 음이온성 라텍스의 유리전이온도(DSC에 의해 측정됨)는 -40 내지 +50 °C의 범위이다. -20 내지 +20 °C, 특히 바람직하게는 -10 내지 +10 °C의 유리전이온도를 갖는 음이온성 라텍스가, 본 발명에 따라, 미분된 충전체의 수성 슬러리에서 바람직하게 사용된다. 해당 분야의 숙련자라면, 하기에서 언급된 문헌의 도움을 받아, 단량체의 선택을 통해, 상응하는 유리전이온도를 갖는 음이온성 라텍스를 수득하는 방법을 알 것이다.
- [0056] 유리전이온도 T_g는 일반적으로 해당 분야의 숙련자에게 공지되어 있다. 이는, 지 카니그(G.Kanig)(문헌 [Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift fuer Polymere, vol. 190, page 1, equation 1]을 참고)에 따르면, 분자량이 증가함에 따라 상기 유리전이온도가 지향하는 유리전이온도의 한계를 의미한다. 유리전이온도는 DSC 방법(시차주사열계량법, 20 K/min, 중간점 측정, DIN 53765)에 의해 결정된다.
- [0057] 폭스(Fox)(문헌[T.G.Fox, Bull.Am.Phys.Soc. 1956[Ser.II] 1, page 123]을 참고) 및 문헌[Ullmann's Encyclopaedie der technischen Chemie, vol. 19, page 18, 4th edition, Verlag Chemie, Weinheim, 1980]에 따르면, 하기는 약하게 가교된 공중합체의 유리전이온도를 위한 좋은 근사법이다:
- [0058]
$$\frac{1}{T_g} = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n$$
- [0059] 상기 식에서, x¹, x², ..., xⁿ은 단량체 1, 2, ..., n의 질량분율이고, T_g¹, T_g², ..., T_gⁿ는, 켈빈 온도로 표시된, 각각의 경우에 단량체 1, 2, ..., n 중 하나로만 이루어진 중합체의 유리전이온도이다. 대부분의 단량체의 단독 중합체에 대한 T_g 값은 공지되어 있고, 예를 들면 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Part 5, Vol. A21, page 169, VCH Weinheim, 1992]에 기술되어 있다. 단독중합체의 유리전이온도에 대한 추가의 연구자료는 예를 들면 문헌[J.Brandrup, E.H.Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J.Wiley, New York, 1966, 2nd Ed., J.Wiley, New York, 1975, and 3rd Ed., J.Wiley, New York, 1989]이다.
- [0060] 라텍스의 제조는 대체로 유화액 중합에 의해 수행되며, 따라서 유화액 중합체가 수득된다. 자유 라디칼 유화액 중합 공정을 통해 수성 중합체 분산액을 제조하는 것은 그 자체로 공지되어 있다(문헌[Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volume XIV, Makromolekulare Stoffe, loc. cit., pages 133 et seq.]을 참고).
- [0061] 라텍스의 제조를 위한 유화액 중합에서, 이온성 및/또는 비이온성 유화제 및/또는 보호 콜로이드 또는 안정화제가 표면-활성 화합물로서 사용된다. 표면-활성 물질은, 중합될 단량체를 기준으로, 통상적으로 0.1 내지 10 중량%, 특히 0.2 내지 3 중량%의 양으로 사용된다.
- [0062] 통상적인 유화제는, 예를 들면 보다 고분자량 지방 알콜 황산염의 암모늄 또는 알칼리금속 염, 예를 들면 소다

움 n-라우릴 술페이트, 지방 알콜 포스페이트, 3 내지 30의 에톡실화도를 갖는 에톡실화 C_8- 내지 C_{10} -알킬페놀 및 5 내지 50의 에톡실화도를 갖는 에톡실화된 C_8- 내지 C_{25} -지방 알콜이다. 비이온성 유화제와 이온성 유화제의 혼합물도 생각해볼 수 있다. 더욱이 인산염 또는 황산염 기를 포함하는 에톡실화 및/또는 프로폭실화된 알킬페놀 및/또는 지방 알콜이 적합하다. 추가로 적합한 유화제는 문헌[Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volume XIV, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, pages 192 to 209]에 언급되어 있다.

- [0063] 라텍스의 제조를 위한 유화액 중합을 위한 수용성 개시제는 예를 들면 퍼옥소디황산의 암모늄 및 알칼리금속 염, 예를 들면 소디움 퍼옥소디슬레이트, 과산화수소 또는 유기 과산화물, 예를 들면 3차-부틸 히드로퍼옥사이드이다. 소위 환원-산화(산화환원) 개시제 시스템도 적합하다.
- [0064] 개시제의 양은, 중합될 단량체를 기준으로, 일반적으로 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%이다. 다수의 상이한 개시제들이 유화액 중합에서 사용될 수도 있다.
- [0065] 유화액 중합에서는, 조절제는 예를 들면 중합될 단량체 100 중량부를 기준으로 0 내지 3 중량부의 양으로 사용될 수 있고, 이로써 물질량이 감소된다. 예를 들면 티올기를 갖는 화합물, 예를 들면 3차-부틸 메르캅탄, 에틸 아크릴로일 티오글리콜레이트, 메르캅토에티놀, 메르캅토프로필트리메톡시실란 또는 3차-도데실 메르캅탄 또는 티올기를 갖지 않는 조절제, 특히 예를 들면 테르피놀렌이 적합하다.
- [0066] 라텍스의 제조를 위한 유화액 중합은 대체로 30 내지 130 °C, 바람직하게는 50 내지 100 °C에서 수행된다. 중합 매체는 물로만 이루어지거나 물과 이것과 혼화성인 액체, 예를 들면 메탄올의 혼합물로 이루어질 수 있다. 바람직하게는 물만 사용된다. 유화액 중합은 단계 또는 구배 절차를 포함하는 공급 공정의 형태와 배치 공정들 다로서 수행될 수 있다. 중합 배치의 일부분을 처음에 취하고, 중합 온도로 가열하고, 부분적으로 중합시키고, 이어서 중합의 잔여분을 연속적으로, 단계적으로 또는 농도 구배의 중첩을 통해 반응 대역에 공급하면서, 중합을 통상적으로는, 하나 이상이 순수한 또는 유화된 형태의 단량체를 포함하는 다수의 공간적으로 분리된 공급물에 대해 유지하는 공급 공정이 바람직하다. 중합체 씨드(seed)가 예를 들면 입자 크기의 보다 나은 조절을 위해 중합 공정에서 처음에 취해질 수도 있다.
- [0067] 자유 라디칼 수성 유화액 중합의 과정에서 개시제를 중합 용기에 첨가하는 방식은 해당 분야의 보통의 속련자에게 공지되어 있다. 이것을 처음에 모두 중합 용기에 넣거나, 자유 라디칼 수성 유화액 중합의 과정에서 그것의 소비량에 따라 연속적으로 또는 단계적으로 사용할 수 있다. 구체적으로는, 이것은 개시제 시스템의 화학적 본질 뿐만 아니라 중합 온도에 따라 달라진다. 바람직하게는, 일부분을 처음에 넣고 잔여분을 소비량에 따라 중합 대역에 공급한다.
- [0068] 잔여 단량체를 제거하기 위해서, 통상적으로, 실제 유화액 중합이 끝난 후에, 즉 단량체 변환율이 95 % 이상이 된 후에, 개시제를 첨가한다.
- [0069] 개별 성분을, 공급 공정에서, 상부로부터, 측부로부터 또는 반응기 저부를 통해 하부로부터, 반응기에 첨가할 수 있다.
- [0070] 공중합을 끝낸 후, 라텍스 내에 존재하는 산기를 적어도 부분적으로 중화시킬 수도 있다. 이를, 예를 들면, 임의의 상대이온, 또는 이것을 다수, 예를 들면 Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 또는 Ba^{2+} 와 결합될 수 있는 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 산화물, 수산화물, 탄산염 또는 중탄산염, 바람직하게는 수산화물을 사용하여 수행할 수 있다. 암모니아 또는 아민이 중화를 위해 추가로 적합하다. 수성 수산화암모늄, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 용액이 바람직하다.
- [0071] 유화액 중합에서는, 대체로 15 내지 75 중량%, 바람직하게는 40 내지 75 중량%의 고체 함량을 갖는 라텍스의 수성 분산액이 수득된다.
- [0072] 라텍스의 입자 크기(말베른(Malvern, 등록상표) 오토사이저(Autosizer) 2C를 사용하여 측정함)는 바람직하게는 10 내지 1,000 nm의 범위, 특히 바람직하게는 50 내지 300 nm의 범위이다.
- [0073] 본 발명에 따라, 하나 이상의 라텍스의 수성 분산액을, 미분된 충전제의 처리에 사용한다. 적합한 충전제는, 무기 물질을 포함하는, 종이 산업에서 통상적으로 사용될 수 있는 모든 안료이고, 예를 들면 분쇄된 탄산칼슘(GCC), 백악, 대리석 또는 침전된 탄산칼슘(PCC)의 형태로 사용될 수 있는 탄산칼슘, 활석, 카울린, 벤토나이트, 세틴화이트, 황산칼슘, 황산바륨 또는 이산화티탄이 충전제로서 적합하다. 둘 이상의 안료들의 혼

합물을 사용할 수도 있지만, 하나의 안료가 바람직하게 사용된다. 평균 입경은 예를 들면 0.5 내지 30 μm , 바람직하게는 1 내지 10 μm 의 범위이다.

[0074] 본 발명은 또한 미분된 충전제의 수성 슬러리의 제조 방법에 관한 것이기도 하다.

[0075] 충전제를, 예를 들면 물에 넣음으로써, 수성 슬러리가 되도록 가공한다. 침전된 탄산칼슘을 통상적으로는 분산제의 부재 하에서 물에 혼탁시킨다. 기타 충전제의 수성 슬러리를 제조하기 위해서, 대체로 음이온성 분산제, 예를 들면 1,000 내지 40,000의 몰질량 M_w 을 갖는 폴리아크릴산을 사용한다. 음이온성 분산제를 사용하는 경우, 예를 들면 0.01 내지 0.5 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 0.3 중량%의 음이온성 분산제를 수성 충전제 슬러리의 제조에 사용한다. 음이온성 분산제의 존재 하에서 물에 분산된 미분된 충전제는 음이온성이다. 수성 슬러리는 특히 바람직하게는 10 내지 40 중량%의 하나 이상의 충전제를 포함한다.

[0076] 본 발명에 따라, 미분된 충전제의 수성 슬러리를 제조하기 위해서, 경우에 따라서는, 음이온성 형태로 분산된 미분된 충전제의 수성 슬러리를, 하나 이상의 음이온성 라텍스로써 처리한다. 예를 들면, 충전제를 기준으로, 0.01 내지 10 중량%의 음이온성 라텍스를, 1 내지 70 중량%의 하나 이상의 미분된 충전제를 포함하는 수성 슬러리에 첨가할 수 있거나, 미분된 충전제의 수성 슬러리를 음이온성 라텍스와 각각의 경우에 혼합된 성분의 수성 분산액에 넣을 수 있다. 미분된 충전제를 고체 형태로 음이온성 라텍스의 수성 분산액에 넣을 수도 있다. 미분된 충전제의 수성 슬러리를 음이온성 라텍스로써 처리하는 것을 연속식으로 또는 배치식으로 수행할 수 있다. 미분된 충전제와 음이온성 라텍스의 배합 시에, 충전제는 음이온성 라텍스로써 적어도 피복되거나 함침된다. 성분들의 혼합을 예를 들면 전단장(shear field)에서 수행한다. 일반적으로, 성분들을 배합 후에 교반하거나 울트라투라스(Ultraturrax) 장치의 전단장에서 처리하는 것으로 충분하다. 수성 슬러리의 성분들의 배합 및 혼합을 예를 들면 0 내지 95 °C, 바람직하게는 10 내지 70 °C의 온도 범위에서 수행할 수 있다. 일반적으로, 성분들을 각각의 실온 내지 40 °C 이하의 온도에서 혼합한다. 음이온성 라텍스로써 처리된 충전제의 수성 슬러리의 pH는 예를 들면 5 내지 11, 바람직하게는 6 내지 9이고, 탄산칼슘을 포함하는 슬러리의 pH는 바람직하게는 6.5 초과이다.

[0077] 분산제를 갖지 않는 침전된 탄산칼슘의 수성 슬러리, 및 음이온성 중합체성 분산제, 예를 들면 1,000 내지 15,000의 몰질량을 갖는 폴리아크릴산의 존재 하에서 탄산칼슘 또는 대리석 단편을 분쇄함으로써 수득할 수 있는 분쇄된 탄산칼슘의 수성 슬러리가 특히 바람직하게 제조된다.

[0078] 본 발명은 더욱이 종이 원료의 탈수에 의한 충전제-함유 종이, 충전제-함유 마분지 또는 충전제-함유 판지의 제조에서 종이 원료에 대한 첨가제로서의 수성 슬러리의 용도에 관한 것이다.

[0079] 본 발명에 따라 음이온성 라텍스로써 처리된 수성 안료 슬러리를 모든 충전제-함유 종이 등급, 예를 들면 신문 용지, SC 종이(슈퍼캘린더드(supercalendered) 종이), 목재-비함유 또는 목재-함유 필기용지 및 인쇄용지의 제조에 사용할 수 있다. 이러한 종이의 제조를 위해서는, 예를 들면 쇄목, 열기계 펠프(TMP), 화학열기계 펠프(CTMP), 가압 쇄목(PGW) 및 아황산염 및 황산염 펠프가 사용된다. 본 발명에 따르는 수성 슬러리의 사용을 통해, 종이의 강도 성질은 실질적으로 변하지 않으면서 충전제 함량이 크게 증가할 수 있다. 이러한 종이는, 낮은 고체 함량을 갖는 통상적인 종이의 것에 필적할만한 강도 성질을 갖는다.

[0080] 본 발명에 따르면, 전체 종이 원료를 형성하기 위해서, 제지 공정에서 미분된 충전제의 수성 슬러리를 섬유와 혼합한다. 처리된 충전제 및 섬유 외에도, 전체 원료는 기타 통상적인 종이 첨가제를 포함할 수도 있다. 이것은, 예를 들면, 사이즈, 예를 들면 알킬케텐 이량체(AKD), 알케닐숙신산 무수물(ASA), 로진 사이즈, 습윤 강도 증강제, 합성 중합체를 기재로 하는 양이온성 또는 음이온성 보류 향상제를 포함한다. 적합한 보류 향상제는 예를 들면 음이온성 미세입자(콜로이드성 실리카, 벤토나이트), 음이온성 폴리아크릴아미드, 양이온성 폴리아크릴아미드, 양이온성 전분, 양이온성 폴리에틸렌이민 또는 양이온성 폴리비닐아민이다. 또한, 이것의 임의의 조합, 예를 들면 양이온성 중합체와 음이온성 미세입자로 이루어지거나 음이온성 중합체와 양이온성 미세입자로 이루어진 이중 시스템도 생각해 볼 수 있다. 높은 충전제 보류를 달성하기 위해서, 이러한 보류 향상제를 첨가하는 것이 권장될 만한데, 이것은 예를 들면 고-점조도 원료 또는 저-점조도 원료에 첨가될 수 있다.

[0081] 본 발명은 하기의 비체한적 실시예와 관련해서 보다 상세하게 설명된다.

[0082] <실시예>

[0083] 실시예의 % 데이터는, 달리 문맥으로부터 명확히 알 수 있지 않은 한, 중량%이다.

[0084] <중합체 1>

- [0085] 탈염수 424.2 g, 폴리스티렌 씨드(고체 함량 33 %, 평균입자크기 29 nm) 14.5 g 및 도데실페녹시벤젠디술폰산 나트륨염(다우팍스(Dowfax, 등록상표) 2A1, 다우 케미칼즈(Dow Chemicals))의 45 중량% 용액 1.4 g 및 소디움 페옥소디술페이트의 7 중량% 용액 15.4 g을 처음에, 플레인 그라운드 조인트(plane ground joint)를 갖고 앵커 교반기가 장착된 4 ℥ 용기에 넣었다. 제어된 외부 유조를 통해, 반응 용기를 교반을 병행하면서 93 °C로 가열하였다. 이 온도에 도달하고 난 후, 사전에 제조된, 탈염수 534.2 g, 소디움 라우릴 숤페이트(디스포닐(Disponil, 등록상표) SDS 15, 코그니스(Cognis))의 15 중량% 용액 22.4 g, 도데실페녹시벤젠디술폰산 나트륨염(다우팍스 2A1, 다우 케미칼즈)의 45 중량% 용액 8 g, 수산화나트륨의 10 중량% 용액 12 g, 인산으로 말단 에스테르화된 올리고프로필렌 옥사이드와 메타크릴레이트(시포머(Sipomer, 등록상표) PAM 200: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{(CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{8-10}\text{-P(O)(OH)}_2$, 로디아(Rhodia)) 6 g, 아크릴산 30 g, 스티렌 168 g, n-부틸 아크릴레이트 828 g 및 아크릴로니트릴 168 g으로 이루어진 단량체 유화액을 2 시간에 걸쳐 균일하게 계량 첨가하였다. 이와 병렬식으로, 소디움 페옥소디술페이트의 7 중량% 용액 49.7 g을 계량 첨가하였다. 온도를 일정하게 유지하면서 배치를 추가로 45 분 동안 교반하였다. 이어서, 수산화나트륨의 10 중량% 용액 78 g을 첨가하고, 반응 내용물을 60 °C로 냉각시켰다. 이어서, (a) 3차-부틸 히드로페옥사이드의 10 중량% 용액 24 g 및 (b) 디아황산나트륨 2.67 g과 아세톤 1.62 g의 부가물을 포함하는 13 중량% 용액 33 g으로 이루어진 2 개의 공급물을 30 분에 걸쳐 병렬식으로 계량 첨가하였다. 반응기 내용물을 실온으로 냉각시켰다.
- [0086] 50.1 중량%의 고체 함량, 7.1의 pH 및 동적 광산란(말베른 HPPS)에 의해 측정된 183 nm의 입자크기를 갖는, 응괴를 실질적으로 함유하지 않는 중합체 분산액을 수득하였다. 중합체는, DSC(메틀러(Mettler) DSC 820)에 의해 측정된, +3 °C의 유리전이온도를 가졌다.
- [0087] <중합체 2>
- [0088] 중합체 2를 중합체 1과 유사하게 제조하지만, 시포머 PAM 200 12 g, 아크릴산 24 g, 스티렌 168 g, n-부틸 아크릴레이트 828 g 및 아크릴로니트릴 168 g을 포함하는 단량체 혼합물을 단량체 유화액의 제조에서 사용하였다.
- [0089] 50.0 중량%의 고체 함량, 6.7의 pH 및 동적 광산란(말베른 HPPS)에 의해 측정된 181 nm의 입자크기를 갖는, 응괴를 실질적으로 함유하지 않는 중합체 분산액을 수득하였다. 중합체는, DSC에 의해 측정된, +4 °C의 유리전이온도를 가졌다.
- [0090] <중합체 3>
- [0091] 중합체 3을 중합체 1과 유사하게 제조하지만, 인산으로 말단 에스테르화된 올리고프로필렌 옥사이드와 아크릴레이트(시포머 PAM 300: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{(CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{8-10}\text{-P(O)(OH)}_2$, 로디아) 12 g, 아크릴산 24 g, 스티렌 168 g, n-부틸 아크릴레이트 828 g 및 아크릴로니트릴 168 g을 포함하는 단량체 혼합물을 단량체 유화액의 제조에서 사용하였다.
- [0092] 50.0 중량%의 고체 함량, 6.8의 pH 및 동적 광산란(말베른 HPPS)에 의해 측정된 193 nm의 입자크기를 갖는, 응괴를 실질적으로 함유하지 않는 중합체 분산액을 수득하였다. 중합체는, DSC에 의해 측정된, +6 °C의 유리전이온도를 가졌다.
- [0093] <실시예 1>
- [0094] 음이온성 라텍스(중합체 1)의 50 중량% 분산액 1.8 g을, 실온에서 약하게 교반하면서, 침전된 탄산칼슘(PCC)의 20 중량% 수성 슬러리 150 g과 혼합하였다. 첨가 동안 및 그 이후에, 혼합물을 헤일토프(Heiltop) 교반기의 도움을 받아 분당 1,000 회(rpm)에서 교반하였다. 이어서 혼합물의 pH를 8.5로 조절하였다.
- [0095] <실시예 2>
- [0096] 음이온성 라텍스(중합체 2)의 50 중량% 분산액 1.8 g을, 실온에서 약하게 교반하면서, 침전된 탄산칼슘(PCC)의 20 중량% 수성 슬러리 150 g과 혼합하였다. 첨가 동안 및 그 이후에, 혼합물을 헤일토프 교반기의 도움을 받아 분당 1,000 회(rpm)에서 교반하였다. 이어서 혼합물의 pH를 8.5로 조절하였다.
- [0097] <실시예 3>
- [0098] 음이온성 라텍스(중합체 3)의 50 중량% 분산액 1.8 g을, 실온에서 약하게 교반하면서, 침전된 탄산칼슘(PCC)의 20 중량% 수성 슬러리 150 g과 혼합하였다. 첨가 동안 및 그 이후에, 혼합물을 헤일토프 교반기의 도움을 받아 분당 1,000 회(rpm)에서 교반하였다. 이어서 혼합물의 pH를 8.5로 조절하였다.

[0099] <비교실시예(CE) 1(WO-A-03/074786에 따른)>

[0100] 종이 코팅 슬립을 위한 결합제(아크로날(Acronal, 등록상표) S 504, BASF SE)의 50 중량% 분산액 1.8 g을, 실온에서 약하게 교반하면서, 침전된 탄산칼슘(PCC)의 20 중량% 수성 슬러리 150 g과 혼합하였다. 첨가 동안 및 그 이후에, 혼합물을 헤일토프 교반기의 도움을 받아 분당 1,000 회(rpm)에서 교반하였다. 이어서 혼합물의 pH를 8.5로 조절하였다.

[0101] <실시예 4>

[0102] 음이온성 라텍스(중합체 1)의 50 중량% 분산액 2.7 g을, 실온에서 약하게 교반하면서, 상업적으로 입수 가능한 카울린 점토의 30 중량% 수성 슬러리 150 g과 혼합하였다. 첨가 동안 및 그 이후에, 혼합물을 헤일토프 교반기의 도움을 받아 분당 1,000 회(rpm)에서 교반하였다. 이어서 혼합물의 pH를 8.5로 조절하였다.

[0103] <실시예 5>

[0104] 음이온성 라텍스(중합체 2)의 50 중량% 분산액 2.7 g을, 실온에서 약하게 교반하면서, 상업적으로 입수 가능한 카울린 점토의 30 중량% 수성 슬러리 150 g과 혼합하였다. 첨가 동안 및 그 이후에, 혼합물을 헤일토프 교반기의 도움을 받아 분당 1,000 회(rpm)에서 교반하였다. 이어서 혼합물의 pH를 8.5로 조절하였다.

[0105] <실시예 6>

[0106] 음이온성 라텍스(중합체 3)의 50 중량% 분산액 2.7 g을, 실온에서 약하게 교반하면서, 상업적으로 입수 가능한 카울린 점토의 30 중량% 수성 슬러리 150 g과 혼합하였다. 첨가 동안 및 그 이후에, 혼합물을 헤일토프 교반기의 도움을 받아 분당 1,000 회(rpm)에서 교반하였다. 이어서 혼합물의 pH를 8.5로 조절하였다.

[0107] <실시예 7>

[0108] 음이온성 라텍스(중합체 2)의 50 중량% 분산액 2.7 g을 물 150 mL로써 희석시켰다. 이어서 실온에서 분말 형태의 상업적으로 입수 가능한 카울린 점토를 상기 매우 묽은 분산액에 첨가하였다. 카울린 점토를 첨가한 후의 슬러리의 고체 농도는 30 %였다. 첨가 동안 및 그 이후에, 혼합물을 헤일토프 교반기의 도움을 받아 분당 1,000 회(rpm)에서 교반하였다. 이어서 혼합물의 pH를 8.5로 조절하였다.

[0109] <비교실시예(CE) 2(WO-A-03/074786에 따른)>

[0110] 종이 코팅 슬립을 위한 결합제(아크로날 S 504, BASF SE)의 50 중량% 분산액 2.7 g을, 실온에서 약하게 교반하면서, 상업적으로 입수 가능한 카울린 점토의 30 중량% 수성 슬러리 150 g과 혼합하였다. 첨가 동안 및 그 이후에, 혼합물을 헤일토프 교반기의 도움을 받아 분당 1,000 회(rpm)에서 교반하였다. 이어서 혼합물의 pH를 8.5로 조절하였다.

[0111] <충전제-함유 종이의 제조>

[0112] <유형 A의 종이>

[0113] <실시예 8 내지 16>

[0114] <비교실시예 3 내지 8>

[0115] 표백 자작나무 황산염과 표백 소나무 아황산염의 혼합물을 실험실용 펠프제조기에서 70/30의 비로 4 % 고체 농도에서 30 내지 35의 여수도에 도달할 때까지 겔이 없게(gel-free) 고해시켰다. 이어서 형광증백제(블란코포르(Blankophor, 등록상표) PSG, 바이엘 아게(Bayer AG) 및 양이온성 전분(하이캣(HiCat, 등록상표) 5163 A)을 고해된 원료에 첨가하였다. 양이온성 전분의 중해를 10 중량% 전분 슬러리로서 제트 중해기에서 130 °C에서 1 분의 체류시간을 사용하여 수행하였다. 형광증백제의 계량 첨가량은, 종이 원료 혼탁액의 고체 함량을 기준으로, 0.5 중량%의 상업적 제품이었다. 양이온성 전분의 계량 첨가량은, 종이 원료 혼탁액의 고체 함량을 기준으로, 0.5 중량%의 전분이었다. 원료의 pH는 7 내지 8의 범위였다. 이어서 고해된 원료를, 0.35 중량%의 고체 농도를 갖도록, 물을 첨가함으로써 희석시켰다.

[0116] 충전제-함유 종이의 제조에 있어서 상기에서 기술된 수성 충전제 슬러리의 거동을 결정하기 위해서, 각각의 경우에 종이 원료 혼탁액 500 mL를 초기에 취하고, 각각의 경우에 실시예에 따라 처리된 슬러리 및 보류 향상제로서의 양이온성 폴리아크릴아미드(폴리민(Polymin, 등록상표) KE 440, BASF SE)를 이러한 펠프에 계량 첨가하였다. 보류 향상제의 계량 첨가량은 모든 경우에서 종이 원료 혼탁액의 고체 함량을 기준으로 0.01 중량%의 중

합체였다.

[0117] 이어서 상기에서 기술된 전처리된 충전제를 갖는 시트를 형성하였다(실시예 8 내지 16 및 비교실시예 3 내지 5). 이러한 목적에 사용된 충전제의 양을, 충전제 함량이 약 20 %, 30 % 및 40 %가 되도록, 조절하였다. 전처리된 충전제의 경우, 특정 목표값을 달성하기 위해 사용되어야 할 슬러리의 양은 미처리 충전제의 경우보다 항상 더 적다.

[0118] 또한, 미처리 충전제를 사용하는 비교실시예를 전처리된 충전제에 대해 수행하였다(비교실시예 6 내지 8). 이러한 목적을 위해, 우선 약 20 %, 30 % 및 40 %의 충전제 함량을 달성하는데 요구되는 미처리 충전제 슬러리의 양을 예비 실험에서 결정하였다. 이어서 미처리 충전제를 갖는 시트를 형성하였다.

[0119] 각각의 경우에 70 g/m²의 시트 중량을 갖는 종이 시트를 ISO 5269/2에 따르는 라피드 케텐(Rapid Koethen) 시트 형성기에서 제조하고, 이어서 90 °C에서 7 분 동안 건조시켰다.

[0120] <유형 B의 종이>

[0121] <실시예 17 내지 28>

[0122] <비교실시예 9 내지 14>

[0123] TMP(열기계 펄프)와 쇠목의 혼합물을 실험실용 펄프제조기에서 70/30의 비로 4 % 고체 농도에서 35의 여수도에 도달할 때까지 젤이 없게 고해시켰다. 원료의 pH는 7 내지 8의 범위였다. 이어서 고해된 원료를, 0.35 중량%의 고체 농도를 갖도록, 물을 첨가함으로써 회석시켰다.

[0124] 충전제-함유 종이의 제조에 있어서 상기에서 기술된 수성 충전제 슬러리의 거동을 결정하기 위해서, 각각의 경우에 종이 원료 혼탁액 500 mL를 처음에 취하고, 각각의 경우에 실시예에 따라 처리된 슬러리 및 보류 향상제로서의 양이온성 폴리아크릴아미드(폴리민 KE 440, BASF SE)를 이러한 펄프에 계량 첨가하였다. 보류 향상제의 계량 첨가량은 모든 경우에서 종이 원료 혼탁액의 고체 함량을 기준으로 0.01 중량%의 중합체였다.

[0125] 이어서 상기에서 기술된 전처리된 충전제를 갖는 시트를 형성하였다(실시예 17 내지 28 및 비교실시예 9 내지 11). 이러한 목적에 사용된 충전제의 양을, 충전제 함량이 약 20 %, 30 % 및 40 %가 되도록, 조절하였다. 전처리된 충전제의 경우, 특정 목표값을 달성하기 위해 사용되어야 할 슬러리의 양은 미처리 충전제의 경우보다 항상 더 적다.

[0126] 또한, 미처리 충전제를 사용하는 비교실시예를 전처리된 충전제에 대해 수행하였다(비교실시예 12 내지 14). 이러한 목적을 위해, 우선 약 20 %, 30 % 및 40 %의 충전제 함량을 달성하는데 요구되는 미처리 충전제 슬러리의 양을 예비 실험에서 결정하였다. 이어서 미처리 충전제를 갖는 시트를 형성하였다.

[0127] 각각의 경우에 80 g/m²의 시트 중량을 갖는 종이 시트를 ISO 5269/2에 따르는 라피드 케텐 시트 형성기에서 제조하고, 이어서 90 °C에서 7 분 동안 건조시키고, 이어서 200 N/cm²의 닦 압력을 사용하여 캘린더링하였다.

[0128] <유형 A의 종이 시트의 시험>

[0129] 컨디셔닝된 방에서 일정한 23 °C 및 50 % 상대습도에서 12 시간의 저장시간 후에, 시트의 건조 열단장을 DIN 54540에 따라 결정하고, 내부 결합 강도를 DIN 54516에 따라 결정하고, 강성도를 DIN 53121에 따라 결정하였다. 그 결과가 표 1에 명시되어 있다. 비교실시예에 상응하는 슬러리 또는 이것으로부터 제조된 종이 시트에 관한 비교실시예가 (CE)라고 표시되어 있다. 기타 실시예들은 본 발명에 따르는 실시예들이다.

[0130] <유형 B의 종이 시트의 시험>

[0131] 컨디셔닝된 방에서 일정한 23 °C 및 50 % 상대습도에서 12 시간의 저장시간 후에, 시트의 건조 열단장을 DIN 54540에 따라 결정하고, 내부 결합 강도를 DIN 54516에 따라 결정하였다. 종이의 건조 피크 내성(dry pick resistance)을 IGT 인쇄적성 시험기(ISO 3783)를 사용하여 결정하였다. 그 결과가 표 2에 명시되어 있다. 비교실시예에 상응하는 슬러리 또는 이것으로부터 제조된 종이 시트에 관한 비교실시예가 (CE)라고 표시되어 있다. 기타 실시예들은 본 발명에 따르는 실시예들이다.

표 1

(유형 A의 종이 시트의 시험)

실시예 또는 비교실시예(CE)	실시예 또는 비교실시예(CE)에 따르는 슬러리	총전체 함량 [%]	건조 열단장 [m]	내부 결합 강도 [N]	강성도 [mN]
8	1	20.5	5477	321	77.9
9	1	29.6	4478	245	59.2
10	1	40.3	3947	229	45.3
11	2	20.2	5534	342	75.2
12	2	28.9	4475	261	62.1
13	2	39.8	3944	241	47.5
14	3	20.2	5589	345	74.7
15	3	29.7	4645	274	59.3
16	3	40.1	3998	233	47.1
3 (CE)	1 (CE)	20.8	4945	199	69.1
4 (CE)	1 (CE)	30.4	4217	154	52.1
5 (CE)	1 (CE)	39.2	3518	117	37.7
6 (CE)	전처리되지 않은 PCC	20.2	4318	168	67.2
7 (CE)	전처리되지 않은 PCC	30.1	3678	119	48.9
8 (CE)	전처리되지 않은 PCC	40.6	2938	84	35.6

[0132]

표 2

(유형 B의 종이 시트의 시험)

실시예 또는 비교실시예(CE)	실시예 또는 비교실시예(CE)에 따르는 슬러리	총전체 함량 [%]	건조 열단장 [m]	내부 결합 강도 [N]	IGT
17	4	20.2	4923	371	매우 우수
18	4	30.3	3688	287	매우 우수
19	4	40.8	2934	249	우수
20	5	20.7	4532	365	매우 우수
21	5	29.3	3701	291	매우 우수
22	5	39.5	2812	248	우수
23	6	20.9	4656	355	매우 우수
24	6	30.8	3764	298	매우 우수
25	6	40.7	2956	245	우수
26	7	19.5	4791	389	매우 우수
27	7	29.1	3812	303	매우 우수
28	7	39.3	3034	261	우수
9 (CE)	2 (CE)	20.2	4432	312	매우 우수
10 (CE)	2 (CE)	30.3	3389	234	우수
11 (CE)	2 (CE)	40.3	2534	198	우수
12 (CE)	전처리되지 않은 카올린 점토	21.1	3117	212	우수
13 (CE)	전처리되지 않은 카올린 점토	29.8	2391	151	보통
14 (CE)	전처리되지 않은 카올린 점토	40.3	1814	92	불량

[0133]