

A New Generation of Fluorescent Whitening Agents for Paper Coatings

도공용 신세대 형광염료

Bernhard Hunke

LANXESS Deutschland GmbH



제31회 펄프 · 종이기술 국제세미나

A new generation of fluorescent whitening agents for paper coatings

B. Hunke and T. Roick

1. Introduction

Whiteness is relative. Because of this, paper manufacturers are constantly seeking to increase the whiteness of their papers, so that each new paper compares favorably with previous products. Wood-free, uncoated papers in particular have become whiter and whiter. Now the same tendency can be observed in coated papers, too. Up to now, paper manufacturers have been able to choose between three classical types of fluorescent whitening agent (FWAs) in order to obtain a higher degree of whiteness:

- disulfo FWAs
- tetrasulfo FWAs
- hexsulfo FWAs

All three types have their own characteristic properties and their own limitations (Fig. 1).

Characteristics of FWA

Disulfotype	Highly substantive	Sensitive to alum Sensitive to cationics Low compatibility to starch
Tetrasulfotype	Substantive	Good stability to cationics Good stability to alum Good compatibility to starch
Hexsulfo type	Low substantive	High stability to cationics High greening limit

SOLUTIONS FOR PAPER

KTAPPI Conference June 2005 Slide 1

LANXESS

Fig. 1: Characteristic properties of fluorescent whitening agents

Disulfo FWAs have excellent affinity, but are highly sensitive to cationic substances and aluminum ions. Tetrasulfo FWAs have adequate affinity and good compatibility with starch and cationic substances, including aluminum ions. Hexsulfo FWAs, on the other hand, have poor affinity. This information regarding the affinity only really applies, however, when the FWAs are added internally and is not so relevant to coating application. When applied as coatings, FWAs need appropriate carrier substances such as co-binders (polyvinyl alcohol, carboxymethylcellulose (CMC) or starch) to enable them to develop their full effect. Nevertheless, it is important to know about the affinity when broke is recycled, as the FWAs used in the coating are then mobilized and go onto the fibers to a greater or lesser extent, depending on their affinity.

Even in optimized coating recipes, disulfo and tetrasulfo FWAs have now frequently reached the greening limit, or graying limit as it is also known. When this limit is reached, the whiteness cannot be increased any further, not even by adding more FWA. At best, it decreases slightly. The shade of the finished paper shifts towards green. Nor is it possible to increase the addition of carriers such as polyvinyl alcohol or CMC because of the effect of these substances on the rheological properties of the coating slurry. Up to now, the only solution was either to make concessions with regard to the level of whiteness or to use hexsulfo FWAs. However, because of their low affinity and high anionic charge, these increase the anionic load of the circulating water when the broke is recycled. The result is a drop in productivity due to the effect on the retention and sheet formation. In some cases, it may even be necessary to limit the amount of broke used so that the anionic load does not reach extreme levels. This naturally also affects productivity.

This adverse relationship between the use of broke and productivity has come up repeatedly in talks with customers.

2. New tetrasulfo FWAs for coatings

The improvements that manufacturers of the various types of graphic paper would like to see in FWAs can be summed up as follows:

1. Higher whiteness
2. Less influence on the anionic load
3. Lower co-binder requirements
4. No urea

With the introduction of the two new tetrasulfo FWAs in the BLANKOPHOR® range – BLANKOPHOR® NC liq. and BLANKOPHOR® NCC liq. – it is now possible to meet all the frequently highly specific demands of coating slurry recipes. In some cases BLANKOPHOR® NC liq. is adequate, in other cases the more

comprehensive product BLANKOPHOR[®] NCC liq. has to be used to cover all the requirements.

All new products of this type have to be urea-free. The affinity of the new tetrasulfo FWAs is comparable to that of the standard tetrasulfo products in use today. The performance properties, however, are on a level with those of hexasulfo FWAs.

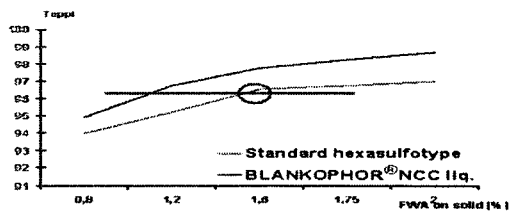
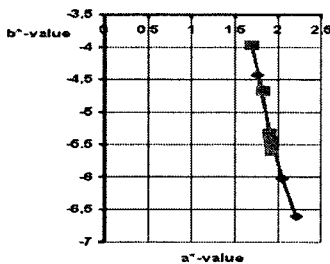
3. Examples of application

The following examples are designed to illustrate the potential of the new tetrasulfo FWAs and show how they can help paper manufacturers achieve a higher level of whiteness and increased flexibility in production without reducing productivity.

3.1 Overcoming the greening limit of hexasulfo FWAs

Hexasulfo FWAs are used wherever high whiteness is required and standard tetrasulfo FWAs are unsuitable because of their low greening limit. Fig. 2 shows an example of the production of fine paper with a single coating.

Replacement of hexasulfotype



SOLUTIONS FOR PAPER

KTAPPI Conference June 2005 Slide 9

LANXESS

Fig. 2: a*b* diagram and whiteness build-up (Tappi) of BLANKOPHOR[®] NCC liq. as compared with a hexasulfo FWA

It can be seen from the graph that at an addition of 1.75 % hexasulfo FWA there is already a tendency towards greening. The same quantity of the new, special FWA gives higher whiteness, while the original whiteness target can be achieved with an addition of only 1.2 %. Considerable savings are therefore possible in the amount of FWA used.

In the a*b* diagram, both the standard hexasulfo FWA and the new product display a similar performance in the red/blue direction. At higher additions, however, the hexasulfo FWA reaches its greening limit and does not build up any more in the violet direction.

In order to quantify the anionic load deriving from FWAs in the broke, a model calculation was carried out to determine the quantity of FWA released. The calculation was based on a 60 g/m² paper coated on both sides with 15 g/m². If 1.75 % hexasulfo FWA is added to the coating, 0.58 % FWA is released when the broke is recycled and goes onto the fibers according to the affinity. By contrast, only 1.2 % of the new FWA is required to obtain the same degree of whiteness of the coating, and so only 0.4 % FWA is released on recycling the broke.

Fig. 3 shows the cationic demand that can be attributed entirely to the FWAs. It can be seen that, at an addition of 25 % broke, the anionic load of the water is significantly lower if the hexasulfo FWA is replaced by the new tetrasulfo product.

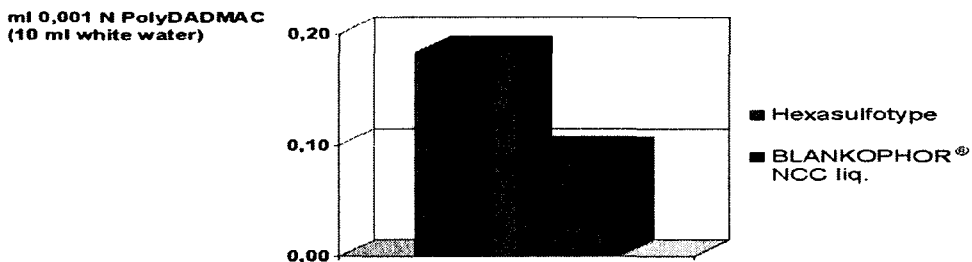
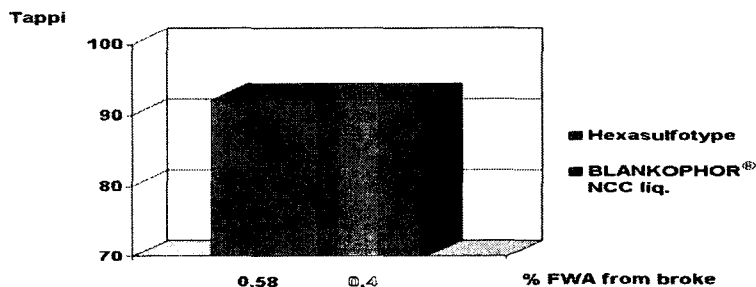


Fig. 3: Cationic demand of FWAs from the broke

This reduction in the anionic trash load can be explained by the fact that, when switching from hexasulfo FWAs to the new, special FWAs, about 30 % less product is required per se to obtain the desired degree of whiteness. Furthermore, the anionic load of tetrasulfo FWAs is one third lower than that of hexasulfo products. And the considerably higher affinity of the tetrasulfo FWAs compared with the hexasulfo type means that less FWA remains dissolved in the white water. It also means that the whiteness of the base paper obtained with BLANKOPHOR[®] NCC liq. is comparable to that obtained with hexasulfo FWAs (Fig. 4), even though 30 % less product is used.

Higher substantivity of the new Tetrasulfotype



SOLUTIONS FOR PAPER
 KTAPPI Conference June 2005 Slide 12

LANXESS

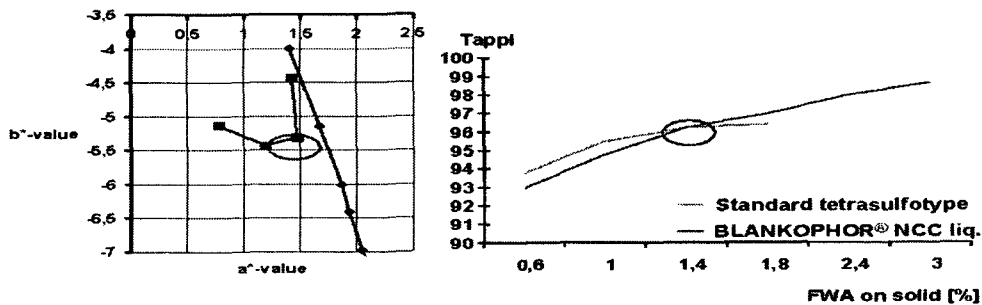
Fig. 4: Whiteness of the base paper when using hexasulfo and tetrasulfo FWAs

So there is less dissolved FWA in the white water and this FWA content has a lower anionic trash load. The advantages of this are felt throughout the entire paper manufacturing system – resulting in savings in the amount of retention agent required, better sheet formation and fewer breaks. All this leads to an appreciable increase in productivity, as was confirmed not just during mill trials, but in everyday paper production as well.

3.2 Greening limit of standard tetrasulfo FWAs in wood-free paper

The next example shows how the greening limit of a standard tetrasulfo FWA can be overcome on a wood-free, double-coated fine paper.

Replacement of standard-tetrasulfotype



Adjustment of tinting necessary

SOLUTIONS FOR PAPER

KTAPPI Conference June 2005 Slide 16

LANXESS

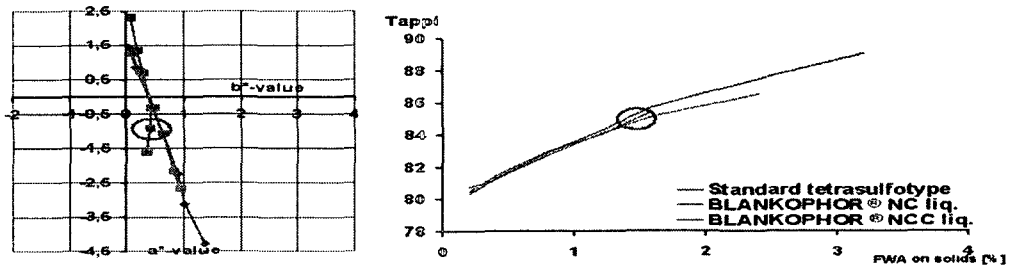
Fig. 5: a*b* diagram and whiteness build-up (Tappi) of BLANKOPHOR® NCC liq. as compared with a standard tetrasulfo FWA

As can be seen from Fig. 5, the graying limit of the standard tetrasulfo FWA is reached at an addition of 1.4 %. At this point, BLANKOPHOR® NCC liq. does not show any tendency to greening; in other words, a further increase in the level of whiteness is still possible. This difference in the tendency of the two products to greening can be seen particularly clearly in the a*b* diagram. As the new FWA is also slightly redder than the standard tetrasulfo FWA, slight correction of the tinting is necessary. For the given shade, less violet is needed, but slightly more blue. This change in the tinting leads to higher brilliance, which in turn means improved brightness and a higher L-value.

3.3 Replacement of standard tetrasulfo FWAs in wood-containing LWC paper

The fiber material here consists of TMP and fresh pulp. The paper mill works with standard tetrasulfo FWAs at the greening limit, as can be seen from the whiteness build-up and the a*b* diagram in Fig. 6.

Replacement of Standard tetrasulfo in LWC



SOLUTIONS FOR PAPER

KTAPPI Conference June 2005 Slide 19

LANXESS

Fig. 6: a^*b^* diagram and whiteness build-up (Tappi) of the new tetrasulfo FWAs as compared with a standard tetrasulfo FWA

An addition of 1.6 % product on coating solids represents the upper limit. The greening tendency of the standard tetrasulfo FWA at this addition level can be seen clearly in the a^*b^* diagram.

The two formulations based on the new FWA type show no tendency to greening in the a^*b^* diagram. This means that further increases in the degree of whiteness are possible. Fig. 6 also shows, however, that considerably larger quantities of BLANKOPHOR® NC liq. are required to obtain the given degree of whiteness than of BLANKOPHOR® NCC liq.

In this example, the paper manufacturer can choose between three strategies if using BLANKOPHOR® NCC liq.:

1. He can achieve a higher final degree of whiteness by adding correspondingly more FWA.
2. He can obtain the same degree of whiteness with less FWA. In this case, the tinting has to be adjusted, but as a result the L-value increases.
3. If more FWA is added, a whiter coating is obtained. Another possible option for the paper manufacturer is therefore to adhere to the original whiteness target and reduce the whiteness of the base paper. In this way he can also save on the bleaching of the fibers or the whiteness of the raw materials (fibers, fillers) for the base paper. However, it is then necessary to adjust the tinting of the yellower base paper if the original hue is to be obtained.

3.4 Replacement of disulfo FWAs in fine paper

In this example, the aim was to increase the whiteness of the double-coated paper. The existing level of whiteness had been produced with a disulfo FWA. As can be seen from Fig. 7, the greening limit of the system is reached at an addition of only 1.4 %. Polyvinyl alcohol is used as a carrier. By using the new, special FWA, the customer can achieve a higher degree of whiteness, although it will be necessary to adjust the tinting in order to obtain the original hue. Here, too, as when replacing standard hexasulfo FWAs, use of the special FWA may lead to an increase in the L-value.

Replacement Disulfotype - Step 1

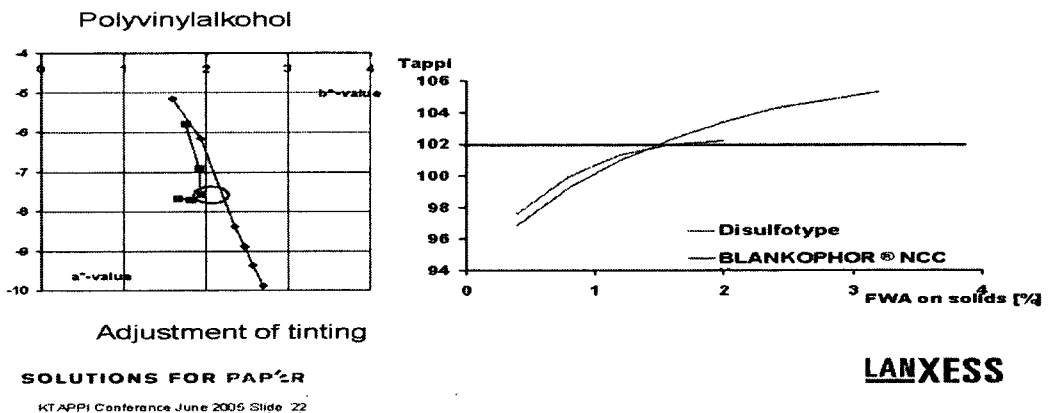
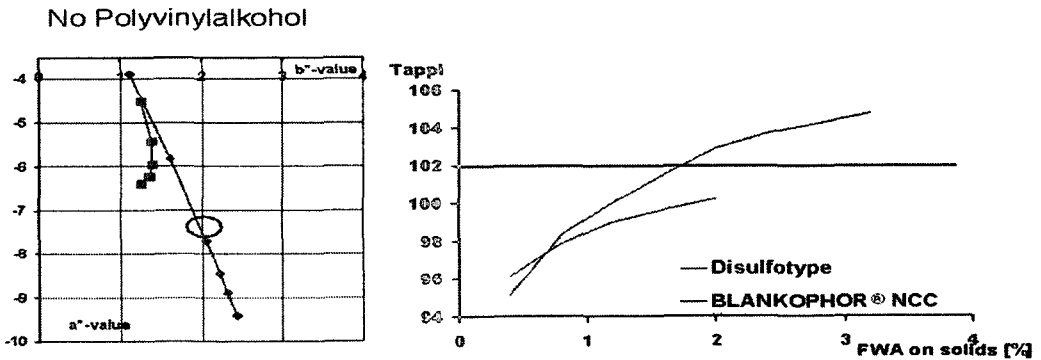


Fig. 7: a*b* diagram and whiteness build-up (Tappi) with polyvinyl alcohol

Replacement Disulfotype - Step 2



SOLUTIONS FOR PAPER

KTAPPI Conference June 2005 Slide 23

LANXESS

Fig. 8: a^*b^* diagram and whiteness build-up (Tappi) without polyvinyl alcohol

Fig. 8 shows clearly that, without polyvinyl alcohol as a carrier, the required whiteness level of 102 cannot be attained with the disulfo FWA. With BLANKOPHOR® NCC liq., on the other hand, this level can be reached without any problem, and as the shade is within the acceptable range, there is no need for correction.

The new product thus enables paper manufacturers to obtain whiter papers and at the same time to control the degree of whiteness better at high additions.

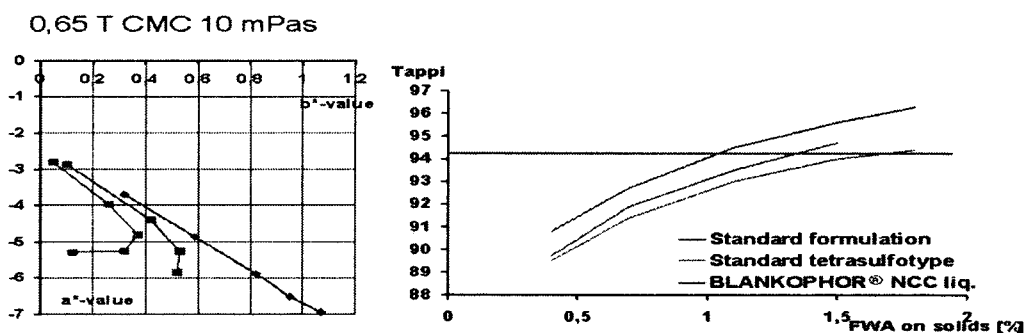
Alternatively, they can optimize the coating costs by retaining the original degree of whiteness and doing without polyvinyl alcohol.

3.5 Replacement of standard tetrasulfo FWAs and reducing the viscosity of the coating slurry in LWC

In this example, the customer was aiming to increase productivity by modifying his coater. This necessitated reducing the viscosity of the coating slurry and increasing the solids content. In addition to the usual constituents, the coating slurry used so far also contained 0.85 parts carboxymethylcellulose with a viscosity of 30 m·Pas (according to Höppler). This was therefore the obvious place to start tackling the problem of the viscosity. The customer was recommended to

reduce the amount of carboxymethylcellulose added and also to reduce the inherent viscosity of the particular type of carboxymethylcellulose used to 10 m·Pas. Fig. 9 shows the whiteness build-up and the development of the hue when the addition of CMC is reduced to 0.65 parts.

Cobinder reduction



SOLUTIONS FOR PAPER

KTAPPI Conference June 2005 Slide 26

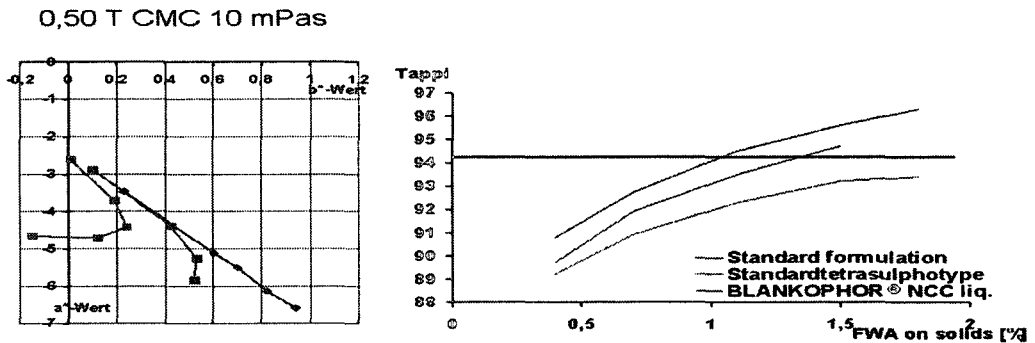
LANXESS

Fig. 9: a*b* diagram and whiteness build-up (Tappi) with a reduced amount of CMC (0.65 parts) and lower viscosity

The curve for the standard recipe represents the initial situation with a standard tetrasulfo FWA as a benchmark. The product has clearly reached the greening limit.

When using a standard tetrasulfo FWA, the degree of whiteness decreases noticeably if the viscosity of the CMC is lowered and the amount added is reduced to 0.65 parts. The a*b* diagram shows clearly that in this case greening sets in considerably earlier and the results obtained are no longer ideal. With the special FWA, on the other hand, the whiteness continues to increase even with the reduced amounts of CMC. There is thus potential for increasing the degree of whiteness further still. This potential can also be utilized to further reduce the amount of CMC to 0.5 parts. The results of these trials are illustrated in Fig. 10.

Cobinder reduction



SOLUTIONS FOR PAPER

ICI APPI Conference June 2005 Slide 27

LANXESS

Fig. 10: a*b* diagram and whiteness build-up (Tappi) with a reduced amount of CMC (0.5 parts) and lower viscosity

If we look at the original situation which was taken as a benchmark, we see that these results cannot be achieved under the altered conditions with the standard tetrasulfo FWA, as greening sets in considerably earlier. With the special FWA, however, the required whiteness can still be obtained without any problems and the customer can achieve his goal of increasing the productivity of his coater.

Conclusion

The new generation of FWAs represented by BLANKOPHOR® NC liq. and BLANKOPHOR® NCC liq. makes it possible to overcome the greening limits of traditional FWAs and set new standards in whiteness. In many cases the new FWAs can simply be substituted for the previous products without having to optimize the coating slurry recipe. Replacing hexasulfo FWAs and special hexasulfo types by the new generation of FWAs also improves the productivity of the paper machine by reducing the amount of anionic trash introduced into the circulating water along with the broke. And finally, coating costs can be reduced by optimizing the additions of co-binders such as polyvinyl alcohol and carboxymethylcellulose.

A new generation of fluorescent whitening agents for paper coatings

(도공용 신세대 형광염료)

B. Hunke and T. Roick

1. 서론

백감도는 상대적이다. 이 때문에 제지업체는 종전제품보다 차별화 될 수 있도록 그들 제품의 백감도를 향상시킬 수 있는 방안을 꾸준히 모색하고 있다. 특히 미도공 백상지는 그 색감이 점점 하얗게 되고 있고, 그러한 경향은 도공지에서도 확인되고 있다. 지금까지 제지업체는 보다 높은 백감도를 얻기 위해서 다음과 같이 기존의 3 가지 종류의 형광염료 중에서 선택을 할 수 있었다.

- 디설프 형광염료(Disulfo FWAs)
- 테트라설프 형광염료(Tetrasulfo FWAs)
- 헥사설프 형광염료(Hexasulfo FWAs)

각각의 형광염료는 독특한 특징과 한계를 갖고 있다(그림 1)

Characteristics of FWA

Disulfotype	Highly substantive	Sensitive to alum Sensitive to cationics Low compatibility to starch
Tetrasulfotype	Substantive	Good stability to cationics Good stability to alum Good compatibility to starch
Hexasulfotype	Low substantive	High stability to cationics High greening limit

SOLUTIONS FOR PAPER

KTAPPI Conference June 2005 Slide 1

LANXESS

Fig. 1: Characteristic properties of fluorescent whitening agents

디설포 형광염료는 아주 우수한 섬유친화력을 갖고 있지만, 양이온성 물질과 알루미늄이온에 매우 민감하게 영향을 받는다. 테트라 설포 형광염료는 적절한 섬유친화력과 알루미늄이온을 포함하여 전분과 양이온성물질과 양호한 상용성을 갖고 있다. 반면 핵사설포 형광염료는 섬유친화력이 아주 불량하다. 그러나 형광염료의 섬유친화력은 형광염료를 내침하였을 때에만 적용되는 것이며, 도공공정에서는 그리 상관관계가 없다. 도공시 사용되는 형광염료는 그 효과를 극대화 하기 위하여 코바인더(PVA, CMC 혹은 전분)와 같은 적절한 케리어를 필요로 한다. 그렇다 하더라도 도공 시 사용된 형광염료는 파지가 회수될 때 유리되어 섬유친화력에 따라서 섬유에 부착되기 때문에 섬유친화성을 이해하는 것은 아주 중요하다.

도공배합이 최적인 상태에서도 디설포 및 테트라설포 형광염료는 알려진 바와 같이 한계점(greening limit, 혹은 graying limit)에 도달하는 경우가 종종 발생한다. 일단에 그러한 한계점에 도달하면 형광염료를 추가적으로 더 사용하여도 백감도는 더 이상 향상되지 않고 오히려 약간 떨어지고, 제품의 색감도 그린쪽으로 이동한다. 도공액의 유동성에 미치는 영향 때문에 PVA 나 CMC 와 같은 케리어를 추가적으로 사용하는 것 또한 불가하다. 현재까지 유일한 방안은 얻을 수 있는 백감도의 수준을 이해하고 받아들이거나, 핵사설포 형광염료를 사용하는 것이다. 하지만 핵사설포 형광염료를 사용하게 되면 불량한 섬유친화성과 높은 음이온성으로 인하여 파지가 회수되었을 때 공정수의 음이온성을 배가시키게 된다.

그 결과 보류와 종이의 지합에 미치는 영향 때문에 생산성이 떨어지게 된다. 경우에 따라서는 음이온성이 극단적으로 높게 증가되는 것을 막기 위하여 파지의 사용을 제한하는 것이 필요하기도 하다. 이는 자연스럽게 생산성에 영향을 미치게 된다. 이와 같은 파지의 사용과 생산성과의 역 상관관계는 고객과 반복적으로 논의하게 되는 주제이기도하다.

2. 도공용 신 테트라 형광염료

다양한 그래픽용지를 생산하는 업체에서는 다음과 같은 요구사항을 갖고 있다.

1. 높은 백감도(Higher whiteness)
2. 음이온성에 적은 영향(Less influence on the anionic load)
3. 적은 코바인더 사용 (Lower co-binder requirements)
4. 요소가 포함되지 않은 제품(No urea)

테트라설폰 형광염료 BLANKOPHOR[®] NC liq. 및 BLANKOPHOR[®] NCC liq.가 시장에 소개됨으로써 흔히 도공공정에서 요구되는 고품질의 요구사항을 충족할 수 있게 되었다. BLANKOPHOR[®] NC liq.를 사용하면 되는 경우도 있지만, 요구되는 모든 품질을 얻기 위해서 BLANKOPHOR[®] NCC liq.를 사용하여야 하는 경우도 있다. 이러한 모든 신제품은 요소가 사용하지 않았고, 섬유친화성은 기존의 테트라설폰 형광염료와 유사하지만, 그 성능은 헥사설폰 형광염료와 유사하다.

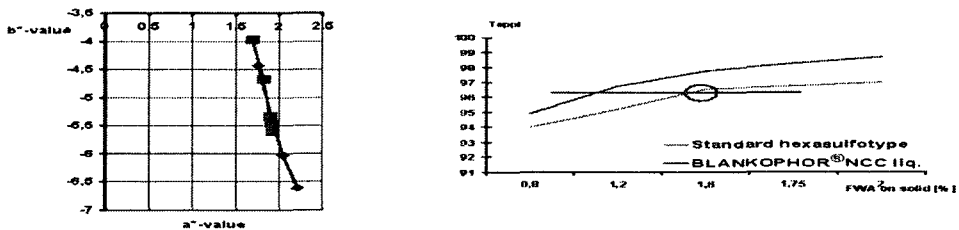
3. 적용사례

다음 사례들은 신 테트라설폰 형광염료의 우수성을 설명하기 위하여 준비되었지만, 제지업체에서 고백감 지종을 생산할 때 어떻게 생산성에 영향을 받지 않고 원하는 수준의 백감도를 얻을 수 있는지를 설명하고 있다.

3.1 헥사설폰 형광염료의 한계점(Greening Limit)극복

헥사설폰 형광염료는 고백감도가 요구되고, 테트라설폰 형광염료의 낮은 한계점(Graying Limit) 때문에 적절치 않은 경우에 사용된다. 그림 2는 싱글코팅지의 생산사례를 보여주고 있다.

Replacement of hexasulfotype



SOLUTIONS FOR PAPER
 IKTAPPI Conference June 2005 Slide 9

LANXESS

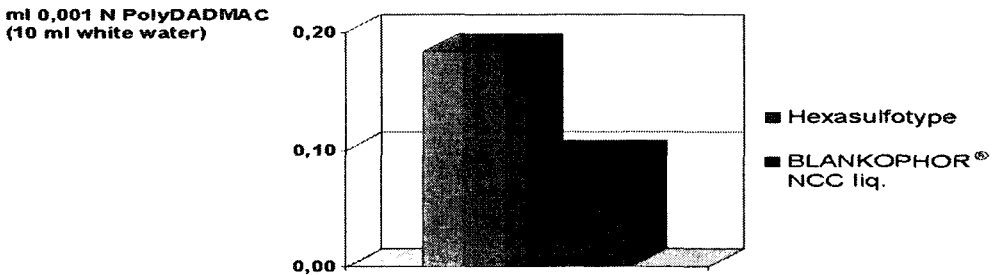
Fig. 2: a*b* diagram and whiteness build-up (Tappi) of BLANKOPHOR[®] NCC liq. as compared with a hexasulfo FWA

그림 2 에서 볼 수 있듯이 기존의 핵사설포 형광염료를 1.75%사용하였을 때 이미 한계치에 도달하였으나, 신 형광염료를 사용한 경우에는 1.2%만 사용하여도 같은 백감도를 얻을 수 있었고 같은 양을 사용하게 되면 높은 백감도를 얻을 수가 있었다. 즉 형광염료의 사용량을 줄임으로써 상당한 원가절감을 할 수도 있었다.

a*b* 그림에서는 기존 핵사설포 형광염료와 신제품이 적색/청색영역에서는 유사한 경향을 보여주고 있다. 그러나 투입량이 높아지면 기존 핵사설포 형광염료는 한계점(Greening Limit)에 도달하고 있고, 보라색감은 더 이상 효과가 없음을 보여주고 있다.

과지를 사용함으로써 형광염료로 인하여 발생하는 음이온을 정량하기 위한 계산법을 개발하였다. 그 계산은 양면에 15 g/m²이 도공된 60 g/m² 종이를 기준으로 하였다. 그 결과 핵사설포 형광염료를 1.75 % 처리하였을때 0.58 %의 형광염료가 과지에서 유리되어 나온 반면, 같은 백감도를 얻기위하여 신형광염료를 1.2 % 처리한 경우에는 단지 0.4 % 의 형광염료가 과지로부터 유리되었다.

그림 3 은 형광염료에 의해서 야기된 양이온성요구량(Cationic Demand)을 보여주고 있다. 그 결과 과지를 25% 사용한 경우에 핵사설포 형광염료를 신 테트라설포 제품으로 바꾸면 용수중에 포함된 음이온성을 상당량 줄일 수 있음을 보여주고 있다.



SOLUTIONS FOR PAPER

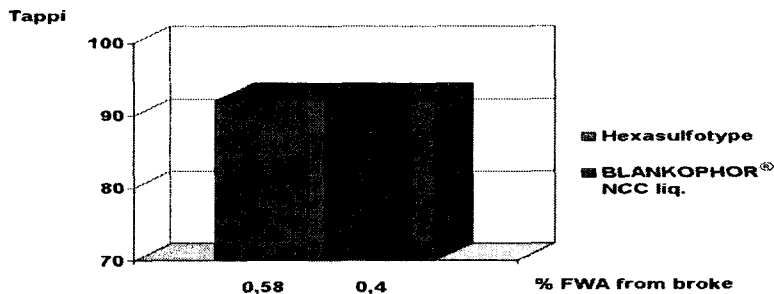
KTAPPI Conference June 2005 Slide 11

LANXESS

Fig. 3: Cationic demand of FWAs from the broke

핵사설펀형광염료를 신형광염료로 바꾸었을 때 원하는 백감도를 얻는데 필요한 형광염료의 양이 30% 정도 적게 필요하다는 것은 음이온성 헵잡물이 줄어들었음을 의미하고 있는 것이다. 더욱이 테트라설펀형광염료의 음이온성은 핵사설펀제품의 3분의 1이다. 그리고 핵사설펀제품에 비하여 테트라설펀형광염료의 섬유친화성이 높기 때문에 백수중에 용존되는 형광염료의 양이 적게 된다. 또한 BLANKOPHOR® NCC liq. 30%를 적게 사용하여도 도공원지의 백감도가 핵사설펀형광염료로 얻을 수 있는 백감도와 유사하다(그림 4)

Higher substantivity of the new Tetrasulfotype



SOLUTIONS FOR PAPER

LANXESS

KTAPPI Conference June 2005 Slide 12

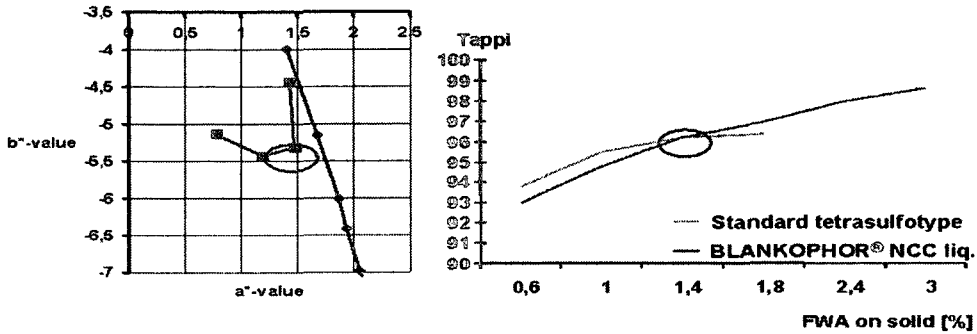
Fig. 4: Whiteness of the base paper when using hexasulfo and tetrasulfo FWAs

그래서 백수중에 용존된 형광염료가 적고, 적은 형광염료의 양은 음이온성 헵잡물이 적어지는 결과를 가져온다. 이것은 전 제지공정에서 보면 낮은 보류제 사용에 따른 원가절감, 그에 따라 지합이 개선되고, 지질 횡수가 줄어들게 된다. 이러한 장점들은 생산성향상으로 이어지고, 이는 단지 공장시험에서 뿐만 아니라 일상조업에서도 확인이 되었다.

3.2 도공인쇄용지에서 기존 테트라설펀형광염료의 한계점(Greening limit)

다음 사례는 기존 테트라설펀형광염료의 한계점(greening limit)을 더블 코팅지에서 어떻게 극복할 수 있는지를 보여주고 있다.

Replacement of standard-tetrasulfotype



Adjustment of tinting necessary

SOLUTIONS FOR PAPER

LANXESS

KTAPPI Conference June 2005 Slide 16

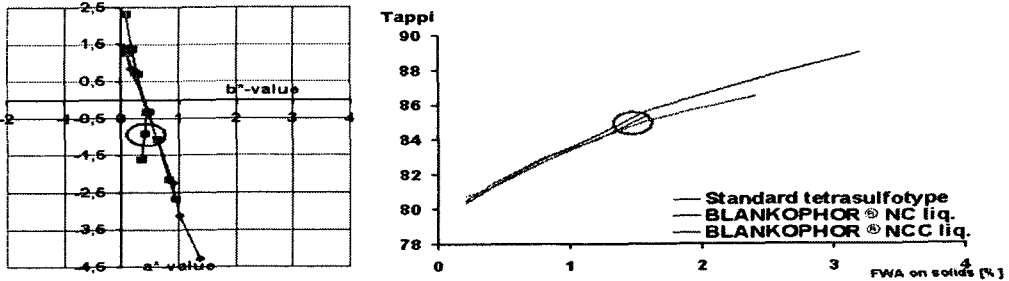
Fig. 5: a*b* diagram and whiteness build-up (Tappi) of BLANKOPHOR® NCC liq. as compared with a standard tetrasulfo FWA

그림 5에서 볼 수 있듯이, 기존 테트라설폰형 광염료의 한계치(graying limit)는 1.4%였고, 같은 처리량에서 BLANKOPHOR® NCC liq.는 어떠한 경향도 나타내질 않고 있다. 즉 보다 높은 백감도를 얻을 수 있음을 의미한다. 두 가지 제품의 한계치(greening)의 차이는 특히 a*b* 그림에서 보다 분명하게 볼 수 있다. 신규형 광염료는 기존 테트라제품보다 약간 붉은색을 띄고 있어 틴팅의 조절이 필요하다. 같은 색감을 얻기 위해서는 보라색을 적게 사용하고 약간 많은 청색을 사용한다. 이러한 틴팅의 변화는 종이가 보다 선명한 색을 갖게 되고 이는 백색도와 L-값이 올라가게 된다.

3.3 경량코트지에서 기존 테트라형 광염료의 대체사례

섬유물질은 TM P와 펄프로 구성되어 있고, 그림 6에서 a*b* 그림과 백감도에서 볼 수 있듯이 제지공장은 기존 테트라형 광염료를 한계점에서 사용하고 있다.

Replacement of Standard tetratype in LWC



SOLUTIONS FOR PAPER
KTAPPI Conference June 2005 Slide 19

LANXESS

Fig. 6: a^*b^* diagram and whiteness build-up (Tappi) of the new tetrasulfo FWAs as compared with a standard tetrasulfo FWA

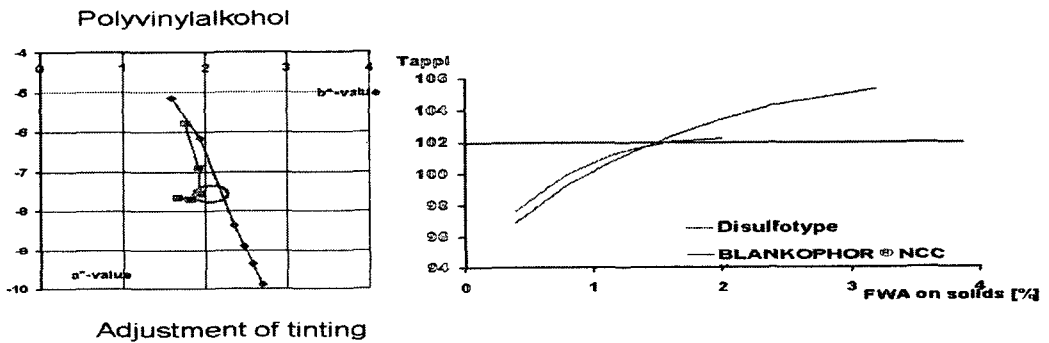
도공량 고형분에 대해 1.6%가 상한치임을 나타내고 있고, 그 투입량에서 기존 테트라설포 형광염료의 Greening 경향을 a^*b^* 그림에서 명확하게 알 수 있다. 신 형광염료를 사용한 두가지 처방은 a^*b^* 그림에서 Greening 에 대한 어떤 경향도 나타내지 않고 있다. 이는 백감도를 더 올릴 수 있음을 의미하고 있으나, 그림 6은 BLANKOPHOR® NCC liq.로 얻은 백감도를 얻기 위해서는 상당량 더 많은 BLANKOPHOR® NC liq. 가 필요함을 보여주고 있다. 본 사례를 통해서 제지업체가 BLANKOPHOR® NCC liq.사용한다면 3 가지 전략 중 한가지를 선택할 수 있음을 나타낸다.

1. 형광염료를 증량하여 최종 백감도를 올릴 수 있다.
2. 백감도를 유지하면서 형광염료의 사용량을 줄일 수 있다. 이 경우 튜닝을 조절할 필요가 있지만 그 결과 L-값은 올라간다.
3. 도공시 형광염료를 증량하면 높은 백감이 얻어진다. 그러므로 제지업체에서 가질 수 있는 또 다른 옵션은 기존 백감도를 유지하고 도공 원지의 백감도를 낮출 수 있다. 이러한 방법으로 섬유의 표백비용을 절감할 수 있거나, 원지 원료(충전제, 섬유)의 백감도를 조절하여 원가절감이 가능하다.

3.4 디설펀형광염료의 대체사례

본 사례 목적은 더블코팅지의 백감도를 향상시키는 것이다. 현재 디설펀형광염료를 사용하고 있고, 그림 7에서 보듯이 1.4% 사용하였을 때 한계점(Greening Limit)에 도달한다. PVA가 캐리어로써 사용되고 있다. 신형광염료를 사용하여 보다 높은 백감도를 얻었고, 기존의 색조(Hue)를 유지하기 위하여 톤팅을 조절할 필요가 있다. 본 사례에서도 역시 핵사설펀형광염료를 대체하면서 신형광염료를 사용하면 L-값이 올라가게 된다.

Replacement Disulfotype - Step 1

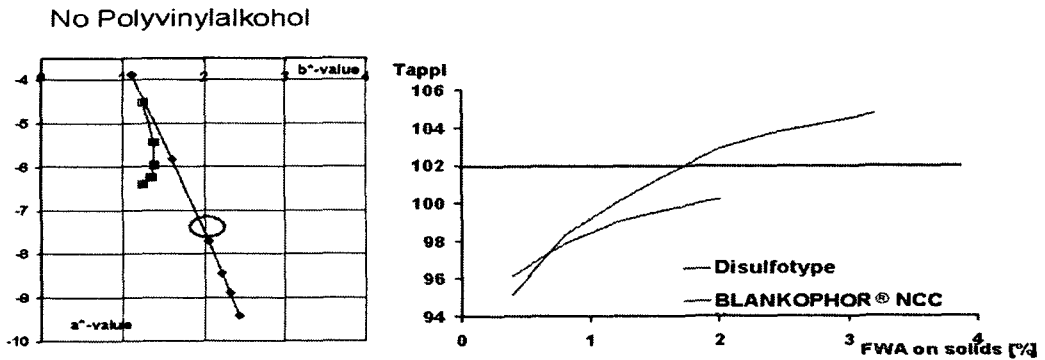


SOLUTIONS FOR PAPER
 K-TAPPI Conference June 2005 Slide 22

LANXESS

Fig. 7: a*b* diagram and whiteness build-up (Tappi) with polyvinyl alcohol

Replacement Disulfotype - Step 2



SOLUTIONS FOR PAPER

KTAPPI Conference June 2005 Slide 23

LANXESS

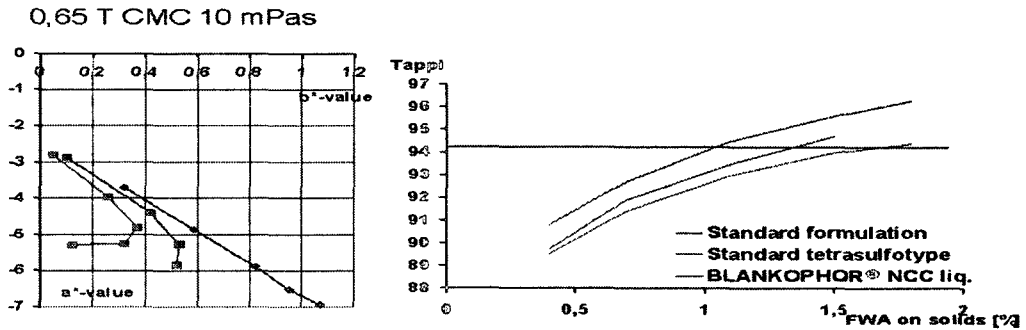
Fig. 8: a*b* diagram and whiteness build-up (Tappi) without polyvinyl alcohol

그림 8에서 케리어로서 PVA 를 사용하지 않고 디설포 형광염료를 사용하여 백감도 102는 얻을 수 없음을 명확하게 보여주고 있다. 반면 BLANKOPHOR® NCC liq.를 사용하면 원하는 백감도를 얻을 수 있었고, 색감(Shade)도 기준내에 있었으며, 조정할 필요성도 없었다.

3.5 기존 테트라 형광염료를 대체하고, 경량아트지의 도공액의 점도를 줄인 사례

이번 사례는 고객이 코터를 개보수하여 생산성을 향상시키고자 한 경우이다. 그리하기 위해서는 도공액의 점도를 줄여야 했고, 고형분을 올려야 했다. 도공배합은 통상적인 도공물질외에 점도가 30 mPas (Höppler)인 CMC 를 0.86 parts 포함하고 있었다. 이는 도공액의 점도 문제를 해결하기 위하여 가장 먼저 검토되어야 하는 문제였다. 첨가하는 CMC 의 양을 줄이도록 고객에게 제안하였고 점도가 10 mPas 인 저점도 CMC 의 사용을 추천하였다. 그림 9 는 CMC 를 0.65 Parts 로 줄였을 때 색조(Hue) 및 백감도의 변화를 보여주고 있다.

Cobinder reduction



SOLUTIONS FOR PAPER

KTAPPI Conference June 2005 Slide 26

LANXESS

Fig. 9: a*b* diagram and whiteness build-up (Tappi) with a reduced amount of CMC (0.65 parts) and lower viscosity

표준배합에 따른 곡선은 기존 테트라설폰형광염료를 사용하였을 경우를 나타내고 있고, 한계점(Greening Limit)에 있음을 분명하게 알 수가 있다. 기존 테트라설폰형광염료를 사용하였을 때, 점도가 낮은 CMC 를 사용하고, 그 투입량을 0.65 parts 로 줄이면 백감도가 현저하게 떨어졌다. 이 경우에 a*b*그림에서 볼 수 있듯이 한계점에 일찍 도달하고 바람직하지 않음을 알 수 있었다. 반면 신형광염료를 사용한 경우에는 CMC 의 사용량을 줄였을 때에도 백감도는 계속 상승되어, 백감도를 더 올릴 수 있는 여력이 있었다. 이러한 여력은 CMC 를 0.5 parts 까지 줄이는데 이용되었고, 그 결과는 그림 10에 나타나 있다.

Cobinder reduction

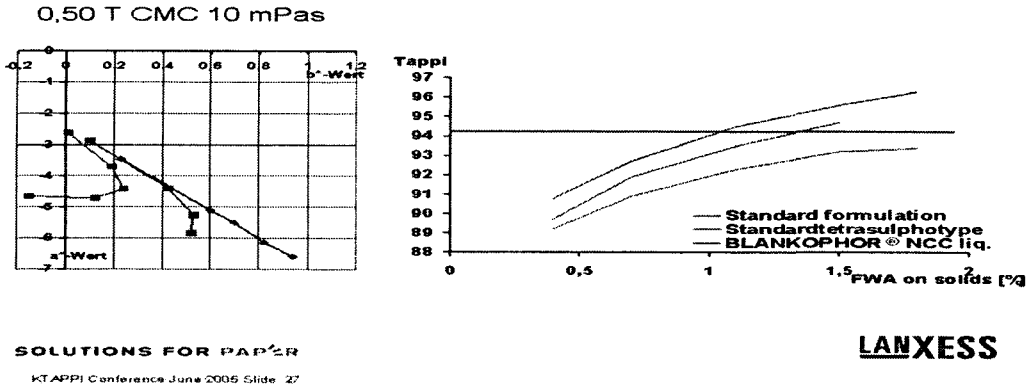


Fig. 10: a*b* diagram and whiteness build-up (Tappi) with a reduced amount of CMC (0.5 parts) and lower viscosity

기준점으로 삼았던 조건을 감안하면 기존 테트라설폰형 광염료는 한계점(Greening)에 매우 빨리 도달하기 때문에 바뀐 조건에서는 목표달성이 어렵다는 것을 알 수 있었다. 하지만 신형 광염료를 사용하면 목표로 하는 백감도를 아무런 어려움 없이 얻을 수 있으며, 고객들이 코터의 생산성을 올리하고자 하는 목표를 달성할 수 있었다.

4. 결론

BLANKOPHOR® NC liq. 및 BLANKOPHOR® NCC liq.로 대표되는 신세대 광염료는 기존 광염료가 갖고 있는 한계점(Greening Limit)을 극복하고 백감도의 새로운 표준을 만들 수 있다. 대부분의 경우에 신 광염료는 도공액의 배합을 최적화 하여야 할 필요없이 기존제품을 단순히 대체할 수 있었다. 모든 핵사설폰형 광염료를 신세대 광염료로 대체하면 파지가 회수될 때 용수에 유입되는 음이온성 협잡물의 양이 줄어 초지기의 생산성이 향상된다. 끝으로 PVA 및 CMC 등 코바인더의 첨가를 최적화 함으로써 도공비용이 절감될 수 있다.