(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0087538
(43) 공개일자 2009년08월18일

(51) Int. Cl.
D21H 11/02 (2006.01) *D21F 3/00* (2006.01)
D21F 7/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0012842
(22) 출원일자 2008년02월13일
심사청구일자 2008년02월13일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교
(주)페가서스리서치
대전 유성구 어은동 216 농업생명과학대학임산공학과공장동
(72) 발명자
서영범
대전광역시 유성구 전민동 464-1 엑스포아파트 501동 1701호
이윤우
대전 대덕구 법동 보람아파트 101-1201호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
권혁성, 안미정

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 불투명한 저평량 종이의 제조방법 및 그 불투명한 저평량종이

(57) 요 약

본 발명은 불투명한 저평량 종이의 제조방법 및 그 불투명한 저평량 종이에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 상기 불투명한 저평량 종이의 제조방법은 a) 홍조류 섬유를 고해하는 단계; b) 고해한 홍조류 섬유를 선별 및 정선하여 홍조류 펄프를 제조하는 단계; c) 상기 홍조류 펄프 100 중량부에 0.01~10 중량부의 첨가제를 혼합하여 펄프 조성물을 형성하는 단계; d) 상기 형성된 펄프 조성물을 압착하는 단계; e) 상기 압착된 펄프 조성물을 탈수 및 건조하는 단계;를 포함하는 불투명한 저평량 종이의 제조방법 및 그 불투명한 저평량 종이에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 홍조류 펄프를 포함하는 불투명한 저평량 종이의 제조방법을 통하여 무기질 충전제를 사용하지 않거나, 상대적으로 매우 적은량을 사용하여 평량 100g/㎡ 이하의 저평량 종이를 제조할 수 있기 때문에, 충전제 첨가에 의한 강도 저하가 일어나지 않는 장점이 있다. 또한, 홍조류 펄프를 사용한 종이는 충전제를 사용할 때보다 높은 불투명도를 보이며, 평활도가 높아 우수한 인쇄 특성을 나타낸다. 또한, 종이 내부에 광물질이 적기 때문에 종이에 베이는 상처발생이 적다. 또한, 상기 홍조류 펄프는 대량생산되는 경우 목재펄프에 비해 저렴한 비용으로 구입할 수 있어 경제적이다.

(72) 발명자

이춘한

대전 대덕구 오정동 10-53

박영규

대전 서구 복수동 초록마을아파트 3단지 306동 1603호

이영세

대전 서구 둔산1동 한마루아파트 8동 204호

특허청구의 범위

청구항 1

a) 홍조류 섬유를 고해하는 단계;

b) 고해한 홍조류 섬유를 선별 및 정선하여 홍조류 펄프를 제조하는 단계;

c) 상기 홍조류 펄프 100 중량부에 0.01~10 중량부의 첨가제를 혼합하여 펄프 조성물을 형성하는 단계;

d) 상기 형성된 펄프 조성물을 압착하는 단계; 및

e) 상기 압착된 펄프 조성물을 탈수 및 건조하는 단계;를 포함하는 불투명한 저평량 종이의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 펄프 조성물에 0.01~10 중량부의 무기질 충전제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 불투명한 저평량 종이의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 펄프 조성물에 20~400 중량부의 목재 펄프를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 불투명한 저평량 종이의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 0.01~50 중량부의 무기질 충전제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 불투명한 저평량 종이의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 홍조류는 우뭇가사리목, 돌가사리목, 도박목, 또는 국수나물목으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 불투명한 저평량 종이의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 홍조류 펄프는 홍조류에 포함된 홍조류 섬유가 추출 또는 표백되어, 증류수로 상압에서 1~2시간 가열하였을 때 0.5~10 중량%로 잔존 추출물이 추출되는 펄프를 사용하는 것을 특징으로 하는 불투명한 저평량 종이의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 첨가제는 염료, 사이즈제, 보류향상제, 지력증강제, 분산제, 내수화제, 보류향상제, 더스팅방지제, pH 조정제, 접착제, 안료 또는 염료 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 불투명한 저평량 종이의 제조방법.

청구항 8

제1항에 기재된 제조 방법에 의해 생산된 평량 0.1~100g/m^2를 갖는 불투명한 저평량 종이.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 불투명한 저평량 종이의 제조방법 및 그 불투명한 저평량 종이에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 홍조류에서 추출한 홍조류 펄프를 포함하는 불투명한 저평량 종이의 제조방법을 통하여 무기질 충전제를 사용하지 않거나, 상대적으로 매우 적은량을 사용한 평량 100g/m^2 이하의 불투명한 저평량 종이의 제조방법 및 그 불투명한 저평량 종이에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 일반적으로, 홍조류에는 종이를 만들 수 있는 섬유들이 상당량 들어있다. 홍조류는 성장 속도가 나무보다 훨씬 빠르고 극지를 뺀 거의 대부분의 바다에서 자라므로, 육지에서 채취할 수 있는 원료로 만드는 다른 펄프들과 경쟁할 필요가 없다. 수학적으로 계산하면 홍조류가 잘 자라는 아열대 지역 바다에서 한반도 크기 정도의 홍조류를 배양할 경우, 전세계의 모든 펄프의 원료를 대체할 수 있을 만큼의 양을 얻을 수 있다.

<3> 또한, 홍조류는 같은 면적에서 나무보다 이산화탄소를 약 1.5배 잘 흡수하는 것으로 알려져 있다. 그렇기 때문에 전세계적으로 홍조류를 충분히 배양하면 지구 온난화 저감효과도 얻을 수 있다.

<4> 홍조류는 바다에서 자라는 홍조식물로서 홍조식물문, 홍조식물강에 속하며, 전세계적으로 홍조류는 약 5000~6000종에 이른다. 홍조류는 표면에 홍색을 띠는 홍조소가 있는데 엽록소들을 감싸고 있는 이 홍조소는 광합성에 필요한 빛이 잘 흡수되도록하는 역할을 한다. 홍조류의 안쪽에는 종이를 만들 수 있는 섬유와 수용성 다당류들이 들어있다. 홍조류는 종류에 따라서 홍조 섬유가 있기도 하고 없기도 하기때문에 홍조류의 종을 잘 선별하고 그 중 우수한 섬유들이 많이 들어 있는 종을 선별해야 한다.

<5> 나무는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스, 리그닌을 주요성분으로 하고 있으며, 펄핑공정과 표백공정을 통해 사용가능한 펄프가 생산된다. 여기서 말하는 펄핑 및 표백공정은 나무에서 리그닌을 제거하는 과정이다. 이때, 고온, 고압의 공정이 필요하며, 매우 강한 화학약품이 사용된다. 반면, 홍조류에는 리그닌이 없고, 홍조섬유와 수용성 당류로 구성되어 있다. 이 당류들은 약품과 고온, 고압이 필요 없으며, 60~120℃의 온도에서 대부분 추출된다. 추출된 당류는 한천으로 생산된다.

<6> 당류 추출이 끝나면 홍조류는 표백제들을 사용하여 탈색 공정을 실시하여, 일반 목재펄프와 유사한 백색도를 지닌 펄프로 제조된다. 목재에서는 표백 공정도 리그닌을 추출하는 공정으로 볼 수 있는데, 표백 공정시에는 펄핑 공정보다 더 강력한 화학약품을 사용하는 것이 보통이다. 홍조류에서는 표백약품의 사용량이 목재펄프보다 적게 사용된다. 홍조류에서 홍조류 펄프를 만드는 것은 목재에서 펄프를 생산하는 것보다 약품소비와 에너지가 적게 들기 때문에 환경 부담도 크게 덜 수 있다. 또한, 홍조류의 부산물로 추출되는 다당류들은 식품을 비롯한 다양한 분야에서 활용될 수 있다.

<7> 펄프로 사용되는 홍조 섬유들은 섬유가 매우 가늘다. 섬유가 가늘면 단위무게당 섬유의 표면적이 늘어나게 되고 이러한 섬유들은 각종 필터에 적합하다. 또한 종이의 표면이 매우 고와서 평활도 증대에 큰 역할을 한다. 실제로 홍조섬유로 만든 종이의 평활도는 일반 목재섬유로 만든 종이보다 2~5배 높은 평활도를 보이는 것이 보통이다. 이러한 평활도는 인쇄시 가장 중요한 품질 요소이다.

<8> 홍조 섬유의 또 다른 특징은 목재섬유로 종이를 제조할 때 반드시 거쳐야하는 고해공정이 필요 없다는 것이다. 고해공정은 목재섬유를 물리적인 힘으로 두드리거나 자르는 공정을 의미한다. 목재섬유는 이러한 고해공정을 거침으로서 강도가 우수한 종이로 만들어진다. 홍조섬유는 고해공정 없이 그대로 사용하여도 목재섬유 수준의 강도로 종이가 제조된다.

<9> 목재 펄프의 광학적 성질을 향상시키기 위하여 충전제 및 유백제를 종이에 포함하는 것은 흔한 일이다. 불투명도를 높인 종이는 필기용지 및 고급인쇄용지 등으로 특히 바람직하다. 이런 점에서, 종이 제조공정에서 충전물질이 섬유와 함께 남아 있도록 하기 위해서는 섬유에 충전물질을 적절하게 보류시키는 것이 필요하다. 상업적으로, 이것은 일반적으로 양이온성 녹말(Polyacrylamide; PAM) 또는 이와 비슷한 응집제를 사용하여 충전제와 섬유들을 응집시킴으로서 달성된다. 그러나, 이와 같은 가공조제를 사용하더라도, 특히 낮은 기준 평량의 제품 또는 고속 초지공정에서는 충전제 손실이 상당할 수 있다. 충전제의 보류가 낮은 경우에는 제지용 펠트의 막힘, 백수(white water) 시스템의 오염 및 원재료비용의 상승을 일으키게 된다. 이런 충전제로서, 탄산 칼슘, 이산화티탄, 탈크, 백토 및 기타 적절한 무기질염을 섬유에 포함시켜 왔으나, 너무 많은 량을 사용하게 되면 종이의 강도가 저하되고, 재생지로 사용이 어려워지며, 저평량 종이의 경우 충분히 충전되지 않는 문제점이 남아 있다.

<10> 종이는 원래 다공질로 흡수성이 우수해 인쇄용지·필기용지의 잉크 샘방지를 시작으로 종이의 종류, 용도에 대해 물 이외의 액체 침투에 대한 저항성을 부여해야 하는 것이 많다. 이 처리를 사이징이라 하는데, 펄프 등의 지료와 함께 혼합해 초지하는 내첨 사이징과 사이즈프레스나 카렌다로 지필상에서 도포하는 표면 사이징의 두 가지 방법이 있다.

<11> 내첨사이즈제 중에는 로진계 사이즈제가 있는데, 로진의 성분은 주로 아비에탄산으로, 원료는 살아있는 소나무에서 채취해 얻은 검로진이나 침엽수 크래프트펄프에서 얻은 로진이 주를 이루고 있다. 로진계 사이즈제는 말레

인화 로진 또는 푸말화로진에 알카리를 첨가해 용액시킨 용액형 로진계 사이즈제(강화 로진사이즈)와 유화제를 사용해 수중에서 분산시킨 에멀젼형 로진 사이즈제가 있다. 또한 접착제로써 황산알루미늄을 사용함으로써 산성 초지가 되지만 최근에는 중성영역에서 사이즈효과가 나타나는 에멀젼형이 개발·보급되고 있다. 합성사이즈제는 로진원료의 소나무기름의 가격이 점차 높아지고 있어, 석유계 수지에서 사이즈제를 개발한 것이다. 합성사이즈제는 나프타에서 얻어진 알케닐무수호박산을 알카리겐화한 것이다. 강화 로진 사이즈제에 비해 저첨가영역에서 사이즈 효과가 우수해 비교적 경도의 내첨 사이즈 처리가 좋은 것에 적용되고 있다.

<12> 현재 일반적으로 사용되는 중성 사이즈제는 알킬케텐다이머(alkyl ketone dimer;AKD) 및 알케닐무수호박산(alkyl succinic anhydride;ASA)의 반응형 중성 사이즈제다. AKD 사이즈제는 우지에서 얻은 스테아린산을 원료로 유화한 것으로 비교적 안정해 수개월의 저장이 가능하다. 단, 사이즈 효과의 제어가 어렵거나 사용량이 많으면 종이가 미끄러지기 쉽다.

<13> 지력증강제는 사용방법에 따라 표면지력증강제와 내첨지력증강제로 나눈다. 표면지력증강제는 주로 사이즈프레스로 도포하지만 전분이 가장 일반적이다. 전분을 표면에 도포해 포면 강도, 평활성 등의 인쇄적성을 부여하지만 전분은 수용성이고 물을 사용한 옵셋 인쇄에는 충분하지 않은 경우가 있고 내수성이 있는 약품(polyvinyl acetate;PVA, carboxy methyl cellulose;CMC 등)을 변용하는 경우도 있다. 내첨지력증강제는 지력증강(펄프섬유간의 수소결합의 촉진)이나 충진제·미세섬유의 정착성 향상을 목적으로 펄프 조성물에 내첨한다. 카치온화 전분이 가장 일반적이지만 폴리아크릴아미드(polyacrylamide;PAA)도 자주 이용된다. 특수 용도의 종이에 습윤시 강도를 내기 위해서는 습윤지력증강제를 첨가하는 경우가 있다. 습윤지력증강제로는 멜라민수지, 폴리에틸렌이민, 폴리아미드폴리아민수지 등이 있다.

<14> 기타 조제로는 분산제, 내수화제, 보류향상제, 더스팅방지제, pH 조정제, 접착제, 안료 또는 염료 등이 있다.

<15> 접착제는 첨가제를 서로 접착시키며, 동시에 첨가제들을 종이에 접착시키는 작용을 하며, 칼라의 안정성 및 유동성을 좌우한다. 또 접착제의 양과 도공층 중의 분포는 종이의 광학특성 및 인쇄품질에도 영향을 미친다. 접착제는 천연 및 합성접착제로 나누는데, 천연접착제는 카제인, 합성접착제는 라텍스, PVA 등이 있지만 전분과 라텍스를 병용하는 경우가 많다.

<16> 보류향상제는 초지기기 와이어 상에서 펄프섬유나 충진제의 보류를 향상시킬 목적으로 첨가한다. 응집제라고도 한다. 음전하를 갖는 종이 재료를 양전하로 중화해 응집시키는 카치온성 약품과 입자사이에 가교해 응집시킨 고분자 폴리머가 있다. 중성초지는 황산반토를 사용하지 않고 입경이 비교적 작은 탄산칼슘을 사용하면 보류가 나빠지기 때문에 보류향상제에 의존하게 된다.

<17> 염료는 색상을 조정하기 위해 첨가한다. 염기성염료, 직접염료, 형광염료 등이 있는데, 색상이나 조업성을 고려해 선택해야 한다. 공정내의 발포는 조업에 악영향을 미치고 더욱 품질저하의 원인이 된다. 이 때문에 소포제는 기포를 파괴시키는 타입과 기포를 억제시키는 타입이 있는데, 품질에 영향을 미치지 않는 것을 선택하여 사용해야 한다.

<18> 충전제는 종이의 원료에 있어서 펄프를 제외하고 사용량이 가장 많은 것으로, 5~35 중량%가 종이에 함유된다. 저평량 종이에는 15~35 중량%를 사용하는 것이 일반적이다. 종이를 초지할 때 펄프액 속에 첨가하는 광물성의 분말로, 점토, 카올린, 탄산칼슘 등이 사용되며 종이 속의 빈틈을 충전하는 재료이기 때문에 충전제라 불린다. 충전제는 종이를 하얗고 불투명하게 하며, 종이의 인쇄적성, 치수안정성 및 필기성을 좋게 한다. 그러나 지력이 저하되고, 초지시 마찰에 의해 오염이 쉬워지는 단점이 있다.

<19> 평량은 단위 면적당 대비 질량을 의미하는 단위이며, 일반적으로 저평량 종이는 100g/m^2 이하의 평량을 가지는 종이를 말한다. 이러한 저평량 종이는 신문 및 OA용지 등의 여러 산업 분야에 사용된다. 저평량 종이의 경우 불투명도를 위하여 충전제를 상대적으로 많은 량을 사용하여야 하므로 지력의 저하가 불가피 하다.

<20> 목재 펄프로 제조한 종이의 문제점을 해결하기 위하여 환경친화적인, 홍조류 섬유로 펄프 및 종이를 제조하는 방법(대한민국 특허 등록 제 0754890호)에 대한 기술이 알려져 있다. 상기 기술은 홍조류에서 섬유를 추출하여 펄프를 제조하는 단계를 포함하고 있으나, 상기 발명만으로는 불투명도가 높은 저평량 종이를 제조하는데 어려움이 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<21> 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 종이의 충전제인 탄산칼슘을 포함하지 않으면서, 저평량 종이의 문제점들을 극복하고 높은 불투명도, 높은 강도, 높은 평활도 및 우수한 인쇄적성과 함께 종이의 불투명도가 높은 저평량 종이 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

<22> 본 발명의 상기 목적은 a) 홍조류 섬유를 고해하는 단계; b) 고해한 홍조류 섬유를 선별 및 정선하여 홍조류 펄프를 제조하는 단계; c) 상기 홍조류 펄프 100 중량부에 0.01~10 중량부의 첨가제를 혼합하여 펄프 조성물을 형성하는 단계; d) 상기 형성된 펄프 조성물을 압착하는 단계; 및 e) 상기 압착된 펄프 조성물을 탈수 및 건조하는 단계;를 포함하는 불투명한 저평량 종이의 제조방법을 제공함으로써 달성할 수 있다.

<23> 또한, 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 종이의 충전제인 탄산칼슘을 포함하지 않으면서, 저평량 종이의 문제점들을 극복하고 높은 불투명도, 높은 강도, 높은 평활도 및 우수한 인쇄적성과 함께 종이의 불투명도가 높은 저평량 종이를 제공하는데 그 목적이 있다.

<24> 본 발명의 상기 목적은 상기 제조 방법에 의해 생산된 평량 0.1~100g/㎡를 갖는 불투명한 저평량 종이를 제공함으로써 달성할 수 있다.

과제 해결수단

<25> 본 발명은 불투명한 저평량 종이의 제조방법으로, a) 홍조류 섬유를 고해하는 단계; b) 고해한 홍조류 섬유를 선별 및 정선하여 홍조류 펄프를 제조하는 단계; c) 상기 홍조류 펄프 100 중량부에 0.01~10 중량부의 첨가제를 혼합하여 펄프 조성물을 형성하는 단계; d) 상기 형성된 펄프 조성물을 압착하는 단계; 및 e) 상기 압착된 펄프 조성물을 탈수 및 건조하는 단계;를 포함한다.

<26> 구체적으로, 본 발명에 따른 불투명한 저평량 종이의 제조방법은 홍조류에 포함된 홍조류 섬유를 홍조류에서 추출하여 홍조류 펄프를 제조하고, 이를 가지고 종이를 제조하는 것으로 이루어진다. 상기 홍조류 펄프에 탄산 칼슘 등의 무기질 충전제를 소량 첨가하거나, 첨가하지 않아도 더욱 향상된 불투명도를 나타내는 종이의 제조방법을 제공한다.

<27> 상기 홍조류 섬유를 고해하여 초지하기에 적합하도록 만들고, 종이의 성질을 일정하게 하기 위하여 상기 홍조류 섬유를 선별 및 정선하여 홍조류 펄프를 제조한다. 상기 선별 및 정선한 홍조류 펄프를 초지 및 가공하여 홍조류 종이를 제조한다.

<28> 이때, 홍조류 섬유를 포함하는 불투명한 저평량 종이의 제조하기 위하여, 상기 홍조류 펄프는 특허출원 제2005-0096046에 공지된 바와 같은 방법으로 제조할 수 있다.

<29> 상기 홍조류에서 추출물이 제거된 정도는 100℃, 1리터의 증류수에 1g의 홍조류 펄프를 넣고, 1~2시간 끓일 때, 섬유의 무게감소가 0.5~10 중량% 일 때, 추출물이 충분히 제거되었다고 할 수 있다. 즉, 잔존 추출물이 0.5~10 중량%인 홍조류 펄프를 사용한다.

<30> 상기의 특징을 가진 홍조류 펄프를 충전제, 특히 백상지 제조에 많이 쓰이는 탄산칼슘과 같은 양을 종이에 첨가하는 경우, 충전제를 첨가한 종이와 대등한 불투명도를 얻을 수 있다. 더 높은 불투명도를 얻기 위해 홍조류 펄프를 더 많이 넣을 수 있다. 이산화티탄과 같은 고가, 고품질의 충전제를 대신하기 위해서는 탄산칼슘 충전제의 경우보다 더 많은 홍조류 섬유를 첨가하여야 할 것이다.

<31> 상기 홍조류 섬유를 선별 및 정선하여 펄프를 제조하고, 상기 펄프 100 중량부에 0.1~10 중량부의 첨가제를 혼합하여 펄프 조성물을 형성하는 단계를 포함한다. 상기 첨가제는 염료, 사이즈제, 보류향상제, 지력증강제, 분산제, 내수화제, 보류향상제, 더스팅방지제, pH 조정제, 접착제, 안료 또는 염료 중 선택된 하나를 포함한다.

<32> 또한, 상기 펄프 조성물에 0.01~10 중량부의 무기질 충전제를 더 포함한다. 필요에 따라서, 일반적으로 사용하는 15~35 중량부의 무기질 충전제보다 적은 양을 첨가하여 펄프 조성물을 제조할 수 있다.

<33> 또한, 상기 펄프 조성물에 20~400 중량부의 목재 펄프를 더 포함한다. 상기 펄프 조성물에 목재 펄프를 더 포함한 펄프 조성물에 0.01~50 중량부의 무기질 충전제를 더 포함한다.

<34> 상기 홍조류 펄프와 목재 펄프를 혼합하여 종이를 제조할 수 있다. 펄프 조성물에 목재 펄프를 20~400 중량부 포함하여 종이를 제조할 수 있다. 이렇게 하면 목재 펄프에 충전제를 넣지 않아도 불투명도가 상승되는 효과가 있다. 목재 원료로부터 펄프를 제조하는 공정에 대해 하기에 기재하였다. 목재 원료를 펄프화하기 쉬운 상태로 가공하는 공정에는 절단, 박피, 선별 등의 작업이 있으며, 이는 원료의 종류에 따라 적절히 행한다. 준비 공정

을 마친 원료로부터 섬유를 얻는 공정을 펄프화 공정이라고 하며, 펄프 제조에서 가장 중요한 공정이다. 펄프 원료를 탈리그닌 약품으로 처리하면 복합 세포간층이 용해되어 섬유상으로 해리된다. 이러한 방법으로 제조한 펄프를 화학펄프라고 한다. 화학펄프 제조시 원료의 세포간 층에 있는 리그닌은 물론 세포막 리그닌의 대부분이 제거됨과 동시에 많은 헤미-셀룰로오스도 용해되고, 약간의 셀룰로오스도 분해된다. 화학 펄프는 품질, 즉 셀룰로오스의 순도는 높지만, 수율이 낮고 생산비가 높은 단점이 있다. 화학 펄프의 제조법으로 아황산법, 소다법, 황산염법 등이 있다. 정선 공정은 펄프화 공정을 거친 원료에서 얻어진 섬유를 세척하고 선별하여 완전히 펄프화 되지 않은 부분과 협잡물을 제거하는 공정이며, 이후 필요에 따라 표백할 수 있다.

<35> 상기 홍조류는 우뭇가사리목, 돌가사리목, 도박목, 또는 국수나물목으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상이다. 또한, 홍조류로부터 얻어지는 카라기난이나 한천 등을 이용하는 것도 가능하다.

<36> 상기 홍조류 펄프와 목재 펄프를 배합하여, 무기질 충전제를 현저히 적게 사용하거나 사용하지 않아도 높은 불투명도를 나타내는 종이를 제조하는 제조방법은 하기와 같다.

<37> 1. 원료물질 :홍조류

<38> 홍조류는 다른 조류보다 비교적 깊은 물에 서식하고, 크기가 비교적 작으며, 종류는 4000여종으로 매우 다양하다. 우무의 원료로서 많이 이용되고 있는 홍조류는 우뭇가사리, 개우무, 새발, 꼬시래기, 가시우무, 비단풀, 단박, 돌가사리, 석묵 및 지누아리 등이다. 우무는 크게 아가로스(agarose)와 아가로펙틴(agaropectin)으로 이루어져 있다. 중성 다당류인 아가로스(agarose)는 젤(gel)화하려는 특성이 강해 강도를 높이는 성질을, 산성 다당류인 아가로펙틴(agaropectin)은 젤성이 약한 대신 점탄성 및 보수성이 있다. 상기 우무는 상반된 성질인 응고성과 점탄성을 가지고 있기 때문에 두 가지 물성을 조절하여 안정제, 물성유지제 등으로 활용할 수 있다.

<39> 또한, 상기 우무는 다른 어떤 젤형성제 보다 강한 젤화 특성을 보인다. 상기 우무는 상온에서 젤을 형성하며, 한번 형성된 젤은 고온에서 녹으며, 젤화와 용해를 반복하더라도 원래의 젤 특성에는 변화가 거의 없다는 특징이 있다. 투명한 젤은 착색이 용이할 뿐 아니라 설탕, 포도당, 글리세린 등을 첨가하면 굴절율이 증가하고, 광택을 띄게 된다.

<40> 여기서, 상기 홍조류 섬유는 홍조류를 pH 1~4의 산성용액에 일정시간 침지시켰다가 물로 세척한 후 탈수시킨다. 이때, 홍조류를 산성 수용액에 일정시간 침지시키는 과정을 통하여, 불순물이 제거되고, 홍조류의 외피가 연화된다.

<41> 세척 및 탈수된 홍조류를 추출용매를 통하여 함유되어있는 젤을 추출하고 표백 처리하여 펄프를 제조한다. 이때, 추출용매는 통상의 물, 에틸 알코올, 메틸알코올, 아세톤 및 케톤류를 사용할 수 있다. 젤의 녹는점이 50~70℃이므로 추출용매의 온도는 50~70℃로 가열됨이 바람직하다.

<42> 표백처리는 오존, 이산화염소를 사용하여 표백하는 ECF(Element chlorine free) 표백공정을 거치거나, 오존, 과산화수소 등을 사용하는 TCF(Total Chlorine Free) 표백공정을 거쳐, 백색도 70(ISO) 이상의 펄프를 제조한다.

<43> 상기 홍조류 펄프는 홍조류에 포함된 홍조류 섬유가 추출 또는 표백되어, 잔존 추출물이 증류수로 상압에서 1~2시간 끓일 때 0.5~10 중량%로 추출되는 펄프를 사용하는 것을 포함한다. 상기 홍조류 펄프는 추출 또는 표백되어 홍조류 펄프로 완성된 후, 잔존 추출물이 증류수로 상압에서 1~2시간 끓일 때 0.5~10 중량%로 무게 감소가 이루어지는 섬유를 사용한다. 잔존 추출물이 10 중량%를 초과하는 경우 펄프로 제조하였을 때 불투명도가 낮아지게 되기 때문에 잔존 추출물의 함량이 중요하다.

<44> 2. 홍조류 종이 제조방법

<45> 상기 홍조류 펄프를 포함하는 홍조류 종이를 제조하는 단계는 일반적으로 종이를 제조하는 단계와 유사하게 불투명도가 높은 종이를 제조한다. 불투명도를 높이기 위하여 무기질 충전제를 사용하게 되면 일반적으로 강도저하가 일어나나, 상기 홍조류 펄프를 사용하게 되면 무기질 충전제를 사용하지 않기 때문에 불투명도가 높은 고강도의 저평량의 종이를 제조할 수 있다.

<46> 일반적으로 "종이"라 함은 인쇄, 필기, 포장 등에 사용할 수 있도록 셀룰로오스 섬유가 망상 구조를 이루어 시트 형태로 된 것을 말하며, 각종 처리로 용도에 알맞은 종이를 제조하는 것을 "제지"라고 한다. 종이를 만드는 공정, 즉 제지공정은 최종제품인 종이의 용도에 따라 약간씩 달라지나, 대체로 다음과 같다.

<47> 1) 고해공정

<48> 펄프 공장에서 생산한 펄프를 아무런 가공도 하지않고 그대로 종이로 만들면, 강도가 약하고 표면이 거칠어 투

기성이 과도하게 높아지는 등 일반적인 용도로 사용하기 어려운 종이가 얻어진다. 이것은 천연 펄프의 섬유가 강직하고, 표면적이 적어서 섬유와 섬유의 결합이 잘 일어나지 못하기 때문이다.

<49> 따라서, 물에서 섬유를 기계적으로 처리하여 초지하기에 적합하도록 만들어주어야 하는데, 이 공정을 고해라고 한다. 섬유의 절단이 일어나는 것을 유리상 고해라고하고, 피브릴화가 주로 일어나는 경우 점상 고해라고 한다. 고해에 의해서, 섬유 외층이 제거되고 내부 피브릴화가 일어나며, 섬유의 길이가 절단되고 미세섬유가 형성되며 화학적 조성물의 부분적 용해가 일어난다. 고해는 섬유를 유연하게 만들며 섬유간 결합을 증대시키므로, 고해도가 올라갈수록 종이는 치밀한 구조를 갖게된다.

<50> 또한, 상기 홍조류 펄프로부터 홍조류 종이를 제조하는 단계는 홍조류 펄프에 목재 펄프를 혼합하는 단계를 더 포함한다. 상기 홍조류 펄프에 목재 펄프를 혼합하는 단계는 홍조류 펄프 10~90 중량부와 목재 펄프 90~10 중량부를 혼합하는 방법을 포함한다. 상기 목재 펄프와 홍조류 펄프의 혼합 비율을 80:20으로 하여 제조한 종이는, 상기 목재 펄프와 무기질 충전제를 동일한 비율인 80:20으로 혼합하여 제조한 종이에 비하여 불투명도와 인장강도가 높으며 상대적으로 우수한 평활도를 보이는 종이를 제조할 수 있는 장점이 있다.

<51> 2) 선별 및 정선공정

<52> 지료를 초지기에 보내기 전에 지료에 섞여있는 협잡물을 제거하여 제조되는 종이의 성질을 일정하게 하도록 하는 공정이다.

<53> 3) 초지공정

<54> 펄프와 사이즈제, 각종 첨가제 등이 혼합된 지료로부터 와이어상에서 지필을 형성시킨 후, 압착, 탈수, 건조하여 종이를 만드는 공정이다. 사이징 공정은 종이에 잉크 또는 물의 침투 저항성을 부여하는 공정이며, 이때 사용되는 약품을 사이즈제라고 한다. 와이어상에서 지필을 형성하는 방법에 따라 초지기를 장망식, 환망식, 쌍망식으로 구분한다.

<55> 상기 첨가제는 염료, 사이즈제, 보류향상제, 지력증강제, 분산제, 내수화제, 보류향상제, 더스팅방지제, pH 조정제, 접착제, 안료 또는 염료 중 어느 하나 이상을 포함한다.

<56> 또한, 평량 100g/m^2이하의 저평량 종이 제조시 불투명도를 높이기 위하여 무기질 충전제를 다량 사용하게 되면, 일반적으로 강도가 저하되는 단점이 있다. 상기 홍조류 펄프를 사용하게 되면, 무기질 충전제를 전혀 사용하지 않거나, 소량만 사용하면 되기 때문에 불투명도가 높고 강도가 우수한 저평량의 종이를 제조할 수 있는 장점이 있다.

<57> 4) 가공

<58> 가공은 제조된 종이를 원지로 하여 도공, 적층 등의 각종 가공처리를 행하는 공정이다.

<59> 본 발명에 따른 제지 방법에서는 원료로 홍조류 펄프를 사용하므로 고해과정이 필수적이지는 않지만, 경우에 따라서는 고해과정이 있을 수 있다. 상기 2)~4)의 단계 역시 선택적으로 행해질 수 있다.

<60> 또한, 본 발명의 불투명한 저평량 종이 제조 방법에 의해 생산된 평량 0.1~100g/m^2를 갖는 불투명한 저평량 종이를 포함한다. 상기 제조 방법에 따라 제조된 불투명한 저평량 종이는 지필이 우수하며, 불투명도가 높고 평활도가 우수한 장점이 있다. 또한, 공정의 단순화로 인하여 경제적이다.

<61>

효 과

<62> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 홍조류 펄프를 포함하는 불투명한 저평량 종이의 제조방법은 무기질 충전제를 사용하지 않거나, 상대적으로 매우 적은량을 사용하여 평량 100g/m^2 이하의 저평량 종이를 제조할 수 있기 때문에, 충전제 첨가에 의한 강도 저하가 일어나지 않는 장점이 있다. 또한, 홍조류 펄프를 사용한 종이는 충전제를 사용할 때보다 높은 불투명도를 보이며, 평활도가 높아 우수한 인쇄 특성을 나타낸다. 또한, 종이 내부에 광물질이 적기 때문에 종이에 베이는 상처발생이 적은 장점이 있다.

<63> 충전제 대신에 홍조류 펄프를 사용함으로써, 먼저 동일 불투명도 하에서도 충전제의 사용으로 인한 종이 강도의 감소를 줄일 수 있으며, 무기질 충전제가 전혀 포함되지 않은 유기질 물질만으로 불투명한 종이를 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한, 홍조류 펄프를 사용함으로서 증가된 강도적인 성질은 종이의 평량 감소를 유도함

으로써 생산비 절감효과가 있다. 또 홍조류 펄프의 첨가는 종이의 평활도를 높이며, 종이의 인쇄적성을 향상시킬 수 있게 된다. 특히 저평량 종이의 경우, 충전제의 보류가 매우 어렵지만 홍조류 펄프의 사용으로 보류가 우수해지므로 보류시스템의 단순화 및 경비절감도 기대할 수 있다. 또한, 상기 홍조류 펄프는 대량생산되는 경우 목재펄프에 비해 저렴한 비용으로 구입할 수 있어 경제적이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<64> 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다.

<65> 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실 시 예

<66> **실시예 1**

<67> 하기 표 1에 표시한 바와 같이, 홍조류 펄프(Bleached Red Algae Pulp, BRAP) 100 중량부에 첨가제로 전분(Starch) 2 중량부와 AKD(alkyl ketone dimer) 2중량부를 첨가하여 평량 45g/m^2의 종이를 제조하였다.

<68> **실시예 2**

<69> 하기 표 1에 표시한 바와 같이, 홍조류 펄프(BRAP) 80 중량부에 침엽수 표백펄프(Sw) 20 중량부, 첨가제로 전분(Starch) 2 중량부와 AKD(alkyl ketone dimer) 2 중량부를 첨가하여 평량 45g/m^2의 종이를 제조하였다.

<70> **실시예 3**

<71> 하기 표 1에 표시한 바와 같이, 홍조류 펄프(BRAP) 70 중량부에 침엽수 표백펄프(soft wood pulp, Sw) 30 중량부, 첨가제로 전분(Starch) 1 중량부와 AKD(alkyl ketone dimer) 2 중량부를 첨가하여 평량 45g/m^2의 종이를 제조하였다.

<72> **실시예 4**

<73> 하기 표 1에 표시한 바와 같이, 홍조류 펄프(BRAP) 20 중량부에 침엽수와 활엽수(hard wood pulp, Hw) 펄프를 50:50으로 섞은 후 500 CSF로 고해한 펄프(Hw+Sw)를 80 중량부, c첨가제로 전분(Starch) 1 중량부와 AKD(alkyl ketone dimer) 2 중량부를 첨가하여 평량 45g/m^2의 종이를 제조하였다.

<74> **실시예 5**

<75> 하기 표 1에 표시한 바와 같이, 홍조류 펄프(BRAP) 20 중량부에 침엽수와 활엽수 펄프를 50:50으로 섞은 후 500 CSF로 고해한 펄프(Hw+Sw)를 70 중량부, 침엽수 표백펄프(Sw)를 10 중량부, 첨가제로 전분(Starch) 1 중량부와 AKD(alkyl ketone dimer) 2 중량부를 첨가하여 평량 45g/m^2의 종이를 제조하였다.

<76> **실시예 6**

<77> 하기 표 1에 표시한 바와 같이, 홍조류 펄프(BRAP) 100 중량부에 첨가제로 전분(Starch) 2 중량부와 AKD(alkyl ketone dimer)를 2 중량부를 첨가하여 평량 80g/m^2의 종이를 제조하였다.

<78> **실시예 7**

<79> 하기 표 1에 표시한 바와 같이, 홍조류 펄프(BRAP) 80 중량부에 침엽수 표백펄프(Sw) 20 중량부, 첨가제로 전분(Starch) 2 중량부와 AKD(alkyl ketone dimer) 2 중량부를 첨가하여 평량 80g/m^2의 종이를 제조하였다.

<80> **실시예 8**

<81> 하기 표 1에 표시한 바와 같이, 홍조류 펄프(BRAP) 70 중량부에 침엽수 표백펄프(Sw) 30 중량부, 첨가제로 전분(Starch) 1 중량부와 AKD(alkyl ketone dimer)를 2 중량부를 첨가하여 평량 80g/m^2의 종이를 제조하였다.

<82> **실시예 9**

<83> 하기 표 1에 표시한 바와 같이, 홍조류 펄프(BRAP) 20 중량부에 침엽수와 활엽수 펄프를 50:50으로 섞은 후 500 CSF로 고해한 펄프(Hw+Sw)를 80 중량부, c첨가제로 전분(Starch) 1 중량부와 AKD(alkyl ketone dimer)를 2 중

량부를 첨가하여 평량 80g/m^{2}의 종이를 제조하였다.

<84> **실시예 10**

<85> 하기 표 1에 표시한 바와 같이, 홍조류 펄프(BRAP) 20 중량부에 침엽수와 활엽수 펄프를 50:50으로 섞은 후 500 CSF로 고해한 펄프(Hw+Sw)를 70 중량부, 침엽수 표백펄프(Sw)를 10 중량부, 첨가제로 전분(Starch) 1 중량부와 AKD(alkyl ketone dimer)를 2 중량부를 첨가하여 평량 80g/m^{2}의 종이를 제조하였다.

<86> **실시예 11**

<87> 하기 표 1에 표시한 바와 같이, 홍조류 펄프 70 중량부에 침엽수 표백펄프(Sw) 20 중량부, 탄산칼슘 10 중량부, 첨가제로 전분(Starch) 2 중량부와 AKD(alkyl ketone dimer) 2 중량부를 첨가하여 평량 80g/m^{2}의 종이를 제조하였다.

<88> **비교예 1**

<89> 하기 표 1에 표시한 바와 같이, 침엽수와 활엽수 펄프를 50:50으로 섞은 후 500 CSF로 고해한 펄프(Hw+Sw) 80 중량부에 탄산 칼슘 20 중량부를 섞고, 첨가제로 전분(Starch) 2 중량부와 AKD(alkyl ketone dimer) 2 중량부를 첨가하여 평량 45g/m^{2}의 종이를 제조하였다.

<90> **비교예 2**

<91> 하기 표 1에 표시한 바와 같이, 침엽수와 활엽수 펄프를 50:50으로 섞은 후 500 CSF로 고해한 펄프(Hw+Sw) 80 중량부에 탄산 칼슘 20 중량부를 섞고 첨가제로 전분(Starch) 2 중량부와 AKD(alkyl ketone dimer)를 2 중량부를 첨가하여 평량 80g/m^{2}의 종이를 제조하였다.

<92> 각 실시예와 비교예를 하기 표 1에 구성성분과 대표평량을 나타내었다.

표 1

<93>

구분	대표 평량	성분(중량부)
실시예 1	45g/m^2	BRAP(100)+Starch(2)+AKD(2)
실시예 2		BRAP(80)+Sw(20)+Starch(2)+AKD(2)
실시예 3		BRAP(70)+Sw(30)+Starch(1)+AKD(2)
실시예 4		BRAP(20)+(HW+Sw)(80)+Starch(1)+AKD(2)
실시예 5		BRAP(20)+(HW+Sw)(70)+Sw(10)+Starch(1)+AKD(2)
비교예 1		(HW+Sw)(80)+$CaCO_3$(20)+Starch(2)+AKD(2)
실시예 6	80g/m^2	BRAP(100)+Starch(2)+AKD(2)
실시예 7		BRAP(80)+Sw(20)+Starch(2)+AKD(2)
실시예 8		BRAP(70)+Sw(30)+Starch(1)+AKD(2)
실시예 9		BRAP(20)+(HW+Sw)(80)+Starch(1)+AKD(2)
실시예 10		BRAP(20)+(HW+Sw)(70)+Sw(10)+Starch(1)+AKD(2)
실시예 11		BRAP(70)+Sw(20)+$CaCO_3$(10)+Starch(1)+AKD(2)
비교예 2		(HW+Sw)(80)+$CaCO_3$(20)+Starch(2)+AKD(2)

<94> **실험예**

<95> 종이를 상기 표 1과 같이 제조하고, 제조한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

<96>

구분	대표 평량	성분(중량부)	평량 (g/m^2)	밀도 (g/cm^3)	열단장 (km)	평활도		백색도 (ISO)	불투명도 (%)
						앞면	뒷면		

실시예 1	45g/m^2	BRAP(100)+Starch(2)+AKD(2)	44.66	0.56	2.41	57.80	22.68	90.02	91.62
실시예 2		BRAP(80)+Sw(20)+Starch(2)+AKD(2)	45.78	0.60	3.20	72.44	26.82	88.54	90.28
실시예 3		BRAP(70)+Sw(30)+Starch(1)+AKD(2)	45.80	0.62	3.69	69.00	13.68	89.04	88.49
실시예 4		BRAP(20)+(HW+Sw)(80)+Starch(1)+AKD(2)	45.54	0.66	4.61	20.62	4.52	85.59	78.20
실시예 5		BRAP(20)+(HW+Sw)(70)+Sw(10)+Starch(1)+AKD(2)	46.85	0.66	4.85	21.48	4.84	84.59	78.05
비교예 1		(HW+Sw)(80)+CaCO3(20)+Starch(2)+AKD(2)	45.58	0.65	3.22	14.58	3.78	85.10	77.77
실시예 6	80g/m^2	BRAP(100)+Starch(2)+AKD(2)	82.19	0.56	2.59	50.12	20.52	89.83	97.01
실시예 7		BRAP(80)+Sw(20)+Starch(2)+AKD(2)	80.75	0.59	3.73	69.74	19.52	88.63	95.95
실시예 8		BRAP(70)+Sw(30)+Starch(1)+AKD(2)	82.03	0.63	3.85	60.92	12.32	89.00	95.05
실시예 9		BRAP(20)+(HW+Sw)(80)+Starch(1)+AKD(2)	82.37	0.67	4.75	22.22	3.00	84.50	89.61
실시예 10		BRAP(20)+(HW+Sw)(70)+Sw(10)+Starch(1)+AKD(2)	83.98	0.70	5.07	16.94	3.00	86.66	89.30
실시예 11		BRAP(70)+Sw(20)+CaCO3(10)+Starch(1)+AKD(2)	82.72	0.62	3.25	55.42	15.30	90.23	96.23
비교예 2		(HW+Sw)(80)+CaCO3(20)+Starch(2)+AKD(2)	82.49	0.69	3.24	10.64	2.08	84.91	88.64

<97> 일반종이의 물성과 비교예 1, 비교예 2의 물성은 같다. 45g/m^{2}의 동일한 대표 평량에서 충전제를 넣지 않은 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3은 비교예 1과 비교하였을 때 높은 불투명도를 나타내었다. 80g/m^{2}의 동일한 대표 평량의 충전제를 넣지 않은 실시예 6, 실시예 7, 실시예 8은 비교예 2와 비교하였을 때 높은 불투명도를 나타내었다.

<98> 45g/m^{2}의 동일한 대표 평량에서, 홍조류 펄프 20 중량부와 목재 펄프 80 중량부를 섞은 실시예 4와 실시예 5도 충전제를 사용한 비교예 1에 비하여 불투명도가 높은 것으로 확인되었다. 80g/m^{2}의 동일한 대표 평량에서, 목재 펄프 80 중량부에 홍조류 펄프 20 중량부를 넣은 실시예 9와 실시예 10의 경우도 충전제를 사용한 비교예 2에 비하여 불투명도가 높은 것으로 나타났다. 특히, 홍조류 펄프 20 중량부에 충전제를 10 중량부 첨가한 실시예 11의 경우, 비교예 2와 강도가 유사한 것으로 확인되었으며, 평활도, 불투명도, 백색도 모두 월등하게 우수한 것으로 나타났다. 실시예 11의 경우 비교예 2에 비하여 밀도도 현저히 낮으므로, 두께감이 우수한 종이로 확인되었다.

<99> 홍조류 펄프를 사용한 경우 모두 평활도가 높으며, 열단장이 높은 것으로 확인되었다. 홍조류 섬유를 70 중량부 이상 넣은 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 8, 실시예 9, 실시예 11은 밀도가 현저히 감소되어, 평량 대비 두께감이 좋은 종이의 제조가 가능하였다.

<100> 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.