

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. D21H 17/29 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년05월23일 10-0581407 2006년05월11일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7000281	(65) 공개번호	10-2001-0071787
(22) 출원일자	2001년01월08일	(43) 공개일자	2001년07월31일
번역문 제출일자	2001년01월08일		
(86) 국제출원번호	PCT/FI1999/000602	(87) 국제공개번호	WO 2000/03091
국제출원일자	1999년07월07일	국제공개일자	2000년01월20일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 남아프리카, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장	981586	1998년07월10일	핀란드(FI)
	990228	1999년02월05일	핀란드(FI)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인코포레이티드
스위스 4002 바셀

(72) 발명자 루옥코넨카리
핀란드핀-21200라이시오테나바카투18에이

(74) 대리인 박장원

심사관 : 이형곤

(54) 제지용 첨가제 조성물

요약

본 발명의 목적은 웹의 습식 강도를 증가시키기 위하여 웹이 형성되기 전에 펄프에 첨가할 제지용 첨가제 조성물이다. 이 조성물의 기본 성분은 분자량에 대하여 10 내지 400 mPas (5%, 60℃, 브룩필드)의 점도를 나타내도록 희석되고, 4급 질소 화합물에 의하여 4 mEq/g 미만의 전하량으로 되도록 용액 양이온화법에 의하여 양이온화시킨 전분으로부터 제조된 성분이다. 상기 조성물은 1종 이상의 추가 성분, 예컨대 1) 최종 제품의 건물(乾物) 중량으로부터 산출시, a) 양이온 전하가 0.01~1이고, 고유 점도가 1.0 dl/g을 초과하는 전분 5~40%과, b) 1종 이상의 비닐 모노머를 함유하고 막 형성 온도가 0 내지 70℃인 중합체를 생성하는 단량체 혼합물 60~95% 및 물을 함유하는, 전분 및 그래프트 공중체로 이루어진 전분계 중합체 분산액 및/또는 2) 폴리아미드 에피클로르히드린 수지(PAAE)로 이루어진 추가 성분을 함유한다.

명세서

기술분야

본 발명은 제지(製紙) 중의 웹(web) 형성의 전공정(前工程) 중에 섬유 펄프에 첨가할 제지용 첨가제 조성물에 관한 것이다. 이 첨가제는 습식(濕式) 웹의 강도를 본질적으로 향상시키는데, 이는 그 향상된 강도가 파단 현상을 감소시켜 고속 기계의 사용을 가능하게 하므로, 제지기의 습식부와 관련하여 중요하다.

배경기술

상기 첨가제 조성물의 기본 성분은 전분으로서, 이는 그의 분자량(분자 크기)를 축소시키고 이를 적당한 양이온성 질소 화합물과 반응시켜 전분에 적절한 양전하(陽電荷)를 부여함으로써, 본 발명의 요건에 더 부합하도록 개질시킨 것이다.

분자량의 축소는 과산화물 산화 반응 등의 산화 반응을 이용하여 양호하게 실시되어 왔다. 상기 분자량의 축소는 농도 5%의 전분 현탁액이 60℃에서 10~400 mPas [브룩필드(Brookfield)], 종기로는 100~400 mPas, 가장 종기로는 100~200 mPas의 점도 값을 나타내도록 실시되어 왔다. 이들 값들은, 예컨대 온화한 알칼리성 반응 조건에서 전분 건물(乾物)에 기준한 양으로 약 0.02~0.3%의 과산화수소에 의하여 달성될 수 있다. 또한, 양이온 전하가 증가하면 최종 제품의 점도가 낮아지기 때문에, 목적하는 분해도도 역시 최종 제품의 양이온 전하에 좌우된다. 또한, 분자량 및 양이온 전하간에도 역시의 존재성이 우세한데, 이는 제지기에서의 전분의 거동(舉動)에 영향을 준다.

발명의 상세한 설명

이 때, 적절한 수준의 점도로 개질되어 있는 전분을 본 발명에 부합하도록 4급 질소 화합물로 처리하면, 양이온 전하량의 범위가 4 mEq/g 미만, 종기로는 0.36~2.5 mEq/g, 더 종기로는 0.72~1.10 mEq/g으로 된다. 상기 제품은 전분을 과립형으로 하여 양이온화 공정에 도입하는 용액 양이온화 공정을 이용하여 양호하게 제조되며, 상기 공정 조건은 그 공정 중에 전분이 전부 용해되도록 선택된다. 이와 관련하여 상기 공정에 필수적인 매개 변수들은 양이온화시킨 전분의 백분율, 적절한 알칼리도 및 고온이다. 적절한 알칼리성 (NaOH)의 투입량은 전분 건물의 약 1.5~3%이고, 적절한 온도는 약 60~80℃이다. 반응 혼합물의 건물 함량은, 양호한 수율의 최종 제품을 생성하는 50% 이상이어야 좋다. 적절한 4급 양이온화제는 염화2,3-에폭시프로필트리메틸암모늄인데, 이것은 전분의 약 10~40%의 양으로 사용되어야 한다.

기본 성분 이외에, 상기 첨가제 조성물은 적어도 1종의 추가 성분을 함유하는데, 이에 의하여 제지 공정에 유리한 특성들이 소기의 효과를 얻는 방향으로 개질될 수 있으며, 또는 이들 성분의 상승 효과에 의하여 기본 성분의 특성과 확실하게 상이한 특성이 부여된 조성물이 제공된다.

상기 가능한 1종의 추가 성분은 전분 및 단량체의 그래프트 (graft) 공중합체 (이하, 그래프트 성분이라 부른다)를 함유하는 전분계(澱粉系) 중합체 분산액이다. 이 성분은 제품의 건물 중량으로부터 산출시에 다음의 성분, 즉

a) 양이온 전하가 0.01~1이고, 고유 점도가 1.0 dl/g를 초과하는 전분 5~40%와,

b) 1종 이상의 비닐 단량체를 함유하고 막 형성 온도가 0 ~ 70℃인 중합체를 생성하는 단량체 혼합물 60~95% 및 물을 함유한다.

상기 그래프트 성분의 상세한 조성과 그 제조법은 "중합체 현탁액 및 그 제조 방법"이라는 명칭으로 된 동일자의 핀랜드국 특허 출원 제990229호에 설명되어 있다.

본 발명의 첨가제 조성물을 위한 또 다른 별법의 성분은 제지 산업에서 습식강력 수지로서 이용되는 폴리아미드 에피클로르히드린 수지(PAAE)이다. 이하, 이를 수지 성분이라 부른다.

본 발명의 첨가제 조성물은 소정의 사용 목적에 따라 이들 성분으로부터 조제될 수 있으므로, 전술한 그래프트 성분 또는 수지 성분, 또는 이들 2 가지 성분이 전부 기본 성분에 첨가된다.

상기 기본 성분 및 그래프트 성분간의 정량적 비율은 30~70 : 70~30%, 바람직하게는 40~60 : 60~40%의 범위 내에서 선택될 수 있다. 등량(等量)을 함유하는 조성물이 특히 좋다.

이와 유사하게, 상기 기본 성분 및 상기 수지 성분간의 정량적 비율은 25~75 : 75~25%, 좋기로는 40~60 : 60~40% 범위 내에서 변동될 수 있다. 이 경우에도 역시 등량을 함유하는 조성물이 특히 좋다.

본 발명의 첨가제 조성물이 상기 3종의 성분으로 조성되는 경우, 그 성분비의 범위는 총량 100%에 대하여 다음과 같다.

기본 성분: 10~50%, 좋기로는 20~40%.

그래프트 성분: 10~50%, 좋기로는 20~40%.

수지 성분: 10~50%, 좋기로는 20~40%.

본 발명의 첨가제 조성물에 의하여 유리한 결과를 얻을 수 있으므로, 예컨대 기본 성분은 그래프트 성분과 함께 제지기상에서의 보유 상태를 향상시킨다는 사실이 관찰되었다. 또한, 이 첨가제 조성물을 사용하여 제조한 종이는 인쇄 특성이 개선되고, 동시에 종이의 강도 특성 및 치수 안정성이 개선된다는 사실도 역시 관찰되었다.

상기 기본 성분과 수지 성분은 제조된 종이의 조면성(縹綿性; linting tendency)을 감소시켜준다. 보유 상태의 개선 및 탈수 효과의 개선은 제조 단계에 있어서 유리한 효과인 것으로서 관찰되었다. 또한, 상기 첨가제는 고정화(固定化) 성질을 갖는다는 사실도 관찰되었는데, 이러한 성질은 순환 공정으로부터 유해 물질을 제거하는 관점에서 중요한 것이다.

습윤 공정에서의 웹의 강도는, 상기 기본 성분 이외에 그래프트 성분 및 수지 성분의 양자를 모두 함유하는 첨가제 조성물에 의하여 특히 증가된다는 사실을 알게 되었다.

이하, 실시예에 의하여 본 발명의 작용을 예시한다. (실시예 중의 백분율(%)은 중량에 기초한 것이다.)

실시예

실시예 1

디티오나이트로 표백 처리된 압축 채목 펄프 50% 및 열기계적 펄프 50%로 구성된 것을 섬유 원료로 하는 신문 인쇄 용지를 과일류 규모의 제지기상에서 제조하였다. 시험에서는, 웹이 형성되기 전에, 첨가제 조성물을 1, 2 및 3 kg/톤-종이(건조/건조)의 양으로 펄프에 첨가하였다.

상기 시험에 사용된 첨가제 조성물 중의 기본 성분은, 전분의 양으로부터 환산시, 양이온화제인 염화2,3-에폭시프로필-트리메틸암모늄 25%를 사용하여 양이온화시킨 분자량이 축소된 전분이었다.

이 기본 성분과 혼합시킬 제2의 추가 성분인 그래프트 성분으로서, 양이온 전하가 약 0.05이고, 고유 점도가 3~15 dl/g인 전분 20%, 아크릴로니트릴 19%, 부틸 아크릴레이트 30%, 스티렌 31% 및 물을 함유하는 조성물을 사용하였다.

제2의 추가 성분으로서는, 전술한 수지 성분인 폴리아미드 에피클로르히드린 수지 (PAAE)를 이용하였다.

얻은 시험 결과는 부록 1 중의 표 1에 나타나 있다.

상기 시험에서의 대조군은 본 발명에 의한 첨가제 조성물의 기본 성분과 동일한 첨가제이었으며, 표 중에 기호 "15"로 표시되어 있다.

표 중의 기호 "S"는 기본 성분 "15"를 50% 및 그래프트 성분을 50% 함유하는 첨가제 조성물을 의미한다. 다음에, "P"는 기본 성분 50% 및 수지 성분 50%를 함유하는 첨가제 조성물을 의미한다. 기호 "SP"는 기본 성분 1/3, 그래프트 성분 1/3 및 수지 성분 1/3을 함유하는 조성물이다.

습식 웹의 강도를 측정하고, 이를 기초삼아, 웹 강도에 대한 웹의 건물 함량의 효과를 감안하여, 상기 강도에 미치는 첨가제 성분의 효과를 유도하였다. 표 1과 관련하여, 웹의 건물 함량과 강도간의 관계는 그래프에 나타나 있다.

상기 시험 결과들에 의하면, 모든 조성물 S, P 및 SP는 습식 웹의 강도를 증대시키는데, 이들 중 SP가 가장 양호하다는 결론을 얻을 수 있다.

상기 시험 결과들로부터 얻은 습식 웹의 강도에 대한 개선은 부록 2 중의 그래프에 나타나 있다. 기호 15, S, P 및 SP는 위에서 정의한 조성물과 동일하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

웹이 형성되기 전의 섬유 펄프에 첨가할 제지용 첨가제 조성물에 있어서,

상기 조성물은 점도 값이 10~400 mPas [5%, 60℃, 브룩필드(Brookfield)]로 되도록 분자량이 축소되고, 4급 질소 화합물을 사용하는 용액 양이온화에 의하여 양이온 전하가 4 mEq/g 미만으로 되도록 양이온화시킨 전분으로부터 제조된 기본 성분과,

1) 최종 제품의 건물(乾物) 중량으로부터 산출시에,

a) 양이온 전하가 0.01 내지 1이고, 고유 점도가 1.0 dl/g를 초과하는 전분 5~40%와,

b) 1종 이상의 비닐 단량체를 함유하고 막 형성 온도가 0~70℃인 중합체를 생성하는 단량체 혼합물 60 ~ 95% 및 물을 함유하는, 전분 및 그래프트 공중합체를 로 이루어진 전분계 중합체 분산액과,

2) 폴리아미드 에피클로르히드린 수지(PAAE)

중 1종 이상의 추가 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 제지용 첨가제 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 기본 성분인 전분은 점도 값이 100~400 mPas (5%, 60℃, 브룩필드)으로 되도록 분자량이 축소된 것인 첨가제 조성물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 기본 성분인 전분은 점도 값이 100~200 mPas (5%, 60℃, 브룩필드)로 되도록 분자량이 축소된 것인 첨가제 조성물.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 기본 성분인 전분은 전하량이 0.36~2.5 mEq/g으로 되도록 양이온화시킨 것인 첨가제 조성물.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 기본 성분인 전분은 전하량이 0.72~1.10 mEq/g으로 되도록 양이온화시킨 것인 첨가제 조성물.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 기본 성분과 상기 성분 1)의 정량적 비율은 30~70% : 70~30%로 존재하는 것인 첨가제 조성물.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 기본 성분과 상기 성분 2)의 정량적 비율은 25~75% : 75~25%로 존재하는 것인 첨가제 조성물.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 기본 성분과 상기 성분 1) 및 2)의 정량적비율은 총량 100%에 대하여 각각 다음의 범위인 것인 첨가제 조성물.

기본 성분: 10~50%

그래프트 성분: 10~50%

수지 성분: 10~50%

청구항 9.

웹이 형성되기 전에 제1항 또는 제2항 기재의 첨가제 조성물을 섬유 현탁액에 첨가하는 것을 특징으로 하는 습식 종이 웹의 강도를 증대시키는 방법.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 첨가제 조성물은 1.0~3.0 kg/톤의 양으로 첨가되는 것인 습식 종이 웹의 강도를 증대시키는 방법.

청구항 11.
삭제

도면

도면1

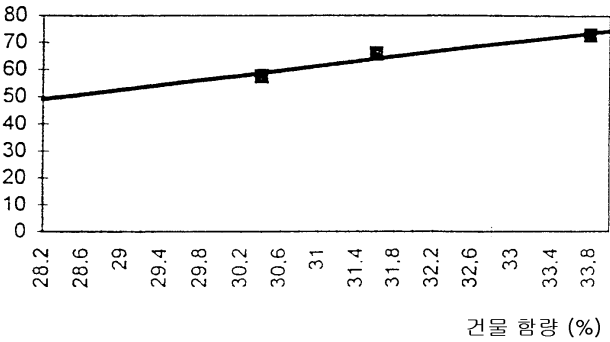
부록 1

표 1

첨가제	첨가량 (kg/t)	건물 함량 (%)	습윤 웹 강도 N/m	첨가제의 효과 N/m
15	1	31.6	65.73	1.83
15	2	30.4	57.51	-1.18
15	3	33.8	72.81	-0.64
S	1	33.6	78.14	5.55
S	2	29.9	64.27	7.75
S	3	29.6	65.08	9.86
P	1	28.2	59.22	10.08
P	2	30.0	75.82	18.86
P	3	29.3	66.79	12.87
SP	1	27.8	72.41	24.83
SP	2	25.0	62.11	27.04
SP	3	26.1	60.99	21.10

습윤 웹의 강도
(N/m)

웹 강도에 대한 건조 함량의 효과



도면2

부록 2

습윤 웹의 강도 증가

