



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0067189  
(43) 공개일자 2016년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09C 1/02 (2006.01) C09C 1/36 (2006.01)  
C09D 7/12 (2006.01) D21H 17/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C09C 1/021 (2013.01)  
C09C 1/022 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-7013900(분할)  
(22) 출원일자(국제) 2012년08월22일  
심사청구일자 없음  
(62) 원출원 특허 10-2014-7006778  
원출원일자(국제) 2012년08월22일  
심사청구일자 2014년03월13일  
(85) 번역문제출일자 2016년05월25일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/066302  
(87) 국제공개번호 WO 2013/030051  
국제공개일자 2013년03월07일  
(30) 우선권주장  
11179604.1 2011년08월31일  
유럽특허청(EPO)(EP)  
61/531,662 2011년09월07일 미국(US)

(71) 출원인  
옴야 인터내셔널 아게  
스위스 체하-4665 오프트링엔 바슬러슈트라쎄 42  
(72) 발명자  
간텐바인 다니엘  
노르웨이 엔-6440 엘네스바겐 스조베겐 69 옴야  
휴스타드마르모르 내  
스코엘코프 요아힘  
스위스 체하-8956 킬완젠 부에츠부홀스트라쎄 3  
가네 패트릭 에이 씨  
스위스 체하-4852 로스리스트 스투덴웨그 8  
(74) 대리인  
김진희, 김태홍

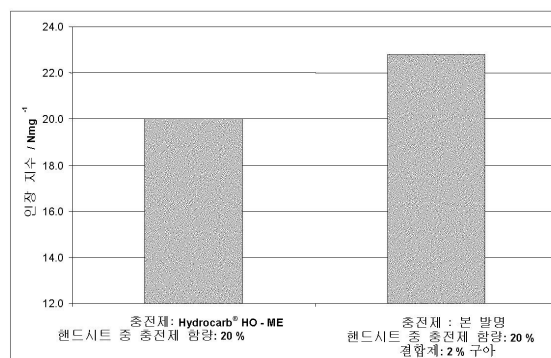
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 제조 방법, 자기 결합성 안료 입자 현탁액 및 자기 결합성 안료 입자를 포함하는 종이 제품 및 충전 물질로서 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C09C 1/3607* (2013.01)

*C09D 7/1216* (2013.01)

*D21H 17/00* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

자기 결합성 안료 입자 현탁액의 제조 방법으로서,

- a) 수성 안료 물질 현탁액을 제공하는 단계,
- b) 하나 이상의 중합체 결합제를 제공하는 단계로서, 상기 결합제는 갈락토스 단위 및/또는 만노스 단위를 포함하는 하나 이상의 다당류를 포함하는 단계,
- c) 단계 b)의 중합체 결합제를 단계 a)의 수성 안료 물질 현탁액과 혼합하는 단계; 및
- d) 단계 c)의 수성 안료 물질 현탁액을 분쇄하는(grinding) 단계를 포함하는 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 단계 a)의 안료 물질 현탁액은 탄산칼슘, 탄산칼슘 함유 미네랄, 혼합된 탄산염계 충전제 또는 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 안료 물질을 포함하며, 여기서 탄산칼슘 함유 미네랄은 바람직하게는 돌로마이트를 포함하고, 혼합된 탄산염계 충전제는 바람직하게는 마그네슘과 회합된 칼슘, 점토, 탈크, 탈크-탄산칼슘 혼합물, 탄산칼슘-카올린 혼합물, 또는 수산화알루미늄, 운모 또는 합성 또는 천연 섬유 또는 미네랄의 공구조체와 천연 탄산칼슘의 혼합물, 바람직하게는 탈크-탄산칼슘 또는 탈크-이산화티탄 또는 탄산칼슘-이산화티탄 공구조체로부터 선택되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 탄산칼슘은 중질 천연 탄산칼슘, 침강 탄산칼슘, 개질 탄산칼슘, 또는 이들의 혼합물인 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)의 결합제는 갈락토스 단위 및 만노스 단위를 포함하는 하나 이상의 다당류를 포함하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)의 결합제는 상기 하나 이상의 다당류의 양이온 유도체를 포함하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)의 결합제는 직쇄의 1,4-연결  $\beta$ -D-만노피라노실 단위를 포함하며, 바람직하게는 상기 직쇄의 1,4-연결  $\beta$ -D-만노피라노실 단위는  $\alpha$ -D-갈락토피라노실 단위와 1,6-연결되어 있는 것인 제조 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)의 결합제는 만노스 단위 대 갈락토스 단위의 비가 6:1 내지 1:1, 바람직하게는 5:1 내지 1:1, 더 바람직하게는 4:1 내지 1:1 및 가장 바람직하게는 3:1 내지 1:1인 하나 이상의 다당류를 포함하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)의 결합제는 친수 콜로이드 용액 또는 건조 물질의 형태, 바람직하게는 친수 콜로이드 용액의 형태인 제조 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 단계 b)의 결합제는 결합제 농도가 용액 총중량을 기준으로 하여 0.05 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량%, 더 바람직하게는 0.1 중량% 내지 2 중량% 및 가장 바람직하게는 0.1 중량% 내지 1 중량%인 친수 콜로이드 용액의 형태인 제조 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서 결합제는 수성 안료 물질 현탁액에 안료 물질 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 0.1 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.05 중량% 내지 5.0 중량%, 더 바람직하게는 0.1 중량% 내지 2 중량% 및 가장 바람직하게는 0.25 중량% 내지 1 중량%의 양으로 첨가되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서 고형분은 안료 물질 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 내지 80 중량%, 더 바람직하게는 5 중량% 내지 60 중량%, 더욱더 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량% 및 가장 바람직하게는 15 중량% 내지 45 중량%이도록 조정되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 분쇄 단계 d)는 단계 c) 동안 및/또는 후에, 바람직하게는 단계 c) 후에 수행되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 분쇄 단계 d)는 10℃ 내지 110℃, 바람직하게는 20℃ 내지 60℃ 및 가장 바람직하게는 20℃ 내지 45℃의 온도에서 수행되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 분쇄 단계 d)는 입자 크기가 1  $\mu\text{m}$  미만인 자기 결합성 안료 입자의 분율이 안료 입자의 총중량을 기준으로 하여 5 중량% 초과, 바람직하게는 20 중량% 초과, 더 바람직하게는 40 중량% 초과, 더 바람직하게는 50 중량% 초과 및 가장 바람직하게는 60 중량% 초과일 때까지 수행되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 분쇄 단계 d)는 배치식으로 또는 연속으로, 바람직하게는 연속으로 수행되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 얻어진 안료 물질 현탁액을, 현탁액 중 고형분이 안료 물질 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 45 중량% 이상, 바람직하게는 45 중량% 내지 80 중량%, 더 바람직하게는 50 중량% 내지 80 중량%, 더욱더 바람직하게는 60 중량% 내지 79 중량% 및 가장 바람직하게는 65 중량% 내지 78 중량%이도록 농축하는 단계 e)를 추가로 포함하는 제조 방법.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 농축 단계 e)는 단계 d) 전 또는 후에 수행되는 것인 제조 방법.

#### 청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c) 및/또는 단계 d) 전 또는 동안 또는 후에 분산제를 첨가하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 얻을 수 있는 자기 결합성 안료 입자 현탁액.

## 청구항 20

자기 결합성 안료 입자를 포함하는 종이 제품으로서, 안료 입자는 적어도 부분적으로 갈락토스 단위 및/또는 만노스 단위를 포함하는 하나 이상의 다당류에 의해 코팅되어 있는 종이 제품.

## 청구항 21

제20항에 있어서, 20 중량%의 충전제 로딩(loading)에서 10 Nm/g 이상, 바람직하게는 15 Nm/g 이상, 더 바람직하게는 20 Nm/g 이상 및 가장 바람직하게는 22 Nm/g 이상의 인장 인덱스를 갖는 것인 종이 제품.

## 청구항 22

충전제 물질로서 제19항의 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 용도.

## 청구항 23

제22항에 있어서, 충전제 물질이 종이, 플라스틱, 페인트, 콘크리트 및/또는 농업 응용 분야에 사용되는 것인 용도.

## 청구항 24

제23항에 있어서, 자기 결합성 안료 입자 현탁액이 초기기의 웨트 엔드(wet end) 공정에서, 필련용 박지 및/또는 코팅 분야에서, 또는 로토그라비아 및/또는 옵셋 및/또는 디지털 인쇄용 지지체로서 사용되는 것인 용도.

## 청구항 25

제23항에 있어서, 자기 결합성 안료 입자 현탁액이 식물 잎의 태양광 및 UV 노출을 감소시키는데 사용되는 것인 용도.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 자기 결합성(self-binding) 안료 입자 현탁액의 제조 방법, 자기 결합성 안료 입자 현탁액 및 자기 결합성 안료 입자를 포함하는 종이 제품 및 충전 물질로서 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 용도에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 미네랄 물질(mineral materials)과 결합제는 여러가지 제품 예컨대 페인트, 종이 및 플라스틱 재료의 제조에 사용된 주성분에 속한다. 미네랄 물질 예컨대 탄산칼슘 및 다른 미립자 물질은 기계적 특성과 광학적 특성에 기여하며, 반면에 결합제, 일반적으로 라텍스계 및 수성 현탁액 또는 분산액의 형태로, 제조될 최종 제품의 각 성분

[0003] 미네랄 물질과 결합제를 별도로 취급하는데 대한 물리적 어려움을 피하고, 추가로 미네랄 물질과 결합제의 비슷한 혼합물에서 발생된 원하지 않는 물리적 및 화학적 상호작용을 피하기 위해, 자기 결합성 안료 입자가 개발되어 왔고 산업상 알려지고 있다. 이에 관해, 미네랄 물질의 특성과 결합제의 특성 둘 다에 기여하는 자기 결합성 안료 입자가 다양한 응용분야에서 직접 실행될 수 있다. 자기 결합성 안료 입자로 지칭된 이러한 독특한 생성물은 서로 친밀하게 결합되는 미네랄 물질과 결합제로 형성된 별개의 고체 입자를 의미한다. 내부 응집력은 자기 결합성 안료 입자에 우수한 기계적 안정성을 제공하도록 되어 있다.

[0004] 자기 결합성 안료 입자는 결합제의 존재 하에 미네랄 물질을 분쇄하는(grinding) 단계 하나 이상을 실시하는 공정에 의해 제조되며, 여기서 분쇄는 입자 크기 감소를 유도하는 조작을 의미하고; 자기 결합성 안료 입자 중 미네랄 물질은 이들을 제조하는데 사용된 최초 미네랄 물질 보다 직경이 더 작다. 이러한 자기 결합성 안료 입자는 WO 2006/008657, WO 2006/128814, 및 WO 2008/139292를 포함하는, 다수 문헌에 기재되어 있다.

[0005] 그러나, 하기 다면적인 기술 문제점을 해결하려는 자기 결합성 안료 입자의 제조 방법에 대해 본 기술에서 필요성이 아직 존재하고 있다:

- [0006] - 결합제의 함량이 전형적으로 종이 코팅제의 제조에 사용된 라텍스 결합제의 함량보다 적은 종이 코팅을 생성하는 자기 결합성 안료 입자의 현탁액을 제조하는 것;
- [0007] - 종이 제품이 충분한 인장 인덱스(tensile index), 바람직하게는 10 Nm/g 이상의 인장 인덱스를 갖도록 종이 제품용 충전 물질의 제공을 가능하게 하는 자기 결합성 안료 입자의 현탁액을 제조하는 것;
- [0008] - 얻어진 현탁액 중 화석 자원에 기초한 성분의 함량이 감소되도록, 말하자면 자기 결합성 안료 입자 현탁액이 재생가능한 자원으로부터 얻어지는 결합제를 포함하도록 자기 결합성 안료 입자의 현탁액을 제조하는 것;
- [0009] - 얻어진 현탁액이 이러한 현탁액의 제조에서 전형적으로 사용된 라텍스계 결합제에 의해 제조된 상응하는 현탁액 보다 더 큰 생분해성을 제공하도록 자기 결합성 안료 입자의 현탁액을 제조하는 것;
- [0010] - 얻어진 현탁액 및 이러한 현탁액으로부터 제조된 최종 제품의 파울링(fouling)이 지연되도록 미생물적 안정성이 충분한 자기 결합성 안료 입자의 현탁액을 제조하는 것;
- [0011] - 현탁액의 제조, 저장 및 응용 중에 사용된 설비 상에 침전물(deposit)이 덜 관찰되도록 점착성이 적은 물질을 함유한 자기 결합성 안료 입자, 말하자면 더 양호한 취급성을 제공하는 현탁액을 제조하는 것.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0012] 기술된 상기 기술적 문제점을 다루고 특히 이러한 현탁액에서 중합체 라텍스계 결합제의 함량을 감소시키게 하는 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 제조를 위한 공정 개선에 대한 계속적인 필요성이 존재한다.

### 과제의 해결 수단

- [0013] 따라서, 본 발명의 목적은 라텍스계 결합제의 함량이 감소된 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 제조 방법을 제공하는 것이다. 추가 목적은 이러한 현탁액으로부터 제조된 종이 제품이 10 Nm/g 이상의 인장 인덱스를 특징으로 하는 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 제조 방법을 제공하는 것이다. 더 추가 목적은 화석 자원에 기초한 성분의 함량이 감소된 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 제조 방법을 제공하는 것이다. 더더욱 추가 목적은 라텍스 결합제에 의해 제조된 현탁액과 비교하여 생분해성이 증가된 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 충분한 미생물적 안정성을 제공하는 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 제조 방법을 제공하는 것이다. 추가 목적은 비용 효율적인 조건 하에 수행할 수 있는, 즉 비용 집약적인 원료 및/또는 집약적인 세정 단계를 피함으로써 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 제조 방법을 제공하는 것이다. 추가 목적은 본 발명의 하기 설명으로부터 수집될 수 있다.
- [0014] 본 출원인은 해결책으로서 하기 단계를 포함하는 자기 결합성 안료 입자의 제조 방법을 기술하고 있는 미공개 유럽특허출원 제11 160900.4호와 하기 단계를 포함하는 자기 결합성 안료 입자의 제조 방법을 기술하고 있는 미공개 유럽특허출원 제11 160926.9호를 알고 있지만, 상기 목적과 다른 목적은 본원에서 정의한 본 발명의 주제에 의해 해결되며, 상기 미공개 유럽특허출원 제11 160900.4호의 제조 방법은 a) 수성 미네랄 안료 현탁액을 제공하는 단계, b) 하나 이상의 중합체 결합제를 제공하는 단계로서, 결합제는 카르복실화도가 0.4 내지 2.0이고 고유 점도가 3 내지 300 ml/g인 하나 이상의 카르복시메틸셀룰로스를 포함하는 단계, c) 단계 b)의 결합제를 단계 a)의 수성 미네랄 안료 물질 현탁액과 혼합하고 얻어진 현탁액의 고형분이 현탁액 총중량을 기준으로 하여 45 내지 80 중량%이도록 조정하는 단계, d) 단계 c)의 수성 미네랄 물질 현탁액을 분쇄하는 단계를 포함하며, 상기 미공개 유럽특허출원 제11 160926.9호의 제조 방법은 a) 수성 미네랄 안료 현탁액을 제공하는 단계, b) 하나 이상의 중합체 결합제를 제공하는 단계로서, 결합제는 카르복실화도가 0.4 내지 2.0이고 고유 점도가 3 내지 300 ml/g인 하나 이상의 카르복시메틸셀룰로스를 포함하고, 결합제의 탄소는  $^{14}\text{C}$  내지  $^{12}\text{C}$ 의 핵변환 속도가 시간당 및 결합제 중 탄소 그램 당 900 내지 920 변환수를 나타내는 단계, c) 단계 b)의 결합제를 단계 a)의 수성 미네랄 안료 물질 현탁액과 혼합하고 얻어진 현탁액의 고형분이 현탁액 총중량을 기준으로 하여 45 내지 80 중량%이도록 조정하는 단계, d) 단계 c)의 수성 미네랄 물질 현탁액을 1  $\mu\text{m}$  미만의 입자 크기를 갖는 자기 결합성 안료 입자의 분율이 안료 입자의 총중량을 기준으로 하여 5 중량% 보다 클 때까지 분쇄하는 단계를 포함한다.

### 도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 자기 결합성 안료 입자 현탁액으로부터 제조된 핸드시트용 인장 인덱스에 대한 이러한 현탁액의 효과를

도시한다.

도 2는 자기 결합성 안료 입자 현탁액으로부터 제조된 핸드시트용 내부 결합(z-방향으로)에 대한 이러한 현탁액의 효과를 도시한다.

도 3은 제1 크랙(crack)을 평판(tablet)으로 만드는데 필요한 최대력,  $F_{max}$ 을 도시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명의 제1 양태에 따라, 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 제조 방법이 제공되며, 여기서 이 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0017] a) 수성 안료 물질 현탁액을 제공하는 단계,
- [0018] b) 하나 이상의 중합체 결합제를 제공하는 단계로서, 상기 결합제는 갈락토스 단위 및/또는 만노스 단위를 포함하는 하나 이상의 다당류를 포함하는 단계,
- [0019] c) 단계 b)의 중합체 결합제를 단계 a)의 수성 안료 물질 현탁액과 혼합하는 단계; 및
- [0020] d) 단계 c)의 수성 안료 물질 현탁액을 분쇄하는 단계.
- [0021] 본 발명에 따른 상기 방법에 의해 화석 자원을 기초로 한 성분 및 점성 물질의 함량 감소 뿐만 아니라 결합체의 함량 감소, 충분한 생분해성 및 미생물적 안정성을 제공하는 자기 결합성 안료 입자 현탁액을 유도하고 이러한 현탁액으로부터 제조된 종이 제품에 10 Nm/g 이상의 인장 인덱스를 부여한다는 사실을 본 발명자들은 의외로 밝혀냈다. 더 정확히는, 본 발명자들은 자기 결합성 안료 입자의 특성이 결합제로서 갈락토스 단위 및/또는 만노스 단위를 포함하는 정의된 다당류의 첨가에 의해 향상될 수 있다는 사실을 밝혀냈다.
- [0022] 본 발명을 위해, 하기 용어는 하기 의미를 갖는 것이 당연하다:
- [0023] 본 발명의 의미상 용어 수성 "안료 물질" 현탁액은 탄산칼슘, 탈크, 백악, 돌로마이트, 운모, 이산화티탄, 등과 같이 천연 물질 및/또는 합성 물질을 포함한다.
- [0024] 본 발명의 의미상 용어 수성 안료 물질 "현탁액"은 불용성 고체와 물 및 임의로 추가 첨가제를 포함하며 통상적으로 대량의 고체를 함유하며, 따라서 액체로부터 형성되는 현탁액 보다 더 점성이고 일반적으로 더 고밀도이다.
- [0025] 본 발명에서 사용된 용어 "결합제"는 혼합물 중 2종 이상의 다른 물질을 함께 결합하는데 종래 사용되는 화합물이다.
- [0026] 그러나, 본 발명의 방법에서 결합제는 응집 이외의 효과, 즉 자기 결합성 안료 입자 현탁액으로부터 제조된 제품의 인장 인덱스를 향상시키는 효과를 갖는다.
- [0027] 본 발명의 의미상 용어 "갈락토스 단위 및/또는 만노스 단위를 포함하는 다당류"는 글리코시드 결합에 의해 함께 결합된 다수의 갈락토스 단위 및/또는 만노스 단위에 의해 형성된, 중합체 탄수화물 구조를 의미한다. 이들 구조는 때로 직쇄이나, 다양한 정도의 분지쇄를 함유할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 또다른 양태는 본 방법에 의해 얻을 수 있는 자기 결합성 안료 입자 현탁액에 관한 것이다.
- [0029] 본 발명의 추가 양태는 자기 결합성 안료 입자를 포함하는 종이 제품에 관한 것이며, 여기서 안료 입자는 적어도 부분적으로 갈락토스 단위 및/또는 만노스 단위를 포함하는 하나 이상의 다당류에 의해 코팅되어 있다. 종이 제품이 20 중량%의 충전제 로딩(loading)에서 10 Nm/g 이상, 바람직하게는 15 Nm/g 이상, 더 바람직하게는 20 Nm/g 이상 및 가장 바람직하게는 22 Nm/g 이상의 인장 인덱스를 갖는 것이 바람직하다.
- [0030] 본 발명의 추가 양태는 충전제 물질로서 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 용도에 관한 것이다. 충전제 물질을 종이, 플라스틱, 페인트, 콘크리트 및/또는 농업 분야에 사용하는 것이 바람직하다. 자기 결합성 안료 입자 현탁액을 초지기의 웨트 엔드(wet end) 공정에서, 필러용 박지 및/또는 코팅 분야에서, 또는 로토그래피 및/또는 옵셋 및/또는 디지털 인쇄용 지지체로서 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 또한 자기 결합성 안료 입자 현탁액을 식물 잎의 태양광 및 UV 노출을 감소시키는데 사용하는 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법에 대한 바람직한 실시형태 또는 기술적 세부내용에 대해 하기에 언급될 경우, 이들 바람직한 실시형태 및 기술적 세부내용은 또한 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁



액, 안료 물질을 포함하는 본 발명의 종이 제품 및 본원에서 정의된 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 용도를 의미하며 역으로도(적용 가능한 한) 의미한다는 사실이 이해될 것이다. 예를 들어, 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 제조 방법에서 제공된 수성 안료 물질 현탁액이 탄산칼슘, 탄산칼슘 함유 미네랄, 혼합된 탄산염계 충전제, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 안료 물질을 포함한다고 시작할 경우, 또한 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액, 안료 물질을 포함하는 본 발명의 종이 제품 및 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 용도는 바람직하게는 탄산칼슘, 탄산칼슘 함유 미네랄, 혼합된 탄산염계 충전제 또는 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 안료 물질을 포함한다.

- [0032] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 제조 방법의 바람직한 일 실시형태에 따라, 단계 a)의 안료 물질 현탁액은 탄산칼슘, 탄산칼슘 함유 미네랄, 혼합된 탄산염계 충전제 또는 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 안료 물질을 포함하며, 여기서 탄산칼슘 함유 미네랄은 바람직하게는 돌로마이트를 포함하고, 혼합된 탄산염계 충전제는 바람직하게는 마그네슘과 회합된 칼슘, 점토, 탈크, 탈크-탄산칼슘 혼합물, 탄산칼슘-카올린 혼합물, 또는 수산화알루미늄, 운모 또는 합성 또는 천연 섬유 또는 미네랄의 공구조체와 천연 탄산칼슘의 혼합물, 바람직하게는 탈크-탄산칼슘 또는 탈크-이산화티탄 또는 탄산칼슘-이산화티탄 공구조체로부터 선택된다.
- [0033] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법의 또다른 바람직한 실시형태에 따라, 중질 천연 탄산칼슘, 침강 탄산칼슘, 개질 탄산칼슘, 또는 이들의 혼합물이다.
- [0034] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법의 또다른 바람직한 실시형태에 따라, 단계 b)의 결합제는 갈락토스 단위와 만노스 단위를 포함하는 하나 이상의 다당류를 포함한다.
- [0035] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법의 바람직한 일 실시형태에 따라, 단계 b)의 결합제는 상기 하나 이상의 다당류의 양이온 유도체를 포함한다.
- [0036] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법의 또다른 바람직한 실시형태에 따라, 단계 b)의 결합제는 직쇄 1,4-연결  $\beta$ -D-만노피라노실 단위를 포함하는 하나 이상의 다당류를 포함하며, 바람직하게는 직쇄 1,4-연결  $\beta$ -D-만노피라노실 단위는  $\alpha$ -D-갈락토피라노실 단위와 1,6-연결된다.
- [0037] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법의 또다른 바람직한 실시형태에 따라, 단계 b)의 결합제는 만노스 단위 대 갈락토스 단위의 비가 6:1 내지 1:1, 바람직하게는 5:1 내지 1:1, 더 바람직하게는 4:1 내지 1:1 및 가장 바람직하게는 3:1 내지 1:1인 하나 이상의 다당류를 포함한다.
- [0038] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법의 바람직한 일 실시형태에 따라, 단계 b)의 결합제는 친수 콜로이드 용액 또는 건조 물질의 형태이며, 바람직하게는 친수 콜로이드 용액의 형태이다.
- [0039] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법의 또다른 바람직한 실시형태에 따라, 단계 b)의 결합제는 결합제 농도가 용액 총중량을 기준으로 하여 0.05 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량%, 더 바람직하게는 0.1 중량% 내지 2 중량% 및 가장 바람직하게는 0.1 중량% 내지 1 중량%인 친수 콜로이드 용액의 형태이다.
- [0040] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법의 또다른 바람직한 실시형태에 따라, 단계 c)에서 결합제는 수성 안료 물질 현탁액에 안료 물질 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 0.1 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.05 중량% 내지 5.0 중량%, 더 바람직하게는 0.1 중량% 내지 2 중량% 및 가장 바람직하게는 0.25 중량% 내지 1 중량%의 양으로 첨가된다.
- [0041] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법의 바람직한 일 실시형태에 따라, 단계 c)에서 고형분은 안료 물질 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 내지 80 중량%, 더 바람직하게는 5 중량% 내지 60 중량%, 더욱더 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량% 및 가장 바람직하게는 15 중량% 내지 45 중량%이도록 조정된다.
- [0042] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법의 또다른 바람직한 실시형태에 따라, 분쇄 단계 d)는 단계 c) 동안 및/또는 단계 c) 후, 바람직하게는 단계 c) 후에 수행된다.
- [0043] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법의 또다른 바람직한 실시형태에 따라, 분쇄 단계 d)는 10°C 내지 110°C, 바람직하게는 20°C 내지 60°C 및 가장 바람직하게는 20°C 내지 45°C의 온도에서 수행된다.
- [0044] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법의 바람직한 일 실시형태에 따라, 분쇄 단계 d)는 입자 크기가 1  $\mu$ m 미만인 자기 결합성 안료 입자의 분율이 안료 입자의 총중량을 기준으로 하여 5 중량% 초과, 바람직하



게는 20 중량% 초과, 더 바람직하게는 40 중량% 초과, 더 바람직하게는 50 중량% 초과 및 가장 바람직하게는 60 중량% 초과일 때까지 수행된다.

- [0045] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법의 또다른 바람직한 실시형태에 따라, 분쇄 단계 d)는 배치 식으로 또는 연속으로, 바람직하게는 연속으로 수행된다.
- [0046] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법의 또다른 바람직한 실시형태에 따라, 얻어진 안료 물질 현탁액을, 현탁액 중 고형분이 안료 물질 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 45 중량% 이상, 바람직하게는 45 중량% 내지 80 중량%, 더 바람직하게는 50 중량% 내지 80 중량%, 더욱더 바람직하게는 60 중량% 내지 79 중량% 및 가장 바람직하게는 65 중량% 내지 78 중량%이도록 농축하는 단계 e)를 추가로 포함한다.
- [0047] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법의 바람직한 일 실시형태에 따라, 농축 단계 e)는 단계 d) 전 또는 후에 수행된다.
- [0048] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법의 또다른 바람직한 실시형태에 따라, 단계 c) 및/또는 단계 d) 전 또는 동안 또는 후에 분산제를 첨가한다.
- [0049] 상기에 시작한 바와 같이, 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법은 단계 a), b), c) 및 d)를 포함한다. 하기에서, 본 발명의 추가 세부내용 및 특히 자기 결합성 안료 입자 현탁액 제조 방법의 상기 단계가 언급된다.
- [0050] 단계 a): 수성 안료 물질 현탁액의 제공
- [0051] 본 발명의 방법 중 단계 a)에 따라, 수성 안료 물질 현탁액이 제공된다.
- [0052] 수성 안료 물질 현탁액은 미립자 안료 물질을 물과 혼합하여 얻어진다. 본 발명의 방법에 따라 처리될 안료 물질은 탄산칼슘, 탄산칼슘 함유 미네랄, 혼합된 탄산염계 충전제, 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0053] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라, 안료 물질은 탄산칼슘이다. 탄산칼슘은 또한 중질 탄산칼슘으로 지칭된, 중질 천연 탄산칼슘, 또한 경질 탄산칼슘으로 지칭된, 침강 탄산칼슘, 개질 탄산칼슘 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 의미상 "중질 천연 탄산칼슘"(GNCC)은 천연 자원, 예컨대 석회석, 대리석, 백악 및 이들의 혼합물에서 얻어진 탄산칼슘이며, 습식 및/또는 건식 처리 예컨대 분쇄, 스크리닝 및/또는 분별을 통해, 예를 들어 사이클론 또는 분급기에 의해 처리된다.
- [0055] 본 발명의 의미상 "개질 탄산칼슘"(MCC)은 내부 구조가 변형된 천연 중질 또는 침강 탄산칼슘 또는 표면 반응 생성물을 특징으로 할 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라, 개질 탄산칼슘은 표면 반응 탄산칼슘이다.
- [0056] 본 발명의 의미상 "침강 탄산칼슘"(PCC)은 일반적으로 수성 환경에서 이산화탄소와 석회의 반응 후 침전에 의해 또는 물에서 칼슘과 탄산염 공급원의 침전에 의해 또는 용액 중에서 칼슘 및 탄산염 이온, 예를 들어  $\text{CaCl}_2$  및  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 침전에 의해 얻어진, 합성 물질이다. 침강 탄산칼슘은 3종의 기본 결정형: 방해석, 아라고나이트 및 베터라이트로 존재하며, 이들 결정형 각각에 대해 많은 상이한 다형체(결정벽, crystal habit)가 존재한다. 방해석은 전형적인 결정벽 예컨대 편삼각면체(S-PCC), 능면체(R-PCC), 육각형 각기둥, 피나코이드, 콜로이드(C-PCC), 입방체, 및 각기둥(P-PCC)이 있는 삼방정계 구조를 갖는다. 아라고나이트는 쌍정 육각형 각기둥 결정, 및 다양한 종류의 가는 세장형 각기둥, 곡선 날, 급경사 피라미드, 끝형 결정, 분기 나무, 및 산호 또는 벌레와 같은 형태의 전형적인 결정벽을 지닌 사방정계 구조이다.
- [0057] 본 방법의 바람직한 일 실시형태에서, 안료 물질은 중질 천연 탄산칼슘, 침강 탄산칼슘 또는 개질 탄산칼슘의 혼합물을 포함한다. 예를 들어, 안료 물질이 중질 천연 탄산칼슘의 혼합물을 포함하는 경우, 안료 물질은 석회석, 대리석 및 백악으로부터 선택된 2종 이상의 안료 물질의 혼합물을 포함한다.
- [0058] 본 발명의 일 실시형태에 따라, 탄산칼슘 함유 미네랄은 돌로마이트를 포함한다.
- [0059] 바람직한 실시형태에 따라, 혼합된 탄산염계 충전제는 마그네슘과 회합된 칼슘 및 유사체 또는 유도체, 다양한 물질 예컨대 점토 또는 탈크 또는 유사체 또는 유도체, 및 이들 충전제의 혼합물, 예컨대 예를 들어 탈크-탄산칼슘 또는 탄산칼슘-카올린 혼합물, 또는 수산화알루미늄, 운모 또는 합성 또는 천연 섬유 또는 미네랄의 공구조체화 천연 탄산칼슘의 혼합물 예컨대 탈크-탄산칼슘 또는 탈크-이산화티탄 또는 탄산칼슘-이산화티탄 공구조

체로부터 선택된다.

- [0060] 단계 a)에 제공된 수성 안료 물질 현탁액의 미립자 안료 물질은 제조될 제품의 형태에 관련된 물질에 종래 사용된 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 일반적으로, 현탁액 중 안료 물질 입자는 Micromeritics Instrument Corporation의 Sedigraph™ 5120을 이용하여 측정된 중량 중앙 입자 직경(weight medial particle diameter)  $d_{50}$  값이 0.05  $\mu\text{m}$  내지 100  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 0.1  $\mu\text{m}$  내지 60  $\mu\text{m}$  및 더 바람직하게는 0.4  $\mu\text{m}$  20  $\mu\text{m}$ , 가장 바람직하게는 0.6  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ , 예를 들어 0.7  $\mu\text{m}$  내지 1.0  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.
- [0061] 값  $d_x$ 는 입자의 x 중량%가  $d_x$  미만의 직경을 갖는 데에 대한 직경을 나타낸다. 이것은  $d_{20}$  값이, 모든 입자의 20 중량%가 더 작은 입자 크기이고,  $d_{75}$  값이 모든 입자의 75 중량%가 더 작은 입자 크기라는 것을 의미한다. 따라서  $d_{50}$  값은 모든 입자의 50 중량%가 이 입자 크기 보다 더 크거나 더 작은 중량 중앙 입자 크기이다. 방법과 기구는 당업자에게 알려져 있으며 충전제와 안료의 입자 크기를 측정하는데 통상 사용된다. 0.1 중량%의  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 수용액에서 측정을 수행한다. 고속 교반기와 초음속을 이용하여 샘플을 분산시킨다.
- [0062] 바람직한 실시형태에서, 현탁액 중 안료 물질 입자는 질소와 ISO 9277에 따른 BET 방법을 이용하여 측정할 경우, 0.1  $\text{m}^2/\text{g}$  내지 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , 더 바람직하게는 3  $\text{m}^2/\text{g}$  내지 25  $\text{m}^2/\text{g}$ , 가장 바람직하게는 5  $\text{m}^2/\text{g}$  내지 15  $\text{m}^2/\text{g}$  및 더욱더 바람직하게는 6  $\text{m}^2/\text{g}$  내지 12  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 나타낸다.
- [0063] 본 발명의 안료 물질 입자는 물에 현탁되어서 안료 물질의 수성 현탁액 또는 슬러리를 형성한다.
- [0064] 바람직하게는, 단계 a)에서 제공된 수성 안료 물질 현탁액은 고형분이 안료 물질 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 1 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 60 중량%, 더 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량% 및 가장 바람직하게는 15 중량% 내지 45 중량%이다.
- [0065] 단계 b): 하나 이상의 중합체 결합체의 제공
- [0066] 본 발명의 방법 중 단계 b)에 따라, 하나 이상의 중합체 결합체가 제공된다. 상기 중합체 결합체는 갈락토스 단위 및/또는 만노스 단위를 포함하는 하나 이상의 다당류를 포함한다.
- [0067] 상기 하나 이상의 다당류 중 모든 단당류 단위가 동일한 형태인 경우, 다당류는 또한 호모 다당류 또는 호모글리칸으로 명명된다. 상기 하나 이상의 다당류가 1 형태 초과인 단당류 단위로 이루어지는 경우, 다당류는 또한 헤테로 다당류 또는 헤테로글리칸으로 명명된다.
- [0068] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 상기 하나 이상의 다당류는 호모 다당류이다. 바람직하게는, 호모 다당류는 갈락토스의 다수 반복 단위로 이루어진다. 더 바람직하게는, 갈락토스의 반복 단위는  $\alpha$ -D-갈락토피라노실 단위 및/또는  $\beta$ -D-갈락토피라노실 단위이다. 바람직한 일 실시형태에서, 호모 다당류는  $\beta$ -D-갈락토피라노스 또는  $\alpha$ -D-갈락토피라노스의 반복 단위로 이루어진다. 특히 바람직한 실시형태에서, 호모 다당류는 직쇄의 1,4-연결  $\beta$ -D-갈락토피라노실 단위이다.
- [0069] 추가로 또는 대안으로, 호모 다당류는 만노스의 다수 반복 단위로 이루어진다. 바람직하게는, 만노스의 반복 단위는  $\alpha$ -D-만노피라노실 단위 및/또는  $\beta$ -D-만노피라노실 단위이다. 바람직한 일 실시형태에서, 호모 다당류는  $\beta$ -D-만노피라노스 또는  $\alpha$ -D-만노피라노스의 반복 단위로 이루어진다. 특히 바람직한 실시형태에서, 호모 다당류는 직쇄의 1,4-연결  $\beta$ -D-만노피라노실 단위이다.
- [0070] 본 발명의 또다른 바람직한 실시형태에서, 상기 하나 이상의 다당류는 만노스 단위와 갈락토스 단위를 포함하는 헤테로 다당류이다. 바람직하게는, 헤테로 다당류는  $\alpha$ -D-갈락토피라노스,  $\beta$ -D-갈락토피라노스 및 이들의 혼합물로부터 선택된 갈락토스 단위와  $\alpha$ -D-만노피라노스,  $\beta$ -D-만노피라노스 및 이들의 혼합물로부터 선택된 만노스 단위를 포함한다.
- [0071] 예를 들어, 헤테로 다당류는  $\beta$ -D-만노피라노실 단위 및  $\alpha$ -D-갈락토피라노실 단위를 포함한다. 바람직한 일 실시형태에서, 헤테로 다당류는  $\alpha$ -D-갈락토피라노실 단위가 1,6-연결되어 있는 직쇄의 1,4-연결  $\beta$ -D-만노피라노실 단위를 포함한다. 바람직하게는, 단일  $\alpha$ -D-갈락토피라노실 단위가 1,6-연결되어 있는 직쇄의 1,4-연결  $\beta$ -D-만노피라노실 단위를 포함한다.
- [0072] 상기 하나 이상의 다당류가 만노스 단위와 갈락토스 단위를 포함하는 헤테로 다당류를 포함하는 경우, 상기 하나 이상의 다당류는 만노스 단위 대 갈락토스 단위의 비가 6:1 내지 1:1, 바람직하게는 5:1 내지 1:1, 더 바람직하게는 4:1 내지 1:1 및 가장 바람직하게는 3:1 내지 1:1이고, 예를 들어 만노스 단위 대 갈락토스 단위의 비

가 2:1이다.

- [0073] 예를 들어, 상기 하나 이상의 다당류는 평균하여 만노스 2 단위마다 1,6-연결  $\alpha$ -D-갈락토피라노실 단위를 지닌 직쇄의 1,4-연결  $\beta$ -D-만노피라노실 단위를 포함한다.
- [0074] 추가로 또는 대안으로, 상기 하나 이상의 다당류의 유도체가 본 발명의 방법에 이용될 수 있다. 이러한 유도체는 예를 들어 효소, 산, 산화 매질, 온도, 방사선 등의 이용을 통해 다당류를 변형시킴으로써 얻어질 수 있다. 이러한 유도체의 제조 방법은 당업자에게 알려져 있다. 예를 들어, 다당류를 프로필렌 옥시드 또는 에틸렌 옥시드로 에테르화하여 히드록시프로필 유도체 또는 히드록시에틸 유도체를 얻음으로써 변형체를 얻을 수 있다.
- [0075] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 결합체는 상기 하나 이상의 다당류의 음이온 유도체를 포함한다. 예를 들어, 상기 하나 이상의 다당류의 음이온 유도체는 상기 하나 이상의 다당류의 카르복시메틸 유도체 및/또는 카르복시메틸 히드록시프로필 유도체 및/또는 카르복시메틸 히드록시에틸 유도체이다.
- [0076] 본 발명의 바람직한 또다른 실시형태에서, 결합체는 상기 하나 이상의 다당류의 양이온 유도체를 포함한다. 예를 들어, 상기 하나 이상의 다당류의 양이온 유도체는 다당류를 사차 암모늄염의 유도체와 반응시켜 얻어진다.
- [0077] 상기 하나 이상의 다당류의 이러한 양이온 및/또는 음이온 유도체의 제조 방법은 당업자에게 알려져 있다.
- [0078] 상기 하나 이상의 다당류의 양이온 유도체 및/또는 음이온 유도체는 바람직하게는 히드록실 기의 치환도가 0.01 이상, 더 바람직하게는 0.05 이상이고 1.0 만큼 높을 수 있다. 히드록실 기의 적합한 치환도는 0.1 내지 0.5일 수 있다.
- [0079] 상기 하나 이상의 다당류의 분자량은 바람직하게는 1,000 내지 1,000,000 Da 범위이고 일반적으로 약 220,000 Da이다. 상기 하나 이상의 다당류의 분자량은 과산화수소( $H_2O_2$ )로서 처리에 의해 조정될 수 있다.
- [0080] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 상기 하나 이상의 다당류는 구아 및/또는 구아 유도체이다. 구아는 갈락토스 단위와 만노스 단위가 통상 1:2의 비로 이루어진 천연 헤테로 다당류(구아란)이며 구아 종자의 내배유 성분이다. 일반적으로, 구아는 1,6-연결  $\alpha$ -D-갈락토피라노실 단위를 지닌 직쇄의 1,4-연결  $\beta$ -D-만노피라노실 단위를 포함한다. 약 14 내지 17 중량%의 겔겔질, 35 내지 42 중량%의 내배아 및 43 내지 47 중량%의 배아를 함유한 구아 종자는 통상 건조 분쇄하여 체로 걸러 상업적인 산업용 구아인 내배아를 분리한다.
- [0081] 바람직한 일 실시형태에서, 구아는 본 발명의 방법에서 이의 천연 형태로 사용되며, 즉 헤테로 다당류는 미처리되어 있다.
- [0082] 추가로 또는 대안으로, 구아 유도체가 본 발명의 방법에서 이용될 수 있다. 구아 유도체는 예를 들어 효소, 산, 산화 매질, 온도, 방사선 등의 이용을 통해 헤테로 다당류를 변형시켜 얻어진다. 이러한 구아 유도체의 제조 방법은 당업자에게 알려져 있다. 예를 들어,  $\alpha$ -D-갈락토피라노실 단위를 제거하는데 유용한 시판  $\alpha$ -D-갈락토시다제 효소의 이용에 의해 변형체를 얻을 수 있다. 구아란이  $\alpha$ -D-갈락토시다제 효소에 노출되는 시간을 조절함으로써, 직쇄의 만노스 단위로부터  $\alpha$ -D-갈락토피라노실 단위의 제거 정도를 조절할 수 있다. 추가로 또는 대안으로, 구아를 프로필렌 옥시드 또는 에틸렌 옥시드로 에테르화하여 히드록시프로필 구아 또는 히드록시에틸 구아를 얻음으로써 구아의 변형체를 획득할 수 있다.
- [0083] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 구아 유도체는 음이온 구아 유도체 예컨대 카르복시메틸 구아(CMG) 및/또는 카르복시메틸 히드록시프로필 구아(CMHPG) 및/또는 카르복시메틸 히드록시에틸 구아(CMHEG)이다. 예를 들어, 카르복시메틸 구아는 구아를 모노클로로아세트산과 가성소다의 존재하에 반응시켜 얻어진다.
- [0084] 본 발명의 또다른 바람직한 실시형태에서, 구아 유도체는 구아를 사차 암모늄염의 유도체와 반응시켜 얻어진 양이온 구아 유도체이다.
- [0085] 양이온 구아 유도체 및/또는 음이온 구아 유도체는 히드록실 기의 치환도가 0.01 이상, 바람직하게는 0.05 이상이고 2 만큼 클 수 있다. 히드록실 기의 적합한 치환도는 0.1 내지 1일 수 있다.
- [0086] 구아의 분자량은 1,000 내지 1,000,000 Da 범위이며 일반적으로 약 220,000 Da이다. 구아의 분자량은 과산화수소( $H_2O_2$ )로 처리에 의해 조정될 수 있다.
- [0087] 적합한 양이온 구아 유도체는 광범위한 상업적 공급원으로부터 입수 가능하다. 유용한 양이온 구아 유도체는 Polygal AG(스위스 매르스테텐 소재)가 Polygal CA-310 D로서 시판하는 구아 유도체를 포함한다.
- [0088] 적합한 구아는 광범위한 상업적 공급원으로부터 입수 가능하다. 유용한 천연 구아는 Sigma Aldrich(스위스 부흐

스 소재)가 G4129로 시판하는 구아를 포함한다.

- [0089] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 상기 하나 이상의 다당류는 물에 가용성이다.
- [0090] 본 발명의 의미상 용어 "가용성"은 용매에서 별개의 고체 입자가 관찰되지 않는 시스템을 의미하며, 즉 상기 하나 이상의 다당류가 친수 콜로이드 용액을 형성하며, 여기서 상기 하나 이상의 다당류의 친수 콜로이드 입자는 용매에 분산된다.
- [0091] 결합제는 친수 콜로이드 용액 또는 건조 물질의 형태로 제공될 수 있다. 바람직한 일 실시형태에서, 결합제는 친수 콜로이드 용액의 형태로 제공된다.
- [0092] 결합제가 친수 콜로이드 용액의 형태로 제공되는 경우, 용액은 수성 친수 콜로이드 용액의 형태일 수 있으며, 즉 중합체 결합제는 물에 제공된다. 대안으로, 친수 콜로이드 용액은 유기 현탁액의 형태일 수 있으며, 즉 중합체 결합제는 메탄올, 에탄올, 아세톤 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 유기 용매이다.
- [0093] 예를 들어, 결합제는 수성 친수 콜로이드 용액의 형태로 제공된다.
- [0094] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 결합제는 결합제 농도가 용액의 총중량을 기준으로 하여 0.05 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량%, 더 바람직하게는 0.1 중량% 내지 2 중량% 및 가장 바람직하게는 0.1 중량% 내지 1 중량%인 친수 콜로이드 용액의 형태이다.
- [0095] 단계 c): 결합제의 수성 안료 물질 현탁액과 혼합
- [0096] 본 발명의 방법 중 단계 c)에 따라, 단계 b)의 중합체 결합제를 단계 a)의 수성 안료 물질 현탁액과 혼합한다.
- [0097] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 결합제를 수성 안료 물질 현탁액에 안료 물질 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 0.1 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.05 중량% 내지 5.0 중량%, 더 바람직하게는 0.1 중량% 내지 2 중량% 및 가장 바람직하게는 0.25 중량% 내지 1 중량%의 양으로 첨가한다.
- [0098] 현탁액 중 결합제의 양은 당업자에게 알려진 방법에 의해 조정될 수 있다. 현탁액 중 결합제의 양을 조정하기 위해, 현탁액을 여과, 원심분리 또는 열분리 공정에 의해 부분적으로 또는 완전히 탈수할 수 있다. 예를 들어, 현탁액을 나노여과와 같은 여과 공정 또는 증발 공정과 같은 열분리 공정에 의해 부분적으로 또는 완전히 탈수할 수 있다. 대안으로, 원하는 양의 결합제가 얻어질 때까지 현탁액에 물을 첨가할 수 있다.
- [0099] 추가로 또는 대안으로, 단계 c)에서 고형분은 안료 물질 현탁액의 총중량을 기준으로 하여, 1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 내지 80 중량%, 더 바람직하게는 5 중량% 내지 60 중량%, 더욱더 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량% 및 가장 바람직하게는 15 중량% 내지 45 중량%이도록 조정된다.
- [0100] 현탁액의 고형분은 당업자에게 알려진 방법에 의해 조정될 수 있다. 수성 안료 물질 현탁액의 고형분을 조정하기 위해, 현탁액을 여과, 원심분리 또는 열분리 공정에 의해 부분적으로 또는 완전히 탈수할 수 있다. 예를 들어, 현탁액을 나노여과와 같은 여과 공정 또는 증발 공정과 같은 열분리 공정에 의해 부분적으로 또는 완전히 탈수할 수 있다. 대안으로, 원하는 고형분이 얻어질 때까지 물을 수성 안료 물질 현탁액의 미립자 물질(예 여과로부터 얻어지는)에 첨가할 수 있다. 추가로 또는 대안으로, 적절히 더 낮은 함량의 고체 입자를 갖는 자기 결합성 안료 입자 현탁액을 원하는 고형분이 얻어질 때까지 수성 안료 물질 현탁액의 미립자 물질에 첨가할 수 있다.
- [0101] 본 발명의 방법에서, 결합제를 당업자에게 알려진 종래의 혼합 수단에 의해 수성 안료 물질 현탁액과 혼합할 수 있다.
- [0102] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 단계 c)에서 얻어진 수성 안료 물질 현탁액은 pH가 6 내지 12, 바람직하게는 6.5 내지 10 및 더 바람직하게는 7 내지 9이다.
- [0103] 수성 안료물질 현탁액을 임의의 적합한 형태로, 예를 들어 친수 콜로이드 용액 또는 건조 물질의 형태로 결합제와 혼합할 수 있다. 바람직하게는, 결합제는 친수 콜로이드 용액의 형태이다. 바람직한 일 실시형태에서, 결합제는 결합제 농도가 용액의 총중량을 기준으로 하여 0.05 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량%, 더 바람직하게는 0.1 중량% 내지 2 중량% 및 가장 바람직하게는 0.1 중량% 내지 1 중량%인 수성 친수 콜로이드 용액의 형태이다.
- [0104] 단계 d): 수성 안료 물질 현탁액 분쇄



- [0105] 본 발명의 방법 중 단계 d)에 따라, 단계 c)의 수성 안료 물질 현탁액을 분쇄한다.
- [0106] 분쇄 공정은 습식 분쇄를 위해 본 기술의 숙련자에게 잘 알려진 모든 기술과 라인더에 의해 수행될 수 있다. 분쇄 단계는 종래의 임의 분쇄 장치에 의해, 예를 들어 미세화(refinement)가 대개 2차 바디와 충격으로부터 생기는 조건 하에, 즉 볼 밀, 로드 밀, 진동 밀, 원심 충격 밀, 수직 비드 밀, 마찰 분쇄기, 또는 당업자에게 알려진 이러한 다른 설비 중 하나 이상에서 수행될 수 있다. 분쇄 단계 d)는 배치식으로 또는 연속으로, 바람직하게는 연속으로 수행될 수 있다.
- [0107] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 분쇄될 수성 현탁액은 pH가 6 내지 12, 바람직하게는 6.5 내지 10 및 더 바람직하게는 7 내지 9이다.
- [0108] 추가로 또는 대안으로, 분쇄 후 얻어진 수성 현탁액은 pH가 6 내지 12, 바람직하게는 6.5 내지 10 및 더 바람직하게는 7 내지 9이다.
- [0109] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 분쇄 단계 d)는 10℃ 내지 110℃, 바람직하게는 20℃ 내지 60℃ 및 가장 바람직하게는 20℃ 내지 45℃의 온도에서 수행된다.
- [0110] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 분쇄 단계 d)는 단계 c) 동안 및/또는 후에 수행된다.
- [0111] 예를 들어, 분쇄 단계 d)는 단계 c) 후에 수행된다.
- [0112] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 분쇄 단계 d)는 입자 크기가 1  $\mu\text{m}$  미만인 자기 결합성 안료 입자의 분율이 Sedigraph 5120으로 측정할 때 안료 입자의 총중량을 기준으로 하여 5 중량% 초과, 바람직하게는 20 중량% 초과, 더 바람직하게는 40 중량% 초과, 더 바람직하게는 50 중량% 초과, 및 가장 바람직하게는 60 중량% 초과일 때까지 수행된다.
- [0113] 추가로 또는 대안으로, 본 발명의 방법 중 단계 d)에서 얻어진 자기 결합성 안료 입자는 침강 방법에 따라 측정된 중량 중앙 입자 직경  $d_{50}$ 이 0.05  $\mu\text{m}$  내지 3  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 0.1  $\mu\text{m}$  내지 2  $\mu\text{m}$  및 가장 바람직하게는 0.4  $\mu\text{m}$  내지 1  $\mu\text{m}$ 의 범위일 수 있고, 예를 들어 0.6  $\mu\text{m}$  내지 0.8  $\mu\text{m}$  범위일 수 있다. 추가로 또는 대안으로, 단계 d)에서 얻어진 자기 결합성 안료 입자는  $d_{98}$ 이 10  $\mu\text{m}$  미만, 바람직하게는 5  $\mu\text{m}$  미만, 더 바람직하게는 3  $\mu\text{m}$  미만 및 가장 바람직하게는 2  $\mu\text{m}$  미만일 수 있다.
- [0114] 바람직한 일 실시형태에서, 단계 d)에서 얻어진 자기 결합성 안료 입자는 질소와 ISO 9277에 따른 BET 방법을 이용하여 측정할 경우, 1  $\text{m}^2/\text{g}$  내지 201  $\text{m}^2/\text{g}$ , 더 바람직하게는 3  $\text{m}^2/\text{g}$  내지 25  $\text{m}^2/\text{g}$ , 가장 바람직하게는 5  $\text{m}^2/\text{g}$  내지 15  $\text{m}^2/\text{g}$  및 더욱더 바람직하게는 6  $\text{m}^2/\text{g}$  내지 12  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 나타낸다.
- [0115] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 단계 d)에서 얻어진 현탁액의 고형분은 안료 물질 현탁액의 총중량을 기준으로 하여, 1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 내지 80 중량%, 더 바람직하게는 5 중량% 내지 60 중량%, 더욱더 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량% 및 가장 바람직하게는 15 중량% 내지 45 중량%이다.
- [0116] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 본 발명의 방법은 자기 결합성 안료 입자의 높은 고형분 현탁액으로 직접 유도할 수 있으며, 즉 본 발명의 방법은 추가 농축 단계를 필요로 하지 않는다.
- [0117] 자기 결합성 안료 입자의 높은 고형분 현탁액이 얻어지는 경우, 얻어진 현탁액의 고형분은 안료 물질 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 45 중량% 이상 및 바람직하게는 45 중량% 내지 80 중량%이다. 예를 들어, 얻어진 현탁액의 고형분은 안료 물질 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 50 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게는 60 중량% 내지 79 중량% 및 더 바람직하게는 65 중량% 내지 78 중량%이다.
- [0118] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 본 방법은 추가로 얻어진 안료 물질 현탁액을 농축하는 단계 e)를 포함한다.
- [0119] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 농축 단계 e)는 단계 d) 전 또는 후에 수행된다.
- [0120] 예를 들어, 농축 단계 e)는 단계 d) 전에 수행된다. 대안으로, 농축 단계 e)는 단계 d) 후에 수행된다.
- [0121] 본 발명의 방법에서 단계 e)가 실시되는 경우, 얻어진 현탁액의 고형분은 안료 물질 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 45 중량% 이상, 바람직하게는 45 중량% 내지 80 중량%, 더 바람직하게는 50 중량% 내지 80 중량%, 더욱더 바람직하게는 60 중량% 내지 79 중량% 및 가장 바람직하게는 65 중량% 내지 78 중량%이도록 조정된다.
- [0122] 얻어진 현탁액의 고형분은 당업자에게 알려진 농축 방법에 의해 조정될 수 있다. 상응하는 안료 물질 현탁액의

농축은 열 공정에 의해, 예를 들어 증발기에서, 또는 기계적 공정에 의해, 예를 들어 나노여과와 같은 필터 프레스(filter press), 및/또는 원심분리에 의해 달성될 수 있다.

- [0123] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 본 방법은 얻어진 현탁액 중 고형분이 안료 물질 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 65 중량% 이상, 더 바람직하게는 80 중량% 이상 및 가장 바람직하게는 90 중량% 이상이라도 얻어진 안료 물질 현탁액을 농축하는 단계 e)를 포함한다.
- [0124] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 본 방법은 건조 생성물이 얻어지도록 얻어진 안료 물질 현탁액을 농축하는 단계 e)를 포함한다.
- [0125] 용어 "건조 생성물"은 전체 표면 수분 함량이 안료 입자의 총중량을 기준으로 하여 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.2 중량% 미만 및 더 바람직하게는 0.1 중량% 미만인 안료 입자를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0126] 본 발명의 방법은, 건조 생성물 또는 고형분이 안료 물질 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 65 중량% 이상, 더 바람직하게는 80 중량% 이상 및 가장 바람직하게는 90 중량% 이상인 현탁액이 얻어지도록 얻어진 안료 물질 현탁액을 농축하는 단계 e)를 추가로 포함하는 경우, 건조 생성물 또는 현탁액을 재희석할 수 있다. 건조 생성물 또는 현탁액을 재희석하는 경우, 얻어진 현탁액 중 고형분이 안료 물질 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 내지 80 중량%, 더 바람직하게는 5 중량% 내지 60 중량%, 더욱더 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량% 및 가장 바람직하게는 15 중량% 내지 45 중량%이도록 조정된다.
- [0127] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 분산제를 단계 c) 및/또는 단계 d) 전 또는 동안 또는 후에 첨가한다.
- [0128] 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서, 본 발명의 방법은 분쇄 중에 분산제의 사용 또는 첨가를 포함하지 않는다.
- [0129] 상기에 정의한 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 제조 방법에 대한 매우 양호한 결과를 고려하여, 본 발명의 추가 양태는 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어질 수 있는 자기 결합성 안료 입자 현탁액에 관한 것이다.
- [0130] 이러한 현탁액은 자기 결합성 미네랄 안료 입자의 높은 고형분을 함유하며, 바람직하게는 안정화제 및/또는 분산제를 함유하지 않는다. 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액은 바람직하게는 현탁액의 수상 중에 낮은 전체 유기 함량 및/또는 낮은 유리 결합제 함량을 갖는다. 수상 중 전체 유기 함량 및/또는 유리 결합제 함량은 570℃에서 강열 감량(LOI)을 측정함으로써 120℃에서 건조 후에 측정될 수 있다.
- [0131] 본 발명의 또다른 양태에 따라, 안료 입자가 적어도 부분적으로 갈락토스 단위 및/또는 만노스 단위를 포함하는 하나 이상의 다당류에 의해 코팅되는 것을 특징으로 하는 자기 결합성 안료 입자를 포함하는 종이 제품이 제공된다.
- [0132] 자기 결합성 안료 입자를 포함하는 종이 제품이 20 중량%의 충전제 로딩에서 10 Nm/g 이상, 바람직하게는 15 Nm/g 이상, 더 바람직하게는 20 Nm/g 이상 및 가장 바람직하게는 22 Nm/g 이상의 인장 인덱스를 갖는 것이 바람직하다.
- [0133] 본 발명의 자기 결합성 안료 입자 현탁액으로부터 얻어진 생성물의 향상된 인장 인덱스는 안료 입자의 표면에 대한 결합제의 매우 양호한 접착성을 나타내며 따라서 여러가지 응용분야, 예, 종이, 페인트 및 플라스틱 분야에서 본 발명의 자기 결합성 안료 입자의 사용을 가능하게 한다. 또다른 응용은 일 표면의 태양광 및 UV 노출을 감소시키는 나무 일 및/또는 식물 일의 코팅이다. 또한 양호한 응집 특성(입자 사이의 결합 효과)은 이러한 응용분야에서 유익한 특성을 제공한다.
- [0134] 본 발명의 추가 양태에 따라, 본 발명의 방법에 의해 얻을 수 있는 자기 결합성 안료 입자 현탁액은 예를 들어 종이, 플라스틱, 페인트, 콘크리트 및/또는 농업 응용분야에서 충전제 물질로서 사용된다. 본 발명의 일예의 실시형태에 따라, 본 발명의 방법에 의해 얻을 수 있는 자기 결합성 안료 입자 현탁액은 종이에서, 예를 들어 초지기의 웨트 엔드 공정에서, 바람직하게는 권련용 박지 및/또는 코팅 분야에서, 또는 바람직하게는 로토그래피 및/또는 옵셋 및/또는 디지털 인쇄용 지지체로서 사용된다.
- [0135] 자기 결합성 안료 입자를 제조하는 본 발명의 방법에 관해 상기에 기재한 유용한 실시형태가 또한 본 발명의 현탁액, 종이 제품 및 이의 용도를 제조하거나 한정하기 위해 사용될 수 있다고 이해된다. 환언하면, 상술한 바람직한 실시형태 및 이들 실시형태의 임의 조합이 또한 본 발명의 현탁액, 종이 제품 및 이의 용도에 적용될 수 있다.
- [0136] 본 발명의 범위와 관심은 본 발명의 특정 실시형태를 예시하는 것으로 의도되고 비제한적인 하기 실시예에 기초

하여 더 이해가 잘 될 것이다.

- [0137] [실시예]
- [0138] 방법 및 물질
- [0139] 하기에, 실시예에서 실시한 물질 및 측정 방법을 설명한다.
- [0140] <물질의 BET 비표면적>
- [0141] 250℃에서 30 분간 가열함으로써 샘플을 조절한 후, 질소를 사용한 ISO 9277에 따른 BET 방법을 통해 BET 비표면적을 측정하였다. 이러한 측정 전에, 샘플을 여과하고, 린스한 다음, 오븐에서 110℃에 12 시간 이상 건조시켰다.
- [0142] <미립자 물질의 입자 크기 분포(직경 <X인 입자 질량%) 및 중량 중앙 직경( $d_{50}$ )>
- [0143] 침강 방법, 즉 중력장에서 침강 행동의 분석을 통해 미립자 물질의 중량 중앙 입자 직경 및 입자 직경 질량 분포를 측정하였다. Sedigraph™ 5120에 의해 측정하였다.
- [0144] 이 방법과 기구는 당업자에게 알려져 있고 충전제와 안료의 입자 크기를 측정하는데 통상 사용되고 있다. 0.1 중량%의  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 수용액에서 측정을 수행하였다. 고속 교반기와 초음속을 이용하여 샘플을 분산시켰다.
- [0145] <수성 현탁액의 pH>
- [0146] 약 22℃에서 표준 pH 미터를 이용하여 수성 현탁액의 pH를 측정하였다.
- [0147] <수성 현탁액의 고형분>
- [0148] Mettler-Toledo사(스위스)제 Moisture Analyser HR73을 이용하여, 온도 120℃, 자동 스위치 오프 3, 표준 건조, 5 내지 20 g의 현탁액의 설정으로 현탁액 고형분(또는 "건조 중량"으로서 알려진)을 측정하였다.
- [0149] <핸드시트 연구>
- [0150] 종이의 핸드시트 연구와 기계적 강도 특성에 대한 후속 시험은 셀룰로스 섬유와 같은 다른 표면에 대한 자기 결합성 안료의 결합 능력에 대한 척도이다.
- [0151] 이 연구를 위해 30 ° SR로 리파이닝된(refined) 유칼립투스 펄프를 사용하였다. 60 g(건조)의 펄프 블렌드를 10 dm<sup>3</sup>의 수돗물에 희석시킨 다음, 충전제를 첨가하였다. 현탁액을 30 분간 교반하였다. 이어서 0.06 %(건조 중량 기준)의 폴리아크릴아미드(Polymin 1530, BASF(독일 루트빅샤펜 소재)사제)를 체류 조제로서 첨가하고 Rapid-Koethen 핸드시트 형성기를 이용하여 78 g/m<sup>2</sup>의 시트를 형성하였다. Rapid-Koethen 건조기를 이용하여 각 시트를 건조시켰다. 570℃로 가열된 머플노에서 건조 핸드시트의 4분의 1을 연소시킴으로써 핸드시트 중 충전제 함량을 측정하였다. 연소를 완료한 후, 잔류물을 데시케이터에 옮겨 냉각시켰다. 실온에 도달했을 때, 잔류물의 중량을 측정하고 4분의 1의 건조 핸드시트의 최초 측정 중량에 질량을 연관시켰다. 실시예 중 충전제 함량은 20 내지 30%이었다.
- [0152] 핸드시트의 건조 후, 핸드시트의 기계적 강도 특성은 각각 ISO 1924-2 및 SCAN-P80:98/TAPPI T541에 따른 인장 인덱스와 내부 결합을 특징으로 하였다.
- [0153] <평판 크러싱 시험>
- [0154] 이 시험은 안료의 자기 결합력에 대한 척도이다. 이것은 자기 결합성 안료 슬러리로부터 형성된 평판을 크러싱 하는데 필요한 힘에 대한 척도이다.
- [0155] 이와 같이 얻어진 안료 입자의 자기 결합 특성에 대한 적합성을 입증하기 위해, 막 여과 공정을 이용하여 평판을 제작하였다. 이와 관련하여, 중공 강관으로부터 제작된, 고압 필터 프레스형 장치를 사용하였다. 상기 강관은 상단이 덮개로 폐쇄되어 있고 하부에 여과막을 포함하고 있다.
- [0156] 미세 0.025  $\mu\text{m}$  여과막을 통한 여과에 의해 물이 방출되도록 2 내지 48 시간 조치한 수성 안료 물질 현탁액 80 ml에 일정 압력(15 bar)을 가해 압축된 평판을 얻음으로써 평판을 형성하였다. 이 방법에 의해 직경 약 4 cm이고 두께가 1.5 내지 2.0 cm인 평판을 제조한다. 얻어진 평판을 오븐에서 60℃에 48 시간 건조시켰다.
- [0157] 사용된 장치와 방법은 문헌["Modified calcium carbonate coatings with rapid absorption and extensive



liquid uptake capacity"(Colloids and Surfaces A, 236 (1-3), 2003, pp. 91-102)]에 상술되어 있다.

[0158] 이어서, 디스크 밀(Jean Wirtz, Phoenix 4000)을 이용함으로써 강도 시험 분석을 위해 평판을 직경 2,0 내지 2,1 cm 및 두께 0.6 내지 0.7 cm인 디스크형 샘플로 분쇄하였다. 이 과정은 문헌["Fluid transport into porous coating structures: some novel findings" (Tappi Journal, 83 (5), 2000, pp. 77-78)]에 설명되어 있다. 이들 더 작은 평판 디스크를 가압 하에 크러싱하여 Zwick GmbH & Co. KG사(독일 울름 소재)제 침투 장치 Zwick/Roell Around Z020을 이용하여 이들의 강도 특성을 시험하였다. 피스톤을 내려 변형 속도 분당 3 mm에서 샘플과 접촉시키고, 95% 변형 또는 20 kN에서 시험이 중단된다. 측정 중 제1 극대점에서 샘플에 크랙이 발생하였다. 본원에서 제공된 값은 독립적으로 제작된 평판의 3회 측정치의 평균이며 오차 바(error bar)는 이들 3회 측정치의 표준 편차이다.

[0159] <고분자전해질 적정(PET)>

[0160] Mettler-Toledo(스위스)가 시판한 Phototrode DP 660이 구비된 Memotitrator Mettler DL 55를 이용하여 수성 현탁액 중 고분자전해질 함량을 측정한다. 탄산칼슘 현탁액의 샘플을 적정 용기로 무게를 달아 넣고 상기 샘플을 부피 약 40 ml까지 탈이온수로 희석함으로써 고분자전해질 함량의 측정을 수행하였다. 이어서, 0.01 M 양이온 폴리(N,N-디메틸-3,5-디메틸렌-피페리디늄 클로라이드)(PDDPC; ACROS Organics(벨기에)로부터 수득) 10 ml를 5 분 이내에 적정 용기로 교반 하에 천천히 첨가한 다음 용기의 내용물을 다시 20 분간 교반한다. 이후 현탁액을 0.2  $\mu$ m 믹스-에스테르 막 필터( $\varnothing$  47 mm)로 여과시키고 5 ml의 탈이온수로 세척한다. 이와 같이 얻어진 여과액을 5 ml의 인산염 완충액 pH 7(Riedel-de Haen, 독일)으로 희석한 다음 0.01 M의 포타슘 폴리비닐설페이트(KPVS; SERVA Feinbiochemica, Heidelberg로부터 수득) 용액을 여과액에 천천히 첨가하여 과량의 양이온 시약을 적정한다. 이러한 측정 전에, 탈이온수에서 1200 내지 1400 mV로 조정된 Phototrode DP660에 의해 적정 종말점을 검출한다. 하기 평가에 따라 전하 계산을 수행한다:

$$Q_{atro} = \frac{((V_{PDDPC} * I_{PDA}) - V_{KPVS}) * (-1000)}{E_P * Fk} \quad [\mu\text{Val/g}]$$

$$W_{atro} = - \frac{Q_{atro}}{K_{DM} * 100} \quad [\%]$$

최적 샘플 중량의 계산

$$E_P = \frac{60}{W_{DM} * K_{DM} * Fk}$$

4 ml 소비에 대한 적당한 샘플 중량의 계산

$$: E_{4ml} = \frac{E_1 * 6}{(10 - V_{KPVS,1})}$$

[0161]

[0162] 약호

$E_p$  = 샘플 중량 [g]  
 $w_{DM}$  = 분산제 함량 [%]  
 $K_{DM}$  = 분산제 상수 [ $\mu\text{Val} / 0.1 \text{ mg}$  분산제]  
 $Fk$  = 고형분 [%]  
 $V_{PDDPC}$  = 부피 PDDPC [ml]  
 $V_{KPVS}$  = 부피 KPVS [ml]  
 $t_{PDDPC}$  = 역가 PDDPC  
 $E_{DM}$  = 분산제 중량 [mg]  
 $Q$  = 전하 [ $\mu\text{Val/g}$ ]  
 $w_{atro}$  = 분산제 함량 atro [%]  
 $E_1$  = 최적화될 실험의 샘플 중량 [g]  
 $V_{KPVS,1}$  = 최적화될 실험의 실험적 소비 KPVS [ml]

[0163]

[0164] <강열 감량(LOI) 방법>

[0165] 강열 감량의 측정을 위해, 자기 결합성 안료 물질 현탁액의 샘플이 미립자 물질의 총중량을 기준으로 최대 수분이 약 0.5 중량%이도록 마이크로웨이브에서 약 200 W에 약 75 분간 건조시켰다. 이어서, 24개의 이가 있는 회전자와 200  $\mu\text{m}$  스크린을 구비한 RETSCH 초원심분리 밀(ZM형)을 이용하여 건조된 샘플을 탈응집시켰다. 얻어진 샘플 3 내지 4 g의 무게를 달아 자체 도가니에 넣고 일정 질량일 때까지 머플 오븐에서 약 570℃에 가열하였다. 테시케이터에서 냉각한 후, 얻어진 잔류물과 함께 자체 도가니의 무게를 달았다. 본원에서 제공된 값은 독립적으로 제조된 샘플의 2회 측정치의 평균이다.

[0166] 강열 감량은 퍼센트로 표시되고 하기 식에 따라 계산된 절대 측정치이다:

$$\frac{100 * (m_1 - m_2)}{m_1}$$

[0167]

[0168]  $m_1$ : 최초 중량의 질량 [g]

[0169]  $m_2$ : 머플 오븐에서 약 570℃로 가열한 후 질량 [g]

[0170] <실시예 1>(본 발명의 실시예)

[0171] 슬러리 제조에 사용된 미립자 물질은 노르웨이산 대리석이었다.

[0172] 안료 슬러리는 고형분이 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 약 20 중량%이었다. 미립자 물질은 중량 중앙 입자 직경  $d_{50}$  값이 0.8  $\mu\text{m}$ ,  $d_{90}$  2  $\mu\text{m}$  미만 및  $d_{60}$  1  $\mu\text{m}$  미만이었다(모두 침강 방법에 따라 측정됨). 또한, 슬러리의 미립자 물질은 비표면적이 7  $\text{m}^2/\text{g}$ 이었다(질소와 BET 방법을 이용하여 측정).

[0173] 구아 분말(G4129 하에 Sigma Aldrich에 의해 시판)을 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 0.4 중량%의 양으로 분쇄 전에 미립자 물질의 현탁액에 배합하고 용해기 교반기에 의해 30 분간 교반하였다.

[0174] ~ 20 중량%에서 저 고체 현탁액을 460  $\text{cm}^3$  Verac 분쇄 비드(0.6 내지 1.0 mm)가 채워진 Dynobill Multilab으로 90 분간 통과시켰다. 분쇄 챔버는 총부피가 600  $\text{cm}^3$ 이었다. 밀 속도는 2,500 rpm으로 설정하였고 플로우는 500  $\text{cm}^3/\text{분}$ 으로 설정하였다. 실온에서 분쇄를 수행하였다.

[0175] 의미있는 온도 증가는 관찰되지 않았다.

[0176] 얻어진 생성물로부터 Sedigraph<sup>®</sup>, 고형분, PET, pH 및 LOI에 의해 분석하였다.

[0177] 표 1에서는 측정된 최종 제품의 상세를 요약한다.

표 1

	본 발명의 실시예 1
< 2 $\mu\text{m}$ / %	97.7
< 1 $\mu\text{m}$ / %	83.0
$D_{50}$ / $\mu\text{m}$	0.56
고형분 / 중량%	20.2
PET / $\mu\text{Eq/g}$	-14.8
pH	6.28
LOI / %	2.6

[0178]

[0179]

이에 더해, 실시예 1에서 얻어진 현탁액으로부터 제조된 핸드시트를 위한 인장 인덱스에 대해 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 효과를 도 1에 요약한다.

[0180]

또한, 실시예 1에서 얻어진 현탁액으로부터 제조된 핸드시트를 위한 내부 결합(z-방향으로)에 대해 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 효과를 도 2에 요약한다.

[0181]

비교 이유로, 또한 시판 제품을 포함하는 현탁액으로부터 제조된 핸드시트를 위한 인장 인덱스 및 내부 결합(z-방향으로)에 대한 효과를 측정하였다. 따라서 사용된 안료 입자는 Omya International AG(스위스 오프트링겐 소재)사제 Hydrocarb<sup>®</sup> HO-ME로서 시판되고 있다. 제품은 천연  $\text{CaCO}_3$ 의 현탁액 형태이며 고형분은 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 66 중량%이다. Sedigraph 5120 상에서 측정된, 현탁액 중 미립자 물질은 중량 중앙 입자 직경  $d_{50}$  값이 0.8  $\mu\text{m}$ ,  $d_{90}$  2  $\mu\text{m}$  미만 및  $d_{60}$  1  $\mu\text{m}$  미만이다. 또한, Hydrocarb<sup>®</sup> HO-ME의 미립자 물질은 비표면적이 7  $\text{m}^2/\text{g}$ 이다(질소와 BET 방법을 이용하여 측정).

[0182]

도 1 및 2로부터, 본 발명의 방법에 따른 현탁액으로부터 제조된 핸드시트는 약 22 Nm/g의 인장 인덱스와 475 kPa 이상의 내부 결합(z-방향으로)을 달성한다고 결론낼 수 있다. 이에 대해, 시판 안료 입자를 포함하는 현탁액으로부터 제조된 핸드시트의 측정된 인장 인덱스는 20 Nm/g이었고, 반면에 내부 결합(z-방향으로)은 400 kPa 보다 적었다. 따라서, 본 발명의 방법에 의해 얻어진 자기 결합성 안료 입자의 현탁액은 상기 현탁액으로부터 제조된 최종 제품의 기계적 강도 특성에 긍정적인 효과를 부여한다고 판단되어야 한다.

[0183]

<실시예 2>(비교예)

[0184]

슬러리 제조에 사용된 미립자 물질은 노르웨이산 대리석이었다.

[0185]

안료 슬러리는 고형분이 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 약 20 중량%이었다. 미립자 물질은 중량 중앙 입자 직경  $d_{50}$  값이 0.8  $\mu\text{m}$ ,  $d_{90}$  2  $\mu\text{m}$  미만 및  $d_{60}$  1  $\mu\text{m}$  미만이었다(모두 침강 방법에 따라 측정됨). 또한, 슬러리의 미립자 물질은 비표면적이 7  $\text{m}^2/\text{g}$ 이었다(질소와 BET 방법을 이용하여 측정).

[0186]

~ 20 중량%에서 저 고체 현탁액을 460  $\text{cm}^3$  Verac 분쇄 비드(0.6 내지 1.0 mm)가 채워진 Dynobill Multilab으로 90 분간 통과시켰다. 분쇄 챔버는 총부피가 600  $\text{cm}^3$ 이었다. 밀 속도는 2,500 rpm으로 설정하였고 플로우는 500  $\text{cm}^3/\text{분}$ 으로 설정하였다.

[0187]

의미있는 온도 증가는 관찰되지 않았다.

[0188]

구아 분말(G4129 하에 Sigma Aldrich에 의해 시판)을 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 2 중량%의 양으로 분쇄 후에 현탁액에 배합하고 단기간 동안 교반하였다. 구아의 PET 측정치는  $\leq -150 \mu\text{Eq/g}$ 의 음이온 전하를 나타냈다.

[0189]

최종 제품으로부터 Sedigraph<sup>®</sup>, 고형분, PET, pH 및 LOI에 의해 분석하였다.

[0190]

표 2에서는 구아의 첨가 전 및 구아의 첨가 후 측정된 상세를 요약한다.

표 2

	비교예 2	
	구아 첨가 전	구아 첨가 후
< 2 $\mu\text{m}$ / %	96.7	97.0
< 1 $\mu\text{m}$ / %	77.9	68.8
$D_{50}$ / $\mu\text{m}$	0.61	0.77
고형분 / 중량%	-	19.4
PET / $\mu\text{Eq/g}$	-	-16.8
pH	-	6.41
LOI / %	-	2.7

[0191]

[0192] 측정된 상세로부터, 수성 안료 물질 현탁액을 분쇄한 후 구아의 첨가가 미립자 물질의 중량 중앙 입자 직경  $d_{50}$  값을 증가시킨다고 결론낼 수 있다. 또한, 중량 중앙 입자 직경 값이 1  $\mu\text{m}$  미만인 현탁액 중 미립자 물질의 양이 감소된다고 결론낼 수 있다. 따라서, 비교예는 현탁액 중 미립자 물질의 바람직하지 못한 응집을 초래한다고 판단되어야 한다.

[0193] <실시예 3>(본 발명의 실시예)

[0194] 슬러리 제조에 사용된 미립자 물질은 노르웨이산 대리석이었다.

[0195] 안료 슬러리는 고형분이 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 약 20 중량%이었다. 미립자 물질은 중량 중앙 입자 직경  $d_{50}$  값이 0.8  $\mu\text{m}$ ,  $d_{90}$  2  $\mu\text{m}$  미만 및  $d_{60}$  1  $\mu\text{m}$  미만이었다(모두 침강 방법에 따라 측정됨). 또한, 슬러리의 미립자 물질은 비표면적이 7  $\text{m}^2/\text{g}$ 이었다(질소와 BET 방법을 이용하여 측정).

[0196] 구아 분말(G4129 하에 Sigma Aldrich에 의해 시판)을 현탁액의 총중량을 기준으로 하여 0.4 중량%의 양으로 분쇄 전에 미립자 물질의 현탁액에 배합하고 용해기 교반기에 의해 60 분간 교반하였다.

[0197] ~ 20 중량%에서 저 고체 현탁액을 460  $\text{cm}^3$  Verac 분쇄 비드(0.6 내지 1.0 mm)가 채워진 Dynobill Multilab으로 90 분간 통과시켰다. 분쇄 챔버는 총부피가 600  $\text{cm}^3$ 이었다. 밀 속도는 2,500 rpm으로 설정하였고 플로우는 500  $\text{cm}^3/\text{분}$ 으로 설정하였다. 실온에서 분쇄를 수행하였다.

[0198] 의미있는 온도 증가는 관찰되지 않았다.

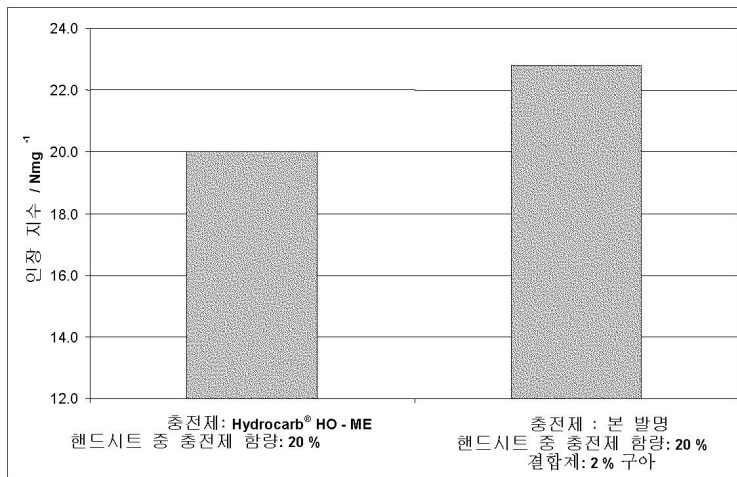
[0199] 평판을 제조하고 평판 크러싱 시험에서 평판에 제1 크랙을 만드는데 필요한 최대력,  $F_{\text{max}}$ 에 관해 측정하였다. 특히, 본 실시예에서 얻어진 현탁액으로부터 평판을 제조하였고 시판 제품으로 중량 중앙 입자 직경  $d_{50}$  값이 0.6  $\mu\text{m}$ 인 Covercarb<sup>®</sup> 75-ME, 중량 중앙 입자 직경  $d_{50}$  값이 0.7  $\mu\text{m}$ 인 Hydrocarb<sup>®</sup> 90-ME 또는 중량 중앙 입자 직경  $d_{50}$  값이 1.7  $\mu\text{m}$ 인 Omyacarb<sup>®</sup> 1-AV(모두 Omya AG(스위스 오프트링겐 소재)사제)를 포함하는 현탁액으로부터 결합제를 사용하지 않고 평판을 제조하였다.

[0200] 평판 크러싱 시험에서 측정된, 평판에 제1 크랙을 만드는데 필요한 최대력,  $F_{\text{max}}$ 에 대한 자기 결합성 안료 입자 현탁액의 효과를 도 3에 요약한다.

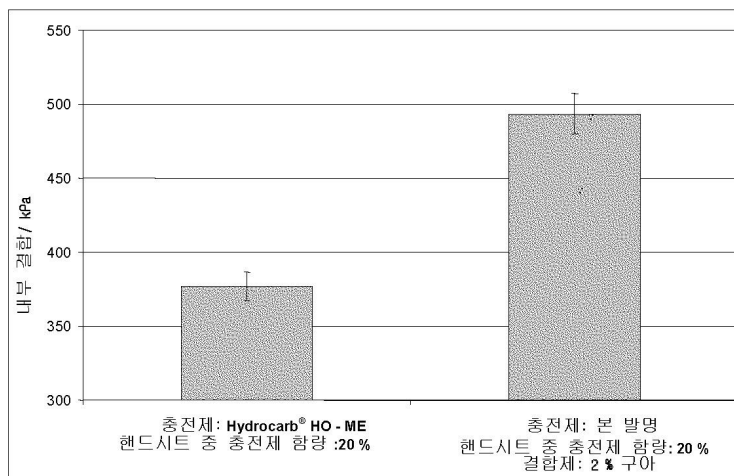
[0201] 도 3으로부터 본 발명의 방법에 따른 현탁액으로부터 제조된 평판은 결합제 없이 제조된 평판에 대한 필요 최대력이 350 N 미만인데 비해 제1 크랙을 만드는데 최대력 약 1,400 N을 필요로 한다고 결론낼 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법에 의해 얻어진 자기 결합성 안료 입자의 현탁액이 상기 현탁액으로부터 제조된 최종 제품의 기계적 강도 특성에 대해 긍정적인 효과를 부여한다고 판단되어야 한다.

## 도면

### 도면1



### 도면2



### 도면3

