

내수화제가 도공지의 물성에 미치는 영향

김선구 · 김두현 · 원종명 · 이용규[†]

접수일(2014년 6월 10일), 수정일(2014년 6월 18일), 채택일(2014년 6월 20일)

Studies on the influence of the chemical types of insolubilizers on coated paper properties

Sun Goo Kim, Du Hyuen Kim, Jong Myoung Won and Yong Kyu Lee[†]

Received June 10, 2014; Received in revised form June 18, 2014; Accepted June 20, 2014

ABSTRACT

In this study, in order to investigate the influence of insolubilizer on the double coating structure, we carried out basic research related to the double coating formulation with four insolubilizers having various chemical types such as amino aldehyde, glyoxal and two metallic salts. It was found that although the four insolubilizers showed similar results on optical and surface properties of the coated papers, they gave different results in the printabilities of the coated papers since coating structure was significantly influenced by different reacting mechanism of the insolubilizers. Three of the insolubilizers (glyoxal, two metallic salts) showed better results than amino aldehyde type one when they were applied to top coating formulation. Metallic salts type insolubilizers showed good results in the print gloss when it was applied to top coating formulation. It was believed that amino aldehyde type insolubilizer applied top coating formulation showed good both of dry-pick and wet-pick strength.

Keywords : Insolubilizer, coating structure, printability, wet-pick strength, double coating

1. 서론

상업인쇄(광고, 선전물)의 용도에 주로 사용되는 고품질의 인쇄용지는 원지 표면에 무기안료와 바인더를 주성분으로 하는 도공액을 코팅, 인쇄면을 평활하게

하여 표면의 광학적 성질 및 인쇄적성을 향상시키는 제조 방법이 이용된다. 이러한 도공지의 제조 경향은 최근 들어 고품질화보다는 품질저하를 억제하면서 친환경적 제조기법 도입과 원가절감을 통한 가격경쟁력 확보에 중점을 두고 여러 가지 형태의 시도가 이루어지고

• 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, 200-701, Korea).

† 교신저자 (Corresponding author) E-mail : yklee@kangwon.ac.kr

있다.¹⁻³⁾

도공 방법적인 측면에서는 싱글코팅에서 더블코팅으로의 이행이 점차 이루어지고 있는데, 더블코팅의 장점으로는 1차 도공 시 가격 경쟁력을 우선한 배합조성을 선택하고, 2차 도공 시에는 품질저하를 억제하면서 가격 경쟁력을 확보하기 위한 다양한 배합시도가 가능하다. 특히, 가격적인 부담이 상존하는 석유계 바인더의 선택을 지양하고 가격 경쟁력을 유지하면서 안정적인 공급이 가능한 비석유계 바인더를 더블 코팅에 적용하기 위한 노력이 최근 들어 증가하고 있다. 이러한 도공 배합을 선택할 경우, 건조 또는 습윤 도공층의 강도적 손실이 가장 큰 부담요소로 작용하게 되는데 내수화제와 같은 여러 가지 첨가제를 이용하여 바인더와의 상호작용을 촉진시키고 가교구조를 형성시킴으로써 도공층을 구성하는 안료간의 결합강도를 개선시키는 것이 현실적인 방법으로 제안될 수 있다.^{2,3)}

내수화제는 주로 안료코팅, 표면사이징의 용도에 이용되고 있다. 안료코팅에 의해 얻어지는 도공지는 오프셋 인쇄에 이용되는 경우가 많고 습수에 견딜 수 있을 만큼의 표면강도(픽저항, 마찰저항)가 요구된다. 특히, 시트 오프셋 인쇄의 경우는 잉크의 택이 높기 때문에 웨트 픽 저항이 높은 도공지가 요구된다. 바인더로 사용되는 각종 폴리머는 그 자신의 내수성이 충분하지 않은 경우가 많기 때문에 내수성을 향상시키기 위한 목적으로 내수화제가 이용되고 있다.

국내에서는 아미노 알데히드계, 글리옥살계, 무기 금속염계 등의 내수화제가 주로 사용되고 있다. 아미노 알데히드계의 내수화제는 가격이 저렴하나 포름알데히드의 발생과 같은 환경적인 측면에서 제한이 있고, 글리옥살계는 가격이 저렴하나 경화조건이 까다로운 편이며, 무기 금속염계는 경화속도가 빠르고 포름알데히드의 발생이 없어 환경적인 측면에서 이점이 있으나 경화속도가 빠른 만큼 도공 배합 시 첨가 순서에 민감하고 대부분 가격이 높은 단점을 갖고 있다.

본 연구에서는 더블코팅에서 다양한 형태의 도공배합설계를 목적으로 내수화제의 적용 방법에 대한 기초적인 연구를 수행하였다. 기본적으로는 웨트 픽 강도의 개선이 내수화제의 사용의 주된 목적이지만, 화학적 특성이 서로 다른 4종류의 내수화제를 사용하여 pre 코팅층과 top 코팅층에서 도공층의 공극구조의 형성에 어떠한 영향을 미치는지 검토하였다. 이를 위해 도공지의 표면특성 및 광학적 특성을 평가하고 도공지의 인쇄적성을 비교함으로써 도공층의 구조형성에 미치는 내수화제의 영향을 해석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 도공원지

실험에 사용한 도공원지는 중성지로서 평량 80g/m²을 사용하였다. 기본물성은 Table 1에 나타내었다.

2.1.2 안료

본 연구에 사용된 도공용 안료는 입자크기가 서로 다른 2가지 종류의 중질탄산칼슘 (GCC) 과 1종류의 No.1 클레이가 사용되었다. 기본 물성은 Table 2에 나타내었다.

2.1.3 바인더

Pre 코팅과 top 코팅용 바인더로서 2종류의 SB 라텍스를 이용하였다(Table 3).

Table 1. Properties of base paper

Base weight (g/m ²)	80
Thickness (μm)	100
Opacity(%)	99
Brightness(%)	89
Air permeability (sec)	16

Table 2. Mean particle diameter of three kinds of pigments

(unit: μm)

	%. <d10	%. <d25	%. <d50	%. <d75	%. <d90
GCC ^{*1)} A	1.020	1.501	2.267	3.781	6.108
GCC ^{*1)} B	0.203	0.298	0.722	1.147	1.526
Clay	0.144	0.203	0.293	0.586	2.090

*1) GCC: Ground Calcium Carbonate

Table 3. Properties of the two kinds of latex binder

	Particle size (Å)	Viscosity (cPs) ^{*1)} at 25 °C	Tg (°C)	pH
Latex A	1120	178	2	8.0
Latex B	840	208	-1	8.1

^{*1)} Testing condition: 60rpm, No.2 spindle

Table 4. Properties of four insolubilizers

	Type	Viscosity (cPs) ^{*1)} at 25 °C	pH
WET-400G	Amino aldehyde	9.5	8.2
KI-300M	Glyoxal	7.0	9.0
KI-30ZA	Metallic salts	6.0	10.7
BACOTE20	Metallic salts	7.5	11.4

^{*1)} Testing condition: 60rpm, No.2 spindle

2.1.4 내수화제 및 기타첨가제

4종류의 내수화제를 사용하였고 그 물성은 Table 4와 같다. 기타 첨가제로는 분산제, 윤활제, 개질제를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 도공액의 제조

도공액의 고형분 농도는 pre 코팅용의 경우 64 %, top 코팅용의 경우는 65 %로 조절하여 사용하였다. 4종류의 내수화제를 각각 사용하여 pre 코팅용의 도공

Table 6. Formulations of the coating color (Top coating) unit: pph

	Control
Dispersant	0.12
NaOH	0.2
Clay	10
Structure Reformer	0.15
GCC B	90
Latex B	12
Lubricant	0.4
Insolubilizer ^{*1)}	0.4
Total solid content (%)	65

^{*1)} WET-40G

Table 7. Formulations of the coating color (Pre coating) unit: pph

	Control
Dispersant	0.12
NaOH	0.2
Structure Reformer	0.15
GCC A	100
Latex A	12
Lubricant	0.4
Insolubilizer ^{*1)}	0.4
Total solid content (%)	64

^{*1)} WET-40G

액을 제조하였고 이때 top 코팅용의 도공액은 1가지로 고정하여 조제하였다(Table 5, 6).

한편, top 코팅층을 위한 배합조성을 다르게 선택할 경우, pre 코팅용의 도공액은 1가지로 고정하였다 (Table 7). 이때 top 코팅용의 도공액은 서로 다른 4종류의 내수화제를 각각 사용하여 조제하였다(Table 8).

Table 5. Formulations of the coating colors (Pre coating)

		unit: pph			
		P1	P2	P3	P4
	Dispersant			0.12	
	NaOH			0.2	
	Structure Reformer			0.15	
	GCC A			100	
	Latex A			12	
	Lubricant			0.4	
	Insolubilizer	WET-40G	0.4	-	-
	KI-300M	-	0.4	-	-
	KI-30ZA	-	-	0.4	-
	BACOTE20	-	-	-	0.4
Total solid content (%)		64			

Table 8. Formulations of the coating color (Top coating)

unit: pph

		T1	T2	T3	T4
Dispersant			0.12		
NaOH			0.2		
Clay			10		
Structure Reformer			0.15		
GCC B			90		
Latex B			12		
Lubricant			0.4		
Insolubilizer	WET-40G	0.4	-	-	-
	KI-300M	-	0.4	-	-
	KI-30ZA	-	-	0.4	-
	BACOTE20	-	-	-	0.4
Total solid content (%)		65			

2.2.2 도공지의 제조

도공지는 실험실용 반자동 코터(K-control, RK Print Coat Instrument Co. Ltd., UK)를 사용하여 제조하였다. Pre 코팅층의 도공량은 편면 $8\pm 1\text{g/cm}^2$, top 코팅층의 도공량은 편면 $12\pm 1\text{g/cm}^2$ 으로 조절하였다. 도공액을 도포한 원지는 열풍건조기(YJ-8600D, Yujin Electronics, S. Korea)에서 105°C , 30초의 조건으로 건조하였다. 그 후 슈퍼캘린더(Supercalender, Beloit Coporation, USA)를 사용하여 도공면이 steel roll을 향하게 하여 온도 70°C , 선압 300psi의 조건으로 2nip 처리하였다.

2.2.3 도공액의 물성측정

저전단 점도는 DV-II viscometer(Brookfield, USA)를 이용하여 60rpm, No. 4 spindle의 조건으로 측정하였다. 도공액의 pH는 pH meter(PB-11, Sartorius Korea Co. Ltd, S. Korea)를 사용하여 측정하였다.

2.2.4 도공지의 물성측정

도공지의 거칠음도는 Parker Print Surf(L&W Co. Ltd., Sweden), 광택도는 Gloss meter(model T480A, Technidyne Coporation, USA), 도공지의 스티프니스는 휨강도 시험기(Taber type, Toyoseiki Co. Ltd., Japan)를 이용하였다. 백색도와 불투명도는 Elrepho 3300(Datacolor International, USA)을 이용하여 측정하였다.

2.2.5 인쇄적성평가

RI 인쇄 시험기(RI-II, KRK, Japan)를 이용하여 잉크세트성, 인쇄광택, 드라이 픽, 웨트 픽 강도 등을 측정하여 도공지의 인쇄적성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 내수화제의 종류에 따른 도공액의 물성

3.1.1 도공액의 점도 및 보수성

도공액의 저전단 점도 및 보수성의 측정결과를 Table 9에 나타내었다. Pre 코팅용의 도공액을 비교할 경우, 아미노 알데히드계 내수화제를 사용한 도공액 P1이 가장 높은 겔보기 점도를 나타내었다. 보수성에서는 도공액 P3가 다소 낮은 값을 나타내었으나 대체적으로 거의 유사한 탈수량을 나타냈다.

Top 코팅용의 도공액을 비교할 경우, 4종류의 도공액은 겔보기 점도에 차이를 나타내었고 $T1 < T2 < T3 < T4$ 의 순서로 증가하는 경향을 나타냈다. 한편, 보수성은 도공액 T1, T2와 도공액 T3, T4가 각각 유사한 경향을 나타내었고 무기금속염계의 내수화제를 사용한 경우는 고형분 농도가 증가됨에 따라 탈수량이 적어지고 보수성이 좋은 결과를 나타내는 것을 알 수 있었다. Pre 코팅용의 도공액에는 안료로서 중질탄산칼슘만 배합되어 있지만, top 코팅용 도공액에는 중질탄산칼슘과 클레이가 8:2의 비율로 배합되어 있어 내수화제의 특성에서 비롯되는 도공 시스템의 조건에 따라 안료의 패키

Table 9. Viscosity and water retention value of the coating colors

	Formulation	Viscosity (cPs)	Dewatering amount (g/m ²)
Pre coating	P1	84	152
	P2	77	153
	P3	72	145
	P4	77	152
Top coating	T1	365	100
	T2	403	105
	T3	501	96
	T4	632	89

형태에 변화가 가능할 것으로 생각되며 도공액의 점도와 탈수량에 차이를 나타낸 것으로 분석된다.

3.2 내수화제의 종류에 따른 도공지의 물성

3.2.1 거칠음도(roughness)와 광택(sheet gloss)

도공액을 구성하는 무기안료의 배합비율을 변화시킬 경우, 도공지의 광택에 영향을 미치는 도공층 표면의

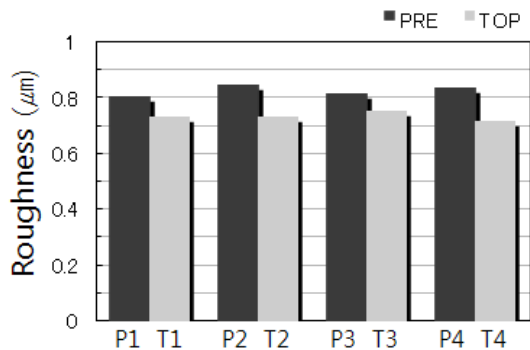


Fig. 1. Effect of insolubilizer on the roughness of coated paper.

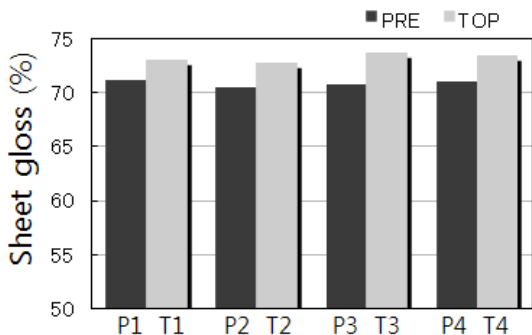


Fig. 2. Effect of insolubilizer on the sheet gloss of coated paper.

마이크로 크기의 거칠음(micro roughness, 1 μ m)을 개선시키는 것 보다는 도공지의 평활도(거칠음도)에 영향을 미치는 매크로 크기의 표면구조(micro roughness, 10~20 μ m)를 개선하는데 유효하다고 보고된 바 있다.3,4) 본 연구에 사용된 도공배합의 경우, 안료종류와 첨가비율은 일정하기 때문에 내수화제의 영향으로 다른 형태의 공극구조를 형성하더라도, 그 변화는 아주 적을 것으로 생각되며 도공층의 거칠음도와 관련하여 다소간의 차이를 나타낼 수 있을 것으로 예상할 수 있다. 그러나 실제로는 도공지의 거칠음도와 광택은 Fig. 1, 2에 나타난 것과 같이 유사한 결과를 보였고 내수화제의 종류가 도공지의 표면특성에 미치는 영향은 그다지 크지 않은 것으로 판단된다.

3.2.2 백색도(brightness)와 불투명도(opacity)

도공지의 백색도, 불투명도의 결과를 Fig. 3, 4에 나타내었다. 도공지간의 백색도와 불투명도 결과는 유사한 경향을 나타내었고, 내수화제의 종류가 도공지의 광학적 특성에 미치는 영향은 그다지 높지 않은 것으로

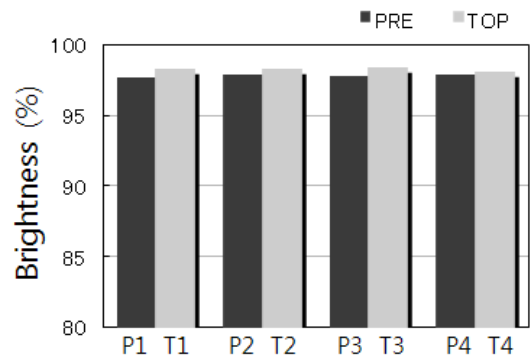


Fig. 3. Effect of insolubilizer on the brightness of coated paper.

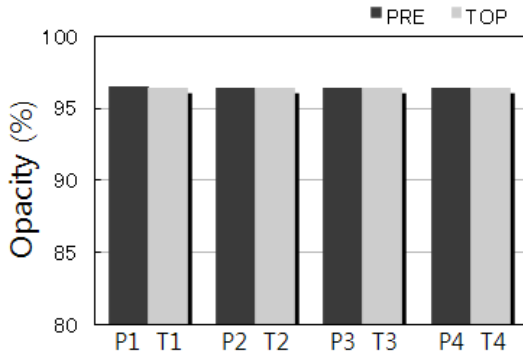


Fig. 4. Effect of insolubilizer on the opacity of coated paper.

분석된다.

3.2.3 스티프니스(stiffness)

원지나 사이즈 처리된 비도공 인쇄용지의 경우, 스티프니스는 종이 표면부분을 형성하는 섬유 결합형태 또는 강도에 의해 주로 영향을 받는 것으로 보고된 바 있다.⁵⁾ 한편, 도공지의 경우는 안료간 결합력에 영향을 미치는 바인더의 종류, 첨가량 및 특성에 의해 주로 영향을 받을 것으로 생각된다. 아울러 도공액의 부동화 과정에서 발생하는 바인더의 마이그레이션이 도공층의 바인더 분포의 불균일성과 깊게 관련되어 있기 때문에 실질적인 측면에서 도공지의 스티프니스의 변화에 중요한 영향을 미칠 것으로 생각된다.

도공지의 스티프니스 측정결과를 Fig. 5에 나타냈다. 무기금속염계의 내수화제 T3를 사용한 도공지의 스티프니스가 가장 높은 값을 나타냈다. 무기금속염계 내수화제의 경우, 경화속도가 빠른 특징을 가지고 있어⁶⁾ 도공층의 부동화를 촉진하기 때문에 아미노계 내

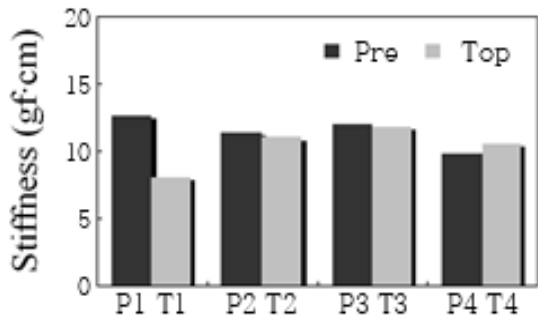


Fig. 5. Effect of insolubilizer on the stiffness of coated paper.

수화제와 비교하여 상대적으로 도공층의 바인더 마이그레이션이 적고 바인더의 균일한 분포가 기대되어 스티프니스에도 좋은 영향을 미친 것으로 분석된다.

3.3 내수화제의 종류에 따른 인쇄적성 평가

3.3.1 인쇄광택(ink gloss)과 잉크 셋오프성(ink set-off)

인쇄광택의 측정결과를 Fig. 6에 나타냈다. Pre 코팅층에 서로 다른 4종류의 내수화제를 사용한 경우 아미노 알데히드계 내수화제를 사용한 도공지 P1과 무기금속염계의 내수화제를 사용한 도공지 P3이 높은 값을 나타냈다. Top 코팅층에 4종류의 내수화제를 사용하여 각각 제조한 도공액을 원지에 도포한 경우, 글리옥살계의 내수화제를 사용한 T2와 무기금속염계 내수화제를 사용한 도공지 T4가 높은 결과를 나타냈다. 아미노 알데히드계 내수화제를 사용한 도공지 T1은 다른 내수화제를 사용하여 제조한 도공지 T2, T3, T4와 비

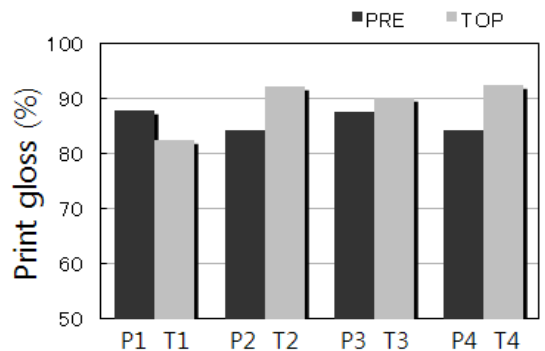


Fig. 6. Effect of insolubilizer on the print gloss of coated paper.

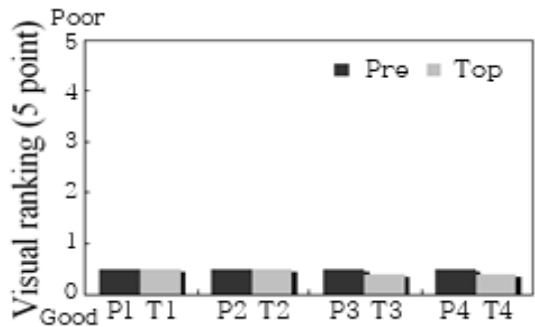


Fig. 7. Effect of insolubilizer on the ink set-off of coated paper.

교하여 인쇄광택이 낮은 결과 값을 나타냈다.

잉크 셋 오프성을 5점법을 통해 평가한 결과를 Fig 6에 나타내었다. Pre 코팅 층에 4종류의 내수화제를 적용한 도공액을 사용한 경우, 스티프니스(Fig. 5)와 인쇄광택(Fig. 7)의 차이 등을 통해 1차 도공층의 구조적 차이가 2차 도공을 통해 얻어진 top 층의 공극구조의 형성에 영향을 미치는 것으로 분석되지만 잉크 셋 오프성에 미치는 영향은 거의 없었다. 한편, top 코팅에 4종류의 내수화제를 사용한 경우에도 잉크 셋 오프성에는 유사한 경향을 나타냈다.

3.3.2 드라이 픽(dry-pick)과 웨트 픽(wet-pick) 강도

도공지의 드라이 픽 강도의 평가결과를 Fig. 8에 나타냈다. Top 코팅층을 다르게 설계한 4종류의 도공지를 비교할 경우, 아미노 알데히드계 내수화제를 사용한 도공지 T1이 글리옥살계와 무기 금속염계 내수화제를 사용한 도공지 T2, T3, T4보다 드라이 픽 강도가 우수한 것으로 나타났다. 이것은 아미노 알데히드계 내수화제가 다른 종류의 내수화제와 비교하여 라텍스

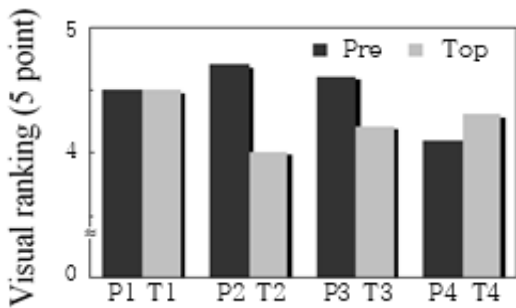


Fig. 8. Effect of insolubilizer on the dry-pick strength of coated paper.

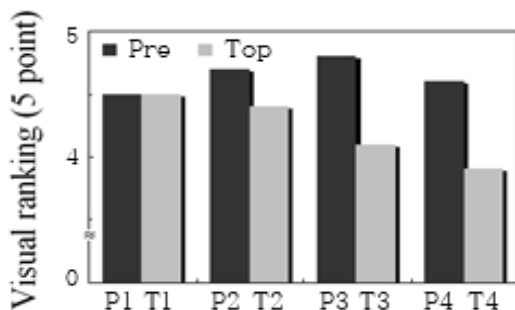


Fig. 9. Effect of insolubilizer on the wet-pick strength of coated paper.

바인더와의 가교결합의 정도가 상대적으로 높은 것에 기인하는 것으로 생각된다. 한편, pre 코팅층을 다르게 설계한 경우는 글리옥살계와 금속염계의 내수화제를 사용한 도공지 P2, P3이 아미노 알데히드계 내수화제를 사용한 도공지 P1과 비교하여 다소 우수한 드라이 픽 강도를 나타냈다. 이것은 pre 코팅층의 공극구조가 다르기 때문에 동일한 도공배합을 사용하여 top 코팅을 실시하더라도 바인더의 마이그레이션의 차이를 보이게 되고 건조된 도공층의 표면 강도에 영향을 미치는 것으로 분석된다.

도공지의 웨트 픽 강도를 평가한 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 웨트 피킹이란 물이 존재하는 곳에서 발생하기 때문에 도공층의 내수성과 관계된다. 따라서 축임 물을 사용하는 오프셋 인쇄의 경우는 도공층에 충분한 내수성이 요구된다. Pre 코팅 층을 다르게 설계한 경우, 금속염계의 내수화제를 사용한 도공지 P3이 가장 우수한 웨트 픽 강도를 나타내었다. 이때 top 코팅층은 동일한 내수화제가 사용되었기 때문에 웨트 픽 특성은 기본적으로 동일할 것으로 분석되고, 습수가 pre 코팅층까지 침투되지 않는 것으로 생각되므로 웨트 픽 강도는 pre 코팅층의 드라이 픽 강도와 유사한 경향을 보이는 것으로 분석된다. Top 코팅층을 다르게 설계한 4종류의 도공지를 비교할 경우, 아미노 알데히드계 내수화제를 사용한 도공지 T1이 글리옥살계와 무기 금속염계 내수화제를 사용한 도공지 T2, T3, T4보다 웨트 픽 강도가 우수한 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 4가지 종류의 내수화제를 사용하여 pre 코팅층과 top 코팅층을 위한 도공배합을 설계하였고, 이를 이용하여 제조된 도공지의 표면특성과 광학적 특성, 인쇄적성을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 백색도, 불투명도와 같은 광학적 특성은 전체적으로 비슷한 경향을 나타내었다.
2. 무기금속염계의 내수화제는 top 층에 적용 시에 인쇄광택 발현이 우수한 것으로 나타났다.
3. 아미노계 내수화제의 경우, top 층에 적용 시에 드라

- 이 픽과 웨트 픽 강도가 우수한 것으로 나타났다. 한편, 인쇄광택은 다른 내수화제와 비교하여 낮은 결과 값을 나타내었다.
4. 환경적인 측면을 고려할 경우, 포름알데히드의 발생이 없는 것으로 보고되고 있는 무기 금속염계 내수화제의 사용이 고려되거나 아미노계 내수화제에 상당하는 웨트 픽 강도가 발현될 수 있는 도공배합의 설계가 필요하고, 관련 기술을 확보하는 것이 우선적인 과제로 생각된다.

Literature Cited

1. An, G.H., Choi, K.S., Won, J.M., and Lee, Y.K., Manufacture of multi-layer coated paper with eco-friendly starch based bio-binder, J. Korea TAPPI 44(5):32-38(2012).
2. Lee, Y.K., Won, J.M., Lee, W.J. and Choi, Y.H., Effect of vinyl acetate-ethylene (VAE) emulsion on coated paper properties, J. Korea TAPPI, 45(5):37-43(2013).
3. Jeong, K.M., Won, J.M. and Lee, Y.K., Influence of organic pigment blending on surface and optical properties of coated paper, J. Korea TAPPI, 44(3):1-8(2012).
4. Lepoutre, P. and Means, G., Supercalendering and coating properties, J. TAPPI, 61(11):85-87(1978).
5. Yoon, J.Y., Jeong, K.M., Kim, C.K. and Lee, Y.K., Studies on the application of starch for paper surface sizing-The influence of surface sizing treatment with starch on the ink-jet printing property, J. Korea TAPPI, 34(1):7-11(2002).
6. Boss, S.F. and Floyd, W.C., Paper Coating additives-Chapter 8: Insolubilizers, p. 109 TAPPI Press (1995).