



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월02일  
(11) 등록번호 10-1742962  
(24) 등록일자 2017년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
D21H 17/67 (2015.01) D21H 17/42 (2006.01)  
D21H 17/44 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
D21H 17/675 (2013.01)  
D21H 17/42 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-0059987  
(22) 출원일자 2016년05월17일  
심사청구일자 2016년05월17일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020150021826 A

(73) 특허권자  
충남대학교산학협력단  
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)  
(72) 발명자  
서영범  
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 501동 1701호(전민동, 엑스포아파트)  
최진성  
대전광역시 동구 산내로 1375, 105동 701호(낭월동, 오투그란데아파트)  
지성길  
대전광역시 서구 둔산남로 127, 302동 901호(둔산동, 목련아파트)  
(74) 대리인  
최규환

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 조영길

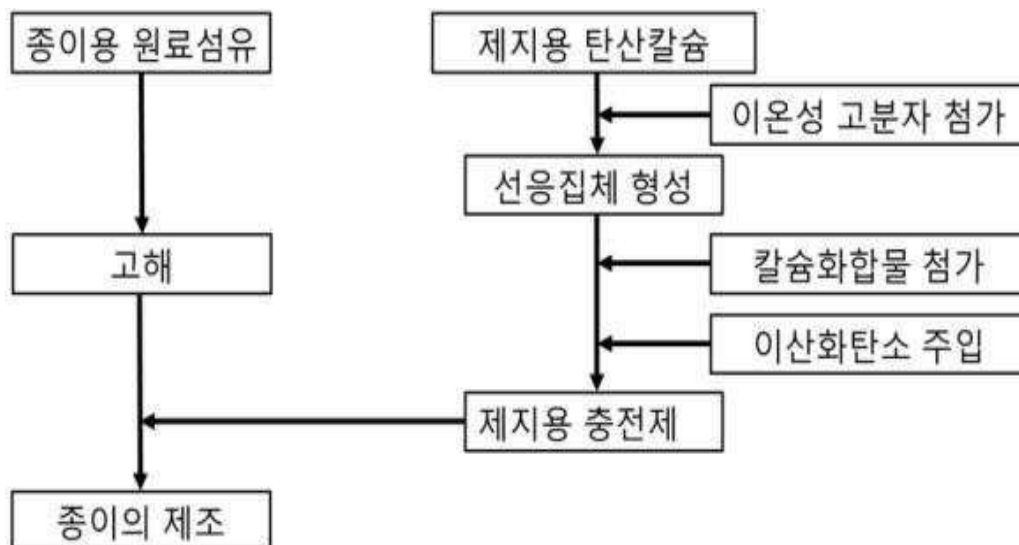
(54) 발명의 명칭 표면이 코팅된 제지용 충전제의 제조방법 및 상기 충전제를 포함하는 종이

(57) 요약

본 발명은 탄산칼슘을 물에 희석시켜 희석액을 제조하는 단계; 상기 제조된 희석액에 이온성 고분자를 첨가한 후, 이를 교반하여 선응집체를 형성시키는 단계; 및 상기 선응집체가 형성된 희석액에 칼슘화합물과 이산화탄소를 주입하는 단계;를 포함하는 제지용 충전제의 제조방법과 상기 제조된 충전제를 이용한 종이제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 제지용 충전제의 제조방법은 더욱 견고하고, 강한 와류에서도 크기가 더욱 안정된 충전제를 제조할 수 있는 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 제지용 충전제를 포함하는 종이는 충전제를 다량 포함할 수 있어 원가가 절감되는 효과가 있다. 나아가, 종이의 벌크가 향상되며, 고형분 함량이 높아 건조 에너지가 감소하며, 우수한 열단장을 가지는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

**D21H 17/44** (2013.01)

**B01F 2215/0078** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20132510100040

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 국내 석회석광 적용 자동차 경량화 광물 원료 등 미래 자원화 기술 실증화 연구

기 여 율 1/1

주관기관 대성엠디아이(주)

연구기간 2013.06.01 ~ 2017.05.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (1) 탄산칼슘을 물로 희석하여 탄산칼슘 희석액을 제조하는 단계;
- (2) 상기 단계 (1)에서 제조된 탄산칼슘 희석액에 이온성 고분자를 첨가하고, 교반하여 선응집체를 형성시키는 단계; 및
- (3) 상기 단계 (2)에서 선응집체가 형성된 희석액에 칼슘화합물과 이산화탄소를 주입하여, 탄산칼슘의 선응집체를 칼슘화합물로 코팅하는 단계;를 포함하는 제지용 충전제의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 (1)에서 제조된 탄산칼슘 희석액은 1~20 중량%의 탄산칼슘을 포함하는 것을 특징으로 하는 제지용 충전제의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 (2)에서 첨가하는 이온성 고분자는 음이온성 고분자, 양이온성 고분자 또는 둘 다인 것을 특징으로 하는 제지용 충전제의 제조방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 음이온성 고분자는 다당류; 단백질; 폴리비닐알코올; 폴리비닐아세테이트; 셀룰로오스 유도체; 에폭시아크릴레이트; 폴리에스테르; 폴리우레탄; 폴리에스테르아크릴레이트; 폴리에테르아크릴레이트; 폴리올레핀 분산액; 폴리아미드; 비닐 공중합체; 폴리아크릴레이트; 및 아크릴아마이드와 아크릴산의 공중합체; 중에서 선택된 하나 이상의 고분자인 것을 특징으로 하는 제지용 충전제의 제조방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 양이온성 고분자는 폴리아미도아민-에피할로하이드린 중합체; 폴리알킬디알릴아민-에피할로하이드린 중합체; 폴리에틸렌아민; 폴리아크릴아미드; 폴리아민; 폴리비닐아민; 및 양이온성 전분; 중에서 선택된 하나 이상의 고분자인 것을 특징으로 하는 제지용 충전제의 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 (2)에서 제조된 탄산칼슘 희석액 100 중량부에 대하여, 0.01~10 중량부의 이온성 고분자를 첨가하는 것을 특징으로 하는 제지용 충전제의 제조방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 (2)의 교반은 500~5,000rpm으로 1~60분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 제지용 충전제의 제조방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 (3)의 칼슘 화합물은 산화칼슘, 수산화칼슘, 염화칼슘, 황산칼슘 및 인산칼슘 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 제지용 충전제의 제조방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 단계 (2)에서 제조된 선응집체가 형성된 희석액 100 중량부에 대하여 1~20 중량부의 칼슘 화합물을 첨가하는 것을 특징으로 하는 제지용 충전제의 제조방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 제지용 충전제.

## 청구항 11

- (1) 탄산칼슘을 물로 희석하여 탄산칼슘 희석액을 제조하는 단계;
- (2) 상기 단계 (1)에서 제조된 탄산칼슘 희석액에 이온성 고분자를 첨가하고, 교반하여 선응집체를 형성시키는 단계;
- (3) 상기 단계 (2)에서 선응집체가 형성된 희석액에 칼슘화합물과 이산화탄소를 주입하여, 상기 선응집체가 칼슘 화합물로 코팅된 제지용 충전제를 제조하는 단계;
- (4) 상기 단계 (3)에서 제조된 제지용 충전제와, 천연 펄프 또는 재생 펄프를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및
- (5) 상기 단계 (4)의 혼합물을 초지기에 투입하여 종이를 제조하는 단계;를 포함하는 종이의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 표면이 코팅된 제지용 충전제의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 제지용 충전제를 포함하는 종이에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 종이를 제조할 때 사용되는 원료로는 목재펄프, 충전제, 기타 첨가제들이 있다. 이 중, 목재펄프가 주원료로 사용되고, 그 다음으로는 충전제의 함량이 높다.

[0003] 제지공업용 충전제는 종이의 불투명도(Opacity), 백색도(Brightness), 인쇄적성(Printability) 등의 종이 품질을 향상 또는 종이 무게의 증량 등을 목적으로 충전제를 초지 시에 펄프에 배합하여 사용하며, 클레이(clay) 또는 탄산칼슘이 주로 사용되고 있다.

[0004] 또한, 충전제의 가격이 목재펄프에 비해 낮기 때문에 펄프를 대체함으로 인해 원가절감 효과도 기대할 수 있다. 최근 제지업계는 펄프 원료의 가격 상승뿐만 아니라 석유의 가격도 상승하는 추세이기 때문에, 제지산업에서는 펄프에 비해 가격이 저렴할 뿐만 아니라 건조부하 측면에서도 펄프에 비해 유리한 충전제의 효율적인 활용 기술 개발이 매우 중요한 과제라고 할 수 있다. 그러나, 이러한 충전제는 섬유 간 수소결합이 형성되는 것을 방해하고, 종이의 스티프니스(Stiffness)를 감소시키는 등의 단점이 있기 때문에 충전제의 사용이 제한되고 있다. 이와 같은 문제점들을 극복하기 위하여 여러 방안들이 모색되어 왔다. 충전제의 함량을 증가시키면서 종이의 강도 저하를 방지하기 위해 펄프와 충전제의 혼합체(Fiber-filler composite), 선응집(Preflocculation), 루멘 충전(lumen loading) 등 많은 기술들이 개발되고 있다. 이 중에서, 선응집(Preflocculation) 기술은 탄산칼슘과 고분자를 혼합하여 탄산칼슘 입자들끼리 덩어리를 형성시키고, 이 후 강한 와류를 형성하여 일정한 크기를 가지는, 안정화된 선응집체(Prefloc)를 형성하는 기술을 의미한다. 이러한 선응집체는 제지용 원료로서 사용되며, 선응집체를 제지용 원료에 첨가하여 종이를 제조하는 경우, 일반적인 탄산칼슘을 사용한 종이보다 더욱 높은 인장강도를 가지는 종이를 제조할 수 있다.

[0005] 제지용 충전제를 제조하는 종래 기술의 일례로는, 한국공개특허 제2009-0040682호에 양성 폴리아크릴아미드를 이용한 충전물 선응집이 적용된 종이의 제조방법이 개시된 바 있다. 상세하게는, 1백만 내지 8백만 g/mol인 분자량과 0.1 내지 5.0 meq/g인 전하 밀도를 갖는 양이온성 폴리아크릴아미드(Polyacrylamide)를 첨가하여 충전제를 선응집시키고, 상기 충전물 선응집체를 펄프를 함유하는 지료에 첨가하는 것을 특징으로 하는 양성 폴리아크릴아미드를 이용한 충전물 선응집이 적용된 종이의 제조방법에 관한 것이고, 다른 일례로, 한국공개특허 제2005-0023824호에서는 양이온성 전분을 이용한 종이 제조 방법이 개시된 바 있다. 상세하게는, 미세섬유가 포함된 공정 백수를 이용하여 충전제를 분산시키거나 또는 청수로 희석된 충전제에 미세섬유나 장섬유를 첨가한 후 치환도가 0.04-0.4인 양이온성 전분을 첨가하여 충전제를 선응집시키고, 상기 선응집된 충전제를 펄프를 함유하는 지료에 첨가하는 것을 특징으로 하는 종이 제조방법에 관한 것이다. 한국공개특허 제2015-1510313호에서는 저렴한 탄산칼슘인 중질탄산칼슘과 칼슘화합물을 이온성 폴리머로 선응집시킨 후, 이산화탄소를 불어 넣어서 중질탄산칼슘들끼리 이온성 폴리머에 의한 연결 뿐만 아니라, 칼슘화합물과 이산화탄소의 반응에 의해 새로 만들

어진 탄산칼슘이 증질탄산칼슘끼리 상호 연결함으로써 약 30 마이크론의 직경을 갖는 증질탄산칼슘 집합체에 경직성을 부여함으로써 이를 이용해 제조한 종이에 벌크와 강도증대를 동시에 달성하는 방법에 관하여 개시되어 있다. 하지만 본 발명의 표면이 코팅된 제지용 충전제의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 제지용 충전제를 포함하는 종이에 관한 기술이 개시된 바 없다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 요구에 의해 도출된 것으로서, 본 발명은 표면이 코팅된 제지용 충전제의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 제지용 충전제를 제공한다. 상세하게는 본 발명은 탄산칼슘과 칼슘화합물을 혼합하지 않고, 탄산칼슘 회석액에 이온성 고분자와 혼합 교반하여 선응집체를 형성시키고, 상기 제조된 선응집체에 칼슘 화합물과 이산화탄소를 주입하여 칼슘 화합물이 탄산칼슘의 선응집체를 코팅하는 것을 특징으로 하는 제지용 충전제의 제조방법을 제공하는 것이다. 본 발명에 따른 제지용 충전제를 종이의 제조원료로서 적용하는 경우, 열단장, 벌크 및 고형분 함량이 증진된 효과가 있으며, 탄산칼슘의 양이 적은 경우에도 효과적이므로 이산화탄소의 반응 시간을 줄일 수 있다는 것을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 탄산칼슘을 물로 회석하여 탄산칼슘 회석액을 제조하는 단계;

[0008] (2) 상기 단계 (1)에서 제조된 탄산칼슘 회석액에 이온성 고분자를 첨가하고, 교반하여 선응집체를 형성시키는 단계; 및

[0009] (3) 상기 단계 (2)에서 선응집체가 형성된 회석액에 칼슘화합물과 이산화탄소를 주입하여, 탄산칼슘의 선응집체를 칼슘화합물로 코팅하는 단계;를 포함하는 제지용 충전제의 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 제지용 충전제를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 (1) 탄산칼슘을 물로 회석하여 탄산칼슘 회석액을 제조하는 단계;

[0012] (2) 상기 단계 (1)에서 제조된 탄산칼슘 회석액에 이온성 고분자를 첨가하고, 교반하여 선응집체를 형성시키는 단계;

[0013] (3) 상기 단계 (2)에서 선응집체가 형성된 회석액에 칼슘화합물과 이산화탄소를 주입하여, 상기 선응집체가 칼슘 화합물로 코팅된 제지용 충전제를 제조하는 단계;

[0014] (4) 상기 단계 (3)에서 제조된 제지용 충전제와, 천연 펄프 또는 재생 펄프를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및

[0015] (5) 상기 단계 (4)의 혼합물을 초지기에 투입하여 종이를 제조하는 단계;를 포함하는 종이의 제조방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 표면이 코팅된 제지용 충전제의 제조방법은 더욱 견고하고, 강한 와류에서도 크기가 더욱 안정된 충전제를 제조할 수 있는 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 제지용 충전제를 포함하는 종이는 충전제를 다량 포함할 수 있어 원가가 절감되는 효과가 있고 건조에너지를 줄일 수 있다. 나아가, 종이의 벌크가 향상되며, 우수한 열단장을 가지는 효과가 있고 압착공정에서 고형분 함량이 높아져 건조에너지를 추가적으로 줄일 수 있는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 제지용 충전제를 이용하여 종이를 제조하는 과정을 간략하게 나타낸 순서도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은 (1) 탄산칼슘을 물로 회석하여 탄산칼슘 회석액을 제조하는 단계;

[0019] (2) 상기 단계 (1)에서 제조된 탄산칼슘 회석액에 이온성 고분자를 첨가하고, 교반하여 선응집체를 형성시키는

단계; 및

- [0020] (3) 상기 단계 (2)에서 선응집체가 형성된 회석액에 칼슘화합물과 이산화탄소를 주입하여, 탄산칼슘의 선응집체를 칼슘화합물로 코팅하는 단계;를 포함하는 제지용 충전제의 제조방법에 관한 것이다.
- [0021] 상기 단계 (1)에서 제조된 탄산칼슘 회석액은 1~20 중량%의 탄산칼슘을 포함하는 것이 바람직하며, 상기 탄산칼슘은 경질탄산칼슘(PCC) 또는 중질탄산칼슘(GCC)인 것이 바람직하지만 이에 제한하지 않는다.
- [0022] 상기 단계 (1)의 탄산칼슘을 전체 회석액에 대하여 1 중량% 미만으로 첨가할 경우에는 추후 선응집 효율이 떨어져서 보류 향상이나 강도 개선효과를 기대할 수 없는 문제가 있으며, 20 중량%를 초과하여 첨가할 경우에는 추후 선응집되어 형성되는 응집체의 크기가 비대하여 종이를 제조 시 균일한 분포가 어려우며, 이로 인해 종이의 물성이 떨어지는 문제가 있다.
- [0023] 일반적으로, 종이의 충전제 함량을 높이는 것은 제품 품질 향상뿐만 아니라 원료 및 에너지 비용 감소의 큰 이점이 있으나, 원료섬유인 펄프를 탄산칼슘과 같은 충전제로 치환하는 것은 완성된 시트(sheet)의 강도를 감소시킬 수 있다. 또한, 충전제 함량이 높아지면 3 차원적인 시트 구조에 걸쳐서 충전제의 균일한 분포를 유지하기가 어려워진다는 문제가 있다.
- [0024] 따라서, 상기 단계(2)는 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 충전제를 첨가하기 이전에 충전제를 선응집하는 단계이다. 이때, 선응집(Preflocculation)이란, 충전제 입자를 응고제(Coagulants) 및 응집제(Flocculant)로 처리함으로써 응집체(Aggregate)로 변경시키는 것을 의미한다.
- [0025] 따라서, 상기 단계 (2)에서는 탄산칼슘이 포함된 회석액에 이온성 고분자를 첨가하여 교반을 통해 강한 와류를 형성하고, 이를 응집시켜 적절한 크기의 선응집체를 형성시킴으로써 더욱 견고하고, 일정한 크기를 가지는 탄산칼슘 집합체를 형성하는 단계이다. 구체적으로, 상기 단계 (2)의 이온성 고분자는 음이온성 고분자, 양이온성 고분자 또는 음이온성 고분자 및 양이온성 고분자를 모두 사용할 수 있으며, 음이온성 고분자 및 양이온성 고분자를 모두 사용하는 경우, 이들을 순차적으로 회석액에 첨가하여 사용할 수 있으나, 이에 한정하지 않으며, 상기 음이온성 고분자의 바람직한 일례는 다당류; 단백질; 폴리비닐알코올; 폴리비닐아세테이트; 셀룰로오스 유도체; 예폭시아크릴레이트; 폴리에스테르; 폴리우레탄; 폴리에스테르아크릴레이트; 폴리에테르아크릴레이트; 폴리올레핀 분산액; 폴리아미드; 비닐 공중합체; 폴리아크릴레이트; 및 아크릴아마이드와 아크릴산의 공중합체; 중에서 선택된 하나 이상인 것이며, 상기 다당류의 바람직한 일례로는 한천, 나트륨 알기네이트, 개질된 전분(카복시메틸화 전분, 하이드록시메틸화 전분, 산화 전분 등)이 있고, 상기 양이온성 고분자의 바람직한 일례는 폴리아미도아민-에피할로하이드린 중합체; 폴리아민-에피할로하이드린 중합체; 폴리에틸렌아민; 폴리아크릴아미드; 폴리아민; 폴리비닐아민; 및 양이온성 전분; 중에서 선택된 하나 이상의 고분자인 것이지만 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0026] 상기 단계 (2)에서 제조된 탄산칼슘 회석액 100 중량부에 대하여, 0.01~10 중량부의 이온성 고분자를 첨가하는 것이 바람직하지만 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0027] 상기 단계 (2)의 이온성 고분자가 회석액에 대하여 0.01 중량부 미만으로 첨가되는 경우에는 선응집 효율이 떨어져서 보류 향상이나 강도 개선효과를 기대할 수 없는 문제가 있을 수 있으며, 10 중량부를 초과하는 경우에는 종이의 생산단가가 높아질 뿐만 아니라 응집력이 너무 높아지는 문제가 있을 수 있다.
- [0028] 상기 단계 (2)의 교반은 500~5,000rpm으로 1~60분 동안 수행하는 것이 바람직하며, 상기 단계 2의 교반을 500rpm 미만으로 수행하는 경우에는 형성되는 응집체 입자의 크기가 매우 크기 때문에 이를 사용하여 종이를 제조할 경우에 종이의 물성이 떨어지는 문제가 생길 수 있고, 5,000rpm을 초과하여 수행하는 경우에는 입자의 크기가 너무 작아져서 효과적이지 못한 문제가 있을 수 있으며, 상기 단계 (2)의 교반을 1분 미만으로 수행하는 경우에는 응집체 입자가 제대로 형성되지 못할 수 있으며, 이를 사용하여 종이를 제조할 경우에 종이의 물성이 떨어지는 문제가 생길 수 있고, 60분을 초과하여 수행하는 경우에는 입자의 크기가 너무 작아져서 효과적이지 못한 문제가 생길 수 있다.
- [0029] 또한, 상기 단계 (2)에서 형성되는 선응집체의 입도는 1~100  $\mu\text{m}$ 일 수 있는데, 상기 단계 (2)에서 형성되는 선응집체의 입도가 1 $\mu\text{m}$  미만일 경우에는 선응집체의 크기가 매우 작아, 이를 사용하여 제조되는 종이의 물성이 향상되는 효과가 없는 문제가 있으며, 100 $\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 이를 사용하여 종이를 제조할 경우, 충전제가 균일하게 분포하기 힘들고 종이의 평활도에 문제가 발생할 수 있다.
- [0030] 상기 단계 (3)의 칼슘 화합물은 산화칼슘, 수산화칼슘, 염화칼슘, 황산칼슘 및 인산칼슘 중에서 선택된 하나 이

상인 것이 바람직하지만 이에 한정하는 것은 아니다. 상기 칼슘화합물로 수산화칼슘이 사용되는 경우, 수산화칼슘은 수산화나트륨과 염화칼슘을 반응시켜 제조된 수산화칼슘을 사용할 수 있다. 즉, 수산화나트륨과 염화칼슘을 반응시켜, 수산화칼슘이 형성될 수 있기 때문에 수산화칼슘을 직접 첨가하지 않더라도, 이산화탄소와 반응시켜 탄산칼슘을 형성할 수 있다. 한편, 상기 탄산칼슘과 함께, 칼슘화합물을 포함하여, 추후 이산화탄소를 가해 칼슘화합물이 탄산칼슘으로 반응할 경우에 이들이 서로 엉겨 붙는 결과를 야기하여 궁극적으로 일장크기의 탄산칼슘이 더욱 견고하게 형성되어, 강한 와류에서도 크기가 더욱 안정한 효과가 있다.

[0031] 상기 단계 (2)에서 제조된 선응집체가 형성된 회석액 100 중량부에 대하여 1~20 중량부의 칼슘화합물을 첨가하는 것이 바람직하지만 이에 한정하는 것은 아니다. 상기 단계 (3)의 칼슘화합물을 전체 회석액에 대하여 1 중량부 미만으로 첨가할 경우에는 추후 이산화탄소를 가해 탄산화 반응을 수행하기 어려운 문제가 있으며, 20 중량부를 초과하여 첨가할 경우에는 추후 이산화탄소를 가해 탄산화 반응으로 탄산칼슘을 형성함에 있어서, 선응집체에 부착되지 않는 과량의 탄산칼슘이 형성되는 문제가 있다.

[0032] 상기 단계 (3)에서 선응집체가 형성된 회석액에 칼슘화합물 성분에 함유된 칼슘은 수산화칼슘과 같은 염의 형태로 녹아 있는데 여기에 이산화탄소를 불어 넣음으로써 탄산화 반응을 통해 탄산칼슘이 합성될 수 있다. 이때, 상기 단계 (3)에서 이산화탄소는 일반적으로, 상기 회석액의 pH가 7.0에 이를 때까지 반응시키는 것이 바람직하며, 주입되는 이산화탄소가 반응하지 않을 때까지 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 단계 (3)에서 이산화탄소를 주입하여 회석액을 반응시키는 온도는 10~80℃인 것이 바람직하지만 이에 한정하는 것은 아니다.

[0033] 한편, 본 발명에 따른 상기 제조방법은 회석액을 여과하여 얻은 제지용 충전제를 물로 세척한 후, 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 단계 (3) 이후, 적정 크기의 응집체를 형성하지 않은 탄산칼슘이 존재할 수 있다. 이와 같이 적정 크기의 응집체를 형성하지 않은 칼슘화합물로 인해 추후 종이 제조시 탄산칼슘의 보류도가 떨어지고, 백색도가 고르지 않거나, 열단장이 부족한 문제가 발생할 수 있기 때문에, 본 발명의 제조방법은 이러한 문제를 방지하기 위하여, 적정 크기의 응집체를 형성하지 않은 탄산칼슘과 이산화탄소와 반응하지 않은 칼슘화합물을 여과 및 세척을 통해 제거하고, 건조하는 과정을 수행할 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 제지용 충전제를 제공한다.

[0035] 또한, 본 발명은 (1) 탄산칼슘을 물로 희석하여 탄산칼슘 회석액을 제조하는 단계;

[0036] (2) 상기 단계 (1)에서 제조된 탄산칼슘 회석액에 이온성 고분자를 첨가하고, 교반하여 선응집체를 형성시키는 단계;

[0037] (3) 상기 단계 (2)에서 선응집체가 형성된 회석액에 칼슘화합물과 이산화탄소를 주입하여, 상기 선응집체가 칼슘 화합물로 코팅된 제지용 충전제를 제조하는 단계;

[0038] (4) 상기 단계 (3)에서 제조된 제지용 충전제와, 천연 펄프 또는 재생 펄프를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및

[0039] (5) 상기 단계 (4)의 혼합물을 초지기에 투입하여 종이를 제조하는 단계;를 포함하는 종이의 제조방법에 관한 것이다.

[0040] 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.

#### [0041] 실시예 1. 탄산칼슘의 중량대비 100%의 산화칼슘으로 표면이 코팅된 제지용 충전제의 제조

[0042] 25g의 중질 탄산칼슘(GCC)을 500ml의 물에 혼합하여 회석액을 제조하였다. 상기 제조된 회석액에 양이온성 고분자인 폴리아크릴아미드(PAM, +5.0 meq/g, 분자량 500~700만. 한국 시바케미컬)를 전체 고형분의 약 0.1중량%를 첨가하여 전체적인 제타 포텐셜, 즉 전하가 중성에서 약간 양이온성을 띠게 하였으며, 와류를 형성한 가운데, 음이온성 고분자인 마이크로폴리머(음이온성 아크릴아마이드와 아크릴산의 공중합체, Perform SP7200, -3.0~-5.0 meq/g, 분자량 50만. 한국 에카케미컬)를 역시 전체 고형분의 약 0.1%중량을 첨가하여 전체적인 제타 포텐셜, 즉 전하가 중성을 유지하도록 하였다. 여기서 정확한 이온성 고분자의 첨가량은 제타 포텐셜을 기준으로 하였다. 그 후, 상기 회석액을 2,000rpm의 회전 속도로 10분간 교반하여 중질 탄산칼슘 선응집체를 형성시켰다.

[0043] 상기 형성된 선응집체를 2,000rpm의 와류 하에서 14g의 산화칼슘(CaO)을 첨가하면서 동시에, 이산화탄소를 지속적으로 회석액 속에 주입하여 pH가 7.0에 이를 때까지 반응시켜 제지용 충전제를 제조하였다. 여기서, 이산화탄

소의 주입속도와 배출속도가 같아지는 지점으로 반응 종말점을 잡을 수도 있다. 산화칼슘은 이산화탄소와 반응하여 1.78배 중량이 증가하므로 초기 탄산칼슘의 투입량인 25g에 동일한 수준으로 맞추기 위하여, 14g의 산화칼슘을 첨가하였다.

[0044] **실시예 2. 탄산칼슘의 중량대비 70%의 산화칼슘으로 표면이 코팅된 제지용 충전제의 제조**

[0045] 상기 실시예 1에서 첨가한 14g의 산화칼슘의 양을 10g으로 감소시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 제지용 충전제를 제조하였다.

[0046] 25g의 중질 탄산칼슘(GCC)을 500ml의 물에 혼합하여 희석액을 제조하였다. 상기 제조된 희석액에 양이온성 고분자인 폴리아크릴아미드(PAM, 한국 시바케미컬)를 전체 고형분의 약 0.1중량%를 첨가하여 전체적인 제타 포텐셜, 즉 전하가 중성에서 약간 양이온성을 띠게 하였으며, 와류를 형성한 가운데, 음이온성 고분자인 마이크로폴리머(음이온성 아크릴아마이드와 아크릴산의 공중합체, Perform SP7200, -3.0~-5.0 meq/g, 분자량 50만. 한국 에카케미컬)를 역시 전체 고형분의 약 0.1중량%를 첨가하여 전체적인 제타 포텐셜, 즉 전하가 중성을 유지하도록 하였다. 여기서 정확한 이온성 고분자의 첨가량은 제타 포텐셜을 기준으로 하였다. 그 후, 상기 희석액을 2,000rpm의 회전 속도로 10분간 교반하여 중질 탄산칼슘 선응집체를 형성시켰다.

[0047] 상기 형성된 선응집체를 2,000rpm의 와류 하에서 10g의 산화칼슘(CaO)을 첨가하면서 동시에, 이산화탄소를 지속적으로 희석액 속에 주입하여 pH가 7.0에 이를 때까지 반응시켜 제지용 충전제를 제조하였다. 여기서, 이산화탄소의 주입속도와 배출속도가 같아지는 지점으로 반응 종말점을 잡을 수도 있다.

[0048] 10g의 산화칼슘을 첨가한 이유는 산화칼슘이 이산화탄소와 반응하여 1.78배 중량이 증가하므로 반응이 끝난 후에는 초기 탄산칼슘 투입량인 25g에 대하여 약 70%로 첨가량을 맞추기 위해서 10g의 산화칼슘을 첨가하였다. 상기 실시예 1과 동일하거나 유사한 결과가 나온다면 30% 더 빠르게 충전제의 제조를 완료할 수 있는 것이다.

[0049] **실시예 3. 탄산칼슘의 중량대비 100%의 산화칼슘으로 표면이 코팅된 제지용 충전제 및 펄프를 30:70의 중량비로 혼합한 종이의 제조**

[0050] 종이를 만들기 위한 펄프로서, 표백 침엽수 펄프와 표백 활엽수 펄프를 1:1로 섞어서, 여수도가 500 CSF(Canadian Standard Freeness)가 되도록 고해를 실시하였다. 이 후, 상기 실시예 1에서 제조된 제지용 충전제와 본 실시예 3에서 고해한 펄프를 30:70의 중량비로 혼합하여 종이시험법(ISO 5269/1)에 따라 평량 60g/m<sup>2</sup>의 종이를 제조하였다.

[0051] **실시예 4. 탄산칼슘의 중량대비 100%의 산화칼슘으로 표면이 코팅된 제지용 충전제 및 펄프를 40:60의 중량비로 혼합한 종이의 제조**

[0052] 본 실시예 4는 제지용 충전제와 펄프를 40:60의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 종이를 제조하였다.

[0053] **실시예 5. 탄산칼슘의 중량대비 70%의 산화칼슘으로 표면이 코팅된 제지용 충전제 및 펄프를 30:70의 중량비로 혼합한 종이의 제조**

[0054] 실시예 3과 동일하게, 종이를 만들기 위한 펄프로서, 표백 침엽수 펄프와 표백 활엽수 펄프를 1:1로 섞어 여수도가 500 CSF(Canadian Standard Freeness)가 되도록 고해를 실시하였다. 이 후, 상기 실시예 2에서 제조된 제지용 충전제와 본 실시예 5에서 고해한 펄프를 30:70의 중량비로 혼합하여 종이시험법(ISO 5269/1)에 따라 평량 60g/m<sup>2</sup>의 종이를 제조하였다.

[0055] **실시예 6. 탄산칼슘의 중량대비 70%의 산화칼슘으로 표면이 코팅된 제지용 충전제 및 펄프를 40:60의 중량비로 혼합한 종이의 제조**

[0056] 본 실시예 4는 제지용 충전제와 펄프를 40:60의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는, 상기 실시예 5과 동일하게 수행하여 평량 60g/m<sup>2</sup>의 종이를 제조하였다.

[0057] **비교예 1. 중질탄산칼슘 선응집체의 제조**

[0058] 50g의 중질탄산칼슘(GCC)을 500ml의 물에 혼합하여 희석액을 제조하였다. 상기 제조된 희석액에 양이온성 고분자인 폴리아크릴아미드(PAM, 한국 시바케미컬)를 전체 고형분의 약 0.1중량%를 첨가하여 전체적인 제타 포텐셜, 즉 전하가 중성에서 약간 양이온성을 띠게 하였으며, 와류를 형성한 가운데, 음이온성 고분자인 마이크로폴리머

(음이온성 아크릴아마이드와 아크릴산의 공중합체, Perform SP7200,  $-3.0 \sim -5.0$  meq/g, 분자량 50만. 한국 에카케미컬)를 역시 전체 고형분의 약 0.1%중량을 첨가하여 전체적인 제타 포텐셜, 즉 전하가 중성을 유지하도록 하였다. 여기서 정확한 이온성 고분자의 첨가량은 제타 포텐셜을 기준으로 하였다.

[0059] 그 후, 상기 희석액을 2,000rpm의 회전 속도로 10분 동안 교반하여 중질탄산칼슘 선응집체가 형성되도록 하였다.

[0060] **비교예 2. 중질탄산칼슘과 펄프를 30:70의 중량비로 혼합한 종이의 제조**

[0061] 상기 실시예 1에서 제조된 제지용 충전제 대신에, 중질탄산칼슘(GCC)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 중질탄산칼슘과 펄프를 30:70의 중량비로 혼합한 평량  $60\text{g/m}^2$ 의 종이를 제조하였다.

[0062] **비교예 3. 중질탄산칼슘과 펄프를 40:60의 중량비로 혼합한 종이의 제조**

[0063] 상기 비교예 2에서 중질탄산칼슘과 펄프의 혼합비가 40:60의 중량비인 것을 제외하고는 상기 비교예 2과 동일한 방법으로 평량  $60\text{g/m}^2$ 의 종이를 제조하였다.

[0064] **비교예 4. 칼슘화합물이 코팅되지 않은 중질탄산칼슘 선응집체 및 펄프를 30:70의 중량비로 혼합한 종이의 제조**

[0065] 상기 비교예 1에서 제조한 칼슘화합물이 코팅되지 않은 중질탄산칼슘 선응집체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 칼슘화합물이 코팅되지 않은 중질탄산칼슘 선응집체와 펄프를 30:70의 중량비로 혼합한 평량  $60\text{g/m}^2$ 의 종이를 제조하였다.

[0066] **비교예 5. 칼슘화합물이 코팅되지 않은 중질탄산칼슘 선응집체 및 펄프를 40:60의 중량비로 혼합한 종이의 제조**

[0067] 상기 비교예 4에서 칼슘화합물이 코팅되지 않은 중질탄산칼슘 선응집체와 펄프의 혼합비가 40:60의 중량비인 것을 제외하고는 상기 비교예 4와 동일한 방법으로 평량  $60\text{g/m}^2$ 의 종이를 제조하였다.

[0068] **비교예 6. 제지용 충전제의 제조**

[0069] 25g의 중질탄산칼슘(GCC)과 14g의 산화칼슘(CaO)을 500ml의 물에 혼합하여 희석액을 제조하였다. 상기 제조된 희석액에 양이온성 고분자인 폴리아크릴아미드(PAM, 한국 시바케미컬)를 전체 고형분의 약 0.1중량%를 첨가하여 전체적인 제타 포텐셜, 즉 전하가 중성에서 약간의 양이온성을 띠게 하였으며, 와류를 형성한 가운데, 음이온성 고분자인 마이크로폴리머(음이온성 아크릴아마이드와 아크릴산의 공중합체, Perform SP7200,  $-3.0 \sim -5.0$  meq/g, 분자량 50만. 한국 에카케미컬)를 역시 전체 고형분의 약 0.1중량%를 첨가하여 전체적인 제타 포텐셜, 즉 전하가 중성을 유지하도록 하였다. 여기서 정확한 이온성 고분자의 첨가량은 제타 포텐셜을 기준으로 하였다.

[0070] 이 후, 상기 희석액을 2,000rpm의 회전 속도로 10 분 동안 교반하여 중질탄산칼슘과 산화칼슘의 선응집체를 형성하였다.

[0071] 상기 형성된 선응집체를 2,000rpm의 와류 하에서 즉시 이산화탄소를 지속적으로 희석액 속에 주입하여 pH가 7.0에 이를 때까지 반응시켜 제지용 충전제를 제조하였다. 여기서, 이산화탄소의 주입속도와 배출속도가 같아지는 지점으로 반응 종말점을 잡을 수도 있다.

[0072] **비교예 7. 비교예 6에서 제조된 제지용 충전제와 펄프를 30:70의 중량비로 혼합한 종이의 제조**

[0073] 종이를 만들기 위한 펄프로서, 표백침엽수펄프와 표백활엽수펄프를 1:1로 섞어서, 여수도가 500 CSF(Canadian Standard Freeness)가 되도록 고해를 실시하고, 상기 비교예 6에서 제조된 제지용 충전제와 펄프를 30:70의 중량비로 혼합하였다.

[0074] 상기 혼합된 제지용 충전제 및 펄프를 이용하여 종이시험법(ISO 5269/1)에 따라 평량  $60\text{g/m}^2$ 의 종이를 제조하였다.

[0075] **비교예 8. 비교예 6에서 제조된 제지용 충전제와 펄프를 40:60의 중량비로 혼합한 종이의 제조**

[0076] 상기 비교예 7에서 탄산칼슘 선응집체와 펄프를 40:60의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 상기 비교예 7과 동일하게 수행하여 평량  $60\text{g/m}^2$ 의 종이를 제조하였다.

[0077] **실험예 1. 종이의 특성 분석**

- [0078] 본 발명에 따른 제지용 충전제를 포함하여 제조된 종이의 특성을 분석하기 위하여, 하기의 실험들을 수행하였다.
- [0079] **(1) 종이의 벌크 분석**
- [0080] 본 발명에 따른 실시예들과, 비교예들에서 제조된 종이의 유효성을 평가하기 위하여, 제조된 종이들의 벌크를 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 벌크는 동일한 중량의 종이에서 그 두께를 비교한 수치로서 벌크가 크면 종이가 두꺼워져서 얇은 종이보다 고급 종이로 평가된다.
- [0081] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 중질탄산칼슘을 전처리 없이 사용하여 종이를 제조한 경우인 비교예 2와 비교예 3의 경우에는 평균 1.67cc/g의 벌크를 나타냈고, 비교예 1에서 제조된 선웅집 충전제를 사용하여 제조된 종이인 비교예 4와 비교예 5의 경우에는 약 1.68cc/g의 벌크를 나타냈다.
- [0082] 반면, 본 발명에 따른 실시예 1과 실시예 2에서 제조된 제지용 충전제를 사용하여 제조된 종이인 실시예 3 내지 실시예 6의 경우에는 평균적으로 약 1.95 cc/g의 벌크를 나타냈다. 이는 본 발명에 따른 종이의 벌크가 선웅집체를 사용한 종이보다 15% 이상 증가하였음을 보이고 있다. 본 발명과 유사하지만 탄산칼슘과 산화칼슘의 선웅집체에 이산화탄소를 반응시켜 제조한 비교예 6의 충전제를 사용하여 제조한 종이인 비교예 7과 비교예 8은 벌크가 평균 약 1.87cc/g으로, 본 발명의 충전제를 사용하여 제조한 실시예 3 내지 실시예 6의 종이에 비해 낮았다. 이러한 벌크의 차이는 조그만 차이라도 종이의 특성 중에 매우 중요한 종이의 휨강성의 차이로 크게 나타날 수 있다. 종이의 두께는 종이의 벌크에 비례하며, 일반적으로 휨강성은 종이 두께의 3제곱에 비례하기 때문이다.
- [0083] 이에 따라, 본 발명에 따른 제지용 충전제를 사용하여 제조된 종이는 높은 벌크를 가지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0084] **(2) 종이의 열단장 분석**
- [0085] 본 발명에 따른 실시예들과, 비교예들에서 제조된 종이의 유효성을 평가하기 위하여, 제조된 종이들의 열단장을 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타냈다.
- [0086] 열단장은 종이의 인장 강도를 표시하는 표시방법의 일종으로, 상기 열단장은 종이를 규정 치수로 자른 시험편의 끝을 고정시키고, 한쪽 끝으로 하중을 점점 늘려가며 잡아당겼을 때, 끊어지는 시점에서의 인장강도를 측정하고 그것을 종이 자체 무게에 의해 끊어지는 길이로 환산함으로써 수행하였다(ISO 1924-2). 이러한 측정치는 평량의 조그만 차이가 있을 경우에 서로 비교할 수 있는 편리한 측정치로 사용되고 있다.
- [0087] 표 1에 나타난 바와 같이, 중질탄산칼슘을 전처리 없이 종이에 30% 첨가하여 제조한 경우인 비교예 2와 40% 첨가한 비교예 3의 경우에는 각각 2.41 km와 1.98 km의 열단장을 보였고, 비교예 1에서 제조된 선웅집 충전제를 30% 첨가하여 제조된 종이인 비교예 4와 40% 첨가한 비교예 5의 경우에는 각각 3.01 km와 2.32 km의 열단장을 나타낸다. 전반적으로 선웅집 충전제를 사용하는 경우 약 20%의 강도 증가를 기록하였다. 본 발명에 따른 실시예 1과 실시예 2에서 제조된 제지용 충전제를 30% 첨가하여 제조된 종이인 실시예 3과 실시예 5의 경우에는 평균 3.02 km의 열단장을 나타내었으며, 40% 첨가한 실시예 4와 실시예 6의 경우에는 평균 약 2.38 km의 열단장을 나타내었다. 이는 선웅집의 경우인 비교예 4와 비교예 5의 경우와 큰 차이가 없었다. 본 발명과 유사하지만 탄산칼슘과 산화칼슘의 선웅집체에 이산화탄소를 반응시켜 제조한 비교예 6의 충전제를 30% 첨가하여 제조한 종이인 비교예 7과 40% 첨가한 비교예 8은 열단장이 각각 2.99 km와 2.32 km로서 역시 선웅집의 경우와 유사하게 나타났다.
- [0088] 이에 따라, 본 발명에 따른 제지용 충전제를 사용하여 제조된 종이는 선웅집 처리를 실시한 종이만큼 높은 열단장을 가지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0089] **(3) 고형분 분석**
- [0090] 고형분은 초시기에서 종이를 형성한 후, 압착기로 물을 짜낸 후에도 남은 물을 제외한 나머지 성분들의 비율로서 %로 나타내며, 건조기를 통해 물을 증발시켜 종이를 생산하게 된다. 압착공정에서도 제거되지 못한 물은 증발시켜 제거하는 데, 이때 많은 에너지가 필요하며, 고형분 1%의 상승은 건조에너지 4%의 감소로 해석되고 있다. 따라서 고형분의 증대는 매우 중요하다.
- [0091] 표 1에 나타난 바와 같이, 중질탄산칼슘을 전처리 없이 종이에 30% 첨가하여 제조한 경우인 비교예 2와 40% 첨가한 비교예 3의 경우에는 각각 44.0%와 43.1%의 고형분을 나타냈고, 비교예 1에서 제조된 선웅집 충전제를

30% 첨가하여 제조된 종이인 비교예 4와 40% 첨가한 비교예 5의 경우에는 각각 46.3%와 47.5%의 고형분을 나타냈다. 전반적으로 선응집 충전제를 사용하는 경우 약 2~3%의 고형분 증가를 기록하였다. 이는 건조 에너지를 상당히 줄인 결과로 해석될 수 있다. 본 발명에 따른 실시예 1과 실시예 2에서 제조된 제지용 충전제를 30% 첨가하여 제조된 종이인 실시예 3과 실시예 5의 경우에는 평균 46.6%의 고형분을 나타내었으며, 40% 첨가한 실시예 4와 실시예 6의 경우에는 평균 약 47.9%의 고형분을 나타내었다. 이는 선응집의 경우인 비교예 4와 비교예 5의 경우에 비해 약 0.4% 높은 수치이다. 하지만, 본 발명과 유사하게 탄산칼슘과 산화칼슘의 선응집체에 이산화탄소를 반응시켜 제조한 비교예 6의 충전제를 30% 첨가하여 제조한 종이인 비교예 7과 40% 첨가한 비교예 8은 고형분이 각각 45.3%와 45.5%로서 본 발명에 비해 약 1.9% 낮게 나타났으며, 선응집 탄산칼슘의 경우 보다도 낮은 고형분을 나타냈다.

[0092] 이에 따라, 본 발명에 따른 제지용 충전제를 사용하여 제조된 종이는 탄산칼슘과 산화칼슘의 혼합체를 선응집한 후에 이산화탄소를 반응시켜 제조한 탄산칼슘으로 제조한 종이에 비해 훨씬 높은 고형분을 가지는 것을 확인할 수 있었으며 건조에너지로는 약 7~8% 저감을 예상할 수 있었다. 따라서, 본 발명에 따른 제지용 충전제를 포함하는 종이는 충전제를 다량 포함할 수 있어 원가를 절감할 수 있으며, 탄산칼슘 선응집체를 사용하는 경우보다 종이의 벌크가 크게 향상되어 종이의 휨강성을 높이며, 탄산칼슘과 산화칼슘의 혼합체를 선응집한 후에 이산화탄소를 반응시켜 제조한 탄산칼슘으로 제조한 종이에 비해서도 고형분을 크게 높여 건조 에너지를 감소시키고, 더 우수한 벌크와 열단장을 가지는 효과가 있다.

표 1

[0093] 충전제 및 그 함량비에 따라 제조된 종이의 물리적 특성 비교

| 종이의 제조 | 충전제의 제조 | 충전제 및 펄프의 중량비 | 벌크 (cc/g) | 열단장 (km) | 고형분 (%) |
|--------|---------|---------------|-----------|----------|---------|
| 실시예 3  | 실시예 1   | 30:70         | 1.90      | 3.06     | 46.7    |
| 실시예 5  | 실시예 2   | 30:70         | 1.96      | 2.98     | 46.5    |
| 비교예 2  | 중질탄산칼슘  | 30:70         | 1.66      | 2.41     | 44.0    |
| 비교예 4  | 비교예 1   | 30:70         | 1.68      | 3.01     | 46.3    |
| 비교예 7  | 비교예 6   | 30:70         | 1.87      | 2.99     | 45.3    |
| 실시예 4  | 실시예 1   | 40:60         | 1.93      | 2.36     | 48.2    |
| 실시예 6  | 실시예 2   | 40:60         | 2.02      | 2.40     | 47.6    |
| 비교예 3  | 중질탄산칼슘  | 40:60         | 1.68      | 1.98     | 43.1    |
| 비교예 5  | 비교예 1   | 40:60         | 1.69      | 2.32     | 47.5    |
| 비교예 8  | 비교예 6   | 40:60         | 1.86      | 2.32     | 45.5    |

도면

도면1

