

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
D21H 17/67
D21H 19/38

(45) 공고일자 1996년05월23일
(11) 공고번호 특1996-0006798

(21) 출원번호	특1992-0015446	(65) 공개번호	특1993-0004585
(22) 출원일자	1992년08월27일	(43) 공개일자	1993년03월22일
(30) 우선권주장	P4128570.0 1991년08월28일 독일(DE)		
(71) 출원인	플뤼스-스타우퍼 아게 다이터 스트라흐 스위스, 시에이취-4665 오프트링엔		

(72) 발명자 피에르 델포쎄
 미합중국, 버몬트 05701, 로틀랜드, 153 벨러뷰 애비뉴
(74) 대리인 이권희, 서종완

심사관 : 김상은 (책자공보 제4474호)

(54) 탄산염을 함유하는 충전제 및 안료

요약

내용 없음

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

탄산염을 함유하는 충전제 및 안료

[도면의 간단한 설명]

제1도는 전형적인 입자분포곡선을 도시한 도면.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 탄산염을 함유하는 무기 충전제(mineral filler) 및 안료에 관한 것이다.

선행기술에 의하면, 다양한 제품이 종이충전제, 특히 종이펄프 충전제로써, 또 다른 한편으로는 코팅안료로써 제지공업에서 이용되고 있다. 제품이 다양한 이유는 각각의 적용이 다양하게 다른 목적을 가지기 때문이다.

충전제는 제지공업에서 대량으로 이용되는 것이다. 그들의 기능은 우선 종이의 불투명도를 증가시키며, 어떤 경우에도 명도를 높인다. 비교적 값싼 충전제는 고경도, 토양성 또는 침강성 탄산칼슘, 황산칼슘 등을 포함한다. 이들은 셀룰로오즈 섬유보다 덜 비싸며, 종이의 원료비를 감소시킨다.

티타늄다이옥사이드같은 그밖의 충전제는 더 비싸며, 종이의 불투명도를 증가시키는데 이용된다.

시각적 성질이외에도, 충전제는 또한 중량, 부피, 다공성, 기계적 성질 특히 파열강도, 표면의 평활도 및 인쇄특성 같은 종이의 많은 다른면에 영향을 준다.

종이의 종류 및 필요한 성질에 따라, 이용되는 충전제의 전체량은 일반적으로 질량비로 5 내지 25% 사이이다.

과거 10년 동안, 수지 및 알루미늄셀페이트가 pH 4 내지 5로 되도록 이용되는 산성종이화, 대조되게, 알칼리성 및 중성 종이에의 계속적이고 강한 유행이 있었다. pH 7 내지 8의 범위에서의 알칼리성 제조의 장점중의 하나는, 종이의 기계적성질이 개선되어 그에 의해 이론적으로 더 큰 충전제의 사용이 용이하게 되었다는 것이다.

알칼리성 제조의 또다른 장점은 충전제로써 탄산칼슘의 이용가능성이며, 그것은 보통 환경 하의 pH 7 미만에서는 불가능하다. "제지자 협회(1991)"(Papennaker Conference) 321-330면의 "쇄목 종이(groun-dwood paper)를 위한 PCC충전제"에서 상기 충전제는 pH 5 내지 7 사이에서도 역시 이용될 수 있다고 하고 있다.

고경도는 산성 종이에 가장 널리 이용되는 충전제인 반면, 탄산칼슘은 점토와 비교해서 더높은 명도로 인해 주로 알칼리성 종이에 우선된다.

종이충전제에 요구되는 이상적인 필요조건은 다음과 같다.:

- 명도 95 + 일레포타피 필터(Elepho Tappi Filter)
- 섬유보다 저렴한 비용
- 높은 수준의 불투명도
- 기계적인 성질에 대한 최소의 영향
- 높은 충전비(예를 들어 25%보다 큰 비)를 가질 가능성
- 제지기계의 체(sieve)에 대한 손상이 없을 것
- 양호한 배수
- 대량 제조의 가능성

현재는 상기 필요조건 모두가 동시에 만족하는 충전제는 없다.

-고령토나 소위 충전검토(filler clay)는 저렴하지만, 명도수준이 낮아서 82-85의 범위이다. 이 수치는 레프로 종이(repro papers)같이 미세하고, 비목질인 비고팅 종이에는 적당하지 않다.

-황산칼슘은 수용성이 너무 높고, 나쁜 불투명도를 가지기 때문에 종이 충전제로써는 소량 이용된다.

-탄산칼슘은 명도수준이 93-96타피 범위여서 가장 좋은 종이충전제이다.

탄산칼슘에는 두가지 기본적인 종류가 있다.

1. 토양성 방해석회석, 토양성 현대리석 및 때때로 퇴적 백묵같은 천연의 토양성 탄산칼슘. 퇴적 백묵은 낮은 명도수준을 나타낸다.
2. 일반적으로 수산화칼슘의 탄화로부터 얻어지는 침강성 탄산칼슘. 침강성 탄산칼슘(이하 PCC라 한다)의 주요 장점은 그들의 비교적 높은 확산 계수 및 양호한 불투명도이다. 이는 수정역암질의 입자 형태의 기초를두고, 일반적으로 아라고나이트와 방해석스케일노헤드론(scalenohedrons)의 혼합물이다. 이들 역암질은 소위 장미꽃 모양의 형태를 가지며, 좋은 광산란을 일으킨다.

그러나 그 자체로 유익한 이들 입자형태는 몇몇 다른 요인에 다음과 같은 부정적인 영향을 미친다.:

- 수분보유, 이는 체에서의 젖은 종이의 배수를 감소시킨다.
- 종이를 건조시키는 데에 드는 많은 에너지 소비
- 섬유사이의 느슨한 연결, 이는 기계적인 성질에 부정적인 영향을 미친다.
- 과도한 부피, 이는 인쇄하는 동안 종이가 얇은 조각으로 갈라질 위험이 따른다.
- 잔류 탄산칼슘이 계속해서 제조제와 반응한다.
- 과도한 다공성

종이충전제로써 침강성 탄산칼슘의 주요 단점은 의심할 여지없이 충전비의 한계이다. 이는 경우 15-20%를 넘는다.

종이펄프(셀룰로오스섬유)의 가격이 일반적으로 탄산칼슘(천연 토양성 탄산칼슘 또는 PCC)의 가격에 3내지 4배라는 사실에 비추어보면, 충전비는 종이의 전체 가격에 가장 중요하다. 종이내의 충전제 양의 전체 증가는, 작더라도 제지업에 큰절약을 의미한다.

따라서 높은 명도, 높은 불투명도, 및 높은 충전비의 장점을 조합한 충전제에 접근하는 것이 가장 큰 관심의 대상이다.

그러나 반면에는 높은 확산계수(불투명도)같이 종이충전제에 대해 기대되는 성질이, 이 충전물이 코팅안료로써 이용될 때는 이롭지않다는 것을 생각할 필요가 있다.

종이고팅은 매우 정밀하게 한정된 한계내의 시각적, 유동적인 성질을 갖는 안료를 필요로 한다. 습윤제조고령토 및 습지의 천연 탄산칼슘은 비교적 저렴한 가격과 대량 이용가능성이라는 목적에 적절한 성질로 인해 가장 보편적으로 안료로써 이용되고 있다.

그 밖의 안료는 고유 특성을 가지는 종이를 코팅하는데 이용될 수 있지만, 특히 그들의 높은 비용 및/또는 제한된 기술적인 성질때문에 소량으로 이용된다. 티타늄 다이옥사이드, 생석회 점토, 플라스틱 작은 구체 등 같은 안료는 그들의 명도 및 불투명도때문에 이용되지만, 매우 비싸다.

종이고팅 안료로써 요구되는 가장 기본적인 특성은 다음과 같다.

- 높은 명도, 바람직하게는 90타피이상
- 0.5 내지 2마이크론의 평균입자직경을 가진 미세한 입자분포
- 7 또는 8마이크론 이상 또는 그 미만의 거친 입자의 부재
- 매체의 필요성이 작다. 즉, 바인더가 덜 요구된다.
- 높은 고체 함량 및 낮은 점성도를 가진 코팅매체를 제조할 수 있다.

-비교적 저렴하다.

습지의 천연 탄산칼슘은 널리 이용되며, 고령토(85-90)와 비교하여 더 나은 수준의 명도(83-95)를 가지기 때문에 고령토보다 일반적으로 선호된다.

종이 전문가들은 주어진 가격에서 다음과 같은 성질을 가지면서 코팅을 하는 안료를 선택할 것이다

-최적의 명도수준

-최적의 광택

-최적의 불투명도

-제지기계의 뛰어난 작동 및 높은 속도

침강성 탄산칼슘은 코팅안료로써 이용하는데 적당한 많은 성질을 증명한다. 그들은 높은 명도를 가지며, 광범위한 입자크기로 제조가능하며, 유리한 가격에서 대량으로 이용할 수 있다.

일반적으로 인정하듯이, 침강성 탄산칼슘은 또한 종이코팅에 그들의 적용을 제한하는 심각한 단점도 가진다. 주요 단점은 다음과 같다.:

-코팅색의 나쁜 유동성, 이는 코팅설비의 불충분한 작동을 초래한다.

-매체의 필요성이 높다. 이는 코팅된 종이의 시각적특성에 부정적인 영향을 미친다.

가장 중요한 요소는 특별히 팽창성 또는 과도의 텍소트로피(thixotropy)가 없으면서 높은 고체함량 및 비교적 낮은 점성도를 가진 코팅색의 제조이다.

평활도, 광택 및 코팅된 종이의 인쇄 성질은 모두 높은 고체함량으로 바람직하게는 70% 이상 고체함량을 가지면서, 종이를 코팅하는 능력에 의해 영향받는다. 이는 예의적인 유동성을 가지며, 가능한 한 뉴턴적인 코팅안료로 이루어질 수 있을 뿐이다.

일반적으로 코팅안료 반죽은 72 또는 바람직하게는 75%의 고체함량으로 만들어진다. 녹말 및 유액을 가함에 의해, 최종 코팅색에 부수적인 물을 가하는 것이 가능하다.

이런 종류의 높은 고체농도는 관계적인 침강성 탄산칼슘(PCC)으로는 할 수 없다. PCC반죽의 고체농도는 일반적으로 50 내지 60%이며, 이는 높은 고체함량 코팅공정에서의 그들의 적용을 배제한다.

높은 명도(95%+) 및 높은 불투명도를 만드는 성질 같은 그들의 다른 장점으로 인해, PCC반죽은 때때로 코팅조성물에 이용되며, 반죽대신에 건조안료로써 첨가된다.

그러나 이 경우에 그들의 적용은 매우 제한적이다. 주요 문제 발생은 다음과 같다.:

-코팅색의 팽창성, 이는 코팅설비의 속도의 감소를 요한다.

-매체(녹말, 유액)의 필요성이 높다. 이는 비용을 증가시키고, 코팅된 종이의 광택과 인쇄성질에 부정적인 영향을 끼친다.

이때문에, 코팅조성물에 이용된 PCC의 양은 거의 코팅안료 질량의 50%를 초과한다.

종이충전제로써 그리고 코팅안료로써, 특별히 천연 또는 침강성 탄산칼슘같은 탄산칼슘의 이용은 다음 문헌에 의해 이미 잘 알려져 있다.

미국특허 3,940,550

미국특허 4,279,661

미국특허 4,284,546

미국특허 4,767,464

이들 특허에 나타난 제품들은 한부류는 종이충전제에 적합하고, 또다른 한부류는 종이코팅에 적당한 성격을 가지지만, 적용되는 두가지 종류 모두에 적당한 성격을 가지는 것은 없다.

"알칼리성 종이를 위한 충전제인 초미세 도양성 석회석 및 비늘형(Scalenohedral) 침강성 탄산칼슘의 혼합물의 장점"(제지협회-아틀란타, 1988년 8월)에서, 엠.디. 스트루쯔, 피. 에이. 던컨 및 제이. 시. 플리저는 두 제품의 장점을 합한 실험을 발표했다.

노르딕 펄프 및 페이퍼 리서취 저널(제2호, 1989년)에서 로버트 에이. 질은 "합성된 침강성 탄산칼슘 및 그 밖의 탄산칼슘 충전제의 종이 성질에 대한 양상"을 발표했다.

최근에, 조세프 이설리 및 에드워드 제이. 오스터허버는 코팅된 고광택종이를 위한 새로운 침강성 탄산칼슘 안료를 발표했다(코팅 협회-보스턴, 1990년 5월).

"제지 협회(1991)" 293 내지 298면은, 침강성 탄산칼슘의 종류가 티타늄 다이옥사이드의 그것과 유사한, 바꾸어 말하면, 비늘형이 아닌 사방정계의 침강성 탄산칼슘을 발표했다.

이들 모든 특허와 간행물들은 제지공업의 일부에 각각 이용될 수 있는 종이충전제나 코팅안료를 나타낸다. 아직까지 비코팅 및 코팅된 종이 모두에게 요구되는 조건을 만족시키는, 그리고 현대 제지공업 예를 들면 고속 제지기계 및 제지코팅기계에 이용될 수 있는 전반적인 적용을 하는 탄산칼슘(천연이나 침강성)은 없다.

따라서 본 발명의 목적은, 종이펄프를 위한 충전제같은 종이충전제로써 그리고 코팅안료로써 모두 유익하게 이용될 수 있는 탄산염을 함유하는 무기 충전제 및 안료를 제조하는 데 있다.

이 목적은 다음 성질을 가지는 탄산염을 함유하는 무기 충전제 및 안료를 개발함에 의해 창의적으로 해결되었다.

- a) 사방정계 또는 주로 동근 입자종류
- b) 1.1 내지 1.4의 경사도(기울기)

c)
$$R비 = \frac{1\mu m \text{ 미만의 입자\%}}{0.2\mu m \text{ 미만의 입자\%}} \text{가 } 8-19$$

- d) 0.4 내지 1.5 μm의 평균통계 입자직경

이상적으로, 경사도는 1.2 내지 1.4의 값을 가진다.

이상적으로, R값은 13이다.

이상적으로, 입자의 80%는 4 미만의 길이/넓이 비를 가진다.

이상적으로, 베틀(BET)에 따르는 고유표면적은 6m²/g 내지 13m²/g, 바람직하게는 12m²/g의 값을 가진다.

이상적으로, 톱컷(top cut)은 4 내지 7 μm, 특히 4 μm의 값을 가진다.

이상적으로, 평균통계 입자직경은 0.5 내지 0.9 μm 또는 보다 바람직하게는 0.6 내지 0.8 μm이다. : 최적의 직경은 0.7 μm이다.

이상적으로, 타피(TAPPI)에 의한 명도는 95보다 크다.

이상적으로, 톱컷은 4 내지 7 μm이며, 바람직하게는 4 μm이다.

이상적으로, 입자의 70 내지 95%는 1 μm미만이다.

이상적으로, 입자의 1 내지 7%는 0.2 μm보다 작다.

다음의 성질들의 조합은 특별히 선호하는 것으로 되어있다. :

- 1) 사방정계 또는 주로 동근 입자종류
- 2) 1.1 내지 1.4의 경사도
- 3) R비=8 내지 19
- 4) 적어도 95타피의 명도
- 5) 6 내지 15m²/g의 고유표면적
- 6) 7 μm 미만의 톱컷
- 7) 0.4 내지 1.5 μm의 평균통계 입자직경

본 발명의 다른 구현에는 설명, 실시예 및 특허청구의 범위에서 볼 수 있다. 상기 설명에 포함된 전문적인 용어는 전문가들에게 익숙한 용어 및 전문가들에게 친숙해질 수 있는 인용문헌을 사용함으로써 정의한다.

본 발명에 따라 생산된 제품의 모든 세밀한 성격들은 마이크로메리틱스 유.에스.에이.회사의 세디그래프(SEDIGRAPH) 5000을 이용하여 중력하에서 침강분석(sedimentation analysis)에 의해 결정되었다. 보통의 전문가는 이 장치에 익숙하여, 세계적으로도 충전물 및 안료의 질을 결정하는데 이용되고 있다. 측정은 0.1질량% Na₄P₂O₇ 수용액에서 행해졌다. 샘플의 확산은 고속 교반기 및 초음파를 이용하여 이루어졌다.

측정된 입자분포는 연속누적곡선(1984년 9월 23일-28일 루가노에서 열린 페인트 및 잉크 화학자 스위스협회의 17회 파티팩 회의의 피. 벨거를 참조)의 형태로 X-Y선상에 그렸다. 해당 구형직경의 입자직경은 X축이고, 질량퍼센트로 나타낸 입자의 비율은 Y축이다.

아래에 정의된 상세한 특성은 상기의 방법을 이용하여 얻은 곡선에서 유추되거나 계산된 것이다.

- 1. 톱컷(top cut)은, 각각의 경우 상기에서 얻어진 입자분포곡선으로부터 유추된 발명제품 또는 비교제품의 가장 거친 입자의 직경(μm)이다.
- 2. 발명제품 또는 비교제품의 평균입자직경은 Y축상의 50질량% 입자에 대한 값을 X축으로부터 유추한 입자직경(μm)이다.

이들 두 정의에 대한 더 자세한 정보에 대해서는 1984년 9월 23일-28일 루가노에서 열린 페인트 및 안료화학자 스위스협회의 27회 파티팩대회에서의 피. 벨거를 참조한다.

- 3. 경사도는 다음식으로부터 계산된다.

$$\frac{50\text{질량\%에서의 입자직경}(\mu m)}{20\text{질량\%에서의 입자직경}(\%)}$$

각 경우에서, 입자직경은 상기 방법을 이용하여 유추된다.

- 4. 명도의 측정(ISO 명도 R 457)은 확산조명을 가진 이중빔 스펙트로포토미터에 의해 광타입 D

65/10°를 이용하여 행해진다.

5. 고유 표면적의 측정은 DIN 66132에 따르는 베틀방법을 이용하여 행해졌다, 105℃에서 질량함량까지 미리 건조시켜둔 샘플을 질소세척을 하면서 항온기에서 250℃에서 1시간동안 방치하였다. 측정은, 액체 질소로 냉각하는 동안 측정가스로서 질소(N₂)를 이용하여 행하였다.

본 발명품은 종이충전제 및 코팅안료의 화학적, 물리적 성질을 개선시키기 위한 것일 뿐만 아니라, 매우빠른 속도에서 가동하는 현대식 제지기계에 알맞게 하기 위한 것이다.

본 발명품은 본 발명에 요구되는 변수가 얻어지는 방법으로 보통 방식으로 진행시킬 수 있다. 이는, 예를들면 공기분리를 이용하여 입자크기에 따라 분류함이 뒤따르는 건조분쇄에 의해 행해질 수 있다. 그러나 본발명의 내용 중에서, 습지성이나 침강성 충전제, 안료 또는 본 발명에 따르는 성질을 가진 탄산염을 포함하는 유사물질을 제조하는 것도 또한 가능하다. 본 발명에 따르는 탄산칼슘은 천연 토양성 탄산칼슘이나 침강성 탄산칼슘이다. 이에 의해 화학적, 물리적 성질의 독창적 조합은 항상 유지되어야 한다.

그것은 본 발명품의 예상밖의 좋은 성격을 나타내는데 요구되는 성질들의 조합이다. 개개의 성질에 대한 더 상세한 설명은 다음과 같다.:

1. 입자 형태 : PCC의 비늘형 장미모양의 형태는 불투명도를 증가시키는데 이롭다고 할지라도, 본 발명자는 종이의 불투명도도 역시 개개 입자의 확산계수를 증가시키는 것과는 별개로 다른 방법에 의해 이루어질 수 있다는 것을 발견했다. 이는 사방정계 또는 본질적으로 둥근모양 입자가 전범위의 성질에 유익하다는것을 보여주고 있다.

1) 그들은, 확산보조제로써 소듐폴리아크릴레이트를 이용하여 낮은 점성도에서 높은 고체농도를 가지는, 예를들면 150cp 북필드 100rpm에서 76% 고체 농도를 가지는 반죽수용액의 제조를 가능케한다.

2) 그들의 뛰어난 유동적인 성질(팽창성이 아닌)을 가지면서 높은 안료농도(예,70%)를 가지는 코팅 색의제조를 가능케한다.

3) 그들의 코팅된 종이의 광택에 유익한 영향을 미친다.

4) 그들의 높은 충전비(비코팅 종이에 대한)를 가진다.

상기의 이유로, 가능한 한 최저의 길이/넓이 비를 가지는 사방정계의 고체 입자형태를 선호한다. 발명자는 이상적으로, 입자의 80질량%부분의 4 미만의 길이/넓이 비를 가져야한다는 것을 발견했다.

이는 더이상의 과정없이 천연토양성 탄산칼슘을 이용하여 얻을 수 있다. 만일 침강성 탄산칼슘이 이용된다면, 침전의 상태가 비늘형인 것을 피하고, 역암질의 사방정계 수정이 증강되는 방법으로 선택 될 것이다.수정군이 결어된 PCC제조를 위한 또다른 기회는, 수정역암질을 감소시키기 위하여 PCC반죽을 강한 전단력으로 보내는 것이다. 이를 위해, 고품도를 얇은조각으로 갈라지게 하는데 이용되는 장치가 적당하다. 이런 종류의 입자형태와 함께, 종이는 25 내지 35%의 충전비까지 채워질 수 있다.

2. 명도:제지공업에서는, 각각 높은 명도를 가진 충전제 및 안료를 선호한다. 탄산칼슘은 이 조건을 만족한다. 명도의 수준은 적어도 95(타피필터)이어야 한다, 이는 비교적 간단히 PCC로 얻는다. 그 반면 천연토양성 탄산염은, 이수준까지 명도를 개선하기 위해 일반적으로 화학적 부유선별에 의한 처리를 필요로 한다. 부유선별은 또한, 일반적으로 석회석 또는 대리석과 동반하여 제지기계의 마멸에 부정적인 영향을 미치는 석영, 황철광, 녹니석 등 같은 불순물을 제거하는 장점도 가진다.

3. 평균통계 입자직경 : 평균통계 입자직경 및 입자분포는 종이충전제 및 코팅안료의 성질에 특히 중요하다는 것이 밝혀져있다. 만일 평균통계 입자직경이 너무 크다면, 예를들어 상기 몇몇 특허에서 실명한 바와 같이 크다면, 이는 나쁜 불투명도를 나타낼 것이다. 반면, 입자크기가 너무 미세하다면, 섬유 사이의 연결이 느슨하여 기계적인 성질에는 손해일 것이다.

본 발명은, 코팅안료로서 이용되는 탄산칼슘의 이상적인 입자크기가 0.4 내지 1.5μm(평균통계 입자 직경)의 범위라는 것을 발견했다. 이들 종류의 입자크기는 코팅된 고광택 종이를 생산하는 것이 가능하다.

4. 톱컷 : "톱컷"은 제품외 가장 거친 입자의 크기(μm)를 말한다. 예를들어, 10μm의 톱컷은 입자의 100%가 10마이크론보다 작다는 것을 의미한다.톱컷은 충전제의 마멸에 특히 중요하다.제지기계의 체의손상의 문제는, 종이의 충전비와 제지기계 속도가 증가할 경우에, 특히 결정적으로 된다.

톱컷을 낮춤에 의해, 충전제의 마멸을 현저하게 감소시키는 것이 가능하다는 것을 발견했다. 예상밖으로25 내지 30%의 충전비를 얻기 위해 제품은 3 미만의 아인레너(Einlehner)마멸치를 가져야 한다는 것을 발견했다. 이 수치는 174,000 회전(revolutions)에서 아인레너 연삭숫돌차(Einlehner grinding wheel) 영향하에서의 체의 무게손실을 나타낸다. 표 1은 톱컷에 관하여 다양한 탄산칼슘 충전제의 마멸치를 나타낸다.

표 1

	top cut (μm)	Einlehner값	최대충전비
1번 탄산칼슘	15μm	10	12%
2번 탄산칼슘	10μm	7	15%
3번 탄산칼슘	8μm	5	20%
본 발명 탄산칼슘	4μm	2.5	<30%

표 1에서의 최대 충전비는 더 이상 체손상이 일어나지 않는 수준이다.

본 발명의 충전제 또는 안료의 톱컷이 7마이크론 또는 미만임이 틀림없음을 나타낸다.

손상을 영두에 두면, 톱컷은 평균통계 입자직경보다 더 결정적인 계수이다.

따라서 보다 낮은 톱컷(5 마이크론 미만)이 특히 경제적이다.

더우기 7 μ m 또는 미만의 톱컷은 코팅종이에 완벽한 평활성과 좋은 광택을 주기 위해 필요하다.

기술적으로, 요구되는 톱컷은 충전제 또는 안료 반죽을 적절한 연마 및 원심분리로 보내어 조절한다.

5. 고유표면적 :베트에 따르는 고유표면적(m^2/g)이 제품의 불투명도의 측정방법이다. 이 특성은 예상밖으로 최대 충전비와 최적의 유동성에 중요하다.

19 m^2/g 초과인 고유표면적은 충전비를 증가시킬 가능성을 감소한다. 게다가, 이는 또한 코팅종이의 광택을 감소한다. 이는 고유 표면적의 높을수록, 더 많은 매개체가 요구된다는 사실에 의해 설명된다.

그러나 반면, 8 m^2/g 미만의 고유표면적은 다양한 요인때문에 예상밖의 단점을 가진다.

충전제로 이용될 때는 기계적인 성질이 해롭게 영향을 받으며, 코팅안료로 이용될 때는 6 m^2/g 미만의 더 작은 고유표면적은 매우 정확하지 않은 평균통계 입자직경에 해당한다.

6. 입자분포 및 R비:본 발명품의 입자분포는 상기 "세디그래프 5000"법을 이용하여 결정된다. 보통의 전문가들은 이런 목적에 이 장치의 적용이 익숙하다.

제1도는 전형적인 입자분포곡선이다.

상기 설명한 바와 같이, 본 발명품의 입자형태는 사방정계 또는 본질적으로는 동글다. 이런 입자형태는 제지기계의 배수가 잘되어 이롭지만, 높은 확산계수와 좋은 불투명도에는 적절하지 못하다.

이때문에 본 발명의 다른 중요한 성격은 좋은 불투명도를 이루기 위한 것에 인접해야 한다. 예상밖으로, 주어진 충전비에서의 종이의 불투명도는, 입자내용물을 0.2마이크론 미만까지 증가시키지 않으면서 평균통계 입자직경을 1.5마이크론 미만까지 감소시킴으로써 증가시킬 수 있다는 것을 발견했다.

입자크기(또는 평균통계 입자직경)를 감소시킴에 따라, 충전제의 고유표면적이 증가하여, 이는 이론적으로는 산란효과 즉, 불투명도를 증가시키는 것이 예상되었다. 그러나 실험은 기대에 어긋나는 결과를 낳았다. 평균통계 입자직경의 매우 큰 감소는 불투명특성에서의 아주 작은 증가를 일으킬 뿐이다.

이러한 현상은 평균통계 입자직경을 1.5 마이크론 아래까지 감소시킴에 따라 동시에 0.25 마이크론 미만의 초미세입자가 비교적 큰 부분 생긴다는 사실에 의해 설명될 수 있다. 이들 초미세 입자는 파장보다 짧으며, 따라서 불투명도에 기여하는 바가 없다. 연마와 침전조건에 따라 0.25마이크론 만의 이용할 수 없는 입자의 부분은 0.7 마이크론의 평균통계 입자직경을 가지면서 질량의 28%를 차지한다.

따라서 본 발명은 특히 탄산칼슘같은 충전제 또는 안료는 1.5마이크론미만으로 평균통계 입자직경을 가지면서 입자분포가 가능한 한 좁은 것을 이용하여야 한다는 것을 발견했다.

동시에 과량의 0.2마이크론미만의 입자도 역시 코팅종이의 광택에 좋지 않으며, 그는 더 높은 고유 표면적및 따라서 더 높은 매개체요구도 관련될 수 있다는 것을 발견했다.

본 발명의 내용 내에 허용되는 0.2마이크론미만의 입자수를 계산하는 한 방법은 R를 이용하는 것이다.

$$R = \frac{\text{1마이크론 미만의 입자}(\%)}{\text{0.2마이크론 미만의 입자}(\%)}$$

조절되지 않은 연마 또는 침전조건 하에서, 이 비율은, 예를들면 2.6만큼 낮은 수치를 가지기도 한다.

$$\text{예. } R = \frac{73\% < 1\mu\text{m}}{28\% < 0.2\mu\text{m}} = 2.6$$

본 발명에 따르면, R값은 8 또는 그 이상이어야 한다.

표 2.는 본 발명품과 비교하여 선행기술에 대한 탄산칼슘의 불투명도(확산계수)와의 비교예를 나타낸다.

표 2

충전물종류	툽컷(μm)	평균입자직경(μm)	1μm미만입자(%)	0.2μm미만입자(%)	R	확산계수	경사도
1번	15	4	25	10	2.5	<1000	
2번	10	2.5	30	12	2.5	<1000	
3번	8	2.0	30	10	30	1200	
4번	4	0.7	73	28	2.6	1400	
분발명 5번	4.6	0.7	95	7	12.9	2500	1.21

7. 입자분포 및 경사도 : 본 발명의 또다른 기본적인 성격은 경사도(제1도 참조)이다. 주어진 평균 직경(50% 에서의 마이크로론)에서 입자분포는 넓거나 좁을 것이다. 넓은 입자분포 또는 낮은 경사도를 가지는 제품을 매우 거친 입자에서부터 매우 미세한 입자까지 입자크기의 전범위를 포함할 것이다. 좁은 입자분포 또는 높은 경사도에서는, 입자크기 범위는 상응하여 좁을 것이다. 이 한계에서 모든 입자는 평균직경을 가질것이다.

**50질량%의 입자직경(μm)
20질량%의 입자직경(μm)**

경사도는 $\frac{50\text{질량\%의 입자직경}(\mu\text{m})}{20\text{질량\%의 입자직경}(\mu\text{m})}$ 의 비로 나타낸다. 이 비는 이미 미국특허 4,767,464에 알려져 있다. 이 특허는 1.2 내지 2.1사이의 경사도 및 0.5 내지 1.8μm범위의 입자직경에서 30 내지 98 질량% 입자분율을 가진 탄산칼슘을 나타낸다. 이 특허에서는, 본 발명의 근간을 이루는 고유 표면적, R비(상기 참조)와 입자형태, 또는 입자의 길이/넓은 비가 나타나있지 않다.

본 발명의 종이충전제의 불투명도 및 코팅안료의 광택에 관한 최상의 결과가 1.4 미만의 경사도였다는 것을 발견했다.

전형적인 발명제품은 50%의 0.7μm 미만입자 및 20%의 0.5μm 미만입자를 가진다.

또다른 전형적인 발명제품은 50%의 0.5μm 미만입자 및 20%의 0.4μm 미만입자를 가진다.

특허청구의 범위 제1항에 따르는 그리고 이상적으로는 중속항에 따르는 상기 성격들의 조합은 탄산염, 특히 종이충전제나 코팅 안료로써 쓰일때의 탄산칼슘(천연 또는 침강성 탄산칼슘)같은 탄산염을 함유하는 제품에서의 예상밖의 유익한 성질을 만든다.

다음 표 3. 및 표 3a.는 최대의 충전비 및 불투명도에 관하여 선행기술의 세가지 제품과 본 발명을 비교하여 나타낸 것이다. 이에 의한 인열강도(tear strength)등 같은 다른 물리적 변수는 더높은 충전비에 의해 중요하게 영향받지 않는다.

실시예는 다음 조건에서 행해진다.

원성분비를 가진 비목질 셀페이트 셀룰로오스, 20질량% 육송, 80질량% 자작나무, 23. SR의 비이팅도.

건조 종이에 보존보조제 양이온성의 폴리아크릴아미드 0.06질량%

시이트포머 래피드 코팅법(Sheet former rapid Kothern method).

표 3

탄산칼슘	툽컷(μm)	평균입자직경(μm)	0.2μm미만 입자(%)	최대충전비	불투명도
탄산칼슘 1번	13	4	—	12%	84%
탄산칼슘 2번	10	2.5	—	15%	86%
탄산칼슘 3번	8	2	—	20%	88%
탄산칼슘(제1도발명)	4	0.7	7%	25%	91%
탄산칼슘 5번	4	0.8	20%	20%	89%

표 3a

탄산칼슘	종이광택
탄산칼슘 1번	25%
탄산칼슘 2번	33%
탄산칼슘 3번	36%
탄산칼슘(제1도발명)	55%
탄산칼슘 5번	48%

표 3a.에서, 염기성 종이는, 비목질 셀페이트 셀룰로오스, 20질량% 육송, 80% 자작나무, 23. SR 비이팅도, 20% 탄산칼슘 3번의 조성을 가진 고팅 실시예에 이용되었다.

사용된 코팅색의 조성비는 다음과 같다. :

탄산칼슘 100부
 스티롤아크릴레이트 유액 10.5부
 카르복시메틸 셀룰로오즈 0.5부
 고체함량 67%(물로 조절)
 pH 9(5% 수산화나트륨 용액으로 조절)
 및 코팅조건:

실현실용 코팅기계(블레이드 코터)

양은 129/m²

코팅면:상급면의 체

코팅후의 종이습도:5.5%

다음과 같은 광택 조건으로 :

70 데카뉴튼/cm, 토올러온도 80℃에서 작은 웨퍼스-2 레브러토리 로올러 카렌다 4가 통과한다.

광택측정은 타피 기준 T 480 0M-90, 각도 75도로 처리된다.

측정된 탄산칼슘은 각각 천연토양성 탄산칼슘이었다.

25% 이상까지 충전비를 증가시키는 창의적인 가능성은 특허청구의 범위에 따라 성격을 조합시킨 결과이다.

본 발명의 탄산칼슘은 높은 고체함량을 가진 유동성면에서 그리고 코팅 종이의 광택면에서 코팅안료로써의 예상밖의 좋은 성질을 입증했다.

이같이 좋은 유동성은, R비 및 경사도를 경유한 입자분포의 창의적인 조절에 의한 것이 아니라 유동 입자로부터 예상됨이 틀림없다. 코팅종이의 광택의 개선은 적을 것처럼 보인다. 다음 표 4.는 및가치 비교치를 보여준다.

표 4

톱컷	4 내지 7μm 사이
1μm 이하	70% 내지 95% 사이
0.7μm 이하	50% 내지 80% 사이
0.5μm 이하	20% 내지 60% 사이
0.2μm 이하	1% 내지 7% 사이

이에 의해 바람직하게는

R≥8

경사도≤1.4 및

평균입자직경:0.4-1.5 μm

여기도 역시, 좋은 성질은 본 발명에 따르는 성격들의 조합의 결과이다. 표 4.는 본 발명에 따르는 전형적인 탄산칼슘을 포함한다.

제지산업에서 선행기술에 따르면, 침강성 탄산칼슘(반죽수용액의 형태로)은 종이충전제로써 이용되어 특히 불투명도를 개선하기 위하여 쓰이는 반면, 천연 토양성 탄산칼슘은 그들의 뛰어난 유동성을 이용하기 위하여 코팅안료로써 이용된다.

본 발명은 최초로, 하나의 제품으로 종이충전제로써 그리고 코팅안료로써 동등하게 이용하는 것을 가능하게 했다. 부수적 장점은 반죽공급탱크 및 장치 취급의 결과적인 단순화이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

a) 사방정계 또는 주로 둥근입자형태, b) 1.1내지 1.4의 경사도(기울기),

c) $R_{비} = \frac{입자\% < 1\mu m}{입자\% < 0.2\mu m}$ 가 8 내지 19, d) 6 내지 15m²/g의 고유 표면적, e) 7 μm 미만의 톱컷, 및 f) 0.4 내지 1.5 μm 사이의 평균통계 입자직경인 것을 특징으로 하는 탄산염 함유 무기 충전제 또는 안료.

청구항 2

제1항에 있어서, 경사도가 1.2 내지 1.4사이인 것을 특징으로 하는 탄산염 함유 무기 충전제 또는 안료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, R이 8 내지 14인 것을 특징으로 하는 탄산염 함유 무기 충전제 또는 안료.

청구항 4

제1항에 있어서, 6 내지 $13\text{m}^2/\text{g}$ 의 베틀에 의한 고유표면적을 가지는 것을 특징으로 하는 탄산염 함유 무기 충전제 또는 안료.

청구항 5

제1항에 있어서, 톱컷이 4 내지 $7\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 탄산염 함유 무기 충전제 또는 안료.

청구항 6

제1항에 있어서, 평균통계 입자직경이 0.5 내지 $0.9\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 탄산염 함유 무기 충전제 또는 안료.

청구항 7

제1항에 있어서, 명도가 95 타피보다 큰 것을 특징으로 하는 탄산염 함유 무기 충전제 또는 안료.

청구항 8

제1항에 있어서, 톱컷이 $6\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 탄산염 함유 무기 충전제 또는 안료.

청구항 9

제1항에 있어서, 입자의 70%가 $1\mu\text{m}$ 미만인 것을 특징으로 하는 탄산염 함유 무기 충전제 또는 안료.

청구항 10

제1항에 있어서, 입자의 95%가 $1\mu\text{m}$ 미만인 것을 특징으로 하는 탄산염 함유 무기 충전제 또는 안료.

청구항 11

제1항에 있어서, 입자의 5% 미만이 $0.2\mu\text{m}$ 미만인 것을 특징으로 하는 탄산염 함유 무기 충전제 또는 안료.

청구항 12

제1항에 있어서, 입자의 7% 미만의 $0.2\mu\text{m}$ 미만인 것을 특징으로 하는 탄산염 함유 무기 충전제 또는 안료.

청구항 13

제1항에 있어서, a) 사방정계 또는 주로 둥근입자형태, b) 1.1 내지 1.4 사이의 경사도(기울기), c) $R\text{비} = \frac{\text{입자}\% < 1\mu\text{m}}{\text{입자}\% < 0.2\mu\text{m}}$ 8 내지 19, d) 6 내지 $15\text{m}^2/\text{g}$ 의 고유표면적, e) $7\mu\text{m}$ 미만의 톱컷, f) 0.4 내지 $1.5\mu\text{m}$ 사이의 평균통계 입자직경, g) 입자질량의 80%가 길이/넓이 비가 4 미만, h) 명도가 적어도 95 타피인 것을 특징으로 하는 탄산염 함유 무기 충전제 또는 안료.

청구항 14

제1항에 있어서, 천연 및/또는 침강성 탄산칼슘으로 구성되는 것을 특징으로 하는 탄산염 무기 충전제 또는 안료.

청구항 15

제1항에 있어서, 입자의 80%가 $1\mu\text{m}$ 미만인 것을 특징으로 하는 탄산염 함유 무기 충전제 안료.

청구항 16

제1항에 따르는 탄산염 함유 무기 충전제 또는 안료를 제지공업에서 종이 충전물 및 코팅안료에 사용하는 방법.

도면

도면1

입자 분포 곡선

