(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0089854
(43) 공개일자 2007년09월03일

(51) Int. Cl.
D21H 17/42(2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7016051
(22) 출원일자 2007년07월13일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2007년07월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/045289
국제출원일자 2005년12월13일
(87) 국제공개번호 WO 2006/065928
국제공개일자 2006년06월22일
(30) 우선권주장
60/636,448 2004년12월14일 미국(US)

(71) 출원인
허큘레스 인코포레이티드
미국 19894- 1 델라웨어주 윌밍톤 노쓰 마케트 스트리트 1313 허큘레스 플라자
(72) 발명자
해링톤, 존, 씨.
미국 32257-8022 플로리다주 잭슨빌 트렌트 웨이 9128
홀로몬, 마타, 쥐.
미국 19711 델라웨어주 뉴아크 로빈 레드브리스트 로드 203
(74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 보유 및 배수 보조제

(57) 요 약

본 발명은 셀룰로오스계 섬유 조성물을 위한 중합체성 보유 및 배수 보조제, 및 그의 사용 방법을 기재한다.

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 하나의 아릴 기 및 적어도 하나의 $-S(=O)_2OR_1$ 또는 $-OS(=O)_2(O)_pR_1$ 잔기(식 중, p는 0 또는 1이고, R_1은 각각 독립적으로, H, 알킬, 아릴 또는 양이온임)로 치환된 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 단량체(A)로부터 형성된 중합체 부분을 포함하는 물과 상용성인 중합체 및 셀룰로오스 섬유를 포함하며, 상기 중합체는 약 5백만 이상의 중량 평균 분자량을 갖는, 셀룰로오스계 섬유 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 단량체 A가 스티렌술폰산, 비닐톨루엔술폰산, α-메틸 스티렌술폰산, 아네톨술폰산, 비닐페닐황산, 4-술포네이트 N-벤질 아크릴아미드, 4-술포네이트 N-페닐 아크릴아미드, 비닐피렌술폰산, 비닐안트라센술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸-프로판술폰산(AMPS), 비닐 술폰산, 비닐피리디니오프로판 술포네이트, 및 이들의 혼합물의 유리 산 또는 염으로 이루어진 군에서 선택되는 셀룰로오스계 섬유 조성물.

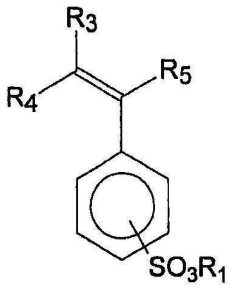
청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 단량체 A가 스티렌술폰산의 유리 산 또는 염을 포함하는 셀룰로오스계 섬유 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 단량체 A가 하기 화학식 I을 갖는 것인 셀룰로오스계 섬유 조성물.

<화학식 I>



(상기 식에서,

R_1은 Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+ 또는 $R_5NH_3^+$이고;

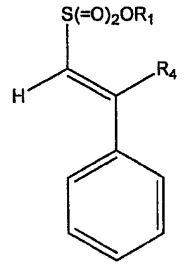
R_3, R_4 및 R_5는 독립적으로 H 또는 알킬이며,

상기 $-SO_3R_1$ 기는 오르토, 메타 또는 파라 위치에 있다.)

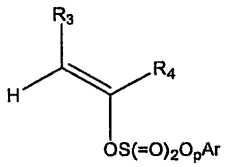
청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 단량체 A가 화학식 IA 또는 IB를 갖는 것인 셀룰로오스계 섬유 조성물:

<화학식 IA>



<화학식 IB>



(상기 식에서,

R_1은 양이온이고;

R_3, R_4 및 R_5는 독립적으로 H 또는 알킬이며;

Ar은 아릴이다.)

청구항 6

제 1 항에 있어서, 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 음이온성 또는 비이온성 단량체(B)로부터 형성된 중합체 부분을 더 포함하는 셀룰로오스계 섬유 조성물.

청구항 7

제 3 항에 있어서, 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 음이온성 또는 비이온성 단량체(B)로부터 형성된 중합체 부분을 더 포함하는 셀룰로오스계 섬유 조성물.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 상기 단량체 B가 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-알킬아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디알킬 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, 아크릴로니트릴, N-비닐 메틸아세트아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 메틸 포름아미드, N-비닐 피롤리돈, 스티렌, 부타디엔, 비닐 아세테이트, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 알킬 아크릴아미드, 알킬 메타크릴아미드, 알콕실화된 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 알킬 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 알킬 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트; (메트) 아크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 아크릴아미도글리콜산의 유리 산 또는 염, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 셀룰로오스계 섬유 조성물.

청구항 9

제 6 항에 있어서, 상기 단량체 B가 아크릴아미드인 셀룰로오스계 섬유 조성물.

청구항 10

제 6 항에 있어서, 상기 단량체 B가 아크릴산의 염인 셀룰로오스계 섬유 조성물.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 상기 단량체 A가 스티렌술폰산의 소듐 또는 암모늄 염을 포함하는 셀룰로오스계 섬유

조성물.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 상기 단량체 A가 스티렌술폰산의 소듐 또는 암모늄 염을 포함하는 셀룰로오스계 섬유 조성물.

청구항 13

제 6 항에 있어서, A:B의 몰 비가 약 5:95 내지 약 100:0인 셀룰로오스계 섬유 조성물.

청구항 14

제 6 항에 있어서, A:B의 몰 비가 약 20:80 내지 약 100:0인 셀룰로오스계 섬유 조성물.

청구항 15

제 6 항에 있어서, A:B의 몰 비가 약 30:70 내지 약 100:0인 셀룰로오스계 섬유 조성물.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 섬유가 펄프 슬러리를 포함하는 셀룰로오스계 섬유 조성물.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 섬유가 종이 또는 판지를 포함하는 셀룰로오스계 섬유 조성물.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 무기 미네랄 희석제, 안료, 사이징제, 전분, 침착 조절제, 충전재, 불투명화제, 형광 발광제, 강화제, 유기 또는 무기 응고제 및 통상의 응집제 중 적어도 1종을 더 포함하는 셀룰로오스계 섬유 조성물.

청구항 19

셀룰로오스계 섬유의 수성 슬러리에, 적어도 하나의 아릴 기 및 적어도 하나의 $-S(=O)_2OR_1$ 또는 $-OS(=O)_2(O)_pR_1$ 잔기(식 중, p는 0 또는 1이고, R_1은 각각 독립적으로, H, 알킬, 아릴 또는 양이온임)로 치환된 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 단량체(A)로부터 형성된 중합체 부분을 포함하는 물과 상용성인 음이온성 중합체를 가하는 것을 포함하고, 상기 중합체는 약 5백만 이상의 중량 평균 분자량을 갖는, 셀룰로오스계 섬유 조성물의 제조 방법.

청구항 20

셀룰로오스계 섬유의 조성물에, 적어도 하나의 아릴 기 및 적어도 하나의 $-S(=O)_2OR_1$ 또는 $-OS(=O)_2(O)_pR_1$ 잔기(식 중, p는 0 또는 1이고, R_1은 각각 독립적으로, H, 알킬, 아릴 또는 양이온임)로 치환된 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 단량체(A)로부터 형성된 중합체 부분을 포함하는 물과 상용성인 음이온성 중합체를 가하는 것을 포함하고, 상기 중합체는 약 5백만 이상의 중량 평균 분자량을 갖는, 셀룰로오스계 섬유 조성물에서 배수 및 고형분의 보유를 개선하기 위한 방법.

명 세 서

<1> **관련 출원에 관한 상호 언급**

<2> 본 출원은 2004년 12월 14일자 출원된 미국 임시 출원 번호 60/636,448 호의 우선권을 주장하며, 그 전체 내용은 여기에 참고문헌으로 도입된다.

기 술 분 야

<3> 본 발명은 일반적으로 셀룰로오스계 섬유 조성물, 특히 중합체성 보유 및 배수 보조제에 관한 것이다.

배 경 기 술

<4> 셀룰로오스계 섬유 시트, 특히 종이 및 판지를 제조하는 것은 셀룰로오스계 섬유의 수성 슬러리를 제조하고, 상기 슬러리를 움직이는 제지 와이어 또는 포 위에 침착시키고, 상기 슬러리의 고체 성분으로부터 물을 배수함으로써 시트를 형성하는 것을 포함한다. 상기 슬러리는 또한 무기 미네랄 희석제 또는 안료를 함유할 수 있다. 마찬가지로, 유기 및 무기 화학 물질이 상기 시트-형성 단계 이전에 상기 슬러리에 종종 첨가되어 제지 방법을 더욱 저가이며 더욱 신속하게 만들고/또는 최종 종이 제품으로 하여금 특정 성질을 획득하게 한다. 배수 후, 상기 시트를 압축 및 건조시켜 물을 더 제거한다.

<5> 종이 산업은 종이 품질을 향상시키고, 생산성을 증가시키며 제조 비용을 감축하도록 계속 노력하고 있다. 상기 섬유성 슬러리가 제지 와이어 또는 포에 도달하기 전에 배수/탈수 및 고형분 보유의 방법을 개선하기 위해 화학 약품이 종종 첨가된다. 그러한 화학 약품을 보유 및/또는 배수 보조제라 한다. 상기 제지 와이어 또는 포 위에서 섬유성 슬러리를 배수 또는 탈수하는 것은 종종 더욱 빠른 방법 속도를 수득하는 데 있어서 제한 단계이다. 개선된 탈수는 압축 및 건조기 부분에서 더 건조된 시트를 제공하게 되므로, 보다 적은 에너지를 필요로 한다. 또한, 제지 방법에서 상기 단계는 다수의 최종 시트 성질을 결정한다.

<6> 고형분 보유에 관하여, 제지 보유 보조제는 종이 웹의 배수 및 형성의 교란 방법 도중 웹에서 미세 고형분 공급물의 보유를 증가시키도록 사용된다. 미세 고형분의 적절한 보유가 없다면, 이들은 공정 배출물로 소실되거나 재순환하는 거품이는 물 회로에서 높은 수준으로 축적되어, 어쩌면 침전물의 축적을 일으킬 수 있다. 뿐만 아니라, 불충분한 보유는 각각 종이 불투명도, 강도 또는 사이징 성질을 제공하기 위해 섬유 상에 흡착되도록 의도된 첨가제의 소실로 인하여 제지업체의 비용을 증가시킨다.

<7> 새로운 보유 및 배수 보조제의 개발이 요구된다. 본 발명은 다른 중요한 목적 뿐만 아니라 이에 관한 것이다.

<8> **발명의 간단한 요약**

<9> 하나의 구현예에서, 본 발명은 적어도 하나의 아릴 기 및 적어도 하나의 $-S(=O)_2OR_1$ 또는 $-OS(=O)_2(O)_pR_1$ 잔기(식 중, p는 0 또는 1이고, R_1은 각각 독립적으로, H, 알킬, 아릴 또는 양이온임)로 치환된 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 단량체(A)로부터 형성된 중합체 부분을 포함하는 물과 상용성인(수용성 또는 수분산성) 중합체를 포함하며, 상기 중합체는 약 5백만 이상의 중량 평균 분자량을 갖는다. 바람직하게는, 상기 중합체는 음이온성이다.

<10> 이러한 물과 상용성인 중합체는 셀룰로오스성 섬유 조성물에서 현저한 보유 및 배수 활성을 제공한다.

<11> 또 다른 구현예에서, 본 발명은 그러한 물과 상용성인 중합체 및 셀룰로오스 섬유를 포함한다.

발명의 상세한 설명

<12> 하나의 구현예에서, 본 발명은 적어도 하나의 아릴 기 및 적어도 하나의 $-S(=O)_2OR_1$ 또는 $-OS(=O)_2(O)_pR_1$ 잔기(식 중, p는 0 또는 1이고, R_1은 각각 독립적으로, H, 알킬, 아릴 또는 양이온임)로 치환된 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 단량체(A)로부터 형성된 중합체 부분을 포함하는 물과 상용성인 중합체를 포함하며, 상기 중합체는 약 5백만 이상의 중량 평균 분자량을 갖는다. 일부 바람직한 구현예에서, 상기 물과 상용성인 중합체는 음이온성이다. 허용되는 양이온의 예는 Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+ 또는 알킬-NH_3^+를 포함하지만, 바람직하게는 상기 양이온은 나트륨 또는 암모늄이다.

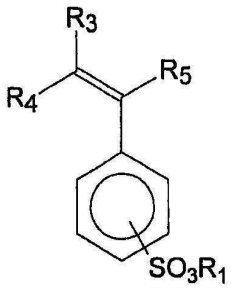
<13> A가 적어도 하나의 아릴 기와 적어도 하나의 $-S(=O)_2OR_1$ 또는 $-OS(=O)_2(O)_pR_1$ 잔기로 치환된다는 요건은 상기 에틸렌 잔기가 아릴 및 $-S(=O)_2OR_1$ 또는 $-OS(=O)_2(O)_pR_1$ 잔기의 양자로 직접 치환되어야 함을 의미하는 것은 아님이 이해된다 (예를 들면, 이하의 화학식 IA를 보라). 그러한 배열은 본 발명의 일부이지만, A는 아릴이 상기 에틸렌 잔기에 부착되고, 상기 $-S(=O)_2OR_1$ 또는 $-OS(=O)_2(O)_pR_1$ 잔기가 아릴에 부착된 구현예를 또한 포함하도록 의도된다 (예를 들면, 이하의 화학식 I을 보라). 마찬가지로, 아릴 기의 존재 요건은 R_1이 아릴인 구현예에 의해서 충족될 수 있다 (예를 들면, 이하의 화학식 IB를 보라).

<14> 단량체 A의 예는 스티렌술폰산, 비닐톨루엔술폰산, α-메틸 스티렌술폰산, 아네톨술폰산, 비닐페닐황산, 4-술포네이트 N-벤질 아크릴아미드, 4-술포네이트 N-페닐 아크릴아미드, 비닐피렌술폰산, 비닐안트라센술폰산, 또는 비닐피리디니오프로판 술포네이트, 2-아크릴아미도-2-메틸-프로판술폰산 (AMPS), 또는 비닐 술폰산 및 이들의

혼합물의 유리 산 또는 염을 비제한적으로 포함한다.

<15> 바람직한 구현예에서, 상기 단량체 A는 전술한 화합물의 유리 산 또는 염이다. 추가의 구현예에서, A는 하기 화학식 I을 갖는다:

화학식 I



<16>

<17> 상기 식에서,

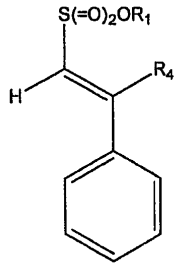
<18> R_1은 Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+ 또는 $R_5NH_3^+$와 같은 양이온이고;

<19> R_3, R_4 및 R_5는 독립적으로 H 또는 알킬이다. 화학식 I에서, $-SO_3R_1$ 기는 오르토, 메타 또는 파라 위치일 수 있다.

<20> 일부 구현예에서, 단량체 A는 스티렌술폰산의 염을 포함한다. 바람직하게는, 상기 염은 나트륨 또는 암모늄 염이다.

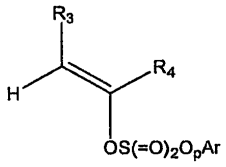
<21> 그렇지 않으면, 추가의 구현예에서, A는 하기 화학식 IA 또는 IB를 갖는다:

화학식 IA



<22>

화학식 IB



<23>

<24> 상기 식에서,

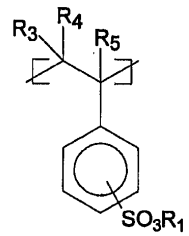
<25> R_1은 Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+ 또는 $R_5NH_3^+$와 같은 양이온이고;

<26> R_3 및 R_4는 독립적으로 H 또는 알킬이며, Ar은 아릴이다.

<27> 본 발명의 중합체는 단독중합체, 즉 전체가 에틸렌계 불포화 단량체 A로부터 형성된 중합체 부분으로 이루어진 것일 수 있음이 쉽게 인식될 수 있다. 바람직한 단독중합체는 하기 화학식 II을 갖는 중합체성 부분을 포함한

다:

화학식 II



<28>

<29> 상기 식에서,

<30> R_1은 Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+ 또는 $R_5NH_3^+$와 같은 양이온이고;

<31> R_3, R_4 및 R_5는 독립적으로 H 또는 알킬이다. 화학식 II에서, $-SO_3R_1$ 기는 오르토, 메타 또는 파라 위치일 수 있다.

<32> 일부 바람직한 구현예에서, R_1은 Na^+이다. 또 다른 구현예에서, 본 발명은 여기에 기재된 것과 같이, 상이한 단량체 A의 중합체 부분을 포함하는 공중합체를 포함한다.

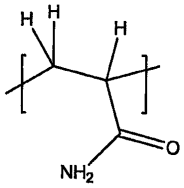
<33> 또 다른 구현예에서, 본 발명은 또한 단량체 A의 중합체 부분 및 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 음이온성 또는 비이온성 단량체(B)로부터 형성된 중합체 부분을 포함하는 공중합체를 포함한다. 공중합체라는 용어는 제한적인 의미가 아니며, 랜덤, 블럭 및 교대되는 서열을 포함하여 A 및 B를 포함하는 모든 가능한 단량체 서열을 포함하는 것으로 이해된다.

<34> 단량체 B의 예는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-알킬아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디알킬 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, 아크릴로니트릴, N-비닐 메틸아세트아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 메틸포름아미드, N-비닐 피롤리돈, 스티렌, 부타디엔, 비닐 아세테이트, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 알킬 아크릴아미드, 알킬 메타크릴아미드, 알콕실화된 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 알킬 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 알킬 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트; (메트)아크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 아크릴아미도글리콜산의 유리 산 또는 염, 또는 이들의 혼합물을 비제한적으로 포함한다. 중합체가 물에 상용성을 유지하도록 하는 임의의 음이온성 또는 비이온성 단량체가 고려되지만, 바람직하게는 상기 단량체 B는 아크릴아미드, 아크릴산 또는 아크릴산의 염이다. 허용되는 염의 예는 Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+ 또는 $R_5NH_3^+$를 갖는 것들을 포함하지만, 바람직하게는 상기 염은 나트륨 또는 암모늄 염이다.

<35> 하나의 구현예에서, A:B의 몰비는 약 5:95 내지 약 100:0이다. 또 다른 구현예에서, A:B의 몰비는 약 20:80 내지 약 100:0이다. 또 다른 구현예에서, A:B의 몰비는 약 30:70 내지 약 100:0이다.

<36> 하나의 바람직한 구현예는 단량체 A가 스티렌술폰산의 나트륨 또는 암모늄 염을 포함하고 단량체 B가 아크릴아미드를 포함하는 공중합체를 포함한다. 그러한 구현예의 바람직한 중합체는 화학식 II 및 화학식 III을 각각 갖는 중합체성 부분을 포함한다:

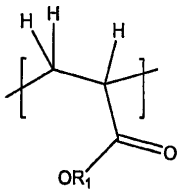
화학식 III



<37>

<38> 일부 바람직한 구현예에서, R_1은 Na^+이다. 또 다른 바람직한 구현예는 단량체 A가 스티렌술폰산의 나트륨 또는 암모늄 염을 포함하고, 단량체 B가 아크릴산의 염인 공중합체를 포함한다. 그러한 구현예의 바람직한 중합체는 각각 화학식 II 및 화학식 IV을 갖는 중합체성 부분을 포함한다:

화학식 IV



<39>

<40> 상기 식에서, R_1은 Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+ 또는 $R_5NH_3^+$와 같은 양이온이다.

<41> 하나의 바람직한 구현예에서 R_1은 Na^+이다. 본 발명의 또 다른 구현예에서는, 셀룰로오스 섬유 및 전술한 중합체 중 임의의 것의 1종 이상을 포함하는 셀룰로오스계 섬유 조성물이 제공된다. 일부 구현예에서, 상기 셀룰로오스 섬유는 펄프 슬러리를 포함하고, 다른 구현예에서, 상기 셀룰로오스 섬유는 종이 또는 판지를 포함한다. 상기 셀룰로오스계 섬유 조성물은 전형적으로 수성 슬러리이므로, 이러한 구현예에서, 상기 셀룰로오스계 섬유 조성물은 물을 또한 포함한다. 선택적으로, 상기 셀룰로오스계 섬유 조성물은 무기 미네랄 희석제, 안료, 사이징제, 전분, 침전 억제제, 충전재, 불투명화제, 형광 발광제, 강화제, 유기 또는 무기 응고제 및 통상의 응집제를 더 포함할 수 있다.

<42> 본 발명의 또 다른 구현예에서는, 셀룰로오스계 섬유 조성물을 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 수성의 셀룰로오스계 섬유 슬러리에 전술한 중합체 중 임의의 것의 1종 이상을 가하는 것을 포함한다.

<43> 본 발명의 또 다른 구현예에서는, 셀룰로오스계 섬유 조성물 중 배수 및 고형분의 보유를 개선하기 위한 방법이 제공되며, 상기 방법은 셀룰로오스계 섬유 조성물에 전술한 중합체 중 임의의 것의 1종 이상을 가하는 것을 포함한다.

<44> 여기에서 사용되는 "알킬"이라는 용어는 특정 수의 탄소 원자를 갖는 분지쇄 또는 직쇄의 포화된 지방족 탄화수소 기를 모두 포함하며, 예를 들면 메틸 (Me), 에틸 (Et), 프로필 (Pr), 이소프로필 (i-Pr), 이소부틸 (i-Bu), 이차부틸 (s-Bu), 삼차부틸 (t-Bu), 이소펜틸, 이소헥실 등을 포함한다. 전술한 치환체 중 임의의 것이 알킬 치환 기를 나타내거나 함유하는 경우, 이는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고 12 개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 6 개 이하의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 또는 2 개의 탄소 원자를 함유할 수 있다.

<45> "아릴"이라는 용어는 20 개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 카보시클릭 잔기를 의미하며, 이는 단일 고리(모노시클릭) 또는 한데 융합되거나 공유 결합된 여러 고리(폴리시클릭, 3 개의 고리까지)일 수 있다. 아릴 잔기의 임의의 적합한 고리 위치가 정의된 화학 구조에 공유 결합될 수 있다. 아릴 잔기의 예는 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 디히드로나프틸, 테트라히드로나프틸, 비페닐, 피레닐, 안트릴, 페난트릴, 플루오레닐, 인다닐, 비페닐레닐, 아세나프테닐, 아세나프틸레닐 등과 같은 화학 기를 비제한적으로 포함한다.

<46> 청구항은 모든 가능한 입체 이성체, 호변체, 염, 및 전구형태(proform)를 포함하는 것으로 이해된다. 더욱이, 달리 언급되지 않는 한, 각각의 알킬 및 아릴은 선택적으로 치환되는 것으로 고려된다.

<47> 선택적으로 치환된 잔기는 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다. 선택적으로 존재하는 상기 치환 기는 통상적으로 사용되는 것들 중 하나 이상일 수 있다. 그러한 치환체의 구체적인 예는 할로겐, 니트로, 시아노, 티오시아네이토, 시아네이토, 히드록실, 알킬, 할로알킬, 알콕시, 할로알콕시, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 포르밀, 알콕시카르보닐, 카르복실, 알카노일, 알킬티오, 알킬술피닐, 알킬술포닐, 카바모일, 알킬아미도, 페닐, 페녹시, 벤질, 벤질옥시, 헤테로시클릴 또는 시클로알킬 기, 바람직하게는 할로겐 원자 또는 저급 알킬 또는 저급 알콕시 기를 포함한다. 전형적으로, 0-4 개의 치환체가 존재할 수 있다.

<48> 본 발명의 중합체(단독중합체 및 공중합체 모두)는 분지상 또는 가교된 중합체가 아닌 것이 바람직하다. 예를 들면, 그 제조에 분지화제 또는 가교제가 사용되지 않는 것이 바람직하다.

<49> 셀룰로오스계 섬유 시트, 특히 종이 및 판지를 제작하는 것은 무기 미네랄 희석제 또는 안료를 또한 함유할 수 있는 셀룰로오스계 섬유의 수성 슬러리를 제조하고; 상기 슬러리를 움직이는 제지 와이어 또는 포 위에 침착시키고, 상기 슬러리의 고체 성분으로부터 물을 배수함으로써 시트를 형성하는 것을 포함한다. 본 발명은 셀룰로오스계 섬유 및 본 발명의 중합체를 포함하는 셀룰로오스계 섬유 조성물을 제공한다. 본 발명은 또한 본 발명의 중합체를 셀룰로오스계 슬러리 또는 셀룰로오스계 펄프 슬러리에 가하는 단계를 포함하는, 셀룰로오스계 섬유 조성물의 제조 방법을 제공한다.

<50> 본 발명의 중합체는 제지 시스템 및 공정에 사용될 수 있고, 배수 및 보유 보조제로서 특히 유용하다. 위에서 지적한 것과 같이, 상업적인 제지에서, 셀룰로오스계 섬유 또는 펄프의 슬러리는 움직이는 제지 와이어 또는 포 위에 침착된다. 상기 슬러리는 사이징제, 전분, 침착 조절제, 미네랄 희석제, 안료, 충전재, 불투명화제, 형광 발광제, 유기 또는 무기 응고제, 통상적인 응집제, 또는 종이 펄프에 대한 여타 일반적인 첨가제를 함유할 수 있다. 상기 침착된 슬러리로부터 물을 제거하면, 시트가 형성된다. 일반적으로, 상기 시트를 그 후 압축 및 건조시켜 종이 또는 판지를 형성한다. 본 발명의 중합체는 바람직하게는 슬러리가 상기 와이어에 도달하기 전에, 슬러리 중 섬유 미세물질 및 충진재의 배수 또는 탈수 및 보유를 개선하기 위해 첨가된다.

<51> 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 적합한 셀룰로오스 섬유 펄프는 전통적인 화학 펄프와 같은 통상의 제지 원료를 포함한다. 예를 들면, 표백된 및 표백되지 않은 황산염 펄프 및 아황산염 펄프, 목분과 같은 기계적 펄프, 열기계적 펄프, 화학-열기계적 펄프, 낡은 골판 용기, 신문지, 사무실 폐지, 잡지 용지 및 다른 잉크 제거되지 않은 폐지, 잉크 제거된 폐지 및 이들의 혼합물과 같은 재생 펄프가 사용될 수 있다.

<52> 여기에 기재된 중합체를 적용 부위에서 전형적으로 희석하여 약 0.01 내지 약 1% 활성 중합체의 수용액을 제조한 다음, 보유 및 배수에 영향을 주기 위해 제지 공정에 첨가한다. 여기에 기재된 중합체는 고농도의 원료 또는 저농도의 원료, 바람직하게는 저농도의 원료에 첨가될 수 있다. 상기 중합체는 하나의 공급 지점에서 첨가되거나, 상기 중합체가 둘 이상의 별도 공급 지점에 동시에 공급되도록 분할 공급될 수 있다.

<53> 전형적인 원료 첨가 지점은 팬 펌프 앞, 팬 펌프 뒤 및 압력 망 앞, 또는 압력 망 뒤의 공급 지점(들)을 포함한다.

<54> 여기에 기재된 중합체는 펄프의 건조 중량을 기준으로, 셀룰로오스계 펄프 1 톤 당 약 0.01 파운드 내지 약 10 파운드 활성 중합체의 비율로 사용되는 것이 바람직하다. 중합체의 농도는 건조된 셀룰로오스계 펄프 1 톤 당 약 0.05 파운드 내지 약 5 파운드의 활성 중합체인 것이 더욱 바람직하다.

<55> 수용성 또는 수분산성 음이온성, 고분자량, 방향족 술폰화된 중합체의 중합은, 당업자에게 알려진 임의의 방식으로 수행될 수 있으며, 예를 들면 문헌[Allcock and Lampe, *Contemporary Polymer Chemistry*, (Englewood Cliffs, New Jersey, PRENTICE-HALL, 1981), chapters 3-5]을 참고하라. 상기 중합체는 반전 에멀션 중합, 용액 중합, 현탁 중합, 침전 중합 등에 의해 제조될 수 있다. 상기 중합체는 폴리스티렌 모체의 술폰화에 의해 제조될 수도 있으며, 여기에서는 수-불용성, 비온성 폴리스티렌 중합체가 폴리스티렌 술포네이트로 술폰화된다. 이러한 반응의 예는 삼산화 황(SO_3), 트리-에틸 포스페이트와 함께 삼산화황, 아세틸 설페이트(진한 황산을 아세트산 무수물과 혼합하여 그 자리에서 제조된), 클로로술폰산 등을 비제한적으로 포함하는 다수의 술폰화 시약의 사용을 포함한다.

<56> 당업자에게 알려진 사슬 전이제 중 임의의 것이 분자량을 조절하기 위해 또한 사용될 수 있다. 이들은 이소프로판올과 같은 저급 알킬 알코올, 아민, 머캅토에탄올 같은 머캅탄, 포스파이트, 티오산, 알릴 알코올 등을 비제한적으로 포함한다. 상기 언급된 중합 방법은 본 발명에 따르는 중합체의 합성을 어떤 식으로든 한정하지 않음이 이해되어야 한다.

<57> 또 다른 구현예에서, 전술한 중합체를 제조하기 위한 방법은 함께 계류 중인 2004년 12월 14일자 출원된 미국 특허 출원 일련 번호 11/012,010 호에 기재되어 있고, 그 전체 개시는 여기에 참고문헌으로 도입된다.

<58> 이들 화합물을 이하의 실시예에서 더 설명한다.

실 시 예

<59> 실시예 1

<60> 오버헤드 기계적 교반기, 온도계, 질소 살포관, 및 응축기가 장착된 적합한 반응 플라스크에 파라핀 오일의 오일 상(139.0 g, ESCAID(R) 110 오일, ExxonMobil - Houston, TX) 및 계면활성제(3.75 g CIRRASOL(R) G-1086 및

11.25 g의 SPAN(R) 80, 둘 다 Uniqema - New Castle, DE 제품)를 투입하였다.

<61> 50 중량%의 아크릴아미드 수용액(51.1 g, 총 단량체 기준 50 몰%), 스티렌 술폰산, 소듐 염 분말(74.44 g, 총 단량체 기준 50 몰%), 탈이온수 (218.47 g), 및 버세넥스(VERSENEX(R)) 80 (Dow Chemical, Midland, MI) 킬레이트화제 용액(0.27 g)을 포함하는 수성 상을 별도로 제조하였다. 상기 수성 상을 약 35-45℃로 가온하여 단량체를 용해시켰다. 수용액의 pH는 9-11의 범위이다.

<62> 다음, 수성 상을 상기 오일 상에 투입하면서, 동시에 호모지나이저로 혼합하여 안정한 유-중-수 에멀션을 수득하였다. 그 후, 상기 에멀션을 질소를 살포하면서 60 분 동안 4-블레이드 유리 교반기를 이용하여 혼합하였다. 질소 살포 도중, 상기 에멀션의 온도를 57±1℃로 조절하였다. 그 후, 상기 살포를 중지하고 질소 덮개를 제공하였다.

<63> 중합은, 총 단량체 몰량을 기준으로 75 ppm의 초기 AIBN 투입량에 해당하는 3 중량% AIBN의 톨루엔 중 용액을 공급함으로써 개시되었다. 초기 AIBN 투입 4 시간 후, 총 단량체 몰량을 기준으로 75 ppm의 두 번째 AIBN 투입량에 해당하는 3 중량% AIBN의 톨루엔 중 용액을 상기 반응기에 약 30 초에 걸쳐 투입하였다. 그 후, 상기 배치를 57±1℃에서 1.5 시간 동안 유지하였다. 총 단량체 몰량을 기준으로 100 ppm의 최종 AIBN 투입량에 해당하는 3 중량% AIBN의 톨루엔 중 용액인 최종 AIBN 투입물을 상기 반응기에 약 30 초에 걸쳐 투입하고 65±1℃로 가열하고 약 0.5 시간 동안 유지하였다. 다음, 상기 배치를 실온까지 식히고, 생성물을 수거하였다.

<64> 선택적으로, 파쇄제 계면활성제를 상기 중합체성 반전 에멀션에 가하여 물에 가할 때 에멀션의 반전을 향상시킨다.

<65> 실시예 2-7

<66> 표 1에 나타낸 변화 외에는 실시예 1의 방법에 따라 중합체의 제조를 수행하였다.

【표 1】

실시예	몰 조성	M_w, g/mole (10^6)
1	50% NaSS / 50% AM	10
2	30% NaSS / 70% AM	8.7
3	50% NaSS / 50% AM	25.9
4	70% NaSS / 30% AM	10
5	70% NaSS / 30% AM	11.8
6	100% NaSS	7.0
7	100% NaSS	5.4

<67>

<68> 중량 평균 분자량 M_w은 돈 디에스피 레이저 포토미터 옵티랩 디에스피 인터페로메트릭 굴절율측정 시스템(Dawn DSP Laser Photometer Optilab DSP Interferometric Refractometer system)(Wyatt Technology, Santa Barbara, CA)을 이용하는 배치 멀티-앵글 레이저 광 산란(multi-angle laser light scattering, MALLS)에 의해 측정되었다. MALLS 배치 방식에서, 1 M $NaNO_3$ 중 여러 농도의 중합체 용액을 분석하여 광 산란 및 굴절율 데이터를 매우 낮은 산란 각 및 농도까지 외삽법으로 추정하였다. 다음, 여러 중합체 농도 및 검출 각으로부터 광 산란 데이터를 이용하여 짐 (Zimm) 플롯을 구성함으로써 중량 평균 분자량 M_w을 수득하였다.

<69> 절대적인 중량 평균 분자량 M_w을 측정하기 위한 방법은 광 산란이다. 크기 배제 크로마토그래피 (SEC) 또는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)도 중량 평균 분자량 M_w을 제공할 수 있지만, 이는 중합체 분자량 표준과 시험된 중합체의 비교에 근거한 M_w의 상대적 측정이다. 광 산란은 여기에서 중량 평균 분자량 M_w을 측정하기 위해 개시된 유일한 방법이다.

<70> 중량 평균 분자량 M_w이 다수의 비교 중합체에 대해서도 위와 같이 측정되었고, 이를 표 2에 열거한다.

【표 2】

중합체	몰 조성	M_w, g/mole (10^6)
버사 (VERSA(R)) TL-501	100% NaSS	1.7
SP2 - #625	100% NaSS	0.26*
SP2 - #626	100% NaSS	0.51*
EM 1030 Na	100% NaAc	6.4
AN 132	32% AMPS / 68% AM	3.7
EM 1010	100% AMPS	9.4
* 광 산란으로부터 측정된 공급자가 보고한 M_w		

<71>

<72> 약어

<73> 버사(VERSA(R)) TL-501은 알코 케미칼즈 (Alco Chemicals, Chattanooga, TN)로부터 수용액으로 시판되는 폴리(스티렌술포네이트, 소듐 염)이다.

<74> SP2 제품 번호 625 및 626은 사이언티픽 폴리머 프로덕츠(Scientific Polymer Products, Ontario, NY)로부터 건조 분말로 입수가능한 폴리(스티렌술포네이트, 나트륨 염) 분자량 표준이다.

<75> EM 1030 Na는 자가 반전의 반전 에멀션으로 에스엔에프 플뢰거(SNF Floerger, Riceboro, GA)로부터 시판되는 폴리(소듐 아크릴레이트)이다.

<76> AN 132는 에스엔에프 플뢰거로부터 건조 분말로 입수가능한 32:68 몰%의 폴리(아크릴아미드-코-2-아크릴아미도-2-메틸-프로판술폰산, 나트륨 염)이다.

<77> EM 1010은 자가 반전의 반전 에멀션으로 에스엔에프 플뢰거로부터 입수가능한 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-프로판술폰산, 나트륨 염)이다.

<78> NaSS - 소듐 스티렌술포네이트

<79> AM - 아크릴아미드

<80> NaAc - 소듐 아크릴레이트

<81> AMPS - 2-아크릴아미도-2-메틸-프로판술폰산, 나트륨 염

<82> M_w - 멀티-앵글 레이저 광 산란(MALLS)에 의해 측정된 중량 평균 분자량

<83> 종이 시트 형성 및 보유 화학의 기술은 당 분야에 공지되어 있다. 예를 들면, 문헌[*Handbook for Pulp and Paper Technologist*, ed. G.A. Smook, (Atlanta GA, TAPPI Press, 1989), 및 *PULP AND PAPER, Chemistry and Chemical Technology*, 3rd edition, ed. J.P. Casey, (New York, Wiley-Interscience, 1981)]을 참고하라. 본 발명의 실시예의 성능을 평가하기 위해, 역동적 배수 분석기(Dynamic Drainage Analyzer, DDA)를 이용하여 일련의 배수 실험을 수행하였다. 여기에 기재된 및 비교 중합체를, 산업에서 "마이크로입자"라고 일반적으로 통칭하는 무기 실리카 배수 보조제인 NP 780(Eka Chemicals, Marietta, GA)와 비교하였다. 달리 언급되지 않는 한 모든 백분율, 부 등은 중량 기준이다.

<84> DDA(AB Akribi Kemikonsulter, Sundsvall, Sweden)가 당 분야에 알려져 있다. 상기 장치는 차폐된 혼합 병, 진공 용기, 및 전자 및 압축공기 제어가 장치된 제어 박스로 이루어져 있다. DDA는 펄프 공급물의 배수 시간, 보유, 및 젖은 시트 침투성을 측정할 것이다. DDA의 작동에서, 펄프 슬러리가 상기 혼합 챔버에 가해진다. 시험을 시작하면, 기계적 교반기가 특정 속도로 혼합을 시작할 것이다. 다양한 첨가제가 상기 혼합 챔버에 특정의 시간 간격을 두고 첨가될 것이다. 혼합 완료 시, 상기 혼합 챔버 아래 상기 용기에 300 mbar의 진공을 적용하고, 슬러리를 배수한 다음, 상기 여액을 진공 용기에서 수거한다. 상기 공급물은 진공이 상기 공급물을 돌파하고, 제지 기계 상의 젖은 라인과 유사한 젖은 매트가 형성될 때까지 계속 배수될 것이다. 다음, 상기 매트가 형성된 후 특정 시간까지 진공을 계속 수행할 것이다. DDA 배수 시간은, 적용된 300 mbar 수준으로부터 진공이 감소되는 진공 돌파까지의 시간으로 지정된다. 상기 시트 침투성은 시험의 종료 시 상기 젖은 매트의 평형 진공이다. 더 낮은 배수 시간(초)이, 펄프가 더 쉽게 탈수될 것이므로, 더욱 바람직한 반응이다. 보다 높은 시트 침투성이 바람직한데, 이는 상기 형성된 젖은 매트의 응집 정도의 척도이기 때문이다. 낮은 침투성은 바람

직하지 않은 높은 응집 정도를 나타내며, 틈새의 물을 쉽게 방출시키지 않는 대형 플록(floc)을 초래한다. 이러한 종류의 플록은 압축 및 건조 부분에서 제지 기계 위에서 쉽게 탈수되지 않을 것이다. 낮은 침투성은 결과적으로 형성되는 시트의 조악한 인쇄적성 및 피복적성을 또한 초래할 수 있다. 상이한 시스템을 비교함에 있어서, 보다 높은 시트 침투성과 조합된 보다 낮은 배수 시간이 바람직한 반응이다.

<85> 본 계열의 시험에서 사용된 공급물은 합성, 산성 pH의, 기계적 공급물이었다. 상기 공급물은 남부 US 제지 공장으로부터 입수된 피복된 및 피복되지 않은 파쇄물로부터 제조되었다. 피복된 및 피복되지 않은 파쇄 종이를 TAPPI 파쇄기(Testing Machines Inc., Amityville, NY)를 이용하여 물에 분산시킨다. 상기 공급물을 제조하는데 사용되는 물은 3 부의 탈이온수 대 1 부의 지역 경수의 혼합물을 포함하고, 0.075% 황산 나트륨 및 0.0025% 슬렌디드(Slendid(R)) 100 펙틴 검(CP Kelco, Atlanta, GA)으로 더욱 개질된 것이다. 상기 공급물 pH는 4.5로 조절된다.

<86> DDA 배수 시험은 0.5%의 총 고형분 농도를 갖는 합성 공급물 500 ml를 가지고 수행된다. 시험은 양이온성 전분에 이어 양이온성 응고제, 다음에 중합체 응집제, 다음에 배수 보조제의 순차적인 첨가와 함께 1,600 rpm에서 수행되며; 상기 물질은 모두 특정의 시간 간격을 두고 혼합된다. 상기 배수 보조제가 도입 및 혼합된 후, 배수 시험을 수행한다. 상기 양이온성 전분은 건조 공급물 1 톤 당 10 파운드 전분의 수준으로 첨가된다. 상기 양이온성 응고제는 건조 공급물 1 톤 당 1 파운드 활성 응고제의 수준으로 첨가된다. 상기 중합체 응집제는 건조 공급물 1 톤 당 0.5 파운드 활성 응집제의 수준으로 첨가된다. 상기 배수 보조제의 사용량은 건조 공급물 1 톤 당 파운드 (lbs) 활성 배수 보조제로서, 데이터 표에 명시된 특정의 사용량이다.

<87> DDA 배수 시험에서, 사용된 양이온성 전분은 스타록(STALOK(R)) 400 감자 전분(A.E. Staley, Decatur, IL)이다. 상기 양이온성 응고제는 상표 퍼폼(PERFORM(R)) PC 1279 하에 판매되는 (Hercules, Wilmington, DE) 분지를 가진 에피클로로히드린-디메틸아민 축합 중합체이다. 사용되는 양이온성 응집제는 건조 분말로 시판되는 상표 퍼폼(R) PC 8715 (Hercules, Wilmington, DE) 하에 판매되는 90/10 몰% 아크릴아미드/아크릴로일옥시에틸트리메틸 암모늄 클로라이드이다. DDA 배수 시험의 결과를 하기 표 3에 기재한다.

【표 3】

시행#	명세	배수 보조제/중합체	#/T (활성)	배수 시간 (s)	시트 침투성 (mbar)
3-1	--	없음	0	22.5	228
3-2	표준	NP 780	0.5	21.1	230
3-3	표준	NP 780	1	19.1	232
3-4	표준	NP 780	1.5	18.1	237
3-5	실시예 2	33618-52	0.3	24.6	232
3-6	실시예 2	33618-52	0.6	22.9	230
3-7	실시예 2	33618-52	0.9	21.4	229
3-8	실시예 1	33651-7	0.3	22.9	232
3-9	실시예 1	33651-7	0.6	19.9	229
3-10	실시예 1	33651-7	0.9	17.7	229
3-11	실시예 4	33651-37	0.3	22.1	230
3-12	실시예 4	33651-37	0.6	18.7	227
3-13	실시예 4	33651-37	0.9	15.5	222
3-14	실시예 6	33632-10	0.3	20.5	233
3-15	실시예 6	33632-10	0.6	17.6	236
3-16	실시예 6	33632-10	0.9	15.9	243
3-17	비교	EM 1030 Na	0.3	24.7	237
3-18	비교	EM 1030 Na	0.6	23.6	242
3-19	비교	EM 1030 Na	0.9	23.0	248
3-20	비교	AN 132	0.3	24.4	230
3-21	비교	AN 132	0.6	24.8	237
3-22	비교	AN 132	0.9	24	245
3-23	비교	EM 1010	0.3	23.6	237
3-24	비교	EM 1010	0.6	21.6	243
3-25	비교	EM 1010	0.9	20.7	251

<88>

<89> 표 3에 기재된 데이터는 카르복실화된 및 지방족 술폰화된 중합체를 가지고 수득된 결과와 비교된 본 발명의 음이온성, 방향족 술폰화된 중합체의 배수 활성을 보여준다. 50%, 70% 및 100% NaSS 중합체를 갖는 시행 8 내지 16의 중합체는 시트 침투성에는 영향을 주지 않으면서, 양이온성 응집제의 단독 사용에 비하여 배수 시간을 개

선하였다.

<90> EM 1030 Na, EM 1010 및 AN 132는 양이온성 응집제 단독 사용의 대조 프로그램에 비하여 배수를 개선하지 않았다.

<91> 예상과는 반대로, 여기에서의 데이터는, 지방족 술폰화된 중합체 및 카르복실화된 중합체가 처리되지 않은 대조에 비하여 어떠한 배수 개선도 제공하지 못하므로, 본 발명의 고분자량, 음이온성, 방향족의, 술폰화된 중합체가 보유 및 배수에 영향을 미치는 데 대단히 우월함을 보여준다.

<92> 합성, 산성 pH의 기계적 공급물을 이용한 두 번째 계열의 배수 시험이 DDA를 이용하여 수행되었다.

【표 4】

시행#	명세	배수 보조제	#/T (활성)	배수 시간 (s)	시트 침투성 (mbar)
4-1	--	없음	0	24.1	237
4-2	표준	NP 780	0.5	23.2	237
4-3	표준	NP 780	1	20.2	237
4-4	표준	NP 780	1.5	18.5	236
4-5	비교	SP2 - #625	0.3	23.8	240
4-6	비교	SP2 - #625	0.6	21.3	248
4-7	비교	SP2 - #625	0.9	20.8	257
4-8	비교	SP2 - #626	0.3	23.3	241
4-9	비교	SP2 - #626	0.6	20.6	249
4-10	비교	SP2 - #626	0.9	20.1	256
4-11	7	33562-88	0.3	23.0	240
4-12	7	33562-88	0.6	19.6	241
4-13	7	33562-88	0.9	17.1	242
4-14	4	33651-37	0.3	23.4	240
4-15	4	33651-37	0.6	19.3	233
4-16	4	33651-37	0.9	16.4	231

<93>

<94> 표 4의 데이터는 5백만을 초과하는 M_w의 중합체가, 더 낮은 제품 사용량에서 NP 780에 의해 제공된 것을 능가하는, 양호한 배수 활성을 제공하였음을 보여준다. 220,000 및 510,000의 M_w를 갖는 PSS 단독 중합체는 여기에 기재된 5백만을 초과하는 M_w를 갖는 중합체에 비하여 최소의 배수 활성을 제공하였으며, 배수 성능에 영향을 주기 위해 5백만을 초과하는 M_w의 요건을 보여준다. 이 결과는 예상치 못한 것이다.

<95> 합성, 산성 pH의 목재-미함유 공급물을 가지고 진공 배수 시험(VDT)을 이용하여 일련의 배수 시험을 또한 수행하였고; 그 데이터를 표 4에 나타낸다. 장치 구성은 각종 여과 참고 서적에 기재된 것과 같은 부흐너 깔때기 시험과 유사하며, 예를 들면 문헌[*Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th edition, (McGraw-Hill, New York, 1999) pp. 18-78]을 참고하라. 상기 VDT는 300-ml 들이 자석 겔만 (Gelman) 여과 깔때기, 250-ml 들이 눈금 실린더, 빠른 분리기(quick disconnect), 물 트랩, 및 진공 게이지 및 조절기를 갖는 진공 펌프로 이루어진다. VDT 시험은 먼저 진공을 원하는 수준, 전형적으로 10 인치 Hg로 조정하고, 상기 깔때기를 상기 실린더 위에 적절히 위치시킴으로써 수행된다. 다음, 250 g의 0.5 중량% 제지 원료를 비커에 투입하고, 이어서 처리 프로그램에 따라 필요한 첨가제(예, 전분, 명반 및 시험 응집제)를 오버헤드 혼합기에 의해 제공되는 교반 하에 상기 원료에 가한다. 상기 원료를 그 후 여과 깔때기 내에 붓고, 스톱워치를 시작함과 동시에 상기 진공 펌프를 켠다. 배출 효능은 230 ml의 여액을 수득하는 데 요구되는 시간으로 보고된다. VDT의 원리는 케이크 여과 이론에 기초하며, 참고를 위해 문헌[*Solid-Liquid Separation*, 3rd edition, ed. L. Svarovsky, (London, Butterworths, 1990) chapter 9]을 참고하라. 먼저, 상기 여과 케이크를 지지하도록 기능하는 얇은 필터 매체 위에 상기 슬러리 중 고형분이 침착된다. 여과 케이크, 또는 매트를 형성하기 위한 고형분 층의 연속적인 침착은 플록 밀도, 매트 중 플록 크기 분포, 및 수성 상 중 잔류하는 중합체성 물질의 수준에 의존한다. 조밀하고 균일한-크기의 플록을 형성하고 물에 낮은 잔류물 수준(즉, 양호한 형성 특성)을 갖는 응집물이 VDT 시험에서 양호한 배수를 나타낼 것이고, 그 반대도 성립한다.

<96> 상기 합성의 목재-미함유 산 공급물은 경질목 및 연질목 건조된 시판 랩(lap) 펄프, 및 물과 다른 재료로부터 제조된다. 먼저, 상기 경질목 및 연질목 건조된 시판 랩 펄프를 실험실용 밸리 비터(Valley Beater)(Voith, Appleton, WI)에서 따로따로 정제한다. 그 후, 상기 펄프를 수성 매질에 가한다.

<97> 상기 공급물을 제조하는 데 사용되는 물은 3 부의 탈이온수 대 1 부의 지역 경수의 혼합물을 포함하고, 0.075% 황산 나트륨 및 0.0025% 슬렌디드(R) 100 펙틴 검(CP Kelco, Atlanta, GA)으로 더욱 개질된 것이다. 상기 공급물 pH는 4.5로 조절된다.

<98> 상기 공급물을 제조하기 위해, 상기 경질목 및 연질목을 70:30의 경질목:연질목 중량비로 수성 매질 내에 분산시킨다. 점토 충전재를 상기 공급물에, 펄프의 합쳐진 건조 중량을 기준으로 25 중량%로 도입하여, 80%의 섬유와 20%의 점토 충전재를 포함하는 최종 공급물을 제공한다. 상기 공급물의 pH는 4.5로 조절된다. 전분, 응고제, 및 응집 첨가제, 사용량 및 첨가 순서는 위 실시예에서 사용된 것과 같다.

【표 5】

시행#	명세	배수 보조제/중합체	#/T (활성)	배수 시간 (s)
5-1	---	없음	0	31.4
5-2	표준	NP 780	0.3	19.0
5-3	표준	NP 780	0.6	17.4
5-4	표준	NP 780	0.9	17.5
5-5	비교	EM 1030 Na	0.3	21.5
5-6	비교	EM 1030 Na	0.6	21.8
5-7	비교	EM 1030 Na	0.9	23.1
5-8	실시예 4	33651-37	0.3	22.1
5-9	실시예 4	33651-37	0.6	19.9
5-10	실시예 4	33651-37	0.9	18.0
5-11	실시예 6	33632-10	0.3	20.9
5-12	실시예 6	33632-10	0.6	19.7
5-13	실시예 6	33632-10	0.9	19.5
5-14	비교	EM1010	0.3	29.8
5-15	비교	EM1010	0.6	28.7
5-16	비교	EM1010	0.9	29.9
5-17	비교	SP2- #625	0.3	22.0
5-18	비교	SP2- #625	0.6	23.2
5-19	비교	SP2- #625	0.9	25.0
5-20	비교	SP2- #626	0.3	20.9
5-21	비교	SP2- #626	0.6	22.8
5-22	비교	SP2- #626	0.9	22.9

<99>

<100> 표 5의 데이터는, 배수에 영향을 주지 않는 EM 1010, 및 사용량이 증가해도 배수를 더 이상 증가시키지 않는 낮은 M_w PSS 중합체에 비하여, 여기에 기재된 중합체의 양호한 활성을 보여준다. 낮은 M_w PSS 중합체는 사용량이 증가함에 따라 더 느린 배수를 제공하며, 이는 바람직하지 않은 반응이다. 5백만을 초과하는 M_w를 갖는 여기에 기재된 중합체는 지방족 술폰화된 중합체 EM 1010 및 낮은 M_w PSS 단독 중합체보다 현저하게 나은 배수를 나타낸다. 그 결과는 예상치 못한 것이다.

<101> 또 다른 계열의 DDA 배수 실험이 경량 피복된 등급을 제조하는 남부 US 제지 공장으로부터의 공급물을 이용하여 여기에 기재된 중합체를 가지고 수행되었다. 상기 제지 공장은 양이온성 응고제 및 양이온성 응집제와 조합된 NP 780 실리카의 프로그램을 수행하였다. 상기 공급물은 제지 기계 체스트(chest) 원료와 거품이는 물을 나타나는 일관성이 얻어지도록 배합함으로써 제조되었다. DDA 시험의 경우, 상기 공급물을 건조 공급물 1 톤 당 1 파운드의 활성 응고제 수준의 양이온성 응고제, 건조 공급물 1 톤 당 0.5 파운드 활성 응집제 수준의 중합체 응집제, 및 건조 공급물 1 톤 당 1 파운드 활성 배수 보조제 수준의 배수 보조제로, 데이터 표에 명시된 특정 사용량으로 처리하였다. 상기 양이온성 응고제는 퍼폼(R) PC 1279이고, 사용된 양이온성 응집제는 퍼폼(R) PC 8715 응집제였다.

【표 6】

시행#	명세	배수 보조제/중합체	#/T (활성)	배수 시간 (s)	시트 침투성 (mbar)
6-1	--	없음	0	32.6	249
6-2	표준	NP 780	0.25	24.6	236
6-3	표준	NP 780	0.5	25.0	240
6-4	표준	NP 780	1	24.0	237
6-5	비교	EM 1030 Na	0.25	30.2	242
6-6	비교	EM 1030 Na	0.5	31.5	246
6-7	실시예 3	33562-30	0.25	24.7	235
6-8	실시예 3	33562-30	0.5	20.7	232
6-9	비교	버사(R) TL-501	0.25	25.3	242
6-10	비교	버사(R) TL-501	0.5	25.0	247

<102>

<103> 신문지를 제조하는 남부 US 제지 공장로부터의 공급물을 사용하여 여기에 기재된 중합체를 가지고 또 다른 계열의 DDA 배수 실험을 수행하였다. 상기 제지 공장은 명반 및 양이온성 응집제와 조합된 NP 780 실리카의 프로그램을 수행하였다. 상기 공급물은 제지 기계 체스트 원료 및 거품이는 물을 나타나는 일관성이 얻어지도록 배합함으로써 제조되었다. DDA 시험의 경우, 상기 공급물을 건조 공급물 1 톤 당 4 파운드 명반 수준의 황산 알루미늄 옥타데카히드레이트, 건조 공급물 1 톤 당 0.25 파운드 활성 응집제 수준의 중합체 응집제, 및 건조 공급물 1 톤 당 1 파운드 배수 보조제 수준의 배수 보조제로, 데이터 표에 명시된 특정 사용량으로 처리하였다. 상기 양이온성 응집제는 퍼폼(R) PC 8715 응집제였다.

【표 7】

시행#	명세	배수 보조제	#/T (활성)	배수 시간 (s)	시트 침투성 (mbar)
7-1	--	없음	0	36.8	262
7-2	표준	NP 780	0.25	28.5	260
7-3	표준	NP 780	0.5	27.6	260
7-4	표준	NP 780	0.75	27.1	264
7-5	표준	NP 780	1	28	264
7-6	비교	EM 1030 Na	0.25	36.3	261
7-7	비교	EM 1030 Na	0.5	36.3	262
7-8	실시예 5	33618-18	0.25	27.8	261
7-9	실시예 5	33618-18	0.5	25.3	255
7-10	실시예 5	33618-18	1	24.6	247
7-11	비교	버사(R) TL-501	0.25	31.8	278
7-12	비교	버사(R) TL-501	0.5	33.2	282

<104>

<105> 표 6 및 7의 데이터는 NP 780, EM 1030 Na, 및 낮은 M_w PSS 단독중합체인 버사(R) TL-501에 의해 제공되는 배수를 능가하는, 실제 제지 공장 공급물 중 여기에 기재된 중합체의 양호한 배수를 보여준다. 5백만을 초과하는 M_w를 갖는 여기에 기재된 중합체는 낮은 M_w PSS 단독 중합체보다 현저하게 더 나은 배수를 보여준다. 이 결과는 예상치 못한 것이다.

<106> 합성 알칼리성 공급물을 이용하여 또 다른 계열의 VDT 배수 실험을 수행하였고; 그 데이터를 표 8에 나타낸다. 상기 합성 알칼리성 공급물은 경질목 및 연질목 건조된 시판 랩 펄프로부터, 및 물과 다른 재료로부터 제조된다. 먼저, 상기 경질목 및 연질목 건조된 시판 랩 펄프를 실험실용 밸리 비터(Voith, Appleton, WI)에서 따로따로 정제한다. 상기 펄프를 그 후 수성 매질에 가한다.

<107> 상기 공급물을 제조하는 데 사용되는 물은 3 부의 탈이온수 대 1 부의 지역 경수의 혼합물을 포함하고, 0.01% 중탄산 나트륨 및 0.03%의 염화 나트륨으로 더욱 개질된 것이다.

<108> 상기 공급물을 제조하기 위해, 상기 경질목 및 연질목을 70:30 중량비의 경질목:연질목으로 수성 매질 내에 분산시킨다. 침전된 탄산 칼슘 (PCC) 충전재를 상기 공급물에, 펄프의 합쳐진 건조 중량을 기준으로 25 중량%로 도입하여, 80%의 섬유와 20%의 PCC 충전재를 포함하는 최종 공급물을 제공한다. 결과되는 pH는 8.3이다.

<109> 상기 VDT 시험은 양이온성 전분에 이어, 명반, 다음에 중합체 응집제, 다음에 배수 보조제를 순차적으로 첨가하

면서 1200 rpm에서 수행되었고; 상기 물질은 모두 특정 시간 간격을 두고 혼합되었다. 상기 배수 보조제가 도입 및 혼합된 후, 배수 시험을 수행하였다. 양이온성 전분을 건조 공급물 1 톤 당 10 파운드 전분의 수준으로 가하였다. 명반(황산 알루미늄 옥타데카히드레이트)는 건조 공급물 1 톤 당 5 파운드 명반의 수준으로 첨가된다. 상기 중합체 응집제는 건조 공급물 1 톤 당 0.4 파운드 활성 응집제의 수준으로 첨가된다. 배수 보조제의 사용량은 건조 공급물 1 톤 당 1 파운드 활성 배수 보조제로서, 데이터 표에 명시된 특정 사용량이다.

<110> 양이온성 전분 및 명반은 다른 데이터 표에 기재된 것과 같다. 사용된 양이온성 응집제는 자가-반전 에멀션으로 시판되는 상표 퍼폼(R) PC 8138(Hercules, Wilmington, DE) 하에 판매되는 90/10 몰% 아크릴아미드/아크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄 클로라이드이다. 퍼폼(R) SP 9232 배수 보조제(Hercules, Wilmington, DE)는 자가-반전 에멀션으로 시판되는 배수 보조제이다.

【표 8】

시행#	명세	배수 보조제	#/T (활성)	배수 시간 (s)
8-1	--	없음	0	33.8
8-2	비교	퍼폼(R) SP 9232	0.2	28.4
8-3	비교	퍼폼(R) SP 9232	0.4	23.8
8-4	비교	퍼폼(R) SP 9232	0.8	18.1
8-5	실시예 4	33651-37	0.2	24.2
8-6	실시예 4	33651-37	0.4	20.6
8-7	실시예 4	33651-37	0.8	17.1
8-8	실시예 1	33651-7	0.2	25.0
8-9	실시예 1	33651-7	0.4	22.5
8-10	실시예 1	33651-7	0.8	19.3
8-11	실시예 6	33632-10	0.2	22.5
8-12	실시예 6	33632-10	0.4	19.8
8-13	실시예 6	33632-10	0.8	18.1

<111>

<112> 표 8의 배수 데이터는 알칼리성 공급물 중 시판되는 배수 보조제에 비교한 여기에 기재된 중합체의 비교 활성을 보여준다.

<113> 본 문서에 인용되거나 기재된 각각의 특허, 특허 출원 및 간행물의 개시는 여기에 그 전체로서 참고문헌으로 도입된다.

<114> 여기에 기재된 것들 외에, 전술한 기재로부터 본 발명의 다양한 수정이 당업자에게 분명할 것이다. 그러한 수정 또한 첨부된 청구항의 범위 내에 해당하도록 의도된다.