

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
D21H 17/67
D21H 23/76

(11) 공개번호 특1999-0072068
(43) 공개일자 1999년09월27일

(21) 출원번호	10-1998-0704374		
(22) 출원일자	1998년06월11일		
번역문제출일자	1998년06월11일		
(86) 국제출원번호	PCT/GB1997/00393	(87) 국제공개번호	WO 1997/30220
(86) 국제출원출원일자	1997년02월12일	(87) 국제공개일자	1997년08월21일
(81) 지정국	AP ARIP0특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 케냐 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 오스트리아 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국 국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 쿠바 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본		
(30) 우선권주장	8/600,336 1996년02월13일 미국(US)		
(71) 출원인	미네랄즈 테크놀로지스 인코포레이티드 마빈 제이.포웰 미국, 피에이 18017, 베드레헴, 하이랜드 애비뉴 9얼라이드 콜로이즈 리미티드 피 비 윌슨 영국, 웨스트 요크셔어 비에스12 0제이제트, 브레드포드, 로우 무어, 피.오. 박스 38		
(72) 발명자	데파스켈리, 데이비드 캐나다, 브리티쉬 콜롬비아 브이9티 5더블유1, 나나이모, 케이틀린스웨이 5141 에반스, 브루스 미국, 피에이 18017, 베드레헴, 하이랜드 애비뉴 9		
(74) 대리인	김윤배, 이범일		

심사청구 : 없음

(54) 충전된 종이의 제조방법 및 이에 사용하기 위한 조성물

요약

충전된 종이는 침전된 칼슘 카보네이트의 슬러리에 양이온성 중합체의 양이온화량을 첨가하고, 이 슬러리를 셀룰로스성 현탁액에 혼합하여 희석지료를 형성하고, 슬러리 전 또는 후에 현탁액에 음이온 미립자 물질을 첨가하고, 중합성 잔류 보조제를 침전된 칼슘 카보네이트 및 음이온 부용성 물질을 포함한 희석지료에 혼합하고, 체 위의 희석지료를 배수하여 하여 시트를 형성하고, 이어서 시트를 건조함에 의해 제조된다. 이런 목적에 슬러리는 침전된 칼슘카보네이트 및 0.1 내지 1%의 양이온 녹말과 비교적 저분자량의 높은 전하 밀도의 양이온성 중합체의 0.01 내지 0.3%로부터 선택된 양이온성 중합체의 5 내지 70중량% 슬러리이다.

명세서

기술분야

본 발명은 넓은 의미에서 충전된 종이의 제조방법 및 이에 사용하기 위한 충전제 조성물에 관한 것이다. 더욱 상세히 말하면, 본 발명은 침전된 칼슘 카보네이트(이하, PCC 라고 함)와 PCC의 슬러리로 충전된 종이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

충전제를 셀룰로스성 현탁액과 혼합하여 희석지료(稀釋紙料, thin stock)를 형성하고, 중합성 잔류 보조제를 희석지료에 혼합하고, 희석지료를 스크린으로 배수하여 시트를 형성하고 이 시트를 건조하여 충전된 종이를 제조하는 것이 표준적인 방법이다.

이렇게 제조된 종이의 재질은 부분적으로 초기 셀룰로스성 현탁액의 특성 및 충전제와 다른 첨가제의 양과 특성에 의한다. 질이 좋은 종이는 고도로 충전되고 선별되고 비교적 순수한 현탁액으로부터 형성된다. 신문 용지 등의 다른 종이는 '더러운'것으로 또는 '음이온성 폐물'을 함유하는 것으로 종종

언급되는 셀룰로스성 현탁액으로부터 제조된다. 이러한 통상의 현탁액은 상당한 비율의 쇠목펄프 또는 다른 기계로 유도된 펄프, 또는 탈잉크 펄프 또는 브로크(broke)를 함유한다.

질이 좋은 종이와 충전되는데 반하여, 본래 신문 용지 등의 종이는 일반적으로 충분히 충전되지 않지만, 약간의 충전제를 포함하는 신문 용지 등의 종이에 대한 요구가 있다.

중합성 잔류 보조제의 목적은 종이 미분(微粉), 및 존재한다면 충전제의 잔류를 촉진시키는 것이다. 단일 중합체, 또는 물질들을 결합하여 사용할 수 있고, 잔류 시스템의 특성은 최적의 결과를 얻기 위해 현탁액의 특성에 따라 선택되어야 한다. 충전제의 성질에 관계없이, 충전제가 가능한 최대량으로 잔류하는 것이 바람직하다.

중합성 잔류 보조제를 희석지료에 첨가하기 전에, 예를 들면, 비교적 저분자량의 양이온성 중합체로 처리함으로써 몇몇 충전제의 잔류를 향상시키는 특정한 방법을 제안하는 문헌이 있다.

예를 들면 유럽 특허출원 제608,986호(EP-A-608,986)에는 양이온성 응집제를 공급 현탁액에 첨가하고 이로부터 희석지료를 형성하고, 벤토나이트를 희석지료, 또는 농축지료가 희석지료로 변환되기 전에 농축지료에 첨가하고, 이어서 중합성 잔류 보조제를 희석지료에 첨가하여 희석지료로부터 종이를 형성함으로써, 농축지료 원료 현탁액 내에서 충전제를 응고시키는 방법이 제안되어 있다. 상기 방법은 주로 더러운 현탁액에 대해 사용된다. 사용되는 충전제는 도토, 탄산칼슘 및 카올린이다. 그러나, 모든 실험 데이터는 하소된 점토의 사용에 관련하며, 하소된 점토를 농축지료에 첨가하기 전에 양이온성 응집제로 처리하는 것이 응집제를 셀룰로스성 현탁액과 점토의 예비형성된 혼합물에 첨가하는 것보다 훨씬 덜 효과적이라는 것을 보여준다. 실제로, 이 데이터는 점토의 잔류가 점토를 양이온성 응집제로 예비처리함으로써 향상되지 않는다는 것을 나타낸다.

미국특허 제4,874,466호, 미국특허 제5,126,010호, 미국특허 제5,126,014호 및 영국특허 제2,251,254호에는 양이온성 응집제가 충전제의 잔류를 향상시킬 의도로 첨가되는 다른 방법이 기재되어 있다.

PCC의 우수한 잔류를 얻기가 어려울 수 있고, 특별한 문제는 잔류특성이, 예를 들면 하나의 제조설비에서 또다른 제조설비까지 다소 예측할 수 없게 변한다는 것이다. 따라서 알맞게 일정하고 우수한 PCC잔류를 얻을 긴급한 필요가 있다. 불량하고 및/또는 변하기 쉬운 PCC 잔류의 문제는 '더러운' 셀룰로스성 현탁액을 사용하는 경우에 특히 두드러진다.

PCC는 일반적으로 이산화탄소를 수용성 석회용액으로 주입함으로써 제지공장에서 제조되어 PCC 함량이 보통 13 내지 20%인 슬러리를 통상 형성한다.

PCC와 다른 충전제의 잔류를 돕기 위해 양이온성 표면 전하를 제공하는 것이 바람직할 수 있다는 것이 이미 제안되어 있고, 예를 들면 질(Gill)에 의한 Tappi 1990 Neutral/Alkaline Papermaking, Tappi Short Course Notes, pages 92 to 97 의 요약서를 참조하며, 여기서 저자는 충전제의 제타 포텐셜이 잔류에 중요하다고 하였다. 충전제의 잔류에 대한 다른 문헌은 이 논문에 열거된 참고문헌에 기재되어 있다.

질에 의한 미국특허 제5,147,507호는 깨끗한 펄프로부터 선별된 종이의 제조에 관한 것이다. 발명자는 이합체를 폴리아미노-아미드 또는 에폭시화 할로히드린 화합물과 반응시킨 폴리아민 중합체로 처리함으로써 양이온성이 된 케텐 이합체 사이즈로 PCC를 처리하는 것을 기재하고 있다. 상기 양이온성 중합체 사이즈 물질 0.25 내지 2%를 사용하여 축소된 크기 요구를 갖는 충전제를 제조한다고 한다. 또한 충전제 잔류가 약간 개선되는 것을 보여준다. 예를 들면 재질이 좋은 종이의 한 예에서 기재되어 있는 PCC의 처리에 의해 충전제 잔류량이 72%에서 77.4%로 증가될 수 있다는 것을 나타낸다.

본 발명자들이 관심을 갖는 더러운 펄프에서의 PCC 잔류량은 항상 매우 적고, 종종 0 내지 15%의 범위이다. 제조된 종이는 대개는 아교처리하지 않는다. 양이온성 중합체로 예비처리하는 것은 잔류를 증가시킬 수 있지만 이 값은 여전히 허용할 수 없을 정도로 낮다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

본 발명의 한 목적은 PCC를 이용하고 PCC의 잔류성이 상당히 개선될 수 있는 종이 제조방법을 제공하는 것이다.

다른 목적은 셀룰로스성 현탁액이 쇠목펄프(ground wood) 또는 다른 '더러운' 현탁액일 경우 상기 목적을 이루는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 종이가 신문 인쇄, 풀을 먹여 광택을 낸, 기계로 완성된, 기계로 완성된 코팅 또는 경량 코팅된 종이고 같은 물질인 경우에 종이 제조 방법을 얻는 것이고, 여기에서 종이는 전형적으로 아교처리되지 않는다.

또 다른 목적은 PCC 로 충전되고, 예를 들면 형성 및 조면(linting)과 같은 특성이 향상된 종이를 제조하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 우수한 잔류를 부여하는 PCC슬러리를 제공하는 것이다.

발명의 요약

PCC 슬러리를 셀룰로스성 현탁액과 혼합하는 것으로 이루어진 방법에 의해 PCC-함유 희석지료를 형성하고, 중합성 잔류 보조제를 PCC 함유 희석지료에 혼합하고, 체에서 희석지료를 배수하여 시트(sheet)를 형성하고, 상기 시트를 건조시켜 충전된 종이를 제조한다. 이 방법에서, 슬러리를 셀룰로스성 현탁액과 혼합하기 전에 수용성 양이온 중합체의 양이온화량을 PCC 슬러리에 첨가하고, 중합성 잔류 보조제를 첨가하기 전에 음이온성 미립자 물질을 셀룰로스성 현탁액에 첨가한다.

따라서 본 발명에 있어서, 양이온화 PCC 슬러리를 셀룰로스성 현탁액에 첨가하고, 양이온화 PCC를 첨가하

기 전 또는 후에 벤토나이트 또는 기타 음이온성 미립자 물질을 현탁액에 첨가하고, 그 다음에 중합성 잔류 보조제를 통상적인 방법으로 PCC 및 벤토나이트 또는 기타 음이온성 미립자 물질을 함유한 회석지료에 첨가한다.

PCC를 셀룰로스성 현탁액과 혼합하기 전에 양이온화하는 것과 중합성 잔류 보조제를 첨가하기 전에 벤토나이트 또는 기타 음이온성 미립자 물질을 첨가하는 것의 상기한 결합은 특히 더러운 현탁액에서 PCC 잔류에 있어서 기대밖으로 대단하고, 매우 가치있는 개선을 부여한다고 밝혀졌다. 이 놀랄만한 결과는 EP-A-608986의 실시예에서 사용된 진흙과 유사한 방법으로 수행된 PCC의 경우에 기대되는 것과 반대이다. 이러한 잔류성의 대단한 향상점은 미국특허 제 5,147,507호의 아교처리된 미분 종이에서 보여진 약간의 향상점과 대조를 이룬다.

또한 본 발명은 상기 방법에 사용하기 적합한 PCC 슬러리를 제공한다. 바람직한 슬러리는 PCC(전형적으로 PCC 약 10 내지 70중량%, 바람직하게 10 내지 40중량%), 및 높은 전하 밀도(전형적으로 약 4meq/g)와 낮은 고유 점도(전형적으로 약 3dl/g)를 갖는 소량(전형적으로 약 0.01 내지 0.3%)의 합성 양이온성 중합체일 수 있고, 다량(전형적으로 약 1%까지)의 양이온성 녹말일 수 있는 양이온성 중합체와의 아교처리되지 않은 슬러리이다.

바람직한 구현예의 설명

PCC 슬러리는 바람직하게 실질적으로 아교물이 없다. 바람직한 슬러리는 아교처리되지 않으며 10 내지 70중량%의 침전된 칼슘 카보네이트를 함유하고 또한 (a)약 0.1 내지 1%의 양이온 녹말 및 (b)적어도 4meq/g의 양이온 하전 밀도와 약 3dl/g이하의 고유 점도를 가지는 약 0.01 내지 0.2%의 합성 양이온 중합체로부터 선택된 양이온 중합체를 함유하고, 여기서 퍼센트는 PCC의 건조중량에 기초한 건조중량 중합체이다.

본 발명에 사용된 침전된 칼슘카보네이트는 PCC를 제조하는 공지된 어떠한 기술에 의해 제조될 수 있다. 이와 같은 기술들은 일반적으로 이산화탄소를 소석회, 산화 칼슘의 수용액에 통과시켜 침전된 탄산칼슘의 수성 슬러리를 형성하는 것을 포함한다. 일반적으로 슬러리는 PCC 함량이 최소한 약 5%, 대개는 최소한 약 10%이다. 일반적으로 PCC 함량은 약 70% 이하이고, 종종 40% 이하이며, 보통 약 30% 이하이다. 약 20% 정도(예를들면, 15 내지 25%)의 PCC 함량이 통상적이다. 분산제(dispersant) 및 기타 통상의 첨가제가 통상의 방법으로 안정성을 향상시키기 위해 슬러리에 포함될 수 있다.

슬러리의 결정구조는 일반적으로 부등변 또는 마름모이지만, 종이 충전 등급에 적합한 다른 침전된 칼슘 카보네이트가 사용될 수 있다. 수질 및 제조 방법의 변형 및 기타 공정 조건이 공지된 방법, 예를들면 용량, 밝기 또는 광택을 변화시키는 방법에서 결정 구조 및 PCC의 수행과 특성에 영향을 줄 수 있다.

PCC 슬러리는 내산성이 되도록 하기 위해, 예를들면 미국특허 제 5,043,017호 및 제 5,156,719호에 기재된 바와 같이 공지된 방법으로 처리될 수 있다. 종이 제조에 사용되는 PCC 슬러리는 바람직하게 실질적으로 어떠한 건조 및 재슬러리 단계도 개입되지 않은 채로 침전방법에 의해 초기에 형성되는 슬러리이다. 그러나 필요하다면 PCC를 슬러리로부터 분말로서 재생하고 이어서 종이 제조에 사용하기 전에 이것을 재슬러리하는 것이 가능하다.

슬러리중 PCC 입자의 평균 입자 크기(50% PSD)는 일반적으로 0.25 μ m 내지 3 μ m범위 내에 있다.

본 발명은 사용될 특정 공급물에서 특히 좋지 못한 잔류성을 부여하는 PCC 등급에 적용될 때 매우 가치가 있다. 예를들면 펄프와 PCC의 결합은 바람직하게 첫 번째 통과 PCC 잔류량이 양이온성 예비처리 및 음이온성 미립자 처리를 하지 않고 약 0 내지 20%, 주로 1 내지 15%이 될 정도지만, 적어도 15 포인트, 주로 25 내지 60 포인트까지 상승되며, 본 발명에 의해서 값이 적어도 35% 및 대개는 50 내지 70% 이상 상승된다.

셀룰로스성 현탁액은 어떤 적합한 셀룰로스성 섬유의 원료로부터 형성될 수 있다. 이것은 건조된 펄프를 분산시켜서 형성될 수 있지만 합쳐진 펄프와 종이 체분기(mill)에서 현탁액이 제조되고 사용되는 공정에 적용될 때 본 발명은 특히 가치가 있다.

비록 본 발명이 여러가지 셀룰로스성 현탁액에 사용될 수 있지만, 현탁액은 바람직하게 상당히 '더러운' 현탁액 또는 상당량의 '음이온성 폐물'을 함유하는 현탁액으로서 분류되는 것이다.

바람직한 현탁액은 열기계 펄프, 화학기계 펄프, 및 쇄목 펄프를 포함한 기계적으로 유도된 펄프, 및 이들 펄프로부터 형성된 재생지를 포함한 하나이상으로부터 선택된 상당량, 일반적으로 최소한 30중량%, 바람직하게 최소한 50중량%(현탁액에 공급된 셀룰로스성 공급의 건조중량을 기준으로)를 함유하는 현탁액이다. 다른 더러운 펄프는 코팅된 브로크 및 탈잉크 펄프 및 과산화 표백된 화학적 및 기계적 펄프를 함유한 펄프를 포함한다. 종이 제조방법은 일반적으로 백수(白水)의 연장된 재순환을 포함하고, 이것은 또한 현탁액이 '더럽게' 되는원인이 될 수 있다.

바람직한 '더러운' 현탁액을 표시하기 위한 한가지 분석기술은 전도도를 측정하는 것인데, 이는 이러한 현탁액은 이온성 폐물과 다른 전해질을 함유하는 경향이 있기 때문이다. 상기 전해질은 초기 쇄목펄프(리그닌 화합물, 추출물 및 헤미-셀룰로스)로부터 생성될 수 있거나 또는 현탁액에서 용해되고 백수에서 재순환되는 알칼리금속 및 알칼리토금속의 점진적 축적물 등의 다른 원료로부터 생성될 수 있다. 더러운 현탁액은 약 1,000 이상, 바람직하게 약 1,500 마이크로 지멘스, 주로 2,000 내지 3,000 마이크로 지멘스 이상의 전도도를 갖는 백수(즉, 잔류 보조제를 함유한 충전액을 배수하여 시트로 만드는 경우 체를 통해 배수된 물)일 수 있다. 백수의 전도도는 통상적인 전도도 측정 기술에 의해 결정될 수 있다.

적합한 현탁액의 음이온성 폐물 성분은 보통 상대적으로 다량의 양이온 중합체가 섬유의 현저한 잔류성을 얻기 위해 (PCC 또는 기타 충전제 또는 잔류 보조 첨가제의 첨가없이) 현탁액에 첨가되어야 할만큼이다. 이것이 '양이온성 요구량'이다. 바람직하게 회석지료의 양이온성 요구량은 (본 발명에서 정의된 첨가제, 즉 충전제, 양이온성 중합체, 중합성 잔류 보조제 및 무기성 음이온성 중합성 물질 없이) 잔류성이 현저히 향상되도록 하기 위해서 최소한 약 0.06중량%, 종종 최소한 약 0.1중량%의 폴리에틸렌 이민(600 또는

1,000g/t)을 첨가할 필요가 있는 정도이다.

본 발명에서 사용하기 위한 바람직한 형태의 더러운 현탁액을 나타내는 다른 방법은 희석지료의 샘플(어떠한 첨가제도 없이)을 고속 여과지를 통해서 여과하고 예를 들면 유택 입자 하전 검지기를 사용하여, 폴리 디알릴 디메틸 암모늄 클로라이드의 표준화 용액에 대해서 여액을 적정하는 것이다. 여액에서 음이온성 전하의 농도는 대개는 0.01mmol/l 이상, 및 종종 0.05mmol/l 또는 0.1mmol/l 이상이다.

현탁액의 pH는 통상적일 수 있다. 따라서, 실질적으로 이것은 중성 또는 알칼리성일 수 있지만, 만일 충전제가 이것을 내산성이 되도록 처리된다면, pH는 산성, 예를 들면 4 내지 7, 종종 약 6 내지 7일 수 있다.

본 발명에 의해 제조되는 종이는 통상적으로 비교적 더러운 현탁액으로부터 제조된다. 본 발명은 신문 용지 및 기계로 완성된(MF) 등급의 제조에 특히 가치가 있지만, 또한 특별한 윤이나 종이, 및 기계로 완성된 코팅지, 및 경량 코팅지 및 특히 쇠목펄프에 있어서 가치가 있다. 종이는 어떠한 통상의 중량일 수 있고, 표백된 판지를 포함하여 판지일 수 있다.

다른 충전제가, 예를 들면 현탁액 내에서 재생지의 결합의 결과로서 또는 무수 또는 하소된 점토 또는 특수 안료 등의 충전제의 의도적인 첨가의 결과로서 포함될 수 있을지라도, 바람직하게 PCC가 실질적으로 유일한 충전제이고, 따라서 의도적으로 첨가되는 유일한 충전제일 수 있다. 배수되는 현탁액에서의 PCC의 양, 및 충전제의 총량은 일반적으로 3% 또는 5% 이상이며(현탁액의 건조중량을 기준으로한 충전제의 건조중량) 대개는 10% 이상이다. 이것은 몇몇 예에서는 최대 45% 또는 심지어는 최대 60%일 수 있지만, 대개는 30% 이하이다. 종이에서 충전제의 양은 일반적으로 1 내지 20% 또는 30%이다(종이 건조중량을 기준으로한 충전제 건조중량). PCC는 종종 현탁액과 종이의 충전제 총량의 50 내지 100%이다.

본 발명은 통상적으로 1 내지 10 중량%의 충전제를 함유하는 신문용지, 통상적으로 약 5 내지 40 중량%의 충전제를 함유하는 고급 두루마리종이 및 기계로 완성된 종이, 및 통상적으로 약 2 내지 10 중량%의 충전제를 함유하는 경량 코팅지의 제조에 있어서 특히 가치가 있다.

본 발명에 사용되는 셀룰로스성 현탁액은 일반적으로 초기에 농축지료를 제공하고, 이어서 이것을 통상의 방법으로 희석지료로 묽힘으로써 제조된다. 일반적으로 농축지료는 약 2.5 내지 10 중량%, 종종 약 3 내지 6% 범위의 고형물 총량을 갖고, 희석지료는 대개는 0.25 내지 2 중량%, 종종 약 0.5 내지 1.5 중량% 범위의 고형물 총량을 갖는다.

PCC 슬러리는 희석지료의 형태로 있는 동안 현탁액 내로 혼합될 수 있고, 또는 슬러리는 현탁액이 농축지료의 형태로 있는 동안 혼합될 수 있으며, 농축지료는 PCC의 슬러리를 현탁액 내로 혼합함과 동시에 또는 그 후에 희석지료로 희석될 수 있다. 바람직하기로는 PCC 슬러리가 희석지료 현탁액에 첨가된다.

PCC슬러리를 현탁액과 혼합하기 전에 양이온성 중합체의 양이온화량을 PCC 슬러리에 혼합할 필요가 있다. 사용되는 양은, 만일 이 방법이 양이온성 중합체가 존재하지 않는 경우에 실시된다면 얻어지는 잔류성과 비교하여 이 방법에서 상당히 개선된 잔류성을 얻기 위해, 슬러리중 PCC를 충분히 양이온성이 되도록 하기에 충분해야 한다. 선택되는 양은 대개는 최적의 잔류성을 부여해주는 양이다. 브리트 자(Britt Jar) 또는 다른 연속 실험 테스트가 어떠한 것이 최적인가를 결정하기 위해 다양한 첨가 수준에서 실시될 수 있다는 점에서 연속 실험에 의해 적합한 양이 밝혀질 수 있다.

이 양은 일반적으로 슬러리중 PCC의 건조중량을 기준으로 중합체 건조중량으로 약 0.005% 내지 2%의 범위이다.

양이온성 중합체는 양이온성 녹말 등의 자연적으로 발생하는 양이온성 중합체일 수 있다. 이와 같은 변형된 천연 중합체에 있어서, 이 양은 대개는 최소한 0.05%이고, 보통 0.1 내지 1%의 범위에 있으며, 종종 약 0.3 내지 0.7%범위이다. 양이온성 녹말의 범위의 연속 시험은 적당한 등급을 선택하게 해준다(녹말의 치환정도 및 유래). 감자 또는 다른 비교적 저분자량의 녹말이 바람직하다. 낮은 DS 녹말이 바람직하다.

양이온성 합성 중합체가 사용될 때, 비교적 저분자량과 높은 전하 밀도를 가지는 것이 바람직하며, 이 경우에 적당한 양은 일반적으로 0.005 내지 0.2%, 종종 약 0.01 내지 0.1%정도이다.

합성 중합체는 일반적으로 약 3dl/g 이하의 고유 점도를 갖는다. 고유 점도(IV)는 pH7로 완충된 1몰 염화나트륨 내에서 25°C에서 현탁된 수준 점도계에 의해 측정된다. 이것은 1dl/g 이하일 수 있지만 종종 1dl/g 이상, 즉 1.5 내지 2.5dl/g 또는 그 이상이 되는 것이 바람직하다. 몇몇 적합한 중합체는 1dl/g 이하의 IV(고유 점도)를 가지며 몇몇은 IV로서 결정하기에 적합치 않을 수 있는 저분자량을 갖지만, 만일 IV가 측정될 수 있다면 이 값은 대개는 약 0.1 또는 0.2dl/g 이상이다. 만일 분자량이 겔투과 크로마토그래피에 의해 측정된다면, 이 값은 대개는 2,000,000 또는 3,000,000 이하이고, 종종 1,000,000 이하이다. 이것은 대개는 100,000 이상이며 예를 들면 디시안디아미드 등의 어떤 중합체에 있어서 약 10,000 정도로 낮을 수 있다.

일반적으로 합성 중합체는 2meq/g 이상 및 종종 4meq/g 이상, 예를 들면 6meq/g 또는 그 이상의 비교적 높은 양이온성 전하 밀도를 가진다.

양이온성 중합체는 통상의, 유리 중합체 형태로 사용되어야 하며, 복합체이어서는 안되고 또는 바람직하지 못하게 충전제에 첨가되는 양이온성 물질의 양이온성 전하를 감소시키거나 분자량을 증가시키는 희석제와 결합되어서는 안된다. 특히, 중합체는 크기 성분이 바람직하지 못하게 PCC를 처리하기 위한 중합체의 효과를 감소시키기 때문에 미국특허 제5,147,507호에서와 같이 아교처리 성분과 복합되어서는 안된다.

합성 중합체는 폴리에틸렌 이민, 디시안디아미드 또는 폴리아민(즉, 아민과 에피클로히드린의 축합에 의해 제조)일 수 있지만 바람직하게는 임의로 1 이상의 다른 에틸렌적으로 불포화된 단량체, 일반적으로 비이온성 단량체와 공중합체화된 에틸렌적으로 불포화된 양이온성 단량체의 중합체이다. 적당한 양이온성 단량체는 디알킬 디알릴 4차 단량체(특히 디알릴 디메틸 암모늄 클로라이드, DADMAC)와 대개는 산부가염

또는 4차 양모늄염으로서 디알킬아미노알킬(메트)-아크릴아미드 및 (메트)-아크릴산염이다.

바람직한 양이온성 중합체는 단일중합체 또는 아크릴아미드와의 공중합체로서 디알릴 디메틸 양모늄 클로라이드 또는 4차 디메틸아미노에틸 아크릴산염 또는 메트아크릴산염의 중합체이다. 일반적으로 공중합체는 양이온성 단량체 50 내지 100%, 종종 80 내지 100%로 형성되며 나머지는 아크릴아미드 또는 다른 수용성 비이온성 에틸렌적으로 불포화된 단량체이다. 아크릴아미드 0 내지 30중량%를 갖고, 일반적으로 1 내지 3dl/g의 IV를 갖는 DADMAC 단일중합체와 공중합체가 바람직하다. 또한 본 발명에서 PCC를 예비처리하기 위해, 3dl/g 이상의 IV를 갖는 양이온성 중합체를 사용하는 것이 가능하다. 예를 들면 최대 6 또는 7 dl/g의 IV를 갖는 아크릴아미드와 DADMAC의 공중합체(또는 다른 양이온성 에틸렌적으로 불포화된 단량체)가 때때로 적합하다.

필요하다면, PCC 슬러리는 양이온성 중합체의 혼합물, 예를 들면 양이온성 녹말의 혼합물 및 저분자량, 고전하밀도의 합성 양이온성 중합체를 함유할 수 있다. 물론 양이온성 중합체는 사용되는 농도에서 수용성이어야 한다.

양이온성 중합체는, 이것이 셀룰로스성 현탁액에 첨가되는 지점을 향해 공급되듯이 회분식 또는 인라인식으로 슬러리 내로 첨가하여 혼합될 수 있고, 또는 저장 용기내의 PCC로 혼합될 수 있다. 셀룰로스성 현탁액에 첨가하기 전에 PCC로 충전제에 대하여 실질적으로 균일하게 중합체를 분포시키기 위해 충분한 혼합이 사용되어야 한다. 충전제와 혼합된 수용액으로서 양이온성 중합체가 제공될 수 있으며, 또는 분말 형태 또는 역상 형태의 양이온성 중합체가 사용될 수 있다.

본 발명에 있어서, 셀룰로스성 현탁액에서 중합성 잔류 보조제를 첨가하기 전에 양이온화된 PCC와 음이온성 미립자 물질사이의 현탁액 중에서 상호작용이 있어야 한다. 미립자 물질은 PCC 슬러리를 첨가하기 전에 현탁액중 포함될 수 있다. 예를들면 미립자 물질은 PCC 슬러리를 첨가하기 전에 희석지료에 혼합될 수 있거나 또는 약간 이른 단계에서, 일반적으로 PCC 슬러리를 첨가하기 직전에 농축지료에 혼합될 수 있다. 바람직하게 미립자 물질은 PCC 슬러리를 첨가한 직후에 희석지료에 첨가된다.

음이온성 미립자 물질은 일반적으로 무기물이다. 이것은 콜로이드 실리카이거나 또는 폴리실릭산(polysilicic acid) 또는 합성 폴리알루미늄 실리케이트와 같은 다른 합성 미립자 실리카 물질일 수 있지만, 바람직하게 보통 관용적으로 벤토나이트로서 언급되는 형태의 무기성 팽창 정도이다. 일반적으로 이것은 스멕타이트(smectite) 또는 몬모릴로나이트(montmorillonite) 또는 헥토라이트(hectorite)이다. 벤토나이트 또는 Fullers Earth 와 같은 상품명으로 상업적으로 유통되는 물질들이 적합하다. 제올라이트는 그의 입자크기가 충분히 작다면 사용될 수 있다. 입자크기는 3 μ m 이하여야 하고, 바람직하게 0.3 μ m 이하 또는 더욱 바람직하게 0.1 μ m까지여야 한다.

무기성 음이온 미립자 물질을 사용하는 대신, 예를들면 물 또는 비이온성 액체중 상대적으로 비수용성인 음이온성 중합체 입자의 에멀전과 같은 유기 미립자 물질도 사용할 수 있다. 예를들면 음이온성 중합체 입자는 가교된 물팽창성 음이온성 중합체(cross-linked water-swellaible anionic polymer)의 입자일 수 있거나, 직선 또는 가교된 비수용성 중합체일 수 있다. 한편 입자 크기는 매우 작아야 하며, 0.3 또는 0.1 μ m 이하일 수 있다.

첨가된 음이온 미립자 물질의 양은 사용되는 물질에 의존할 것이고, 적합한 결과를 부여하기 위해 실험방법에 의해 선택될 수 있다. 일반적으로 상기량은 약 0.05 내지 1% 정도이고, 주로 약 0.1 내지 0.5% (즉, 현탁액의 건조중량 1 내지 5kg/t)이다.

더러운 현탁액 잔류 시스템으로서 실질적으로 비이온성 중합체에 앞서 벤토나이트와 같은 물질을 사용하는 것이 바람직할 수 있다고 알려져 있다. 본 발명에 있어서, 우리는 놀랍게도 PCC를 양이온성 중합체로 예비처리하는 것이 최적의 잔류를 얻기 위해 요구되는 음이온성 미립자 물질의 양을 (최대 50% 까지) 감소시키는 효과를 얻을 수 있다는 것을 알게되었다.

양이온화된 PCC 및 벤토나이트 또는 기타 음이온성 미립자 물질을 (농축지료에 직접 첨가하거나 또는 농축지료를 희석함에 의해서) 함유한 희석지료를 준비한 후에, 희석지료는 통상의 종이 제조방법으로 처리될 수 있다. 특히 중합성 잔류 보조제가 희석지료에 첨가된다. 잔류 보조제는 비이온성일 수 있고, 이런 경우 분자량 2 밀리온 이상, 일반적으로 약 4 내지 8 밀리온인 폴리에틸렌 산화물일 수 있거나, 또는 비이온성, 음이온성 또는 양이온성일 수 있는 에틸렌형으로 불포화된 단량체 또는 단량체 혼합물의 수용성 첨가 중합체일 수 있다. 일반적으로 잔류 보조제는 고유 정도가 약 4dl/g, 주로 약 6dl/g 인 합성 중합체이다.

통상적인 종이 제조방법에 있어서, 예를들면, IV 9 를 갖는 중합체가 IV 7 을 제외하고 동일한 단량체 혼합물로부터 형성된 중합체보다 더욱 잘 수행할 것이라고 종종 간주되기 위해 가능한 한 높은 고유 정도를 갖는 잔류 보조제를 사용하는 것이 주로 바람직하다는 것이 공지되어 있다. 놀랍게도, 본 발명에 있어서 향상된 수행은 종종 저분자량의 잔류 보조제를 사용하여 얻어질 수 있다는 것을 알게되었다. 특히, 향상된 종이 제형물이 우수한 잔류를 가지면서 얻어질 수 있다. 따라서, 본 발명에 있어서 중합체는 8dl/g 이하인 IV를 갖는 것이 바람직할 수 있다. 그러나 요구된다면, 매우 고분자량의 중합체, 예를들면 IV가 12dl/g 까지, 15dl/g 또는 그 이상인 중합체가 사용될 수 있다.

잔류 보조제를 형성하기 위해 사용된 단량체 또는 단량체 혼합물은 비이온성일 수 있거나 또는 음이온성이거나 양이온성일 수 있다. 상기 단량체 또는 단량체 혼합물이 이온성인 경우, 이온성 단량체의 양은 예를들면 혼합물의 약 50 중량% 까지일 수 있지만 바람직하기로는 이온성 단량체의 양은 비교적 적다. 따라서 바람직하게 중합체는 최소한 약 60 또는 70몰%, 주로 최소한 약 80 또는 90몰%가 비이온성 단량체이고 나머지가 이온성 단량체인 것으로부터 형성된 중합체이다. 예를들면 중합체는 약 15몰%까지, 일반적으로 약 10몰% 까지만 이온기를 함유할 수 있고, 보통 약 5몰%까지 양이온기 및/또는 약 8몰%까지 음이온기를 함유할 수 있다. 바람직한 중합체는 90 내지 100중량% 아크릴아미드 및 0 내지 10% 아크릴산 나트륨으로부터 형성된다.

바람직한 비이온성 단량체는 아크릴아미드이고, 따라서 바람직한 비이온성 중합체는 (약 1 내지 2%까지의

아크릴산 나트륨으로 오염될 수 있는) 폴리아크릴아미드 호모폴리머이다. 적합한 음이온 단량체는 에틸렌형으로 불포화된 카르복실 단량체 또는 술폰 단량체, 일반적으로 아크릴산 나트륨 또는 이러한 단량체의 다른 적합한 알카리금속염과 같은 에틸렌형으로 불포화된 카르복실 단량체이다. 적합한 양이온 단량체는 디알킬아미노알킬(메트)-아크릴레이트 및 -아크릴아미드이고, 일반적으로 산첨가 또는 4차 암모늄염이다. 바람직한 양이온성 단량체는 디알킬아미노에틸(메트)아크릴산첨가염 또는 4차염이고, 일반적으로 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 4차염이다.

바람직하게 잔류 보조제는 폴리에틸렌 산화물 및 최대 50 중량% 이온성 에틸렌형으로 불포화된 단량체로 에틸렌형으로 불포화되고 고유 정도 약 4dl/g 이상을 가지는 비이온성 중합체로부터 선택되고, 가장 바람직하게 약 4dl/g이상의 고유 정도를 가지며 약 0 내지 8몰% 에틸렌형으로 불포화된 카르복실 단량체 및 약 0 내지 5몰% 에틸렌형으로 불포화된 양이온성 단량체를 갖는 아크릴아미드로부터 형성된 중합체로부터 선택된다.

요구되는 중합성 잔류 보조제의 양은 실험방법에 의해 알아낼 수 있고, 일반적으로 약 0.005% 내지 1%(건조중량 공급물에 기초한 건조중량 중합체, 0.05 내지 10kg/ton), 주로 약 0.01 내지 0.1% 정도이다.

요구되는 경우, 벤토나이트 또는 기타 무기 음이온성 미립자 물질은 중합성 잔류 보조제를 첨가한 후에 추가로 현탁액에 첨가될 수 있지만, 일반적으로 이런 첨가는 하지 않는다. 따라서 중합성 잔류 보조제는 바람직하게 가장 높은 전단점 동안 또는 후에, 예를 들면 헤드박스(head box)에서 첨가된다.

현탁액은 체를 통해 배수할 수 있고, 얻어진 젖은 시트는 건조시켜 통상적인 방법으로 광택내기(calendering)와 같은 통상의 후처리를 할 수 있다.

비록 종이 가 보통 실질적으로 아교처리되지 않은 셀룰로스성 현탁액이고, 실질적으로 외부 아교처리를 하지 않더라도, 종이를 외부 또는 내부 아교처리를 할 수 있다. 따라서 비록 소량의 아교물이 재순환 폐지의 결과물로서 현탁액중에 포함되는 것은 허용되지만, 바람직하게 케텐 이합체 또는 기타 내부 아교물은 셀룰로스성 현탁액에 고의로 포함시키지는 않는다.

본 발명의 방법은 상기한 바와 같이 잔류성에 매우 큰 향상을 부여할 수 있다. 본 발명의 방법은 먼지 또는 보풀을 꽤 감소시킨다. 본 방법은 종이 질을 향상시킨다.

본 발명을 실시예로 설명하면 다음과 같다.

실시예

1%의 건조 함량을 갖는 셀룰로스성 희석지료를 주로 화학-열기계성 펄프에 기초한 셀룰로스성 현탁액 0.8%와 0.3%의 현탁액중 충전제 함량을 부여하는 내산성 PCC 슬러리 0.2%(현탁액에 기초함)로부터 형성하였다.

어떤 시험에서, PCC 슬러리를 양이온성 중합체로 예비처리하였다.

어떤 시험에서, 벤토나이트를 PCC 첨가전 또는 후에 희석지료에 첨가하였다.

모든 시험은 브리트 자(Britt Jar)에서 수행하였고, 현탁액은 교반하에서 체를 통해 배수하여 젖은 시트를 형성하고, 첫 번째 통과 PCC 잔류량을 기록하였다.

상기 결과를 다음의 표 1에 나타내었다. 표 1에서 PCC용 양이온화 중합체의 투여량은 PCC의 건조중량(톤)당 중합체의 건조중량(킬로그램)으로 나타내고, 잔류 보조제와 음이온성 미립자물질(벤토나이트)의 투여량은 셀룰로스성 현탁액의 건조중량(톤)당 건조중량(킬로그램)으로 나타내었다. 하기 표 1에는 다음과 같은 약어가 사용된다:

B - 벤토나이트

C - 500,000 이하의 폴리디알릴디메틸 암모늄 클로라이드 분자량과 약 6meq/g의 양이온성 전하 밀도

D - 상품명 Stalok 410으로 Staley Corporation에서 유통되는 양이온성 녹말

E - 약 14dl/g의 비이온성 폴리아크릴아미드 고유 정도

표 1

실험	PCC에서 양이온화한 중합체	첨가 순서 및 양	첫 번째 통과 PCC 잔류량(%)
1	-	PCC/0.5E	15
2	0.6C	PCC/0.5E	34
3	-	3.6B/PCC/0.5E	38
4	-	1.8C/3.6B/PCC/0.5E	33
5	0.6C	3.6B/PCC/0.5E	60
6	4.5D	PCC/0.5E	37
7	-	6.8D/3.6B/PCC/0.5E	44
8	4.5D	3.6B/PCC/0.5E	62
9	4.5D	1.0B/PCC/0.5E	54
10	4.5D	1.8B/PCC/0.5E	61

실험 3과 5를 다른 원료의 PCC를 사용하여 반복하는 경우, 얻어진 결과는 각각 45% 와 60% 였고, 비록 양

이온화되지 않은 PCC는 다른 결과가 나올 수 있더라도 본 발명은 양이온화된 PCC에 의해서 동일한 결과가 나오도록 한다는 것을 확실히 하였다.

실험 5를 1 내지 4와 비교해 보면, 잔류력에 있어서 매우 향상됨을 보인다. 실험 4를 5와 비교해 보면, PCC의 예비처리가 단지 양이온 중합체의 존재보다 이러한 향상을 얻기 위해 더욱 필요함을 나타낸다.

실험 6, 7 및 8을 비교해 보면, 다량의 양이온성 녹말을 사용하여 예비-양이온화를 수행한 경우 동일한 경향을 나타낸다. 실험 9와 10은 벤토나이트의 양이 현저히 감소하는 경우에도 좋은 결과를 얻을 수 있음을 보여준다.

실시예 2

첫 번째 통과 PCC 잔류 데이터는 내산성 PCC를 잔류 시스템 A 또는 잔류 시스템 B를 첨가함에 이어서 교반시키면서 희석지료에 혼합하는 과정에서 실시예 1과 마찬가지로 널리 측정된다. 시스템 A는 IV가 약 14dl/g인 비이온성 폴리아크릴아미드 1ppt에 이어서 벤토나이트 8ppt를 첨가하는 것으로 이루어지고, 시스템 B는 약 11dl/g의 IV를 가지며 아크릴아미드 95중량%와 4차 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 5중량%로부터 형성된 양이온 폴리아크릴아미드 1ppt에 이어서 벤토나이트 8ppt를 첨가하는 것으로 이루어진다.

하기한 바와 같은 결과가 얻어졌다:

표 2

실험 번호	중합체	시스템 A	시스템 B
1	없음	3	6
2	75% DADMAC 25% 아크릴아미드	31	
3	50% DADMAC 50% 아크릴아미드	28	
4	25% DADMAC 75% 아크릴아미드 IV 약 6	30	
5	폴리에틸렌이민	28	18
6	분자량 200,000 이하의 폴리아민	22	14
7	분자량 500,000 이하의 PolyDADMAC	31	25
8	IV 1 내지 1.5인 PolyDADMAC	38	29
9	IV 1.5 내지 2인 PolyDADMAC	39	34

상기 데이터로부터 양이온성 중합체의 IV는 IV 1dl/g이상, 예를들면 IV 1.5 내지 3dl/g로 증가하는 것이 이롭다는 것이 명백하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

침전된 칼슘 카보네이트(PCC)슬러리를 셀룰로스성 현탁액과 혼합하는 것으로 이루어진 공정에 의해 PCC를 함유한 희석지료를 형성하고, PCC를 포함한 희석지료에 중합성 잔류 보조제를 혼합하고, 체 위에서 희석지료를 배수하여 시트를 형성하고, 시트를 건조시키는 것으로 이루어지고, 여기서 슬러리를 셀룰로스성 현탁액과 혼합하기 전에 수용성 양이온 중합체의 양이온화량을 PCC 슬러리에 첨가하고, 중합성 잔류 보조제를 첨가하기 전에 음이온성 미립자 물질을 셀룰로스성 현탁액에 첨가하는 것인 충전된 종이의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 셀룰로스성 현탁액은 기계적으로 유도된 펄프, 코팅된 브로크(broke)펄프 및 탈잉크 펄프로부터 선택된 셀룰로스성 펄프와 과산화 표백된 화학적 및 기계적 펄프의 적어도 30%로부터 형성된 현탁액인 충전된 종이의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 현탁액은 적어도 약 1500 마이크로 지멘스의 전도도를 갖는 백수(white water)를 부여하는 것인 충전된 종이의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 종이는 신문 용지, 초광택 등급, 기계로 완성된 등급, 기계로 완성된 코팅 등급, 경량 코팅된 등급, 표백된 판지, 및 특제 채목펄프로부터 선택된 것인 충전된 종이의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 중합성 잔류 보조제는 폴리에틸렌 산화물 및 최대 50중량% 이온성 에틸렌형으로 불포화된 단량체로 에틸렌형으로 불포화되고 고유 점도 약 4dl/g 이상인 비이온성 중합체로부터 선택된 것인 충전된 종이의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 중합성 잔류 보조제는 고유 점도가 약 4dl/g 이상이며 에틸렌형으로 불포화된 카르복실 단량체 약 0 내지 8 몰%와 에틸렌형으로 불포화된 양이온 단량체 약 0 내지 5 몰%를 갖는 아크릴아미드로

부터 형성된 중합체로부터 선택된 것인 충전된 종이의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 양이온 중합체는 약 0.05 내지 1% 양이온성 녹말 및 양이온성 전하 밀도가 적어도 약 4meq/g이고, 고유 점도가 약 3dl/g 이하인 합성 양이온성 중합체의 약 0.005 내지 0.2% 로부터 선택된 것인 충전된 종이의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 양이온성 중합체는 양이온성 녹말, 폴리에틸렌 이민, 디시안디아미드, 폴리아민 및 디알킬아미노알킬(메트)-아크릴레이트 또는 -아크릴아미드 및 디알릴 4차 단량체의 중합체로부터 선택된 것인 충전된 종이의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 양이온성 중합체는 아크릴아미드로 선택적으로 공중합된 디알릴 디메틸 암모늄 클로라이드의 중합체인 충전된 종이의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 음이온성 미립자 물질은 팽창 점토, 제올라이트 및 합성 미립자 실리카 화합물로부터 선택된 것인 충전된 종이의 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 음이온성 미립자 물질은 벤토나이트인 충전된 종이의 제조방법.

청구항 12

제 1항에 있어서, PCC 는 실질적으로 유일한 충전제이고 현탁액중 충전제의 총량은 약 3 내지 60중량%인 충전된 종이의 제조방법.

청구항 13

제 1항에 있어서, 잔류 보조제는 4dl/g 이상 8dl/g 이하의 고유 점도를 갖는 수용성 중합체인 충전된 종이의 제조방법.

청구항 14

10 내지 70중량%의 침전된 칼슘 카보네이트 및 (a) 약 0.1 내지 1% 양이온성 녹말 및 (b) 적어도 4meq/g의 양이온성 전하밀도와 약 3dl/g 이하의 고유 점도를 갖는 약 0.01 내지 0.2%의 합성 양이온성 중합체로부터 선택된 양이온성 중합체를 함유하고, 여기서 퍼센트는 PCC의 건조중량에 기초한 건조중량 중합체인 아교처리하지 않은 슬러리.

청구항 15

침전된 칼슘 카보네이트 약 10 내지 70중량% 및 아크릴아미드와 선택적으로 공중합된 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드의 수용성 중합체 약 0.01 내지 0.3%를 함유한 슬러리.