(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0080480
(43) 공개일자 2014년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/16 (2006.01) *C08F 2/32* (2006.01)
C08F 6/14 (2006.01) *C08F 220/56* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7005522
(22) 출원일자(국제) 2012년01월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년02월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/051139
(87) 국제공개번호 WO 2013/031245
국제공개일자 2013년03월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-185620 2011년08월29일 일본(JP)

(71) 출원인
하이모 가부시키가이샤
일본 도쿄도 시나가와쿠 니시고탄다 2쵸메 20반 1고
(72) 발명자
도나미 마나부
일본 도쿄도 시나가와쿠 니시고탄다 2쵸메 20반 1고 제28 고와 빌딩 하이모 가부시키가이샤 내
아오야마 기요시
일본 도쿄도 시나가와쿠 니시고탄다 2쵸메 20반 1고 제28 고와 빌딩 하이모 가부시키가이샤 내
히라타 가즈유키
일본 도쿄도 시나가와쿠 니시고탄다 2쵸메 20반 1고 제28 고와 빌딩 하이모 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **분말상 친수성 고분자 및 그 제조 방법, 및 그것을 이용한 응집 처리제**

(57) 요 약

본 발명은, 액체상의 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자를 에멀젼 브레이크에 의해 괴상화시킨 후, 그 괴상물을 조립하고, 건조시켜 분말상 친수성 고분자를 제공하는 것이다. 에멀젼 브레이커는, 이온성 계면활성제, HLB가 11~20의 비이온성 계면활성제, 혹은 친수성기와 소수성기를 가지는 유용성 고분자 화합물도 사용할 수 있다. 이 방법에 의해 얻어진 분말상 친수성 고분자는, 응집 처리제로서 우수한 효과를 발휘한다.

특허청구의 범위

청구항 1

유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자를 에멀젼 브레이크함으로써 괴상화시키고, 건조 후 세립화한 것을 특징으로 하는 분말상 친수성 고분자.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

에멀젼 브레이커를 상기 유중수형 에멀젼에 첨가하고, 상기 에멀젼 브레이크를 행하는 것을 특징으로 하는 분말상 친수성 고분자.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 에멀젼 브레이커가 이온성 계면활성제, HLB가 11~20의 비이온성 계면활성제 및 친수성기와 소수성기를 가지는 유용성 고분자 화합물로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 분말상 친수성 고분자.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 에멀젼 브레이크를, 기계적 전단을 가함으로써 행하는 것을 특징으로 하는 분말상 친수성 고분자.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에멀젼 브레이크를, 상기 에멀젼 브레이커와 상기 기계적 전단을 병용하는 것을 특징으로 하는 분말상 친수성 고분자.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에멀젼 브레이크시에 가열하는 것을 병용하는 것을 특징으로 하는 분말상 친수성 고분자.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

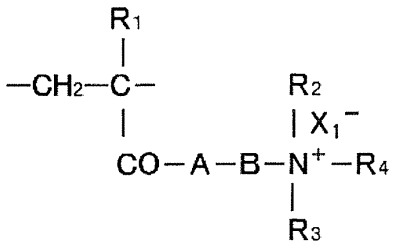
건조 전에 해쇄하여 조립(造粒)하는 것을 특징으로 하는 분말상 친수성 고분자.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자가 하기 일반식(1), (2), (3), (4), (5)로 표시되는 구조단위로부터 선택되는 1종 이상을 가지는 것을 특징으로 하는 분말상 친수성 고분자.

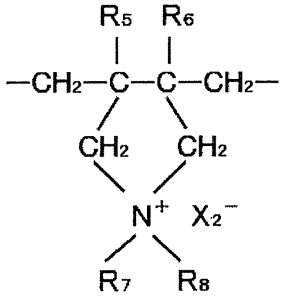
[화학식 1]



일반식(1)

R_1은 수소 또는 메틸기, R_2, R_3은 탄소수 1~3의 알킬기, 알콕시기, R_4는 수소, 탄소수 1~3의 알킬기, 알콕시기, 탄소수 7~20의 알킬기 혹은 아릴기이며, 동종이어도 이종이어도 된다. A는 O 또는 NH, B는 탄소수 2~4의 알킬렌기 또는 알콕실렌기, X_1^-는 음이온을 각각 나타낸다.

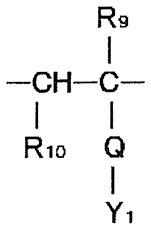
[화학식 2]



일반식(2)

R_5, R_6은 수소 또는 메틸기, R_7, R_8은 탄소수 1~3의 알킬기, 알콕시기 혹은 벤질기, X_2^-는 음이온을 각각 나타낸다.

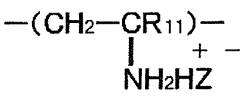
[화학식 3]



일반식(3)

R_9는 수소 또는 CH_2COOY_2, R_{10}은 수소, 메틸기 또는 $COOY_2$, Q는 SO_3^-, $C_6H_4SO_3^-$, $CONHC(CH_3)_2CH_2SO_3^-$, $C_6H_4COO^-$ 혹은 COO^-이며, Y_1, Y_2는 수소 또는 양이온을 각각 나타낸다.

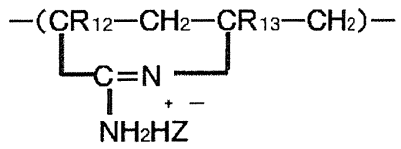
[화학식 4]



일반식(4)

R_{11}은 수소 또는 메틸기, H^+Z^-는 무기산 및/또는 유기산을 나타내며, 미중화시 H^+Z^-=0이다.

[화학식 5]



일반식(5)

R_{12}, R_{13}은 수소 또는 메틸기, H^+Z^-는 무기산 및/또는 유기산을 나타내며, 미중화시 H^+Z^-=0이다.

청구항 9

청구항 1 또는 청구항 8에 있어서,

상기 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자가, 상기 일반식(1) 혹은 (2)로 표시되는 구조 단위를 80~100몰%, 상기 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~20몰% 함유하는 것임을 특징으로 하는 분말상 친수성 고분자.

청구항 10

청구항 1, 청구항 8 또는 청구항 9에 있어서,

상기 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자가, 가교성 단량체를 공존시켜 중합한 것임을 특징으로 하는 분말상 친수성 고분자.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자가, 하기 친수성 고분자(A)와 친수성 고분자(B)의 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 분말상 친수성 고분자.

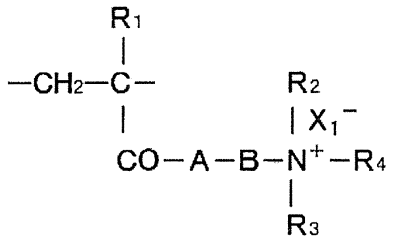
친수성 고분자(A) ;

하기 일반식(6)으로 표시되는 구조 단위를 80~100몰%, 상기 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~20몰%, 비이온성 단량체 구조 단위를 0~20몰%로 이루어지며, 중합시 상기 구조 단위에 대응하는 단량체 혹은 단량체 혼합물에 대해 질량으로 20~300ppm의 가교성 단량체를 첨가하여 중합한 것.

친수성 고분자(B) ;

하기 일반식(7) 혹은 상기 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 80~100몰%, 상기 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~20몰%, 비이온성 단량체 구조 단위를 0~20몰%로 이루어지는 단량체 혼합물을 중합한 것.

[화학식 6]

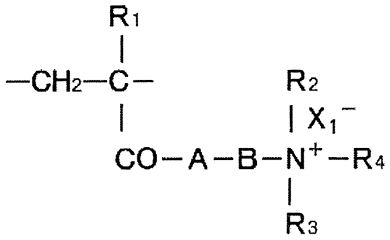


일반식(6)

R_1은 수소 또는 메틸기, R_2, R_3은 탄소수 1~3의 알킬기, 알콕시기, R_4는 탄소수 7~20의 알킬기 혹은 아릴기이다.

A는 O 또는 NH, B는 탄소수 2~4의 알킬렌기 또는 알콕실렌기, X_1^-는 음이온을 각각 나타낸다.

[화학식 7]



일반식(7)

R_1은 수소 또는 메틸기, R_2, R_3은 탄소수 1~3의 알킬기, 알콕시기, R_4는 수소, 탄소수 1~3의 알킬기, 알콕시기이다. A는 O 또는 NH, B는 탄소수 2~4의 알킬렌기 또는 알콕실렌기, X_1^-는 음이온을 각각 나타낸다.

청구항 12

청구항 1 내지 청구항 7, 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자가, 하기 친수성 고분자(A)와 친수성 고분자(C)의 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 분말상 친수성 고분자.

친수성 고분자(A) ;

상기 일반식(6)으로 표시되는 구조 단위를 80~100몰%, 상기 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~20몰%, 비이온성 단량체 구조 단위를 0~20몰%로 이루어지며, 중합시 상기 구조 단위에 대응하는 단량체 혹은 단량체 혼합물에 대해 질량으로 20~300ppm의 가교성 단량체를 첨가하여 중합한 것.

친수성 고분자(C) ;

상기 일반식(7) 혹은 상기 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 80~100몰%, 상기 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~20몰%, 비이온성 단량체 구조 단위를 0~20몰%로 이루어지며, 중합시 상기 구조 단위에 대응하는 단량체 혹은 단량체 혼합물에 대해 질량으로 20~300ppm의 가교성 단량체를 첨가하여 중합한 것.

청구항 13

청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,

평균 입자경이 0.3~5㎜의 범위 내인 것을 특징으로 하는 분말상 친수성 고분자.

청구항 14

유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자를 에멀젼 브레이크함으로써 괴상화시키고, 건조 후 세립화하는 것을 특징으로 하는 분말상 친수성 고분자의 제조 방법.

청구항 15

청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 기재된 분말상 친수성 고분자로 이루어지는, 응집 처리제.

청구항 16

청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 기재된 분말상 친수성 고분자로 이루어지는, 보류(歩留) 향상제 또는 여수성(濾水性) 향상제.

청구항 17

청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 기재된 분말상 친수성 고분자와 생전분, 카티온화 전분, 양성(兩性)화 전분, 변성 전분으로부터 선택되는 1종 이상으로 이루어지는, 지력(紙力) 증강제.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 분말상 친수성 고분자 및 그 제조 방법, 그 용도에 관한 것이다. 더 상세하게는, 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자를 에멀젼 브레이크에 의해 괴상화시킨 후, 그 괴상물을 조립(造粒)하고, 그 후 건조시켜 제조되는 분말상 친수성 고분자 및 분말상 친수성 고분자의 제조 방법, 및 그것을 이용한 응집 처리제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 친수성 고분자는 일반적으로 용액 상태, 건조 분말 고체 형태, 분산액 형태, 유중수형 에멀젼 각 형태로 시판되고 있다. 용액 형태에서는 친수성 고분자의 농도가 분자량 수백만 정도가 되면, 용액의 점도가 높아져, 5% 정도의 농도여도 취급이 매우 곤란하다. 분산액 혹은 유중수형 에멀젼에서는 친수성 고분자의 농도가 15%~50% 정도이며, 비교적 점도가 낮기 때문에, 취급이 용이하다.

[0003] 그 중에서도, 유중수형 에멀젼은 고도의 가교 구조를 가지는 고분자를 제조할 수 있다.

[0004] 특허 문헌 1에는, 가교된 수용성 카티온성의 단량체 중합물의 유중수형 에멀젼을 보류(歩留) 향상제 및 여수성(濾水性) 향상제로서 초지(抄紙) 공정에 적용하는 방법이 예시되어 있다. 한편, 분말상의 카티온성 수용성 고분자는, 그 외의 형태의 것과 비교해 소수성 용매, 물 혹은 분산제와 같은 불순물이 적은 특징이 있어, 수송 비용이나 환경 부하의 면에서 우위성이 있지만, 한 번 분말상이 되면 개량의 선택지가 좁아진다는 결점이 있다.

[0005] 그래서, 유중수형 에멀젼 중합을 행하고, 그 후 건조시켜 분말을 얻는 방법이 이용되고 있다. 유중수형 에멀젼은 액상이기 때문에, 분무 건조, 또는 전열 건조에 의해 얻을 수 있다. 생산 효율의 점에서, 유중수형 에멀젼을 건조하는 방법으로서 일반적인 방법은 분무 건조이다. 특허 문헌 2에는, 카티온성 수용성 고분자의 분무 건조물에 대해서 기재되어 있으며, 특허 문헌 3에는, 분무 건조에 의해 얻어진 가교된 카티온성 수용성 고분자와, 응집제로서의 적용이 예시되어 있다. 그러나, 분무 건조법으로는 0.1~100㎛의 미세분을 제조하기에는 효과적이지만, 비교적 큰 입자경은 제조할 수 없다. 용도에 따라서는 수백~수천㎛의 입자경을 가지는 분말이 선호되기 때문에, 분무 건조에 의해 얻어진 미세분말은 액체 바인더 등을 사용하여 조립할 필요가 있다. 또, 분무 건조법으로 건조 분말을 제조할 때, 건조기의 크기, 건조기의 온도, 송풍량, 체류시간, 분무기의 종류 등이 변화되면, 건조 분말의 입자경이 영향을 받을 가능성이 있다. 원하는 입자경의 분말을 얻기 위해, 건조 조건의 설정이 번잡해져 버린다는 결점이 있다. 이 외에, 건조 시에 액적을 체류시키지 않으면 안되기 때문에, 장치 자체도 커져, 설치하는 경우, 장소에 고심하는 등의 불리한 점이 있다.

[0006] 특허 문헌 4에서는, 계면활성제로서 카르본산의 알칼리 금속염을 사용하여 얻어진 소수성 폴리머 미립자의 에멀젼에, 강산을 혼합하여 폴리머 미립자를 응집시킨 후, 고액 분리, 건조하는 방법이 개시되어 있다. 특허 문헌 5에서는, 고무상 중합체 입자(A)의 수성 라텍스를 물에 대해 부분 용해성을 나타내는 유기 용매(B)와 물(D)를 혼합, 유기 용매(B)를 함유하는 고무상 중합체 입자(A)의 응집체(F)를 수상(E) 중에 생성시킨 후, 응집체(F)를 연속적으로 단리하는 방법이 개시되어 있다. 또 특허 문헌 6에서는, 유화 중합법으로 얻어진 라텍스액에, 유기 용제의 수용액을 응고시켜, 분리, 건조 후 분말로 하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 상기 특허 문헌 4~6의 방법은, 소수성 중합체 에멀젼에는 적용이 용이하지만, 친수성 중합물의 유중수형 에멀젼의 브레이크, 중합물의 분리에는 적용이 어렵다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1 : 일본국 특허공개 평10-140496호 공보

(특허문헌 0002) 특허 문헌 2 : 미국 공개 2004-0035317호 공보

(특허문헌 0003) 특허 문헌 3 : 일본국 특표 2001-516773호 공보

(특허문헌 0004) 특허 문헌 4 : 일본국 특허공개 2007-302861호 공보

(특허문헌 0005) 특허 문헌 5 : 일본국 특허공개 2005-248109호 공보

(특허문헌 0006) 특허 문헌 6 : 일본국 특허공개 평8-073520호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서 본 발명의 과제는, 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자를 건조시켜 분말상 친수성 고분자를 제조할 때에 있어서, 비교적 입자경이 크고, 건조 조건의 설정이 간략하며 또한 입자경이 건조 조건에 의존하지 않는 방법으로 제조되는, 분말상 친수성 고분자 및 그 제조 방법, 및 그것을 이용한 응집 처리제를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 액상의 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자를 에멀젼 브레이크시켜 괴상화하여 세립화시킴으로써, 분무 건조 이외 방법으로도 건조할 수 있게 되어, 상기의 과제를 해결할 수 있는 것을 발견했다. 즉 청구항 1의 발명은, 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자를 건조시켜 분말상 친수성 고분자를 제조하는 방법에 있어서, 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자를 에멀젼 브레이크함으로써 괴상화시키고, 건조 후 세립화한 것을 특징으로 하는 분말상 친수성 고분자이다.

[0010] 청구항 2의 발명은, 에멀젼 브레이커를 상기 유중수형 에멀젼에 첨가하고, 상기 에멀젼 브레이크를 행하는 것을 특징으로 하는 청구항 1에 기재된 분말상 친수성 고분자이다.

[0011] 청구항 3의 발명은, 상기 에멀젼 브레이커가 이온성 계면활성제, HLB가 11~20의 비이온성 계면활성제 및 친수성기와 소수성기를 가지는 유용성 고분자 화합물로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 청구항 2에 기재된 분말상 친수성 고분자이다.

[0012] 청구항 4의 발명은, 상기 에멀젼 브레이크를 기계적 전단을 가함으로써 행하는 것을 특징으로 하는 청구항 1에 기재된 분말상 친수성 고분자이다.

[0013] 청구항 5의 발명은, 상기 에멀젼 브레이크를, 상기 에멀젼 브레이커와 상기 기계적 전단을 병용하는 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 분말상 친수성 고분자이다.

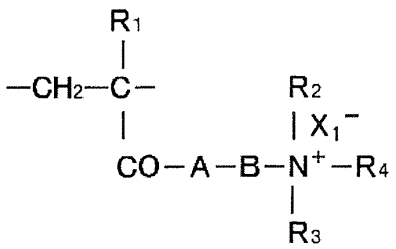
[0014] 청구항 6의 발명은, 상기 에멀젼 브레이크 시에 가열하는 것을 병용하는 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 분말상 친수성 고분자이다.

[0015] 청구항 7의 발명은, 건조 전에 해쇄하여 조립하는 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 기재된 분말상 친수성 고분자이다.

[0016] 청구항 8의 발명은, 상기 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자가 하기 일반식(1), (2), (3), (4), (5)로 표시되는 구조 단위로부터 선택되는 1종 이상을 가지는 것을 특징으로 하는 청구항 1에 기재된 분말상 친수성 고분자이다.

화학식 1

[0017]

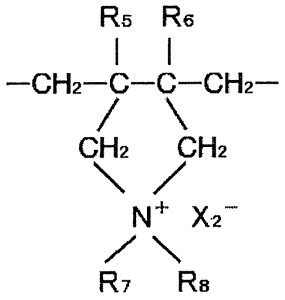


일반식(1)

[0018] R_1은 수소 또는 메틸기, R_2, R_3은 탄소수 1~3의 알킬기, 알콕시기, R_4는 수소, 탄소수 1~3의 알킬기, 알콕시기,

탄소수 7~20의 알킬기 혹은 아릴기이며, 동종이어도 이종이어도 된다. A는 O 또는 NH, B는 탄소수 2~4의 알킬렌기 또는 알콕실렌기, X_1^-는 음이온을 각각 나타낸다.

화학식 2

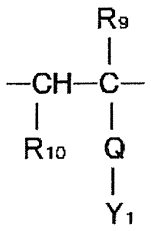


일반식(2)

[0019]

[0020] R_5, R_6은 수소 또는 메틸기, R_7, R_8은 탄소수 1~3의 알킬기, 알콕시기 혹은 벤질기, X_2^-는 음이온을 각각 나타낸다.

화학식 3

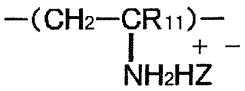


일반식(3)

[0021]

[0022] R_9는 수소 또는 CH_2COOY_2, R_{10}은 수소, 메틸기 또는 $COOY_2$, Q는 SO_3^-, $C_6H_4SO_3^-$, $CONHC(CH_3)_2CH_2SO_3^-$, $C_6H_4COO^-$ 혹은 COO^-이며, Y_1, Y_2는 수소 또는 양이온을 각각 나타낸다.

화학식 4

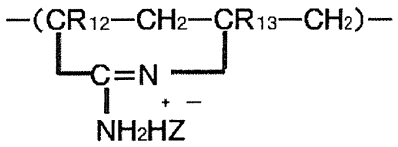


일반식(4)

[0023]

[0024] R_{11}은 수소 또는 메틸기, H^+Z^-는 무기산 및/또는 유기산을 나타내며, 미중화시 H^+Z^-=0이다.

화학식 5



일반식 (5)

[0025]

[0026] R_{12}, R_{13}은 수소 또는 메틸기, H^+Z^-는 무기산 및/또는 유기산을 나타내며, 미중화시 H^+Z^-=0이다.

[0027] 청구항 9의 발명은, 상기 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자가, 상기 일반식 (1) 혹은 (2)로 표시되는 구조 단위를 80~100몰%, 상기 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~20몰% 함유하는 것임을 특징으로 하는 청구항 1 혹은 청구항 8에 기재된 분말상 친수성 고분자.

[0028] 청구항 10의 발명은, 상기 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자가, 가교성 단량체를 공존시켜 중합된 것임을 특징으로 하는 청구항 1, 청구항 8 또는 청구항 9에 기재된 분말상 친수성 고분자이다.

[0029] 청구항 11의 발명은, 상기 친수성 고분자가, 하기 친수성 고분자(A)와 친수성 고분자(B)의 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 분말상 친수성 고분자.

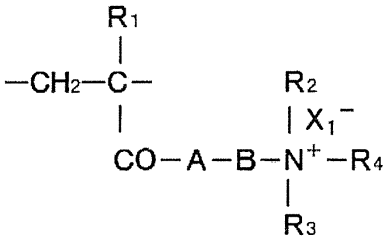
[0030] 친수성 고분자(A) ;

[0031] 하기 일반식(6)으로 표시되는 구조 단위를 80~100몰%, 상기 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~20몰%, 비이온성 단량체 구조 단위를 0~20몰%로 이루어지며, 중합시 상기 구조 단위에 대응하는 단량체 혹은 단량체 혼합물에 대해 질량으로 20~300ppm의 가교성 단량체를 첨가하여 중합한 것.

[0032] 친수성 고분자(B) ;

[0033] 하기 일반식(7) 혹은 상기 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 80~100몰%, 상기 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~20몰%, 비이온성 단량체 구조 단위를 0~20몰%로 이루어지는 단량체 혼합물을 중합한 것.

화학식 6



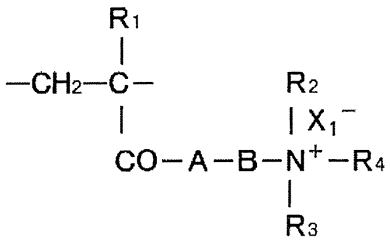
일반식 (6)

[0034]

[0035] R_1은 수소 또는 메틸기, R_2, R_3은 탄소수 1~3의 알킬기, 알콕시기, R_4는 탄소수 7~20의 알킬기 혹은 아릴기이다.

A는 O 또는 NH, B는 탄소수 2~4의 알킬렌기 또는 알콕실렌기, X_1^-는 음이온을 각각 나타낸다.

화학식 7



일반식(7)

[0036]

[0037] R_1은 수소 또는 메틸기, R_2, R_3은 탄소수 1~3의 알킬기, 알콕시기, R_4는 수소, 탄소수 1~3의 알킬기, 알콕시기이다. A는 O 또는 NH, B는 탄소수 2~4의 알킬렌기 또는 알콕실렌기, X_1^-는 음이온을 각각 나타낸다.

[0038] 청구항 12의 발명은, 상기 분말상 친수성 고분자가, 하기 친수성 고분자(A)와 친수성 고분자(C)의 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 청구항 7, 청구항 11 중 어느 한 항에 기재된 분말상 친수성 고분자.

[0039] 친수성 고분자(A);

[0040] 상기 일반식(6)으로 표시되는 구조 단위를 80~100몰%, 상기 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~20몰%, 비이온성 단량체 구조 단위를 0~20몰%로 이루어지며, 중합시 상기 구조 단위에 대응하는 단량체 혹은 단량체 혼합물에 대해 질량으로 20~300ppm의 가교성 단량체를 첨가하여 중합한 것.

[0041] 친수성 고분자(C);

[0042] 상기 일반식(7) 혹은 상기 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 80~100몰%, 상기 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~20몰%, 비이온성 단량체 구조 단위를 0~20몰%로 이루어지며, 중합시 상기 구조 단위에 대응하는 단량체 혹은 단량체 혼합물에 대해 질량으로 20~300ppm의 가교성 단량체를 첨가하여 중합한 것.

[0043] 청구항 13의 발명은, 평균 입자경이 0.3~5㎜인 범위 내인 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 기재된 분말상 친수성 고분자이다.

[0044] 청구항 14의 발명은, 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자를 에멀젼 브레이크함으로써 괴상화시키고, 건조 후 세립화하는 것을 특징으로 하는 분말상 친수성 고분자의 제조 방법이다.

[0045] 청구항 15의 발명은, 청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 기재된 분말상 친수성 고분자로 이루어지는 응집 처리제이다.

[0046] 청구항 16의 발명은, 청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 기재된 분말상 친수성 고분자로 이루어지는 보류 향상제 또는 여수성 향상제이다.

[0047] 청구항 17의 발명은, 청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 기재된 분말상 친수성 고분자와 생전분, 카티온화 전분, 양성(兩性)화 전분, 변성 전분으로부터 선택되는 1종 이상으로 이루어지는 지력(紙力) 증강제이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 본 발명의 분말상 친수성 고분자의 특징은, 액상의 유중수형 에멀젼상 친수성 고분자로부터라도 건조 후에 조립이 필요 없고, 비교적 평균 입자경이 큰 분말을 효율적으로 제조할 수 있다. 즉 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자를 에멀젼 브레이크함으로써 괴상화시키고, 건조 후 세립화한 것을 특징으로 한다. 에멀젼 브레이커는, 계면활성제를 첨가하여 유화 밸런스를 바꿈으로써 에멀젼 브레이크시킬 수 있는 물질이며, 그 하나로 계면활성제가 있으며, 이온성 계면활성제 또는 HLB가 11~20의 비이온성 계면활성제를 이용할 수 있다.

[0049] 또 친수성기와 소수성기를 가지는 유용성 고분자 화합물도 사용할 수 있어, W/O 에멀젼의 연속상인 오일상에 실질적으로 용해되는 것이 바람직하다. 이 원리는, W/O 에멀젼에 첨가했을 때에, 친수성기가 수상 입자 표면에 흡착되어, 계면의 유화제를 배제하여, 유화 상태를 불안정화시킴으로써 유화 상태를 파괴할 수 있다. 구체예로

서 디알킬아미노알킬아크릴아미드인 디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드 혹은 디알킬아미노알킬(메타)아크릴레이트인 메타크릴산디메틸아미노에틸과 아크릴산2-에틸헥실 등의 공중합물, 혹은 아크릴산과 아크릴산라우릴이나 아크릴산스테아릴 등의 공중합물을 들 수 있다.

[0050] 또한 유화 상태가 불안정한 계에서는 기계적인 전단을 가하는 것만으로 에멀젼 브레이크시킬 수 있다. 기계적인 전단을 가하는 수단으로서는 호모지나이저나 믹서를 사용하는 방법을 들 수 있다. 또한 에멀젼 브레이커를 첨가하여 기계적 전단을 가함으로써, 단시간에 에멀젼 브레이크시킬 수 있다. 혹은 또 가열을 함으로써 에멀젼 브레이크시킬 수 있다. 가열 온도가 높을수록 에멀젼 브레이크할 때까지의 시간은 짧아도 되지만, 가열 온도가 너무 높으면, 함유하는 친수성 고분자가 열화되는 등의 문제도 발생한다. 따라서 가열 온도는, 50~150℃이며, 바람직하게는 70~120℃이다.

[0051] 종래의 분무 건조법으로는 0.1~100㎛의 미세분을 제조하기에는 효과적이지만, 비교적 큰 입자경은 제조할 수 없다. 이에 반해 본 발명의 분말상 친수성 고분자는, 0.3㎜~5㎜의 분말이 제조 가능하며, 분말을 용해수에 투입했을 때에 뜨기 쉬워, 용해조 벽면에 부착되어 버리지 않아 취급이 매우 편리하다. 본 발명의 분말상 친수성 고분자는, 응집 처리제, 제지용 첨가제 혹은 분산제 등에 다용되고 있는 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 혹은 그 4급 암모늄염의 중합체나 아크릴아미드와의 공중합체 등이, 이 분말화 방법에 적용될 수 있으며 실용성에 적절한 것이라고 할 수 있다.

[0052] 이하에 본 발명에 대해서 설명한다. 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자는 에멀젼 브레이크에 의해 괴상화된다. 여기서 에멀젼 브레이크란 W/O형의 유화 상태를 변화시키는 것이며, 유화 상태의 파괴 및, W/O형의 유화 상태로의 전상(轉相)도 포함한다. 또, 괴상화된 상태란 원래의 액체상으로부터 고체화된 상태이며, 더 상세하게는 괴상화물들을 혼련해도 합일되어 하나의 덩어리가 되지 않는 고체 상태를 나타낸다. 에멀젼 브레이크에 의한 괴상화는, 고농도의 친수성 고분자를 포함하는 수상 입자들이 합일되어, 조대한 겔이 생성되기 때문이다.

[0053] 에멀젼 브레이크를 발생시키는 방법으로서는 기존의 방법을 이용할 수 있다. 특히 유효한 것은, 에멀젼 브레이커를 첨가하는, 기계적인 전단을 가해 에멀젼을 파괴하는 방법이다. 또한 가열을 함으로써 에멀젼 브레이크를 효율적으로 행할 수 있다. 여기서 에멀젼 브레이커란 상기 서술한 에멀젼 브레이크를 발생시키는 물질을 나타낸다. 에멀젼 브레이크는 W/O형 에멀젼계 내의 HLB 밸런스를 높게 하거나, 또는 에멀젼을 안정화시키고 있는 유화제를 실활 혹은 배제함으로써 발생시킬 수 있다.

[0054] 처음에 에멀젼 브레이커에 의한 에멀젼 브레이크의 방법을 설명한다. 에멀젼 브레이크의 방법의 하나로 계면활성제를 첨가하여 유화 밸런스를 바꿈으로써 에멀젼 브레이크시킬 수 있다. 계면활성제로서는 이온성 계면활성제 또는 HLB가 11~20의 비이온성 계면활성제를 이용한다. 비이온성 계면활성제로서는, 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌폴리프로필렌알킬에테르, 알킬아민 등을 들 수 있다.

[0055] 이온성 계면활성제로서는, 알킬설폰산염, 알킬벤젠설폰산염, 알킬에테르카르본산염 등의 아니온성 계면활성제나 알킬암모늄염, 알킬트리메틸암모늄염, 알킬피리디늄염 등의 카티온 계면활성제를 들 수 있다.

[0056] 다음에 친수성기와 소수성기를 가지는 고분자 화합물에 의해 에멀젼 브레이크시키는 방법에 관해서 설명한다. 친수성기와 소수성기를 가지는 고분자 화합물은, W/O 에멀젼의 연속상인 오일상에 실질적으로 용해되는 것이 바람직하다. 친수성기와 소수성기를 가지는 고분자 화합물은, W/O 에멀젼에 첨가했을 때에, 친수성기가 수상 입자 표면에 흡착되어, 계면의 유화제를 배제하여, 유화 상태를 불안정화시킴으로써 유화 상태를 파괴할 수 있다. 친수성기와 소수성기를 가지는 고분자 화합물은, 친수성기를 가지는 단량체와 소수성기를 가지는 단량체를 공중합함으로써 얻을 수 있다.

[0057] 친수성기를 가지는 단량체로서는, 메톡시 또는 페녹시폴리에틸렌글리콜(폴리옥시에틸렌의 중합도, 이하 n=으로 기재 4, 9 또는 23)(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(n=4, 9 또는 23)모노(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아릴에테르, 메톡시폴리에틸렌글리콜모노아릴에테르 등을 들 수 있다. 또 이온성 단량체가 더 바람직하고, 예를 들면 디알킬아미노알킬아크릴아미드인 디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드, 혹은 디알킬아미노알킬(메타)아크릴레이트인 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 이타콘산, 푸말산, 말레인산, 비닐설폰산, (메타)아릴설폰산, 설포에틸(메타)아크릴레이트, 스티렌설폰산, 아크릴아미드-2-메틸프로판설폰산 등을 예시할 수 있다. 바람직한 친수성기를 가지는 단량체는, 디알킬아미노알킬(메타)아크릴레이트이며, 특히 바람직한 단량체는 디메틸아미노에틸메타아크릴레이트이다.

[0058] 소수기를 가지는 단량체로서는, 스티렌이나 α-메틸스티렌 등 방향환이나 알킬기를 부가한 방향환을 가지는 단량체나 α-올레핀 등 탄소수 6~20의 방향환 혹은 지방족비닐화합물이다. 또 탄소수 4~18의 알킬기를 가지는 알킬(메타)아크릴레이트도 사용할 수 있다. 바람직한 소수성기를 가지는 단량체는, 아크릴산부틸, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산라우릴, 아크릴산스테아릴, 메타크릴산부틸, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산라우릴, 메타크릴산스테아릴 등이다. 따라서 상기 친수성기를 가지는 단량체와 상기 소수성기를 가지는 단량체의 바람직한 공중합체는, 디메틸아미노에틸메타아크릴레이트와, 아크릴산부틸, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산라우릴, 아크릴산스테아릴, 메타크릴산부틸, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산라우릴, 메타크릴산스테아릴 등으로 이루어지는 공중합체이다.

[0059] 친수성 단량체의 비율이 너무 많으면 오일상에 용해될 수 없게 되고, 소수성 단량체의 비율이 너무 많으면 에멀젼 브레이커로서의 작용이 약해진다. 친수성 단량체와 소수성 단량체의 비율은, 몰비로 친수성 단량체 : 소수성 단량체가 90 : 10~30 : 70이며, 바람직하게는 70 : 30~40 : 60이다. 또, GPC 측정에 의한 친수기와 소수기를 가지는 고분자의 평균 분자량은 5000~100,000, 바람직하게는 10,000~50,000이다.

[0060] 본 발명의 친수성기와 소수성기를 가지는 고분자 화합물은, 후술하는 유중수형 고분자 에멀젼에 이용하는 탄화수소계 용매와 동종의 탄화수소계 용매 중에서 용액 중합으로 제조하는 것이 바람직하다. 유중수형 고분자 에멀젼에 이용하는 탄화수소계 용매와 동종의 탄화수소계 용매를 이용함으로써 유중수형 고분자 에멀젼 제조 시의 유화제로서 사용할 때에 있어서 작업성이 양호하다. 단량체 농도는 20~80%, 바람직하게는 40~60%로 중합한다. 중합 온도는 30~180℃, 바람직하게는 40~150℃의 범위에서 행한다. 중합 개시는 유용성 래디칼 중합 개시제를 사용한다. 아조계, 과산화물계, 리닥스계 중 어느 하나이어도 중합하는 것이 가능하지만 바람직하게는 아조계이다. 유용성 아조계 개시제의 예로서는, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 4,4-아조비스(4-메톡시-2,4디메틸)발레로니트릴 등을 들 수 있다.

[0061] 에멀젼 브레이커의 첨가량에 대해서는 특별히 지정은 없지만, 첨가량이 적으면 에멀젼 브레이크에 필요로 하는 시간이 너무 길어진다. 에멀젼 브레이커는 건조 후에 불순물로서 잔존하기 때문에 첨가량이 너무 많은 것도 바람직하지 않다. 따라서 에멀젼 브레이커의 첨가량은 유중수형 에멀젼의 액량에 대해 0.1~10%질량이며, 바람직하게는 0.5~3%질량이다.

[0062] 유화 상태가 불안정한 계에서는 기계적인 전단을 가하는 것만으로 에멀젼 브레이크시킬 수 있다. 기계적인 전단을 가하는 수단으로서는 호모지나이저나 믹서를 사용하는 방법을 들 수 있다. 또한 에멀젼 브레이커를 첨가하여 기계적 전단을 가함으로써, 단시간에 에멀젼 브레이크시킬 수 있다.

[0063] 또한 가열을 함으로써, 효율적으로 에멀젼 브레이크시킬 수 있다. 가열 온도가 높을수록 에멀젼 브레이크할 때까지의 시간은 짧아도 되지만, 가열 온도가 너무 높으면, 함유하는 친수성 고분자가 열화되는 등의 문제도 발생한다. 따라서 가열 온도는, 50~150℃이며, 바람직하게는 70~120℃이다.

[0064] 상기 에멀젼 브레이크시키는 타이밍으로서는, 친수성 고분자의 유중수형 에멀젼 중합 중이어도, 단량체가 99% 이상 중합된 중합이 완료된 시점이어도 되고, 중합율이 10~50% 등 중합 반응이 완전히 완료되지 않고, 유중수형 에멀젼의 수상에 친수성 고분자가 존재하고 있는 상태이면 언제여도 된다.

[0065] 입자경의 컨트롤은 건조 전과 후의 어느 쪽이어도 행할 수 있다. 건조 전에 입자경을 컨트롤하는 경우, 방법은 특별히 제한하지 않지만, 커터, 미트초퍼, 압출 성형기 등의 함수겔을 조립하는 기구가 채용된다. 건조 방법에 의해 적당한 크기로 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자의 괴상화물을 해쇄, 조립한다. 건조 전에 조립함으로써 조대한 괴상의 경우보다 효율적으로 건조가 가능하다. 건조 전 조립물의 평균 입자경에 대해서는, 0.5㎜보다 작으면 조립 시에 조립 장치의 부하가 커져 버려, 효율적은 아니다. 조립물의 입자경이 20㎜를 넘으면, 건조 시에 충분히 내부까지 건조하는 것이 곤란하게 된다. 건조 전의 조립물의 평균 입자경은 0.5㎜~20㎜이며, 바람직하게는 1.0㎜~10㎜이다.

[0066] 조립 후의 건조 방법에 특별히 제한은 없고, 열풍 건조, 전도 전열 건조, 복사열 건조 등의 방법을 이용할 수 있다. 특히 유동 건조, 통기 건조와 같은 건조 효율이 좋은 열풍 건조가 바람직하다. 건조 후에 건조된 고체물을 해쇄기 등으로 처리함으로써, 비교적 큰 입자 외에 마이크로미터 오더의 평균 입자경을 가지는 미세 입자를 얻을 수 있다.

[0067] 본 발명의 분말상 친수성 고분자는, 계면활성제에 의해 물에 비혼화성 유기 액체를 연속상, 불포화 이중 결합을 가지는 단량체 수용액 혼합물을 분산상이 되도록 유화하고 중합시켜 얻어지는 유중수형 에멀젼으로 이루어지는

친수성 고분자를 건조시켜 제조할 수 있다. 친수성 고분자의 구조로서 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 중합하기 위한 단량체의 예로서는, 예를 들면 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드, 디에틸아미노프로필(메타)아크릴아미드나 이들의 할로겐화 수소, 황산, 질산, 유기산 등에 의한 중화염, 할로겐화 알킬, 벤질할라이드, 디메틸황산, 디에틸황산 등에 의한 4급 화물 등을 들 수 있다. 또 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 중합하기 위한 예로서는, 디메틸디(메타)아릴암모늄 염화물, 디(메타)아릴메틸벤질암모늄 염화물 등을 들 수 있다.

[0068] 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 중합하기 위한 단량체의 예로서는, 비닐설폰산, 비닐벤젠설폰산, 2-아크릴아미드 2-메틸프로판설폰산, 메타크릴산, 아크릴산, 이타콘산, 말레인산 혹은 p-카르복시스티렌 등을 들 수 있다.

[0069] 일반식(4)로 표시되는 구조 단위는, N-비닐카르본산아미드류를 가수 분해함으로써 얻을 수 있다. N-비닐카르본산아미드류로서는 N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드 등을 들 수 있다. 일반식(5)로 표시되는 구조 단위는, 아크릴로니트릴과 N-비닐카르본산아미드류를 공중합하여, 산에 의한 가수 분해 시에 인접하는 니트릴기와 아미노기가 반응함으로써 얻을 수 있다.

[0070] 일반식(1)로 표시되는 구조 단위, 일반식(2)로 표시되는 구조 단위, 혹은 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 가지는 친수성 고분자를 중합하는 경우, 비이온성 단량체를 공중합하고 있어도 되며 그 예로서는 이하와 같은 것이 있다. 즉 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, 아세트산비닐, 아크릴로니트릴, 아크릴산메틸, (메타)아크릴산2-히드록시에틸, 디아세톤아크릴아미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드, 아크릴로일모르폴린 등을 들 수 있다.

[0071] 또 일반식(4) 혹은 일반식(5)로 표시되는 구조 단위를 가지는 친수성 고분자를 중합하는 경우는, 가수 분해하는 공정이 들어가기 때문에 내가수 분해성이 있는 비이온성 단량체를 공중합하는 것이 바람직하다.

[0072] 수용성의 친수성 고분자는 상기 일반식(1), (2), (3), (4), (5)로 표시되는 구조 단위를 적어도 하나 이상을 포함한다. 고분자 중에 포함되는 상기 일반식(1), (2), (3), (4), (5)로 표시되는 구조 단위의 비율은 1~100몰%이다. 일반식(1) 혹은 (2)의 구조 단위와 비이온성 구조 단위를 가지는 친수성 고분자는 카티온성 고분자이며, 수용성, 수용성 가교성, 수팽윤성 혹은 수분산성의 경우가 있다. 수팽윤성 고분자는, 중합시, 가교성 단량체와 수용성 단량체를 공중합하여, 가교성 단량체를 물에 용해시키지 않고 물에 팽윤시키는 정도로 중합시 공존시킨다. 카티온성 수용성 고분자의 경우는, 일반식(1) 혹은 (2)의 구조 단위가 1~100몰%, 비이온성 구조 단위가 0~99몰%이며, 10~100몰%, 비이온성 구조 단위가 0~90몰%인 것이 바람직하다. 일반식(1) 혹은 (2) 및 일반식(3)의 구조 단위와 비이온성 구조 단위를 가지는 친수성 고분자는 양성 고분자이며, 마찬가지로 수용성, 수용성 가교성, 수팽윤성 혹은 수분산성의 경우가 있다. 양성 수용성 고분자의 경우는, 일반식(1) 혹은 (2)의 구조 단위가 1~95몰%이며, 일반식(3)의 구조 단위는 5~50몰%, 비이온성 구조 단위가 0~94몰%이며, 일반식(1) 혹은 (2)의 구조 단위가 10~95몰%이며, 일반식(3)의 구조 단위는 5~30몰%, 비이온성 구조 단위가 0~85몰%인 것이 바람직하다.

[0073] 일반식(4)의 구조 단위와 비이온성 구조 단위를 가지는 친수성 고분자는 카티온성 고분자이며, 수용성, 수용성 가교성, 수팽윤성 혹은 수분산성의 경우가 있다. 카티온성 수용성 고분자의 경우는, 일반식(4)의 구조 단위가 1~100몰%, 비이온성 구조 단위가 0~99몰%이며, 10~100몰%, 비이온성 구조 단위가 0~90몰%인 것이 바람직하다. 또 일반식(4)의 구조 단위, 일반식(5)의 구조 단위 및 비이온성 구조 단위를 가지는 친수성 고분자는 카티온성 고분자이며, 수용성, 수용성 가교성, 수팽윤성 혹은 수분산성의 경우가 있다.

[0074] 카티온성 수용성 고분자의 경우는, 일반식(4)의 구조 단위가 1~50몰%, 일반식(5)의 구조 단위가 10~99몰%, 비이온성 구조 단위가 1~89몰%인 것이 바람직하고, 일반식(4)의 구조 단위가 1~30몰%, 일반식(5)의 구조 단위가 30~99몰%, 비이온성 구조 단위가 1~69몰%인 것이 더 바람직하다.

[0075] 본 발명에 의해 제조되는 분말상 친수성 고분자는 슬러지 탈수용의 응집 처리제, 제지용 첨가제, 화장품, COD 제거제 등의 용도에 사용 가능하다. 즉 용도에 따라 분자량을 적절히 조절하여 목적의 것을 합성할 수 있다. 제지용 첨가제의 지력 증강제는 중량 평균 분자량으로 50만~300만이며, 여수성 혹은 보류 향상제는 500만~3000만이며, 슬러지 탈수용의 응집 처리제이면 300만~1000만이다.

[0076] 수팽윤성 고분자는, 중합시, 가교성 단량체와 수용성 단량체를 공중합하여, 가교성 단량체를 물에 용해시키지 않고 물에 팽윤시키는 정도로 중합시 공존시킴으로써 수불용성의 팽윤 겔로서 얻을 수 있다. 가교성 수용성 고분자는, 마찬가지로 중합시, 물에 불용성이 되지 않는 양의 가교성 단량체와 수용성 단량체를 공중합시켜 얻을

수 있다. 가교제의 예는, N,N-메틸렌비스(메타)아크릴아미드, 트리아릴아민, 테트라아릴암모늄클로리드, 디메타크릴산에틸렌글리콜, 디메타크릴산디에틸렌글리콜, 디메타크릴산트리에틸렌글리콜, 디메타크릴산테트라에틸렌글리콜, 디메타크릴산-1,3-부틸렌글리콜, 디(메타)아크릴산폴리에틸렌글리콜, N-비닐(메타)아크릴아미드, N-메틸아릴아크릴아미드, 아크릴산글리시딜, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 아크롤레인, 글리옥살, 비닐트리메톡시실란 등이 있지만, 이 경우의 가교제로서는, 수용성 폴리비닐화합물이 보다 바람직하고, 가장 바람직한 것은 N,N-메틸렌비스(메타)아크릴아미드이다. 가교제의 양은 중합하는 단량체에 대해 질량으로 적어도 1ppm 이상, 바람직하게는 5ppm~1000ppm이다.

[0077] 또 포름산나트륨, 이소프로필알코올, 메타알릴설폰산나트륨 등의 연쇄 이동제를 병용하는 것도 가교성을 조절하는 수법으로서 효과적이다. 첨가량으로서는, 단량체 총량에 대해 질량 환산으로 10~10,000ppm, 바람직하게는 100~1,000ppm 존재시킨다.

[0078] 또, 상기 수용성 고분자는 동일한 구조 단위를 가지는 조성에 있어서, 소수성 단량체를 공중합시킨 경우에는, 수분산성의 친수성 고분자를 얻을 수 있다. 소수성 단량체로서는, 스티렌이나 (메타)아크릴산에스테르 등을 들 수 있다. 수분산성의 친수성 고분자 중에 포함되는 소수성 단량체의 구조 단위의 비율은 10~50몰%이다.

[0079] 분말상 친수성 고분자는 0.3㎜ 이하의 작은 입자경인 경우, 분말을 용해수에 투입했을 때에 뜨기 쉬워, 용해조 벽면에 부착되어 버리는 경우가 있다. 또, 분진이 흩날리는 등, 작업 환경의 악화로 연결된다. 또, 입자경이 5㎜보다 너무 크면 용해 시간이 길게 걸리거나, 미용해물이 발생하는 등 용해성이 악화되어 버린다. 따라서 분말상 친수성 고분자의 평균 입자경은 0.3㎜~5㎜가 바람직하고, 또한 0.5㎜~2㎜가 바람직하다.

[0080] 본 발명의 분말상 친수성 고분자는, 에멀젼 브레이커, 기계적 전단 혹은 가열 등에 의해 유중수형 에멀젼을 괴상화시킨 후, 커터 등에 의해 해쇄하거나, 혹은 미트초퍼 등에 의해 조립하면, 건조를 효율적으로 행할 수 있다. 또 괴상화시킨 후, 괴상물을 프레스하거나, 혹은 짜거나 하여 유중수형 에멀젼 중의 분산매인 오일을 분리시키면 건조 부하가 경감되어, 오일을 회수하는 것이 용이하다. 분산매를 짠 후, 미트초퍼에 있어서의 조립이 향상되며, 또 세밀하게 조립하면 건조 후의 분쇄 등 세립화가 필요없는 경우도 있다. 이들 공정은, 비용이나 효율 등 고려하여 적절히 순서를 짤 수 있다.

[0081] 본 발명의 분말상 친수성 고분자의 응집 처리제 용도에 대해서 설명한다. 종래, 하수, 분뇨 등, 및 식품 등의 공장에서 발생하는 유기성 슬러지의 탈수에 대해서는, 카티온성 또는 양성 고분자 응집제가 널리 사용되고 있으며, 특히 (메타)아크릴계 카티온성 또는 양성 고분자가 범용되고 있다. 본 발명의 분말상 친수성 고분자의 응집 처리제 용도로서 사용하는 경우, 일반식(1) 혹은 (2)로 표시되는 구조 단위를 20~100몰%, 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~20몰%이며, 일반식(1) 혹은 (2)로 표시되는 구조 단위가 40~100몰%인 것이 바람직하다. 최근에는 가교 혹은 분기한 수용성 고분자가 유효해져, 대상 슬러지에 따라서는, 본 발명의 분말상 친수성 고분자의 중합 시에 가교성 단량체를 공존시킴으로써 성능이 높아지는 경우가 있다. 가교제의 양은 중합하는 단량체에 대해 질량으로 5~1000ppm가 바람직하다. 본 발명의 분말상 친수성 고분자를 슬러지에 첨가, 교반함으로써 플록에 의해 강고한 플록을 형성하기 때문에, 슬러지 처리량의 증가, 및 탈수 케이크 함수율의 저감 효과를 발휘한다.

[0082] 폴리아미딘계 수용성 고분자는, 하수의 혼합 생슬러지, 동일 잉여 슬러지, 혹은 식품 가공·수산 가공 배수의 잉여 슬러지 등 미생물 처리의 과정에서 발생한 저분자화된 유기물을 불용화·응집하는 성능에 특징이 있다고 생각할 수 있지만, 종래 이 작용을 (메타)아크릴계 카티온성 또는 양성 고분자에 의해 처리하는 것은, 꽤 곤란했다. 이 이유의 하나로 (메타)아크릴계 카티온성 또는 양성 고분자는, 분자량이 매우 높고, 가교 흡착 작용에 의한 크고 강도가 높은 플록을 생성하기에는 적합했지만, 미생물 처리의 과정에서 발생하는 친수성이 높은 슬러지를, 표면 전하의 중화나, 또 반드시 표면 전하의 중화를 수반하지 않는 비이온적인 불용화 기능은 낮았다.

[0083] 본 발명의 분말상 친수성 고분자 사용에 의한 탈수성의 향상은, 유중수형 고분자 에멀젼이 종래와는 상이한 가교형 구조를 갖게 하는 것이 가능하기 때문에, 에멀젼 브레이크함으로써 괴상화시키고, 건조 후 세립화한 분말상 고분자는 난응집성의 슬러지에 대해서도 양호한 응집력을 발휘할 수 있는 것에 인한 것이라고 생각할 수 있다. 이것에는 분자량, 카티온 당량, 친수성·소수성의 밸런스 등이 영향을 주고 있다고 생각할 수 있지만, 본 발명에 있어서는, 이들 인자를 분자량의 조절, 고카티온성, 가교제를 더하고 중합하여 가교성 고분자로 함으로써 소수화하여 조절할 수 있었다고 생각할 수 있다. 응집 처리제 용도로서의 분자량은, 중량 평균 분자량이 300만~1000만의 범위가 바람직하다.

[0084] 본 발명의 분말상 친수성 고분자를 응집 처리제로서, 특히 섬유 분이 적은 소위 난탈수 슬러지에 사용하는 경우

는, 일반식(1) 혹은 (2)로 표시되는 구조 단위를 80~100몰%, 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~20몰%인 것이 바람직하다. 또한 친수성 고분자가, 하기 친수성 고분자(A)와 하기 친수성 고분자(B)의 혼합물 혹은 하기 친수성 고분자(A)와 하기 친수성 고분자(C)의 혼합물로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0085] 친수성 고분자(A) ;

[0086] 상기 일반식(6)으로 표시되는 구조 단위를 80~100몰%, 상기 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~20몰%, 비이온성 단량체 구조 단위를 0~20몰%로 이루어지며, 중합시 상기 구조 단위에 대응하는 단량체 혹은 단량체 혼합물에 대해 질량으로 20~300ppm의 가교성 단량체를 첨가하여 중합한 것.

[0087] 친수성 고분자(B) ;

[0088] 상기 일반식(7) 혹은 상기 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 80~100몰%, 상기 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~20몰%, 비이온성 단량체 구조 단위를 0~20몰%로 이루어지는 단량체 혼합물을 중합한 것.

[0089] 친수성 고분자(C) ;

[0090] 상기 일반식(7)로 표시되는 구조 단위를 80~100몰%, 상기 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~20몰%, 비이온성 단량체 구조 단위를 0~20몰%로 이루어지며, 중합시 상기 구조 단위에 대응하는 단량체 혹은 단량체 혼합물에 대해 질량으로 20~300ppm의 가교성 단량체를 첨가하여 중합한 것.

[0091] 본 발명의 분말상 친수성 고분자를 응집 처리제로서, 특히 섬유 분이 적은 소위 난탈수성 슬러지에 사용하는 경우는, 일반식(4)의 구조 단위와 비이온성 구조 단위를 가지는 친수성 고분자와 상기 친수성 고분자(A) 혹은 친수성 고분자(C)를 혼합한 것이어도 되고, 일반식(5)의 구조 단위 및 비이온성 구조 단위를 가지는 친수성 고분자와 상기 친수성 고분자(A) 혹은 친수성 고분자(C)를 혼합한 것이어도 된다.

[0092] 본 발명의 분말상 친수성 고분자는, 하수, 분뇨, 산업 배수의 처리에서 발생하는 유기성 슬러지(이른바 생슬러지, 잉여 슬러지, 혼합 생슬러지, 소화(消化) 슬러지, 응집침전·부상 슬러지 및 이들의 혼합물)에 통상 슬러지 고형분에 대해 0.2~2.0질량% 첨가되며, 첨가 시의 용액량이나 점성을 고려하면 0.05~0.5질량% 수용액의 형태로 첨가한다. 대상으로 하는 슬러지에 특별히 한정되지 않지만, 섬유 분이 적은 슬러지, 유기분 함유량(VSS/SS)이 높은 슬러지, 부패도가 높은 슬러지에 대해 특히 유효하며 바람직하다.

[0093] 또, 본 발명의 분말상 친수성 고분자는, 단독으로 슬러지 탈수에 사용해도 되지만, 탈수 효과가 보다 바람직한 것은, 철염, 알루미늄염 등의 무기 응집제와 병용할 수도 있다. 그 무기 응집제로서는, 염철, 유황철, 폴리철, PAC, 황산알루미늄 등을 들 수 있다. 이들의 슬러지에 대한 첨가량은, 통상 슬러지 고형분에 대해 0.1~2질량%, 바람직하게는 0.3~1.0질량%이다.

[0094] 사용하는 탈수기의 종류는, 벨트 프레스, 원심탈수기, 스크류 프레스, 다중 원판 탈수기, 로터리 프레스 등에 대응할 수 있다.

[0095] 본 발명의 분말상 친수성 고분자의 제지용 첨가제 용도에 대해서 설명한다. 제지 공정의 와이어 파트에서의 제지 원료의 보류(歩留)를 향상시키는 용도로서 첨가하는, 소위 보류 향상제로서, 통상, (메타)아크릴계 카티온성 고분자가 범용되고 있다. 카티온으로서 10~30몰%의 비교적 저몰이 사용되고 있다. 이것은, 보류 향상을 위해서는 고분자량에 의한 응집력이 필요하게 되기 때문이며 저몰이 고분자량의 폴리머가 얻어지기 쉽다. 본 발명의 분말상 친수성 고분자의 보류 향상제 용도로서 사용하는 경우, 일반식(1) 혹은 (2)로 표시되는 구조 단위를 5~50몰%, 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~20몰%이며, 일반식(1) 혹은 (2)로 표시되는 구조 단위가 10~40몰%인 것이 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량으로서는, 500만~3000만의 범위인 것이 바람직하고, 1000만~3000만이 보다 바람직하다. 본 발명의 분말상 친수성 고분자와 다른 제지용 첨가제를 병용하여 첨가할 수 있다. 즉, 아니온성이나 양성 폴리머, 벤토나이트 혹은 콜로이달실리카의 무기물을 적절히 첨가할 수 있다. 타이밍으로서는, 동시 첨가, 혹은 본 발명의 분말상 친수성 고분자의 첨가 후에 첨가한다. 또, 보류 향상 처방 이외의 약품, 예를 들면, 충전재, 지력제, 사이즈제, 응결제, 황산알루미늄과 동시에 첨가할 수 있다. 대상 지료로서는 신문 용지, 상(上)질지, PPC 용지, 도공 원지, 미세 도공지, 판지 등 모든 지료에 대해 적용할 수 있다.

[0096] 제지 공정의 와이어 파트에서의 제지 원료 중의 탈수 향상을 주된 목적으로 하는 여수성 향상제로서, 통상, (메타)아크릴계 카티온성 고분자가 범용되고 있으며, 카티온으로서 20~80몰%의 저중~고몰이 사용되고 있다. 본 발명의 분말상 친수성 고분자를 여수성 향상제 용도로서 사용하는 경우, 일반식(1) 혹은 (2)로 표시되는 구조 단위를 10~80몰%, 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~20몰%이며, 일반식(1) 혹은 (2)로 표시되는 구조 단위가

20~80몰%인 것이 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량으로서는, 500만~3000만의 범위인 것이 바람직하고, 800만~3000만이 보다 바람직하다. 또, 본 발명의 분말상 친수성 고분자는, 와이어 파트에서의 제지 원료 중의 탈수 향상뿐만이 아니라, 프레스 파트에서의 착수성(搾水性) 향상, 드라이어 파트에서의 건조 효율의 향상 효과를 얻을 수 있다. 본 발명의 분말상 친수성 고분자와 다른 제지용 첨가제를 병용하여 첨가할 수 있다. 즉, 아니온성이나 양성 폴리머, 벤토나이트 혹은 콜로이달실리카 등 무기물을 적절히 첨가할 수 있다. 타이밍으로서는, 동시 첨가, 혹은 본 발명의 분말상 친수성 고분자의 첨가 후에 첨가한다. 또, 여수성 향상 처방 이외의 약품, 예를 들면, 충전재, 지력제, 사이즈제, 응결제, 황산알루미늄과 동시에 첨가할 수 있다. 대상 지료로서는 모든 지료에 대해 적용할 수 있지만, 특히 최소한의 첨가율로 여수성, 착수성의 향상, 생산 효율의 개선이 요구되는 판지에 있어서 그 효과가 보다 발휘된다.

[0097] 본 발명의 분말상 친수성 고분자의 보류 향상제, 여수성 향상제로서의 첨가 장소로서는, 특별히 제한은 없지만, 초지 머신의 와이어 파트에 가까운 팬 펌프나 스크린의 전후가 바람직하다. 특히 스크린 통과한 후의 원료에 첨가하면 고분자에 전단력이 가해지지 않기 때문에 응집에 의해 형성한 플록이 무너지기 어렵고 높은 보류 효과, 여수·착수성 향상 효과를 얻을 수 있기 때문에 보다 바람직하다. 첨가율은, 통상 지료 고형분에 대해 50~500ppm 첨가되며, 첨가 시의 용액량이나 점성을 고려하면 0.05~0.2질량% 수용액에 의해 첨가하는 방법이 바람직하다.

[0098] 제지 공정에서의 지력 증강제로서, 통상, (메타)아크릴계 양성 고분자 혹은 전분이 범용되고 있다. (메타)아크릴계 양성 고분자 중의 카티온으로서 1~20몰%, 아니온으로서 1~20몰%의 범위의 저몰이 사용되고 있다. 이것은, 20몰%를 넘으면 비이온성 단량체의 비율이 감소하여 지력 증강 효과가 저하되기 때문이다. 전분으로서는, 구체적으로는, 감자 전분, 찰감자 전분, 고구마 전분, 찰옥수수 전분, 고아밀로스 옥수수 전분, 소맥분 전분, 쌀전분, 타피오카 전분, 사고 전분, 글루코만난 및 갈락탄 등이 사용되고 있다. 통상, 생전분의 입자 표면은 분자 내의 수산기에 의해 미소하게 아니온성을 나타내며, 전분의 필름 특성이나 점도 특성을 개질하기 위해 아세틸화, 히드록시에틸화나 히드록시프로필화 등의 변성 처리에 의해 비이온성 관능기를 전분에 도입한 변성 전분으로서 사용하고 있는 경우도 있다.

[0099] 원료 전분을 카티온화 혹은 양성화한 것을 사용하는 경우도 많다. 이 경우, 전분은 호액(糊液)으로서 사용되고 있으며, 호화(糊化) 온도 이상으로 가열 처리하여 사용한다. 가열 온도는 전분의 종류에 따라 적절히 설정되지만, 대부분의 경우 70℃ 이상이다. 본 발명의 분말상 친수성 고분자를 지력 증강제로서 사용하는 경우, 단독이어도 되고, 상기 전분류를 병용해도 된다. 또, 본 발명의 분말상 친수성 고분자와 미용해의 전분 입자를 혼합하여 제지 원료에 첨가해도 된다. 제지 원료에 첨가하기 전에 양자를 수중에서 혼합하면, 전분 입자의 표면에 분말상 친수성 고분자가 흡착되어 펄프 섬유로의 정착이 높아져, 높은 지력 증강 효과를 얻을 수 있다. 혹은 본 발명의 분말상 친수성 고분자와 미용해의 전분 입자의 혼합물을 가열해 전분을 호화하여 수용액으로 하여 제지 원료에 첨가해도 된다.

[0100] 본 발명의 분말상 친수성 고분자를 지력 증강제로서, 단독 혹은 전분류와 병용하는 경우, 일반식(1) 혹은 (2)로 표시되는 구조 단위를 3~20몰%, 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 2~20몰%이며, 일반식(1) 혹은 (2)로 표시되는 구조 단위가 5~15몰%, 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 2~15몰%인 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 분말상 친수성 고분자와 미용해의 전분 입자를 혼합하여 제지 원료에 첨가하는 경우, 일반식(1) 혹은 (2)로 표시되는 구조 단위를 20~50몰%, 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~10몰%이며, 일반식(1) 혹은 (2)로 표시되는 구조 단위가 20~40몰%, 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 0~5몰%인 것이 보다 바람직하다. 또, 가교성 단량체를 함유하고 있는 것이 바람직하고, 가교제의 양은 중합하는 단량체에 대해 질량으로 5ppm~100ppm의 범위가 바람직하다. 본 발명의 분말상 친수성 고분자를 지력 증강제로서 사용하는 경우의 중량 평균 분자량으로서는, 50만~300만의 범위인 것이 바람직하다. 또, 지력 증강 처방 이외의 약품, 예를 들면, 충전재, 사이즈제, 응결제, 황산알루미늄와 동시에 첨가할 수 있다. 대상 지료로서는 모든 지료에 대해 적용할 수 있지만, 특히 지력 증강 효과가 요구되는 라이너, 중심(中芯) 원지 등의 판지에 있어서 그 효과가 보다 발휘된다.

[0101] 본 발명의 분말상 친수성 고분자의 지력 증강제로서의 첨가 장소로서는, 특별히 제한은 없지만, 초지 공정에서의 종상자, 머신 체스트, 믹싱 체스트 등의 1.5질량% 이상의 고농도 원료여도 되고, 팬 펌프나 스크린의 전후의 1.5질량% 이하의 저농도 원료여도 된다. 본 발명의 분말상 친수성 고분자의 첨가율은, 통상 지료 고형분에 대해 0.01~1질량%이며, 첨가 시의 농도는, 용액량이나 점성을 고려하면 0.05~1질량% 수용액에 의해 첨가하는 방법이 바람직하고, 미용해의 전분 입자와 혼합하는 경우는, 0.05~0.3질량% 수용액에 의해 첨가하는 방법이 바람직하다. 전분의 첨가율로서는, 0.1~5%(대지료 고형분)가 바람직하다.

[0102] <실시예>

[0103] 이하에 실시예에 의해 더 상세하게 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0104] 하기 표 1에 기재한 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자를 이용하여 에멀젼 브레이크에 의한 괴상화, 그 후의 조립, 또한 건조 시험을 실시했다.

표 1

샘플명	조성, 물성
샘플 A	아크릴아미드/아크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄 클로리드 공중합체 구조 단위 몰 %비 90/10, 친수성 고분자 농도:50% 회전 점도:1720mPa·s
샘플 B	아크릴아미드/아크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄 클로리드 공중합체 구조 단위 몰 %비 80/20, 친수성 고분자 농도:50% 회전 점도:1940mPa·s
샘플 C	아크릴아미드/아크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄 클로리드/메틸렌비스아크릴아미드 공중합체 구조 단위 몰%비 70/30, 메틸렌비스아크릴아미드 질량으로15ppm 친수성 고분자 농도:50%, 회전 점도:370mPa·s
샘플 D	아크릴아미드/아크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄 클로리드/메틸렌비스아크릴아미드 공중합체 구조 단위 몰%비 50/50,메틸렌비스아크릴아미드 질량으로15ppm 중합시 첨가, 친수성 고분자 농도:50%,회전 점도 1530mPa·s
샘플 E	아크릴아미드/아크릴로일옥시에틸벤질디메틸암모늄클로리드 /메틸렌비스아크릴아미드 공중합체 구조 단위 몰%비 5/95, 메틸렌비스아크릴아미드 질량으로500ppm 중합시 첨가, 친수성 고분자 농도:50%,회전 점도450mPa·s
샘플 F	아크릴아미드/아크릴산 나트륨 구조 단위 몰%비 50/50, 친수성 고분자 농도:40% 회전 점도:650mPa·s
샘플 G	아크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄클로리드 중합체 구조 단위 몰%비100, 친수성 고분자 농도:50% 회전 점도:370mPa·s
샘플 H	아크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄클로리드 /메틸렌비스아크릴아미드 공중합체 구조 단위 몰%비100, 메틸렌비스아크릴아미드 질량으로 50ppm 중합시 첨가, 친수성 고분자 농도:50%,회전 점도:340mPa·s
샘플 I	아크릴아미드/아크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄클로리드 /아크릴산 나트륨/메틸렌비스아크릴아미드 공중합체 구조 단위 몰%비 85/10/5,메틸렌비스아크릴아미드 질량으로15ppm 중합시 첨가, 친수성 고분자 농도:50%,회전 점도:440mPa·s
샘플 J	아크릴아미드/아크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄클로리드 /아크릴산 나트륨/메틸렌비스아크릴아미드 공중합체 구조 단위 몰%비 85/5/10,메틸렌비스아크릴아미드 질량으로15ppm 중합시 첨가, 친수성 고분자 농도:50%,회전 점도:340mPa·s

[0105]

[0106] [실시예 1]

[0107] (에멀젼 브레이크 공정 1)

[0108] 샘플 A 100g에 세틸트리메틸암모늄클로리드 30% 수용액을 20.0g 첨가하고, 마그네틱 스터러로 교반하여 괴상화시켰다.

[0109] [실시예 2]

[0110] (에멀젼 브레이크 공정 2)

[0111] 샘플 A 100g에 폴리옥시에틸렌(30)옥틸페닐에테르(HLB가 20)를 5.0g 첨가하고, 마그네틱 스터러로 교반하여 괴상화시켰다.

[0112] [실시예 3]

[0113] (에멀젼 브레이크 공정 3)

[0114] 샘플 A 100g에 도데실벤젠설폰산나트륨 50% 수용액을 10.0g 첨가하고, 마그네틱 스터러로 교반하여 괴상화시켰

다.

[0115] [실시예 4]

[0116] (에멀젼 브레이크 공정 4)

[0117] 샘플 A 100g에 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 아크릴산2-에틸헥실 공중합물(공중합비 50몰%:50몰%)(중량 평균 분자량 12000)를 1.0g 첨가하고, 마그네틱 스터러로 교반하여 괴상화시켰다.

[0118] [실시예 5]

[0119] (에멀젼 브레이크 공정 5)

[0120] 샘플 B 100g에 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 아크릴산2-에틸헥실 공중합물(공중합비 50몰%:50몰%)(중량 평균 분자량 12000)를 1.0g 첨가하고, 마그네틱 스터러로 교반하여 괴상화시켰다.

[0121] [실시예 6]

[0122] (에멀젼 브레이크 공정 6)

[0123] 샘플 C 100g에 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 아크릴산2-에틸헥실아크릴레이트 공중합물(공중합비 50몰%:50몰%)(중량 평균 분자량 12000)를 1.0g 첨가하고, 마그네틱 스터러로 교반하여 괴상화시켰다.

[0124] [실시예 7]

[0125] (에멀젼 브레이크 공정 7)

[0126] 샘플 D 100g을 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 아크릴산2-에틸헥실아크릴레이트 공중합물(공중합비 50몰%:50몰%)(중량 평균 분자량 12000)를 1.0g 첨가하고, 마그네틱 스터러로 교반하여 괴상화시켰다.

[0127] [실시예 8]

[0128] (에멀젼 브레이크 공정 8)

[0129] 샘플 E 100g을 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 아크릴산2-에틸헥실아크릴레이트 공중합물(공중합비 50몰%:50몰%)(중량 평균 분자량 12000)를 1.0g 첨가하고, 마그네틱 스터러로 교반하여 괴상화시켰다.

[0130] [실시예 9]

[0131] (에멀젼 브레이크 공정 9)

[0132] 샘플 F 100g을 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 아크릴산2-에틸헥실아크릴레이트 공중합물(공중합비 50몰%:50몰%)(중량 평균 분자량 12000)를 1.0g 첨가하고, 마그네틱 스터러로 교반하여 괴상화시켰다.

[0133] [실시예 10]

[0134] (에멀젼 브레이크 공정 10)

[0135] 샘플 G 100g을 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 아크릴산2-에틸헥실아크릴레이트 공중합물(공중합비 50몰%:50몰%)(중량 평균 분자량 12000)를 1.0g 첨가하고, 마그네틱 스터러로 교반하여 괴상화시켰다.

[0136] [실시예 11]

[0137] (에멀젼 브레이크 공정 11)

[0138] 샘플 H 100g을 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 아크릴산2-에틸헥실아크릴레이트 공중합물(공중합비 50몰%:50몰%)(중량 평균 분자량 12000)를 1.0g 첨가하고, 마그네틱 스터러로 교반하여 괴상화시켰다.

[0139] [실시예 12]

[0140] (에멀젼 브레이크 공정 12)

[0141] 샘플 B 100g을 호모지나이저로 12000rpm로 처리를 하여 괴상화시켰다.

[0142] [실시예 13]

[0143] (에멀젼 브레이크 공정 13)

[0144] 샘플 B 100g에 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 아크릴산2-에틸헥실 공중합물(공중합비 50몰%:50몰%)(중량 평균 분자량 12000)를 1.0g 첨가하고, 호모지나이저로 12000rpm로 처리를 하여 괴상화시켰다.

[0145] [실시예 14]

[0146] (에멀젼 브레이크 공정 14)

[0147] 샘플 B 100g에 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 아크릴산2-에틸헥실 공중합물(공중합비 70몰%:30몰%)(중량 평균 분자량 12000)를 1.0g 첨가하고, 마그네틱 스터러로 교반하여 괴상화시켰다.

[0148] [실시예 15]

[0149] (에멀젼 브레이크 공정 15)

[0150] 샘플 B 100g에 도데실벤젠설폰산나트륨 50% 수용액을 10.0g 첨가하고, 마그네틱 스터러로 교반하여 괴상화시켰다.

[0151] [실시예 16]

[0152] (에멀젼 브레이크 공정 16)

[0153] 샘플 E 50g와 샘플 G 50g을 혼합한 것에 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 아크릴산2-에틸헥실 공중합물(공중합비 50몰%:50몰%)(중량 평균 분자량 12000)를 1.0g 첨가하고, 마그네틱 스터러로 교반하여 괴상화시켰다.

[0154] [실시예 17]

[0155] (에멀젼 브레이크 공정 17)

[0156] 샘플 E 50g와 샘플 H 50g을 혼합한 것에 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 아크릴산2-에틸헥실 공중합물(공중합비 50몰%:50몰%)(중량 평균 분자량 12000)를 1.0g 첨가하고, 마그네틱 스터러로 교반하여 괴상화시켰다.

[0157] [실시예 18]

[0158] (에멀젼 브레이크 공정 18)

[0159] 샘플 I 100g을 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 아크릴산2-에틸헥실아크릴레이트 공중합물(공중합비 50몰%:50몰%)(중량 평균 분자량 12000)를 1.0g 첨가하고, 마그네틱 스터러로 교반하여 괴상화시켰다.

[0160] [실시예 19]

[0161] (에멀젼 브레이크 공정 19)

[0162] 샘플 J 100g을 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 아크릴산2-에틸헥실아크릴레이트 공중합물(공중합비 50몰%:50몰%)(중량 평균 분자량 12000)를 1.0g 첨가하고, 마그네틱 스터러로 교반하여 괴상화시켰다.

[0163] 이상의 시험에 관해서, 유중수형 에멀젼이 괴상화할 때까지의 시간을 표 2에 나타낸다.

표 2

실시예 번호	샘플명	에멀젼 브레이커 조성 및 첨가율(대에멀젼 액량)	에멀젼 브레이크 수단	온도 (℃)	에멀젼 브레이크 까지의 시간 (min)
실시예 1	샘플 A	세틸트리메틸암모늄 클로리드 30% 수용액을 20%	마그네틱 스터러 교반	25	45
실시예 2	샘플 A	폴리옥시에틸렌(30) 올레일페닐에테르를 5%	마그네틱 스터러 교반	25	100
실시예 3	샘플 A	도데실벤젠설폰산 나트륨을 5%	마그네틱 스터러 교반	25	60
실시예 4	샘플 A	디메틸아미노에틸메타크릴레이트/ 아크릴산 2-에틸헥실 1:1 (몰비)공중합물을 1%	마그네틱 스터러 교반	25	10
실시예 5	샘플 B	디메틸아미노에틸메타크릴레이트/ 아크릴산 2-에틸헥실 1:1 (몰비)공중합물을 1%	마그네틱 스터러 교반	25	10
실시예 6	샘플 C	디메틸아미노에틸메타크릴레이트/ 아크릴산 2-에틸헥실 1:1 (몰비)공중합물을 1%	마그네틱 스터러 교반	25	10
실시예 7	샘플 D	디메틸아미노에틸메타크릴레이트/ 아크릴산 2-에틸헥실 1:1 (몰비)공중합물을 1%	마그네틱 스터러 교반	25	5
실시예 8	샘플 E	디메틸아미노에틸메타크릴레이트/ 아크릴산 2-에틸헥실 1:1 (몰비)공중합물을 1%	마그네틱 스터러 교반	25	30
실시예 9	샘플 F	디메틸아미노에틸메타크릴레이트/ 아크릴산 2-에틸헥실 1:1 (몰비)공중합물을 1%	마그네틱 스터러 교반	25	30
실시예 10	샘플 G	디메틸아미노에틸메타크릴레이트/ 아크릴산 2-에틸헥실 1:1 (몰비)공중합물을 1%	마그네틱 스터러 교반	25	30
실시예 11	샘플 H	디메틸아미노에틸메타크릴레이트/ 아크릴산 2-에틸헥실 1:1 (몰비)공중합물을 1%	마그네틱 스터러 교반	25	30
실시예 12	샘플 B	없음	호모지나이저 12000rpm	25	180
실시예 13	샘플 B	디메틸아미노에틸메타크릴레이트/ 아크릴산 2-에틸헥실 1:1 (몰비)공중합물을 1%	호모지나이저 12000rpm	25	1
실시예 14	샘플 B	디메틸아미노에틸메타크릴레이트/ 아크릴산 2-에틸헥실 7:3 (몰비)공중합물을 1%	마그네틱 스터러 교반	80	0.5
실시예 15	샘플 B	도데실벤젠설폰산 나트륨을 5%	마그네틱 스터러 교반	25	30
실시예 16	샘플 E +G 혼합	디메틸아미노에틸메타크릴레이트/ 아크릴산 2-에틸헥실 1:1 (몰비)공중합물을 1%	마그네틱 스터러 교반	25	30
실시예 17	샘플 E +H 혼합	디메틸아미노에틸메타크릴레이트/ 아크릴산 2-에틸헥실 1:1 (몰비)공중합물을 1%	마그네틱 스터러 교반	25	30
실시예 18	샘플 I	디메틸아미노에틸메타크릴레이트/ 아크릴산 2-에틸헥실 1:1 (몰비)공중합물을 1%	마그네틱 스터러 교반	25	35
실시예 19	샘플 J	디메틸아미노에틸메타크릴레이트/ 아크릴산 2-에틸헥실 1:1 (몰비)공중합물을 1%	마그네틱 스터러 교반	25	35

[0164]

[0165] [실시예 20]

[0166] (조립 공정)

[0167] 실시예 1~19에서 괴상화시킨 것을 다이스 직경 4.8㎜의 미트초퍼에 공급하여 4~6㎜의 입자경을 가지는 조립물을 얻었다.

[0168] [실시예 21]

[0169] (건조 공정)

[0170] 조립된 입자를 선반식 통풍 건조기로 105℃, 1시간 건조 분말화시켰다. 얻어진 건조 분말을 구멍 직경 2㎜의 스크린으로 해쇄하여 분말상 친수성 고분자를 얻었다. 실시예 1~19에 대응하는 분말상 친수성 고분자를 시료 -20~38로 했다. 얻어진 분말상 친수성 고분자의 평균 입자경 및 광산란법에 의한 중량 평균 분자량을 측정했다.

또, 200mL 비커에 친수성 고분자 농도 0.2%, 총량 150mL가 되도록 순수와 건조 분말을 더하고 마그네틱 스터러로 교반하여 용해시켜, 그 모습을 관찰했다. 얻어진 결과를 표 3에 나타낸다.

[0171] (비교예 1~3)

[0172] 샘플 B, D, I를 분무 건조기로 120℃로 건조시켰다. 얻어진 분말상 친수성 고분자를 각각, 비교 시료 - 1~3으로 했다. 얻어진 건조 분말의 평균 입자경 및 광산란법에 의한 중량 평균 분자량을 측정했다. 또, 200mL 비커에 친수성 고분자 농도 0.2%, 총량 150mL가 되도록 순수와 건조 분말을 더하고 마그네틱 스터러로 교반하여 용해시켜, 그 모습을 관찰했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

[0173]

시료명	공시 실시예 번호	건조기	건조 온도 (℃)	평균 입자경 (mm)	중량 평균 분자량	용해 상태
시료-20	실시예1	선반식 통풍건조기	105	1.4	1050만	용해
시료-21	실시예2	선반식 통풍건조기	105	1.8	1020만	용해
시료-22	실시예3	선반식 통풍건조기	105	1.4	1060만	용해
시료-23	실시예4	선반식 통풍건조기	105	1.8	1100만	용해
시료-24	실시예5	선반식 통풍건조기	105	1.5	1400만	용해
시료-25	실시예6	선반식 통풍건조기	105	1.4	170만	용해
시료-26	실시예7	선반식 통풍건조기	105	1.4	800만	용해
시료-27	실시예8	선반식 통풍건조기	105	1.5	400만	용해
시료-28	실시예9	선반식 통풍건조기	105	1.5	750만	용해
시료-29	실시예10	선반식 통풍건조기	105	1.4	440만	용해
시료-30	실시예11	선반식 통풍건조기	105	1.4	360만	용해
시료-31	실시예12	선반식 통풍건조기	105	1.5	1000만	용해
시료-32	실시예13	선반식 통풍건조기	105	1.5	1020만	용해
시료-33	실시예14	선반식 통풍건조기	105	1.6	1050만	용해
시료-34	실시예15	선반식 통풍건조기	105	1.5	1030만	용해
시료-35	실시예16	선반식 통풍건조기	105	1.5	420만	용해
시료-36	실시예17	선반식 통풍건조기	105	1.5	380만	용해
시료-37	실시예18	선반식 통풍건조기	105	1.4	270만	용해
시료-38	실시예19	선반식 통풍건조기	105	1.4	210만	용해
비교 시료-1	비교예1	분무 건조기	120	0.1	1080만	벽면부착물 있음
비교 시료-2	비교예2	분무 건조기	120	0.1	750만	벽면부착물 있음
비교 시료-3	비교예3	분무 건조기	120	0.1	250만	벽면부착물 있음

[0174] [실시예 22]

[0175] 하수 혼합 생슬러지(pH6.34, SS분 26, 500mg/L)를 이용하여, 응집 처리제로서 본 발명의 분말상 친수성 고분자를 이용하여 슬러지 탈수 시험을 실시했다. 200mL를 폴리 비커에 채취하고, 표 3의 본 발명의 친수성 고분자 시료 - 26, 27, 29, 30, 35, 36을 각각 대(對)슬러지 SS분 0.80%(현탁 입자 질량%) 더하고, 비커를 교체하여 교반 20회 행한 후, T-1179L의 여과포(나일론제)에 의해 여과하여, 10초 후의 여액량의 측정, 및 플록 직경(크기)을 육안에 의해 측정했다. 그 후 50초간 여과한 슬러지를 프레스압 3Kg/m^2로 1분간 탈수한다. 그 후, 여과포 박리성을 육안에 의해 체크하여, 케이크 함수율(105℃로 20hr 건조)을 측정했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0176] (비교 시험예 1)

[0177] 실시예 22와 동일한 조작에 의해, 비교 시료 - 2 및 시판 폴리아미딘계 응집제(아미딘화율 86몰%, 중량 평균 분자량 300만)에 관해서 시험을 실시했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

[0178]

	시료명	플록 직경	10초후 여액량	케이크 함수율
실시예22	시료-26	14	165	75.6
	시료-27	11	155	75.4
	시료-29	13	165	75.1
	시료-30	14	170	74.9
	시료-35	16	175	74.6
	시료-36	17	175	74.2
비교 시험예1	비교 시료-2	10	135	76.9
	폴리아미딘계 응집제	11	95	75.9

[0179] (플록 직경 mm, 10초 후 여액량: mL, 케이크 함수율: 질량%)

[0180] 실시예 22와 비교해, 비교 시료 - 2를 사용한 경우, 여액량(응집 기능에 관계), 케이크 함수율 모두 효과가 저하되어 있는 것을 알 수 있다. 폴리아미딘계 응집제를 사용한 경우, 케이크 함수율은 저하되지만 여액량이 적고 응집성이 불량이다.

[0181] [실시예 23]

[0182] 다이나믹 자테스터(200메쉬 와이어 사용)에 의한 보류율의 측정 시험을 실시했다. 원료는 고형분 농도 1.05질량%로, 충전재로서 탄산칼슘을 대지료 고형분 2.5%첨가된 도공 인쇄 용지 초조(抄造) 원료를 이용했다. 원료의 물성치는, pH7.2, Whatman No.41 여과지 여과액의 카티온 요구량 0.02meq/L, 탁도 23NTU, SZP는 -14.0mV였다. 카티온 요구량은 뮤텍 사제 PCD-03형, 탁도는 HACH 사제 2100P형, SZP는 뮤텍사제 SZP-06형을 각각 사용했다. 제지 원료의 소정량을 다이나믹 자테스터에 채취하고, 보류 향상제로서 본 발명의 분말상 친수성 고분자 시료 - 20~24, 26, 31~34를 대지료 고형분에 대해 200ppm 첨가, 교반 회전수 1400rpm로 30초간 교반 후, 여액을 채취하고, ADVANTEC, No.2 여과지로 여과 후, SS를 측정, 총보류율을 측정 후, 여과지를 525℃로 2시간 회화(灰化)하여, 회분 보류율을 측정했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0183] (비교 시험예 2)

[0184] 실시예 23과 동일한 원료를 이용하여 동일한 시험을 , 보류 향상제로서, 비교 시료 - 1 및 시판 분말 제품(Ciba 사제, 퍼콜-182)을 대지료 고형분에 대해 200ppm 첨가, 교반 회전수 1400rpm로 30초간 교반 후, 여액을 채취하고, ADVANTEC, No.2 여과지로 여과 후, SS를 측정, 총보류율을 측정 후, 여과지를 525℃로 2시간 회화하여, 회분 보류율을 측정했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

[0185]

	시료명	총보류율(%)	회분 보류율(%)
실시예23	시료-20	75.9	50.2
	시료-21	76.1	50.4
	시료-22	76.3	50.7
	시료-23	76.5	51.2
	시료-24	77.6	53.3
	시료-26	75.2	49.9
	시료-31	77.5	52.7
	시료-32	77.7	53.1
	시료-33	77.4	52.4
	시료-34	77.3	52.3
비교 시험예2	비교 시료-1	73.2	45.2
	시판 분말 제품	73.8	45.6

[0186] 본 발명의 분말상 친수성 고분자를 사용한 실시예 23은, 비교 시료 - 1이나 시판 분말 제품을 첨가한 것보다 높은 총보류율 및 회분 보류율을 나타냈다.

[0187] [실시예 24]

[0188] 사용 원료는, 고형분 농도 0.52질량%로, 고지(古紙) 반입 Ash분으로서 23.9%대고형분 농도 포함한 판지 라이너 초조 원료를 이용하여 동적 여수성 시험기 DDA(Dynamic Drainage Analyzer, 마츠보 사제)에 의한 여수성 및 시트 함수율의 측정 시험을 실시했다. 제지 원료의 물성치는, pH7.2, Whatman No.41 여과지 여과액의 카티온 요구량은, 0.003meq/L, 탁도 109NTU, SZP는 -3.7mV였다. 카티온 요구량은 뮤텍사제 PCD-03형, 탁도는 HACH 사제 2100P형, SZP는 뮤텍사제 SZP-06형을 각각 사용했다. 제지 원료를 저부에 315메쉬 와이어가 달린 DDA 교반조에 투입한다. 여수성 향상제로서 본 발명의 분말상 친수성 고분자 시료 - 20~24, 26, 31~34를 대지료 고형분에 대해 200ppm 첨가, 교반 회전수 1400rpm로 30초간 교반 후, 300mBar의 감압 하에서, 지료를 흡인하고, 와이어 상에 시트를 형성한 시점의 여수 시간, 형성한 시트의 함수율을 측정하고, 그 결과를 표 6에 나타낸다. 여수 시간은 짧을수록, 여수성이 좋은 것을 나타낸다.

[0189] (비교 시험예 3)

[0190] 실시예 24과 동일한 지료를 이용하여 동적 여수성 시험기 DDA(Dynamic Drainage Analyzer, 마츠보 사제)에 의한 여수성 및 시트 함수율의 측정 시험을 실시했다. 여수성 향상제로서 비교 시료 - 1 및 시판 분말 제품(Ciba 사제, 퍼콜-182)을 대지료 고형분에 대해 200ppm 첨가, 교반 회전수 1400rpm로 30초간 교반 후, 300mBar의 감압 하에서, 지료를 흡인하고, 와이어 상에 시트를 형성한 시점의 여수 시간, 형성한 시트의 함수율을 측정하고, 그 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

[0191]

	시료명	여수 시간(초)	시트 함수율(%)
실시예24	시료-20	13.5	77.7
	시료-21	13.3	77.5
	시료-22	13.7	77.6
	시료-23	13.9	77.8
	시료-24	12.8	77.2
	시료-26	12.9	76.8
	시료-31	13.3	76.2
	시료-32	13.7	77.6
	시료-33	13.6	77.4
	시료-34	13.9	77.1
비교 시험예3	비교 시료-1	16.5	78.9
	시판 분말 제품	16.2	78.8

[0192] 본 발명의 분말상 친수성 고분자를 사용한 실시예 24는, 비교 시료 - 1이나 시판 분말 제품을 첨가한 것보다 여수성이 양호하며, 시트 함수율도 낮은 것을 알 수 있다. 시트 함수율이 낮으면 초지 공정에서의 프레스 파트나 드라이어 파트에서의 착수성의 향상, 건조 증기량의 저감으로 연결되어 생산성의 향상에 기여한다.

[0193] [실시예 25]

[0194] 실시예 24와 동일한 제지 원료를 이용하여 지력 증강 효과 시험을 실시했다. 제지 원료를 소정량 채취, 본 발명의 분말상 친수성 고분자 시료 - 37, 38을 0.3질량% 첨가(대지료 고형분), 교반 회전수 1000rpm로 30초간 교반했다. 그 후, TAPPI 스탠다드 초지기(60메쉬 와이어 사용)에 의해 평량 120g/m^2의 종이를 떴다. 초지한 습지를 4.1kgf/cm^2로 5분간, 프레스기로 프레스 탈수하고, 회전식 드럼 드라이어로 105℃, 3분간 건조 후, 25℃, RH 65%의 조건으로 18시간 조습하여, JIS-P8112 준거로 비파열 강도 및 지중 회분량을 측정했다. 결과를 표 7에 나타낸다.

[0195] (비교 시험예 4)

[0196] 실시예 24와 동일한 제지 원료를 소정량 채취, 비교 시료 - 3을 0.3질량% 첨가(대지료 고형분), 교반 회전수 1000rpm로 30초간 교반했다. 그 후, TAPPI 스탠다드 초지기(60메쉬 와이어 사용)에 의해 평량 120g/m^2의 종이를 떴다. 초지한 습지를 4.1kgf/cm^2로 5분간, 프레스기로 프레스 탈수하고, 회전식 드럼 드라이어로 105℃, 3분간 건조 후, 25℃, RH 65%의 조건으로 18시간 조습하여, JIS-P8112 준거로 비파열 강도 및 지중 회분량을 측정했다. 결과를 표 7에 나타낸다.

[0197] [실시예 26]

[0198] 실시예 24와 동일한 제지 원료를 이용하여 지력 증강 효과 시험을 실시했다. 제지 원료를 소정량 채취, 미용해의 감자 전분 혹은 카티온화 전분과 본 발명의 분말상 친수성 고분자 시료 - 25를 혼합하여 물에 분산한 슬러리를, 대지료 고형분에 대해, 감자 전분 혹은 카티온화 전분 2%, 본 발명의 분말상 친수성 고분자 시료 - 25를 300ppm 첨가, 교반 회전수 1000rpm로 30초간 교반했다. 그 후, TAPPI 스탠다드 초지기(60메쉬 와이어 사용)에 의해 평량 120g/m^2의 종이를 떴다. 초지한 습지를 4.1kgf/cm^2로 5분간, 프레스기로 프레스 탈수하고, 회전식 드럼 드라이어로 105℃, 3분간 건조 후, 25℃, RH 65%의 조건으로 18시간 조습하여, JIS-P8112 준거로 비파열 강도 및 지중 회분량을 측정했다. 결과를 표 7에 나타낸다.

[0199] (비교 시험예 5)

[0200] 실시예 24와 동일한 제지 원료를 소정량 채취, 미용해의 감자 전분 혹은 카티온화 전분과 비교 시료 - 3을 혼합하여 물에 분산한 슬러리를, 대지료 고형분에 대해, 감자 전분 혹은 카티온화 전분 2%, 비교 시료 - 1을 300ppm 첨가, 교반 회전수 1000rpm로 30초간 교반했다. 그 후, TAPPI 스탠다드 초지기(60메쉬 와이어 사용)에 의해 평량 120g/m^2의 종이를 떴다. 초지한 습지를 4.1kgf/cm^2로 5분간, 프레스기로 프레스 탈수하고, 회전식 드럼 드라이어로 105℃, 3분간 건조 후, 25℃, RH 65%의 조건으로 18시간 조습하여, JIS-P8112 준거로 비파열 강도 및 지중 회분량을 측정했다. 결과를 표 7에 나타낸다.

[0201] [실시예 27]

[0202] 실시예 24와 동일한 제지 원료를 이용하여 지력 증강 효과 시험을 실시했다. 제지 원료를 소정량 채취, 미용해의 감자 전분 혹은 카티온화 전분과 본 발명의 분말상 친수성 고분자 시료 - 37을 혼합(질량비 9 : 1)하고, 가열하여 전분을 호화하여 수용액으로 한 것을, 대지료 고형분에 대해 2%첨가, 교반 회전수 1000rpm로 30초간 교반했다. 그 후, TAPPI 스탠다드 초지기(60메쉬 와이어 사용)에 의해 평량 120g/m^2의 종이를 떴다. 초지한 습지를 4.1kgf/cm^2로 5분간, 프레스기로 프레스 탈수하고, 회전식 드럼 드라이어로 105℃, 3분간 건조 후, 25℃, RH 65%의 조건으로 18시간 조습하여, JIS-P8112 준거로 비파열 강도 및 지중 회분량을 측정했다. 결과를 표 7에 나타낸다.

[0203] (비교 시험예 6)

[0204] 실시예 24와 동일한 제지 원료를 소정량 채취, 미용해의 감자 전분 혹은 카티온화 전분과 비교 시료 - 3을 혼합(질량비 9 : 1)하고, 가열하여 전분을 호화하여 수용액으로 한 것을, 대지료 고형분에 대해 2%첨가, 교반 회전수 1000rpm로 30초간 교반했다. 그 후, TAPPI 스탠다드 초지기(60메쉬 와이어 사용)에 의해 평량 120g/m^2의 종이를 떴다. 초지한 습지를 4.1kgf/cm^2로 5분간, 프레스기로 프레스 탈수하고, 회전식 드럼 드라이어로 105℃, 3분간 건조 후, 25℃, RH 65%의 조건으로 18시간 조습하여, JIS-P8112 준거로 비파열 강도 및 지중 회분량을 측정했다. 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

[0205]

	시료명	지중 회분 (%/SS)	비파열 강도 (kPa/(g/m²))
실시예25	시료-37	14.2	2.92
	시료-38	13.9	2.81
실시예26	감자 전분+시료-25	14.4	3.06
	카티온화 전분+시료-25	14.5	3.09
실시예27	감자 전분+시료-37	14.7	3.12
	카티온화 전분+시료-37	15.1	3.18
비교 시험예4	비교 시료-3	13.9	1.78
비교 시험예5	감자 전분++비교 시료-3	13.5	1.96
	카티온화 전분+비교 시료-3	13.6	2.04
비교 시험예6	감자 전분++비교 시료-3	13.7	2.09
	카티온화 전분+비교 시료-3	13.9	2.11

[0206] 본 발명의 분말상 친수성 고분자를 사용한 실시예 25~27은, 비교 시험예 4~6보다 비파열 강도가 높고, 지력이 향상되어 있는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0207] 본 발명의 액체상의 유중수형 에멀젼으로 이루어지는 친수성 고분자를 에멀젼 브레이크에 의해 괴상화시킨 후, 그 괴상물을 조립하고, 건조시켜 얻어진 분말상 친수성 고분자는, 응집 처리제, 제지용 첨가제, 화장품, COD 제거제 등을 비롯한 폭넓은 용도에 이용할 수 있다.