

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>**D21H 17/69**(11) 공개번호 **특2001-0053378**(43) 공개일자 **2001년06월25일**

|                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                            |                              |
|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| (21) 출원번호<br>(22) 출원일자<br>번역문제출일자<br>(86) 국제출원번호<br>(86) 국제출원출원일자<br>(81) 지정국 | 10-2001-7000053<br>2001년01월03일<br>2001년01월03일<br>PCT/US1999/15390<br>1999년07월08일<br>AP ARIPO특허 : 가나 감비아 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 시에라리온 짐바브웨<br><br>EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄<br><br>EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스<br><br>OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비소<br><br>국내특허 : 아랍에미리트 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그레나다 그루지야 가나 감비아 크로아티아 헝가리 인도네시아 이스라엘 인도 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 슬로베니아 슬로바키아 시에라리온 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 유고슬라비아 남아프리카 짐바브웨 | (87) 국제공개번호<br>(87) 국제공개일자 | WO 2000/03093<br>2000년01월20일 |
| (30) 우선권주장<br>(71) 출원인<br>(72) 발명자<br>(74) 대리인                                | 09/112,414 1998년07월09일 미국(US)<br>미네랄스 테크놀러지스 인코포레이티드    마야빈 제이 파우웰<br>미합중국 뉴욕주 10174-1901 뉴욕시 렉싱턴 애버뉴 405<br><br>질로버트안토니<br>미국펜실베이니아18107베슬리헨바클레이드라이브430<br><br>차윤근                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                            |                              |

**심사청구 : 없음****(54) 페이퍼 사이징용 표면 개질된 충전제****요약**

중성, 알칼리성 및 산성 페이퍼용 소수성 충전제 물질이 기재되어 있다. 충전제 물질은 무기 물질의 미세하게 분할된 입자를 수 혼화성, 부틸 아크릴레이트-아크릴로니트릴 공중합체와 혼합물로 포함한다. 중성 또는 알칼리성 페이퍼가 기재되어 있다. 중성 또는 알칼리성 페이퍼는 무기 물질을 수 혼화성 부틸 아크릴레이트-아크릴로니트릴 공중합체와 혼합물로 포함한다. 충전제 물질을 제조하고 셀룰로오스 섬유에 동량 첨가하는 단계를 포함하는, 중성 또는 알칼리성 페이퍼의 사이징 특징을 향상시키기 위한 방법이 기재되어 있다. 충전제 물질은 무기 물질의 입자를 선택하고 수 혼화성 부틸 아크릴레이트-아크릴로니트릴 공중합체와 혼합하여 소수성 시스템을 형성함으로써 제조된다.

**색인어**

페이퍼, 충전제, 아크릴로니트릴 공중합체, 무기 입자

**명세서****기술분야**

본 발명은 무기 페이퍼 충전제 시스템에 관한 것이다. 더 자세히 설명하면, 본 발명은 사이징이 중요한 제지 공정에서 유용한 표면-개질된 충전제에 관한 것이다. 훨씬 더 자세히 설명하면, 본 발명은 무기 충전제의 개질제로서 중합체 조성물의 용도 및 중성, 알칼리성 및 산성 제지 공정에서 사이징을 향상시키기 위한 이의 후속 용도에 관한 것이다.

## 배경기술

페이퍼의 충전제 함량 증가는 제지업자에게 재료비 절약, 향상된 광학적 성질 및 우수한 인쇄 특성을 포함한, 다수의 이점을 제공할 수 있다. 그러나, 제지 섬유를 대체할 수 있는 충전제의 양은 한계가 있다. 충전제 수준이 약 20%에 근접하고 이를 초과하면, 페이퍼는 강도, 강성도 및 사이징의 손실이 일어날 수 있다. 점토, 티탄 디옥사이드 및 칼슘 카보네이트와 같은 비개질 충전제는 강도 및 사이징에 불리한 영향을 끼친다고 공지되었다. 부가적으로, 제지 퍼니시에서 충전제 농도의 증가는 완성된 페이퍼에서 목적하는 소수성, 발수성을 유지하기 위해 필요한 사이징제의 증가를 초래한다.

사이징제는 일반적으로 제지공정 중에 셀룰로오스 섬유에 첨가되어 페이퍼에 소수성을 부여한다. 페이퍼가 건조되기에 앞서 사이즈 프레스 전분 용액을 통과할 때 파괴되는 것을 방지하기 위해 액체 침투에 대한 내성이 필요하다. 액체 침투에 대한 내성은 또한 인쇄 잉크가 페이퍼의 표면에 사용될 때 페이퍼의 인쇄 특징이 유지될 수 있도록 하기 위해 필요하다. 특히, 불량한 사이징 효율은 특히 고 충전 알칼리성 페이퍼 또는 중성 페이퍼에서, 알킬 케텐 이량체(AKD) 및 알케닐 석신산 무수물(ASA) 사이징제와 칼슘 카보네이트 안료의 사용과 관련 있다. 사이징제는 퍼니시내 큰 표면적의 충전제 상에 흡수되는 사이징제의 불균형 분획으로 인해 퍼니시로부터 유실되거나 비효과적으로 될 수 있다고 생각된다. 그러므로, 사이징제의 효과가 감소하여 필요한 사이징제가 증가하기 때문에 제지공정의 비용도 증가한다. 또한, 충전제 수준이 증가함에 따라 강도 특성은 감소하고, 제지 작업 및 최종 산물로서 페이퍼의 사용에 불리하게 영향을 끼친다. 따라서, 충전제 함량 증가가 유리한 환경에서, 관련된 사이징 문제점은 계속해서 페이퍼 품질, 기계 성능, 기계 작동 및 최종 용도 기능성에 영향을 끼친다.

AKD, ASA, 로진 또는 개질된 로진제가 셀룰로오스 섬유에 소수성을 부여하는 메카니즘은 다소 논쟁의 여지가 있다. 그러나, AKD 또는 ASA와 같은 합성 사이징제가 중성 또는 알칼리성에 사용되고 로진 또는 개질된 로진제가 산성 제지공정에 사용되면, 이러한 제제의 사용이 제지공정 및 최종 시트의 물리적 특성에 끼치는 불리한 영향을 감소시킬 필요가 있음이 일반적으로 수용된다.

AKD 또는 ASA 사이징제가 사용되고 반면 제지공정 및 최종 시트의 물리적 특성에 끼치는 불리한 영향을 최소화한 중성, 알칼리성 또는 산성-제지공정에서 사용될 수 있는 무기 염기 충전제 물질이 필요하다.

그러므로 본 발명의 목적은 중성, 알칼리성 및 산성 페이퍼의 사이징을 향상시키는 데 유용한 충전제의 제공이다. 본 발명의 다른 목적은 향상된 사이징 특징을 가지는 중성 및 알칼리성 페이퍼의 제공이다. 본 발명의 다른 목적은 아크릴 공중합체로 개질되었을 때 사이징을 향상시키는 충전제 물질의 제공이다. 본 발명의 추가 목적은 로진 또는 개질된 로진 사이징제가 사용되는 시스템에서 향상된 사이징의 제공이다. 본 발명의 다른 추가 목적은 향상된 인쇄적성을 가지는 완성 페이퍼 시트의 제공이다. 이들 목적 및 기타 목적은 하기 본 발명의 상세한 설명에서 추가로 기재되고 명백해질 것이다.

## 관련기술

U.S. 특허 제5,147,507호는 제지공정에 사용되는 사이징제의 양을 감소시키고 반면 페이퍼의 물리적 성질을 개선하는 수단으로서 양이온 중합체로 표면-처리되고 화학적으로 개질 침전된 칼슘 카보네이트 충전제를 기재하고 있다.

U.S. 특허 제5,411,639호는 음이온 전분-비누 복합체로 표면-처리된 칼슘 카보네이트 안료의 사용으로 초래되는 향상된 사이징을 지니는 제지공정을 기재하고 있다. 이 특허는 또한 표면-처리된 안료는 제지업자가 견성 강도 특성에 불리하게 영향을 끼치지 않고 페이퍼의 충전제 함량을 증가시키도록 허용할 것이라고 설명하고 있다.

U.S. 특허 제5,514,212호는 전분 성분이 산화 전분 또는 비개질 전분이고, 전분 성분이 올레산, 스테아르산 및 팔미트산과 같은 지방산을 함유하는 전분-비누 복합체가 2가 및 3가 이온의 존재하에 표면에 침전된, 무기 칼슘 카보네이트 안료를 기재하고 있다. 이 특허는 제지공정은 음이온 전분-비누 복합체로 처리된 칼슘 카보네이트 안료 표면의 사용으로 사이징 효율을 증가시킬 것이라고 추가로 설명하고 있다.

U.S. 특허 제5,380,361호는 무기 물질의 미세하게 분할된 입자, 수용성 지방산 및 금속 이온을 가지는 소수성 충전제 물질을 기재하고 있다. 이 특허는 소수성 충전제가 페이퍼 완성품의 사이징이 중요한 알칼리성 제지공정에서 유용하다고 설명하고 있다.

U.S. 특허 제5,527,430호는 무기 물질, 무기 입자를 코팅하는 지방산 염 및 알케닐 석신산 무수물 또는 알킬 케텐 이량체의 알칼리성 사이징제를 가지는 소수성 충전제 물질을 함유하는 알칼리성 페이퍼를 기재하고 있다. 이 특허는 본 발명의 방법에 따라 생산되는 소수성 충전제를 함유하는 알칼리성 페이퍼가 이의 사이징을 향상시키는 것을 추가로 설명하고 있다.

## 발명의 요약

본 발명은 제지에 사용하기 위한, 임의의 사이징제를 지니는 무기 입자 및 아크릴로니트릴 공중합체의 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 셀룰로오스 섬유를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 일 목적은 향상된 사이징 특징을 가지는 페이퍼 충전제 또는 코팅 물질을 제공하는 것이다. 장점은 이러한 충전제 또는 코팅 물질이 예상하지 못하게 향상된 사이징 특징을 달성하는 것이고 반면 공중합체 동량을 사용하면 조성물은 효과적으로 형성되지 않는다.

## 발명의 상세한 설명

본 발명의 일 양태는 1 이상의 무기 입자(들)와 아크릴로니트릴 또는 치환된 아크릴로니트릴 공중합체를 포함하는 조성물이고, 여기에서 1 이상의 무기 입자(들)와 아크릴로니트릴 공중합체는 효과적으로 상호반응하여 1 이상의 무기 입자(들)의 소수성을 예상하지 못하게 상당히 향상시킨다.

본 발명의 무기 입자(들)는 하기에 설명되는 아크릴로니트릴 공중합체와 효과적으로 상호반응하여 무기 입자

(들)의 소수성을 상당히 향상시킬 수 있는 임의 무기 입자(들)일 수 있다. 따라서, 본 발명은 특정의 조성, 구조 및 크기를 가지고 특히 설명된 무기 입자로 하기에 예시되지만, 본 발명은 소수성이 하기에 설명된 것처럼 향상되는 임의 무기 입자를 포함한다. 특정 입자의 향상의 존재는 물품의 성분으로서 입자의 특정 적용에 따라 좌우될 수 있다.

본 발명의 바람직한 양태에서, 무기 입자는 페이퍼 산물에 코팅 또는 충전 물질로서 사용될 수 있는 것이다. 이러한 페이퍼 산물의 비-제한 예는 백지, 색목, 판지, 바가스로 제조된 페이퍼, 옷감 등을 포함한다. 바람직한 무기 입자(들)는 분쇄 칼슘 카보네이트 미네랄 또는 침전된 칼슘 카보네이트와 같은 칼슘 카보네이트; 카올리나이트 및 벤토나이트와 같은 점토; 활석; 및 티탄 디옥사이드를 포함한다.

이러한 무기 입자(들)는 통상적으로 약 0.1 마이크로미터 내지 약 10 마이크로미터의 구형 직경을 가질 수 있다. 본 발명이 이러한 크기보다 작거나 큰 입자로 실행될 수 있지만, 크기의 중요성은 목적하는 정도의 소수성을 달성하기 위해 선택된 아크릴로니트릴 공중합체와의 상호반응에 끼치는 크기의 영향과 관련있다.

본 발명의 아크릴로니트릴 공중합체는 1 이상의 동일하거나 상이한 아크릴로니트릴 단량체(들) 및 1 이상의 공단량체(들)를 포함하는 공중합체이다.

"아크릴로니트릴 단량체"는 바람직하게는 화학식  $[-CH_2C(CN)H-]$ 을 가지는 비치환 잔기이지만, 소수성 증가를 방해하지 않는 한 이러한 잔기에 치환(들)이 일어날 수 있다. 적당한 치환 아크릴로니트릴은 메트아크릴로니트릴, 에트아크릴로니트릴, 기타  $C_1-C_6$  포화 탄화수소 그룹으로 치환된 아크릴로니트릴 및 페닐 아크릴로니트릴과 같은 아릴 치환된 아크릴로니트릴을 포함한다. 공단량체(들)는 본 발명의 소수성 증가를 방해하지 않고, 사실상 훨씬 더 큰 증가를 달성할 수 있는 것이다. 공단량체는 아크릴로니트릴 단량체 또는 일부 다른 단량체, 통상적으로 소수성 또는 극성 치환체가 결합된 올레핀계 불포화 공단량체, 예를 들면 아크릴아마이드, 메트아크릴아마이드, N-치환 아크릴아마이드 및 N-치환 메트아크릴아마이드, 메틸메트아크릴레이트 단량체, 스티렌 단량체  $[-CH(-C_6H_5)-CH_2-]$ , 비닐아크릴레이트 단량체  $[CH_2-CH(-CO_2CH=CH)-]$  또는  $[-CH_2-CH(-CO_2CH(-)CH(-))-]$ 일 수 있다. 전술한 아크릴로니트릴 단량체 경우, 공단량체는 소수성 증가의 달성을 방해하지 않는 한 치환체를 가질 수 있다.

바람직한 양태에서, 본 발명의 아크릴로니트릴 공단량체는 아크릴로니트릴 단량체, 부틸아크릴레이트 단량체 및 스티렌 단량체; 더 바람직하게는 아크릴로니트릴 단량체 및 부틸아크릴레이트 단량체로 이루어진다.

본 발명에 사용될 선택된 아크릴로니트릴 공중합체는 수성 매질에서 분산될 수 있고 수천 내지 수만, 수십만, 수백만 범위의 분자량을 가질 수 있다. 유사하게, 단량체 간의 비는 1 내지 수십, 수백의 범위일 수 있고, 이는 소수성 정도가 상이한 비의 함수일 수 있다고 이해된다.

본 발명의 무기 입자(들)와 아크릴로니트릴 공중합체는 효과적으로 상호반응하여 본 발명 입자(들)의 소수성을 예상하지 못하게 상당히 증가시킨다. 무기 입자(들)의 "소수성"은 적어도 부분적으로 입자(들)로 제조된 물품을 통해, 물에 의한 침투와 같은 액체의 유동에 대한 내성에 의해 나타나고, 또한 존재한다면 무기 입자(들)의 액체와의 반응을 통한 분해의 측정값일 수 있는 입자의 특성이다.

따라서, 무기 입자(들)의 소수성은 적어도 부분적으로 본 발명의 조성물로 제조된 물품이 아크릴로니트릴 공중합체의 부재하에 무기 입자(들)로 유사하게 제조된 물품과 비교하여 액체 침투에 대한 측정가능한 내성 증가 또는 적어도 이의 무기 입자(들)와의 효과적 상호반응을 나타낸다면, 상당히 증가한다고 생각된다. 따라서, 예시적 소수성 증가의 비제한 예는 아크릴로니트릴 공중합체 없이 또는 아크릴로니트릴 공중합체가 존재한다면, 아크릴로니트릴 공중합체가 무기 입자(들)와 효과적으로 상호반응하지 않고 제조된 페이퍼보다 본 발명으로 제조된 페이퍼의 Cobb Test 또는 Hercules Sizing Test에서 유의한 증가(예를 들면, 실험상의 에어 또는 기타 인위적인 에어 이상으로)이다. 상당히 증가한 소수성은 본 발명의 장점을 지니지 않는 물품의 측정된 성질보다 바람직하게는 적어도 약 25%, 더 바람직하게는 약 50% 크다.

본 발명의 다른 양태는 사이징제를 추가로 포함하는 전술한 본 발명의 조성물이다. "사이징제"는 페이퍼 조성물과 같은 사이징제를 함유하는 조성물로의 물의 흡수를 저해하는 물질로서 또는 불리한 액체 공격으로부터 다른 물질을 보호하는 물질로서 정의되고, 비제한 예는 페이퍼 조성물내 물 분해 충전제이다. 페이퍼 조성물에서 사이징제로서 작용하는 물질의 확인방법은 상기에서 언급한 Cobb 방법, Hercules Size Tester의 사용 등과 같은 산업적으로 허용되는 시험에 의한 것이다. 바람직한 사이징제는 알킬 케텐 이량체, 알케닐 석신산 무수물 및 개질된 로진 합성 사이징제이다.

다른 양태에서, 본 발명은 무기 입자(들), 아크릴로니트릴 공중합체 및 셀룰로오스 섬유를 포함하는 조성물이고, 여기에서 무기 입자(들)와 아크릴로니트릴 공중합체는 효과적으로 상호반응하여 입자(들)의 소수성을 예상하지 못하게 상당히 증가시킨다. 추가의 양태에서, 이러한 조성물은 1 이상의 사이징제(들)를 추가로 포함한다. 이러한 양태에서, 바람직한 아크릴로니트릴 공중합체는 부틸아크릴레이트 단량체를 포함한다.

본 발명의 실행에서, 선택된 무기 입자(들)와 아크릴로니트릴 공중합체(들)는 효과적으로 상호반응하여 입자(들)의 소수성을 상당히 증가시킨다.

이러한 증가는 전술한 Cobb 방법, Hercules Size Tester 등과 같은 공지된 시험으로 측정될 수 있다. 바람직하게는, 상당한 증가는 사이징 특징의 적어도 약 25% 증가, 더 바람직하게는 적어도 약 50% 증가이다.

이러한 효과적 상호반응은 당분야에 공지된 편리한 혼합방법으로 달성될 수 있다. 상호반응은 바람직하게는 액체 또는 수용액에서 실행된다. 따라서, 본 발명의 양태는 무기 입자(들) 용액의 형성 및 아크릴로니트릴 공중합체 용액의 형성에 의해 달성된다. 무기 입자(들)의 용액과 아크릴로니트릴 공중합체의 용액은 혼합되어 무기 입자(들)와 아크릴로니트릴 공중합체(들) 모두의 단일 용액을 이루는 두 분리된 용액일 수 있거나 무기 입자(들)와 아크릴로니트릴 공중합체(들)가 다양한 과정과 수단으로 도입되는 동일한 용액일 수 있다. 예를 들면, 후속 또는 동시 또는 중복 첨가 스트림에 의한 것들일 수 있다. 동시혼합, 혼합 및 교반의 수단이 본 발명을 위해 필요한 효과적인 상호반응을 달성하기 위해 유리하게 사용될 수 있다. 효과적인 상호반응은 화학적 또는 물리적 메카니즘 중 하나 또는 둘 모두에 의해 달성될 수 있다. 이들의 예는 무기 입자(들)와 아크릴로니트릴 공중합체(들)의 결합, 아크릴로니트릴 공중합체의 무기 입자(들) 상으로의 코팅 또는 겹쳐놓임, 무기 입자

(들)의 아크릴로니트릴 공중합체(들)에 의한 캡시드화, 아크릴로니트릴 공중합체(들) 내에 무기 입자(들)를 분산시킴에 의한 매트릭스의 형성을 포함할 수 있다.

다른 양태에서, 본 발명은 1 이상의 무기 입자(들), 1 이상의 아크릴로니트릴 공중합체(들) 및 페이퍼 퍼니시를 혼합하여 개질된 페이퍼 퍼니시를 형성하고 개질된 페이퍼 퍼니시로부터 페이퍼 시트를 형성하는 단계를 포함하는 방법이고, 여기에서 혼합은 페이퍼 시트의 소수성을 예상하지 못하게 증가시키기 위해 효과적이다. 당분야의 숙련인에 의해 실행될 수 있는 이러한 혼합은 임의의 배합으로 달성될 수 있다. 유용한 고려사항은 예를 들면, 건조한 상태에서 아크릴로니트릴 공중합체와 효과적으로 혼합된 무기 입자는 슬러리로 분산시키기 위해 어려울 수 있다는 것과 같은 요인 등예의 주목을 포함한다. 유용한 계획의 예로서, 슬러리 형태의 침전된 칼슘 카보네이트와 같은 무기 입자를 교반하여 부틸아크릴레이트-아크릴로니트릴 공중합체의 수용액과 혼합한 다음 제지에 사용하기 위해 페이퍼 퍼니시에 도입한다.

### 실시예

하기는 본 발명 양태의 추가 비제한 예이다.

#### 실시예 1

아크릴로니트릴 공중합체와 효과적으로 혼합된 침전된 칼슘 카보네이트(PCC)의 제조

10°C 내지 95°C의 온도에서 수성 PCC 슬러리를 연속적으로 교반한다. 또한 스티렌을 함유할 수 있는 부틸 아크릴레이트와 아크릴로니트릴로 이루어진 아크릴 공중합체를 보통의 와동을 유지하기에 충분한 교반하에 PCC 슬러리에 첨가한다. 이러한 아크릴 공중합체 분산액의 고체함량은 1.0% 내지 50% 이상의 범위일 수 있다. 10 분 동안 혼합한 후에, 생성되는 산물은 본 발명의 아크릴로니트릴 공중합체-PCC 시스템이다.

#### 실시예 2

효과적으로 및 비효과적으로 혼합된 PCC와 아크릴로니트릴 공중합체의 비교

PCC와 아크릴로니트릴 공중합체-PCC 혼합된 충전제는 PCC와 비교한 사이징 특징에 끼치는 아크릴로니트릴 공중합체-PCC 시스템의 효과를 시험하기 위해 사용된다.

Turbulent-Pulse Former(Paper Research Materials, Inc.에 의해 제조) 및 Formax Sheet Former(Noble and Wood type, Adirondack Machine Corp.에 의해 제조)를 사용하는 비교 핸드시트(74 g/m<sup>2</sup>)를 pH 7의 증류수에서 400 Canadian Standard Freeness(CSF)까지 비팅한 75% 표백 견목 및 25% 표백 연질목 Kraft 펄프의 퍼니시로부터 제조한다. Turbulent-Pulse Former상 전단 스피드를 0.12%의 강도를 가지는 펄프 퍼니시를 이용하여 1250 rpm으로 세팅한다. Formax의 경우 펄프 강도는 0.025%이다. 합성 사이징제(알킬 케텐 이량체 또는 알케닐 석신산 무수물)를 펄프에 약 0.1 내지 약 0.25%의 수준으로 첨가한다. 양이온 감자 전분을 약 0.5 내지 약 0.75%의 수준으로 첨가한다. 충전제를 퍼니시에 첨가하여 완성된 시트내 약 5 내지 약 25% 범위의 충전제 함량을 달성한다. 보존제(고분자량 양이온 또는 음이온 폴리아크릴아마이드)를 약 0.025% 첨가한다. 핸드시트의 제조공정에 사용되는 증류수에 칼슘 클로라이드 형태로 칼슘 60 ppm을 도입하여 물에 경도를 부여한다. 시트를 25 psi의 압력에서 닦을 사용하여 가압하고 125°C의 온도에서 회전하는 크롬-도금된 드럼 상에서 건조시킨다. 모든 시트는 약 50% R.H. 및 23°C로 조건이 설정된다.

사이징을 Hercules Size Test(HST)로 시험하여 핸드시트를 통과하는 액체의 침투를 측정한다. Hercules Size Test(HST)는 본 발명 페이퍼의 사이징 정도를 측정하는 데 사용되는 시험 방법이다. 이 시험은 Hercules sizing tester model KA 또는 KC 상에서 실행되고, 사용되는 시험 방법은 Tappi Method T-530 PM-89(1989년 수정)이다.

24% PCC 충전제 수준, 0.15% 알킬 케텐 이량체, 0.75% 양이온 감자 전분 및 0.025% 음이온 폴리아크릴아마이드를 가지는 핸드시트를 Turbulent-Pulse Former 상에서 전술한 바와 같이 제조한다. HST의 결과는 표 1에 나타나 있다.

[표 1]

| 사이징에 끼치는 충전제 처리의 효과                              |               |
|--------------------------------------------------|---------------|
| 충진제                                              | HST 사이징(SEC.) |
| PCC                                              | 7             |
| 펄프 스톡에 첨가된 아크릴로니트릴 공중합체 4.8 lb/ton과 혼합된 PCC      | 93            |
| 1% 아크릴로니트릴 공중합체(4.8 lb/ton과 동량)와 더 효과적으로 혼합된 PCC | 350           |

데이터의 분석은 PCC 충전제 물질과 아크릴로니트릴 공중합체의 효과적 혼합이 PCC 충전제보다 시트 사이징을 예상하지 못하게 증가시킴을 보여준다. 아크릴로니트릴 공중합된 PCC 충전제 물질의 상당한 혼합은 펄프 스톡에 아크릴로니트릴 공중합체 동량을 첨가하고 비처리 PCC를 사용하는 것보다 증가된 시트 사이징을 예상하지 못하게 초래한다.

#### 실시예 3

알킬 케텐 이량체(AKD) 사이징 시스템에서 PCC와 다양한 양의 아크릴로니트릴 공중합체의 혼합 효과

PCC를 상이한 양의 아크릴 중합체와 혼합하여 PCC를 개질시키기 위해 사용되는 아크릴로니트릴 공중합체의 다양한 양이 사이징에 끼치는 효과를 시험한다. 핸드시트를 Turbulent-Pulse Former를 사용하여 실시예 2에 설명된 것처럼 제조한다. HST 시험의 결과는 표 2에 나타나 있다.

데이터의 분석은 PCC 표면과 아크릴로니트릴 공중합체의 효과적 혼합이 비효과적 혼합 또는 PCC 충전제 단독과 비교하여 사이징을 향상시킴을 보여준다. 데이터의 추가 분석은 PCC의 약 0.50 내지 2 건중량% 아크릴로니트릴 공중합체 처리 수준이 특히 향상된 사이징을 제공하고, 임의로 아크릴로니트릴 공중합체 약 0.5% 내지 약 1%는 가장 향상된 결과를 제공함을 보여준다.

[표 2]

| 충진제                         | 표면 처리                  | 충진제에 첨가되는 % 표면 처리 | 시트내 충전제의 양(%) | 사이징 HST(sec.) |
|-----------------------------|------------------------|-------------------|---------------|---------------|
| Albacar <sup>R</sup> H0 PCC | 없음                     | 0                 | 7.8           | 157           |
| "                           | 없음                     | 0                 | 16.6          | 61            |
| "                           | 없음                     | 0                 | 23.8          | 7             |
| "                           | 부틸 아크릴레이트-아크릴로니트릴 공중합체 | 0.5               | 7.9           | 216           |
| "                           | "                      | "                 | 16.4          | 225           |
| "                           | "                      | "                 | 24.6          | 115           |
| "                           | "                      | 1.0               | 8.1           | 249           |
| "                           | "                      | "                 | 16.1          | 336           |
| "                           | "                      | "                 | 24.0          | 350           |
| "                           | "                      | 1.5               | 7.9           | 258           |
| "                           | "                      | "                 | 15.8          | 388           |
| "                           | "                      | "                 | 24.4          | 515           |
| "                           | "                      | 2.0               | 8.1           | 261           |
| "                           | "                      | "                 | 16.1          | 434           |
| "                           | "                      | "                 | 23.9          | 567           |

Albacar<sup>R</sup>는 Minerals Technologies, Inc.의 등록 상표이다.  
Albacar<sup>R</sup> H0 PCC는 뉴욕 렉싱턴 애버뉴 405 소재 Minerals Technologies, Inc.로부터 시판된다.

#### 실시예 4

로진 사이징 시스템에서 PCC와 아크릴로니트릴 공중합체의 혼합 효과

PCC를 아크릴 공중합체 1%와 혼합하고 6.5-7.0 pH의 최종 시트에서 중성 로진 사이즈(Neutros Extra-EKA Chemicals Inc.)를 사용하여 사이징의 효과를 시험한다. 핸드시트를 Formax(Noble and Wood)를 사용하여 제조하고 양이온 전분 0.75%, 로진 사이즈 0.45%, 알룸 0.66% 및 양이온 폴리아크릴아마이드 보존제 0.025%를 함유한다. PCC를 시트에 대략 16% 내지 25% 첨가한다. HST의 결과는 표 3에 나타나 있다.

[표 3]

| 충진제                         | 표면 처리                     | 시트내 충전제의 양(%) | 사이징 HST(sec.) |
|-----------------------------|---------------------------|---------------|---------------|
| Albacar <sup>R</sup> L0 PCC | 없음                        | 16.1          | 126           |
| "                           | 없음                        | 24.6          | 6             |
| "                           | 1% 부틸 아크릴레이트-아크릴로니트릴 공중합체 | 17.8          | 768           |
| "                           | "                         | 25.9          | 781           |

데이터의 분석은 PCC와 아크릴 공중합체의 효과적 혼합이 충전제 단독과 비교하여 사이징을 예상하지 못하게 증가시킴을 보여준다.

#### 실시예 5

알케닐 석신산 무수물(ASA) 사이징 시스템에서 PCC와 아크릴로니트릴 공중합체의 혼합 효과

PCC를 아크릴 공중합체 0.75%와 혼합하고 ASA 사이징 시스템에서 사이징의 효과를 시험한다. 핸드시트를 Turbulent-Pulse Former를 사용하여 제조하고 양이온 전분 0.75%, ASA 0.10% 및 음이온 폴리아크릴아마이드 보존제 0.025%를 함유한다. PCC를 시트에 대략 8%, 16% 및 24% 첨가한다. HST의 결과는 표 4에 나타나

있다.

[표 4]

| 충진제                         | 보조성분                                | 시트내 충진제의 양(%) | 사이징 HST(sec.) |
|-----------------------------|-------------------------------------|---------------|---------------|
| Albacar <sup>R</sup> H0 PCC | 없음                                  | 7.4           | 67            |
| "                           | 없음                                  | 16.3          | 50            |
| "                           | 없음                                  | 24.5          | 12            |
| "                           | 0.75% 부틸<br>아크릴레이트-아크릴로니<br>트릴 공중합체 | 7.3           | 108           |
| "                           | "                                   | 16.0          | 194           |
| "                           | "                                   | 24.8          | 234           |

데이터의 분석은 PCC와 아크릴로니트릴 공중합체의 효과적 혼합이 이러한 유형의 PCC로 제조되는 페이퍼의 ASA 사이징 효율을 증가시킴을 보여준다.

실시에 6

쇄목 함유 시스템에서 PCC와 아크릴로니트릴 공중합체의 혼합 효과

1.0% 아크릴 공중합체와 혼합한 PCC를 비사이징 쇄목 펄피에서 사이징의 효과를 시험하는 데 사용한다. 핸드시트를 70% TMP 섬유 및 30% 연질목 Kraft 섬유로 이루어진 펄피에서 Turbulent-Pulse Former를 사용하여 제조하고, 이는 0.75% 양이온 전분, 0.25% 양이온 폴리아민 보존제 및 0.075% 양이온 폴리아크릴아마이드 보존제를 함유한다. PCC를 펄피에 첨가하여 25% 충진제가 시트에 남아있도록 한다. 모든 핸드시트를 1,500 pli, 175F 및 8% 수분에서 4회 통과시켜 캘린더링한다. 물 흡수성을 비사이징 페이퍼의 물 흡수율을 측정하기 위해 시험한다. 사용되는 시험방법은 Tappi Method UM-596이다. 사이징을 위한 물방울 시험의 결과는 표 5에 나타나 있다.

[표 5]

| 충진제                         | 표면 처리                          | 물방울 시험   |           |
|-----------------------------|--------------------------------|----------|-----------|
|                             |                                | 윗면(sec.) | 아래면(sec.) |
| Albacar <sup>R</sup> H0 PCC | 없음                             | 45       | 36        |
| "                           | 1.0 부틸 아크릴레이트-<br>아크릴로니트릴 공중합체 | 82       | 73        |

데이터는 아크릴로니트릴 공중합체로의 PCC 처리가 비처리 충진제와 비교하여 시트의 물방울 사이징을 상당히 증가시킴을 보여준다. 이는 시트의 오프셋 인쇄적성을 향상시킬 것이다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

1 이상의 무기 입자(들)와 아크릴로니트릴 또는 치환된 아크릴로니트릴 공중합체를 포함하고, 입자(들)와 공중합체가 효과적으로 상호반응하여 입자의 소수성을 상당히 증가시키는 조성물.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 입자가 칼슘 카보네이트, 점토, 활석 및 티탄 디옥사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1 이상의 무기 물질을 포함하는 조성물.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 무기 물질이 침전된 칼슘 카보네이트인 조성물.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 입자가 약 0.1 마이크로미터 내지 약 10 마이크로미터의 구형 직경을 가지는 조성물.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 아크릴로니트릴 공중합체가 부틸아크릴레이트, 부틸메타아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 메틸메타아크릴레이트, 스티렌, 비닐아크릴레이트 및 비닐클로라이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1 이상의 단량체를 포함하는 조성물.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서, 아크릴로니트릴 공중합체가 아크릴로니트릴 단량체, 부틸아크릴레이트 단량체 및 스티렌 단

량체로 이루어지는 조성물.

#### **청구항 7**

제 6 항에 있어서, 아크릴로니트릴 공중합체가 아크릴로니트릴 단량체와 부틸아크릴레이트 단량체로 이루어지는 조성물.

#### **청구항 8**

제 1 항에 있어서, 사이징제를 추가로 포함하는 조성물.

#### **청구항 9**

제 8 항에 있어서, 사이징제가 알킬 케텐 이량체, 알케닐 석신산 무수물 또는 개질된 로진 합성 사이징제인 조성물.

#### **청구항 10**

제 1 항에 있어서, 셀룰로오스 섬유를 추가로 포함하는 조성물.

#### **청구항 11**

제 10 항에 있어서, 사이징제를 추가로 포함하는 조성물.

#### **청구항 12**

제 10 항에 있어서, 입자가 칼슘 카보네이트를 포함하고 아크릴로니트릴 공중합체가 부틸아크릴레이트 단량체를 포함하는 조성물.

#### **청구항 13**

제 12 항에 있어서, 사이징제를 추가로 포함하는 조성물.

#### **청구항 14**

무기 충전제 입자, 아크릴로니트릴 공중합체 및 페이퍼 퍼니시를 혼합하여 개질된 페이퍼 퍼니시를 형성하고 개질된 페이퍼 퍼니시로부터 페이퍼 시트를 형성하는 단계를 포함하며, 혼합이 페이퍼 시트의 소수성을 증가시키기에 효과적인 방법.

