



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월06일

(11) 등록번호 10-1567251

(24) 등록일자 2015년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D21H 17/02 (2006.01) D21H 17/28 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0147467

(22) 출원일자 2014년10월28일

심사청구일자 2014년10월28일

(56) 선행기술조사문헌

JP2005029908 A*

KR100962033 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

성용주

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 509-1402호(전민동, 엑스포아파트)

김동성

인천광역시 남동구 만수로100번길 14 (만수동)

(74) 대리인

특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 23 항

심사관 : 신동환

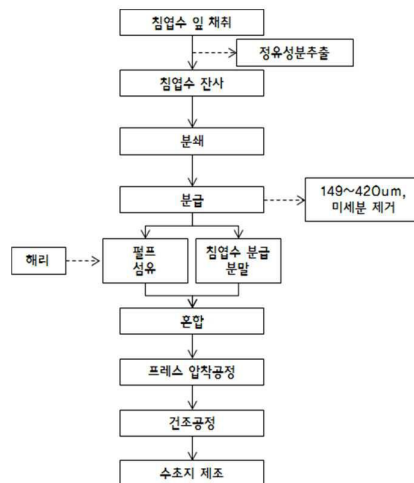
(54) 발명의 명칭 침엽수 잎의 정유성분 추출 후 제지용 고분자 기능성 첨가제로의 적용

(57) 요약

본 발명은 현재 다양한 용도로 활용되고 있는 피톤치드 등의 침엽수 잎 정유성분(또는 정유물질)의 추출 후, 그 잔사를 활용하는 방안에 대한 것으로서, 특히 침엽수 잎 정유성분(또는 정유물질)의 추출 후의 잔사를 제지용 고분자 기능성 첨가제로서 활용하는 방안에 대한 것이다.

즉 본 발명은, 침엽수 잎 정유성분의 추출 후의 잔사를 포함하는 제지용 고분자 기능성 첨가제, 상기 첨가제의 제조 방법, 상기 첨가제를 포함하는 제지용 조성물 및 상기 첨가제를 포함하는 제지의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 201323120001
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 에너지기술평가원
연구사업명 에너지기술개발사업
연구과제명 에너지 저감을 위한 탈수-압착기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 동일제지(주)
연구기간 2013.11.01 ~ 2014.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

정유물질이 추출된 후의 침엽수 잎 잔사를 포함하는 제지용 고별크 기능성 첨가제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제지용 고별크 기능성 첨가제에 포함되는 침엽수 잎 잔사의 양이 제지용 고별크 기능성 첨가제의 총 중량을 기준으로 10 중량% 내지 90 중량% 인 제지용 고별크 기능성 첨가제.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

침엽수 잎에서 정유물질이 추출된 후의 침엽수 잎 잔사에 잔류하는 정유물질의 양이 제지용 고별크 기능성 첨가제의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 10 중량% 인 제지용 고별크 기능성 첨가제.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 침엽수 잎은, 소나무(Pine) 잎, 리기다소나무(Pinus Rigida) 잎, 편백(Chamaecyparis Obtusa) 잎, 화백(Chamaecyparis pisifera) 잎, 측백(Thuja orientalis) 잎, 전나무(Niddle fir) 잎, 잣나무(Pinus Koraiensis) 잎 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 제지용 고별크 기능성 첨가제.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

침엽수 잎에서 추출되는 정유물질은, 피톤치드, α -피넨(α -pinene), β -피넨(β -pinene), 캄펜(camphene), 보르네올(borneol), 펠란드렌(phellandrene), 폴리페놀, 플라보노이드, 테르펜(terpenes), 비타민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 제지용 고별크 기능성 첨가제.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 제지용 고별크 기능성 첨가제 및 제지용 펄프를 포함하는 제지용 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 제지용 펄프는 제지용 조성물 100 중량부를 기준으로 80 내지 95 중량부가 포함되고, 상기 제지용 고별크 기능성 첨가제는 제지용 조성물 100 중량부를 기준으로 5 내지 20 중량부가 포함되는 제지용 조성물.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 제지용 조성물은, 제지용 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 지력증강제를 추가로 포함하는 제지용 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 지력증강제는 전분, 산화전분, 양성전분, 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine), 폴리대드막(polyDADMAC; poly di-allyl di-methyl ammonium chloride) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 제지용 조성물.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 제지용 펄프는 미표백침엽수펄프, 미표백활엽수펄프, 표백침엽수펄프, 표백활엽수펄프, 신문지고지 재생펄프, 골판지고지재생펄프, 재생고지탈목펄프, 비목질펄프 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 제지용 조성물.

청구항 11

정유물질이 추출된 후의 침엽수 잎 잔사를 포함하는 제지용 고별크 기능성 첨가제를 제조하는 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법:

- 침엽수 잎에서 정유물질을 추출하여, 정유물질이 추출된 후의 침엽수 잎 잔사를 수득하는 단계;
- 상기 잔사를 분쇄하는 단계; 및
- 상기 분쇄된 잔사를 분급하는 단계.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 단계 a)의 추출에서, 수증기 증류, 알코올 증류, 열수추출, 초임계추출 또는 유기용매를 통한 추출이 수행되는 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 단계 b)의 분쇄에서 회전형 칼날, 햄머밀 또는 회전형 마쇄기가 사용되는 방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 단계 c)의 분급에서 40 내지 200 mesh의 스크린이 사용되는 방법.

청구항 15

정유물질이 추출된 후의 침엽수 잎 잔사를 포함하는 제지용 고별크 기능성 첨가제를 포함하는 제지를 제조하는 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법:

- 침엽수 잎에서 정유물질을 추출하여, 정유물질이 추출된 후의 침엽수 잎 잔사를 수득하는 단계;
- 상기 잔사를 분쇄하는 단계;
- 상기 분쇄된 잔사를 분급하는 단계;
- 상기 분급된 분말을 물속에서 팽윤시켜 해리시킨 후, 지력증강제를 첨가하여 반응시키는 단계;
- 상기 단계 d)로부터 수득된 분급된 분말의 해리용액과 제지용 펄프를 혼합하여, 제지용 조성물을 수득하는 단계;
- 상기 제지용 조성물을 압착하는 단계; 및
- 상기 압착된 제지용 조성물을 건조하여 제지를 수득하는 단계.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 단계 a) 의 추출에서 수증기 증류, 알코올 증류, 열수추출, 초임계추출 또는 유기용매를 통한 추출이 수행되는 방법.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 단계 b) 의 분쇄에서 회전형 칼날, 햄머밀 또는 회전형 마쇄기가 사용되는 방법.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 단계 c) 의 분급에서 40 내지 200 mesh 의 스크린이 사용되는 방법.

청구항 19

제 15 항에 있어서,

상기 단계 e) 에서의 제지용 펄프는 제지용 조성물 100 중량부를 기준으로 80 내지 95 중량부가 포함되고, 제지용 고벨크 기능성 첨가제는 제지용 조성물 100 중량부를 기준으로 5 내지 20 중량부가 포함되는 방법.

청구항 20

제 15 항에 있어서,

상기 지력증강제는 전분, 산화전분, 양성전분, 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine), 폴리대드막(polyDADMAC; poly di-allyl di-methyl ammonium chloride) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 지력증강제의 양은 제지용 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 중량% 인 방법.

청구항 22

제 15 항에 있어서,

상기 제지용 펄프는, 상기 단계 d) 로부터 획득된 분급된 분말의 해리용액과 혼합되기 전에 해리되는 방법.

청구항 23

제 15 항에 있어서,

상기 단계 f) 의 압착은 500 kg/cm^2 내지 2000 kg/cm^2 의 압력의 압착 조건에서 수행되는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 현재 다양한 용도로 활용되고 있는 피톤치드 등의 침엽수 잎 정유성분(또는 정유물질)의 추출 후, 그 잔사를 활용하는 방안에 대한 것으로서, 특히 침엽수 잎 정유성분(또는 정유물질)의 추출 후의 잔사를 제지용 고벨크 기능성 첨가제로서 활용하는 방안에 대한 것이다.

[0002]

즉 본 발명은, 침엽수 잎 정유성분의 추출 후의 잔사를 포함하는 제지용 고벨크 기능성 첨가제, 상기 첨가제의 제조 방법, 상기 첨가제를 포함하는 제지용 조성물 및 상기 첨가제를 포함하는 제지의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

최근 국내 생활수준의 향상과 함께 건강에 대한 관심은 크게 증대되고 있으며 특히, 친환경적이고 자연친화적인

천연소재기반 제품에 대한 수요증대로 인해 이와 관련 산업분야의 지속적인 발전이 이루어지고 있다. 실제 국내 외에서는 천연물을 기반으로 한 다양한 건강 기능성 제품들이 개발되고 있는데 임산자원으로서의 대표적인 건강 기능성 소재로는 침엽수 잎으로부터 추출되는 다양한 정유성분을 포함한 유기화합물들이 있다(Kang, D. J. and Kim, K. W., Effect of temperature and wind velocity on phytoncide concentration in korean pine(*pinus koraiensis*) forest, J. Korean Soc. People plants Environ. 15(1) : 15-20(2012)). 실제 침엽수 잎에는 다양한 종류의 정유성분(α -피넨(α -pinene), β -피넨(β -pinene), 캄펜(camphene), 보르네올(borneol), 펠란드렌(phellandrene))과, 폴리페놀 및 플라보노이드류(퀘세틴(queracetin), 캄페롤(kaempferol)), 비타민 등의 많은 종류의 기능성 유기화합물이 함유되어 있으며, 그 효능과 기능성에 대한 연구들이 지속적으로 이루어지고 있는 실정이다. 예를 들어 침엽수 잎에서 추출되는 테르펜(terpenes)과 같은 정유성분은 곰팡이 및 세균 등의 성장을 저해하는 항균능력을 갖고 있는 것으로 알려져 있고(Auh, Q., S., Hong, J. P. and Chun, Y. H., Antibacterial effect on oral normal flora of phytoncide from *chamaecyparis obtusa*, Journal of oral medicine and pain 34(4) : 353-362(2009)), 소나무 잎 등에 많이 존재하는 폴리페놀은 항산화제 작용(Kim, Y. J., Cho, B. J., Ko, M. S., Jung, J. M., Kim, H. R., Song, H. S., Lee, J. Y., Sim, S. S. and Kim C. J., Anti-oxidant and anti-aging activities of essential oils of *pinus densiflora* needles and twigs, The pharmaceutical society of korea 54(4) : 215-225(2010))을 하면서 혈중콜레스테롤을 낮추는 효능이 있는 것으로 알려지면서, 건강식품이나 상처 치료제, 건축자재, 벽지 등의 다양한 용도로 적용되고 있다(Nam, E. S. and Uhm, D. C., Effects of phytoncides inhalation on serum cortisol level and life stress of college students, Korean Journal of adult nursing 20(5) : 697-706(2008)).

[0004] 다양한 기능성 소재들의 원료로서 활용성이 높아지고 있는 침엽수 잎 및 잔가지 등은 숲가꾸기 사업이나 간벌 등의 사업장에서 임지부산물로서, 별로 이용되지 않고 방치되거나 버려지는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 이러한 국내 임지에서 버려지는 침엽수 잎의 활용성을 증대하기 위한 방안으로서 침엽수 잎의 제지 적용 가능성을 알아보고자 하였다. 침엽수 잎에 존재하는 기능성 유기화합물은 다양한 추출방법을 통해 분리·정제되어 고부가가치 기능성 소재로서 활용이 가능하며, 이러한 과정 중에 발생하는 잔사들의 경우 특별한 활용 방안이 제시된 바가 없다. 따라서, 본 연구에서는 침엽수 잎의 부가가치 향상을 위한 추출물이 분리된 잔사의 특성을 분석하고 이의 제지 적용 가능성을 연구하였으며, 그 결과 일반적으로 버려지고 있는 침엽수 잎 잔사를 제지용 첨가제(제지용 충전제)로 사용함으로써 폐자원을 활용하는 효과를 수득할 수 있었다. 특히, 침엽수 잎의 잔사를 직접적인 제지원료로서 적용함으로써, 피치트리플 등을 일으킬 수 있는 유기화합물이 제거된 잔사를 사용하여 상대적으로 안전한 유기충전제 활용이 가능하도록 하였다.

[0005] 현재 제지산업은 종이의 건조에 필수적인 에너지의 사용비율이 상대적으로 높은 산업군으로서 이와 관련된 에너지 절감을 위한 다양한 규제 및 관리의 대상이 되고 있는 상황이다(Won, J. M., Improvement of water removal efficiency in papermachine wet press, the 31th KTAPPI international symposium, Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry, pp. 43-69(2005); Kim, D. S., Sung, Y. J., Kim, S. B., Lee, J. W., Park, G. S., Environmental management strategies of Korean paper industry for response to climate change, J. of Korea TAPPI .45(4) : 42-51(2013); Lee, S. Y., Park, S. Y., Korea industry rating methodology, Korea investors service Inc.,(2013)). 특히, 이와 함께 에너지 비용의 지속적인 증가로 인한 생산비 증가 등은 국내 제지산업의 경쟁력 약화에 주요한 원인이 되기 때문에 제지산업에서 에너지를 감소하기 위한 다양한 연구개발들이 집중적으로 이루어지고 있는 실정이다(Cho, J. H., Environmental features and actions of pulp & paper industry, J. of Korea TAPPI 41(3) : 13-21(2009); Kang, D. O. and Suh, H. H., Isolation of microorganisms and development of microbial augmentation for treatment of paper mill wastewater, Journal of life science 21(4) : 554-560(2011); Kim, D. S., Sung, Y. J., Lee, J. W., Kim S. B., and Park G. S., Investigation into methods for reducing greenhouse gas emission in paper industry with development of greenhouse gas inventory, J. of Korea TAPPI 44(2) : 49-57(2012)).

[0006] 특히, 재활용 고지를 주원료로 하는 산업용지의 경우, 최종제품의 품질에 있어서 종이의 강직도(stiffness)와 이에 직접적인 영향을 미치는 종이의 두께가 매우 중요한 특성으로 여겨진다. 이러한 품질의 향상을 위해 종이의 평량을 높게 되고 높아진 평량 만큼 상대적으로 높은 건조에너지의 소모를 가져오게 됨에 따라 동일 평량에서 종이 두께의 향상을 가져올 수 있는 종이 벌크 향상 기술은 산업용지 생산에서 대단히 중요한 기술이라고 할 수 있다. 실제 벌크가 향상된 지필의 경우 탈수와 건조특성이 개선되기 때문에 제지 공정의 에너지 감소에서도 핵심적인 기술이라고 할 수 있다. 현재 종이의 벌크를 향상시키기 위한 다양한 충전제의 적용기술들이 연구되고 소개되고 있는데 스페이서 적용을 통해 산업용지의 탈수성을 개선하기 위한 연구들이 보고된 바 있다(Hwang, I. Y., Lee, Y. H., Jung, J. G., Sung, Y. J. and Seo, Y. B., Application of spacers for

increasing OCC solid content in wet pressing process(I), J. of Korea TAPPI 44(4) : 1-7(2012)). 이러한 유기충전제의 효과의 증대를 위한 목분의 개질처리를 통한 제지용 충전제 활용 가능성에 대한 평가가 이루어진 바 있고(Shin, T. G., Kim, C. H., Chung, H. K., Seo, J. M. and Lee, Y. R., Fundamental study on developing lignocellulosic fillers for papermaking(I), J. of Korea TAPPI 40(2) : 8-15(2008); Kim, C. H., Lee, J. Y., Lee, Y. R., Chung, H. K., Back, K. K., Lee, H. J., Gwak, H. J., Gang, H. R., Kim, S. H., Fundamental study on developing lignocellulosic fillers for papermaking(II) - Effect of lignocellulosic fillers on paper properties -, J. of Korea TAPPI 41(2) : 126(2009)), 농업부산물(Lee, J. Y., Lim, G. B., Kim, Y. H., Lee, S. R., Kim, M. Y., Kim, C. H., Kim S. Y. and Kim, J. S., Evaluation of the physical properties of organic fillers made from agricultural byproducts, J. of Korea TAPPI 45(4) : 34-41(2013))을 포함한 땅콩박과 마늘대(Lee, J. Y., Lee, E. K., Sung, Y. J., Kim, C. H., Choi, J. S., Kim, B. H., Lim, G. B. and Kim, D. M., Application of new powdered additives to paperboard using peanut husk and garlic stem, J. of Korea TAPPI 43(4): 40-48 (2011)) 및 맥주박 등 다양한 종류의 유기충전제(Lee, J. Y., Kim, C. H., Choi, J. S., Kim, B. H., Lim, G. B. and Kim, D. M., Development of new powdered additive and its application for improving the paperboard bulk and reducing drying energy(I) - Analysis of chemical and physical properties of brewers grain -, J. of Korea TAPPI 44(2) : 58-66(2012); Lee, J. Y., Kim, C. H., Kim, S. Y., Kim, B. H., Lim, G. B. and Kim, J. S., Development of new powdered additive and its application for improving the paperboard bulk and reducing drying energy(II) - surface modification of brewers grain(BG) and oil palm frond(OPF) powders with cationic and oxidized starches -, J. of Korea TAPPI 45(2) : 33-40(2013)), 무기 충전제(Lee, J. Y., Lee, E. K., Lee, D. Y., Yun, K. T., Sung, Y. J., Choi, J. S., Kim, D. M., Kim, B. H. and Lim, G. B., Study on the application of inorganic byproduct from fertilizer manufacture process as an alternative filler, J. Korea TAPPI 44(1) : 52-57(2012))의 적용성 평가에 대한 연구들이 진행된바 있다.

[0007]

본 연구에서는 현재 특별한 활용성을 가지고 있지 않은 침엽수 잎 추출 후의 잔사의 특성을 평가하고 초지공정 적용성을 연구하고, 특히 임지·임목 부산물에서 나오는 침엽수 잎의 증류과정 후 발생하는 침엽수 잎 잔사의 이화학적 특성과 기존 벌크 향상제로 적용되는 목분을 비교하여 제지 적용성을 평가하여 향후 기능성 유기첨가제로서의 침엽수 잎 잔사의 기본 특성을 연구하여, 침엽수 잎 정유성분의 추출 후의 잔사를 포함하는 제지용 고벌크 기능성 첨가제 및 상기 첨가제의 제조 방법을 개발하였다.

[0008]

앞서 언급한 바와 같이, 기존 침엽수 잎을 활용하는 연구들은 꾸준히 진행되고 있으나, 잔사를 사용한 연구들은 거의 진행되고 있지 않다. 기존의 침엽수 잎의 추출물을 활용하는 논문으로는 삼나무(*Cryptomeria japonica*) 추출물이 박테리아균 등에 대한 항균 작용을 나타내고(J. of Agricultural and Food Chemistry, 53, 614-619(2005)), 서양 쯔벌레(silverfish; *Lepisma saccharina*), 모기에 대한 살충작용을 나타낸다(J. Wood Sci., 522-526(2006); Bioresource Technology 100, 465-470(2009))는 것과, 편백나무(*Chamaecyparis obtusa*) 추출물이 향산화 활성(Forest, No.194, pp.6-7(2007)), 항균작용효과를 나타낸다(Fitoterapia, 78, 149-152(2007))는 것과, 소나무(*Pinus densiflora*) 추출물이 향산화 활성을 나타낸다는 것(Journal of Life Science, vol.14(5), 863-867(2004); Korean J. Food Sci. Technol., vol 31(2), 527-534(1999)) 등이 있다.

[0009]

한편, 침엽수 잎을 사용하는 특허로는 크게 침엽수의 정유성분 추출 공정에 관한 것, 침엽수 잎을 그대로 활용하거나 첨가하는 것에 관한 것, 침엽수 잎에서 추출된 정유성분을 첨가한 소재에 관한 것으로 나눌 수 있다.

[0010]

침엽수의 정유성분 추출공정에 관련된 특허로서, 한국특허출원 제10-2013-0020741호는 정유성분의 추출 효율을 높이기 위한 연속가동식 방향성 정유 추출장치에 관한 것을 개시하고 있고, 한국특허출원 제10-2000-0076243호는 식물성 테르펜 정유를 추출하기 위한 방법에 관한 것을 개시하고 있고, 한국특허출원 제10-2006-0102045호는 식물체의 정유 추출 장치의 제조방법에 관한 것을 개시하고 있다.

[0011]

침엽수 잎의 형태 그대로 첨가한 소재의 개발과 관련된 특허로서, 한국특허출원 제10-2011-0041920호는 측백나무과의 나뭇잎을 포함한 한지의 제조방법에 관한 것을 개시하고 있고, 한국특허출원 제10-2011-0103522호는 침

엽수 미세분말을 함유한 수성의 코팅 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것을 개시하고 있고, 한국특허출원 제10-2007-0022407호는 편백정유 피톤치드 분말을 필터에 충전시켜 만든 담배필터의 제조방법에 관한 것을 개시하고 있다.

[0012]

침엽수 잎에서 추출된 정유성분을 첨가한 소재와 관련하여, 한국특허출원 제10-2009-0134770호는 침엽수 잎 추출물을 이용하여 양식어류 기생충 구충용 조성물에 관한 것을 개시하고 있고, 한국특허출원 제10-2011-0034333호는 피톤치드를 첨가한 천연 펄프 및 이의 제조방법에 관한 것을 개시하고 있고, 한국특허출원 제10-2013-0134742호는 편백나무 추출 원액과 오일을 첨가하여 보드를 제조하는 방법에 관한 것을 개시하고 있고, 한국특허출원 제10-2006-0006301호는 피톤치드 함유성분을 코팅부에 혼합한 종이컵을 제조하는 방법에 관한 것을 개시하고 있고, 한국특허출원 제10-2011-0143447호는 편백정유성분을 첨가한 물티슈의 제조에 관한 것을 개시하고 있다. 이상의 특허들은 대부분 침엽수 잎의 정유성분을 추출한 후 이것을 적용하여 기능성을 부여하는 기술들이다. 실제 침엽수 잎의 정유성분 추출시 세포벽 내에 있는 일부 정유성분은 추출이 되지 않고 잔류하기 때문에 추출 후의 잔사의 경우 정유성분을 포함하고 있으며 이러한 잔류 정유성분은 제품화 과정 중에는 쉽게 용탈되지 않지만 제품화된 후 사용과정 중에 소량씩 용탈될 것으로 생각된다.

[0013]

[그림 1] 침엽수 잎의 사용 동향



[0014]

[0015]

한편, 충전제는 크게 유기계 충전제와 무기계 충전제로 나누어 말할 수 있다.

[0016]

유기계 충전제와 관련하여, 한국특허출원 제10-2011-0013884호는 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제의 제조방법 및 이에 의해 제조된 리그노셀룰로오스계 제지용 충전제에 관한 것을 개시하고 있다. 이는 목분을 표백처리하고 고분자 전해질을 첨가하여 표면개질을 하는 방법으로서, 표백처리가 추가적으로 들어가 가격이 상승하며, 다양한 고분자 전해질을 첨가하기 때문에 제지공정에서 첨가제로 인한 피치트러블 등이 발생하여 추가적으로 비용이 발생하는 단점이 있다.

[0017]

한국특허출원 제10-2013-0098582는 목질계 유기충전제를 이용한 판지원료의 제조방법에 관한 것을 개시하고 있다. 상기 특허 또한 목분을 충전시키기 위해서 고분자 첨가제를 첨가하며, 제지공정 상의 트러블 및 백수의 재활용이 용이하지 못한 단점이 있다.

[0018]

무기계 충전제와 관련하여, 한국특허출원 10-2012-0093937호는 인산비료공업의 공정에서 발생하는 공업부산물인 인산석고를 재활용하여 무수석고를 제조하는 방법 및 이를 제지용 충전제로 활용하는 기술에 관한 것을 개시하고 있다. 그러나, 무기충전제의 경우 무기계 충전제와 셀룰로오스의 결합이 잘 이루어지지 않아 보류를 증진시키기 위한 보류향상제를 필수적으로 필요로 하게 되며, 고분자 첨가제를 사용하여도 충전제가 충전되지 않고 와이어를 빠져나와 백수를 오염시키는 단점이 있다.

[0019] [그림 2] 제지용 충전제의 분류



[0020]

[0021]

이에, 본 발명자들은 침엽수 잎 정유성분의 추출 후의 잔사를 포함하는 제지용 고별크 기능성 첨가제, 상기 첨가제의 제조 방법, 상기 첨가제를 포함하는 제지용 조성물 및 상기 첨가제를 포함하는 제지의 제조 방법을 제공함으로써 상기 열거된 단점들을 해소하면서, 제지공정의 효율 및 최종 제지의 기능성을 향상시키고, 목재분말을 첨가제로 사용한 제지에 비해 지분발생을 크게 억제하고자 하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0022]

본 발명의 목적은 침엽수 잎 정유성분의 추출 후의 잔사를 포함하는 제지용 고별크 기능성 첨가제, 상기 첨가제의 제조 방법, 상기 첨가제를 포함하는 제지용 조성물 및 상기 첨가제를 포함하는 제지의 제조 방법을 제공하는 것이다. 상기 잔사를 포함하는 첨가제는 일부 잔류하는 정유성분의 기능성을 가지고 있고 섬유성상을 가지는데, 이러한 본 발명에 따른 첨가제를 친환경 포장용지 및 생활용지의 제조시에 활용함으로써 제품공정의 효율을 향상시키고 동시에 최종 제품의 기능성을 향상시키고자 한다. 또한, 본 발명에 따른 첨가제를 사용함으로써 목재분말을 첨가제로 사용한 제지에 비해 지분발생을 크게 억제하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0023]

상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 정유물질이 추출된 후의 침엽수 잎 잔사를 포함하는 제지용 첨가제를 제공한다.

[0024]

본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제지용 첨가제에 포함되는 침엽수 잎 잔사의 양이 제지용 첨가제의 총 중량을 기준으로 10 중량% 내지 90 중량% 일 수 있다.

[0025]

본 발명의 일실시예에 있어서, 침엽수 잎에서 정유물질이 추출된 후의 침엽수 잎 잔사에 잔류하는 정유물질의 양이 제지용 첨가제의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 10 중량% 일 수 있다.

[0026]

본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 침엽수 잎은, 소나무(Pine) 잎, 리기다소나무(Pinus Rigida) 잎, 편백(Chamaecyparis Obtusa) 잎, 화백(Chamaecyparis pisifera) 잎, 측백(Thuja orientalis) 잎, 전나무(Niddle fir) 잎, 잣나무(Pinus Koraiensis) 잎 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0027]

본 발명의 일실시예에 있어서, 침엽수 잎에서 추출되는 정유물질은 피톤치드, α -피넨(α -pinene), β -피넨(β -pinene), 캄펜(camphene), 보르네올(borneol), 펠란드렌(phellandrene), 폴리페놀, 플라보노이드, 테르펜(terpenes), 비타민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0028]

또한, 본 발명은, 본 발명에 따른 제지용 첨가제 및 제지용 펄프를 포함하는 제지용 조성물을 제공한다.

[0029]

본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제지용 펄프는 제지용 조성물 100 중량부를 기준으로 80 내지 95 중량부가 포함될 수 있고, 상기 제지용 첨가제는 제지용 조성물 100 중량부를 기준으로 5 내지 20 중량부가 포함될 수 있다.

[0030]

본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제지용 조성물은, 제지용 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 중량%의 지력증강제를 추가로 포함할 수 있다.

[0031]

본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 지력증강제는 전분, 산화전분, 양성전분, 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine), 폴리대드막(polyDADMAC; poly di-allyl di-methyl ammonium chloride) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

- [0032] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제지용 펄프는 미표백침엽수펄프, 미표백활엽수펄프, 표백침엽수펄프, 표백활엽수펄프, 신문지고지 재생펄프, 골판지고지재생펄프, 재생고지탈목펄프, 비목질펄프 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명은, 하기 단계를 포함하는, 정유물질이 추출된 후의 침엽수 잎 잔사를 포함하는 제지용 첨가제를 제조하는 방법을 제공한다:
- [0034] a) 침엽수 잎에서 정유물질을 추출하여, 정유물질이 추출된 후의 침엽수 잎 잔사를 수득하는 단계;
- [0035] b) 상기 잔사를 분쇄하는 단계; 및
- [0036] c) 상기 분쇄된 잔사를 분급하는 단계.
- [0037] 또한, 본 발명은, 하기 단계를 포함하는, 정유물질이 추출된 후의 침엽수 잎 잔사를 포함하는 제지용 첨가제를 포함하는 제지를 제조하는 방법을 제공한다:
- [0038] a) 침엽수 잎에서 정유물질을 추출하여, 정유물질이 추출된 후의 침엽수 잎 잔사를 수득하는 단계;
- [0039] b) 상기 잔사를 분쇄하는 단계;
- [0040] c) 상기 분쇄된 잔사를 분급하는 단계;
- [0041] d) 상기 분급된 분말을 물속에서 팽윤시켜 해리시킨 후, 지력증강제를 첨가하여 반응시키는 단계;
- [0042] e) 상기 단계 d)로부터 수득된 분급된 분말의 해리용액과 제지용 펄프를 혼합하여, 제지용 조성물을 수득하는 단계;
- [0043] f) 상기 제지용 조성물을 압착하는 단계; 및
- [0044] g) 상기 압착된 제지용 조성물을 건조하여 제지를 수득하는 단계.
- [0045] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 단계 a)의 추출에서 수증기 증류, 알코올 증류, 열수추출, 초임계추출 또는 유기용매를 통한 추출이 수행될 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 단계 b)의 분쇄에서 회전형 칼날, 햄머밀 또는 회전형 마쇄기가 사용될 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 단계 c)의 분급에서 40 내지 200 mesh의 스크린이 사용될 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 단계 d)에서의 분급된 분말은 제지공정 백수 또는 용수에서 1 중량% 내지 10 중량%의 농도로 30 분에서 2 시간 가량 교반되면서 수화 및 팽윤화되어, 제지제조공정에서의 공정적용성이 향상되고 제지용 펄프와의 혼합시 상호간 결합 등이 용이하게 되며, 이때 추가적인 강도향상을 위하여 전분, 산화전분, 양성전분, 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine), 폴리대드막(polyDADMAC; poly di-allyl di-methyl ammonium chloride) 등의 지력증강제가 추가로 포함될 수 있으며, 이러한 지력증강제의 양은 제지용 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5% 일 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 단계 e)에서의 제지용 펄프는 제지용 조성물 100 중량부를 기준으로 80 내지 95 중량부가 포함될 수 있고, 제지용 첨가제는 제지용 조성물 100 중량부를 기준으로 5 내지 20 중량부가 포함될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제지용 펄프는, 상기 단계 d)로부터 수득된 분급된 분말의 해리용액과 혼합되기 전에 해리될 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 단계 f)의 압착은 500 kg/cm^2 내지 2000 kg/cm^2 의 압력의 압착 조건에서 수행될 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 단계 g)의 건조는 60°C 내지 250°C 의 온도 및 1 초 내지 5 분의 건조시간 동안 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0053] 정유성분(또는 정유물질)이 추출된 후 대부분 폐기되는 침엽수 잎 잔사는 일부 잔류하는 기능성 정유성분을 지속적으로 가지고 있고 섬유성상을 가지며, 친환경 포장용지 및 생활용지의 제조시 첨가제로 활용하여 제품공

정의 효율을 향상시킵과 동시에 최종 제품의 기능성을 향상시킬 수 있다.

[0054] 제지공정에서의 건조에너지 감소는 매우 중요한 현안 문제이고, 특히 탈수 특성이 매우 불량한 재활용 고지의 사용량이 증가됨에 따라 산업용지와 포장용지의 탈수 특성 개선을 통한 건조에너지 감소가 더욱 중요한 현안이 되고 있다. 현재 이러한 건조에너지 감소를 위한 방안으로서 크게 관심의 대상이 되고 있는 목재분말을 적용한 기술의 경우, 종이구조 내에서의 결속력이 약한 관계로 지분발생 등의 문제가 발생되고 있다. 그러나, 침엽수 잎 추출후 잔사를 제지용 고별크 기능성 첨가제로 사용하는 경우, 건조에너지도 감소시키면서 지분발생을 억제하는 현저한 효과를 나타낼 수 있다.

[0055] 또한, 본 발명에서는 정유 추출 후의 잔사를 사용하므로 일부 유기화합물이 제거되어 피치 트러블의 발생을 감소시킬 수 있으며, 본 발명에 따른 첨가제는 침엽수 잎의 섬유성상의 구조적 특징으로 인하여 다른 식물의 잎을 사용하였을 때보다 효과가 우수하며, 기존에 쓸모없이 버려졌던 폐기성 자원을 기능성 제지용 첨가제로 활용함에 따라, 고부가가치화 소재로의 활용이 가능하다.

[0056] 이에, 본 발명자는 침엽수 잎 정유성분의 추출 후의 잔사를 포함하는 제지용 고별크 기능성 첨가제 및 상기 첨가제의 제조 방법을 개발함으로써 제지제조 공정의 효율을 향상시키고 제지의 기능성을 높이며, 건조에너지도 감소시키면서 지분발생을 억제하는 현저한 효과를 얻을 수 있게 되었다.

도면의 간단한 설명

[0057] 도 1은, 침엽수 잎의 잔사 활용 공정 모식도를 나타낸다.

도 2는, 침엽수 잎(소나무 잎)의 절단면의 이미지를 나타낸다. A 는 수지구(resin duct)이고, B 는 큐티클(cuticle)이고, C 는 엽육조직(chlorenchyma)이고, D 는 목부(xylem)이고, E 는 사부(phloem)이고, F 는 겉피(epidermis)이고, G 는 내표피(hypodermis)이고, H 는 내피(endodermis)이다.

도 3은, 침엽수 잎 분말과 목분의 입도 분포를 나타낸다.

도 4는, 침엽수 잎 잔사와 목분의 형태적 특성을 비교한 이미지를 나타낸다.

도 5는, 충전제의 종류에 따른 수초지 표면을 나타낸다.

도 6a 내지 6c 는 압착탈수 공정 조건, 충전제의 종류 및 충전제의 첨가량에 따른, 1차 압착 및 2차 압착 후의 고형분 함량의 변화를 나타낸다. 도 6a 는 800 kg/cm^2 의 압착탈수 압력을 나타내고, 도 6b 는 1000 kg/cm^2 의 압착탈수 압력을 나타내고, 도 6c 는 1200 kg/cm^2 의 압착탈수 압력을 나타낸다.

도 7은, 수초지 시료의 절단면의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 8은, 충전제의 종류와 함량, 압력의 변화에 따른 수초지의 강도특성 변화를 나타낸다.

도 9는, 충전제의 종류와 함량, 압력의 변화에 따른 수초지의 벨크특성 변화를 나타낸다.

도 10은, 분진발생평가(부스럼지수평가)에 따른 실험결과를 나타낸다.

도 11은, 충전제의 종류에 따른 부스러짐성을 나타낸다.

도 12는, 충전제의 종류에 따른 지분발생정도를 나타내며, 이는 각 접착면에서 뜯겨져 나온 지분의 수로 정량평가를 실시한 것이다.

도 13은, 충전제의 종류에 따른 지분지수를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 본 발명은 현재 다양한 용도로 활용되고 있는 피톤치드 등의 침엽수 잎 정유성분(또는 정유물질)의 추출 후, 그 잔사를 활용하는 방안에 대한 것으로서, 특히 침엽수 잎 정유성분(또는 정유물질)의 추출 후의 잔사를 제지용 고별크 기능성 첨가제로서 활용하는 방안에 대한 것이다.

[0059] 이와 관련하여, 목분은 입자의 형태가 구형이고 제지원료인 목재섬유와의 결합력이 약하기 때문에 종이제품에서의 분진이 많이 발생하는 단점이 있다. 그러나, 상대적으로 침엽수 잎 잔사의 경우 입자의 형태가 섬유상이고 제지섬유와의 결속력이 우수하여 분진이 적게 발생되며, 제지 공정 중의 손실량이 적어 목분에 비하여 첨가제로서 매우 효과적이다. 즉, 목분을 충전제로 사용시, 종이제품의 완성공정(절단 및 사이즈 조절, 포장 등의 공

정)에서 많은 양의 분진이 발생되기 때문에 제지공정상의 기계결합, 품질저하 등의 다양한 문제가 발생할 수 있으나, 침엽수 잎 잔사의 경우 입자의 분진이 적기 때문에 제지공정상의 결합이 발생하지 않게 된다. 또한, 침엽수 잎 잔사를 충전하는 종이제조과정 중의 건조과정에서, 기존 목분에 비하여 충전된 섬유가 길기 때문에 종이 및 충전제간 결합면적이 넓어지게 되어, 건조과정 중 이탈하는 충전제의 양이 줄어들게 되며, 펄트에 발생할 수 있는 오염을 줄여 종이제조 공정간의 경제적 효율성을 갖게 된다. 아울러, 침엽수 잎의 유용한 정유성분을 추출한 후, 세포벽 내에 정유성분이 일부 잔류하는 잔사를 활용함에 따라, 기존에 쓸모없이 버려지는 폐기성 자원을 기능성 제지용 충전제로서 활용하므로, 고부가가치화 소재로의 활용이 가능하다

[0060] 또한, 침엽수 잎 추출후 잔사를 제지용 고별크 기능성 첨가제로 사용하는 경우, 건조에너지도 감소시키면서 지분발생을 억제하는 현저한 효과를 나타낼 수 있다. 이에, 본 발명자는 침엽수 잎 정유성분의 추출 후의 잔사를 포함하는 제지용 첨가제, 상기 첨가제의 제조 방법, 상기 첨가제를 포함하는 제지용 조성물 및 상기 첨가제를 포함하는 제지의 제조 방법을 개시한다.

[0061] 먼저, 본 발명은 정유물질이 추출된 후의 침엽수 잎 잔사를 포함하는 제지용 첨가제에 관한 것이다. 본 발명에서의 "첨가제" 는 필요에 따라 "충진제", "충전제" 등으로 표현될 수 있다.

[0062] 일 구현예에 따르면, 침엽수 잎에서 추출되는 정유물질로는, 피톤치드, α -피넨(α -pinene), β -피넨(β -pinene), 캄펜(camphene), 보르네올(borneol), 펠란드렌(phellandrene), 폴리페놀, 플라보노이드(퀘세틴(quercetin), 캄페롤(kaempferol) 등), 테르펜(terpenes), 리모넨(Limonene), 모노테르펜류(monoterpenes), 세스퀘테르펜(Sesquiterpenes), 비타민 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0063] 일 구현예에 따르면, 침엽수 잎에서 추출된 후의 잔사에 잔류하는 정유물질의 양은 제지용 첨가제의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 10 중량% 이다.

[0064] 일 구현예에 따르면, 본 발명의 제지용 첨가제에 포함되는 잔사의 양은 제지용 첨가제의 총 중량을 기준으로 10 중량% 내지 90 중량% 이다.

[0065] 일 구현예에 따르면, 본 발명의 제지용 첨가제에 적용가능한 침엽수로는 소나무(Pine), 리기다소나무(Pinus Rigida), 편백(Chamaecyparis Obtusa), 화백(Chamaecyparis pisifera), 측백(Thuja orientalis), 전나무(Niddle fir) 및 잣나무(Pinus Koraiensis) 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0066] 일 구현예에 따르면, 본 발명의 제지용 첨가제가 적용될 수 있는 제지로는, 산업용지, 생활용지, 포장용지, 재활용 고지를 포함하는 골판지, 백판지 및 다양한 보드지, 벽지, 특수포장 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0067] 또한, 본 발명은, 본 발명에 따른 제지용 첨가제와 제지용 펄프가 혼합된 제지용 조성물에 관한 것이다.

[0068] 일 구현예에 따르면, 제지용 펄프는 제지용 조성물 100 중량부를 기준으로 80 내지 95 중량부가 포함될 수 있으며, 제지용 첨가제(분급된 분말)는 제지용 조성물 100 중량부를 기준으로 5 내지 20 중량부가 포함될 수 있다.

[0069] 일 구현예에 따르면, 본 발명의 제지용 조성물에는 추가적인 강도향상을 위한 전분, 산화전분, 양성전분, 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine), 폴리대드막(polyDADMAC; poly di-allyl di-methyl ammonium chloride) 등의 지력증강제가 추가로 포함될 수 있으며, 이러한 지력증강제의 양은 제지용 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 % 일 수 있다.

[0070] 또한, 본 발명은, 정유물질이 추출된 후의 침엽수 잎 잔사를 포함하는 제지용 첨가제를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 하기 단계를 포함할 수 있다.

[0071] a) 침엽수 잎에서 정유물질을 추출하여, 정유물질이 추출된 후의 침엽수 잎 잔사를 수득하는 단계;

[0072] b) 상기 잔사를 분쇄하는 단계; 및

[0073] c) 상기 분쇄된 잔사를 분급하는 단계.

[0074] 또한, 본 발명은, 정유물질이 추출된 후의 침엽수 잎 잔사를 포함하는 제지용 첨가제를 포함하는 제지를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 하기 단계를 포함할 수 있다.

[0075] a) 침엽수 잎에서 정유물질을 추출하여, 정유물질이 추출된 후의 침엽수 잎 잔사를 수득하는 단계;

- [0076] b) 상기 잔사를 분쇄하는 단계;
- [0077] c) 상기 분쇄된 잔사를 분급하는 단계;
- [0078] d) 상기 분급된 분말을 물속에서 팽윤시켜 해리시킨 후, 지력증강제를 첨가하여 반응시키는 단계;
- [0079] e) 상기 단계 d)로부터 수득된 분급된 분말의 해리용액과 제지용 펄프를 혼합하여, 제지용 조성물을 수득하는 단계;
- [0080] f) 상기 제지용 조성물을 압착하는 단계; 및
- [0081] g) 상기 압착된 제지용 조성물을 건조하여 제지를 수득하는 단계.
- [0082] 일 구현예에 따르면, 상기 단계 a)에서의 추출방법은 수증기증류, 알코올증류, 열수추출, 초임계추출 등이 있으며, 이에 제한되지 않고 당업계에 공지된 추출방법이 적용될 수 있다. 대체로 대량생산을 위한 방법으로서 수증기 환류 증류추출법을 주로 활용하며, 증류시간은 2 ~ 4 시간 정도에서 진행되고, 과도하게 높은 온도와 시간에서는 탄화가 발생하여 탄화향이 심해질 수 있어, 당업계에서 통용되는 적절한 수준의 온도 및 시간으로 정유 성분 추출을 진행한다.
- [0083] 일 구현예에 따르면, 상기 단계 b)에서의 분쇄방법에는 회전형 칼날, 햄머밀, 회전드럼에 의한 분쇄방법 등이 사용될 수 있으며, 이에 제한되지 않고 당업계에 공지된 분쇄방법이 적용될 수 있다. 이와 관련하여 보다 구체적으로 살펴보면, 침엽수 잔사의 크기 조절을 위한 방안으로서 회전형 칼날 등과 같이 입자를 부셔서 입자화하는 분쇄방법과 멧돌과 같이 비벼서 입자화하는 마쇄방법이 있는데, 본 발명에 따른 침엽수 잎 잔사의 경우 분쇄 방법으로 처리를 하는 경우 침엽수 잎 잔사의 기존 형태가 많이 남아 있을 수 있고 미세섬유화되기 때문에, 제지용 첨가제(제지용 충전제)로 적용시 벌크향상, 탈수도 증가 뿐만 아니라 종이구조 내 결합력 증가로 인한 지분 감소 등의 다양한 이점이 존재하게 된다. 침엽수 잎(소나무 잎)의 분쇄방법과 마쇄방법에 의한 입자 형태는 하기 [그림 3]과 같다.
- [0084] 회전형 칼날을 적용한 분쇄시 분쇄되어 일정 크기 이하의 경우 분쇄기 옆에 장치된 메쉬를 통과해 빠져나오고 덜 분쇄된 시료들은 지속적으로 분쇄되는 방식으로 분쇄가 이루어지기 때문에 연속식 분쇄가 가능하다.

- [0085] [그림 3] 침엽수 잎(소나무 잎)의 분쇄방법과 마쇄방법에 의한 입자 형태 비교



- [0086]
- [0087] 일 구현예에 따르면, 상기 단계 c)에서의 분급에서는 40 내지 200 mesh의 스크린이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 40 또는 60 mesh의 스크린을 통해 과도한 크기의 분말 즉, 380 μ m 또는 220 μ m 초과 크기의 분말이 제거되고, 150 내지 200 mesh의 스크린을 투과하는 100 μ m 미만의 미세한 분말이 제거된다. 본 발명에 사용되는 분

급된 분말의 크기는 주로 100 μm 이상 내지 380 μm 이하이다.

[0088] 일 구현예에 따르면, 상기 단계 d) 에서의 분급된 분말은 제지공정 백수 또는 용수에서 농도 1 중량 % 내지 10 중량% 으로 30 분에서 2 시간 가량 교반되면서 수화 및 팽윤화되어, 제지제조공정에서의 공정적용성이 향상되고 제지용 펄프와의 혼합시 상호간 결합 등이 용이하게 되며, 이때 추가적인 강도향상을 위하여 전분, 산화전분, 양성전분, 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine), 폴리대드막(polyDADMAC; poly di-allyl di-methyl ammonium chloride) 등의 지력증강제가 추가로 포함될 수 있으며, 이러한 지력증강제의 양은 제지용 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 % 일 수 있다.

[0089] 일 구현예에 따르면, 상기 단계 e) 에서의 제지용 펄프는 제지용 조성물 100 중량부를 기준으로 80 내지 95 중량부가 포함될 수 있으며, 제지용 첨가제(분급된 분말)는 제지용 조성물 100 중량부를 기준으로 5 내지 20 중량부가 포함될 수 있다.

[0090] 일 구현예에 따르면, 상기 단계 e) 에서의 제지용 펄프는, 단계 d) 로부터 수득된 분급된 분말이 수화된 상태의 혼합액과 혼합되기 전에, 해리되는 것이 바람직하다. 제지용 펄프는 계량되어 대용량 펄퍼(pulper)로 유입되며, 3 중량% 내지 5 중량% 의 농도로 30 분 내지 2 시간 동안 해리되고, 해리된 제지용 펄프는 펄퍼의 스크린을 통과하여 디스퍼징의 과정을 통과한 후, 추가적인 해리가 수행될 수 있다. 이 후, 스크린과 클리너의 정선과정을 통해 불순물이 제거되고 리파이너(refiner) 공정에서 제지용 펄프 섬유가 기계적으로 처리된다. 이러한 과정을 통해 섬유간 결합력이 향상되어 최종 종이제품의 강도가 증가된다. 재활용고지 펄프의 경우에는 탈묵공정을 거친 후 정선과정을 통해 초지용 펄프가 만들어진다. 골판지 고지 등을 재활용하는 과정에서는, 해리를 촉진하기 위하여 알칼리를 첨가하기도 한다. 제지용 펄프의 해리 시, 온도가 높을수록 해리가 촉진되기 때문에, 보통의 경우 40 ~ 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 해리가 이루어진다.

[0091] 일 구현예에 따르면, 본 발명의 제지용 조성물에는, 추가적인 강도향상을 위한 추가적인 강도향상을 위하여 전분, 산화전분, 양성전분, 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine), 폴리대드막(polyDADMAC; poly di-allyl di-methyl ammonium chloride) 등의 지력증강제가 추가로 포함될 수 있으며, 이러한 지력증강제의 양은 제지용 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 % 일 수 있다. 상기 지력증강제는, 분급된 분말의 수화시 함께 혼합하여 적용하는 것이 지력증강제의 효과를 나타내고 분말로 인한 지분의 발생들을 감소시키는데 더욱 효과적이다.

[0092] 일 구현예에 따르면, 상기 단계 f) 의 압착은 500 kg/cm^2 내지 2000 kg/cm^2 의 압력의 압착 조건에서 수행될 수 있다.

[0093] 일 구현예에 따르면, 상기 단계 g) 의 건조는 60 $^{\circ}\text{C}$ 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 1 초 내지 5 분의 건조시간 동안 수행될 수 있다.

[0094] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0095] 실시예

[0096] [실시예 1] 정유물질이 추출된 후의 침엽수 잎 잔사를 포함하는 제지용 첨가제를 포함하는 제지의 제조

[0097] 1.1 공시재료

[0098] 본 발명에 따른 침엽수 잎은 휘발성 성분의 건조로 인한 성분변화를 최소화 하기 위해 채집 후 12 시간 이내에 실험에 적용하였으며, 불순물을 제거한 침엽수 잎시료를 증류수를 적용하여 액비 1:10 의 조건으로 1 시간 동안 증류시켜 정유성분을 제거한 후, 실험실용 햄머밀을 적용하여 분말화하여 사용하였다. 분말화한 시료는 40~100 mesh 로 분급하여 제지 적용성을 평가하였다. 대조용 목분으로는 당업계에서 사용되고 있는 실제 백판지 제조공정 등에 적용되고 있는 제품을 사용하였고 침엽수 잎 잔사 분말과 같이 40~100 mesh 로 분급하여 사용하였다.

제지에 대한 적용성은 당업계에서 사용되고 있는 산업용지의 주원료인 골판지 고지(OCC)를 사용하였다.

[0099]

1.2 표면관찰

[0100]

침엽수의 잎의 표면, 단면 및 수초지의 구조를 관찰하기 위하여 전자주사현미경을 이용하여(Field Emission Scanning Electron Microscope)사용하였다. 침엽수 잎의 단면을 관찰하기 위하여 동결건조 후의 잎을 횡단면 등으로 절단하여 측정하였다.

[0101]

1.3 입도분석

[0102]

제지용 첨가제(제지용 충전제)로 적용한 침엽수 잎의 입자 크기를 파악하기 위하여 입도분석기를 이용한 입도분포를 측정하였다. 입도분석기는 Sympatec GmbH(Germany)사의 레이저회절입도분석기(HELOS (H1433) & RODOS)이고, 측정범위는 0.1 ~ 3500 μm 까지 가능한 기기를 사용하였다.

[0103]

1.4 수초지 제조

[0104]

침엽수 잎 분말의 제지용 유기충전제 적용성을 평가하기 위하여 골판지 지료에 첨가하면서 그 영향 정도를 비교 분석하였다. OCC 지료에 침엽수 분말을 첨가하여 수초지를 제조하였다. 골판지 고지를 실험실용 밸리비터(valley beater)로 해리 20 분, 고해 3 분을 실시하여 여수도 406 CSF 지료를 준비하고 각각 평량 80 g/m^2 의 수초지를 제조하였다. 여기에 추출처리 후 침엽수 잎 분말과 목분을 OCC 지료 전건중량에 대해 각각 5, 10, 20 중량% 로 첨가하고 균일하게 혼합하여 수초하였다. 그 후 고압프레스를 이용하여 압력 800, 1000, 1200 kg/cm^2 의 압착탈수 압력과 70 mm/s 의 압착탈수 조건에서 각각 압착탈수를 실시하여 탈수 후 건조도 변화를 비교분석하였다. 압착탈수 후 드럼 드라이어를 이용하여 건조하여 수초지를 제조한 후 각각의 종이물성을 평가하였다.

[0105]

1.5 물성측정

[0106]

각각의 조건에서 제조된 수초지를 TAPPI Standard T402 om-83 에 따라 온도 $23 \pm 1^\circ\text{C}$, 상대습도 $50 \pm 2\%$ 로 조습처리 한 후, 조건별 각각 TAPPI Standard T220 om-88 에 따라 강도측정용 시편을 제작하여 인장강도(T489 om-88, T403 om-85)를 측정하였다.

[0107]

[실시예 2] 침엽수 잎의 특성 평가

[0108]

2.1 침엽수 잎의 구조적 특성 평가

[0109]

침엽수 잎(소나무 잎)의 구조적 특성을 평가하고자 세척 및 동결건조를 실시하여 잎의 단면을 촬영하였다. 도 2에서 볼 수 있듯이 잎의 겉 층은 큐티클 층이 전체를 감싸고 있었으며, 그 안쪽에는 겉피(epidermis)안에 내표피(hypodermis)까지 자리잡고 있어 일반 넓은 잎들에 비하여 수분의 증발을 억제시키는 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 수지구(resin duct), 엽육조직(chlorenchyma)이 분포하였고, 그 안쪽에는 사부(phloem)와 목부(xylem)을 감싸고 있는 내피(endodermis)를 확인할 수 있었다.

[0110]

2.2 침엽수 잎 잔사 분말의 입도분석

[0111]

본 실험에 적용된 침엽수 잎 분말의 입도를 분석한 결과를 도 3에 나타내었다. 침엽수 잎 분말은 목분에 비하여 입도의 분포가 넓게 나타나는 것을 확인할 수 있었고 상대적으로 큰 입자의 분포가 많은 것을 확인할 수 있었다. 침엽수 잎의 구조적 특성으로 침엽수 잎의 크기가 100 μm 이상으로 구성된 것으로 판단되었다.

[0112]

또한, 도 4에서도 볼 수 있듯이, 침엽수 잎 잔사는 제지용 첨가제로 많이 활용되고 있는 목분에 비해 상대적으로 길이 방향으로 긴 섬유상 형태를 가지고 있는 것을 알 수 있으며, 특히 침엽수 잎 내부 정유성분의 유출로

인해 리본상의 납작한 구조를 가지고 있어서 목분에 비해 제지섬유와의 조화가 용이하다.

[실시예 3] 충전제의 종류에 따른 수초지 표면의 특성 평가

충전제의 종류에 따른 수초지 표면의 특성을 평가하였다. 대조군에는 충전제가 없는 것을 이용하였다. 도 5에는 대조군(충전제 없음)과 충전제로서 목분, 소나무 잎 잔사, 리기다소나무 잎 잔사, 편백 잎 잔사, 잣나무 잎 잔사가 사용됨에 따른 수초지 표면이 개시되어 있다.

[실시예 4] 압착탈수성 평가

4.1 압착탈수 공정 조건과 충전제 첨가량에 따른 압착탈수성 평가

OCC 지료에 유기충전제로서 침엽수 잎 분말과 목분을 첨가하면서 이에 따른 압착탈수 후 건조도 변화를 비교 평가하였다. 도 6a 내지 6c 에서 볼 수 있듯이 1차 및 2차 압착 후 탈수 건조도를 비교한 결과, 1차 압착탈수 공정에서 상대적으로 탈수정도가 큰 것을 알 수 있다. 유기충전제를 첨가하였을 때는 첨가량이 증가할수록 압착탈수 후 고형분 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 유기충전제가 지필 내에 공극의 증가를 가져와 압착탈수시 탈수효율 증대를 가져오는 것으로 판단된다. 유기충전제에 의한 압착탈수 효율증대 효과는 압착탈수 압력이 클수록 더욱 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 충전제의 종류별 압착탈수성 개선효과의 비교시 두 충전제의 효과에서 유의한 차이는 나타나지 않았으나, 목분에 비하여 침엽수 잎 분말의 경우 모든 조건에서 상대적으로 다소 증가된 고형분 함량을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 침엽수 잎 분말의 입자 크기가 목분에 비하여 다소 큰 것에 기인한 것으로 판단된다.

4.2 충전제의 종류에 따른 종이의 구조변화 평가

침엽수 잎 분말 및 목분에 의한 종이의 구조변화를 평가하고자, 각각 10%의 충전제를 첨가한 시료의 단면을 전자현미경으로 관찰하여 도 7에 나타내었다. 실제로 같은 배열로 촬영한 결과 충전제를 첨가한 시료의 경우 내부 구조 내에 공극이 넓게 형성되며 벌크가 향상된 구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[실시예 5] 압착탈수 공정 조건과 충전제 첨가량에 따른 압착탈수성 평가

5.1 충전제의 종류와 함량, 압력의 변화에 따른 수초지의 강도 특성 평가

충전제의 종류와 함량, 압력의 변화에 따른 수초지의 강도특성 변화를 평가하여 도 8에 나타내었다. 충전제의 투입량이 증가될수록 수초지의 강도는 감소하는 경향을 나타내었고 압착탈수압력이 높은 경우에 감소폭이 상대적으로 크게 나타나는 것으로 확인되었다. 침엽수 잎 분말과 목분의 경우 강도적 특성의 변화는 유사하게 나타나는 것을 볼 수 있었고 상대적으로 침엽수 잎 분말의 경우에 강도가 다소 낮게 나타나는 것을 볼 수 있었다. 이러한 경향은 침엽수 잎 분말의 크기에 의한 영향으로 판단되나 실제 첨가량에 따른 변화 정도 등을 고려할 때 침엽수 분말로 기존의 목분을 대체할 경우 종이물성의 큰 차이는 나타나지 않을 것으로 판단되었다.

5.2 충전제의 종류와 함량, 압력의 변화에 따른 수초지의 벌크 특성 평가

도 9에서는 충전제의 종류와 함량, 압력의 변화에 따른 수초지의 구조적 특성을 나타내었다. 충전제의 첨가량이 증가할수록 종이의 벌크는 크게 상승하는 것을 볼 수 있었고 고압조건에서도 벌크의 상승효과는 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 충전제 첨가량이 작은 조건에서는 압착탈수 압력이 커지는 경우 벌크 향상효과 감소하였지만 충전제 첨가량이 큰 경우에는 고압의 압착탈수 조건에서도 벌크 증대효과가 지속되고 있음을 볼 수 있었다. 침엽수 잎 분말을 적용하였을 때상대적으로 벌크의 향상효과가 다소 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0125] **[실시예 6] 부스럼지수 및 지분지수 평가**

[0126] **6.1 부스럼지수 평가**

[0127] 제조된 종이에서 첨가된 목분 등의 첨가제에 의한 분진발생정도(부스럼지수)를 평가하고, 제조된 종이를 일정정도 접고 피면서 접힌면에서 떨어져 나오는 분진의 양을 정량적으로 평가하여 부스럼지수로 나타내었다. 도 10 및 도 11에서와 같이 목분의 경우 일정한 정도의 분진이 발생하는 것을 확인할 수 있으나 침엽수유의 잔사를 적용한 경우 분진의 발생이 거의 나타나지 않는 것을 볼 수 있었다.

[0128] **6.2 지분지수 평가**

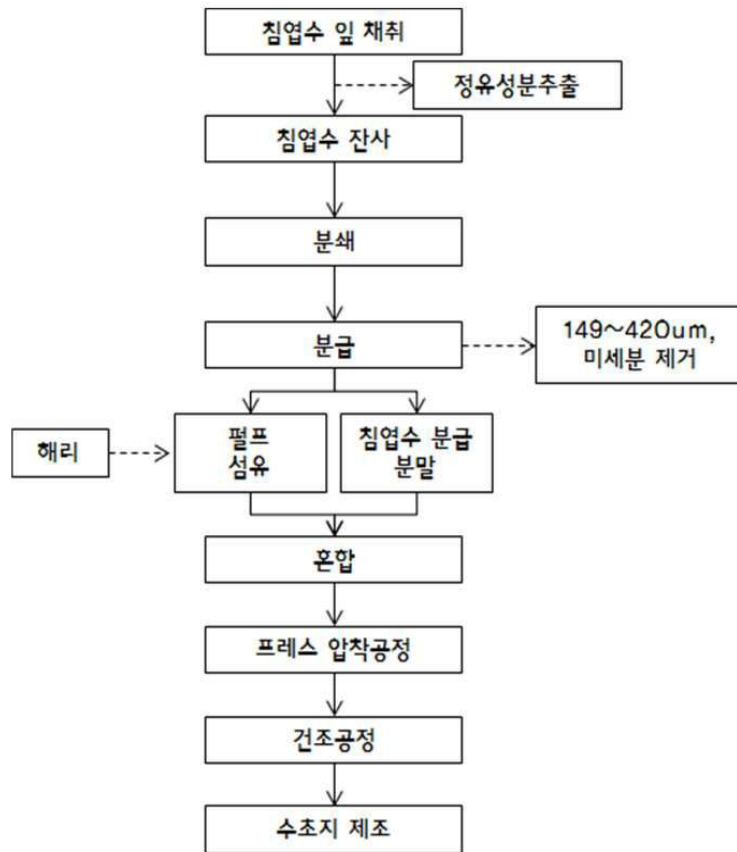
[0129] 종이에 적용된 목분 등에서는 실제 목재섬유와의 수소결합 등이 발생하지 않아 결속력이 약하기 때문에, 표면에서의 뜯김 등이 많이 발생되는데 이러한 영향을 비교평가하기 위하여 일정한 접착력을 가진 투명테이프를 종이 표면에 적용하여 뜯었을 때 뜯겨져 나오는 지분갯수를 측정하여 지분지수로 비교평가하였다. 도 12 및 도 13에서 보는 바와 같이 침엽수 유 잔사를 적용하는 경우에 이러한 지분의 발생이 현격하게 감소하는 것을 볼 수 있었다.

[0130] 본 연구에서는 기능성 정유성분을 추출한 후 잔사 침엽수 유의 활용방안을 모색하고자 산업용지 제조시 벌크향상효과를 가져올 수 있는 유기충전제로서의 적용성을 평가하였다. 침엽수 유 분말의 경우 대조구로 적용된 목분에 비해 상대적으로 큰 입자 크기를 가짐에 따라 압착탈수시 탈수개선 효과 등이 다소 증가되는 특성을 나타내었다. 다양한 압착탈수조건에서 실시한 실험결과 실제 유기충전제에 의한 압착탈수 효율증대 효과는 압착탈수 압력이 클수록 더욱 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 충전제의 첨가에 따라 탈수성은 크게 개선되었으나, 상대적으로 지필이 벌크한 구조를 가짐에 따라 종이의 인장강도는 감소하는 특성을 나타내었다. 충전제 첨가가 압착탈수성 개선효과에 미치는 영향을 목분과 침엽수 분말을 적용하여 비교평가 하였을 때, 침엽수 분말 적용시 상대적으로 압착탈수성이 다소 개선된 것을 확인할 수 있으나, 인장강도의 비교평가시에는 상대적으로 침엽수 분말에서 감소폭이 큰 것을 확인할 수 있었다. 실제 침엽수 유 분말과 목분의 영향성을 서로 비교하였을 때 탈수성 및 물성의 변화정도가 투입량 자체에 의한 영향에 비해 유의할 정도로 크지 않고 유사한 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 따라서, 침엽수 유 분말의 경우 종이의 벌크향상을 위한 유기충전제로서 목분을 대체하여 적용할 수 있을 것으로 판단되며, 그 활용가치는 클 것으로 판단된다.

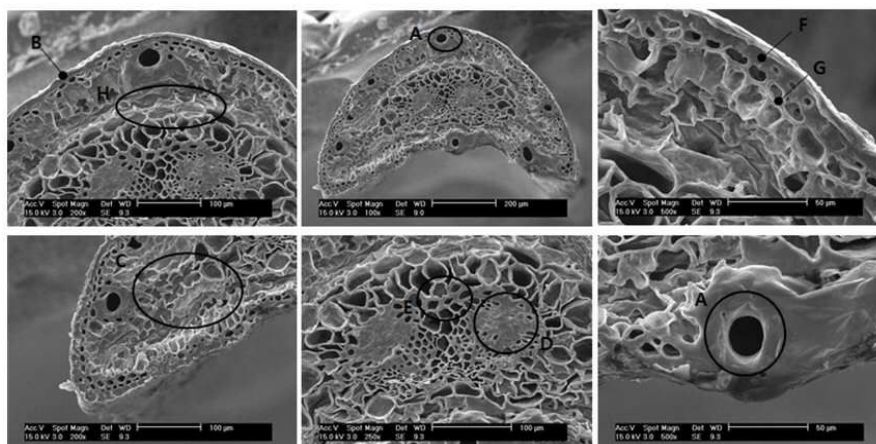
[0131] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

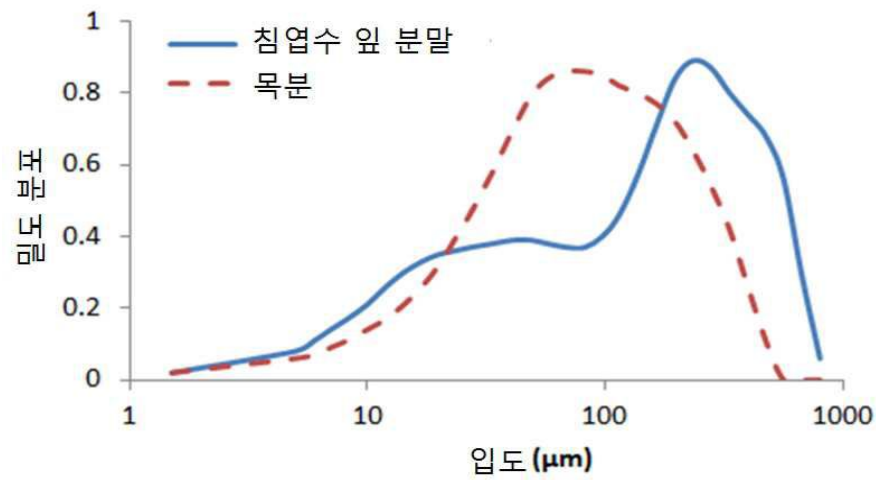
도면1



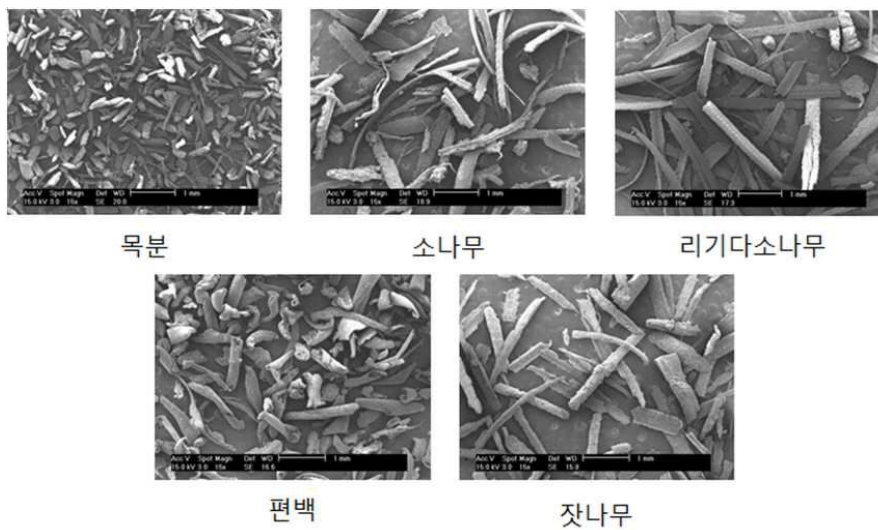
도면2



도면3



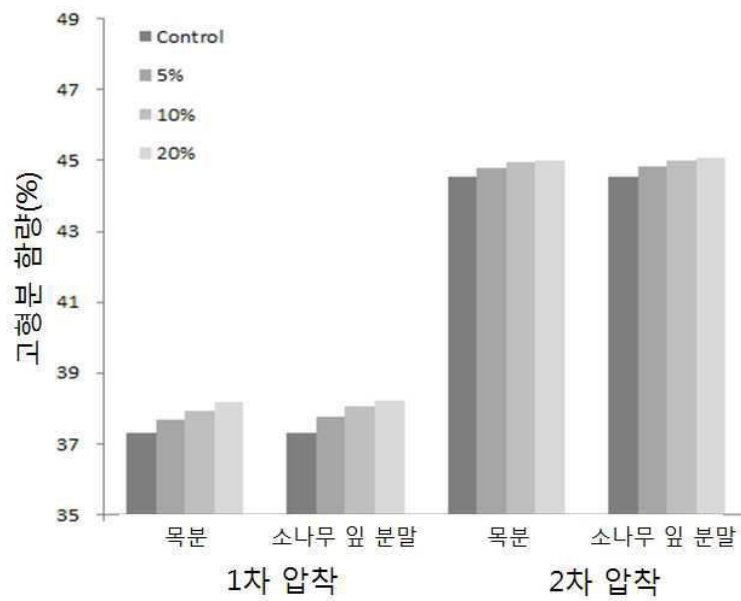
도면4



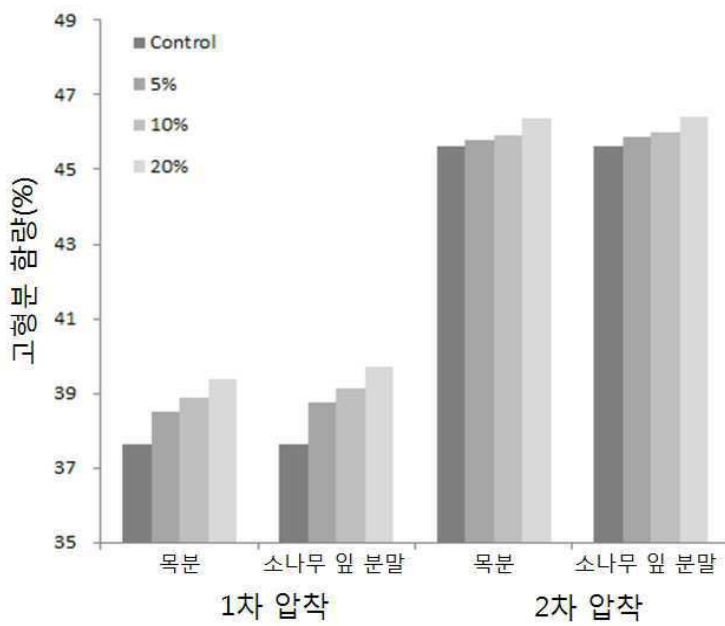
도면5



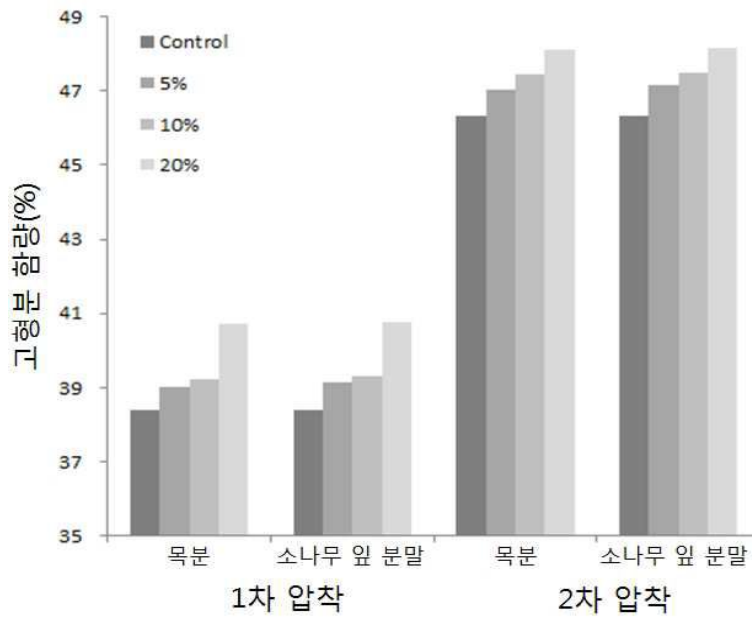
도면6a



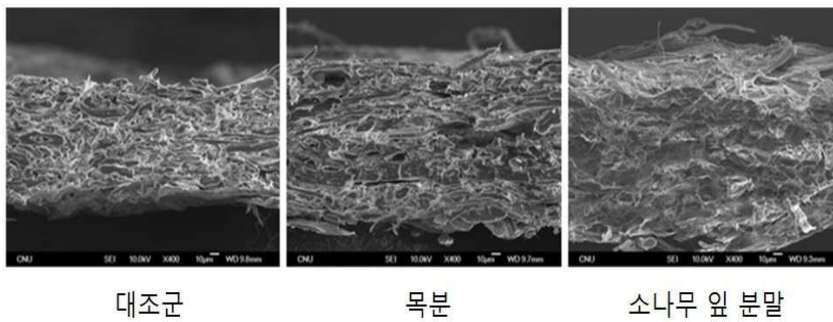
도면6b



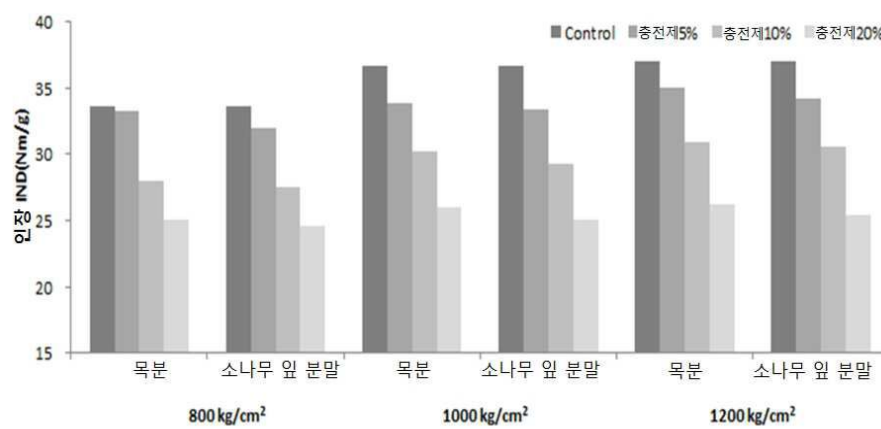
도면6c



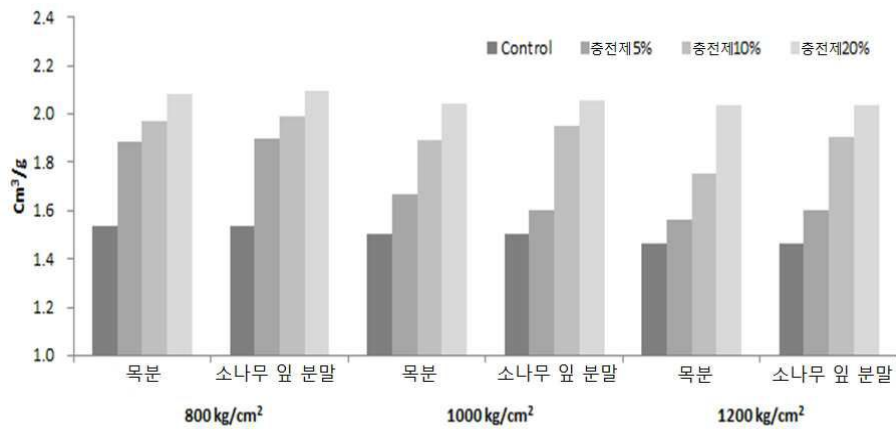
도면7



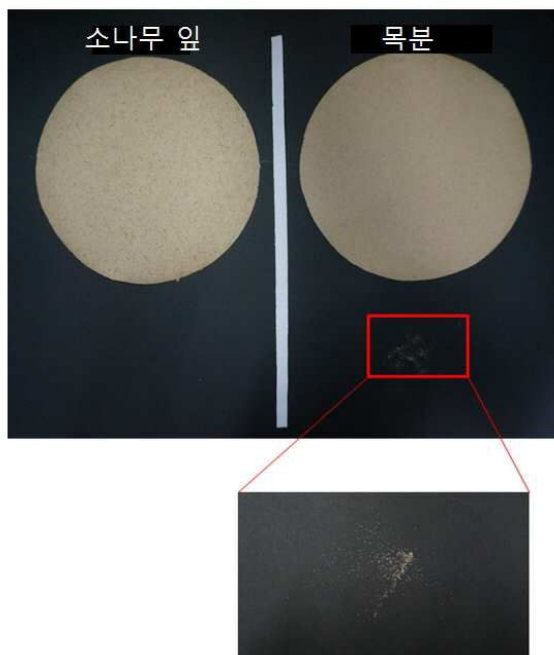
도면8



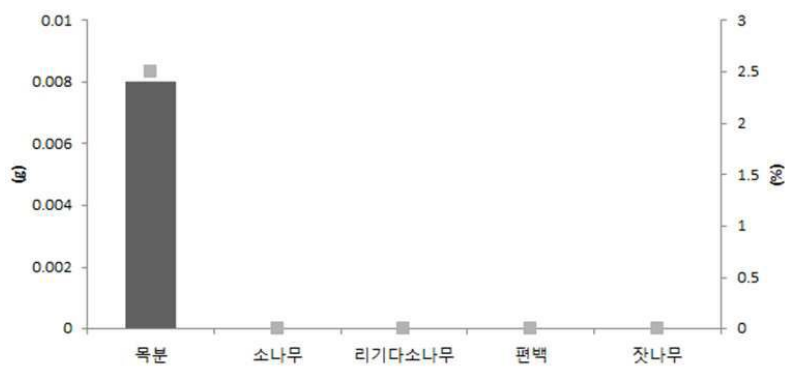
도면9



도면10



도면11



도면12



도면13

