(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년11월21일
(11) 등록번호 10-0869638
(24) 등록일자 2008년11월13일

(51) Int. Cl.
C08F 226/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7003306
(22) 출원일자 2004년03월05일
심사청구일자 2007년08월30일
번역문제출일자 2004년03월05일
(65) 공개번호 10-2004-0034696
(43) 공개일자 2004년04월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/027874
국제출원일자 2002년08월30일
(87) 국제공개번호 WO 2003/022898
국제공개일자 2003년03월20일
(30) 우선권주장
09/947,300 2001년09월06일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US19753912693 A1
전체 청구항 수 : 총 35 항

(73) 특허권자
허큘레스 인코포레이티드
미국 19894- 1 델라웨어주 윌밍톤 노쓰 마켓 스트리트 1313 허큘레스 플라자
(72) 발명자
바넬,다니엘,에프.
미국19808델라웨어주윌밍톤바델드라이브1103
(74) 대리인
김영, 장수길

심사관 : 김은정

(54) 사이징 전개 속도를 상승시키는 양쪽성 중합체 수지

(57) 요 약

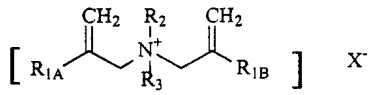
4차 디알릴암모늄 단량체, 디알릴암모늄 단량체 및 불포화 유기산의 중합 반응 생성물인 양쪽성 촉진제 수지와 양쪽성 촉진제 수지 및 사이징제를 포함하는 조성물. 상기 양쪽성 촉진제 수지 화합물 및 사이징제로 종이를 사이징하는 방법은 사이징 성질 특성이 매우 개선된 사이징된 종이를 제공하며, 사이징된 종이는 첨가된 광학 증백제로 인한 휘도를 잘 유지하는 것으로 보인다.

특허청구의 범위

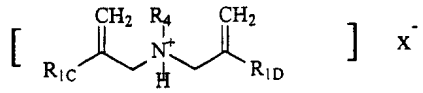
청구항 1

1종 이상의 하기 화학식 (IV)의 디알릴암모늄 단량체를 포함할 수 있는 1종 이상의 하기 화학식 (III)의 4차 디알릴 암모늄 단량체 및 1종 이상의 하기 화학식 (II)의 불포화 유기산을 포함하는 단량체의 중합 반응 생성물인, 종이의 사이징(sizing)을 촉진하는 수용성 양쪽성 촉진제 수지로서, 하기 화학식 (III)의 4차 디알릴 암모늄 단량체의 몰 백분율 및 하기 화학식 (IV)의 디알릴 암모늄 단량체의 몰 백분율의 총합이 상기 양쪽성 촉진제 수지 중의 단량체의 25% 내지 75%를 구성하고, 하기 화학식 (II)의 불포화 유기산의 몰 백분율이 상기 양쪽성 촉진제 수지 중의 단량체의 25% 내지 75%를 구성하는, 수용성 양쪽성 촉진제 수지.

<화학식 III>



<화학식 IV>



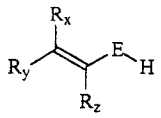
[상기 화학식에서, R_{1A}, R_{1B}, R_{1C} 및 R_{1D}는 수소 또는 C_1-C_{22} 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고;

R_2 및 R_3은 알킬, 알케닐, 아릴, 헤테로 원자 개재의 알킬 또는 알케닐이며, 여기에서 헤테로 원자는 N, S 및 O의 군으로부터 선택되고;

R_4는 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 헤테로 원자 개재의 알킬 또는 알케닐이며, 여기에서 헤테로 원자는 N, S 및 O의 군으로부터 선택되고;

X^-는 할라이드, 나이트레이트, 아세테이트, 벤조에이트, 술페이트 또는 포스페이트임]

<화학식 II>



[상기 화학식에서, R_x, R_y 및 R_z는 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 헤테로 원자 개재의 알킬 또는 알케닐이고, 여기에서 헤테로 원자는 N, S 및 O의 군으로부터 선택되며; E는 COO, SO3, HSO4 및 H2PO4의 군으로부터 선택되는 유기 치환기임].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 (II)의 단량체에서 E가 COO인 수지.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 (IV)의 단량체에 있어서, R_{1C} 및 R_{1D}가 수소 또는 메틸이고, R_4가 수소, 메틸, 벤질, 페닐, C_2-C_{18}알킬, 옥타데크-디에닐, 헥사데크-디에닐, 옥타데세닐, 헥사데세닐 및 운데세닐로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 수지.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 (III) 및 화학식 (IV)의 단량체에 있어서, R_{1A}, R_{1B}, R_{1C}, R_{1D} 및 R_4가 수소이고

R_2 및 R_3가 메틸인 수지.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 (III) 및 화학식 (IV)의 단량체에 있어서, X^-가 클로라이드인 수지.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 (III)의 4차 디알릴 암모늄 단량체의 몰 백분율 및 상기 화학식 (IV)의 디알릴 암모늄 단량체의 몰 백분율의 총합이 상기 양쪽성 촉진제 수지 중의 단량체의 30% 이상을 구성하는 수지.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 (II)의 음이온성 불포화 유기산의 단량체가 상기 화학식 (III)의 양이온성 4차 디알릴 암모늄 단량체 및 상기 화학식 (IV)의 양이온성 디알릴암모늄 단량체의 단량체 총합의 33몰% 이상인 수지.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 (IV)의 양이온성 디알릴암모늄 단량체가 상기 화학식 (III)의 양이온성 4차 디알릴 암모늄 단량체 및 상기 화학식 (IV)의 양이온성 디알릴암모늄 단량체의 단량체 총합의 0% 내지 65%를 구성하는 수지.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

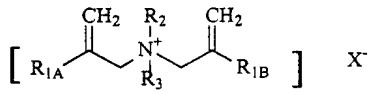
청구항 23

삭제

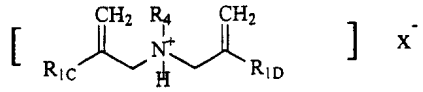
청구항 24

1종 이상의 하기 화학식 (IV)의 양이온성 디알릴암모늄 단량체를 포함할 수 있는 1종 이상의 하기 화학식 (III)의 양이온성 4차 디알릴 암모늄 단량체 및 1종 이상의 하기 화학식 (II)의 불포화 유기산을 포함하는 단량체의 중합 반응 생성물인 수용성 양쪽성 촉진제 수지 및 사이징제의 존재하에 사이징된 종이를 제조하는 것을 포함하며, 하기 화학식 (III)의 4차 디알릴 암모늄 단량체의 몰 백분율 및 하기 화학식 (IV)의 디알릴 암모늄 단량체의 몰 백분율의 총합이 상기 양쪽성 촉진제 수지 중의 단량체의 25% 내지 75%를 구성하고, 하기 화학식 (II)의 불포화 유기산의 몰 백분율이 상기 양쪽성 촉진제 수지 중의 단량체의 25% 내지 75%를 구성하는 것인, 사이징된 종이의 제조 방법.

<화학식 III>



<화학식 IV>



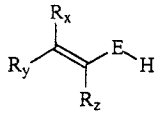
[상기 화학식에서, R_{1A}, R_{1B}, R_{1C} 및 R_{1D}는 수소 또는 C_1-C_{22} 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고;

R_2 및 R_3은 알킬, 알케닐, 아릴, 헤테로 원자 개재의 알킬 또는 알케닐이며, 여기에서 헤테로 원자는 N, S 및 O의 군으로부터 선택되고;

R_4는 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 헤테로 원자 개재의 알킬 또는 알케닐이며, 여기에서 헤테로 원자는 N, S 및 O의 군으로부터 선택되고;

X^-는 할라이드, 나이트레이트, 아세테이트, 벤조에이트, 술페이트 또는 포스페이트임]

<화학식 II>



[상기 화학식에서, R_x, R_y 및 R_z는 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 헤테로 원자 개재의 알킬 또는 알케닐이고, 여기

에서 헤테로 원자는 N, S 및 O의 군으로부터 선택되며; E는 COO, SO3, HSO4 및 H2PO4의 군으로부터 선택되는 유기 치환기임].

청구항 25

제 24 항에 있어서, 상기 화학식 (II)의 단량체에서 E가 COO인 방법.

청구항 26

제 24 항에 있어서, 상기 화학식 (IV)의 단량체에 있어서, R_{1C} 및 R_{1D}가 수소 또는 메틸이고, R_4가 수소, 메틸, 벤질, 페닐, C_2-C_{18}알킬, 옥타데크-디에닐, 헥사데크-디에닐, 옥타데세닐, 헥사데세닐 및 운데세닐로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 27

제 24 항에 있어서, 상기 화학식 (III) 및 (IV)의 단량체에 있어서 R_{1A}, R_{1B}, R_{1C}, R_{1D} 및 R_4가 수소이고 R_2 및 R_3가 메틸인 방법.

청구항 28

삭제

청구항 29

제 24 항에 있어서, 상기 화학식 (III) 및 (IV)의 단량체에 있어서 X^-가 클로라이드인 방법.

청구항 30

제 24 항에 있어서, 상기 화학식 (II)의 단량체가 신남산, 크로톤산, 소르브산, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 프로피올산, 말레산 및 푸마르산으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 31

삭제

청구항 32

제 24 항에 있어서, 상기 화학식 (III)의 4차 디알릴 암모늄 단량체의 몰 백분율 및 상기 화학식 (IV)의 디알릴 암모늄 단량체의 몰 백분율의 총합이 상기 양쪽성 촉진제 수지 중의 단량체의 30% 이상을 구성하는 방법.

청구항 33

제 24 항에 있어서, 상기 화학식 (III)의 4차 디알릴 암모늄 단량체의 몰 백분율 및 상기 화학식 (IV)의 디알릴 암모늄 단량체의 몰 백분율의 총합이 상기 양쪽성 촉진제 수지 중의 단량체의 40% 이상을 구성하는 방법.

청구항 34

제 24 항에 있어서, 상기 화학식 (II)의 음이온성 불포화 유기산의 단량체가 상기 화학식 (III)의 양이온성 4차 디알릴 암모늄 단량체 및 상기 화학식 (IV)의 양이온성 디알릴암모늄 단량체의 단량체 총합의 33몰% 이상인 방법.

청구항 35

삭제

청구항 36

제 24 항에 있어서, 상기 화학식 (II)의 음이온성 불포화 유기산의 단량체가 상기 화학식 (III)의 양이온성 4차 디알릴 암모늄 단량체 및 상기 화학식 (IV)의 양이온성 디알릴암모늄 단량체의 단량체 총합의 65몰% 이상인 방법.

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

제 24 항에 있어서, 건조되고 사이징된 종이의 중량을 기준으로 하여 0 중량% 초과 내지 1.5 중량% 이하의 광학 증백제를 포함하는 백지(white paper)가 제조되도록 하는 양으로 상기 광학 증백제를 첨가하는 방법.

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

제 24 항에 있어서, 상기 종이 사이징제가 케텐 이량체, 케텐 다량체, 산 무수물, 유기 이소시아네이트 및 로진으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

제 45 항에 있어서, 상기 종이 사이징제가 알킬 케텐 이량체, 분지쇄 알킬 케텐 이량체, 알케닐 케텐 이량체, 알킬 케텐 다량체, 알케닐 케텐 다량체, 알케닐 숙신산 무수물, 스테아르산 무수물, 알킬 이소시아네이트, 알킬 카르바모일 클로라이드, 알킬화 멜라민, 로진, 스티렌 아크릴레이트 및 스티렌 말레산 무수물로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 49

삭제

청구항 50

제 24 항에 있어서, 상기 양쪽성 촉진제 수지 중합 반응 생성물 및 상기 사이징제를 0.05:1 내지 4:1의 각각의 중량비로 사용하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 51

삭제

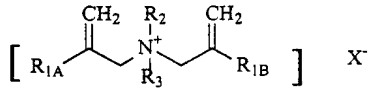
청구항 52

삭제

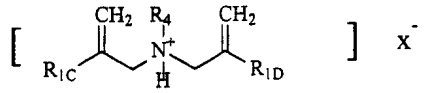
청구항 53

1종 이상의 하기 화학식 (IV)의 디알릴암모늄 단량체를 포함할 수 있는 1종 이상의 하기 화학식 (III)의 4차 디알릴 암모늄 단량체 및 1종 이상의 하기 화학식 (II)의 불포화 유기산을 주성분으로 하는 단량체의 중합 반응 생성물인 양쪽성 촉진제 수지 및 사이징제로 제조되고, 하기 화학식 (III)의 4차 디알릴 암모늄 단량체의 몰 백분율 및 하기 화학식 (IV)의 디알릴 암모늄 단량체의 몰 백분율의 총합이 양쪽성 촉진제 수지 중의 단량체의 25% 내지 75%를 구성하고, 하기 화학식 (II)의 불포화 유기산의 몰 백분율이 양쪽성 촉진제 수지 중의 단량체의 25% 내지 75%를 구성하는 것인, 사이징된 종이.

<화학식 III>



<화학식 IV>



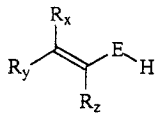
[상기 화학식에서, R_{1A}, R_{1B}, R_{1C} 및 R_{1D}는 수소 또는 C_1-C_{22} 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고;

R_2 및 R_3은 알킬, 알케닐, 아릴, 헤테로 원자 개재의 알킬 또는 알케닐이며, 여기에서 헤테로 원자는 N, S 및 O의 군으로부터 선택되고;

R_4는 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 헤테로 원자 개재의 알킬 또는 알케닐이며, 여기에서 헤테로 원자는 N, S 및 O의 군으로부터 선택되고;

X^-는 할라이드, 나이트레이트, 아세테이트, 벤조에이트, 술페이트 또는 포스페이트임]

<화학식 II>



[상기 화학식에서, R_x, R_y 및 R_z는 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 헤테로 원자 개재의 알킬 또는 알케닐이고, 여기에서 헤테로 원자는 N, S 및 O의 군으로부터 선택되며; E는 COO, SO3, HSO4 및 H2PO4의 군으로부터 선택되는 유기 치환기임].

청구항 54

제 53 항에 있어서, 상기 화학식 (II)의 단량체에서 E가 COO인 사이징된 종이.

청구항 55

제 53 항에 있어서, 상기 화학식 (III)의 단량체에 있어서, R_{1A} 및 R_{1B}가 수소 또는 메틸이고, R_2 및 R_3가 메틸, 벤질, C_2-C_{18}알킬, 페닐, 옥타데크-디에닐, 헥사데크-디에닐, 옥타데세닐, 헥사데세닐 및 운데세닐로 구성된 군

으로부터 선택되는 것인 사이징된 종이.

청구항 56

제 53 항에 있어서, 상기 화학식 (IV)의 단량체에 있어서, R_{1C} 및 R_{1D}가 수소 또는 메틸이고, R_4가 수소, 메틸, 벤질, 페닐, C_2-C_{18}알킬, 옥타데크-디에닐, 헥사데크-디에닐, 옥타데세닐, 헥사데세닐 및 운데세닐로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 사이징된 종이.

청구항 57

제 53 항에 있어서, 상기 화학식 (III) 및 화학식 (IV)의 단량체에 있어서, R_{1A}, R_{1B}, R_{1C}, R_{1D} 및 R_4가 수소이고 R_2 및 R_3가 메틸인 사이징된 종이.

청구항 58

삭제

청구항 59

제 53 항에 있어서, 상기 화학식 (III) 및 화학식 (IV)의 단량체에 있어서, X^-가 클로라이드인 사이징된 종이.

청구항 60

제 53 항에 있어서, 상기 화학식 (III)의 4차 디알릴 암모늄 단량체의 몰 백분율 및 상기 화학식 (IV)의 디알릴 암모늄 단량체의 몰 백분율의 총합이 양쪽성 촉진제 수지 중의 단량체의 30% 이상을 구성하는 것인 사이징된 종이.

청구항 61

삭제

청구항 62

제 53 항에 있어서, 상기 화학식 (II)의 음이온성 불포화 유기산의 단량체가 상기 화학식 (III)의 양이온성 4차 디알릴 암모늄 단량체 및 상기 화학식 (IV)의 양이온성 디알릴암모늄 단량체의 단량체 총합의 33몰% 이상인 사이징된 종이.

청구항 63

삭제

청구항 64

제 53 항에 있어서, 상기 화학식 (II)의 음이온성 불포화 유기산의 단량체가 상기 화학식 (III)의 양이온성 4차 디알릴 암모늄 단량체 및 상기 화학식 (IV)의 양이온성 디알릴암모늄 단량체의 단량체 총합의 65몰% 이상인 사이징된 종이.

청구항 65

제 53 항에 있어서, 상기 화학식 (IV)의 양이온성 디알릴암모늄 단량체가 상기 화학식 (III)의 양이온성 4차 디알릴 암모늄 단량체 및 상기 화학식 (IV)의 양이온성 디알릴암모늄 단량체의 단량체 총합의 0% 내지 65%를 구성하는 것인 사이징된 종이.

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

제 53 항에 있어서, 건조되고 사이징된 종이의 중량을 기준으로 하여 0 중량% 초과 내지 1.5 중량% 이하의 광학 증백제를 포함하는 백지가 제조되도록 하는 양으로 상기 광학 증백제가 첨가된, 사이징된 종이.

청구항 71

제 53 항에 있어서, 상기 중합 반응 생성물이 10,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 것인 사이징된 종이.

청구항 72

삭제

청구항 73

제 53 항에 있어서, 상기 종이 사이징제가 케텐 이량체, 케텐 다량체, 산 무수물, 유기 이소시아네이트 및 로진으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 사이징된 종이.

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 종이 사이징(sizing) 촉진제 화합물, 사이징 촉진제 화합물의 조성물, 사이징 촉진제 조성물을 사용하는 방법 및 사이징 촉진제 조성물을 사용하여 제조된 종이에 관한 것이다

배 경 기 술

<2> 제지 및 종이 마무리 공정에 있어서, 최종 종이 제품에 바람직한 특징적인 특성을 제공하기 위해 사이징제가 종종 사용된다.

<3> 사이징 또는 사이징 성질은 종이 또는 판지의 수성 액체가 침투 또는 습윤되는 것에 대한 저항성의 척도이다. 사이징제는 그러한 저항성을 상승시키기 위해 제지 과정 도중에 사용되는 내부 첨가제 또는 종이 마무리 공정 도중에 코팅제로서 사용되는 외부 첨가제이다.

<4> 제지는 산성, 중성 또는 알칼리성 pH 조건하에서 수행될 수 있으며, 보통 사이징제는 보통 사용되는 pH에 따라서 선택된다. 예를 들면, 산성 제지 조건에서는 전형적으로 로진 유래 사이징제가 사용된다. 제지 분야에서 널리 사용되는 알칼리성 pH 조건하에서는, 전형적인 사이징제는 알킬 케텐 또는 알케닐 이량체 또는 산 무수물, 예컨대 알케닐 숙신산 무수물을 포함한다.

<5> 사이징된 종이에서 사이징 성질이 전개되는 속도는 매우 중요하다. 사이징 성질은 사이징제가 첨가 또는 도포된 후에 가능한 신속하게 전개되는 것이 유리하다. 사이징된 종이가 건조되어 수분이 제거될수록 사이즈 전개

정도가 상승되는 것으로 알려져있다. 수분을 감소시키거나 조절하는데 있어서 그리고 제지 기계의 사이즈 프레스에서의 첨가제를 흡수하는데 있어서 빠른 속도의 사이즈 전개가 바람직하다. 기다리거나 추가로 가열하지 않고 제지 기계 끝부분에서 최종 종이 성질을 정확히 측정하는데 있어서도 빠른 속도의 사이징이 중요하다. 사이징제가 제지 기계의 습윤 말기에 첨가되는 제지 공정에 있어서, 사이징된 종이는 전형적으로 약 0.8-3중량%의 수분으로 건조되어서 종이가 사이즈 프레스에 도달하기 이전에 사이징 성질의 적절한 전개를 달성하며; 사이즈 프레스 처리 마지막에, 종이는 전형적으로 약 4-6중량% 수분으로 건조된다.

<6> 사이징 성질이 제지 기계의 끝부분에서 완전히 전개되지 않으면, 교정을 위한 조처가 이루어져야 하는데, 예를 들면 종이의 의도하는 용도에 적합하게 사이징 성질이 전개될 때까지 충분한 시간(수시간 또는 수일) 동안 종이를 저장해야 하는 것 또는 사이징 성질이 완전히 전개되기 이전에 (예를 들면 종이 마무리 또는 전환 단계 도중에) 이로운 성질이 요구된다면 적절한 사이징 성질을 제공하기 위해서 과량의 사이징제를 사용해야 하는 것이다.

<7> 종래의 종이 사이징제에 의해 제공된 사이징 성질은 사이징 촉진제, 소위 가속제를 사용해서 개선할 수 있다. 다양한 종이 사이징제가 공지되어 있다; 예를 들면 미국 특허 제 4,040,984 호; 미국 특허 제 4,764,365 호; 미국 특허 제 4,772,462 호; 미국 특허 제 4,478,682 호; 미국 특허 제 4,847,315 호; 미국 특허 제 4,895,621 호; 미국 특허 제 5,498,648 호 및 미국 특허 제 5,853,542 호를 참고한다.

<8> 이들 선행 기술 종이 사이징 촉진제에 의해 제공된 유리한 사이징 성질에도 불구하고, 여전히 개선의 여지가 많이 남아 있다. 상기 특허에 기술된 촉진제 수지는 종이의 백도 또는 휘도를 개선하기 위해 제지 공정에 첨가되는 광학 증백제의 효능에는 이롭지 못하다. 그러므로, 종래의 사이징 촉진제를 사용하는데 있어서의 단점은 사이징 촉진제가 백색 종이를 증백하는데 사용되는 광학 증백제의 효능을 저하시킨다는 것이다. 즉 사이징제와 사이징 촉진제로 제조된 종이는 광학 증백제가 첨가되고 사이징되지 않은 종이에 비하여 밝게 보이지 않는다는 것이다. 그러므로, 사이징 촉진제의 제조 장점들이 덜 밝게 보이는 종이로 인해 어느 정도 상쇄된다.

<9> 또는, 광학 증백제들의 상호 작용이 사이징 촉진제의 성능을 저해할 수 있다. 그러므로 종이 휘도 및 사이징의 촉진 둘 다를 달성하기 위해서는 이들 작용제들을 제지기계에 보다 다량으로 첨가해야만 했다.

<10> 디메틸디알릴암모늄 클로라이드의 고리 중합을 기본으로 하는 양이온성 중합체 및 공중합체가 다양한 공업 분야에서 사용되고 있는 것으로 알려져 있다. 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) 단일중합체는 잘 알려진 양이온성 중합체 화합물이고 이것은 다양한 목적으로 제지 분야에서 상업적으로 사용되어 왔는데, 예를 들면 종이의 퍼니쉬(furnish) 유지 및 첨가제 유지를 돕고; 습윤 종이 웹의 탈수를 증진하고; 백지에서의 음이온성 물질을 중화시키며; 사이즈를 촉진해서 사이징 효율 및 그의 전개 속도를 개선한다. Reten(등록상표) 203의 유지 보조제(허큘리스 인코포레이티드(Hercules Incorporated), 미국 델라웨어주 윌밍톤)인 제품은 디알릴디메틸암모늄 클로라이드 단일중합체를 포함하는 상기한 제품의 1종이다.

<11> 단량체 성분 중 하나로서 디알릴아민 유형 화합물, 예컨대 디알릴디메틸암모늄 클로라이드(DADMAC), 메틸알디알릴 암모늄 클로라이드 또는 디알릴암모늄 클로라이드(DAA.HCl 및 DAAC로도 지칭됨)를 포함하는 공중합체 및 삼원공중합체가 공지되어 있다. 일본 특허 제 57 161197 호는 분산제로서 이산화황 및 디알릴디알킬암모늄염, 예컨대 DADMAC 또는 디알릴암모늄염의 공중합체와 종이 사이징제를 사용하는 것을 개시한다. 유럽 특허 제 282 081 호는 알루미늄 술페이트와 함께 종이 강도를 증가시키는데 유용한 DADMAC 또는 디알릴아민도 포함하는 (메트)아크릴아미드 삼원공중합체를 개시한다. 일본 특허 제 52 47883 호는 보다 강한 종이를 제조하는데 유용한 아크릴아미드 및 디알릴아민 유형 화합물의 공중합체를 개시한다. 미국 특허 제 4,279,794 호 및 제 4,295,931 호는 종이 사이징 촉진제로서의 폴리(디알릴아민) 에피할로히드린 수지의 용도를 개시한다. 일본 특허 제 62 99494 호는 디알릴암모늄염과 특정 비이온성 수용성 단량체(예를 들면, 아크릴아미드)의 공중합체를 종이 사이징제와 함께 사용해서 증진된 사이징 성질 전개를 제공하는 것을 개시한다.

<12> 사이징을 개선하기 위한 또 다른 시도가 미국 특허 제 5,853,542 호에 보고되어 있다. 여기에는 DADMAC 및 DAA.HCl의 공중합체가 종이 사이징을 촉진하는 것으로 보고되어 있다. 형성된 중합체가 양이온성이기 때문에 이들은 광학 증백제의 효능을 저해할 것으로 예측된다. 양이온성 종이 첨가제들의 불리한 상호작용은 윌리엄 에프. 스콧(William F. Scott)의 문헌[Principles of Wet End Chemistry, TAPPI Press, 1966 page 48]에 기재되어 있다.

<13> 문헌의 다른 보고는 DADMAC 및 DAA.HCl과 임의로 20% 미만의 알파 베타 카르복실산의 중합체를 기술한다. 일본 특허 출원 제 Hei(9) 1997-3793 호는 종이 제조를 방해하지 않으면서 종이 강도를 상승시키고 프리니스

(freeness)[펄프 배수성의 척도]를 개선하는 디알릴아민, 메타크릴아미드 및 임계 가교결합 단량체와 임의로 20% 미만의 음이온성 불포화 카르복실산의 중합체 기재 화합물 중합체계를 기술한다. 그의 가장 주요한 단량체는 아크릴아미드 및 그의 아크릴아미드 작용기에 대해 양이온성이 아닌 치환된 아크릴아미드이다.

<14> 일본 특허 제 Hei(8) 1996-49193 호는 친수성 비닐 단량체와 아미노기 및(또는) 4차 암모늄기 및 소수성 비닐단량체로부터 유도된 중합체를 기술한다. 친수성 비닐 단량체는 이들이 4차화될 때 양이온성으로서 작용할 것이다. 5%까지의 아크릴산과의 중합체가 이 보고에 기재되어 있다. 생성 중합체를 종이를 코팅하는데 사용해서 우수한 인쇄성을 제공한다.

<15> 백색 종이는 형광 염료 형태의 광학 증백제를 첨가해서 제조한다. 이들 염료를 고도로 표백된 펄프와 함께 사용하면 매우 효과적이다. 이들 형광 염료는 자외선 영역(370nm 미만)의 빛을 흡수하며 진 가시선 영역(보통 청색 영역)에서 빛을 재방출한다. 이것으로 인해 일광에서 밝은 백색을 내고 표백된 펄프의 내재된 황색은 차폐하는 형광 효과가 야기된다. 윌리엄 에프. 스콧의 문헌[Principles of Wet End Chemistry, TAPPI Press, 1996, page 47].

<16> 윌리엄 에프. 스콧의 문헌[Principles of Wet End Chemistry, TAPPI Press, 1996, page 48]에서 레이놀즈(Reynolds)가 양이온성 첨가제의 첨가 시점에 근접해서 음이온성 염료를 첨가하지 않는 것이 중요하다는 것을 기술한다.

<17> 형광 염료는 일반적으로 음이온성이며 사용 조건 하에서 그의 효능은 양이온성 사이징 촉진제에 의해 상당히 저해된다. 광학 증백제 제조사, 예컨대 클래리언트 코포레이션(Clariant Corporation, 미국 놀쓰캐롤라이나주 샬로티) 또는 더 바이엘 코포레이션(The Bayer Corporation, 미국 펜실베니아주 피츠버그)은 광학 증백제를 제지 공정에서 통상적인 사이징 촉진제 수지와 같은 양이온성 화학물질이 상당히 제거된 시점에 첨가해야 한다고 조언한다.

<18> 사이징 촉진제의 광학 증백제에 대한 부작용을 완화시키고자 하는 시도가 미국 특허 제 5,498,648 호에 기술되어 있다. 이것은 분해된 양이온성 전분을 미세하게 분할된 수성 중합체 분산액과 혼합하고, 이 혼합물에 C_{14}-C_{20} 알킬디케텐을 -70℃ 이상에서 유화시켜서 제조한 종이 사이즈 혼합물에 의해 달성된다. 이 특허는 분해된 양이온성 전분 및 분산액을 합하면 종이 백도에 대한 부정적인 영향을 줄일 수 있다는 것을 기술한다.

<19> 디알릴 기재 양이온성 중합체의 보고된 다양한 공업적 목적의 유용성에도 불구하고, 광학 증백제의 종이 휘도 효능에 대해 부정적인 영향을 미치지 않으면서 사이징된 종이의 사이징 성질 특성을 개선하는 디알릴디알킬암모늄염, 임의로 디알릴암모늄염과 불포화 유기산의 공중합체 및 삼원공중합체의 유용성은 어느 선행기술에서도 제안된 바가 없는 것으로 발견되었다.

<20> **발명의 요약**

<21> 본 발명의 한 국면은 1종 이상의 자유 라디칼 중합성의 선택된 양이온성 불포화 단량체 및 1종 이상의 역시 자유 라디칼 중합성의 선택된 음이온성 불포화 단량체의 중합 반응 생성물이다.

<22> 본 발명 이전에는 상당한 분율의 특정 양이온성 성분을 갖는 중합체를 사용하는 본 발명의 조성물이 본 발명에서와 같이 성공적으로 사용될 수 있는 것이 알려져 있지 않았다. 특히, 양이온성 성분이 50%를 초과하는 중합체를 사용하는 것은 특정한 기타 첨가제, 예컨대 광학 증백제의 사용을 방해할 것으로 예측되었는데, 이것은 특정 시장에 따라서는 경제적으로 중요할 수 이다. 본 발명에 있어서, 음이온성 및 양이온성 성분을 갖는 이들 수지는 이들이 비교적 소량으로 사용되어도 효과적인 촉진제 수지인 것으로 발견되었다. 이들 수지는 이들 성분의 양이온성 및 음이온성 성질을 나타내기 위해 양쪽성 촉진제 수지로 불린다. 그리고 놀랍게도 양쪽성 촉진제 수지는, 양쪽성 촉진제 수지가 소량으로 사용될 때 상기 첨가제와 저촉되지 않으며 비양쪽성 양이온성 수지에 비하여 다량으로 사용될 때에도 별로 저촉되지 않는다. 특히 중요한 첨가제는 종이를 표백하고 증백시키기 위해 첨가되는 광학 증백제이다.

<23> 가장 넓은 의미에서, 신규 중합체 양쪽성 촉진제 수지는: a) 적어도 한 유형의 사이징 전개 속도를 개선하는 분절 기재의 4차 아민 및 b) 적어도 한 유형의 광학 증백제(OBA)에 대해 영향을 미치는 중합체의 양이온성 부분을 상쇄할 음이온성 분절을 포함하는 중합체이다.

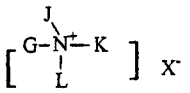
<24> 본 발명의 중합체 양쪽성 수지의 한 부류는 1종 이상의 4차 디알릴암모늄 단량체, 임의로 디알릴암모늄 단량체 및 불포화 유기산 단량체로부터 제조되는데, 불포화 유기산 단량체의 몰 백분율이 몰 기준으로 25% 이상이고 4차 디알릴 암모늄 단량체 및 디알릴 암모늄 단량체의 총 몰 백분율이 몰 기준으로 하여 25% 이상일 때 신규 화

합물이다.

<25> 보다 구체적으로, 본 발명의 조성물은 1종 이상의 하기 화학식 (I)의 중합성 양이온성 아민과 하기 화학식 (II)의 1종 이상의 중합성 유기산을 포함하는 단량체의 반복 단위 생성물로 주로 구성되는 수용성 양쪽성 촉진제 수지 조성물이며, 여기에서 화학식 (I)의 양이온성 아민 단량체의 몰 백분율은 양쪽성 촉진제 수지 단량체의 25% 이상을 구성하고 화학식 (II)의 유기산의 몰 백분율은 양쪽성 촉진제 수지 단량체의 25% 이상을 구성한다.

화학식 I

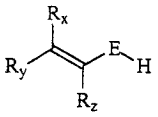
<26>



<27> 상기 화학식에서, G는 알케닐, 알릴, 알케닐, 스티레닐로부터 선택되고, J, K 및 L은 수소, 알킬, 알케닐, 알릴, 스티레닐 또는 아릴로부터 선택된다.

화학식 II

<28>

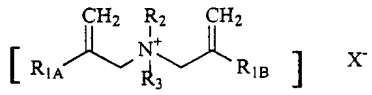


<29> 상기 화학식에서, R_x, R_y 및 R_z는 수소, 알킬, 알케닐 또는 아릴이고, E는 COO^-, SO_3^-, HSO_4^- 및 $H_2PO_4^-$의 군으로부터 선택되는 유기 치환기이다.

<30> 본 발명의 보다 바람직한 국면은 임의로 하기 화학식 (IV)의 디알릴암모늄 단량체를 포함하는 1종 이상의 하기 화학식 (III)의 4차 디알릴암모늄 단량체 및 하기 화학식 (II)의 유기산의 반복 단위로 주로 구성되는 종이 사이징 촉진제이다.

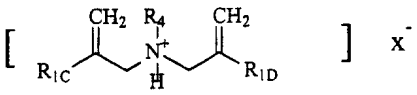
화학식 III

<31>



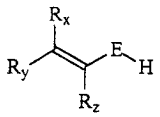
화학식 IV

<32>



<33> 상기 화학식에서, R_{1A}, R_{1B}, R_{1C} 및 R_{1D}는 수소 또는 C_1-C_8 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고; R_2 및 R_3은 알킬, 알케닐, 아릴, 헤테로 원자 개재(interrupted)의 알킬 또는 알케닐이며, 여기에서 헤테로 원자는 N, S 및 O의 군으로부터 선택되고; R_4는 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 헤테로 원자 개재의 알킬 또는 알케닐이며, 여기에서 헤테로 원자는 N, S 및 O의 군으로부터 선택되고; X^-는 1가 음이온 또는 1가 음이온의 다가 등가물이다.

<34> <화학식 II>

<35> 

<36> 상기 화학식에서, R_x, R_y 및 R_z는 수소, 알킬, 알케닐 또는 아릴, 헤테로 원자 개재의 알킬 또는 알케닐이고, 여기에서 헤테로 원자는 N, S 및 O의 군으로부터 선택되며; E는 COO, SO3, HSO4 및 H2PO4의 군으로부터 선택되는 유기 치환기이다.

<37> 게다가 1종 이상의 유형 또는 종류의 화학식 (III)의 단량체, 화학식 (IV)의 단량체 및 화학식 (II)의 단량체를 사용해서 중합 생성물을 제조할 수 있다.

<38> 본 발명의 또 하나의 국면은 본 발명의 종이 사이징 촉진제를 사용해서 사이징 성질 특성이 개선된 사이징된 종이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

<39> 본 발명의 또 하나의 국면은 본 발명의 종이 사이징 촉진제를 포함하는 사이징된 종이이다.

<40> 본 발명의 장점 중 하나는, 사이징 촉진제가 사이징제와 함께 사용될 때 사이징 촉진제는 종이에서 사이징 성질이 전개되는 속도를 상승시킨다는 것이다. 본 발명의 사이징 촉진제로 제조된 사이징된 종이는 사이징 성질의 상승된 전개 속도를 나타내며 보다 적은 양의 사이징제를 필요로 할 것이다. 본 발명의 기타 장점 및 이점이 본 명세서에서 명백할 것이다.

발명의 상세한 설명

<65> 본 명세서에서 용어 "종이" 및 "제지"는 종이(및 그의 제조)뿐만 아니라 또한 판지, 성형 종이 및 기타 유사한 셀룰로스 웹 기재 재료(및 그의 제조)도 포함하는 것이며, 이들은 전형적으로 제지 장치 및 방법에 의해 제조되며 최종 제품의 사이징 성질을 변경시키기 위해 사이징제와 같은 첨가제를 필요로 하는 것이다.

<66> 보다 상세하게 설명하기 전에, 하기와 같은 용어의 정의가 본 발명의 이해를 도울 것이다.

<67> 종이 사이징: 액체를 침투를 막는 종이의 처리, 습윤 말기 첨가제 또는 표면 도포에 의함.

<68> 사이즈: 내부 또는 표면 사이징에 사용되는 임의의 물질, 예를 들면 로진과의 알룸, 전분, 동물성 아교, 젤라틴, 라텍스, 알킬 케텐 이량체, 알킬 숙신산 무수물 등.

<69> 촉진제 수지: 종이 사이즈의 활성을 촉진하기 위해 제지 공정에 첨가되는 화학 물질.

<70> 휘도: 백색 또는 근접 백색 종이에 의한 반사율. 이것은 리그닌 및 불완전한 표백에 의해 남겨진 기타 불순물과 연관된 펄프 황색도 부재의 주요한 척도이다.

<71> 종이에 대한 광학 증백제: 스펙트럼의 자외선 영역(370nm 미만)의 빛을 흡수하고 가시선 청색 범위에서 빛을 재방출(435nm에서 최고)해서, 일광에서 밝은 백색을 나타내고, 표백된 펄프의 잠재적인 황색도는 차폐하는 형광 효과를 야기하는 형광 염료.

<72> 신규 중합체 양쪽성 촉진제 수지는 다음을 포함하는 중합체이다: a) 적어도 한 유형의 사이징 전개 속도를 증진하는 양이온성 기재 분절 및 b) 적어도 한 유형의 광학 증백제(OBA)에 영향을 미치는 중합체의 양이온성 부분을 상쇄할 음이온성 분절. 디알릴아민 히드로클로라이드(DAA-HCl)가 중합 혼합물에 포함될 때 형성된 단위들로 구성된 제 3 유형의 분절이 첨가된다. 바람직한 실시태양은 양이온성 기재 분절로서 DADMAC를 사용하며 음이온성 분절로서 아크릴산을 사용하고 임의의 제 3 단량체로서 DAA.HCl을 사용한다. 이러한 DADMAC, DAA.HCl 및 아크릴산 중합 혼합물은 성능에 있어서 상당한 상승작용을 일으키는 것으로 발견되었다. 임의의 반복단위일 수 있는 기타 단량체들도 중합체에 포함될 수 있는데, 단 이들은 광학 증백제(OBA)의 효과가 소멸되도록 UV 광을 흡수해서는 안되며 중합체를 수불용성으로 만들어서도 안되고 중합체 조성이 상기한 범위를 벗어나도록 하는 양으로 첨가되지 않아야 한다.

<73> 목적하는 중합체 중의 양이온성 기재 분절은 사이징 촉진을 유도하는 것들이다. 즉, 목적하는 양이온성 기재 분절은 본 발명의 음이온성 분절을 첨가하지 않아도 사이징을 촉진할 것들이다. 유용한 분절 또는 단량체로부터 배제되는 것들은 휘도를 부여하는 광학 증백제(OBA)에 의해 이용되는 동일한 자외선 스펙트럼 영역에서 비교적 빛을 강하게 흡수하는 중합체를 유도하는 것들이다. 유용한 단량체 또는 분절의 특정 예는 DADMAC, 메틸-디

알릴 암모늄 클로라이드, DAA-HCl, 디시안디아미드 아민 비스아미노프로필피페라진 및 에틸렌이민과 이들 물질의 다수의 유도체이다.

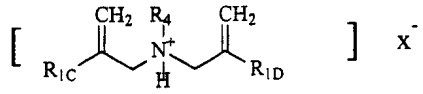
<74> 양이온성 단량체와 함께 휘도를 부여하는 OBA에 의해 이용되는 동일한 자외선 스펙트럼 영역에서 빛을 비교적 강하게 흡수하는 중합체를 유도하는 임의의 음이온성 단량체가 본 발명에 있어서 바람직하지 않다. 음이온성 단량체는 카르복실산 또는 술포네이트 작용기 또는 중합체와 OBA와의 상호반응을 줄이는 기타 음이온성 작용기를 기재로 할 수 있다. 음이온성 성질은 또한 중합체의 또 다른 단량체 분절의 반응, 예컨대 아크릴아미드의 반응에 의해 생길 수 있다. 최중 중합체의 부분 음이온성 및 부분 양이온성 성질은 중요하고 거기에 도달하기 위한 수단은 아니다. 카르복실산 작용기의 음이온성 단량체가 바람직하다.

<75> 본 발명의 종이 사이징 촉진제는 1종 이상의 4차 디알릴암모늄 단량체, 임의로 1종 이상의 디알릴암모늄 단량체와 1종 이상의 알파, 베타 불포화 카르복실산으로부터 제조된 중합 반응 생성물이다. 중합 반응 생성물은 바람직하게는 다음 단량체들로부터 제조된다:

<76> (i) 하기 화학식 (III)의 4차 디알릴암모늄 단량체, 및

<77> (ii) 하기 화학식 (IV)의 디알릴암모늄 단량체

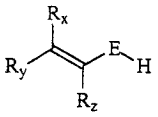
<78> <화학식 IV>

<79> 

<80> 및

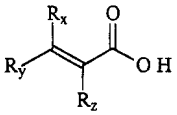
<81> (iii) 하기 화학식 (II)의 불포화 유기산.

<82> <화학식 II>

<83> 

<84> 또는 불포화 유기산은 하기 화학식 (V)의 불포화 카르복실산일 수 있다.

화학식 V

<85> 

<86> 화학식 (III) 및 (IV)에서, R_1 라디칼 R_{1A}, R_{1B}, R_{1C} 및 R_{1D}는 수소 또는 메틸이다. R_1 라디칼은 바람직하게는 수소이다.

<87> 화학식(III)에서, R_2는 알킬, 알케닐 또는 아릴, 바람직하게는 C_1-C_{22} 알킬, C_1-C_{22} 알케닐 또는 아릴이다. 마찬가지로, 화학식 (IV)에 있어서, R_3 은 알킬, 알케닐 또는 바람직하게는 C_1-C_{22} 알킬, C_1-C_{22} 알케닐 또는 아릴이다.

<88> 화학식 (IV)에서, R_4는 C_1-C_{22} 알킬, C_1-C_{22} 알케닐, 아릴 또는 수소이고, 바람직한 구조에서는 수소이다.

<89> 화학식 (III) 및 (IV)에서, R_2, R_3 및 R_4 구조(수소이외의 것)는 비치환 또는 치환될 수 있는데, 예를 들면 알킬

은 히드록시알킬, 카르복시, 알콕시, 메르캅토 또는 티오일 수 있다. 마찬가지로, 화학식 (III) 및 (IV)에 있어서, R_2, R_3 및 R_4 알킬 구조, 알케닐 구조 및 아릴 구조는 에스테르기를 포함할 수 있고 헤테로 원자, 예를 들면 N 또는 S가, 또는 헤테로기, 예를 들면 -NH-CO- 또는 -CO-NH-가 사이에 존재할 수 있다.

<90> 화학식 (III) 및 (IV)에서, R_2, R_3 및 R_4 알킬 구조 및 알케닐 구조는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 라디칼 R_2, R_3 및 R_4는 바람직하게는 사이에 다른 기가 존재하지 않는 탄소수 1-18, 보다 바람직하게는 탄소수 1-4의 알킬 라디칼이다.

<91> R_2, R_3 및(또는) R_4 구조에 대한 적합한 알킬 구조의 예는 n-도데실, n-펜타데실, n-데실, i-옥틸, i-헵틸, n-헥실, i-펜틸 및 바람직하게는 n-부틸, i-부틸, sec-부틸, i-프로필, 에틸 및 메틸이다. 라디칼 R_2, R_3 및 R_4는 바람직하게는 동일하며 바람직하게는 메틸이다.

<92> 화학식 (III) 및 (IV)의 R_2, R_3 및 R_4 구조에 대한 바람직한 알케닐기는 옥타데세닐, 헥사데세닐, 운데세닐, 옥타덱크-디에닐, 헥사데크-디에닐 또는 이들의 혼합물이다. 화학식 (III) 및 (IV)의 R_2, R_3 및 R_4 라디칼의 바람직한 아릴기는 벤질 및 페닐을 포함한다.

<93> 화학식 (III)의 단량체에 있어서, R_2 및 R_3 구조는 바람직하게는 다음으로부터 선택되는데, 먼저 나오는 것이 제일 바람직한 것이다: 메틸, 벤질, C_2-C_{22}알킬, 페닐, 옥타덱크-디에틸 또는 헥사데크-디에닐, 옥타데세닐 또는 헥사데세닐 또는 운데세닐과 기타 알킬 및 아릴.

<94> 화학식 (IV)의 단량체에 있어서, R_4 구조는 바람직하게는 다음과 같다: 수소.

<95> 화학식 (II) 및 (V)의 단량체들에 있어서, R_x, R_y 및 R_z는 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 알케닐아릴 및 헤테로 원자 개재의 알킬, 아릴 또는 알케닐이고, 여기에서 헤테로 원자는 N, S 및 O의 군으로부터 선택된다.

<96> 화학식 (III) 및 (IV)에 있어서, X^-는 사이징 친화성 음이온성이다. 무기산 및 일반 유기산의 염이 사용될 수 있다. 바람직하게는 X^-는 할라이드, 나이트레이트, 아세테이트, 벤조에이트, 술페이트 또는 포스페이트로부터 선택된다. 바람직한 할라이드는 클로라이드, 플루오라이드 및 브로마이드이다. 보다 바람직하게는 X^-는 클로라이드 또는 플루오라이드이다. 가장 바람직하게는 X^-는 클로라이드이다.

<97> 화학식 (III) 및 (IV)의 보다 바람직한 단량체들은 R_{1A}, R_{1B}, R_{1C} 및 ,R_{1D}와 R_4가 수소이고 R_2 및 R_3이 메틸인 것들이다. X^-가 클로라이드인 상기 바람직한 단량체에 있어서, 화학식 (III)의 단량체는 디알릴디메틸암모늄 클로라이드이며, 때때로 본 명세서에서 DADMAC로 지칭되고, 화학식 (IV)의 단량체는 디알릴암모늄 클로라이드이고, 때때로 본 명세서에서 DAA.HCl로 지칭된다.

<98> R_2, R_3 및 R_4는 최종 중합체가 수용성이도록 제한된다. 이러한 제한의 성질은 R_1, R_2, R_3 및 R_4의 화학적 구조와 존재하는 정도에 따른다.

<99> 화학식 (V)의 보다 바람직한 알파, 베타 불포화 카르복실산은 신남산, 크로톤산, 소르브산, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 프로피올산, 말레산 및 푸마르산이다. 아크릴 및 메타크릴산이 바람직하다.

<100> 또한 말레산 무수물, 숙신산 무수물과 같은 화합물이 사용될 수 있다. 중합 도중에 이들은 무수물로 존재할 수 있지만, 제지 기계의 사용 조건하에서는 가수분해되어 필요한 산 형태가 형성될 것이다.

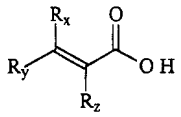
<101> 화학식 (III)의 단량체, 화학식 (IV)의 단량체 및 화학식 (II)의 중합의 중합 반응 생성물은 바람직하게는 중합체 중에 이들 단량체 성분만을 포함하며; 화학식 (III)의 단량체, 화학식 (IV)의 단량체 및 화학식(II)의 단량체에 더하여 아주 소량의 기타 단량체 성분을 포함한다.

<102> 화학식 (III) 및 화학식 (IV)의 단량체로부터 유도된 중합체의 부분은 본 발명의 용도에 대해 예측되는 모든 조건에서 그의 양이온성 상태이다. 그러므로, 화학식 III 및 IV의 단량체는 4차 양이온성 아민으로 기재된다. 질소 상에서 치환된 4개의 기를 구성하는 기는 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 알릴 등일 수 있다. 이러한 정의에서 $(CH_3)_4N^+Cl$ 및 $(CH_3)_3N^+HCl$이 모두 4차 양이온성 아민인 것으로 생각된다.

<103> 화학식 (V)의 단량체로부터 유도된 중합체의 부분은 알칼리성 제지 공정 도중에 겪게되는 조건에서 음이온성이다. 그러므로, 양이온성 성분[화학식 (III) 및 화학식 (IV)]과 음이온성 성분[화학식 (II)]을 조합하면 중합생성물이 형성되는데, 이것은 제지 조건에서 양쪽성이다.

<104> 본 발명에 의해 기술된 중합체를 제조하는데 사용되는 조건에서, 불포화 카르복실산[화학식 V]은 산성화된 형태이므로 중합 합성 도중에 변화되지 않는다.

<105> <화학식 V>

<106> 

<107> 단량체 또는 분절의 양이온성 아민 음이온성 작용기의 중합체 중의 비율은 어떻게 중합체가 사이징을 잘 촉진하고 어떻게 OBA 효능에는 영향을 덜 미치는지에 영향을 미친다. 최종 중합체는 몰 기준으로, 존재한다면 일정량의 DAA.HCl을 포함하는 25% 이상의 총 아민 기재 양이온성 단량체 단위로 구성되어야 한다. 보다 바람직하게는 30% 이상의 양이다. 가장 바람직하게는 40% 이상의 양이다. 특정 양이온성기 및 음이온성기는 총 양이온성 단량체 단위의 몰을 기준으로 한 백분율로서 가장 잘 표현된다. 양이온성 분절 중 양이온성 분절의 백율율로 65%까지, 가장 바람직하게는 10 내지 50%가 DAA.HCl인 것이 바람직하다. 존재하는 양이온성기의 적어도 33%만큼의 음이온성기가 존재해야 한다. 보다 바람직한 범위는 50% 이상이다. 가장 바람직한 범위는 65% 이상이다. 예를 들면, 바람직한 범위의 중합체는 몰 기준으로 40%의 DADMAC; 20%의 DAA-HCl; 및 40%의 아크릴 산으로 구성된 것들일 것이다. 이러한 중합체에 대한 양이온성 성분을 기준으로 한 음이온성 몰%는 67%일 것이다.

<108> 본 발명 이전에는 상당한 분율의 양이온성 성분을 갖는 중합체를 사용하는 본 발명의 조성물이 본 발명에서와 같이 성공적으로 사용될 수 있다는 것이 알려지지 않았었다. 특히 양이온성 성분이 50%를 초과하는 중합체의 사용은 특정한 기타 첨가제, 예컨대 광학 증백제의 사용에 저촉될 것으로 예측되었으며, 이것은 특정 시장에서는 경제적으로 중요할 수 있다. 본 발명에 있어서, 양쪽성 촉진제 수지는 비교적 소량으로 사용될 때에도 효과적인 촉진제 수지이며, 놀랍게도 양쪽성 촉진제 수지가 소량으로 사용될 때 양쪽성 수지가 상기 첨가제와 저촉되지 않으며 비양쪽성 수지에 비해 다량으로 사용될 때에도 별로 방해되지 않는 것으로 발견되었다.

<109> 사이징 및 양쪽성 촉진제 수지는 여러 유형의 종이에 적용될 수 있지만 바람직한 종이는 종이 및 인쇄의 대비가 중요한 인쇄에 사용되는 종이이다. 기타 바람직한 종이는 또한 높은 휘도를 목적으로 하는 것들이다. 가장 바람직한 종이는 일반적으로 "양질의 종이"로서 분류되어 사용되는 것들인데, 전자복사 또는 잉크-제트 인쇄에 사용하기 위해 제조된 비코팅 종이이다. 본 발명이 특히 유용한 매우 일반적인 적용처는 고휘도 커트-시트(cut-sheet) 복사지이다.

<110> 본 발명에서 가장 중요한 점은 어떻게 광학 증백제가 종이를 보다 밝고 보다 하얗게 보이게 하도록 사용되는지를 이해하는 것이다. 광학 증백제("OBA")는 예를 들면, 문헌[Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk & Othmer, eds, 3rd edition(1978), John Wiley and Sons, New York]에 기술되어 있다. 상기 문헌에 기재된 바와 같이, 형광 표백제(FWA) 또는 형광 증백제로도 지칭되는 광학 증백제의 도움으로 황색 캐스트(표백된 종이 또는 직물은 노르스름한 색을 갖는다)를 광학적으로 보정할 수 있다. 황색 캐스트는 단파장 빛(보라색 내지 청색)을 흡수하는 것에 의해 발생된다. 광학 증백제에 의해 이러한 단파의 빛을 부분적으로 대체해서 빛의 소실없이 완전한 백색을 달성한다. 이러한 추가적인 빛은 증백제에 의한 형광에 의해 생성된다. 광학 증백제는 일광 스펙트럼의 비가시선 부분을 흡수하고 이 에너지를 스펙트럼의 보다 긴 파장의 가시선 부분으로, 즉 청색을 청색-보라색 광으로 전환시킨다. 그러므로 광학적 증백은 빛의 첨가를 기본으로 한다. 광학 증백제에 대해서는 두가지 요건이 필수적인데: 기판에 대하여 광학적으로 무색이어야 하고, 스펙트럼의 가시선 부분을 흡수하지 않아야 한다. 종이 OBA는 거의 배타적으로 스틸벤을 기재로 하는데, 즉 1종 또는 2종의 스틸벤 잔기를 기재로 한다. 대부분은 4,4'-디아미노스틸벤-2,2'디술폰산의 유도체 및 특히 비스트리아지닐 유도체(4,4'-비스(트리아진-2-일아미노)스틸벤-2,2'디술폰산)이다. 특히 이들이 종이에 사용될 때는 음이온 형태 또는 적어도 부분적으로 음이온이다. OBA의 다른 예는 디스티릴비페닐 디술폰산, 4,4'-디-트리아지닐아미노-2,2'-디-술포스틸벤의 디소듐염이다.

<111> 상기 OBA 화학 구조로부터 알 수 있는 바와 같이, OBA는 음전하를 갖는다. 그러므로 이들은 양이온성 중합체에

의해 정전기적으로 유인된다. 이러한 상호작용은 종종 형광이 소멸되고 OBA가 그의 효과를 소실하는 방식으로 OBA의 형광을 방해하다. 이러한 이유에서 종이 제조자들은 제지 시스템으로의 사이징을 촉진하는 양이온성 중합체의 첨가에 대해서 뿐만이 아니라, 이들 양이온성 촉진제 수지의 OBA에 대한 첨가 지점에도 또한 주의를 기울인다. 특정한 양이온성 중합체는 다른 것들에 비하여 열등한데 사이즈 촉진제가 강력한 형광 소멸 효과를 갖는다. 양질의 종이와 특히 인쇄 & 필기 종이는 일반적으로 OBA를 포함한다.

<112> 휘도는 샘플의 특정 스펙트럼 및 기하학적 특성의 청색 광에 대한 반사율 수치로서 일반적으로 사용되는 공업적인 용어다. (TAPPI 시험 방법 452 om-92).

<113> 휘도 단위는 상대적인 것이다. 측정 휘도는 샘플의 (유효 457nm에서의)반사율과 완벽한 반사 샘플의 반사율의 비율 곱하기 100%로서 나타낸다. OBA가 사용되면 이 휘도는 100% 보다 커질 수 있다(이들은 이 파장 영역에서 형광을 발하는데, 즉 빛을 방출한다). 휘도 측정에 대한 보다 상세한 정보를 문헌["Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, 3rd edition, Vol. V. 제임스 피. 케이시(James P. Casey), ed.", John Wiley & Sons, New York(1981): 1828-1833]에서 찾을 수 있다.

<114> 양질의 종이에 있어서 0.5 단위의 TAPPI 휘도의 손실은 상당한 것이다. 이러한 정도 이상으로 휘도를 저하시키는 사이징 조성물은 적용 분야에 따라서 상당히 유해한 것이다. 그러므로 0.5 미만의 휘도 손실을 나타내는 촉진된 사이징 조성물은 다수의 적용처에 있어서의 상당한 발전을 이루어낼 것이다. 실시예 17에 기재되어 있는 비교예 11에 있어서, OBA를 포함하고 있지 않았던 종이는 89.6의 휘도를 가졌다. OBA가 첨가되면 휘도는 비교예 12, 실시예 17에 기재된 바와 같이 95.5이다.

<115> 그러나 화학식 (III) 단량체, 화학식 (IV) 단량체 및 화학식 (V) 단량체에 더하여 기타 단량체 성분들이 중합 반응 생성물의 사이징 촉진제 성질에 부정적인 영향을 미치지 않으면서 존재할 수 있다. 기타 단량체 성분은 총 단량체 믹스의 50% 미만으로 제한되며 수용성을 저해해서는 안된다. 가교결합 단량체, 예컨대 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(TEGDMA)가 이용될 수 있다. 너무 많은 양의 가교결합 단량체가 사용되면, 물에 불용성인 생성물이 형성될 것이다. 그러므로 가교 결합제의 양은 형성된 최종 중합 생성물이 수불용성이지 않도록 하는 것으로 제한된다.

<116> 본 발명의 양쪽성 촉진제 중합체는 비교적 높은 평균 분자량을 갖는 수용성 중합체이다. 이들 중합체에 대한 중량 평균 분자량(M_w)(잔류 단량체를 포함하지 않는다)은 적어도 약 10,000이고 보다 바람직하게는 적어도 약 30,000이다. 이론에 얽매이는 것을 바라지 않지만, 이들 단량체의 자유 라디칼 중합체 의해 형성된 중합체는 랜덤 또는 교호 중합체일 것이다. 중합 반응 조건은 단량체의 랜덤한 분포가 촉진되도록 조절된다. 중합 조건을 조절하기 위한 실험적 방법은 실시예에 기재되어 있다.

<117> 가장 바람직한 중합은 자유 라디칼, 사슬 중합인데, 이것은 4% 미만의 잔류 단량체 및 5% 미만의 수평균 분자량 500g/몰 미만의 생성물(단량체를 포함한다)을 유도한다.

<118> 본 발명의 중합 반응 생성물의 제조에 이용되는 단량체 성분은 공지되어 있으며 상업적으로 구입할 수 있고(예를 들면, CPS 케미칼 캄파니, Inc.(CPS Chemical Company, Inc., 미국 뉴저지주 올드 브리지) 및 펄 리버 폴리머스(Pearl River Polymers, 미국 루아지애나주 펄 리버)로부터의 DADMAC; 시그마 케미칼 캄파니(Sigma Chemical Company, 미국 미주리주 세인트 루이스)로부터의 DADMAC 및 DAA.HCl) 또는 디알릴 유형 화합물의 제조에 전형적으로 이용되는 종래의 방법에 의해 제조할 수 있다. 아크릴산은 다수의 상업적 공급자로부터 구입할 수 있는데, 롬 & 하스(Rohm & Hass, 미국 펜실베니아주 필라델피아)로부터 구입할 수 있다.

<119> 중합 반응 생성물의 제조는 바람직하게는 화학식 (I) 및 (II)의 단량체의 사슬 중합에 의해 수행된다. 또는 화학식 (III), (IV) 및 (V)의 단량체는 자유 라디칼 중합 개시제의 존재하에 사슬 중합체 의해 중합될 수 있다.

<120> 디알릴 유형 단량체 성분 및 유기산의 중합 반응은 적절한 용매 중에서 수행되는데, 극성 용매가 바람직하다. 중합 반응에 대해 물이 특히 바람직한 용매이다. 중합 반응에 부정적으로 영향을 미치지 않는 기타 극성 용매가 또한 사용될 수 있다. 적합한 용매를 선택하는데 있어서 고려되어야 할 한 요건은 사용되는 개시제 및 용매 사이의 반응에 대한 잠재성인데, 이것은 중합 반응을 종료시킬 수 있다.

<121> 적절한 용매는 수 혼화성 용매 또는 용매들과 중합 반응에 부정적으로 영향을 미치지 않는 용매와 혼합된 물을 포함한다.

<122> 중합 반응 매질에 사용되는 물 또는 유기 용매의 양을 바람직하게는 최소화시켜서 반응 매질 중 단량체의 농도를 높힌다. 반응 매질 양에 대한 하한은 일반적으로는 중합 반응에 걸쳐서 반응 매질을 적절하게 혼합해야 할

필요성과 중합이 발열로 되고 실행을 과열시키는 것을 피하기 위한 적절한 열 전달을 제공해야 할 필요성에 의해 정해진다. 반응 매질의 점도는 일반적으로 고분자량 중합체가 단량체 성분으로부터 형성됨에 따라서 상승되기 때문에, 중합 반응 도중에 추가의 용매를 첨가해서 반응 매질의 점도를 조정하는 것이 유리할 것이다.

<123> 바람직하게는 중합 용매 중 단량체 반응물의 농도는 반응 매질의 중량을 기준으로 하여 약 5 내지 약 60중량%, 보다 바람직하게는 약 10 내지 50중량%이다.

<124> 중합 개시 전에, pH가 약 1.5 내지 약 6의 수치로 되도록 반응 매질의 pH를 조정하는 것이 유리할 것이다. 산, 바람직하게는 무기산, 예컨대 HCl과 같은 히드로할로산이 pH를 조정하는데 전형적으로 사용된다.

<125> 사용되는 중합 반응 온도는 보통 사용되는 개시제의 성능 특성을 근거로 하며 또한 중합 속도 및 원하는 중합 정도(분자량)에 의해 결정된다. 중합은 전형적으로는 약 40℃ 내지 약 100℃의 온도, 바람직하게는 약 50℃ 내지 약 95℃의 온도, 보다 바람직하게는 약 60℃내지 약 90℃의 온도, 주위 압력(1기압)에서 수행된다. 중합 반응은 통상적으로는 그의 초기 단계에는 매우 심한 발열을 특징으로 한다. 중합은 단량체 성분의 비교적 완전한 중합을 보장하기 위해 비교적 오랜 시간을 필요로 할 수 있다.

<126> 단량체 성분의 중합 반응은 통상적은 방식으로, 전형적으로는 적절한 개시제, 바람직하게는 수용성인 것들을 첨가하는 것에 의해 시작된다.

<127> 바람직하게는, 암모늄 퍼술페이트, t-부틸 히드로퍼옥사이드, 2,2'-아조비스-(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스-(2-이미다졸-2-일-프로판)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-카르바모일프로판)디히드레이트 또는 2,2'-아조비스-(2-메톡시카르보닐프로판)이 개시제로서 사용된다.

<128> 기타 적절한 개시제, 즉 자유 라디칼을 형성하는 물질은 히드로겐 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 쿠멘 퍼옥사이드, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 라우릴 퍼옥사이드, t-부틸 퍼벤조에이트, 디-t-부틸 퍼프탈레이트, 아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 2-페닐-아조-2,4-디메틸-4-디메틸-4-메톡시발레로니트릴, 2-시아노-2-프로필아조포름아미드, 아조디이소부티르아미드, 디메틸, 디에틸 또는 디-n-부틸 아조비스메틸발러레이트, t-부틸 퍼네오데카노에이트, 디-이소노나노일 퍼옥사이드, t-아밀 퍼피발레이트, 디-2-에틸-헥실 퍼옥시디카르보네이트, 디라우로일 퍼옥사이드, 디-이소트리데실 퍼옥시디카르보네이트, t-부틸 퍼옥시이소프로필 퍼카르보네이트를 포함한다. 개시제의 조합물 또는 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

<129> 단량체 성분의 양(중량)을 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 10중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 5중량%의 개시제가 사용된다. 사용되는 개시제의 양을 최소화하고 중합체 분자량을 최대화하기 위해 산소를 배제시키고 중합을 수행하는 것이 유리하다. 이것은 종래의 방법으로 수행될 수 있는데, 예를 들면 비활성 기체, 예컨대 질소 또는 아르곤으로의 플러싱 또는 탈기에 의한다. 개시제를 반응 시작 시에 첨가하거나 또는 중합 반응 도중에 연속적으로 또는 분취량으로 대부분의 단량체 성분이 소비될 때까지 첨가할 수 있다. 중합 도중의 소비 속도를 포함해서 단량체 성분의 이용은 탄소 13 NMR 또는 액체 및 이온 크로마토그래피에 의해 모니터링할 수 있다.

<130> 화학식 (V)의 아크릴산 및 유사한 불포화 카르복실산은 본 중합 반응계에서 화학식 (III) 및 화학식 (IV)의 성분에 비하여 반응성이 크다. 그러므로, 화학식 (V)의 성분 또는 성분들은 반응 혼합물에 천천히 첨가해서 화학식 (V)의 성분의 단일중합체의 형성을 최소화한다. 화학식 (III) 또는 화학식 (IV)의 성분을 화학식 (V)의 성분에 첨가하고 이 혼합물을 반응 혼합물에 첨가할 수 있다.

<131> 화학식 (III), 화학식 (IV) 및 화학식 (V)의 3종의 단량체를 중합 반응 생성물이 상기한 바람직한 범위에 속하는 바람직한 몰비로 화학식(III)의 단량체 성분, 화학식 (IV)의 단량체 성분 및 화학식 (V)의 단량체 성분을 포함하도록 하는 상대적인 양으로 사용된다.

<132> 중합체 생성물의 분자량은 Waters 515 HPLC 펌프, Waters Temparature Control Module 및 컬럼 가열기 모듈의 Waters 717 Wisp 장치를 사용하는 크기별 배제 크로마토그래피에 의해 측정했다. 이동상은 50:50 수성 1% 소듐 나이트레이트, 0.1% 트리플루오로아세트산:아세토니트릴이었다. 사용되는 컬럼은: 일련의 Eichrom CATSEC 4000(10㎛ 입경)+1000(7㎛ 입경)+300(5㎛ 입경)+100A(5㎛ 입경) 컬럼이었다. 폴리아민 표면에 실리카 겔 베이스 물질이 결합되어 있었다. 컬럼 온도는 35℃였으며 주입 부피는: 100㎕이었다. 검출기는 차등 굴절률 지수 검출기였다: Hewlett Packard 1047A. 유속은 1.0ml/분이었다. 보정 표준: American Polymer Standards 폴리(2-비닐 피리딘) 2,900-1,250,000달톤, 1-프로필 피리디늄 브로마이드이다. 샘플 농도: 5mg/ml 및 내부 표준은 디메틸포름아미드이었다, 총 실행 시간: 60분.

<133> 잔류 단량체는 핵 자기 공명 스펙트럼에 의해 측정했다. 샘플을 로크(lock) 용매로서의 D20 및 내부 표준으로서 119ppm의 아세토니트릴 중에 용해시켰다. 13C NMR을 100 또는 125MHz에서 실행했다. 상대적 중량 백분율은 잔류 단량체로 인한 피크를 중합체 및 단량체에 대한 모든 적분 면적에 대해서 적분해서 결정했다.

<134> 본 발명의 중합 반응 생성물은 수용성 중합체이며 최종적으로는 수용액으로서 이용될 수 있다. 중합 반응 생성물의 상기 수용액은 사이징된 종이 제조 시에 종이 사이징 촉진제로서 사용될 수 있고 수성 매질 중에 사이징제를 임의로 포함할 수 있다.

<135> 본 발명의 중합 반응 생성물은 종래의 알칼리성 제지 사이징제와 함께 매우 효과적인 사이징 촉진제로서의 역할을 한다. 알킬(직쇄 또는 분지쇄) 또는 알케닐 케텐 이량체 또는 다량체를 기재로 하는 사이징제 및 알케닐 숙신산 무수물 사이징제가 바람직하다. 이들을 기타 종이 사이징제와 조합한 것이 또한 사용될 수 있다.

<136> 이들 및 기타 소수성 사이징제가 당업계에 공지되어 있으며, 다양한 상기 사이징제가 본 발명의 종이 사이징 촉진제와 함께 사용될 수 있다. 종이 사이징제는 보통 수성 유탁액, 수성 분산액 또는 수용액 형태로 사용된다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "유탁액"은 당업계에서 통상적으로 사용되는 바와 같이 액체 중 액체 유형 또는 액체 중 고체 유형의 분산액을 의미한다.

<137> AKD 유탁액 안정성은 제조될 수 있으며 22℃에 방치될 때 24시간 이내에 상당한 불균일성이 생기지 않는 유탁액으로서 정의된다. 상당한 불균일성은 의도하는 목적으로 제지 기계에서 사용할 수 없도록 되는 것을 의미한다.

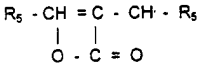
<138> 이들 종이 사이즈 유탁액은 종종 그의 안정성으로 인해 제한을 받는데, 즉 유탁액이 분리될 것이고 분리된 유탁액으로서의 물질을 재사용할 수 없다. 본 발명의 양쪽성 촉진제 수지의 추가된 예측하지 못했던 다른 장점은 사이징제 유탁액에 첨가될 때 형성된 유탁액 안정성이 허용 가능한 정도로 유지된다는 것이다.

<139> 종이 사이징제로서 사용되는 케텐 이량체가 공지되어 있다. 1개의 β-락톤 환을 포함하는 알킬 케텐 이량체는 2종의 지방산 클로라이드로부터 제조된 알킬 케텐의 이량체화에 의해 전형적으로 제조된다. 상업적인 알킬 케텐 이량체 사이징제는 종종 팔미트 및(또는) 스테아르 지방산으로부터 제조되는 것인데, 예를 들면 Hercon(등록상표) 사이징제(허큘리스 인코포레이티드, 미국 델라웨어주 윌밍톤)이다. 유사한 알킬 케텐 이량체 사이징제를 분지쇄 알킬 케텐 이량체로부터 제조할 수 있다. 분지쇄 케텐 이량체에 대한 알킬 원료의 한 예는 이소스테아르산으로부터의 이소스테아르기이다.

<140> 알케닐 케텐 이량체 사이징제를 또한 상업적으로 구입할 수 있는데, 예를 들면 Aquapel(등록상표) 사이징제(허큘리스 인코포레이티드, 미국 델라웨어주 윌밍톤) 및 Precis(등록상표) 사이징제(허큘리스 인코포레이티드, 미국 델라웨어주 윌밍톤)이다. 1개 이상의 β-락톤 환을 포함하는 케텐 다량체가 또한 종이 사이징제로서 사용될 수 있으며, 이들은 알킬 또는 알케닐 케텐 이량체일 수 있다.

<141> 종이 사이징제로서 사용되는 케텐 이량체는 일반적으로 다음 화학식을 갖는 이량체이다.

화학식 VI

<142> 

<143> R_5=지방산으로부터 유도된 알킬기

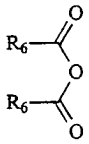
<144> 상기 화학식에서, R_5는 탄화수소 라디칼, 예컨대 탄소수 8 이상의 알킬, 탄소수 6 이상의 시클로알킬, 아릴, 아르알킬 및 알크아릴이다. 케텐 이량체의 명명에 있어서, 라디칼 "R_5"는 "케텐 이량체" 뒤에 명명된다. 케텐 이량체의 예는 옥틸, 데틸, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실, 에이코실, 데코실, 테트라코실, 페닐, 벤질, 베타-나프틸 및 시클로헥세닐 케텐 이량체, 몬탄산, 나프텐산, △9,10-데실렌산, △9,10-도데실렌산, 팔미톨레산, 올레산, 리시놀레산, 리놀레산, 리놀렌산 및 엘레오스테아르산으로부터 제조된 케텐 이량체와 지방산의 천연 혼합물, 예컨대 코코넛 오일, 바바수 오일, 야자 인 오일, 야자 오일, 올리브 오일, 땅콩 오일, 평지씨 오일, 우지, 라아드 및 고래 지방의 천연 혼합물로부터 제조된 케텐 이량체를 포함한다. 임의의 상기 지방산의 서로 간의 혼합물도 또한 사용될 수 있다.

<145> 소수성 산 무수물은 종이 사이징제로서 유용한데, 다음과 같다:

<146> (i) 로진 무수물(미국 특허 제 3,582,464 호를 참고한다, 참고문헌으로 인용된다);

<147> (ii) 하기 화학식의 무수물

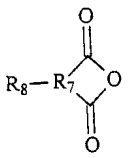
화학식 VII

<148> 

<149> 상기 화학식에서, R_6은 포화 또는 불포화 탄화수소 라디칼, 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼인 탄화수소 라디칼, 방향족 치환 알킬 라디칼, 또는 탄화수소 라디칼이 총 약 14 내지 약 36의 탄소수를 포함하는 알킬 치환 방향족 라디칼이다; 및

<150> (iii) 하기 화학식의 시클릭 디카르복실산 무수물

화학식 VIII

<151> 

<152> 상기 화학식에서, R_7은 디메틸렌 또는 트리메틸렌 라디칼을 나타내고, R_8은 탄소수 7 초과의 탄화수소 라디칼이며, 이것은 알킬, 알케닐, 아르알킬 또는 아르알케닐로 구성된 군으로부터 선택된다. 상기 화학식 (VIII)에 속하는 바람직한 치환된 시클릭 디카르복실산 무수물은 치환된 숙신산 및 글루타르산 무수물이다. 상기 화학식 (VII)에서 각각의 R_6은 동일한 탄화수소 라디칼일 수 있고 또는 각각의 R_6은 상이한 탄화수소 라디칼일 수 있다.

<153> 화학시 (VII)의 무수물의 특정 예는 미리스토일 무수물; 팔미토일 무수물; 올레오일 무수물; 및 스테아로일 무수물이다.

<154> 화학식 (VIII)의 무수물의 특정 예는 i- 및 n-옥타데세닐 숙신산 무수물; i- 및 n-헥사데세닐 숙신산 무수물; i- 및 n-테트라데세닐 숙신산 무수물; 도데실 숙신산 무수물; 데세닐 숙신산 무수물; 엑테닐 숙신산 무수물; 및 헵틸 글루타르산 무수물이다.

<155> 소수성 유기 이소시아네이트, 예를 들면 알킬화 이소시아네이트는 당업계에 공지된 종이 사이징제로서 사용되는 화합물의 또 다른 부류이다. 바람직하게는 이소시아네이트의 탄화수소 사슬은 탄소수 12 이상, 바람직하게는 탄소수 14 내지 18의 알킬이다. 상기 이소시아네이트는 로진 이소시아네이트; 도데실 이소시아네이트; 옥타데실 이소시아네이트; 테트라데실 이소시아네이트; 헥사데실 이소시아네이트; 에이코실 이소시아네이트; 도코실 이소시아네이트; 6-에틸데실 이소시아네이트; 6-페닐데실 이소시아네이트; 및 폴리이소시아네이트, 예컨대 1,18-옥타데실 디이소시아네이트 및 1,12-도데실 디이소시아네이트를 포함하며, 여기에서 1개의 장쇄 알킬기가 2개의 이소시아네이트 라디칼을 포함하여 소수성 성질을 전체적인 분자에 부여한다.

<156> 본 발명에 사용하기 적합한 기타 종래의 종이 사이징제는 알킬 카르바모일 클로라이드, 알킬화 멜라민, 예컨대 스테아릴화 멜라민을 포함한다.

<157> 본 발명의 중합 반응 생성물은 본 발명에 따른 종이 사이징 양쪽성 촉진제 수지로서 내부 첨가 방법 또는 표면 도포(외부) 방법, 또는 이들 방법의 조합에 의해 사용될 수 있다. 중합 반응 생성물의 양쪽성 촉진제 수지로서의 만족스러운 성능은 일반적으로 사용되는 특정한 적용 방법에 상관없이 얻어진다.

<158> 내부 첨가 방법에 있어서, 사이징 촉진제는 제지 공정 도중에 종이 퍼니쉬로 도입된다. 사이징 촉진제는 종이 사이징제(들)과 함께, 별개로 도입되는 공급 흐름으로서 또는 두 성분을 모두 포함하는 수성 매질로서

도입된다. 미리 혼합된 사이징 촉진제 및 종이 사이징제(들)을 첨가하는 것이 바람직하다. 기타 통상적인 제지 화합물 또는 첨가제가 사이징 촉진제 및(또는) 사이징제와 함께 사용될 수 있다. 당업계의 일반적인 지침에 따르면, 광학 증백제를 양이온성 촉진제 수지와 동시에 첨가해서는 안된다. 그러나 양쪽성 촉진제 수지는 광학 증백제와 동시에 첨가해서 제지 기계 첨가 지점을 최소화할 수 있다. 광학 증백제 첨가 지점이 아닌 곳에서 양쪽성 촉진제 수지를 첨가하는 것 또한 유리할 것이다. 제지 방법의 복잡성--펄프 원료, 기타 화학적 첨가제--을 고려해서, 양쪽성 수지의 특정 종이 밀로의 최적 첨가 지점은 시행 착오법에 의해 결정하는 것이 필요할 것이다. 실시예 11 내지 19의 사이징제에 있어서, 양쪽성 촉진제 수지, 및 광학 증백제를 동시에 베이스 시트에 pH8의 전분 용액의 일부분으로서 첨가했다.

<159> 표면 도포 방법에 있어서, 사이징 촉진제를 보통 사이즈 프레스 처리 또는 코팅으로서, 종래의 코팅 또는 분무 기술에 의해 미리 형성된 종이로 도포한 다음 종이 또는 처리물 또는 코팅을 건조시킨다. 이 종이를 다시 적절한 종이 사이징제(들)로 처리한 다음 다시 건조시킨다. 또는 단일 도포의 표면 처리 방법에 의해 종이 사이징제, 사이징 촉진제 및 임의로 기타 통상적인 성분들을 포함하는 수성 처리/코팅 매질로 종이 사이징제 및 사이징 촉진제를 도포할 수 있다. 당업계의 일반적인 지침에 따라서, 광학 증백제를 양이온성 촉진제 수지와 동시에 첨가해서는 안된다. 그러나, 양쪽성 촉진제 수지를 광학 증백제와 함께 첨가해서 제지 기계 첨가 지점을 최소화할 수 있다. 양쪽성 촉진제 수지를 광학 증백제와 다른 지점에서 첨가하는 것이 또한 유리할 것이다. 제지 방법의 복잡성--펄프 원료, 기타 화학적 첨가제--을 고려해서, 특정한 양쪽성 수지의 종이 밀로의 양쪽성 수지에 대한 최적 첨가 지점은 시행착오법에 의해 결정하는 것이 필요할 할 것이다.

<160> 바람직한 종이는 종이 및 인쇄의 대비가 중요한 인쇄에 사용되는 종이이다. 보다 바람직한 종이는 고 휘도 수준을 목표로 하는 것들이다. 가장 바람직한 종이는 일반적으로 전자복사 또는 잉크-제트 인쇄에 사용되도록 제조된 비코팅 종이와 같은 "양질의 종이"로서 분류된 것들이다. 본 발명의 유용성이 명백한 가장 일반적인 적용처는 고 휘도 커트-시트 복사지이다.

<161> 내부 첨가 방법 및(또는) 표면 도포 방법에 사용하기 위한 기타 임의의 성분은 제지에 통상적으로 사용되는 다수의 첨가제, 예컨대 전분, 충전제, 펄프, 유지 보조제, 강화 첨가제, 배수 보조제, 착색제, 광학 증백제, 지포제 등을 포함할 수 있다.

<162> 사용되는 방법에 상관 없이, 중합 반응 생성물인 양쪽성 촉진제 수지("중합체") 및 종이 사이징제("사이즈")는 약 0.05:1 내지 약 4:1의 중합체:사이즈; 바람직하게는 약 0.1:1 내지 약 1:1 중합체:사이즈 및 가장 바람직하게는 0.10:1 내지 0.5:1의 각각의 중량비로 이용되어야 한다.

<163> 종이 사이징제(들)는 보통 종이에 양호한 사이징 성질 특정을 제공하는 양으로 사용된다. 사이징된 종이는 전형적으로 건조되고 사이징된 종이의 중량을 기준으로 하여 약 0.005 내지 약 1.5중량%, 바람직하게는 약 0.025 내지 약 0.5중량%, 보다 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.25중량%의 종이 사이징제를 포함한다.

<164> 본 발명의 중합 반응 생성물이 종래의 종이 사이징제와 함께 양쪽성 촉진제 수지로서 사용될 때, 사이징된 종이 중의 종이 사이징제의 양은 종이 사이징 성질을 희생시키지 않고 상당히 감소될 수 있다. 본 발명의 사이징 촉진제는 다른, 통상적인 사이징 촉진제 또는 사이징 첨가제와 함께 사용될 수도 있다.

<165> 건조되고 사이징된 종이의 중량을 기준으로 하여 약 0.002 내지 약 0.6중량%, 바람직하게는 0.007 내지 약 0.3중량%, 보다 바람직하게는 약 0.012 내지 약 0.15중량%의 양으로 사이징 촉진제를 포함하는 사이징된 종이가 제조되기에 충분한 양쪽성 촉진제 수지가 사용되어야 한다.

<166> 본 발명의 사이징 촉진제의 한 장점은 충분한 즉시 사이징 성질 특성을 제공하기 위해 종이의 중량을 기준으로 하여 약 8중량% 내지 약 12중량%의 잔류 수분양으만 건조시키면 된다는 것이다. 사이징 촉진제가 없다면, 동등한 즉시 사이징 성질 특성을 달성하기 위해서는 상기한 사이징된 종이를 약 4-6중량%의 잔류 수분 함량으로 건조시켜야 한다. "즉시"는 촉진되지 않은 AKD 사이징에 대해서 종종 필요한 과도한 숙성을 거치지 않은 제지 및 마무리 공정의 종료 시의 종이의 성질을 의미한다. 통상적으로 사용되는 수분양으로 건조될 때, 공정 조건에서 촉진되지 않는 사이징제가 그의 사이징 성질 특정을 충분하게 전개시키지 못했다면 본 발명의 사이징 촉진제를 사용하여 사이징된 종이는 사이징 성질 특성이 개선된다.

<167> 두번째 장점은 양쪽성 촉진제 수지로 제조된 사이징된 종이가 광학 증백제가 사용될 때 본 발명 이전에 공지된 일반적인 양이온성 촉진제 수지의 사용에 비하여 상승된 백도 또는 휘도를 나타낼 것이다라는 점이다.

<168> 본 발명의 중합 반응 생성물에 적용할 수 있는 몇몇의 일반적인 방법 및 그의 용도를 하기한다.

<169> **허큘리스 사이즈 시험(Hercules Size Test, HST)**

<170> 사이징된 종이의 사이징 성질 성능은 사이징 성능을 측정하기 위한 것으로 인정된 허큘리스 사이즈 시험에 의해 특성화할 수 있다. 허큘리스 사이즈 시험은 문헌[Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, 제이. 피. 케이시, Ed., Vol. 3, p. 1553-1554(1981)]에 기술되어 있다. 허큘리스 사이즈 시험은 염료의 수용액이 반대 표면 측면으로부터 침투될 때 종이 표면의 반사율 변화를 측정해서 종이에서 달성된 수 사이징 정도를 측정하는 것이다. 염료 수용액, 예를 들면 하기 실시예에서의 1% 포름산 중의 나프톨 그린 염료는 종이 표면 상부의 링에 포함되어 있으며, 반사율 변화는 바닥 표면으로부터 광전기적으로 측정한다.

<171> 시험 지속 시간은 편리한 종료 시점을 선택해서 정하는데, 예를 들면 하기 실시예에서는 80% 반사율에 상응하는 반사된 빛의 20% 감소 시점으로 한다. 타이머는 시험이 종료점에 다다르는 시간(초)을 측정한다. 시간이 길어진다는 것은 사이징 성능, 즉 물 침투에 대한 저항성이 상승되었다는 것과 관계되어 있다. 사이징되지 않은 종이는 전형적으로 0초에 파손되지만, 약하게 사이징된 종이는 약 1 내지 약 20초의 시간을 나타낼 것이고, 중정도로 사이징된 종이는 약 21 내지 약 150초를 나타낼 것이며, 고도로 사이징된 종이는 약 151 내지 약 2000초 이상을 나타낼 것이다.

<172> 펄프, 종이 및 판지의 휘도는 457nm에서의 직접 반사율에 의해 측정한다. 이 방법은 TAPPI 방법 T 452 om92에 기술되어 있다.

<173> **중합 반응 생성물 일반 방법**

<174> 디알릴디메틸-암모늄 클로라이드(DADMAC), 디알릴암모늄 클로라이드(DAA.HCl) 및 아크릴산의 수용성 중합체를 하기 일반적인 방법으로 제조할 수 있다.

<175> 각각의 단량체 성분을 물에 중합 반응 생성물에서 목적으로 하는 적절한 몰비로 첨가해서 3종의 단량체 성분의 수성 혼합물을 제조한다. 수성 반응 혼합물을 비활성 기체, 예컨대 질소 또는 아르곤으로 탈기한다. 단량체 혼합물 및 수용성 자유 라디칼 중합 개시제, 예컨대 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드의 수용액 모두를 80℃에서 반응기로, 대부분의 단량체 성분이 중합 반응기 중에서 소비될 때까지 천천히 그리고 연속적으로 첨가한다. 중합 반응 도중에 물을 반응 혼합물에 첨가해서 수성 반응 혼합물의 점도가 과도하게 상승되는 것을 방지한다. 수성 반응 혼합물 중 단량체 성분의 농도는 너무 희석되어서는 안되는데, 고농도의 단량체가 보다 양호한 중합 결과를 야기하기 때문이다.

<176> 다른 방법으로는 모든 DAA.HCl을 약간의 물과 함께 반응기로 대략 90%의 DADMAC 및 대략 20%의 AA와 함께 첨가한다. 제조된 개시제 및 나머지 DADMAC 및 AA의 혼합물의 용액을 제조한다. 모든 용액을 탈기한다. 반응기를 60℃로 가열한다. 개시제 용액 및 단량체 용액을 시간을 두고(12시간) 천천히 첨가한다. 단량체 용액을 속도를 줄이면서 첨가하고 온도를 10시간 동안 95℃로 천천히 상승시킨다.

<177> 본 발명의 광범위한 취지를 벗어나지 않으면서 상기한 실시태양에 대해 변화가 가해질 수 있다는 것이 당업계 숙련인에게 이해될 것이다. 그러므로 본 발명은 개시된 특정 실시태양으로 제한되는 것이 아니라 첨부된 청구의 범위에 의해 정의된 바와 같은 본 발명의 취지 및 영역 내에서의 변형도 포함하는 것으로 이해된다.

<178> 하기 실시예 1-8은 본 발명의 중합 반응 생성물을 얻기 위한 일반적인 방법의 한 예이다.

<179> 하기 모든 실시예에 있어서, 종이의 사이징 성질은 종이 제조 후 즉시 그리고 또한 종이를 50% 상대 습도 및 22℃의 온도에서 7일 이상 숙성시킨 후(몇몇 실시예)에 허큘리스 사이즈 시험(상기한 바와 같음)을 사용해서 시험했다.

<180> 실시예에서의 모든 용어 "부"는 lbs/톤 또는 #/톤으로 기재된 것을 제외하고는 중량부를 의미한다. 후자는 종이 공업에서 통상적인 호칭이다.

<181> 본 발명을 하기 비제한 실시예에 의해 더 설명한다.

실 시 예

<182> 중합체 합성예 1

<183> 디알릴디메틸-암모늄 클로라이드(DADMAC), 디알릴암모늄 클로라이드(DAA.HCl) 및 아크릴산(AA)의 수용성 공중합체를 다음과 같이 제조했다. 중합 반응 생성물에 사용되는 단량체 몰비는 약 45:45:10의 DADMAC:AA:DAA.HCl이었다.

<184> 세개의 별개 부분을 제조하고 유리 반응 플라스크에 첨가해서 최종 조성물이 얻어지도록 했다.

<185> 부분 I: DAA.HCl은 6.75부의 DAA를 반응기에 첨가해서 제조했다. 교반하면서 DAA를 25.35부의 10% HCl 용액(2.54부 HCl, 22.81부 물)으로 첨가했다. 형성된 pH는 3.5였다.

<186> 부분 II: DADMAC 및 AA의 혼합물을 별개의 반응기 중에서 제조했다. 106.1부의 물을 반응기에 첨가하고 19.4부의 AA를 첨가한 후에 8.2부의 DADMAC의 65% 수용액을 첨가했다. 용액을 혼합했다. 최종 pH는 ~2이었다. 이 혼합물을 시간을 두고 DAA-HCl이 존재하는 반응기에 첨가했다.

<187> 부분 III은 부분 I에 74.07부의 65%의 DADMAC 용액 및 4.87부의 AA를 첨가해서 제조했다.

<188> 부분 IV. 제 2 혼합기에 30.71부의 물을 2.78부의 V50 개시제와 함께 첨가했다. 혼합물을 교반시켜서 물 중에 V50을 용해시켰다.

<189> 이들 3종의 혼합물 각각을 질소로 퍼지해서 용해된 산소를 제거하고 무산소 대기를 반응 및 혼합 용기 중에서 중합 도중에 유지했다.

<190> 부분 III의 반응 혼합물을 60℃로 가열하고 3.35부의 부분 IV를 첨가했다. 부분 II 단량체 혼합물 및 부분 IV 개시제 용액을 천천히 그리고 일정하게 일정하게 정해진 첨가 속도로 반응기에 첨가했다. 첨가 프로파일을 하기 표에 기재했다.

<191>

시간	반응온도	시간을 둔 단량체 첨가	개시제 첨가
0 내지 60분	60℃	부분 2의 반을 1시간 동안 첨가	부분 4의 용액의 8.2%를 1시간 동안 첨가
(이 반응은 발열반응이므로 냉각되지 않으면 온도가 상승될 것이고, 온도 상승은 첫 1시간 동안이 상당하고, 처음 2시간 동안은 온도가 75℃ 미만으로 유지되어야 한다)			
60 내지 240분	70℃	부분 2의 용액 1/4을 3시간 동안 첨가	부분 3의 용액의 25%를 3시간 동안 첨가
240 내지 600분	85℃	부분 2의 용액 1/4을 6시간 동안 첨가	부분 3의 용액의 50%를 6시간 동안 첨가
480분	85℃	없음	부분 3의 용액의 15%를 첨가
480 내지 600분			
600분	85℃	없음	부분 3의 용액의 나머지(14.4%). 600분 후에 개시제의 나머지를 첨가
600 내지 720분	95℃	없음	없음
희석 전의 85℃에서의 점도는 1125cps로 측정되고 고체는 31%로서 측정			
마지막에도 여전히 뜨겁다, 희석용 물을 첨가한다(149.7부의 물)			
실온으로 냉각			
주: 반응기로의 개시제 및 단량체의 첨가 시점은 이들이 반응 용액으로 균일하게 즉시 혼합될 수 있도록 주의를 기울여야 한다.			

<192> 형성된 양쪽성 촉진제 수지의 수용액은 20중량%의 중합체 및 80%의 물이었다. 원래의 단량체의 몰%에 대한 잔류 단량체의 양은 C-13 NMR에 의해 측정했으며 대략적으로 측정되었다: 아크릴산, 0.1% 미만; DAA.HCl, 0.4% 미만 그리고 DADMAC, 1% 미만. 기타 성질은 300cps 미만의 22℃의 브룩필드 점도, pH 2-4, 색이 바랜 백색, 및 비중 1.055g/cc를 포함한다.

<193> 중합체 합성예 2

<194> 하기 용액을 제조하고 균일하게 교반하고 사용 이전에 질소를 분무하면서 30분간 탈산소했다. (탈이온수를 모든 용액의 제조에 사용했다.) 목표 조성물은 40:40:20의 DADMAC/AA/DAA*HCl이었다.

<195> 용액 A: 26.8g의 50%의 물 중 DAA-HCl 용액(DAA 및 HCl을 혼합하여 제조(실시예 1 참고))+48.3g의 60% DADMAC 용액+55.0g의 물(탈이온수가 실험에 사용되었다)

<196> 용액 B: 14.4g의 AA+5.4g의 60%의 DADAMAC 용액+100.0g의 물

<197> 용액 C: 1.8g의 2,2'-아조비스(2-아미노프로판)디히드로클로라이드+50ml의 물

<198> 용액 A를 오버헤드 교반기 및 질소 퍼지가 장착된 폐쇄된 반응기에 첨가했다. 용액 B를 첨가 깔때기 장치로 첨가해서 반응기로 떨어지도록 했다. 깔때기는 반응기 측면이 아니라 반응기 중 액체로 직접 떨어지도록 고정했다. 용액 C는 반응기로 천천히 펌핑되도록 했다.

<199> 중합의 정상 상태 도중에, 약 60rpm에서의 균일한 교반을 반응기에 대해 유지했다. 질소 퍼지를 반응 전체에 대해 유지했다. 응축기를 반응기 상부의 하나의 출구에 부착했다. 질소 퍼지는 액체 트랩을 통한 응축기의 상부를 통해 반응에 대해 수행되었다.

<200> 반응기를 75℃로 가열했다. 75℃에 도달하면, 개시제 용액의 1/6을 천천히 첨가했다. 온도가 75℃에 다다를 때 펌프를 통해 개시제의 2/3를 첨가하기 시작해서 6시간 동안 정상 속도를 유지했다. 6시간 후에(온도가 95℃로 상승된 때) 개시제 용액의 마지막 1/6을 첨가했다. 온도가 75℃에 도달하면 첨가 깔때기 중의 단량체를 정상 속도로 첨가하기 시작해서 7시간 동안 지속했다. 반응의 온도를 75℃에서 4시간 동안 유지한 다음 3시간 동안 85℃로 상승시키고 1시간 동안 95℃로 상승시켰다. 95℃에서 한 시간 후에 반응물을 천천히 실온으로 냉각시켰다. 샘플을 물로 대략 20% 고체로 희석했다. 플라스크를 개방하고 중합체 용액을 분석했다.

<201> 중합체 용액은 22.5% 고체였다. C-13 NMR 분석에 의해 용액이 43부(몰 기준)의 아크릴산 단위, 38부의 DADMAC 단위, 및 7부의 DAA-HCl 단위의 중합체를 포함한다는 것을 알았다. 동일한 기준에서 이것은 1부의 잔류 AA, 8부의 잔류 DADMAC 및 3부의 잔류 DAA-HCl을 포함했다.

<202> 중합체 합성예 3

<203> 하기 용액을 제조하고 균일하게 교반하고 사용 전에 질소를 분무하면서 30분간 탈산소시켰다. (탈이온수를 모든 용액의 제조에 사용했다.) 목적하는 조성은 45:45:10의 DADMAC/AA/DAA*HCl이었다.

<204> 용액 A: 9.9g의 68%의 물 중 DAA-HCl 용액(상기 참고)+60.4g의 60% DADMAC 용액+30.0g의 물(탈이온수를 실험에 사용했다)

<205> 용액 B: 16.2g의 AA+50.0g의 물

<206> 용액 C: 1.77g의 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드+50g의 물

<207> 용액 A를 오버헤드 교반기 및 질소 퍼지가 장착된 폐쇄된 반응기에 첨가했다. 용액 B는 반응기로 떨어지도록 고정된 첨가 깔때기로 첨가되었다. 깔때기는 플라스크의 측면이 아닌 반응기 중의 액체로 직접 떨어지도록 고정되었다. 용액 C는 반응기로 천천히 펌핑되도록 했다.

<208> 중합의 정상 상태 도중에, 약 60rpm에서의 균일한 교반을 반응기에 대해 유지했다. 질소 퍼지를 반응 전체에 대해 유지했다. 응축기를 반응기 상부의 하나의 출구에 부착했다. 질소 퍼지는 액체 트랩을 통한 응축기의 상부를 통해 반응에 대해 수행되었다.

<209> 반응기를 75℃로 가열했다. 75℃에 도달하면, 개시제 용액의 1/10을 천천히 첨가했다. 온도가 75℃에 다다를 때 펌프를 통해 개시제의 2/3를 첨가하기 시작해서 7시간 동안 정상 속도를 유지했다. 7시간 후에(온도가 95℃로 상승된 때) 개시제의 나머지를 첨가했다. 온도가 75℃에 도달하면 첨가 깔때기 중의 단량체 AA를 정상 속도로 첨가하기 시작해서 7시간 동안 지속했다. 반응의 온도를 75℃에서 4시간 동안 유지한 다음 3시간 동안 85℃로 상승시키고 1시간 동안 95℃로 상승시켰다. 95℃에서 한 시간 후에 반응물을 천천히 실온으로 냉각시켰다. 샘플을 물로 대략 20% 고체로 희석했다. 플라스크를 개방하고 중합체 용액을 분석했다.

<210> 중합체 용액은 24.7% 고체였다. C-13 NMR 분석에 의해 용액이 48부(몰 기준) 아크릴산 단위, 45부의 DADMAC 단위, 및 5부의 DAA-HCl 단위의 중합체를 포함한다는 것을 알았다. 동일한 기준에서 이것은 1부 미만의 잔류 AA,

1부의 잔류 DADMAC 및 1부 미만의 잔류 DAA-HCl을 포함했다.

<211> 중합체 합성예 4

<212> 하기 용액을 제조하고 균일하게 교반하고 사용 전에 질소를 분무하면서 30분간 탈산소시켰다. (탈이온수를 모든 용액의 제조에 사용했다.) 목적하는 조성은 45:45:10의 DADMAC/AA/DAA*HCl이었다.

<213> 용액 A: 44.6g의 50%의 물 중 DAA-HCl 용액(상기 참고)+201.3g의 60% DADMAC 용액+100g의 물(탈이온수를 실험에 사용했다)

<214> 용액 B: 54.0g의 AA+200.0g의 물

<215> 용액 C: 5.9g의 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드+50ml의 물

<216> 용액 A를 오버헤드 교반기 및 질소 퍼지가 장착된 폐쇄된 반응기에 첨가했다. 용액 B를 반응기로 떨어지도록 고정된 첨가 깔때기로 첨가했다. 깔때기는 플라스크의 측면이 아닌 반응기 중의 액체로 직접 떨어지도록 고정되었다. 용액 C는 반응기로 천천히 펌핑되도록 했다.

<217> 중합의 정상 상태 도중에, 약 60rpm에서의 균일한 교반을 반응기에 대해 유지했다. 질소 퍼지를 반응 전체에 대해 유지했다. 응축기를 반응기 상부의 하나의 출구에 부착했다. 질소 퍼지는 액체 트랩을 통한 응축기의 상부를 통해 반응에 대해 수행되었다.

<218> 반응기를 75℃로 가열했다. 70℃에 도달하면, 개시제 용액의 10%를 신속하게 첨가했다. 개시제의 70%를 온도가 70℃에 다다를 때 펌프를 통해 첨가하기 시작해서 6시간 동안 정상 속도를 유지했다. 7시간 후에(온도가 이미 1시간 동안 95℃로 상승된 때) 개시제 용액의 마지막 20%를 첨가했다. 온도가 70℃에 도달하면 첨가 깔때기 중의 AA 단량체를 정상 속도로 첨가하기 시작해서 7시간 동안 지속했다. 반응의 온도를 75℃에서 4시간 동안 유지한 다음 2시간 동안 85℃로 상승시키고 2시간 동안 95℃로 상승시켰다. 95℃에서 2시간 후에 반응물을 천천히 실온으로 냉각시켰다. 샘플을 물로 대략 20% 고체로 희석했다. 플라스크를 개방하고 중합체 용액을 분석했다.

<219> 중합체 용액은 23.0% 고체였다. C-13 NMR 분석에 의해 용액이 49부(몰 기준)의 아크릴산 단위, 47부의 DADMAC 단위, 및 2부의 DAA-HCl 단위의 중합체를 포함한다는 것을 알았다. 동일한 기준에서 이것은 1부 미만의 잔류 AA, 1부의 잔류 DADMAC 및 0.4부 미만의 잔류 DAA-HCl을 포함했다.

<220> 중합체 합성예 5

<221> 하기 용액을 제조하고 균일하게 교반하고 사용 전에 질소를 분무하면서 30분간 탈산소시켰다. (탈이온수를 모든 용액의 제조에 사용했다.) 목적하는 조성은 45:45:10의 DADMAC/AA/DAA*HCl이었다.

<222> 용액 A: 9.9g의 68%의 물 중 DAA-HCl 용액(상기 참고)+60.4g의 60% DADMAC 용액+30.0g의 물(탈이온수를 실험에 사용했다)

<223> 용액 B: 16.2g의 AA+44.0g의 물

<224> 용액 C: 1.77g의 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드+50g의 물

<225> 용액 A를 오버헤드 교반기 및 질소 퍼지가 장착된 폐쇄된 반응기에 첨가했다. 용액 B를 반응기로 떨어지도록 고정된 첨가 깔때기로 첨가했다. 깔때기는 플라스크의 측면이 아닌 반응기 중의 액체로 직접 떨어지도록 고정되었다. 용액 C는 반응기로 천천히 펌핑되도록 했다.

<226> 중합의 정상 상태 도중에, 약 60rpm에서의 균일한 교반을 반응기에 대해 유지했다. 질소 퍼지를 반응 전체에 대해 유지했다. 응축기를 반응기 상부의 하나의 출구에 부착했다. 질소 퍼지는 액체 트랩을 통한 응축기의 상부를 통해 반응에 대해 수행되었다.

<227> 반응기를 65℃로 가열했다. 65℃에 도달하면, 개시제 용액의 1/10을 신속하게 첨가했다. 온도가 65℃에 다다를 때 개시제의 2/3를 펌프를 통해 첨가하기 시작해서 8시간 동안 정상 속도를 유지했다. 8.5시간 후에(온도가 30분 동안 95℃로 상승된 때) 개시제 용액의 나머지를 첨가했다. 온도가 65℃에 도달하면 첨가 깔때기 중의 AA 단량체를 정상 속도로 첨가하기 시작해서 8시간 동안 지속했다. 반응물의 온도를 65℃에서 6시간 동안 유지한 다음 2시간 동안 85℃로 상승시키고 2시간 동안 95℃로 상승시켰다. 95℃에서 2시간 후에 반응물을 천천히 실온으로 냉각시켰다. 샘플을 물로 대략 20% 고체로 희석했다. 플라스크를 개방하고 중합체 용액을 분석했다.

<228> 중합체 용액은 24.7% 고체였다. C-13 NMR 분석에 의해 용액이 47부(몰 기준)의 아크릴산 단위, 44부의 DADMAC 단위, 및 5부의 DAA-HCl 단위의 중합체를 포함한다는 것을 알았다. 동일한 기준에서 이것은 1부 미만의 잔류 AA, 3부의 잔류 DADMAC 및 0.6부의 잔류 DAA-HCl을 포함했다.

<229> 중합체 합성예 6

<230> 하기 용액을 제조하고 균일하게 교반하고 사용 전에 질소를 분무하면서 30분간 탈산소시켰다. (탈이온수를 모든 용액의 제조에 사용했다.) 본 실시예의 목적하는 조성은 50:50의 DADMAC/AA이었으며 DAA:HCl은 본 실시예에서는 포함되지 않았다.

<231> 용액 A: 66.7g의 60%의 물 중 DADMAC+33.3g의 물(탈이온수를 실험에 사용했다)

<232> 용액 B: 18.0g의 AA+122.0g의 물

<233> 용액 C: 1.74g의 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드+50g의 물

<234> 용액 A를 오버헤드 교반기 및 질소 퍼지가 장착된 폐쇄된 반응기에 첨가했다. 용액 B를 반응기로 떨어지도록 고정된 첨가 깔때기로 첨가했다. 깔때기는 플라스크의 측면이 아닌 반응기 중의 액체로 직접 떨어지도록 고정되었다. 용액 C는 반응기로 천천히 펌핑되도록 했다.

<235> 중합의 정상 상태 도중에, 약 60rpm에서의 균일한 교반을 반응기에 대해 유지했다. 질소 퍼지를 반응 전체에 대해 유지했다. 응축기를 반응기 상부의 하나의 출구에 부착했다. 질소 퍼지는 액체 트랩을 통한 응축기의 상부를 통해 반응에 대해 수행되었다.

<236> 반응기를 75℃로 가열했다. 75℃에 도달하면, 개시제 용액의 15%를 신속하게 첨가했다. 온도가 75℃에 다다를 때 개시제의 1/2을 펌프를 통해 첨가하기 시작해서 6시간 동안 정상 속도를 유지했다. 6시간 후에(온도가 95℃로 상승된 때) 개시제의 17%를 신속하게 첨가하고 7시간 후에 나머지를 신속하게 첨가했다. 첨가 깔때기 중의 AA 단량체를 온도가 75℃에 도달하면 정상 속도로 첨가하기 시작해서 7시간 동안 지속했다. 반응의 온도를 75℃에서 4시간 동안 유지한 다음 2시간 동안 85℃로 상승시키고 2시간 동안 95℃로 상승시켰다. 95℃에서 한 시간 후에 반응물을 천천히 실온으로 냉각시켰다. 샘플을 물로 대략 20% 고체로 희석했다. 플라스크를 개방하고 중합체 용액을 분석했다.

<237> 중합체 용액은 25.5% 고체였다. C-13 NMR 분석에 의해 용액이 51부(몰 기준)의 아크릴산 단위 및 44부의 DADMAC 단위의 중합체를 포함한다는 것을 알았다. 동일한 기준에서 이것은 1부 미만의 잔류 AA 및 4부의 잔류 DADMAC를 포함했다.

<238> 중합체 합성예 7

<239> 하기 용액을 제조하고 균일하게 교반하고 사용 전에 질소를 분무하면서 30분간 탈산소시켰다. (탈이온수를 모든 용액의 제조에 사용했다.) 목적하는 조성은 40:40:20의 DADMAC/AA/DAA*HCl이었다.

<240> 용액 A: 26.8g의 50%의 물 중 DAA-HCl 용액(상기 참고)+48.3g의 60% DADMAC 용액+55.0g의 물(탈이온수를 실험에 사용했다)

<241> 용액 B: 14.4g의 AA+5.4g의 60%의 DADMAC 용액+100.0g의 물

<242> 용액 C: 1.8g의 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드+50ml의 물

<243> 용액 A를 오버헤드 교반기 및 질소 퍼지가 장착된 폐쇄된 반응기에 첨가했다. 용액 B를 반응기로 떨어지도록 고정된 첨가 깔때기로 첨가했다. 깔때기는 플라스크의 측면이 아닌 반응기 중의 액체로 직접 떨어지도록 고정되었다. 용액 C는 반응기로 천천히 펌핑되도록 했다.

<244> 중합의 정상 상태 도중에, 약 60rpm에서의 균일한 교반을 반응기에 대해 유지했다. 질소 퍼지를 반응 전체에 대해 유지했다. 응축기를 반응기 상부의 하나의 출구에 부착했다. 질소 퍼지는 액체 트랩을 통한 응축기의 상부를 통해 반응에 대해 수행되었다.

<245> 반응기를 75℃로 가열했다. 75℃에 도달하면, 개시제 용액의 1/6을 신속하게 첨가했다. 온도가 75℃에 다다를 때 개시제의 1/2을 펌프를 통해 첨가하기 시작해서 6시간 동안 정상 속도를 유지했다. 6시간 후에(온도가 95℃로 상승된 때) 개시제 용액의 1/6을 신속하게 첨가하고 7시간 후에 나머지를 신속하게 첨가했다. 온도가 75℃에 도달하면 첨가 깔때기 중의 AA 및 DADMAC 단량체를 정상 속도로 첨가하기 시작해서 7시간 동안 지속했다.

반응의 온도를 75℃에서 4시간 동안 유지한 다음 2시간 동안 85℃로 상승시키고 2시간 동안 95℃로 상승시켰다. 95℃에서 한 시간 후에 반응물을 천천히 실온으로 냉각시켰다. 샘플을 물로 대략 20% 고체로 희석했다. 플라스크를 개방하고 중합체 용액을 분석했다.

<246> 중합체 용액은 22.5% 고체였다. C-13 NMR 분석에 의해 용액이 43부(몰 기준)의 아크릴산 단위, 38부의 DADMAC 단위, 및 7부의 DAA-HCl 단위의 중합체를 포함한다는 것을 알았다. 동일한 기준에서 이것은 1부 미만의 잔류 AA, 8부의 잔류 DADMAC 및 3부의 잔류 DAA-HCl을 포함했다.

<247> 중합체 합성예 8

<248> 하기 용액을 제조하고 균일하게 교반하고 사용 전에 질소를 분무하면서 30분간 탈산소시켰다. (탈이온수를 모든 용액의 제조에 사용했다.) 목적하는 조성은 33:33:35의 DADMAC/AA/DAA*HCl이었다.

<249> 용액 A: 53.6g의 50%의 물 중 DAA-HCl 용액(상기 참고)+53.7g의 60% DADMAC 용액+50.0g의 물(탈이온수를 실험에 사용했다)

<250> 용액 B: 14.4g의 AA+100.0g의 물

<251> 용액 C: 2.2g의 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드+50ml의 물

<252> 용액 A를 오버헤드 교반기 및 질소 퍼지가 장착된 폐쇄된 반응기에 첨가했다. 용액 B를 반응기로 떨어지도록 고정된 첨가 깔때기로 첨가했다. 깔때기는 플라스크의 측면이 아닌 반응기 중의 액체로 직접 떨어지도록 고정되었다. 용액 C는 반응기로 천천히 펌핑되도록 했다.

<253> 중합의 정상 상태 도중에, 약 60rpm에서의 균일한 교반을 반응기에 대해 유지했다. 질소 퍼지를 반응 전체에 대해 유지했다. 응축기를 반응기 상부의 하나의 출구에 부착했다. 질소 퍼지는 액체 트랩을 통한 응축기의 상부를 통해 반응에 대해 수행되었다.

<254> 반응기를 75℃로 가열했다. 75℃에 도달하면, 개시제 용액의 1/10을 신속하게 첨가했다. 온도가 75℃에 다다를 때 개시제의 2/3를 펌프를 통해 첨가하기 시작해서 6시간 동안 정상 속도를 유지했다. 7시간 후에(온도가 1시간 동안 95℃로 상승되었을 때) 마지막 개시제를 신속하게 첨가했다. 첨가 깔때기 중의 AA 단량체를 온도가 75℃에 도달하면 정상 속도로 첨가하기 시작해서 7시간 동안 지속했다. 반응의 온도를 75℃에서 4시간 동안 유지한 다음 2시간 동안 85℃로 상승시키고 2시간 동안 95℃로 상승시켰다. 반응물을 95℃에서 한 시간 후에 천천히 실온으로 냉각시켰다. 샘플을 대략 물 중 20% 고체로 희석했다. 플라스크를 개방하고 중합체 용액을 분석했다.

<255> 중합체 용액은 22.2% 고체였다. C-13 NMR 분석에 의해 용액이 35부(몰 기준)의 아크릴산 단위, 32부의 DADMAC 단위, 및 24부의 DAA-HCl 단위의 중합체를 포함한다는 것을 알았다. 동일한 기준에서 이것은 1부 미만의 잔류 AA, 4부의 잔류 DADMAC 및 5부의 잔류 DAA-HCl을 포함했다.

<256> **일반적인 종이 제조 방법**

<257> 실시예 9 내지 19의 종이 제조를 하기하는데, 다음과 같은 일반적인 방법을 이용한다.

<258> 양쪽성 촉진제 수지를 사이징제를 촉진하는데 사용한다. 사이징제는 하기 설명에 따라서 제조하거나 상업적으로 구입할 수 있는 원료로부터 얻었다.

<259> **Hercon(등록상표) 195** 반응성 사이즈는 매우 효과적인 알킬 케텐 이량체(AKD) 유탁액인데 대부분의 제지 시스템 중에서 배수를 증진하고 사이징 효율을 최적화시키도록 만들어졌다. 허큘리스의 Hercon 195 반응성 사이즈는 양이온성으로 안정화된 유탁액이며 자체 유지되고, 에테르 양이온성 전분 또는 양이온성 수지의 첨가가 최대 사이즈 유지 및 성능을 위해 권장된다(허큘리스 인코포레이티드, 미국 델라웨어주 윌밍톤).

<260> **HERCON(등록상표) 79 셀룰로스 반응성 사이징 유탁액**은 저 알칼리성 존재하에 알칼리성 pH에서 작용하도록 만들어진 것이다. Hercon 79는 약간 양이온성이며 섬유에 대해 친화성을 갖는다. 추가의 촉진제 수지 또는 양이온성 전분이 유지를 위해 필요할 수 있다.

<261> **Hercon 79** 사이징은 제지 기계 중에서 신속하게 전개되어 사이즈 프레스 또는 캘린더 용액의 흡수를 조절한다. 완전한 사이징은 전형적으로 리와인더로 달성된다. Hercon 79는 Hercon의 보다 양이온성인 등급에 비하여 습윤 말기 증백제를 최소한도로 저촉했다. (허큘리스 인코포레이티드, 미국 델라웨어주 윌밍톤.)

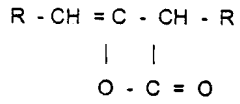
<262> **HERCON(등록상표) 70반응성 사이즈**는 다양한 침투제에 대하여 사용되는 매우 효과적인 반응성 사이징 유탁액이

다. 이것은 알룸에 의존하지 않으며 셀룰로스와 직접 반응되어 사이징을 제공한다. 중성 pH 부근에서의 조작으로 보다 강하고, 영구하며, 고도로 사이징된 종이를 제조하기 위해 저렴한 고 휘도 충전제로서의 칼슘 카르보네이트를 이용할 수 있는 기회를 제공한다. (허큘리스 인코포레이티드, 미국 델라웨어주 윌밍톤.)

<263> **AQUAPEL(등록상표)364**는 장쇄 지방산으로부터 유도된 알킬케텐 이량체이다. 이것은 화학적으로 온화한 조건에서 화학적 구조 중에 활성 수소 원자를 갖는 다수의 물질과 반응한다. 생성물은 신규하고 바람직한 성질을 가질 수 있다. 예를 들면, Aquapel 364는 특히 발수성을 여러 형태의 셀룰로스 물질에 부여하는데 있어서 월등하다.

<264> **화학적 구조**

<265>



<266> R=지방산으로부터 유도된 알킬기

<267> (허큘리스 인코포레이티드, 미국 델라웨어주 윌밍톤)

<268> **RETEN(등록상표) 201 양이온성 수지 및 유지 보조제**는 효과적인 양이온성 공급원인데 표백 및 비표백 종이에 전형적으로 존재하는 미세한 물질 및 기타 음이온성 오염물을 응집시키도록 만들어진 것이다.-이것은 저분자량, 고전하밀도 폴리아민/에피클로히드린 중합체이다. (허큘리스 인코포레이티드, 미국 델라웨어주 윌밍톤)

<269> **HERCON(등록상표) 70 사이징 유탁액**

<270> Hercon(등록상표) 70 종이 사이징제(허큘리스 인코포레이티드, 미국 델라웨어주 윌밍톤)의 수성 알킬 케텐 이량체(AKD) 사이징 분산액. (AKD) 사이징제는 0.09중량%의 농도로 평가되며, Hercon(등록상표) 70 사이징제는 2가지의 다른 농도, 0.06중량% 및 0.07중량%에서 평가된다. 본 실시예 및 다음 실시예에 기재된 모든 사이징제의 농도는 종이 퍼니쉬의 건조 중량을 기준으로 한 것이다.

<271> 폴리에틸렌이민은 상업적인 공급자, 예컨대 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich, 미국 위스콘신주 밀워키)로부터 구입할 수 있다. 이 샘플은 10000의 보고된 분자량을 가졌다.

<272> 폴리(아크릴아미드)는 상업적인 공급자인 시그마-알드리치(미국 위스콘신주 밀워키)로부터 구입할 수 있다.

<273> 하기 실시예는 양쪽성 촉진제 수지의 적용를 설명한다. 2가지의 예가 주어지는데: 시험용 제지 기계 작업 및 사이즈 프레스 처리를 사용하는 실험실 작업으로부터의 예이다. 양이온성 촉진제 수지를 사용하거나 촉진제 수지를 사용하지 않는 비교예를 유사한 형태로 제조했다.

<274> 실시예 1-8에서 제조된 중합 반응 생성물의 성능은 여러 사용량, 여러 상업적인 사이징제로 사이징된 종이에서 평가했다. 상업적으로 구입할 수 있는 사이징 촉진제가 또한 평가에 포함되어 본 발명의 중합 반응 생성물 사이징 촉진제에 대한 성능 벤치마크를 제공했다. 이들은 비교예로서 보고된다. 몇몇 실험은 사이징 촉진제가 존재하지 않고 완결되었다. 이들은 비교예로서 보고되었다.

<275> 이용된 상업적인 사이징제는 Precis(등록상표) 2000 종이 사이징제(허큘리스 인코포레이티드, 미국 델라웨어주 윌밍톤)인, 수성 전분 안정화 반응성 알칼리성 사이징 분산액이었다.

<276> 3종의 상업적인 첨단 사이징 촉진제가 비교 목적으로 이용되었다.

<277> 시험용 기계에서 수행된 작업은 실제의 본 발명의 기대되는 용도와 매우 유사했다. 시험용 기계에서 AKD, 양쪽성 촉진제 수지 및 OBA를 종이로 형성될 펄프 믹스 중으로 혼입시켰다. 실제의 제지 기계로 종이를 형성했으며, 압축하고 릴에 감기 전에 건조시켰다. 사이징 전개 속도는 제지 기계의 마지막 부분에서 건조된 종이 중에 전개된 HST의 양을 측정해서 측정했다. HST에 대한 샘플은 제지 기계 건조기 부분을 따라서 진행될 때 건조기 캔 다음에서 종이 웹으로부터 절단한 것이다. 임의의 추가적인 처리 없이 즉시 사이징의 양을 측정했다. 사이징은 종이 웹의 절단물인 종이 샘플 중에서 계속 상승될 것이기 때문에 샘플에서 샘플로의 균일한 시간 프레임으로 사이징을 측정하는 것이 중요하다. 사이징이 정상 상태로 도달하고 수주간의 숙성 후의 사이징 정도(자연 숙성 사이징)도 또한 측정했다. 숙성 결과는 동일한 양의 AKD가 각 샘플에 존재한다는 것을 보여

주는 지침을 제공했다(즉 AKD의 동일한 유지). 본 명세서에 나타낸 실험에 있어서 샘플 중에 AKD가 본질적으로 일정하게 유지되었다는 것은 건조 도중 및 제지 기계의 끝부분에서 관찰된 HST의 차이가 사이징 전개 속도의 차이와 관련되어 있다는 것을 나타낸다.

<278> 실험실 사이즈 프레스 작업을 위해, AKD, 양쪽성 촉진제 수지 및 OBA를 전분 용액에 첨가한 후에 용액을 미리 특별하게 제조된 종이 베이스 시트에 도포했다. 양이온성 촉진제 수지와의 또는 촉진제 수지를 사용하지 않은 비교예를 유사한 방법으로 제조했다. 베이스 시트는 전분 또는 사이징제를 포함하지 않도록 제조했다. 롤러 위에 화학 용액의 퍼들(puddle)이 고정된 2개의 롤 밀 아래로 종이를 통과시켜서 첨가제를 도포한다. AKD, 촉진제 수지, OBA 및 전분을 종이 베이스 시트에 도포한 후에, 베이스 시트를 드럼 건조기에서 건조시켰다. 사이즈 프레스에 의한 실험실 작업은 첨가제가 사이즈 프레스에서 도포될 때 어떠한 일이 일어나는 지에 가장 근접한 모델을 제공했다. 그럼에도 불구하고 본 발명의 신규 촉진제 수지 효능을 보다 전통적인 촉진제에 대해 비교하는 양호한 상대적 척도를 제공하는 것으로 증명되었다. 게다가 사이징이 제지 기계의 제 1 건조기 부분에서 어떻게 전개되는 지에 대한 첨가제의 습윤 말기 성능을 모델링하는 것과 실험실 사이즈 프레스 작업이 아주 차이가 나는 것은 아니다. 양질의 종이 제지 기계의 건조기 부분으로 들어가는 종이는 대략 50% 물이다. 실험실 사이즈 프레스에서의 처리 후의 베이스 시트 종이는 물 중에서 그의 중량을 얻었으므로 건조 이전에 약 50%가 물이었다.

<279> 각각의 종이 제조예에 있어서, 양쪽성 촉진제 수지는 중합에 첨가되는 단량체 비율을 기준으로 해서 기재했다. 이들 양쪽성 촉진제 수지는 합성예 1-8에 기술된 방법 또는 유사한 중합 방법에 의해 합성했다.

<280> 종이 제조예 9 HERCON(등록상표) 70 및 HERCON(등록상표) 79와 양쪽성 촉진제 수지로 제조된 사이징제의 시험용 기계 비교

<281> 본 발명은 상업적인 사이징 및 촉진된 사이징제에 비교해서 2종의 양쪽성 촉진제 수지 성능을 보여준다.

<282> 시험용 제지 기계를 80/20중량의 하드우드 및 소프트우드 펄프의 믹스로 작동되도록 했다. 펄프 슬러리에 여러 화학물질을 첨가했다. 첨가된 화학물질의 양을 다음에 기재한다. 기재된 백분율은 종이 중에 이들이 완전하게 유지된다는 가정을 근거로 한 것이다. 이러한 가정은 본 연구에서 사용되는 제지 기계에 대해 매우 근접한 것이다. 기재된 수치는 최종 종이 중의 예측 중량 백분율이며, 역시 완전한 유지를 가정한다. 실시예가 0.5% 전분이 첨가되었다는 것을 언급했다면 이것은 최종 종이가 대략 99.5%의 건조 펄프 및 기타 첨가제와 0.5%의 전분으로 구성된다는 것을 의미한다. 본 실시예에서, 화학물질의 첨가는 다음과 같았다: 0.5%의 저분자량 양이온성 전분, 14%의 분쇄 탄산 칼슘, 0.015%의 아크릴아미드 기재 유지 보조제와 합해진 0.1%의 미소입자 유지/배수 보조제. 0.05%의 광학 증백제를 첨가하고 0.075%의 AKD를 첨가했다. AKD는 유탁액으로서 첨가했다. 촉진제 수지의 유형 및 양을 얻은 결과와 함께 하기했다. 촉진제 수지는 AKD 유탁액의 제조에 사용했으며 유탁액의 일부분으로서 첨가했다.

<283> 모든 제지 경우에 실제 상황 조건을 보다 잘 모방하기 위해 50ppm 알칼리성을 갖는 물을 사용했다. 각 실시예에서는 50ppm이 아닌 알칼리성이 관찰되었다.

<284>

샘플	양쪽성 촉진제 수지(APR)	APR의 양	제 7 건조기 캔 후의 HST(초)	제 11 건조기 캔 후의 HST(초)	휘도
9-1 9-2	A B	0.019% 0.019%	95 105	256 264	90.9 90.7
비교예 1*	없음	없음	80	231	91.2
비교예 2*	C	0.019%	104	285	90.3

*Hercon 70 사이징제
**Hercon 79 사이징제
양쪽성 촉진제 수지
A: 폴리(DADMAC/AA/DAA*HCl) 40:40:20 몰 기준
B: 폴리(DADMAC/AA/DAA*HCl) 45:45:10 몰 기준
양이온성 촉진제 수지
C. 폴리(DADMAC)

<285> 촉진제 수지를 포함하지 않는 비교예 1에 비하여 순수한 양이온성 촉진제 수지를 포함하는 비교예 2는 보다 우수한 사이징 전개 속도를 가졌다(제지 기계의 2개의 다른 건조기 캔에서의 HST로 104 대 80 및 285 대 231). 그러나 비교예 2는 전형적인 양이온성 촉진제 수지인 폴리(DADMAC)를 첨가하면 종이 휘도가 91.2에서 90.3으로 강하된다는 것을 보여준다. 본 발명의 실험 촉진제 수지는 모두 2개의 다른 건조기 캔에서의 HST로 측정된 사이징 전개 속도를 개선했다. 신규 양쪽성 촉진제 수지는 순수한 양이온성 수지에 비하여 휘도에 영향을 덜 미쳤다.

<286> 종이 제조예 10 양쪽성 촉진제 수지 샘플과의 HERCON 195 사이징제와 HERCON 79 사이징제의 시험용 제지 기계 비교

<287> 시험용 제지 기계를 80/20중량의 하드우드 및 소프트우드 펄프의 믹스로 작동되도록 했다. 펄프 슬러리에 여러 화학물질을 첨가했다. 첨가된 화학물질의 양을 다음에 기재한다. 기재된 백분율은 이들이 종이 중에 완전하게 유지된다는 가정을 근거로 한 것이다. 이러한 가정은 본 연구에서 사용되는 제지 기계에 대해 매우 근접한 것이다. 기재된 수치는 최종 종이 중의 예측 중량 백분율이며, 역시 완전한 유지를 가정한다. 실시예가 0.5% 전분이 첨가되었다는 것을 언급했다면 이것은 최종 종이가 대략 99.5%의 건조 펄프 및 기타 첨가제와 0.5%의 전분으로 구성된다는 것을 의미한다. 본 실시예에서, 화학물질의 첨가는 다음과 같았다: 0.5%의 저분자량 양이온성 전분, 14%의 분쇄 탄산 칼슘, 0.015%의 아크릴아미드 기재 유지 보조제와 합해진 0.1%의 미소입자 유지/배수 보조제. 0.05%의 광학 증백제를 첨가하고 0.075%의 AKD를 첨가했다. AKD는 유탁액으로서 첨가했다. 촉진제 수지의 유형 및 양을 얻은 결과와 함께 하기했다.

<288> 실시예 10-1에서는 촉진제 수지를 AKD 유탁액과 미리 혼합했으므로 유탁액의 일부분으로서 첨가했다. 비교예 3에는 촉진제 수지를 첨가하지 않았다. 비교예 4는 AKD 및 양이온성 촉진제 수지로서 p(DADMAC)를 포함하는 사이징제 제품으로 제조했다. AKD 대 양이온성 수지의 비율은 4:1이었다.

<289>

샘플	촉진제 수지 휘도	촉진제 수지의 양	제 7 건조기 캔 후의 HST(초)	제 11 건조기 캔 & 캘린더 후의 HST(초)	
10-1	B	0.0075%	203	404	91.2
비교예 3	없음	없음	189	324	91.4
비교예 4	C	0.019%	218	334	90.0
양쪽성 촉진제 수지 B. 폴리(DADMAC/AA/DAA*HCl) 45:45:10 몰 기준 양이온성 촉진제 수지 C. 폴리(DADMAC)					

<290> 촉진제 수지를 포함하지 않는 비교예 3에 비교했을 때, 양쪽성 촉진제 수지를 포함하는 실시예 10-1은 보다 양호한 속도의 사이징 전개를 나타내었다(제지 기계의 2곳의 다른 장소에서의 HST로 203 대 189 및 404 대 324 초). 실시예 7-2는 양쪽성 촉진제 수지를 첨가하면 종이 휘도가 단지 91.4에서 91.2로 약간만 저하되었다는 것을 보여준다. 양이온성 비양쪽성 촉진제 수지를 포함하는 전형적인 AKD 용액으로 제조된 비교예 4와 비교해 보면, 휘도에 대한 상당한 영향, 즉 91.4에서 90.0으로의 저하를 알 수 있었다.

<291> 실시예 11 내지 19 양쪽성 촉진제: 실험실 사이즈 종이 프레스에서의 시험

<292> 실시예 11 내지 19를 위해, 하기 일반적인 종이 제조, 처리 및 시험을 수행했다.

<293> 시험용 제지 기계에서의 시간 이전에 웨스턴 미시간 유니버시티(Western Michigan University)에서 하드 우드 및 소프트 우드 표백 펄프의 75:25 혼합물을 사용하여 베이스 시트를 제조했다. 이 베이스 시트는 미국에서 제조되는 복사지와 유사했다. 이것은 제곱 미터 당 75그램의 기본 중량을 가졌으며 15%의 침전된 탄산 칼슘을 포함했다. 본 실시예에서 사용하기 위해 전분 또는 사이징제를 첨가하지 않고 제조했다.

<294> 베이스 시트를 실험실 사이즈 프레스에서 처리했다. 이 베이스 시트를 사이즈 프레스 내의 퍼들을 통해 그의 두개 롤러 사이로 통과시켰다. 각각의 처리된 샘플을 즉시 65℃의 드럼 건조기 상에서 건조시켰다. 건조기 중에서의 시간을 다양하게 해서 제지 기계에서의 여러 건조 시간 및 정도를 모방했다. 다양한 건조 시간으로 형

성된 상대적인 사이징을 즉시 각각의 샘플에 대해 측정했다. 종이를 처리하기 위해 사용되는 사이즈 프레스 용액은 대략 0.5%의 양이온성 전분 용액으로 구성되었다. 용액의 종이로의 흡수는 대략 100%이었다. 그러므로, 종이에 첨가되는 전분의 양은 건조 중량을 기준으로 하여 100g의 종이에 대하여 0.5그램이었으며, 처리 당 건조 중량을 기준으로 하여 0.5%이었다. 베이스 시트의 정확한 흡수량은 각 실험 설정 시간보다 앞서 측정했으며 전분의 고체 양은 원하는 처리 정도가 달성되도록 조정했다. 시험되는 첨가제는 전분 용액에 베이스 시트의 흡수량을 기준으로 하는 양으로 첨가하고 이렇게 해서 원하는 양의 처리를 달성했다.

<295> HST 시험용 샘플을 건조 시간(초로 측정)에 절단하고 HST를 통해 시험했다. 비교가 잘 이루어질 수 있도록 하기 위해 샘플링 및 시험 사이의 시간은 거의 동일한 시간 간격으로 규칙적으로 정했다.

<296> 종이 제조예 11 양쪽성 촉진제 수지의 2개의 상이한 첨가 속도에서의 비교

<297> 다음과 같은 결과를 위해 0.075% 양의 OBA를 종이에 첨가했다. 첨가된 양쪽성 촉진제 수지의 양을 하기했다. 여러 건조 속도에서 달성된 사이징을 기록했다. 2가지의 건조 시간에서의 대략적인 수분 함량은 34% 및 30%이었다. AKD는 유탁액 형태로 첨가했다. 촉진제 수지를 사이즈 프레스 전분 용액 중 AKD 유탁액과 함께 혼합했다. 각각의 경우에 종이에 첨가되는 AKD의 양은 0.09%이었다.

<298>

	양쪽성 촉진제 수지의 양	양쪽성 촉진제 수지: 폴리(DADMAC/AA/DAA*HCl) 45:45:10 몰 기준						
11-1	0.009%	건조 시간, 초	23	25	27	30	33	36
		HST, 초	7	18	60	101	109	223
11-2	0.01%	건조 시간, 초	21	23	25	30	32	
		HST, 초	6	16	39	129	156	
비교예 5	AKD 유탁액	건조 시간, 초	22	24	26	28	31	34
		HST, 초	7	7	10	13	48	42
양쪽성 촉진제 수지 B. 폴리(DADMAC/AA/DAA*HCl) 45:45:10 몰 기준								

<299> 촉진제 수지의 첨가로 인해 휘도에는 별로 영향을 미치지 않으면서 사이징 전개 속도가 증진되었다. 실시예 11의 데이터는 도 3에 나타내었는데 이것은 45:45:10 양쪽성 수지의 성능이 Hercon 195보다 양호하다는 것을 보여주었다.

<300> 종이 제조예 12 양쪽성 촉진제 수지의 4가지의 다른 첨가 속도에서의 비교

<301> 다음과 같은 결과를 위해 0.075% 양의 OBA를 종이에 첨가했다. 첨가된 양쪽성 촉진제 수지의 양을 다음에 기재한다. 여러 건조 속도에서 달성된 사이징을 기록했다. 여러 건조 시간에서의 대략적인 수분 함량은 29%±5%이었다. AKD는 유탁액 형태로 첨가했다. 촉진제 수지를 사이즈 프레스 전분 용액 중 AKD 유탁액과 함께 첨가했다. 각각의 경우에 종이에 첨가되는 AKD의 양은 0.09%이었다. 촉진제 수지 또는 OBA를 첨가하지 않았을 때 종이 휘도는 90.1%이었다.

<302> **다양한 비율의 양쪽성 촉진제 수지**

<303>

AKD@0.18%; 양쪽성 촉진제 수지, DADMAC:AA:DAA:45:45:10 표에서의 농도, OBA, 0.15%					
	제품 #/Ton	시간(초)	OM HST(초)	NA HST(초)	휘도
12-1	-76-1	32	7		
	0.009% APR	36	12	548	94.9
		40	30	530	
		48	67	575	
		56	204		

12-2	-76-1 0.015% APR	30 31 36 39 45 55	58 61 18 45 133 176	 570 509 661	94.6
12-3	-76-1 0.020% APR	29 33 37 41 51	6 13 19 94 268	 657 594 666	94.8
12-4	-76-1 0.024% APR	30 33 38 44 51	36 20 109 159 244	 601 562 626	94.9
비교예 6	Hercon 70/OBA	1.8/1.5 32 37 41 48 66	28 3 6 3 13 28	2 541 504 1400	95.3

<304> 양쪽성 촉진제 수지를 첨가하면 휘도에는 별로 영향을 미치지 않으면서 사이징 전개 속도가 증진되었다. 시험된 양쪽성 수지의 최대량으로 사이징 전개 속도의 최대 상승을 얻었다. 비촉진 종이, 비교예 6은 우수한 광학적 휘도를 가졌지만, 측정된 사이징은 매우 작았다-48초 건조 시간에서의 16초. 실시예 12의 데이터는 도 4에 나타내었다.

<305> 종이 제조예 13 배합물 중에 OBA를 포함하지 않는 여러 중합체 조성물의 비교

<306> 다음 결과는 종이에 OBA를 첨가하지 않은 샘플에 대한 것이다. 첨가된 촉진제 수지의 양은 다음과 같다. 여러 건조 시간에서 달성된 사이징을 기록했다. 건조 시간에서의 대략적인 수분 함량은 35%±5%이었다. AKD를 허큘리스의 Hercon 70 사이징제 유탁액 형태로 첨가했다. 촉진제 수지를 사이즈 프레스 전분 용액 중에 AKD와 함께 첨가했다. 종이에 첨가된 AKD의 양은 각각의 경우에 0.09%이었다.

<307>

	양쪽성 촉진제 수지 DADMAC:AA:DAA							
	양족성 촉진제 수지, 0.015%; AKD, 0.09%; OBA를 첨가하지 않았다							
	몰비							
13-1	50:50:00	건조기 시간, 초	19	20	23	27	29	
		HST, 초	12	14	41	100	247	
13-2	45:45:10	건조기 시간, 초	20	21	23	25	27	32
		HST, 초	85	65	81	111	230	336
13-3	40:40:20	건조기 시간, 초	19	21	23	25	28	
		HST, 초	12	79	127	113	238	
13-4	33:33:35	건조기 시간, 초	19	21	23	25	29	32
		HST, 초	40	49	63	44	140	232

중합체 수지
A: 폴리(DADMAC/AA/DAA*HCl) 40:40:20 몰 기준
B. 폴리(DADMAC/AA/DAA*HCl) 45:45:10 몰 기준
D. 폴리(DADMAC/AA/DAA*HCl) 50:50:0 몰 기준
E. 폴리(DADMAC/AA/DAA*HCl) 33:33:33 몰 기준

<308> 단량체중 1종으로서 DAA-HCl을 첨가하면 사이징 전개 속도가 증진되었다. 이 시험 시스템에 있어서, DAA-HCl의 최적양은 OBA가 존재하지 않을 때 대략 10 내지 20% 부근이었다. 실시예 13의 데이터를 도 5에 나타내었다.

<309> 종이 제조예 14 배합물 중에 OBA를 포함하는 여러 중합체 조성물의 비교

<310> 다음 결과는 종이에 0.075%의 OBA를 첨가한 샘플에 대한 것이다. 첨가된 촉진제 수지의 양은 다음과 같다. 여러 건조 시간에서 달성된 사이징을 기록했다. 3개의 건조 시간에서의 대략적인 수분 함량은 25%±5%이었다. AKD를 유탁액 형태로 첨가했다. 촉진제 수지를 사이즈 프레스 전분 용액 중 AKD 유탁액과 함께 첨가했다. 유탁액은 실시예 14의 유탁액 제조에 대한 기술에 따라서 제조했다.

<311> 알킬 케텐 이량체 11부

<312> 저분자량 양이온성 전분 1.29부

<313> 소듐 리그닌 술포네이트 0.24부

<314> 알룸 0.10부

<315> 살생제 0.05부

<316> 물 73.16부

<317> 촉진제 수지 13.92부의 20% 고체 용액

<318> 전분 및 소듐 리그닌 술포네이트 및 물을 95-100℃에서 1시간 동안 중성 pH에서 가열했다. 전분 용액을 수시간 이내에 사용했다. 이것을 75℃에서 저장 및 사용했다. 알킬 케텐 이량체를 전분에 첨가했다(여기에서 용융 및 혼합된다). 이 혼합물을 3000psi에서 고정된 마이크로유동기(임핀징 흐름) 시스템을 통해 공급해서 혼합물을 유탁액으로 변형시켰다. 유탁액을 48-55℃로 냉각한 다음 26℃로 냉각했다. 4시간 후에 26℃에서 알룸을 5% 용액으로 첨가해서 혼합한 다음 촉진제 수지를 첨가했다. 최종 고체는 15.5%로 조정되었다.

샘플	제품	시간 (초)	OM HST (초)	NA HST (초)	광학 휘도
14-1	H 70 / 50:50:0 DADMAC:AA:DAA / OBA	26	3		
		29	6		
		33	12	563	
		37	6	598	
		43	17	700	
		52	203		95.1
14-2	H 70 / 45:45:10 DADMAC:AA:DAA/ OBA	26	6		
		29	1		
		32	2	547	
		36	2	532	
		43	4	635	
		49	8		94.9
14-3	H 70 / 40:40:20 DADMAC:AA:DAA	26	1		
		29	1		
		33	2	470	
		39	3	545	
		43	3	535	
		49	10		95.1
14-4	H 70 / 33:33:33 DADMAC:AA:DAA / OBA	27	5		
		30	3		
		32	10	527	
		35	7	534	
		39	22	612	
		44	90		95.3
비교예 7	AKD 사이징	28	1		
		30	1		
		32	1	153	
		38	1	109	
		43	3	338	
		55	9	479	94.2

<319>

<320> 비교예 7에서 촉진제 수지가 첨가되는 양에 비하여 적은 양의 양쪽성 촉진제 수지가 첨가될 때에도, 양쪽성 촉진제 수지 모두가 사이징 속도를 비교예 7보다 더 증진했다. 33몰%의 DAA-HCl이 중합체 중에 사용되는 것과 같은 최대량 첨가를 제외하고는 본 실험 조건 하에서 단량체 중 1종으로서 DAA-HCl을 첨가하는 것은 사이징 전개 속도를 개선하지 못했다. 실시예 14 중의 데이터를 도 6에 기재했다.

<321> 종이 제조예 15 여러 중합체 조성물의 비교

<322> 다음 결과는 종이에 0.075%의 OBA를 첨가한 샘플에 대한 것이다. 첨가된 촉진제 수지의 양은 다음과 같다. 여러 건조 시간에서 달성된 사이징을 기록했다. 건조 시간에서의 대략적인 수분 함량은 25%±5%이었다. AKD를 허큘리스의 Hercon 70 사이징제 유탁액 형태로 첨가했다. 촉진제 수지를 사이즈 프레스 중 전분 용액 중의 AKD 유탁액과 함께 첨가했다. 종이에 첨가된 AKD의 양은 각각의 경우에 0.09%이었다.

<323>

	양쪽성 촉진제 수지 DADMAC:AA:DAA		건조 시간 및 HST 측정						광학적 휘도
15-1	50:50:00	건조기 시간, 초	33	40	45	53	70	105	94.5
		HST, 초	1	1	2	3	59	505	
15-2	45:45:10	건조기 시간, 초	33	41	46	53	65	87	94.8
		HST, 초	2	4	7	28	25	401	
15-3	40:40:20	건조기 시간, 초	34	41	50	60	71	100	95
		HST, 초	2	2	5	4	21	458	

15-4	33:33:33	건조기 시간, 초 HST, 초	35 1	47 5	54 13	65 35	79 296	106 381	94.7
비교예 8 H79		건조기 시간, 초 HST, 초	35 0	47 0	56 1	69 2	85 11	110 12	93.2
H79=Hercon 79 반응성 사이징 유탁액									

<324> 각각 여러 비율의 단량체 성분에 있어서 종이의 사이징은 보다 신속하게 전개되었으며 광학적 휘도는 대조용인 Hercon 79 반응성 사이징 유탁액에 비하여 부정적인 영향을 별로 받지 않았다. 실시예 15의 데이터는 도 7에 나타내었다.

<325> 종이 제조예 16 AKD 유탁액 중의 성분으로서의 양쪽성 촉진제 수지

<326> 본 실시예에서는 양쪽성 촉진제 수지를 Hercon 79 배합물에 첨가하고 시험했다. 촉진제 수지와의 형성된 AKD 수지 유탁액은 안정했다. (실시예 16-1 및 16-2). DAA를 포함하지 않는 DADMAC 및 AA와의 양쪽성 수지는 Hercon79 배합물과 거의 동일하게 수행되었다. 양쪽성 촉진제 수지의 가장 합당한 성능은 다량의 OBA 및 고비율의 양쪽성 촉진제 수지 대 AKD에서 기인한다. 16-1 및 16-2 모두의 광학적 휘도는 비교예 9보다 상당히 월등했다.

샘플	제품	#/Ton 수지 /OBA	시간 (초)	OM HST (초)	NA HST (초)	휘도
16-1	H79 (DADMAC-AA-DAA) / OBA 40:40:20	1.8 / 1.5	24	6		95.1
			26	14	587	
			28	75	557	
			33	104	608	
			37	134		
			46	61		
16-2	H79 (DADMAC-AA) / OBA 50:50:00	1.8 / 1.5	24	1		94.4
			27	2	593	
			31	3	559	
			39	23	630	
			46	42		
비교예 9	H79 (대조용) / OBA	1.8 / 1.5	25	22		93.6
			28	14	615	
			32	32	534	
			32	24	553	
			36	17		
			41	41		
			54			

<327>

<328> 각각의 여러 비율의 단량체 성분에 있어서, 종이의 사이징은 보다 신속하게 전개되었으며 광학적 휘도도 대조용인 Hercon 79 반응성 사이징 유탁액에 비하여 부정적인 영향을 별로 받지 않았다. 실시예 16의 데이터를 도 8에 나타내었다.

<329> 종이 제조예 17 AKD 유탁액 중의 성분으로서의 양쪽성 촉진제 수지

<330> 본 실시예의 양쪽성 촉진제 수지는 합성예 #1과 유사한 합성 기술에 의해, DADMAC:AA:DAA::45:45:10의 비율로 제조했다. 침전된 탄산 칼슘이 15%가 아니라 18%이었다는 것을 제외하고는 이전 실시예와 동일한 방법으로 종이를 제조했다.

<331>

			광학적 휘도
H70 + -79(699ga1)	건조기 시간, 초 HST, 초	32 39 47 57 63 71 3 6 6 36 546 730	93.7
비교예 10 H70 + R203	건조기 시간, 초 HST, 초	40 46 54 64 75 89 5 4 7 42 75 505	92

<332> Hercon 70 반응성 사이즈(H70으로 약칭)를 45:40:10 양쪽성 촉진제 수지로 촉진했다. 비교예 10은 양쪽성 촉진제 수지를 포함하지 않았지만, Retene 203 양이온성 수지 및 유지 보조제(허큘리스 인코포레이티드로부터 구입, 미국 델라웨어주 윌밍톤)는 포함했다. 실시예 17의 데이터를 도 12에 나타내었다.

<333> 중합체 합성예 18

<334> 음이온성 성분으로서 알케닐 술포네이트기를 기재로 하는 양쪽성 촉진제 수지의 제조

<335> 50/50 DADMAC/AMPS의 실시예

<336> 하기 용액을 제조하고 균일하게 교반하고 사용 이전에 질소를 분무하면서 30분간 탈산소했다. (탈이온수를 모든 용액의 제조에 사용했다.) 목표 조성은 몰 기준으로 50/50 DADMAC/AMPS이었다. AMPS는 2-아크릴아미드-2-메틸-1-프로판 술폰산을 나타낸다. 탈이온수를 본 실험에 사용했다.

<337> 용액 A: 80.0g의 물+0.5g의 V-50

<338> 용액 B: 40.25g의 65% DADMAC 용액+84.4g의 물+57.25g의 AMPS(pH는 1%의 HCl로 3.7로 조정됨)

<339> 용액 C: 1.5g의 V-50+50ml의 물

<340> 용액 D: 1.0g의 V-50+10.0g의 물

<341> 용액 A를 오버헤드 교반기 및 질소 퍼지가 장착된 폐쇄된 반응기에 첨가했다. 용액 B를 반응기로 떨어지도록 고정된 첨가 깔때기로 첨가했다. 깔때기는 플라스크의 측면이 아닌 반응기 중의 액체로 직접 떨어지도록 고정되었다. 용액 C는 반응기로 천천히 펌핑되도록 했다.

<342> 중합의 정상 상태 도중에, 약 60rpm에서의 균일한 교반을 반응기에 대해 유지했다. 질소 퍼지를 반응 전체에 대해 유지했다. 응축기를 반응기 상부의 하나의 출구에 부착했다. 질소 퍼지는 액체 트랩을 통한 응축기의 상부를 통해 반응에 대해 수행했다.

<343> 반응기를 75℃로 가열했다. 75℃에 도달하면, 용액 B 및 C를 첨가하기 시작했으며 10시간 동안 균일한 속도로 완전히 첨가했다. 10시간 후에 온도를 90℃로 2시간 동안 상승시켰다. 10시간 후에 용액 D도 첨가했다. 2시간 후에 보다 높은 온도에서 반응물을 천천히 실온으로 냉각했다. 샘플을 물로 대략 20% 고체로 희석했다. 플라스크를 개방하고 중합체 용액을 분석했다.

<344> 중합체 용액은 18.3% 고체였다. C-13 NMR 분석에 의해 용액이 48부(몰 기준)의 AMPS 단위 및 35부의 DADMAC 단위의 중합체를 포함한다는 것을 알았다. 동일한 기준에서 이것은 18부의 잔류 DADMAC를 포함했다.

<345> 중합체 합성예 19

<346> 음이온성 성분으로서 알케닐 술포네이트기를 기재로 하는 양쪽성 촉진제 수지의 제조

<347> 63/33 DADAMC/AMPS의 중합체 합성예

<348> 하기 용액을 제조하고 균일하게 교반하고 사용 이전에 질소를 분무하면서 30분간 탈산소했다. (탈이온수를 모든 용액의 제조에 사용했다.) 목표 조성은 몰 기준으로 50/50 DADMAC/AMPS이었다. AMPS는 2-아크릴아미드-2-메틸-1-프로판 술폰산을 나타낸다. 탈이온수를 본 실험에 사용했다.

<349> 용액 A: 80.0g의 물+0.5g의 V-50

<350> 용액 B: 60.4g의 65% DADMAC 용액+126.7g의 물+42.9g의 AMPS(pH는 1%의 HCl 용액으로 3.8로 조정됨)

<351> 용액 C: 1.5g의 V-50+50ml의 물

<352> 용액 D: 1.0g의 V-50+10.0g의 물

<353> 용액 A를 오버헤드 교반기 및 질소 퍼지가 장착된 폐쇄된 반응기에 첨가했다. 용액 B를 반응기로 떨어지도록 고정된 첨가 깔때기로 첨가했다. 깔때기는 플라스크의 측면이 아닌 반응기 중의 액체로 직접 떨어지도록 고정되었다. 용액 C는 반응기로 천천히 펌핑되도록 했다.

<354> 중합의 정상 상태 도중에, 약 60rpm에서의 균일한 교반을 반응기에 대해 유지했다. 질소 퍼지를 반응 전체에 대해 유지했다. 응축기를 반응기 상부의 하나의 출구에 부착했다. 질소 퍼지는 액체 트랩을 통한 응축기의 상부를 통해 반응에 대해 수행했다.

<355> 반응기를 75℃로 가열했다. 75℃에 도달하면, 용액 B 및 C를 첨가하기 시작했으며 10시간 동안 균일한 속도로 완전히 첨가했다. 10시간 후에 온도를 90℃로 4시간 동안 상승시켰다. 10시간 후에 용액 D도 첨가했다. 4시간 후에 보다 높은 온도에서 반응물을 천천히 실온으로 냉각했다. 샘플을 물로 대략 20% 고체로 희석했다. 플라스크를 개방하고 중합체 용액을 분석했다.

<356> 중합체 용액은 18.1% 고체였다. C-13 NMR 분석에 의해 용액이 27부(몰 기준) AMPS 단위 및 42부의 DADMAC 단위의 중합체를 포함한다는 것을 알았다. 동일한 기준에서 이것은 31부의 잔류 DADMAC를 포함했다.

<357> 종이 제조예 20 알케닐 술포네이트기로부터 유도된 중합체 조성물의 비교

<358> 중합체의 음이온성 단량체 성분으로 알케닐 술포네이트기를 포함하는 단량체도 또한 사이징을 촉진한다. 하기 결과는 종이에 0.075%의 OBA가 첨가된 샘플에 대한 것으로서 양이온성 촉진제 수지를 알케닐 술포네이트와의 양쪽성 촉진제 수지와 비교했다. APR를 포함하는 알케닐 술포네이트의 합성은 중합체 합성예 18 및 19에 기재되어 있다. 촉진제의 첨가량을 다음에 기재한다. AKD는 허큘리스의 AKD 사이징제 유탁액의 형태로 첨가했다. 촉진제 수지를 사이즈 프레스 전분 용액 중 AKD 유탁액과 함께 첨가했다. 종이에 AKD를 첨가하는 양은 매 경우마다 0.09%이었다.

<359>

샘플	촉진제 수지	촉진제 수지의 양	광학적 휘도
20-1	F	0.030%	95.1
20-2	F	0.030%	95.2
비교예 11	없음	없음	(OBA 없음)
89.6	없음	없음	95.5
비교예 12	C	0.030%	93.2
비교예 13	I	0.030%	93.8
비교예 14			
양이온성 촉진제 수지 C. 폴리(DADMAC) H. 폴리(DADMAC/아크릴아미드) 50:50 (동반 사이징 데이터를 얻을 수 없다면 제외한다.) I. 폴리(DADMAC/비닐피롤리돈) 50:50 양쪽성 촉진제 수지 D. 폴리(DADMAC/AA/DAA*HCl) 50:50:0 몰 기준 F. 폴리(DADMAC/2-아크릴아미드-2-메틸-1-프로판 술폰산) 50:50 G. 폴리(DADMAC/2-아크릴아미드-2-메틸-1-프로판 술폰산) 66:33			

<360> DADMAC와의 술포네이트 공단량체를 첨가하면 OBA 수지를 저촉하는 것이 줄어든다. 비이온성 단량체, 아크릴아

미드 또는 비닐피롤리돈을 첨가하면 OBA 저촉만을 줄이는데 이것은 중합체 중의 DADMAC 양의 희석때문일 것으로 예측된다. 이러한 셋트의 실험에 대해 비교예 11 및 12는 종이 휘도에 대한 OBA 첨가 효과를 보여주었는데, 89.6 대 95.5이었다.

<361> 실시예 20의 데이터를 도 9에 나타내었다.

<362> 종이 제조예 21 술포네이트기를 포함하는 중합체 조성물의 비교; 종이에 OBA를 첨가하지 않았다.

<363> 술포네이트 단량체의 첨가는 초기 건조 도중에 사이징 속도의 촉진제로서 기타 단량체(DADMAC)의 효능을 저하시키는 것으로 보인다; 반면에, AA의 첨가는 그렇지 않았다. 하기 샘플은 광학 증백제를 포함하지 않았다. 게다가, 보다 다량의 2-아크릴아미드-2-메틸-1-프로판 술폰산을 포함하는 중합체를 첨가하면, 사이징 속도의 증진 정도가 작아졌다. OBA가 2-아크릴아미드-2-메틸-1-프로판 술폰산 단량체를 포함하는 중합체로 첨가될 때 사이징 속도가 증진되지 않았다. 양쪽성 촉진제 수지는 0.015%로 첨가되었다.

<364>

샘플	촉진제 수지		
21-1	D	건조기 시간, 초	22 24 26 30 33 37
		HST, 초	14 29 79 135 247 234
21-2	F	건조기 시간, 초	24 26 29 32 35
		HST, 초	12 81 194 103 236
21-3	G	건조기 시간, 초	23 26 28 32 37
		HST, 초	11 42 43 95 290
비교예 14	Hercon 70 반응성 사이즈	건조기 시간, 초	23 25 27 29 39
		HST, 초	8 30 42 38 252
양쪽성 촉진제 수지 D. 폴리(DADMAC/AA/DAA*HCl) 50:50:0 몰 기준 F. 폴리(DADMAC/2-아크릴아미드-2-메틸-1-프로판 술폰산) 50:50 G. 폴리(DADMAC/2-아크릴아미드-2-메틸-1-프로산 술폰산) 66:33			

<365> 알케닐 술포네이트 양쪽성 촉진제 수지는 사이징을 증진했다. 실시예 21의 데이터는 도 9에 기재했다.

<366> 종이 제조예 22 알케닐 술포네이트기를 포함하는 중합체 조성물의 비교; 종이에 OBA를 첨가하지 않았다.

<367> 술포네이트 단량체를 첨가하면 초기 건조 도중에 사이징 속도의 촉진제로서 기타 단량체(DADMAC)의 효능을 저하시키는 것으로 보인다; 반면에, AA의 첨가는 그렇지 않았다. 하기 샘플은 광학 증백제를 포함하지 않았다. 게다가, 보다 다량의 2-아크릴아미드-2-메틸-1-프로판 술폰산을 포함하는 중합체를 첨가하면, 사이징 속도의 증진 정도가 작아졌다. OBA가 2-아크릴아미드-2-메틸-1-프로판 술폰산 단량체를 포함하는 중합체가 첨가될 때 사이징 속도가 증진되지 않았다. 양쪽성 촉진제 수지는 0.030%로 첨가되었다.

<368>

22-1	D	건조기 시간, 초	22 24 26 29 34 37
		HST, 초	17 35 116 174 173 432
22-2	F	건조기 시간, 초	24 26 29 32 36
		HST, 초	5 33 31 59 138
22-3	G	건조기 시간, 초	25 28 31 33 38
		HST, 초	8 41 30 73 216
양쪽성 촉진제 수지 D. 폴리(DADMAC/AA/DAA*HCl) 50:50:0 몰 기준 F. 폴리(DADMAC/2-아크릴아미드-2-메틸-1-프로판 술폰산) 50:50 G. 폴리(DADMAC/2-아크릴아미드-2-메틸-1-프로산 술폰산) 66:33			

<369> 알케닐 술포네이트 양쪽성 촉진제 수지는 사이징을 개선했다. 실시예 22에 대한 데이터를 도 10에 나타내었다.

<370> 종이 제조예 23 기타 단량체 성분과의 양쪽성 촉진제 수지

<371> 양쪽성 촉진제 수지를 단량체 혼합물 중의 기타 단량체와 함께 제조했다. 합성 기술은 합성예 1-8과 거의 동일했지만 기타 단량체를 중합체 반응 혼합물에 하나의 단량체 흐름으로 첨가했다. 기타 단량체의 예를 하기 표에 기재했다. 배합물 중 몰비를 하기 표에 기재했다.

<372>

H70+50:50::DADMAC:AA	건조기 시간, 초 HST, 초	19 20 23 25 27 29 12 14 41 118 100 247
H70+48:48:4::DADMAC:AA:스티렌	건조기 시간, 초 HST, 초	19 20 22 24 27 30 12 16 42 55 86 157
H70+45:45:10::DADMAC:AA:DAA-HCl DADMAC:AA:DAA-HCl	건조기 시간, 초 HST, 초	20 21 23 25 27 32 85 65 81 111 230 336
H70+37.5:37.5:25.1::DADMAC:AA:DAA:TEGDMA DADMAC:AA:DAA:TEGDMA	건조기 시간, 초 HST, 초	19 20 24 27 30 22 72 137 137 232
여기에서 TEGDMA는 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트이다.		

<373> 양쪽성 촉진제 수지를 스티렌 및 TEGDMA와 같은 기타 단량체 단위와 함께 제조할 수 있었다. 실시예 23의 데이터를 도 11에 기재했다.

<374> **비교 합성예 1**

<375> 디알릴디메틸-암모늄 클로라이드(DADMAC) 및 디알릴암모늄 클로라이드(DAA.HCl)의 수용성 공중합체를 본 실시예에서 다음과 같이 제조했다. 중합 반응 생성물 중에 사용된 단량체 몰비는 약 8:2의 DADMAC:DAA.HCl이었다.

<376> 53.8부의 65%의 물 중 디알릴디메틸암모늄 클로라이드를 14.5부의 49.8%의 물 중 디알릴암모늄 클로라이드와 합해서 수성 혼합물을 제조했다. 2종의 단량체 성분의 수성 반응 혼합물을 40분간 질소로 탈기하고 교반하면서 55℃의 온도로 상승시켰다.

<377> 수용성 자유 라디칼 개시제인 4.23부의 9.09%의 탈기 물 중 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판) 히드로클로라이드를 0.4g/분의 속도로 수용액에 첨가했다. 개시제첨가를 완료한 후에 16.9부의 탈기 물을 첨가해서 반응 매질의 점도를 저하시키고, 혼합물을 약 90℃의 온도에서 유지했다.

<378> 하기 단계를 3회 반복했다: 4.23부의 9.09중량%의 탈기 물 중 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)히드로클로라이드를 신속하게 첨가하고 반응 혼합물을 1시간 동안 교반했다.

<379> 3회 반복 마지막의 1시간 교반 시에, 수성 반응 혼합물을 탄소 13 NMR에 의해 분석한 것은 95% 초과의 단량체가 중합되었다는 것을 나타내었다. 중합 반응 생성물에 대한 분자량 데이터는 Synchrom DATSEC 컬럼 세트(일련의 4000+1000+300+100 컬럼)을 사용하며 이동상으로서의 0.4M 리튬 아세테이트 및 2.0%의 에틸렌 글리콜(pH 4.5), 0.25mL/분의 속도에서의 수성 크기별 배제 크로마토그래피(SEC)에 의해 측정했다. 이들 SEC 측정은 중합 반응 생성물이 약 21,700의 수평균 분자량(Mn) 및 약 364,000의 중량 평균 분자량(Mw)을 가졌다는 것을 나타내었다.

<380> **비교 합성예 2**

<381> 디알릴디메틸암모늄 클로라이드의 단일중합체(100:0의 DADMAC:DAA.HCl 몰비)를 비교 합성예 11에서 제조했다.

<382> 269.5부의 60중량%의 물 중 디알릴디메틸암모늄 클로라이드를 질소로 약 30분 동안 탈기했다. 탈기 용액을 교반하면서 70℃로 상승시켰다. 온도 상승 후에, 23부의 증류, 탈기 물 중 2.56부의 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)히드로클로라이드를 약 25.7시간 동안 일정한 속도로 첨가했다. 개시제 첨가 개시 약 1.5, 1.7 및 4.3 시간 후에, 123.0, 120.6 및 59.2부의 증류, 탈기 물을 각각 첨가했다. 개시제 첨가 완료 약 1시간 후에, 혼합물을 공기로 에워싸고 주위 온도로 냉각시켰다. SEC 측정은 생성물이 약 385,000의 중량평균 분자량을 12.9의 다분산도로 가졌다는 것을 나타내었다. 탄소 13 NMR 분석은 95%(몰 기준)의 단량체가 중합되었다는 것을 지시했다.

<383> 종이 제조 비교예 1 양이온성 촉진제 수지에 대한 종이 휘도 손실

<384> 전형적인 양이온성 촉진제 수지를 사용해서 종이를 제조하고 광학적 휘도를 측정했다. 이들 전형적인 물질은 폴리(DADMAC) 고분자량, 폴리(DADMAC) 중분자량, 폴리(디메틸아민/에피클로리딘), 폴리에틸렌이민 및 중성

수지, 폴리(아크릴아미드)였다. 폴리(DADMAC), 폴리에틸렌이민 및 폴리(아크릴아미드)는 시그마 알드리치 케미칼(미국 위스콘신주 밀워키)로부터 구입했다. 폴리(디메틸아민/에피클로리딘)은 **RETEN(등록상표) 201 양이온성 수지** 및 **유지 보조제**로서 구입했다. 양이온성 촉진제 수지의 양이온성 성질 및 일정량의 양이온성 촉진제 수지를 첨가하는 것은 광학 증백제의 효능을 저하시킬 것이다. 이것을 비교 근거로서 증명하기 위해, 이들 각각의 양이온성 밀도를 양이온성 성분의 적정에 의해 측정했다. 양이온성 수지 제품의 전하 밀도는 pH 8.0에서 측정했다. 콜로이드 적정을 사용했다. 전하 밀도는 제품 고체의 그램 당의 밀리당량으로 단위 중량 당의 양전하의 양이다.

<385> 샘플을 포타슘 폴리(비닐 술페이트), KPVS로 적정해서 콜로이드를 형성했다. 일단 모든 전하가 적정되고나면, 과량의 KPVS는 종료 시점 지시제인 톨루엔 블루와 반응하게 되어 청색에서 보라색으로 바뀐다. 620nm로 고정된 딥 프로브 비색계 및 자동 적정계(아날로그 또는 디지털)를 사용하여 적정을 수행했다. 전하 밀도는 적정 결과로부터 건조 고체를 기준으로 하여 계산했다. 전하 밀도는 밀리당량/그램으로 기록되었다. 양이온성 촉진제 수지로 인한 총 전하는 전하 밀도 곱하기 lbs/ton의 양이온성 촉진제 수지의 양이었다. 이들 촉진제 수지 각각에 대해 종이를 제조하고 광학적 휘도를 측정했다. 비촉진 종이는 96.5의 휘도를 가졌다. 그리고 측정된 광학적 휘도를 양이온성 촉진제 수지의 두개의 양에 대해 기록했다. 총 전하가 증가되면 휘도 손실도 증가되었다. 양이온성 촉진제 수지는 종이의 광학적 휘도에 부정적인 영향을 미쳤다. 종이 제조 방법의 이러한 세트의 결과는 다음과 같다: AKD 없음; 1.5lbs/ton의 OBA; 80lbs/ton의 저점도 음이온성 전분, 사용되는 물은 100 ppm의 경도를 가졌지만, 알칼리성이 첨가되지는 않았다.

<386> 이러한 정보는 도 1에 나타내었다.

<387>

전형적인 상업적 양이온성 촉진제 수지	측정 전하 밀도	첨가 속도	총 전하	휘도 손실(1.5#/T OBA)
고분자량 폴리(DADMAC)	6.1	0.25 0.5	1.53 3.05	0.85 1.65
중분자량 폴리(DADMAC)	6	0.25 0.5	1.5 3	0.95 1.5
폴리(디메틸아민/에피클로히드린)	6.1	0.25 0.5	1.53 3.05	0.6 1.15
폴리에틸렌이민	11.2	0.25 0.5	2.8 5.6	1.1 2.5
폴리(아크릴아미드)(중성 수지)	0	0.25 0.5	0 0	0 0

<388> 종이 제조 비교예 2 폴리(DADMAC) 및 폴리(DADMAC/DAA-HCL) 양이온성 촉진제 수지가 사용될 때의 휘도의 저하.

<389> 폴리(DADMAC) 및 폴리(DADMAC/DAA-HCL)은 각각 중합체 합성 비교예 1 및 2에 의해 합성했다. OBA를 1lb/ton으로 첨가했다. 이들 양이온성 촉진제 수지를 사용하여 종이를 제조하고 광학적 휘도를 측정했다. 보다 많은 양의 촉진제 수지가 첨가되면 종이 휘도에 대해 보다 더 부정적인 영향을 미쳤다. 이 데이터는 도 2에 나타내었다.

<390>

#/T 양이온성 촉진제에 대한 휘도				
#/T 양이온성 촉진제	0.38	0.75	1.12	1.12
폴리(DADMAC)	91.7	91.2	90.7	
폴리(DADMAC/DAA-HCl)			90.6	
양이온성 첨가제를 전혀 첨가하지 않은 종이의 휘도는 92.2이었다.				

도면의 간단한 설명

<41> 도 1은 상업적인 양이온성 촉진제 수지가 어떻게 광학 증백제를 저해하는지를 나타내는 그래프이다.

<42> (도 1: 종이 휘도의 손실을 야기하는 양이온성 촉진제 수지, 휘도 손실, 총 전하량(양이온성 수지의 양x그의 전하 밀도))

<43> 도 2는 2종의 상업적으로 사용되는 양이온성 촉진제 수지인 폴리(DADMAC) 및 폴리(DADMAC/DAA.HCl)이 어떻게 광학 증백제의 효능을 저하시키는지를 나타내는 그래프이다.

<44> (도 2: 휘도 대 양이온성 촉진제 수지의 첨가, 휘도, 촉진제 수지의 양, 폴리(DADMAC))

<45> 도 3은 양쪽성 촉진제 수지의 종이 사이징 효율을 나타내는 그래프이다.

<46> (도 3: 양쪽성 촉진제 수지에 의한 Hercon 195의 사이징 속도, 건조 시간, 초, OM=오프 머신 사이징, pH=2 80% 반사율에서 허큘리스 사이즈 시험에 의해 측정)

<47> 도 4는 여러 농도의 양쪽성 촉진제 수지의 효과를 보여주면서 양쪽성 촉진제 수지의 종이 사이징 효율을 나타내는 그래프이다.

<48> (도 4: 사이징 전개 속도: H 195: 여러 양쪽성 촉진제 수지 농도의 양쪽성 촉진제 수지, DAA-HCl 촉진제, 건조 시간, 초, 양쪽성 촉진제 수지, 중량%, OM=오프 머신 사이징, pH=2 80% 반사율에서 허큘리스 사이즈 시험에 의해 측정)

<49> 도 5는 양쪽성 촉진제 수지의 여러 비율의 단량체 성분의 효과를 보여주면서 양쪽성 촉진제 수지의 종이 사이징 효율을 나타내는 그래프이다.

<50> (도 5: 여러 몰비의 양쪽성 촉진제 수지 단량체 성분에 대한 사이징 전개 속도, 건조 시간, 초, OM=오프 머신 사이징, pH=2 80% 반사율에서 허큘리스 사이즈 시험에 의해 측정)

<51> 도 6은 양쪽성 촉진제 수지의 여러 비율의 단량체 성분의 효과를 보여주면서 양쪽성 촉진제 수지의 종이 사이징 효율을 나타내는 그래프이다.

<52> (도 6: 여러 몰비의 양쪽성 촉진제 수지 단량체 성분에 대한 사이징 전개 속도, 건조 시간, 초, OM=오프 머신 사이징, pH=2 80% 반사율에서 허큘리스 사이즈 시험에 의해 측정)

<53> 도 7은 양쪽성 촉진제 수지의 여러 비율의 단량체 성분의 효과를 보여주면서 양쪽성 촉진제 수지의 종이 사이징 효율을 나타내는 그래프이다.

<54> (도 7: 여러 몰비의 양쪽성 촉진제 수지의 사이징 전개 속도, 건조 시간, 초, OM=오프 머신 사이징, pH=2 80% 반사율에서 허큘리스 사이즈 시험에 의해 측정)

<55> 도 8은 양쪽성 촉진제 수지의 종이 사이징 효율을 나타내는 그래프이다.

<56> (도 8: 사이징 전개 속도, 건조 시간, 초, 1:1 DADMAC:AA로 제조된 H 79, OM=오프 머신 사이징, pH=2 80% 반사율에서 허큘리스 사이즈 시험에 의해 측정)

<57> 도 9는 알케닐 술포네이트 단량체 성분의 양쪽성 촉진제 수지에 대한 효과를 보여주면서 양쪽성 촉진제 수지의 종이 사이징 효율을 나타내는 그래프이다.

<58> (도 9: 사이징 전개 속도, 알케닐 술포네이트 음이온성 단량체, 건조 시간, 초, OM=오프 머신 사이징, pH=2 80% 반사율에서 허큘리스 사이즈 시험에 의해 측정)

<59> 도 10은 알케닐 술포네이트 단량체 성분의 양쪽성 촉진제 수지에 대한 효과를 보여주면서 양쪽성 수지의 종이 사이징 효율을 나타내는 그래프이다.

<60> (도 10: 사이징 전개 속도, 알케닐 술포네이트 음이온성 단량체 -경화 속도-10#/T 양이온성 전분, OBA 없음, 건조 시간, 초, OM=오프 머신 사이징, pH=2 80% 반사율에서 허큘리스 사이즈 시험에 의해 측정)

<61> 도 11은 기타 단량체 성분의 양쪽성 촉진제 수지에 대한 효과를 보여주면서 양쪽성 촉진제 수지의 종이 사이징 효율을 나타내는 그래프이다.

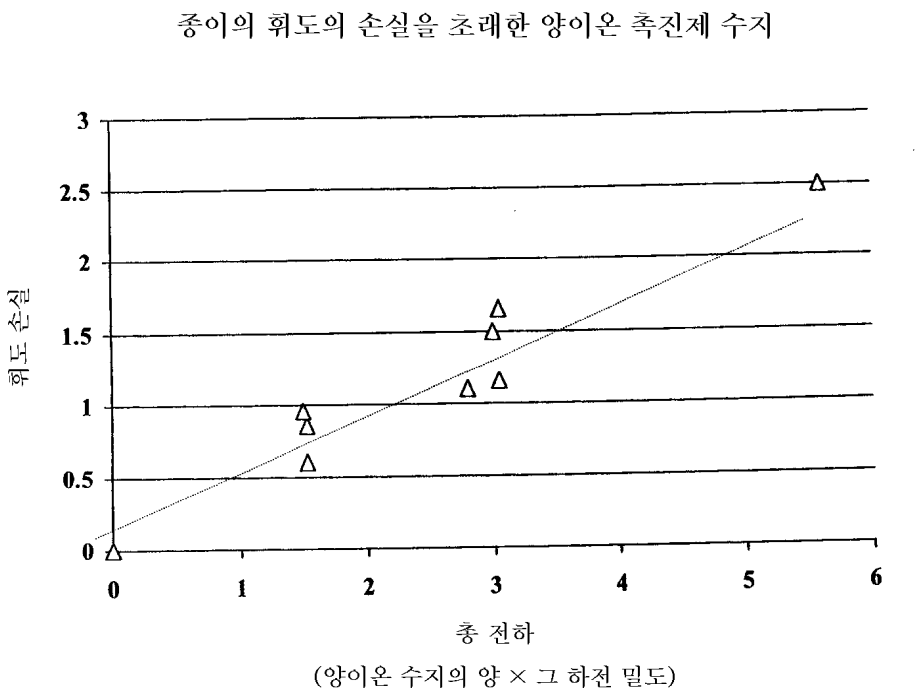
<62> (도 11: 사이징 전개 속도, 기타 예의 단량체들, 건조 시간, 초, OM=오프 머신 사이징, pH=2 80% 반사율에서 허큘리스 사이즈 시험에 의해 측정)

<63> 도 12는 양쪽성 촉진제 수지의 종이 사이징 효율을 최종 제품의 광학적 휘도와 함께 나타내는 그래프이다.

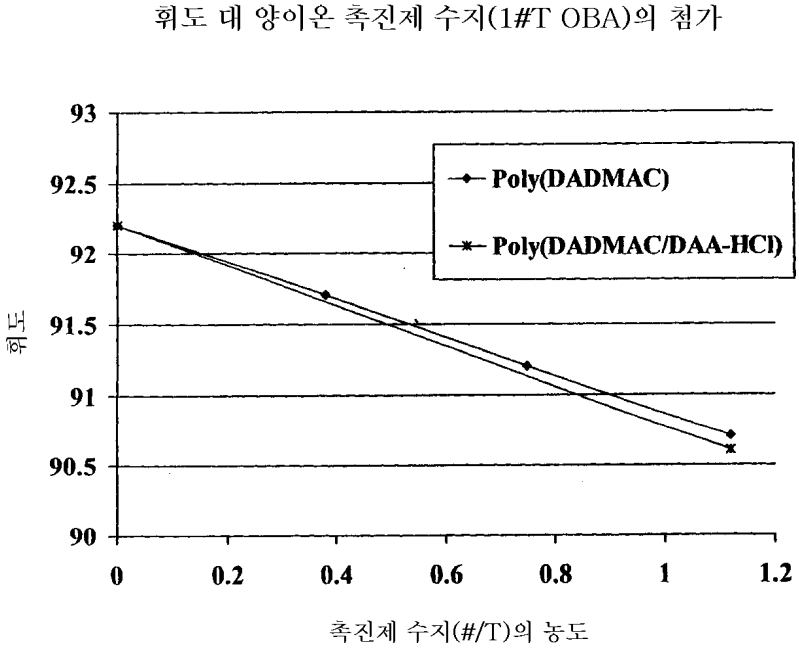
<64> (도 12: 양쪽성 촉진제 수지에 대한 사이징 전개 속도와 지시된 휘도, 중합체, 휘도, 건조 시간, 초)

도면

도면1

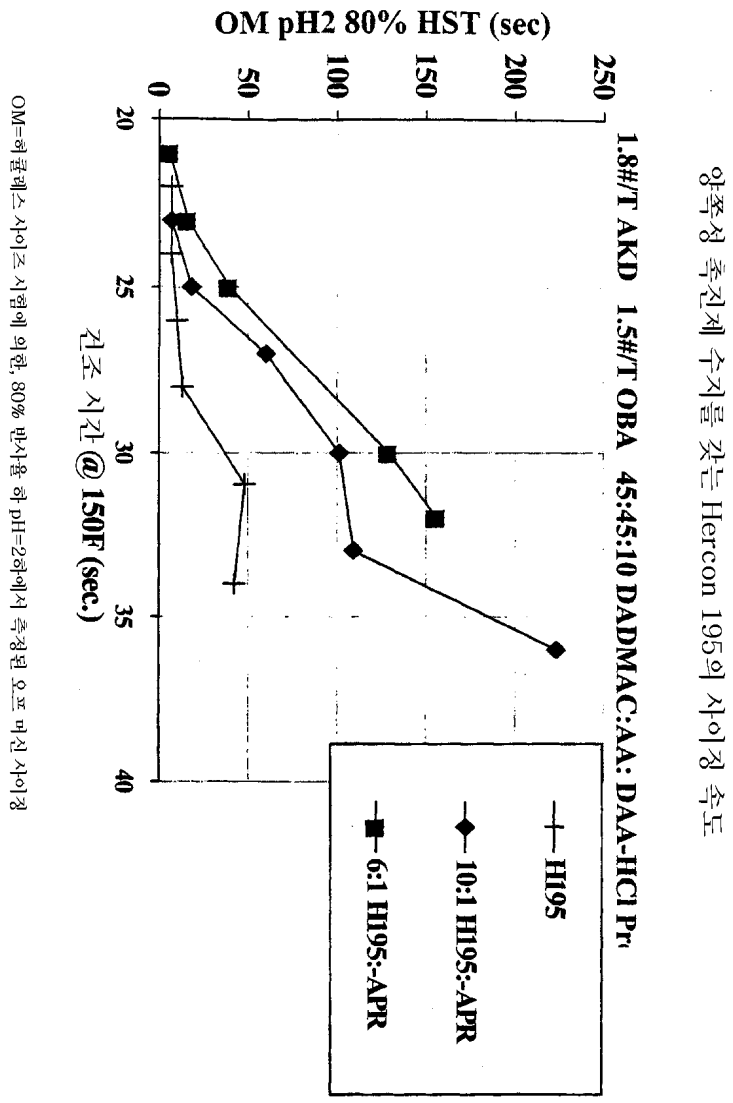


도면2



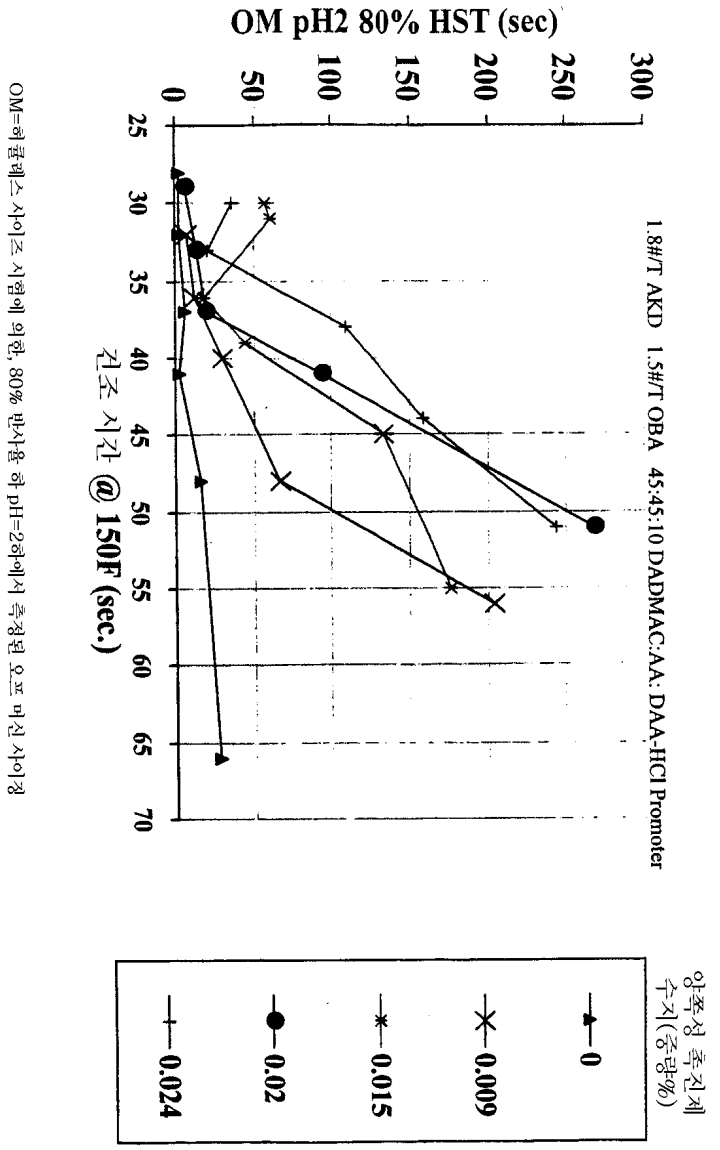
도면3

양쪽성 촉진제 수지를 갖는 Hercon 195의 사이징 속도

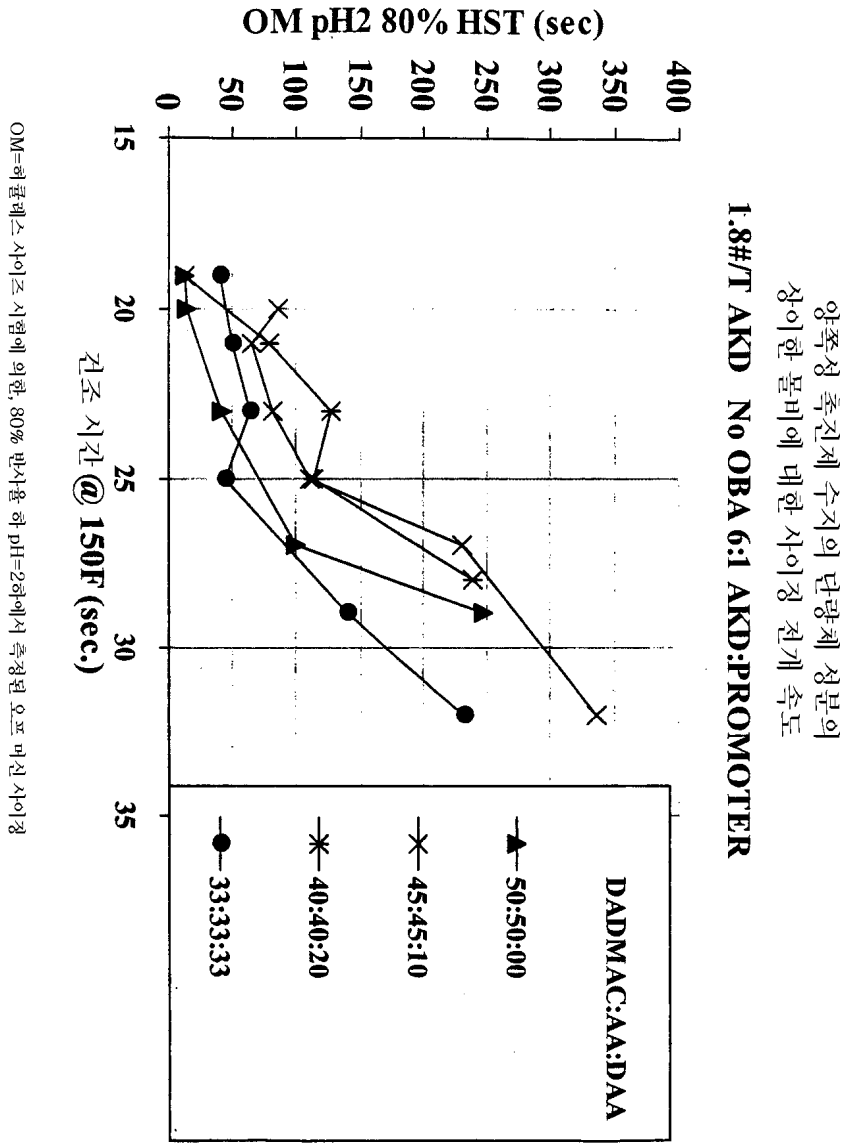


OM=허큘레스 사이즈 시험에 의한, 80% 반사율 하 pH=2하에서 측정된 오프 머신 사이징

도면4

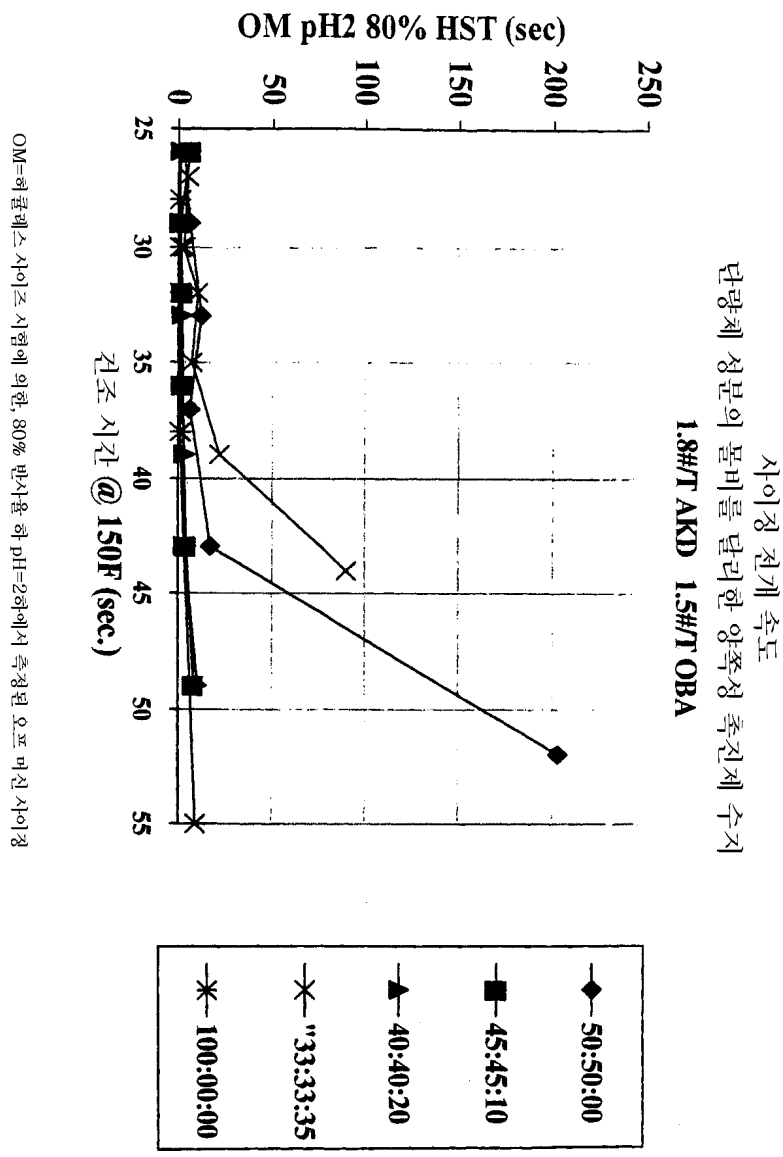

사이징 전개 속도 : H195: 상이한 양쪽성 촉진제 수지의 농도에서의 양쪽성 촉진제 수지
OM pH2 80% HST (sec)
300
250
200
150
100
50
0
25 30 35 40 45 50 55 60 65 70
건조 시간 @ 150F (sec.)
1.8#/T AKD 1.5#/T OBA 45:45:10 DADMAC:AA: DAA-HCl Promoter
양쪽성 촉진제 수지(중량%)
0
0.009
0.015
0.02
0.024
OM=허큘레스 사이즈 시험에 의한, 80% 반사율 하 pH=2하에서 측정된 오프 머신 사이징

도면5



OM=허큘레스 사이즈 시험에 의한, 80% 반사율 하 pH=2하에서 측정된 오프 머신 사이징

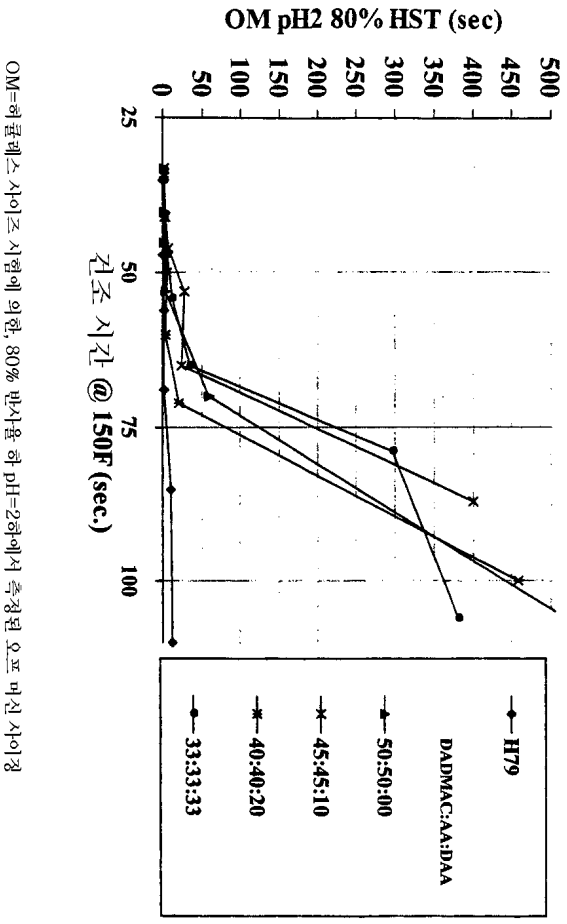
도면6



사이징 전개 속도
단량체 성분의 몰비를 달리한 양쪽성 촉진제 수지
1.8#/T AKD 1.5#/T OBA

OM=헤큘레스 사이즈 시험에 의한, 80% 반사율 하 pH=2하에서 측정된 오프 머신 사이징

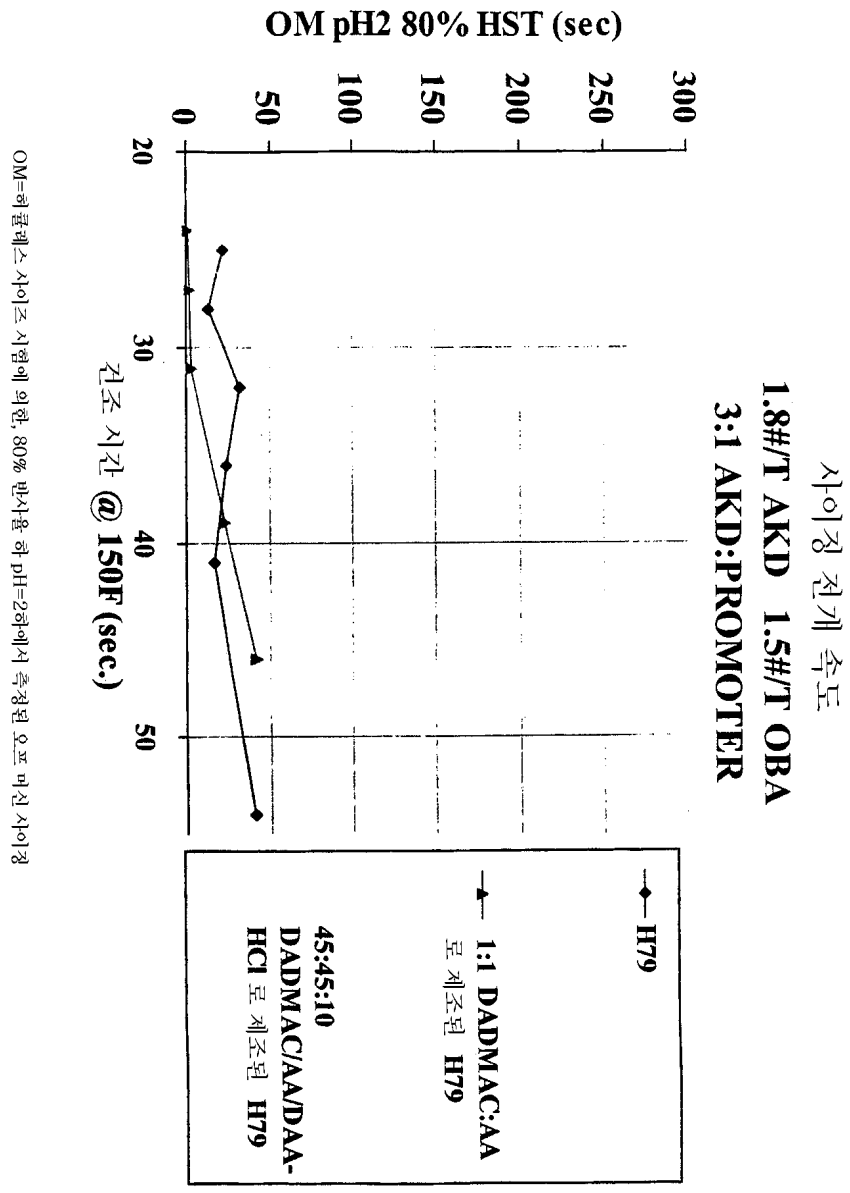
도면7



사이징 전개 속도
양쪽성 촉진제 수지의 몰비를 변화시키는 시험
1.8#/T AKD 1.5#/T OBA 6:1 AKD:PROMOTER

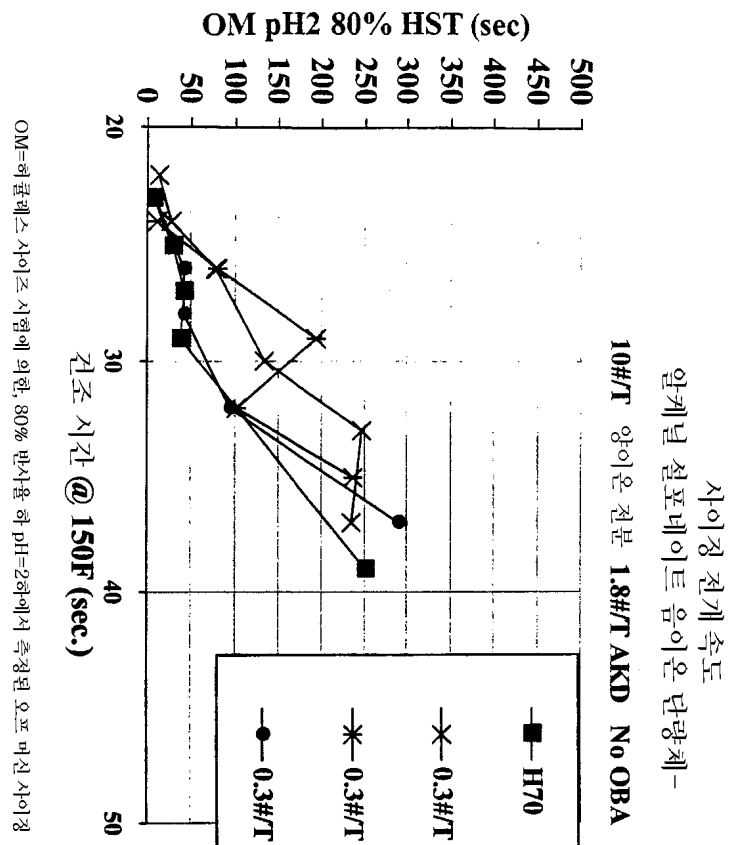
OM=허큘레스 사이즈 시험에 의한, 80% 반사율 하 pH=2하에서 측정된 오프 머신 사이징

도면8



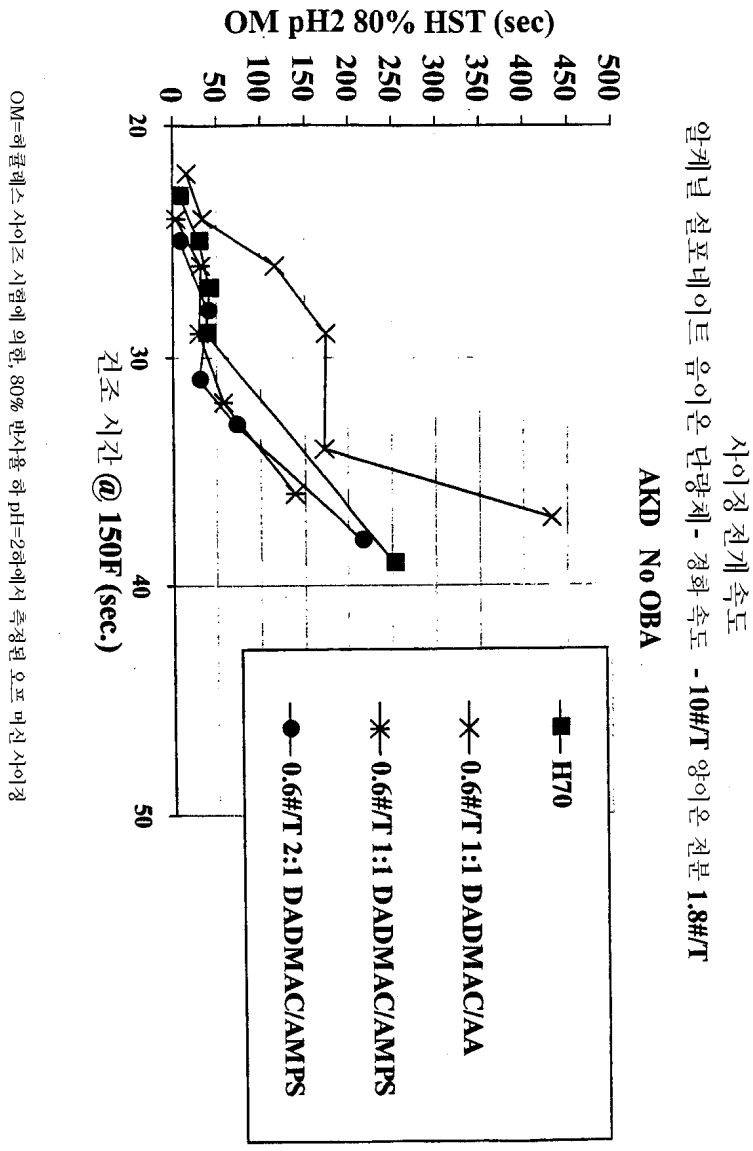
OM=허큘레스 사이즈 시험에 의한, 80% 반사율 하 pH=2하에서 측정된 오프 머신 사이징

도면9

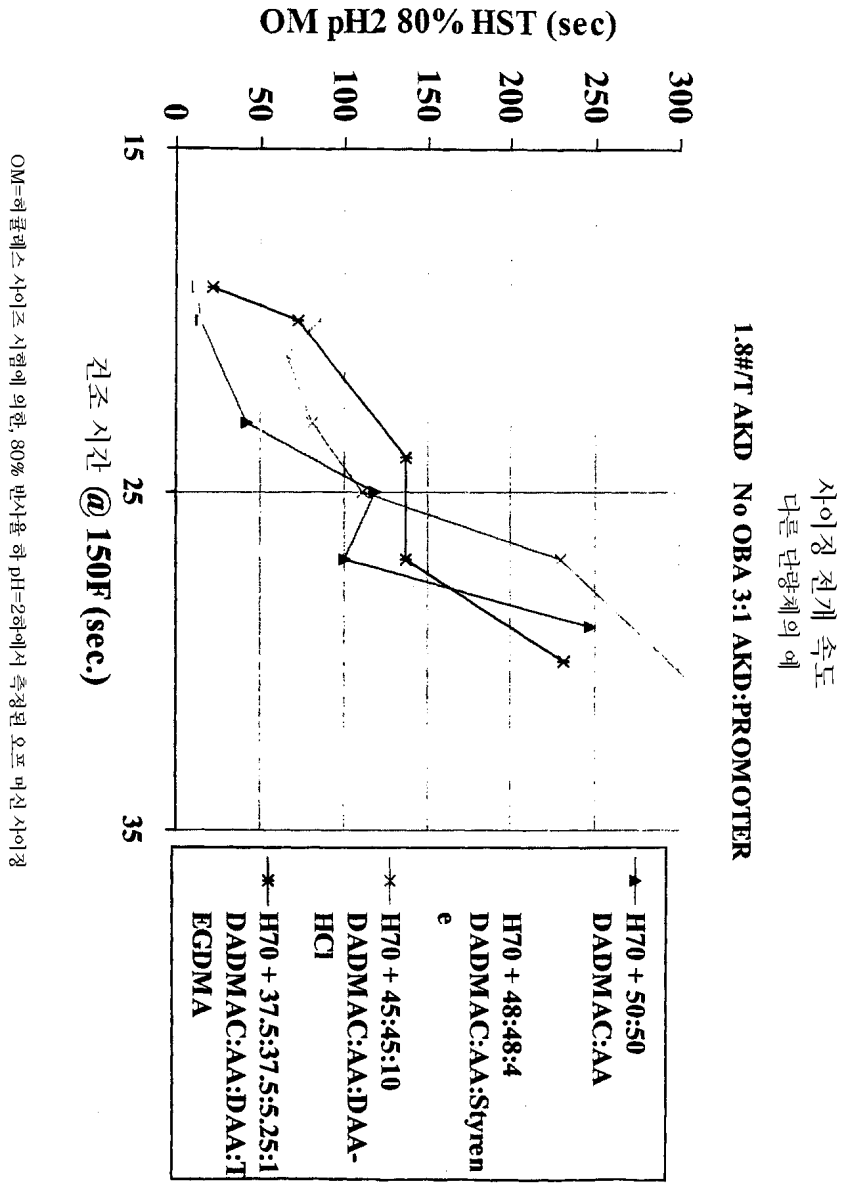


OM=허큘레스 사이즈 시험에 의한, 80% 반사율 하 pH=2하에서 측정된 오프 머신 사이징

도면10

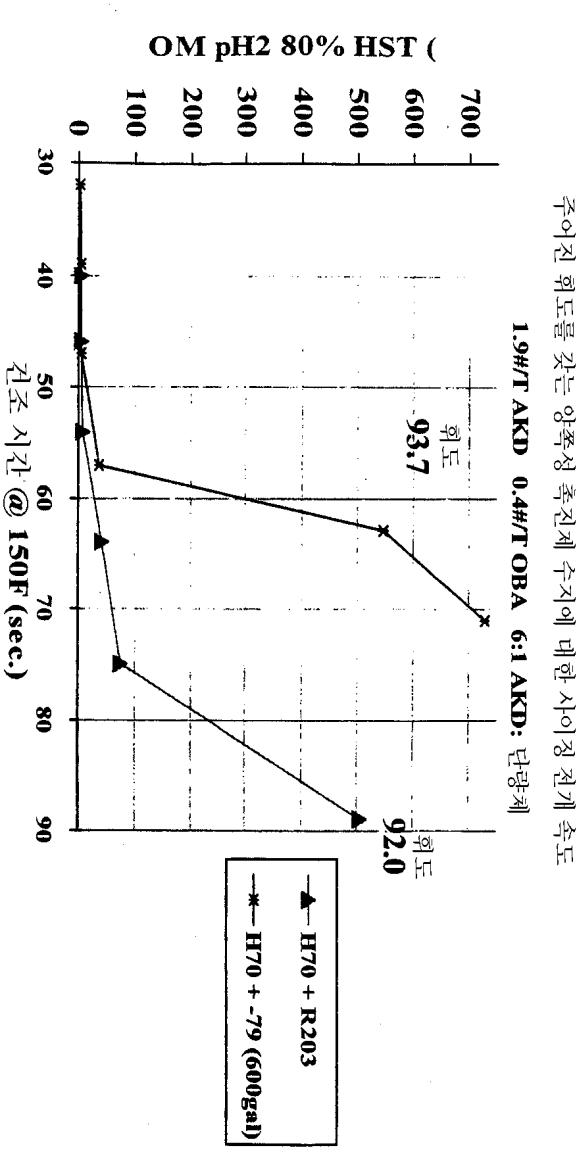

사이징 전개 속도
알케닐 석신네이트 음이온 단량체 - 경화 속도 -10#/T 양이온 전분 1.8#/T
AKD No OBA
OM pH2 80% HST (sec)
건조 시간 @ 150F (sec.)
H70
0.6#/T 1:1 DADMAC/AA
0.6#/T 1:1 DADMAC/AMPS
0.6#/T 2:1 DADMAC/AMPS
OM=허큘레스 사이즈 시험에 의한, 80% 반사율 하 pH=2하에서 측정된 오프 머신 사이징

도면11



OM=허큘레스 사이즈 시험에 의한, 80% 반사율 하 pH=2하에서 측정된 오프 머신 사이징

도면12


주어진 휘도를 갖는 양쪽성 촉진제 수지에 대한 사이징 전개 속도
1.9#/T AKD 0.4#/T OBA 6:1 AKD: 단량체
OM pH2 80% HST (
건조 시간 @ 150F (sec.)
휘도
93.7
휘도
92.0
H70 + R203
H70 + -79 (600gal)