



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월28일
(11) 등록번호 10-2571838
(24) 등록일자 2023년08월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21H 19/82 (2006.01) D21H 19/20 (2006.01)
D21H 21/16 (2006.01) D21H 23/70 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D21H 19/826 (2013.01)
D21H 19/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0144952
(22) 출원일자 2020년11월03일
심사청구일자 2020년11월03일
(65) 공개번호 10-2022-0059609
(43) 공개일자 2022년05월10일
(56) 선행기술조사문헌
JP2015227517 A*
KR101918042 B1*
KR101974895 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
강원대학교산학협력단
강원도 춘천시 강원대학길 1 (효자동)
(72) 발명자
류정용
강원도 춘천시 지석로 97, 109동 903호(석사동, 현진에버빌1차)
이광섭
강원도 춘천시 삭주로80번길 7-7, 101호
최경화
강원도 춘천시 안마산로 133, 113동 506호(e편한 세상 춘천 한숲시티)
(74) 대리인
김정현

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 최종운

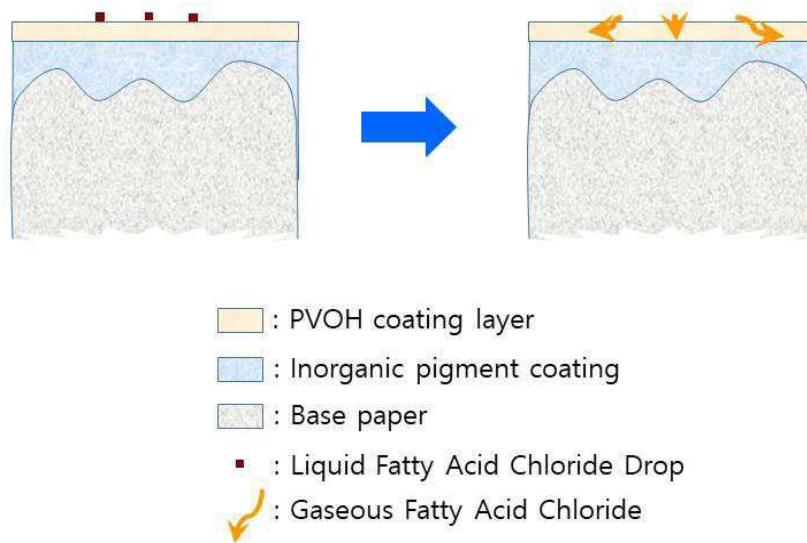
(54) 발명의 명칭 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅층을 포함하는 소수화 종이 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 소수화 종이의 제조방법은 폴리비닐알코올 코팅층과 종이층 사이에 무기안료 코팅층을 형성하므로 압착 가열 기상 그래프팅에 사용하는 기화 염화지방산이 폴리비닐알코올 코팅층에만 반응하게 되어 향상된 소수화 효율을 보인다.

따라서 종래의 소수화 종이보다 적은 양의 폴리비닐알코올 코팅과 적은 양의 염화지방산만으로도 상용 가능한 수준의 우수한 발수성능을 가진 소수화 종이를 제조할 수 있을 뿐 아니라 압착 가열 기상 그래프팅시 발생하는 부산물인 염산의 형성이 적어 폴리비닐알코올 코팅층의 변색이 적은 장점이 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

D21H 19/40 (2013.01)

D21H 19/60 (2013.01)

D21H 21/16 (2013.01)

D21H 23/70 (2013.01)

D21H 27/30 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711115090
과제번호	2018R1A2B2003646
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	크로마토제닉 R2R 소수화 기술을 이용한 기능성 한지 소재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	강원대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

종이층; 상기 종이층상에 형성된 염산과 염화지방산에 반응하지 않는 무기안료 코팅층; 및 상기 염산과 염화지방산에 반응하지 않는 무기안료 코팅층상에 형성되며 소수화된 폴리비닐알코올 코팅층;을 포함하는 소수화 종이이며,

상기 무기안료코팅층은 백토-접착제 혼합물을 8 내지 12 g/m²으로 도포하여 형성한 것을 특징으로 하며;

상기 소수화된 폴리비닐알코올 코팅층은 폴리비닐알코올을 2.5 내지 5 g/m²으로 도포하되 표면거칠기가 2 μm가 되도록 하고 염화지방산 600 mg/m²을 도포하여 압축 가열 기상그래프팅 방법으로 소수화한 것을 특징으로 하며;

상기 소수화 종이는 끓는 물에서 1800초 경과 후 Cobb 사이즈도가 7.1g/m²이며; 변색정도(ΔE^(LAB))가 10인 것을 특징으로 하는 소수화 종이.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

종이층상에 염산과 염화지방산에 반응하지 않는 백토와 스테린/부타디엔 에멀전 접착제를 혼합하여 제조한 백토-접착제 혼합물을 8 내지 12 g/m²으로 도포하는 방법으로 무기안료 코팅층을 형성하여 무기안료 코팅 종이를 제조하는 제 1 단계;

상기 무기안료 코팅 종이의 염산과 염화지방산에 반응하지 않는 무기안료 코팅층상에 폴리비닐알코올을 2.5 내지 5 g/m²으로 도포하되 표면거칠기가 2 μm가 되도록 폴리비닐알코올 코팅층을 형성하여 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅 종이를 제조하는 제 2 단계;

상기 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅 종이의 폴리비닐알코올 코팅층에 염화지방산 600 mg/m²을 도포하고 압축 가열 기상 그래프팅 방법으로 소수화하여 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅 소수화 종이를 제조하는 제 3 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 소수화 종이의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 무기안료 코팅층은 상기 염화지방산을 이용한 압축 가열 기상 그래프팅 방법 시 발생하는 기화된 염화지방산이 종이층으로 이동하는 것을 억제하고 염산(HCl)과 반응하여 물을 형성하지 않는 것을 특징으로 하는 소수화 종이의 제조방법.

청구항 7

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅층을 포함하는 소수화 종이 및 이의 제조방법에 관한 것으로 염화지방산 및 염산과 반응하지 않는 무기안료 코팅층을 폴리비닐알코올 코팅층과 종이층 사이에 형성하여 종이의 표면거칠기(Surface Roughness)를 개선하는 동시에 기화된 염화지방산이 종이층으로 확산되어 소모되는 것을 억제하므로 압착 가열 기상 그래프팅 반응에 소요되는 염화지방산의 사용량을 절감하며 소수화 반응의 효율을 향상시키고 폴리비닐알코올의 변색 없이 우수한 열수 저항성을 부여하는 소수화 종이의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 소수화 종이에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 프랑스의 다니엘 사마인(Daniel Samain) 등은 염화지방산의 기상 그래프팅 반응을 이용한 셀룰로오스의 소수화 처리를 이용하여 친수성 셀룰로오스 표면을 소수화하는 새로운 기술 및 장비를 개발하였다(특허문헌 US6342268, US8637119, EP2231401, US2013-0199409, US2014-0113080, 및 US2013-0236647 참조). "Chromatogenic Technology" 라고도 불리는 이 기술로 하기 화학식 1과 같이 수산기를 포함한 친수성 표면에 기체상의 염화지방산을 반응시켜 지방산 에스테르를 형성하므로 친수성 표면을 소수화한다.

화학식 1

[0004]
$$\text{S-OH} + \text{RCOCl} \leftrightarrow \text{S-O-CO-R} + \text{HCl} \quad (\text{R은 알킬 또는 알케닐})$$

[0006] 종래의 기상 그래프팅 장치는 드롭드라이어로부터 기체로 반응열이 전달되어 기체의 수산기와 기화된 염화지방산이 효과적으로 반응하도록 고안되었다(특허문헌 US2013-0236647 참조). 그러나 상기 기상 그래프팅 장치는 기체의 장력에만 의존하여 드롭드라이어와 기체가 접하므로 드롭드라이어에서 기체로 반응열이 충분히 전달되지 못하는 문제점이 있었다. 상기 반응열이 충분히 전달되지 못하면 기상 그래프팅 반응의 효율이 저하되고 결과적으로 기체의 내수성이 저하된다. 또한, 상기 기상 그래프팅 장치는 기화된 염화지방산이 기상 그래프팅 반응을 이루기 전에 기체와 드라이어 사이의 간극을 통해 유실됨에 따라 소수화 효율이 저하되는 문제가 발생하였다.

[0007] 이에 본 발명자는 압착 가열 기상 그래프팅 소수화 장치와 이를 이용하여 제조한 내열수성 종이 및 유흡착 종이에 대한 한국 특허를 등록한 바 있는데, 상기 압착 가열 기상 그래프팅 소수화 장치는 건조롤러(가열롤러)를 감싸 압착하는 비통기성 드라이어 벨트를 제공하여 건조롤러에 의해 기화된 염화지방산이 기체와 반응치 않고 소산되는 것을 방지하므로 기상 그래프팅 반응효율을 향상시킨 특징이 있었다(특허문헌 KR10-1974895 참조). 따라서 상기 압착 가열 기상 그래프팅 소수화 장치를 이용하면 단위면적당 염화지방산의 함량을 현격히 증가시킬 수 있으므로 특히 고온의 물을 함유하는 음식물 등을 포장하거나 담을 수 있는 용기의 재료로 폴리비닐알코올 코팅한 종이를 강하게 소수화 할 수 있게 되었다.

[0008] 종래에는 종이가 끓는 물에도 견딜 수 있는 정도의 소수화 즉, 끓는 물에서 1800초 경과 후 Cobb 사이즈도(이하, Cobb₁₈₀₀ 사이즈도) 10g/m² 이하로 소수화 되기 위하여 그래프트 반응에 소요되는 염화지방산인 팔미토일 클로라이드가 1,000mg/m² 이상 요구되었다. 그러나 분자동력학적으로 분석하여보면, 폴리비닐알코올 코팅량 7g/m² 기준으로 표면에 노출된 수산기를 모두 그래프팅 처리하는데 필요한 팔미토일 클로라이드의 소요량은 0.5mg/m² 내외로써 끓는 물에도 견딜 만큼 폴리비닐알코올 코팅면을 강하게 소수화하는데 소요되는 팔미토일 클로라이드량 1,000mg/m²의 1/2000밖에 되지 않는다. 이것은 폴리비닐알코올 코팅면이 소수성을 띠도록 개질하는데 이론적으로 필요한 염화지방산 양보다 2000배 이상 많은 양이 소모되고 있다는 의미이다.

[0009] 상기과 같이 과량의 염화지방산이 폴리비닐알코올 코팅층을 소수화시키기 위해 소모되는 이유는 염화지방산이

표면의 수산기와 반응하며 그 자리에 머무르지 않고 폴리비닐알코올 코팅층 내부로 침투해 들어가 종이층 등으로 확산되기 때문이다. 소수화 과정에서는 표면의 소수화만으로도 충분한 발수성을 획득할 있다. 그러나 상기 폴리비닐알코올과 종이는 기체가 확산 가능한 구조로 이루어져 있어 소수화 과정에서 기화된 염화지방산이 내부로 침투하므로 코팅층 표면 소수화가 비효율적으로 수행될 수밖에 없었다. 게다가 염화지방산의 소모량이 많다는 것은 그만큼 그래프팅 반응에 많은 에너지가 소요되고 긴 반응시간이 요구되며 반응의 부산물인 염산(HCl)가 스가 많이 형성되는 만큼 폴리비닐알코올 코팅층의 변색이 심해짐을 의미한다. 즉, 강한 소수성을 부여하기 위해 염화지방산의 소모량이 많은 만큼 소수화약품 비용이 많이 들 뿐만 아니라 소수화 에너지 비용이 함께 증가하고 소수화 처리 속도가 느려지며 소수화 처리된 종이의 색이 심하게 변색되는 문제점을 피할 수 없었다.

[0010] 따라서 값비싼 염화지방산의 소모량을 줄이면서도 강한 소수성 종이를 제조할 수 있는 기상 그래프팅 방법이 개발된다면, 소수화 종이의 제조비용이 절감되고 생산 효율이 개선될 뿐 아니라 소수화 반응과정에서 생산되는 염산가스가 줄어들어 변색을 방지하면서 산에 대한 중화 처리 비용 또한 절감할 수 있을 것으로 기대된다.

[0011] 본 명세서에서 언급된 특허 및 참고문헌은 각각의 문헌이 참조에 의해 개별적이고 명확하게 특정된 것과 동일한 정도로 본 명세서에 참조로 삽입된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 한국등록특허 10-0862043
(특허문헌 0002) 미국등록특허 US 6342268
(특허문헌 0003) 미국등록특허 US 8637119
(특허문헌 0004) 유럽등록특허 EP 2231401
(특허문헌 0005) 미국공개특허 US 2013-0199409
(특허문헌 0006) 미국공개특허 US 2014-0113080
(특허문헌 0007) 미국공개특허 US 2013-0236647
(특허문헌 0008) 한국등록특허 10-1713416
(특허문헌 0009) 한국등록특허 10-1974895

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위하여, 종이층상에 염화지방산 및 염산과 반응하지 않는 무기안료 코팅층을 형성하고 상기 무기안료 코팅층상에 폴리비닐알코올 코팅층을 형성하므로 종이의 표면거칠기(Surface Roughness)를 개선하는 동시에 기화된 염화지방산이 종이층으로 확산되는 것을 방지하므로 폴리비닐알코올을 종래의 코팅량보다 더 적은 양으로 코팅하고 압착 가열 기상 그래프팅 반응에 소요되는 염화지방산의 적용량을 더 적은 양으로 사용하여도 우수한 발수성능을 가지면서도 폴리비닐알코올의 변색 없는 소수화 종이의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조한 소수화 종이를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0015] 본 발명의 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 발명의 상세한 설명, 청구의 범위 및 도면에 의해 보다 구체적으로 제시된다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명은 종이층; 상기 종이층상에 형성된 무기안료 코팅층; 및 상기 무기안료 코팅층상에 형성되며 소수화된 폴리비닐알코올 코팅층;을 포함하며 끓는 물에서 1800초 경과 후 Cobb 사이즈도(Cobb₁₈₀₀ 사이즈도)가 1 내지 9.5g/m²인 것이 특징인 소수화 종이를 제공한다.

[0018] 상기 소수화된 폴리비닐알코올 코팅층은 염화지방산과 압축 가열 기상그래프팅 방법을 이용하여 소수화된 것을 특징으로 하며 상기 무기 안료는 백토, 활석, 및 규조토 등 염산과 염화지방산에 반응하지 않는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명은 종이층상에 무기안료 코팅층을 형성하여 무기안료 코팅 종이를 제조하는 제 1 단계; 상기 무기안료 코팅 종이의 무기안료 코팅층상에 폴리비닐알코올 코팅층을 형성하여 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅 종이를 제조하는 제 2 단계; 상기 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅 종이의 폴리비닐알코올 코팅층을 염화지방산을 이용한 압축 가열 기상 그래프팅 방법으로 소수화하여 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅 소수화 종이를 제조하는 제 3 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 소수화 종이의 제조방법을 제공한다. 상기 무기안료 코팅층은 상기 염화지방산을 이용한 압축 가열 기상그래프팅 처리시 발생하는 기화된 염화지방산이 종이층으로 이동하는 것을 억제하고 염산(HCl)과 반응하여 물을 형성하지 않는 것을 특징으로 하며 상기 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅 종이의 표면 거칠음도는 4 μ m 미만인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 소수화 종이의 제조방법은 폴리비닐알코올 코팅층과 종이층 사이에 무기안료 코팅층을 형성하므로 압축 가열 기상 그래프팅에 사용하는 기화 염화지방산이 폴리비닐알코올 코팅층에만 머물게 되어 향상된 소수화 효율을 보인다.

[0022] 따라서 종래의 소수화 종이보다 적은 양의 폴리비닐알코올 코팅과 적은 양의 염화지방산만으로도 상용 가능한 수준의 우수한 발수성을 가진 소수화 종이를 제조할 수 있을 뿐 아니라 압축 가열 기상 그래프팅시 발생하는 부산물인 염산의 형성이 적어 폴리비닐알코올 코팅층의 변색이 적은 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 무기안료 코팅층이 포함되지 않은 폴리비닐알코올(PVOH) 코팅 종이를 염화지방산과 압축 가열 기상 그래프팅으로 소수화하는 과정을 모식도로 보여준다.

도 2은 본 발명의 무기안료 코팅층이 포함된 폴리비닐알코올(PVOH)-무기안료(Inorganic pigment) 이중코팅 종이를 염화지방산과 압축 가열 기상 그래프팅으로 소수화하는 과정을 모식도로 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명은 종이층; 상기 종이층상에 형성된 무기안료 코팅층; 및 상기 무기안료 코팅층상에 형성되며 소수화된 폴리비닐알코올 코팅층;을 포함하는 소수화 종이를 제공한다. 상기 소수화 종이는 염화지방산과 압축 가열 기상 그래프팅 방법을 이용하여 소수화되어 끓는 물에서 1800초 경과 후 Cobb 사이즈도가 10g/m²미만 수준의 우수한 발수 성능을 가지는 종이를 의미한다.

[0026] 본 발명의 실시예에 의하면, 본 발명의 소수화 종이는 끓는 물에서 1800초 경과 후 Cobb 사이즈도가 1 내지 9.5g/m²인 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 상기 1800초 경과 후 Cobb 사이즈도가 5 내지 8g/m²이며, 보다 바람직하게는 상기 1800초 경과 후 Cobb 사이즈도가 7.1g/m²이다.

[0027] 상기 무기안료는 백토, 활석, 및 규조토 등 염화지방산과 염산에 반응하지 않는 무기안료를 사용하며 염화지방산의 압축 가열 기상 그래프팅 방법을 통한 소수화 과정에서 발생하는 염산과 반응하지 않는 것을 특징으로 한다. 상기 무기안료 코팅층은 염화지방산을 이용한 기상 그래프팅 방법으로 소수화시 공급된 기화 염화지방산이 종이층으로 확산되는 것을 방지하여 폴리비닐알코올 코팅층의 소수화 효율을 향상시키는 역할을 한다.

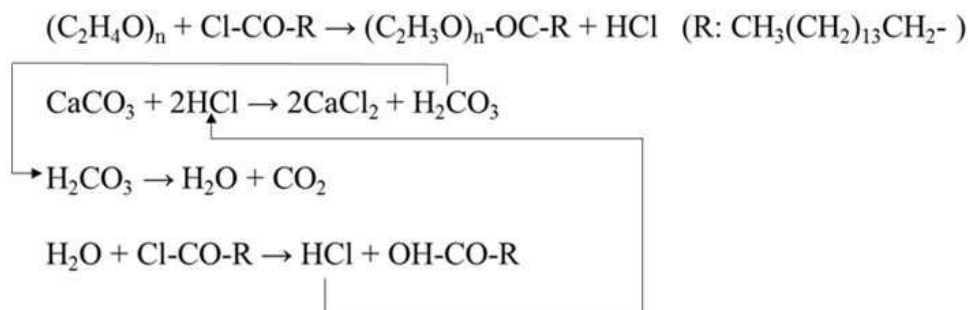
[0028] 본 발명의 소수화 종이는 종래의 염화지방산의 압축 가열 기상 그래프팅 방법을 이용하여 제조한 폴리비닐알코올 소수화 종지와 동일한 발수성을 가지면서도 폴리비닐알코올 코팅량 및 염화지방산 적용량이 1/2 미만으로 감소하여 경제적인 뿐 아니라 변색되지 않아 종이 그대로의 색을 유지할 수 있는 장점이 있다. 또한 자연 분해 가능한 폴리비닐알코올 및 종이 그리고 자연에서 유래한 무기안료를 포함함에도 불구하고 종래의 플라스틱을 코팅하여 제조한 소수화 종지와 동일한 발수성을 가지므로 친환경적인 특징이 있다.

[0029] 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 소수화 종이의 제조방법을 제공한다:

[0030] 제 1 단계: 종이층상에 무기안료 코팅층을 형성하여 무기안료 코팅 종이를 제조하는 단계;

- [0031] 제 2 단계: 상기 무기안료 코팅 종이의 무기안료 코팅층상에 폴리비닐알코올 코팅층을 형성하여 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅 종이를 제조하는 단계; 및
- [0032] 제 3 단계: 상기 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅 종이의 폴리비닐알코올 코팅층을 염화지방산을 이용한 압착 가열 기상 그래프팅 방법으로 소수화하여 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅 소수화 종이를 제조하는 단계.
- [0034] **제 1 단계: 종이층상에 무기안료 코팅층을 형성하여 무기안료 코팅 종이를 제조하는 단계.**
- [0035] 본 발명은 종이상에 무기안료 코팅층을 형성한다. 상기 무기안료 코팅층은 종이의 표면거칠기(Surface Roughness)를 개선하는 동시에 상기 염화지방산을 이용한 압착 가열 기상그래프팅 처리시 발생하는 기화된 염화지방산이 종이층으로 이동하는 것을 억제하며 염산(HCl)과 반응하여 물을 형성하지 않는 것을 특징으로 한다. 상기 무기안료는 물에 분산 가능한 무기 입자를 사용하며 10% 내외의 접착제 등과 함께 물에 분산 및 배합된 후 종이 표면에 코팅되며 상기 종이층 상에 8 내지 12g/m² 수준으로 도포되어 코팅된다. 바람직하게는 상기 무기안료는 상기 종이층 상에 9 내지 11g/m² 수준으로 도포되며 보다 바람직하게는 상기 종이층 상에 10g/m² 수준으로 도포되어 포장된다. 상기 무기안료가 8g/m² 미만으로 도포되어 코팅되면 기화 염화지방산이 종이층으로 확산되어 소수화 효율이 저하될 수 있으며 상기 무기안료가 12g/m²을 초과하여 도포되더라도 기화 염화지방산의 종이층 확산 억제효과가 더 향상되지 않는다.
- [0036] 본 발명의 무기안료 코팅층은 분해되지 않아 환경오염을 초래하는 플라스틱과 달리 종이의 재활용 과정 중 해리 단계에서 미분화되므로 정선설비에 부담을 주지 않으며 자연에서 유래한 무기물을 사용하므로 친환경적인 장점이 있다.
- [0037] 본 발명의 무기안료는 산성성분과 반응하지 않는 특징이 있다. 본 발명의 실시예에 따르면, 산성을 중화하는 특성이 있는 알칼리성 탄산칼슘(CaCO₃)을 무기안료 코팅층에 사용하게 되면 중화 반응에 따라 물 분자가 형성되어 염화지방산이 추가로 소모되는 문제점이 있다(하기 화학식 2 참조).

화학식 2



- [0038]
- [0040] 따라서 본 발명에서는 산성 성분과 반응하지 않는 백토와 활석, 규조토 등으로 무기안료 코팅층을 형성한다.
- [0042] **제 2 단계: 무기안료 코팅 종이의 무기안료 코팅층상에 폴리비닐알코올 코팅층을 형성하여 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅 종이를 제조하는 단계.**
- [0043] 본 발명은 무기안료 코팅 종이의 무기안료 코팅층상에 폴리비닐알코올 코팅층을 형성한다. 종래의 폴리비닐알코올 코팅층을 포함하는 소수화 종이는 종이 표면의 펄프 섬유가 노출되지 않도록 7g/m² 이상의 충분한 코팅층을 형성하여야 하였으며 염화지방산의 압착 가열 기상 그래프팅에 의한 표면 소수화 효율이 불량하여 고가의 염화지방산을 과량을 사용하여야 하는 문제점이 있었다.
- [0044] 본 발명에서는 상기 무기안료 코팅층을 먼저 형성하여 표면거칠기를 감소시키고 그 위에 폴리비닐알코올 코팅층을 형성한다. 따라서 본 발명의 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅 종이는 표면거칠기가 4μm 미만인 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅 종이는 표면거칠기가 2μm이다. 상기 종이의 표면거칠기가 4μm를 초과하게 되면 폴리비닐알코올 코팅층을 7g/m² 이상으로 충분히 형성하더라도 염화지방산의 압착

가열 기상 그래프팅 과정에서 기화 염화지방산이 유실되어 소수화 효율이 저하되는 문제점이 있었다. 본 발명에서는 상기 코팅을 통하여 종이의 표면거칠기를 $4\mu\text{m}$ 미만으로 조절하였으므로 기화 염화지방산의 유실로 인한 소수화 효율 저하의 문제점이 없다.

[0045] 본 발명에서는 상기 무기안료 코팅층상에 폴리비닐알코올을 2.5 내지 $5\text{g}/\text{m}^2$ 으로 도포하여 폴리비닐알코올 코팅층을 형성한다. 바람직하게는 3 내지 $4\text{g}/\text{m}^2$ 으로 도포하여 폴리비닐알코올 코팅층을 형성하며 보다 바람직하게는 $3.5\text{g}/\text{m}^2$ 으로 도포하여 폴리비닐알코올 코팅층을 형성한다. 상기 도포량이 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 미만이면 소수화되는 폴리비닐알코올 코팅층이 너무 얇아 발수능력이 저하될 수 있으며 상기 도포량이 $5\text{g}/\text{m}^2$ 을 초과하더라도 발수능력은 더 향상되지 않는다.

[0046] 본 발명의 실시예에 따르면, 본 발명의 소수화 종이는 종래의 폴리비닐알코올 코팅층을 포함하는 소수화 종이에 대비하여 상기 폴리비닐알코올을 $1/2$ 수준으로 도포하여 코팅층을 형성하여도 동일한 수준의 발수능력을 가지는 것으로 확인되는데 그 이유는 상기 무기안료 코팅층에 의해 염화지방산을 이용한 압착 가열 기상 그래프팅 방법의 소수화 효율이 증가되었기 때문이다.

[0048] **제 3 단계: 상기 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅 종이의 폴리비닐알코올 코팅층을 염화지방산을 이용한 압착 가열 기상그래프팅 방법으로 소수화하여 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅 소수화 종이를 제조하는 단계.**

[0049] 본 발명에서는 상기 제조한 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅 종이를 염화지방산을 이용한 압착 가열 기상 그래프팅 방법으로 소수화 한다. 종래의 폴리비닐알코올을 단일코팅한 종이에 끓는 물에 저장할 만큼 충분한 발수성을 부가하기 위해서는 $1200\text{mg}/\text{m}^2$ 이상의 염화지방산과 압착 가열 가스 그래프팅 설비를 이용하여 소수화 처리해야 하였다. 그러나 본 발명의 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅 종이는 종래의 염화지방산 적용량의 절반인 $700\text{mg}/\text{m}^2$ 미만 $300\text{mg}/\text{m}^2$ 이상의 염화지방산만으로도 충분한 발수성을 부여할 수 있다는 장점이 있다.

[0050] 염화지방산과 압착 가열 기상 그래프팅 설비를 이용하여 소수화 처리하는 경우 폴리비닐알코올이 코팅된 종이의 표면거칠기(Surface Roughness)가 $4\mu\text{m}$ 를 초과하면 기화된 염화지방산이 종지와 건조 롤러 사이 틈으로 누출되어 소수화 효율이 급격히 저하되는 문제가 있다. 본 발명의 실시예에 의하면, 본 발명은 컵지 원지를 사용하고 무기안료 코팅층을 형성하여 표면거칠기를 $4\mu\text{m}$ 미만으로 조절하였으며 비통기성 드라이어 벨트가 건조롤러를 감싸고 있는 압착 가열 가스 그래프팅 설비를 사용하여 소수화 효율을 향상시켰다. 본 발명의 압착 가열 방식은 비통기성 드라이어 벨트가 상기 기재(종이)를 상기 건조롤러에 0.1 내지 $2\text{kgf}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 밀착 시키므로 기재와 건조롤러 사이로 기화된 염화지방산이 소실되지 않아 소수화 효율이 높은 장점이 있다. 따라서 본 발명은 종래에 대비하여 절반 수준에 해당하는 염화지방산을 적용하므로 종래의 비통기성 드라이어 벨트가 설치되지 않은 드라이어가 포함된 가스 그래프팅 설비를 사용하게 되면 기화된 염화지방산이 소실되어 충분한 소수화를 이룰 수 없게 된다. 바람직하게는 본 발명은 표면거칠기를 $2\mu\text{m}$ 로 조절한 종이를 사용하며, 상기 비통기성 드라이어 벨트는 상기 기재를 상기 건조롤러에 $1.3\text{kgf}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 압착시킨 상태로 소수화 한다.

[0051] 상기의 방법으로 제조한 본 발명의 소수화 종이는 내열수성 특성을 가진다. 상기 내열수성 특성은 끓는 온도에서도 물이 흡수되지 않아 소수성 종이의 특징을 가지는 것을 의미한다. 상기 소수화 상태는 끓는 물에서 1800초 경과 후 Cobb 사이즈도(Cobb₁₈₀₀ 사이즈도)를 측정하여 판단할 수 있다. 상기 Cobb₁₈₀₀ 사이즈도가 $10\text{g}/\text{m}^2$ 미만이면 충분히 소수화를 유지하여 물 등을 담는 용기로 사용할 수 있다. 본 발명의 내열수성 종이는 염화지방산의 도포량을 300 내지 $700\text{mg}/\text{m}^2$ 으로 사용하며 온도가 80 내지 120°C 인 물에서 1800초 경과 후 Cobb 사이즈도(Cobb₁₈₀₀ 사이즈도)가 1 내지 $9.5\text{g}/\text{m}^2$ 인 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 본 발명의 내열수성 종이는 염화지방산의 도포량을 550 내지 $650\text{mg}/\text{m}^2$ 으로 사용하며 온도가 100°C 인 온수에서 Cobb₁₈₀₀ 사이즈도가 6 내지 $8\text{g}/\text{m}^2$ 이며 보다 바람직하게는 염화지방산의 도포량을 $600\text{mg}/\text{m}^2$ 으로 사용하며 온도가 100°C 인 온수에서 Cobb₁₈₀₀ 사이즈도가 $7.1\text{g}/\text{m}^2$ 이다. 온도 80 내지 120°C 인 온수에서 Cobb₁₈₀₀ 사이즈도가 $8\text{g}/\text{m}^2$ 정도이면 온도 80 내지 120°C 인 온수에서 소수화 상태를 유지하여 뜨거운 음식물이나 물을 담는 용기로써 사용 가능하기 때문에 과도하게 소수화하여 온도 80 내지 120°C 인 온수에서 Cobb₁₈₀₀ 사이즈도를 더 낮출 필요는 없다.

- [0052] 하기 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0054] **실시예**
- [0056] **실시예 1) 폴리비닐알코올-무반응성 무기안료 이중코팅 소수화 종이 1**
- [0057] 평량 70g/m^2 인 컵지 원지를 이용한 베이스 종이층, 상기 종이층상에 형성되며 산과 반응하지 않는 특성이 있는 무반응성 무기안료 코팅층 및 상기 무반응성 무기안료 코팅층상에 형성되며 염화지방산(팔미토일 클로라이드) 600mg/m^2 으로 도포하고 압착 가열 기상 그래프트 처리하는 방법으로 소수화된 폴리비닐알코올 코팅층을 포함하는 이중코팅 소수화 종이를 제조하였다.
- [0058] 산(HCl)과 반응하지 않는 특성이 있는 무반응성 무기안료인 백토(terra abla)와 스티렌/부타디엔 (Styrene/Butadiene) 에멀전 접착제를 9 : 1의 질량 비율로 배합하여 백토-접착제 혼합물을 제조한 후 평량 70g/m^2 인 컵지 원지상에 상기 백토-접착제 혼합물을 10g/m^2 가 되도록 고르게 도포하여 표면거칠기(Parker Print Surf)가 $2\mu\text{m}$ 인 무반응성 무기안료 코팅종이를 제조하였다. 상기 표면거칠기 결과는 상기 컵지 원지가 백토로 코팅되어 표면이 평활해졌기 때문에 판단된다.
- [0059] 상기 무반응성 무기안료 코팅종이 상에 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol)을 3.5g/m^2 가 되도록 고르게 도포하여 폴리비닐알코올-무반응성 무기안료 이중코팅 종이를 제조하였다.
- [0060] 상기 폴리비닐알코올-무반응성 무기안료 이중코팅 종이의 폴리비닐알코올 코팅층 상에 염화지방산인 팔미토일 클로라이드(palmitoyl chloride, C16)를 600mg/m^2 가 되도록 고르게 도포 후 압착 가열 가스 그래프팅(hot pressed gas grafting) 소수화 처리 설비를 이용하여 압착 가열 기상 그래프팅을 수행하는 방법으로 폴리비닐알코올-무반응성 무기안료 이중코팅 소수화 종이 1을 제조하였다.
- [0061] 상기 압착 가열 가스 그래프팅 소수화 처리 설비에는 소수화 처리될 종이가 드라이어 표면에 밀착되도록 0.5kg/cm^2 의 압력으로 상기 종이를 드라이어 쪽으로 압착시키는 드라이어 벨트가 적용되었다. 염화지방산인 팔미토일클로라이드를 도포하는 아니록스(anilox) 즉, 그라비아(gravure) 롤러의 온도는 60°C 로 고정하였으며 건조롤러의 온도는 200°C 로 조정하였다. 에어 나이프 플러싱(air knife flushing)용 고온 공기(hot air)의 온도는 300°C 로 하였다. 상기 처리 조건 하에 설비의 운전 속도를 50m/min 로 고정하여 소수화처리를 실시하였다.
- [0062] 상기 폴리비닐알코올-무반응성 무기안료 이중코팅 종이에 상기 압착 가열 기상 그래프팅 방법을 적용하게 되면 최상층의 폴리비닐알코올에 지방산 에스테르가 형성되어 소수화 된다. 또한 상기 폴리비닐알코올-무반응성 무기안료 이중코팅 종이는 상기 폴리비닐알코올 코팅층의 하부에 무반응성 무기안료 코팅층이 존재하므로 기화된 염화지방산이 베이스 종이층으로 침투하지 않으므로 폴리비닐알코올 코팅층만을 효율적으로 소수화하게 된다.
- [0063] 상기 제조한 폴리비닐알코올-무반응성 무기안료 이중코팅 소수화 종이 1의 성능을 측정하기 위하여 끓는 물에서 1800초 경과 후 Cobb 사이즈도(Cobb₁₈₀₀ 사이즈도)를 측정하였다.
- [0064] 또한, Elrepho 백색도 측정기를 이용하여 Hunter L*, a*, b*를 측정하는 방법으로 압착 가열 기상 그래프팅 방법의 적용으로 인한 변색정도를 측정하였다.
- [0066] **실시예 2) 폴리비닐알코올-무반응성 무기안료 이중코팅 소수화 종이 2**
- [0067] 평량 70g/m^2 인 무사이즈 원지를 이용한 베이스 종이층, 상기 종이층상에 형성되며 산과 반응하지 않는 특성이 있는 무반응성 무기안료 코팅층 및 상기 무반응성 무기안료 코팅층상에 형성되며 염화지방산(팔미토일 클로라이드) 600mg/m^2 으로 도포하고 압착 가열 기상 그래프트 처리하는 방법으로 소수화된 폴리비닐알코올 코팅층을 포함하는 이중코팅 소수화 종이를 제조하였다.
- [0068] 산(HCl)과 반응하지 않는 특성이 있는 무반응성 무기안료인 백토(terra abla)와 스티렌/부타디엔 (Styrene/Butadiene) 에멀전 접착제를 9 : 1의 질량 비율로 배합하여 백토-접착제 혼합물을 제조한 후 평량 70g/m^2 인 무 사이즈 원지상에 상기 백토-접착제 혼합물을 10g/m^2 가 되도록 고르게 도포하여 표면거칠기(Parker Print Surf)가 $5\mu\text{m}$ 인 무반응성 무기안료 코팅종이를 제조하였다. 상기 표면거칠기 결과는 상기 무 사이즈 원지가 백토로 코팅되었음에도 코팅전 원지의 표면거칠기가 워낙 커 상기 컵지 원지에 백토를 코팅한 결과(표면거칠

기: $2\mu\text{m}$) 에 비하여 그 표면이 덜 평활해졌기 때문에 판단된다.

- [0069] 상기 무반응성 무기안료 코팅종이상에 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol)을 $3.5\text{g}/\text{m}^2$ 가 되도록 고르게 도포하여 폴리비닐알코올-무반응성 무기안료 이중코팅종이를 제조하였다.
- [0070] 상기 폴리비닐알코올-무반응성 무기안료 이중코팅종이의 폴리비닐알코올 코팅층상에 염화지방산인 팔미토일클로라이드(palmitoyl chloride, C16)를 $600\text{mg}/\text{m}^2$ 가 되도록 고르게 도포 후 압착 가열 가스 그래프팅(hot pressed gas grafting) 소수화 처리 설비를 이용하여 압착 가열 기상 그래프팅을 수행하는 방법으로 폴리비닐알코올-무반응성 무기안료 이중코팅 소수화 종이 2 를 제조하였다.
- [0071] 상기 압착 가열 가스 그래프팅 소수화 처리 설비에는 소수화 처리될 종이가 드라이어 표면에 밀착되도록 $0.5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 상기 종이를 드라이어 쪽으로 압착시키는 드라이어 벨트가 적용되었다. 염화지방산인 팔미토일클로라이드를 도포하는 아니록스(anilox) 즉, 그라비어(gravure) 롤러의 온도는 60°C 로 고정하였으며 건조롤러의 온도는 200°C 로 조정하였다. 에어 나이프 플러싱(air knife flushing)용 고온 공기(hot air)의 온도는 300°C 로 하였다. 상기 처리 조건 하에 설비의 운전 속도를 $50\text{m}/\text{min}$ 로 고정하여 소수화 처리를 실시하였다.
- [0072] 상기 폴리비닐알코올-무반응성 무기안료 이중코팅 종이에 상기 압착 가열 기상 그래프팅 방법을 적용하게 되면 최상층의 폴리비닐알코올에 지방산 에스테르가 형성되어 소수화된다. 또한 상기 폴리비닐알코올-무반응성 무기안료 이중코팅 종이는 상기 폴리비닐알코올 코팅층의 하부에 무반응성 무기안료 코팅층이 존재하므로 기화된 염화지방산이 베이스 종이층으로 침투하지 않으므로 폴리비닐알코올 코팅층만을 효율적으로 소수화하게 된다.
- [0073] 상기 제조한 폴리비닐알코올-무반응성 무기안료 이중코팅 소수화 종이의 성능을 측정하기 위하여 끓는 물에서 1800초경과 후 Cobb 사이즈도(Cobb₁₈₀₀ 사이즈도)를 측정하였다.
- [0074] 또한 Elrepho 백색도 측정기를 이용하여 Hunter L^* , a^* , b^* 를 측정하는 방법으로 압착 가열 기상 그래프팅 방법의 적용으로 인한 변색정도를 측정하였다.
- [0076] **실시예 3) 폴리비닐알코올 코팅층과 반응성 무기안료층을 포함하는 이중코팅 소수화 종이**
- [0077] 평량 $70\text{g}/\text{m}^2$ 인 컵지 원지를 이용한 베이스 종이층, 상기 종이층상에 형성되며 산과 반응하여 산을 중화시키므로 물을 생성하는 특성이 있는 반응성 무기안료 코팅층 및 상기 반응성 무기안료 코팅층상에 형성되며 염화지방산(팔미토일 클로라이드) $600\text{mg}/\text{m}^2$ 으로 도포하고 압착 가열 기상그래프트 처리하는 방법으로 소수화된 폴리비닐알코올 코팅층을 포함하는 이중코팅 소수화 종이를 제조하였다.
- [0078] 산(HCl)과 반응하여 중화시키므로 물을 생성하는 특성이 있는 반응성 무기안료인 탄산칼슘(calcium carbonate, CaCO_3)과 스티렌/부타디엔(Styrene/Butadiene) 에멀전 접착제를 9 : 1의 질량 비율로 배합하여 탄산칼슘-접착제 혼합물을 제조한 후 평량 $70\text{g}/\text{m}^2$ 인 컵지 원지상에 상기 백토-접착제 혼합물을 $10\text{g}/\text{m}^2$ 가 되도록 고르게 도포하여 표면거칠기(Parker Print Surf)가 $2\mu\text{m}$ 인 반응성 무기안료 코팅종이를 제조하였다. 상기 표면거칠기 결과는 상기 컵지 원지가 백토로 코팅되어 표면이 평활해졌기 때문에 판단된다.
- [0079] 상기 반응성 무기안료 코팅종이상에 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol)을 $3.5\text{g}/\text{m}^2$ 가 되도록 고르게 도포하여 폴리비닐알코올-반응성 무기안료 이중코팅 종이를 제조하였다.
- [0080] 상기 폴리비닐알코올-반응성 무기안료 이중코팅 종이의 폴리비닐알코올 코팅층 상에 염화지방산인 팔미토일클로라이드(palmitoyl chloride, C16)를 $600\text{mg}/\text{m}^2$ 가 되도록 고르게 도포 후 압착 가열 가스 그래프팅(hot pressed gas grafting) 소수화 처리 설비를 이용하여 압착 가열 기상 그래프팅을 수행하는 방법으로 폴리비닐알코올-반응성 무기안료 이중코팅 소수화 종이를 제조하였다.
- [0081] 상기 압착 가열 가스 그래프팅 소수화 처리 설비에는 소수화 처리될 종이가 드라이어 표면에 밀착되도록 $0.5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 상기 종이를 드라이어 쪽으로 압착시키는 드라이어 벨트가 적용되었다. 염화지방산인 팔미토일클로라이드를 도포하는 아니록스(anilox) 즉, 그라비어(gravure) 롤러의 온도는 60°C 로 고정하였으며 건조롤러의 온도는 200°C 로 조정하였다. 에어 나이프 플러싱(air knife flushing)용 고온 공기(hot air)의 온도는 300°C 로 하였다. 상기 처리 조건 하에 설비의 운전 속도를 $50\text{m}/\text{min}$ 로 고정하여 소수화 처리를 실시하였다.

- [0082] 상기 폴리비닐알코올-반응성 무기안료 이중코팅 종이에 상기 압착 가열 기상 그래프팅 방법을 적용하게 되면 최상층의 폴리비닐알코올에 지방산 에스테르가 형성되어 소수화된다. 또한 상기 폴리비닐알코올-반응성 무기안료 이중코팅 종이는 상기 폴리비닐알코올 코팅층의 하부에 무반응성 무기안료 코팅층이 존재하므로 기화된 염화지방산이 베이스 종이층으로 침투하지 않으므로 폴리비닐알코올 코팅층만을 소수화하게 된다. 다만 압착 기상그래프팅 과정에서 생성된 염산(HCl)이 탄산칼슘 코팅층과 반응하여 물을 형성하게 되고 상기 물은 염화지방산을 추가적으로 소모시키므로 지방산 에스테르의 형성효율이 저하되는 특성이 있다.
- [0083] 상기 제조한 폴리비닐알코올-반응성 무기안료 이중코팅 소수화 종이의 성능을 측정하기 위하여 끓는 물에서 1800초경과 후 Cobb 사이즈도(Cobb₁₈₀₀ 사이즈도)를 측정하였다.
- [0084] 또한 Elrepho 백색도 측정기를 이용하여 Hunter L*, a*, b*를 측정하는 방법으로 압착 가열 기상 그래프팅 방법의 적용으로 인한 변색정도를 측정하였다.
- [0086] **비교예 1) 폴리비닐알코올 단일코팅 소수화 종이 1**
- [0087] 평량 70g/m²인 컵지 원지를 이용한 베이스 종이층, 상기 종이층상에 형성되며 염화지방산(팔미토일 클로라이드) 1,200mg/m²으로 도포하고 압착 가열 기상그래프팅 처리하는 방법으로 소수화된 폴리비닐알코올 코팅층을 포함하는 단일코팅 소수화 종이를 제조하였다. 상기 컵지 원지는 강 사이즈 처리된 컵지를 기반으로 제조되어 표면이 평활하며 표면거칠기(Parker Print Surf 측정)가 2 μ m이었다.
- [0088] 압착 가열 가스 그래프팅 설비는 소수화 처리를 수행할 종이가 드라이어 표면에 밀착되기 위하여 0.5 kgf/cm²의 압력으로 상기 종이를 드라이어 쪽으로 밀착시키는 드라이어 벨트가 적용되었다. 상세하게는 평량 70g/m²의 컵지 원지에 폴리비닐알코올 코팅을 실시하여 폴리비닐알코올 단일코팅 종이를 제조하고 픽업(pick up)량을 7g/m²로 조정하였다. 염화지방산은 팔미토일 클로라이드(palmitoyl chloride, C16)를 사용하였고 상기 폴리비닐알코올 단일코팅 종이에 상기 염화지방산을 아니록스(anilox) 롤로 도포량 1,200mg/m²만큼 도포하였다. 아니록스(anilox) 즉, 그라비어(gravure) 롤러의 온도는 60℃로 고정하였으며 건조 롤러의 온도는 200℃로 조정하였다. 에어 나이프 플러싱(air knife flushing)용 고온 공기(hot air)의 온도는 300℃로 하였다. 상기 처리 조건 하에 설비의 운전 속도를 50m/min로 고정하고 상기 폴리비닐알코올 단일코팅 종이에 대한 소수화처리를 실시하여 폴리비닐알코올 단일코팅 소수화 종이1을 제조하였다.
- [0089] 상기 폴리비닐알코올 단일코팅 소수화 종이1에 대하여 끓는 물에서 1800초 경과 후 Cobb 사이즈도(Cobb₁₈₀₀ 사이즈도)를 측정하였으며 Elrepho 백색도 측정기로 Hunter L*, a*, b*를 측정하여 변색정도를 계산하였다.
- [0091] **비교예 2) 폴리비닐알코올 단일코팅 소수화 종이 2**
- [0092] 평량 70g/m²인 컵지 원지를 이용한 베이스 종이층, 상기 종이층상에 형성되며 염화지방산(팔미토일 클로라이드) 600mg/m²으로 도포하고 압착 가열 기상 그래프팅 처리하는 방법으로 소수화된 폴리비닐알코올 코팅층을 포함하는 단일코팅 소수화 종이를 제조하였다. 상기 컵지 원지는 강 사이즈 처리된 컵지를 기반으로 제조되어 표면이 평활하며 표면거칠기(Parker Print Surf 측정)가 2 μ m이었다.
- [0093] 압착 가열 가스 그래프팅 설비는 소수화 처리를 수행할 종이가 드라이어 표면에 밀착되기 위하여 0.5kgf/cm²의 압력으로 상기 종이를 드라이어 쪽으로 밀착시키는 드라이어 벨트가 적용되었다. 상세하게는 평량 70g/m²의 컵지 원지에 폴리비닐알코올 코팅을 실시하여 폴리비닐알코올 단일코팅 종이를 제조하고 픽업(pick up)량을 7g/m²로 조정하였다. 염화지방산은 팔미토일 클로라이드(palmitoyl chloride, C16)를 사용하였고 상기 폴리비닐알코올 단일코팅 종이에 상기 염화지방산을 아니록스(anilox) 롤로 도포량 600mg/m²만큼 도포하였다. 아니록스(anilox) 즉, 그라비어(gravure) 롤러의 온도는 60℃로 고정하였으며 건조 롤러의 온도는 200℃로 조정하였다. 에어 나이프 플러싱(air knife flushing)용 고온 공기(hot air)의 온도는 300℃로 하였다. 상기 처리 조건 하에 설비의 운전 속도를 50m/min로 고정하고 상기 폴리비닐알코올 단일코팅 종이에 대한 소수화처리를 실시하여 폴리비닐알코올 단일코팅 소수화 종이2를 제조하였다.

[0094] 상기 폴리비닐알코올 단일코팅 소수화 종이2에 대하여 끓는 물에서 1800초 경과 후 Cobb 사이즈도(Cobb₁₈₀₀ 사이즈도)를 측정하였으며 Elrepho 백색도 측정기로 Hunter L*, a*, b*를 측정하여 변색정도를 계산하였다.

[0097] **실험예) 소수화 종이의 Cobb₁₈₀₀ 사이즈도 및 백색도 측정**

[0098] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 소수화 종이에 대하여 끓는 물에서 1800초 경과 후 Cobb 사이즈도(Cobb₁₈₀₀ 사이즈도)를 측정하였으며 Elrepho 백색도 측정기로 Hunter L*, a*, b*를 측정하여 변색정도를 계산하였다. 상기 변색정도($\Delta E^{(Lab)}$)는 하기 수학적식을 이용하여 산출하였다.

수학적식 1

$$\Delta E^{(Lab)} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

[0099]

표 1

[0101]

	원지	무기안료코팅층	폴리비닐알코올 코팅층	표면거칠기	염화지방산 도포량	Cobb ₁₈₀₀ 사이즈도	변색정도
실시예 1	컵지 원지	백토 (10g/m ²)	폴리비닐알코올 (3.5g/m ²)	2μm	600mg/m ²	7.1g/m ²	10
실시예 2	무 사이즈 원지	백토 (10g/m ²)	폴리비닐알코올 (3.5g/m ²)	5μm	600mg/m ²	21g/m ²	6
실시예 3	컵지 원지	탄산칼슘 (10g/m ²)	폴리비닐알코올 (3.5g/m ²)	2μm	600mg/m ²	22g/m ²	4
비교예 1	컵지 원지	없음	폴리비닐알코올 (7g/m ²)	2μm	1,200mg/m ²	7.2g/m ²	55
비교예 2	컵지 원지	없음	폴리비닐알코올 (7g/m ²)	2μm	600mg/m ²	23g/m ²	14

[0103] 상기 표 1은 본 발명의 실시예 및 비교예의 소수화 종이의 제조방법 및 특성을 보여준다.

[0104] 일반적으로 Cobb₁₈₀₀ 사이즈가 10g/m² 미만인 경우 소수화 종이로서 발수 용기 등에 적용이 가능하다. 종래에는 폴리비닐알코올 코팅층을 포함하는 종이에 압착 가열 기상 그래프팅을 이용한 소수화하는 경우 상기 비교예 1과 같이 폴리비닐알코올 코팅은 7g/m²으로 도포하고 염화지방산을 1,200mg/m²의 수준으로 사용하여 소수화하였으며 이 경우 Cobb₁₈₀₀ 사이즈도가 7 내지 8g/m²로서 우수한 발수성능을 보였다.

[0105] 본 발명의 실시예 1은 폴리비닐알코올과 무기안료인 백토를 이중코팅한 종이를 염화지방산을 이용한 압착 가열 기상 그래프팅 방법으로 처리하여 소수화한 종이이다. 상기 실시예 1은 기상 그래프팅 반응을 위한 염화지방산을 기존 수준의 절반인 600mg/m²으로 작용하였으며 폴리비닐알코올 코팅도 종래의 절반수준인 3.5g/m²이 되도록 도포하였다. 상기 실시예 1의 소수화 종이에 대하여 Cobb₁₈₀₀ 사이즈도와 변색정도를 평가한 결과, Cobb₁₈₀₀ 사이즈도는 7.1g/m²으로 매우 우수한 발수성능을 보였으며 변색정도 또한 10으로 낮은 변색 수준을 보였다. 이에 반하여 더 두꺼운 폴리비닐알코올 코팅층(7g/m²)을 포함하고 동일한 수준의 염화지방산(600mg/m²)을 적용하여 소수화한 비교예 2의 경우 실시예1에 대비하여 낮은 Cobb₁₈₀₀ 사이즈도(23g/m²)를 보여 소수화 종이로서 사용이 불가능 수준의 발수성능을 가지는 것이 확인되었으며 염화지방산의 적용량을 실시예 2의 두배 수준인 1,200mg/m²으로 적용한 경우(비교예 1)에 한하여 Cobb₁₈₀₀ 사이즈도가 실시예 1과 유사한 7.2g/m² 수준인 것으로 확인되었다. 그

러나 실시예 1과 유사한 발수성능을 보인 비교예 1의 경우 많은 양의 염화지방산을 사용한 이유로 염산가스의 발생량이 증가하여 종이의 표면 변색 정도가 실시예 1에 대비하여 5배 이상 증가한 것이 확인되었다.

[0106] 상기 결과는 실시예 1의 소수화 효율 및 소수화 과정에서의 색유지 성능이 비교예 1 내지 2 보다 우수하다는 것을 보여준다. 실시예 1은 무기안료인 백토를 코팅하였으므로 압착 가열 기상 그래프팅시 공급되는 기화된 염화지방산이 백토 코팅층을 통과하지 못하고 폴리비닐알코올 코팅층에만 머물게 된다. 따라서 공급된 염화지방산이 종이층은 소수화하지 않으면서 폴리비닐알코올 코팅층만을 소수화하므로 더 높은 소수화 효율을 보이게 되는 것이다. 이에 따라 실시예 1은 더 얇은 폴리비닐알코올 코팅층과 더 적은양의 염화지방산을 적용하여도 우수한 발수성능을 가지며 표면의 변색 역시 감소한 것으로 판단된다.

[0107] 실시예 2는 무 사이즈 원지를 사용하여 폴리비닐알코올 코팅전 표면거칠기가 $5\mu\text{m}$ 인 상태인 종이를 실시예 1과 동일한 방법으로 소수화하여 제조한 종이다. 실시예 2의 원지는 무 사이즈 원지로서 코팅 시 펄프 섬유와 팽윤으로 표면이 거칠어져서 표면거칠기(Parker Print Surf 측정)가 $5\mu\text{m}$ 인 상태가 된다. 실시예 2의 소수화 종이에 대하여 Cobb₁₈₀₀ 사이즈도를 측정한 결과, 상기 실시예 1과 동일한 코팅층 구성과 압착 가열 기상 그래프팅 방법을 수행하였음에도 21g/m^2 의 매우 낮은 Cobb₁₈₀₀ 사이즈도를 보이는 것으로 확인되었다. 그 이유는 압착 가열 기상 그래프팅 처리 시 원지 표면거칠기가 $4\mu\text{m}$ 이상(Parker Print Surf)인 경우 기화된 염화지방산이 종이와 드라이어 사이에 머물지 못하고 새어 나와 소수화 효율이 저하되었기 때문으로 판단된다.

[0108] 실시예 3은 폴리비닐알코올-무기안료 이중코팅층을 적용하되 상기 무기안료를 탄산칼슘으로 사용한 소수화 종이다. 실시예 1의 무기안료인 백토는 염화지방산을 이용한 기상 그래프팅 과정에서 발생하는 염산(HCl)과 반응하지 않는다. 이에 반하여 실시예 3의 무기안료인 탄산칼슘은 염기성 특성을 가져 상기 염산을 중화시키므로 물을 생성하게 된다. 실시예 3의 소수화 종이에 대한 Cobb₁₈₀₀ 사이즈도를 측정한 결과 21g/m^2 의 매우 낮은 Cobb₁₈₀₀ 사이즈도를 보이는 것이 확인되었다. 실시예 3의 소수화 종이는 실시예 1과 같이, 무기안료인 탄산칼슘 코팅층으로 인하여 압착 가열 기상그래프팅 과정에서 공급된 기화 염화지방산이 종이층으로 흩어지지 않는 효과가 있다. 그러나 상기 탄산칼슘 코팅층은 상기 기화 염화지방산을 이용한 기상그래프팅 과정에서 발생하는 염산(HCl)과 반응하여 물을 형성하게 되고 상기 물은 염화지방산이 폴리비닐알코올의 수산기와 반응하지 못하고 지방산으로 소실되도록 하므로 소수화 과정에 참여하는 실제 염화지방산의 양이 줄어드는 효과가 있다. 따라서 실시예 3의 소수화 종이는 실시예 1과 무기안료 코팅층을 제외한 모든 제조조건에서 동일하였음에도 불구하고 더 낮은 발수성을 가지는 소수화 종으로 제조된 것으로 판단된다.

[0109] 본 발명을 정리하면 다음과 같다.

[0110] 염화지방산과 압착 가열 기상 그래프팅 소수화 장치를 사용한 폴리비닐알코올 코팅 종이의 소수화 과정에 있어서 압착 가열 기상 그래프팅 소수화 장치에서 기화되어 종으로 공급된 염화지방산은 폴리비닐알코올 코팅층으로 침투하게 되고 상기 염화지방산과 상기 폴리비닐알코올의 수산기가 지방산 에스테르를 형성하게 되어 발수성을 가지게 된다. 그러나 상기 공급된 기화 염화지방산은 상기 폴리비닐알코올 코팅층을 통과하여 그 하부에 위치한 종이층까지 퍼져가게 되므로 실제 코팅층 표면의 발수성 획득에 대한 효율은 매우 낮은 한계가 있었으며 이를 해결하기 위하여 염화지방산의 적용량을 증가시키게 되면 부산물인 염산(HCl)의 과도한 형성으로 인해 종이가 변색되는 문제점이 있었다.

[0111] 본 발명에서는 상기 문제점을 극복하기 위하여 기화 염화지방산의 통과를 억제하여 종이층으로 확산되지 않도록 하며 염화지방산을 이용한 기상 그래프팅 반응의 부산물인 염산과 반응하지 않아 물을 형성하지 않으므로 염화지방산의 사용량을 저하시키지 않는 무기안료 코팅층을 종이층과 폴리비닐알코올 코팅층 사이에 형성하였다.

[0112] 또한 압착 가열 기상 그래프팅에 적용되는 코팅종이의 표면거칠기를 $4\mu\text{m}$ 미만으로 유지하여 압착 가열 기상 그래프팅 과정에서 기화된 염화지방산이 새어나가지 않도록 하였다.

[0113] 그 결과 압착 가열 기상 그래프팅 반응에 소요되는 염화지방산의 적용량을 종래의 1/2 수준으로 절감하고 종이에 코팅되는 폴리비닐알코올의 양 또한 종래의 1/2 수준으로 절감하였음에도 우수한 열수 저항성을 가진 소수화 종이를 제조할 수 있었으며 나아가 폴리비닐알코올의 변색 없이 종이 그대로의 색을 유지한 소수화 종이를 제조할 수 있었다.

[0114] 종래의 끓는 물 또는 뜨거운 음식물 등을 보관하는 용기 등으로 사용되는 PE 라미네이팅 종이는 Cobb₁₈₀₀ 사이즈도가 10g/m^2 수준의 발수성능을 가지는 것으로 알려져 있다. 본 발명의 결과에 의하면, 본 발명의 폴리비닐알코

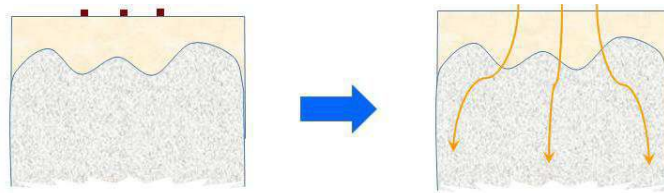
올-무반응성 무기안료 이중코팅 소수화 종이는 폴리비닐알코올 코팅을 종래의 1/2 수준으로 하고 염화지방산의 도포량을 종래의 1/2 수준으로 하여도 끓는 물에서의 Cobb₁₈₀₀ 사이즈도가 7.1g/m²로 유지되어 종래의 PE 라미네이팅 종이보다 더 우수한 발수성능을 가지는 것으로 확인되었다. 따라서 물이나 수분을 함유한 식품을 담는 용기로서 즉시 적용되어 사용이 가능할 것으로 기대된다.

[0115]

[0116] 본 명세서에서 설명된 구체적인 실시예는 본 발명의 바람직한 구현예 또는 예시를 대표하는 의미이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되지는 않는다. 본 발명의 변형과 다른 용도가 본 명세서 특허청구범위에 기재된 발명의 범위로부터 벗어나지 않는다는 것은 당업자에게 명백하다.

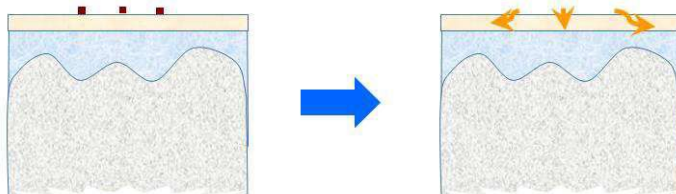
도면

도면1



- : PVOH coating layer
- : Inorganic pigment coating
- : Base paper
- : Liquid Fatty Acid Chloride Drop
- : Gaseous Fatty Acid Chloride

도면2



- : PVOH coating layer
- : Inorganic pigment coating
- : Base paper
- : Liquid Fatty Acid Chloride Drop
- : Gaseous Fatty Acid Chloride