



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년03월12일  
 (11) 등록번호 10-1242490  
 (24) 등록일자 2013년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*D21H 21/10* (2006.01) *D21H 21/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2008-7016328  
 (22) 출원일자(국제) 2006년11월21일  
 심사청구일자 2011년09월15일  
 (85) 번역문제출일자 2008년07월04일  
 (65) 공개번호 10-2008-0083130  
 (43) 공개일자 2008년09월16일  
 (86) 국제출원번호 PCT/SE2006/050496  
 (87) 국제공개번호 WO 2007/078245  
 국제공개일자 2007년07월12일  
 (30) 우선권주장  
 05113091.2 2005년12월30일  
 유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004511679 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 신주철

(54) 발명의 명칭 종이의 제조 방법

**(57) 요 약**

본 발명은 종이의 제조 방법에 관한 것으로서,

셀룰로스 섬유를 포함하는 수성 혼탁액을 준비하는 단계; 양이온성 폴리사카라이드 및 음이온성 폴리머인 폴리머 P2를 모든 고전단점 이후에 상기 혼탁액에 첨가하는 단계; 및 수득된 혼탁액을 탈수하여 종이를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (i) 셀룰로스 섬유를 포함하는 수성 혼탁액을 준비하는 단계;
- (ii) 수용성인 양이온성 아크릴아미드계 폴리머인 폴리머 P1; 양이온성 폴리사카라이드; 및 음이온성 실리카계 폴리머 및 음이온성 아크릴아미드계 폴리머로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온성 폴리머인 폴리머 P2를 모든 고전단점(all points of high shear) 이후에 상기 혼탁액에 첨가하는 단계; 및
- (iii) 수득된 혼탁액을 탈수하여 종이를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 종이의 제조 방법.

### 청구항 2

- (i) 셀룰로스 섬유를 포함하는 수성 혼탁액을 준비하는 단계;
- (ii) 양이온성 폴리사카라이드; 및 음이온성 실리카계 폴리머 및 음이온성 아크릴아미드계 폴리머로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온성 폴리머인 폴리머 P2로 이루어진 배수 및 보유 조제(aid)를 모든 고전단점(all points of high shear) 이후에 상기 혼탁액에 첨가하는 단계; 및
- (iii) 수득된 혼탁액을 탈수하여 종이를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 종이의 제조 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

종이를 형성하기 위해서 상기 수득된 혼탁액이 배수용 포밍 와이어(forming wire) 상에서 상기 혼탁액을 제거하는 헤드박스로 공급되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 고전단점은 펌핑(pumping) 및 세정(cleaning) 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 펌핑(pumping) 및 세정(cleaning) 단계는 팬 펌프(fan pumps), 가압 스크린(pressure screens) 및 센트리-스크린(centri-screens)을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

최종 고전단점은 센트리-스크린에서 발생되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 양이온성 폴리사카라이드는 양이온성 스타치(starch)인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 양이온성 폴리사카라이드는 0.005 내지 1.0 범위내의 치환도(degree of substitution, DSc)를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 양이온성 폴리사카라이드는 0.01 내지 0.5 범위내의 치환도(degree of substitution, DSc)를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제8항에 있어서,

상기 양이온성 폴리사카라이드는 0.02 내지 0.3 범위내의 치환도(degree of substitution, DSc)를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 양이온성 폴리사카라이드는 0.05 내지 6.0 meq/g 범위내의 양이온성 전하 밀도(cationic charge density)를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 양이온성 폴리사카라이드는 1,000,000 이상의 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 폴리머 P2는 음이온성 실리카계 폴리머로부터 선택되는 음이온성 폴리머인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 폴리머 P2는 음이온성의 콜로이드성 실리카계 입자를 포함하는 음이온성 실리카계 폴리머로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서,

상기 콜로이드성 실리카계 입자는 1 내지 10 nm의 평균 입자 크기를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 16

제14항에 있어서,

상기 콜로이드성 실리카계 입자는  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  내지  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 폴리머 P2는 아크릴아미드계 폴리머인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 18

제1항에 있어서,

상기 폴리머 P1은 1,000,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

## 명세서

## 기술 분야

[0001]

본 발명은 종이의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 양이온성 스타치 및 폴리머 P2를 모든 고전단점(all points of high shear) 이후에 수성 셀룰로스 혼탁액에 첨가하는 단계, 및 상기 수득된 혼탁액을 탈수하여 종이를 형성하는 단계를 포함하는 종이의 제조 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002]

제지(papermaking) 분야에서, 원료로 불리우는 셀룰로스 섬유, 및 선택적으로 충전제 및 첨가제를 포함하는 수성 혼탁액을 펌프, 스크린 및 크리너를 통해 원료를 고전단력으로 처리하여 헤드박스(headbox)[포밍 와이어(forming wire)상에서 원료를 제거함]로 공급한다. 포밍 와이어를 통해 원료로부터 물을 배수시켜서 습윤된 종이 웹(web)이 와이어상에서 형성되며, 상기 웹은 추가로 탈수되어 초지기(paper machine)의 건조 영역에서 건조된다. 와이어상에 섬유를 보유하고 있도록 셀룰로스 섬유상에 미세 섬유, 충전제 및 첨가제와 같은 미세 입자의 흡착을 증가시키고 배수를 용이하게 하기위해서 원료 흐름의 상이한 지점들에서 배수 및 보유 조제(aid)를 종래에 도입하였다. 종래에 사용된 배수 및 보유 조제의 예로는 유기 폴리머, 무기 물질 및 이들의 배합물을 포함한다.

[0003]

EP 0 234513 A1, WO 91/07543 A1, WO 95/33097 A1 및 WO 01/34910 A1에서는 제지 공정에서 사용되는 양이온성 스타치 및 음이온성 폴리머의 용도를 기술하고 있다. 그러나, 모든 고전단점 이후에 혼탁액에 상기 두 성분들을 첨가하는 것은 기술되어 있지 않다.

[0004]

제지 공정에 배수, 보유 및 형성에 대한 추가의 개선을 제공할 수 있는 이점이 있다.

## 발명의 상세한 설명

[0005]

본 발명에 따르면, 하기 단계를 포함하는 종이 제조 방법에 의해서 배수가 보유 및 종이 형성에 상당한 손상 없이 개선되거나, 또는 보유 및 종이 형성을 개선시키면서 개선될 수 있다는 것을 발견하였다: (i) 셀룰로스 섬유를 포함하는 수성 혼탁액을 준비하는 단계; (ii) 양이온성 폴리사카라이드 및 음이온성 폴리머인 폴리머 P2를 모든 고전단점 이후에 상기 혼탁액에 첨가하는 단계; 및 수득된 혼탁액을 탈수하여 종이를 형성하는 단계. 본 발명은 모든 형태의 원료, 특히 기계적 또는 재활용 펌프를 포함하는 원료 및 고량의 염(높은 전도도) 및 콜로이드성 물질을 갖는 원료로부터 종이의 제조, 및 광범위한 화이트 워터(white water) 재활용 및 제한된 맑은 물의 공급과 같은 높은 화이트 워터 폐쇄도(degree of white water closure)를 갖는 제지 공정에서 배수 및 보유를 개선시킬 수 있다. 상기에 의해서, 본 발명은 초지기의 속도를 증가시키고, 상응하는 배수 및/또는 보유 효과를 제공하기위해서 더 낮은 폴리머의 공급 속도를 사용함으로써 개선된 종이 제조 공정 및 경제적인 잇점을 유도할 수 있다.

[0006]

본 발명의 명세서에서 사용된, 용어 "배수 및 보유 조제(drainage and retention aids)"는 상기 2개 이상의 성분들이 첨가되지 않는 경우보다 수성 셀룰로스 혼탁액에 첨가되는 경우 더 양호한 배수 및 보유를 제공하는 2개 이상의 성분을 나타낸다.

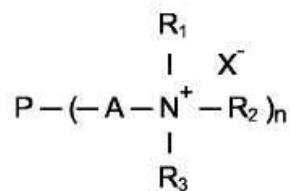
[0007]

본 발명에 따른 양이온성 폴리사카라이드는 당분야의 통상의 지식을 가진 사람에게 공지된 폴리사카라이드, 예를 들면 스타치, 구아검, 셀룰로스, 키틴, 키토산, 글리칸, 갈락тан, 글루칸, 크산탄검, 페틴, 만난(mannan), 텍스트린, 바람직하게는 스타치 및 구아검으로부터 선택될 수 있다. 적당한 스타치의 예로는 감자, 옥수수, 밀, 타피오카(tapioca), 쌀, 찰옥수수, 보리 등을 포함한다. 적당한 양이온성 폴리사카라이드는 물-분산성(water-dispersable) 또는 바람직하게는 수용성(water-soluble)이다.

[0008]

본 발명에 따른 특히 적당한 폴리사카라이드는 하기 화학식 I의 구조를 포함하는 것을 포함한다:

## 화학식 I



[0009]

- [0010] 상기 화학식 I에서, P는 폴리사카라이드의 잔기이며; A는 폴리사카라이드 잔기에 N을 부착하는 기, 적당하게는 C 및 H 원자, 및 선택적으로 O 및/또는 N 원자를 포함하는 사슬, 통상 2-18개의 탄소 원자, 적당하게는 2-8개의 탄소 원자, 선택적으로는 O 또는 N과 같은 1 이상의 헤테로원자에 의해서 간접 또는 치환된 알킬렌기, 예를들면 알킬렌옥시기 또는 히드록시 프로필렌기(- CH<sub>2</sub> - CH(OH) - CH<sub>2</sub> -)이며; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 각각 H 또는 바람직하게는 탄화수소기, 적당하게는 1-3개의 탄소 원자, 적당하게는 1개 또는 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬이며; n은 약 2 내지 약 300,000, 적당하게는 5 내지 200,000, 바람직하게는 6 내지 125,000의 정수이고, 또는 선택적으로는 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 N과 함께 5-12개의 탄소 원자를 포함하는 방향족기를 형성하며; X<sup>-</sup>는 음이온성 카운터이온(anionic counterion), 통상 할라이드, 예컨대 클로라이드이다.
- [0011] 본 발명에 따른 양이온성 폴리사카라이드는 또한 음이온성을 바람직하게는 소량 포함할 수 있다. 상기 음이온성기는 화학적 처리에 의해서 폴리사카라이드내 도입될 수 있거나 또는 본래의 폴리사카라이드에 존재할 수 있다.
- [0012] 양이온성 폴리사카라이드의 중량 평균 분자량은 특히 사용되는 폴리머의 형태에 따라 넓은 범위에서 다양할 수 있으며, 통상 약 5,000 이상, 종종 10,000 이상이다. 또한 150,000 이상, 통상 500,000 이상, 적당하게는 약 700,000 이상, 바람직하게는 약 1,000,000 이상, 가장 바람직하게는 약 2,000,000 이상이다. 상한은 중요하지 않으며; 약 200,000,000, 통상 150,000,000, 적당하게는 100,000,000일 수 있다.
- [0013] 양이온성 폴리사카라이드는 특히 사용된 폴리머 형태에 따라 넓은 범위에 걸쳐 다양한 양이온성 치환도(degree of cationic substitution, DSc)를 가질 수 있으며; DSc는 0.005 내지 1.0, 통상 0.01 내지 0.5, 적당하게는 0.02 내지 0.3, 바람직하게는 0.025 내지 0.2일 수 있다.
- [0014] 통상, 양이온성 폴리사카라이드의 전하 밀도(charge density)는 0.05-6.0 meq/g, 적당하게는 0.1-5.0 meq/g, 바람직하게는 0.2-4.0 meq/g의 건조 폴리머를 포함한다.
- [0015] 본 발명에 따른 폴리머 P2는 무기 및 유기 음이온성 폴리머로부터 선택될 수 있는 음이온성 폴리머이다. 적당한 폴리머 P2의 예로는 수용성 및 수분산성 무기 및 유기 음이온성 폴리머를 포함한다.
- [0016] 적당한 폴리머 P2의 예로는 규산 및 실리케이트계 무기 음이온성 폴리머, 예를들면 음이온성 실리카계 폴리머를 포함한다. 적당한 음이온성 실리카계 폴리머는 규소성 화합물, 예컨대 규산 및 실리케이트의 축합 중합에 의해서 제조될 수 있으며, 단일중합 또는 공중합될 수 있다. 바람직하게, 음이온성 실리카계 폴리머는 입자 크기의 콜로이드 범위에 있는 음이온성 실리카계 입자를 포함한다. 음이온성 실리카계 입자는 수성 콜로이드성 분산액, 소위 줄(sol)의 형태로 공급될 수 있다. 실리카계 줄은 변형될 수 있으며, 다른 원소, 예를들면 알루미늄, 봉소, 질소, 지르코늄, 갈륨 및 티탄을 포함하며, 수성 상 및/또는 실리카계 입자내에 존재할 수 있다. 적당한 음이온성 실리카계 입자의 예로는 다중규산, 다중규산 마이크로겔, 폴리실리케이트, 폴리실리케이트 마이크로겔, 콜로이드성 실리카, 콜로이드성 알루미늄-변형된 실리카, 폴리알루미노실리케이트, 폴리알루미노실리케이트 마이크로겔, 폴리보로실리케이트 등을 포함한다. 적당한 음이온성 실리카계 입자의 예로는 미국 특허 제4,388,150호; 제4,927,498호; 제4,954,220호; 제4,961,825호; 제4,980,025호; 제5,127,994호; 제5,176,891호; 제5,368,833호; 제5,447,604호; 제5,470,435호; 제5,543,014호; 제5,571,494호; 제5,573,674호; 제5,584,966호; 제5,603,805호; 제5,688,482호; 및 제5,707,493호에 기재된 것을 포함하며; 이는 본원에 참고문으로 통합된다.
- [0017] 적당한 음이온성 실리카계 입자의 예로는 약 100 nm 이하, 바람직하게는 약 20 nm 이하, 더 바람직하게는 약 1 내지 약 10 nm의 평균 입자 크기를 갖는 것을 포함한다. 종래에 실리카 화학에서, 입자 크기는 1차 입자의 평균 크기를 나타내며, 응집되거나 또는 응집되지 않을 수 있다. 바람직하게, 음이온성 실리카계 폴리머는 응집된 음이온성 실리카계 입자를 포함한다. 실리카계 입자의 비표면적은 적당하게는 적어도 50 m<sup>2</sup>/g, 바람직하게는 적어도 100 m<sup>2</sup>/g이다. 통상, 비표면적은 약 1700 m<sup>2</sup>/g 이하, 바람직하게는 1000 m<sup>2</sup>/g 이하일 수 있다. 비표면적은 알루미늄 및 봉소 종과 같은 적정을 방해할 수 있는 시료내 존재하는 화합물에 대한 적당한 제거 또는 조절 이후에 G.W. Sears in Analytical Chemistry 28(1956): 12, 1981-1983 및 미국 특허 제5,176,891호에 기술된 바와 같이 NaOH로 적정함으로써 측정된다. 그러므로, 주어진 면적은 입자의 평균 비표면적을 나타낸다.
- [0018] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 음이온성 실리카계 입자는 50-1000 m<sup>2</sup>/g, 더 바람직하게는 100-950 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖는다. 바람직하게, 실리카계 입자는 8-50 %, 바람직하게는 10-40 %의 S 값을 가지며, 300-1000

$\text{m}^2/\text{g}$ , 적당하게는 500–950  $\text{m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는 750–950  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖는 실리카계 입자를 포함하는 콜내 존재할 수 있으며, 상기 콜은 상술된 바와 같이 변형될 수 있다. 상기 S-값은 Iler & Dalton in J. Phys. Chem. 60(1956), 955–957에 기술된 바와 같이 측정 및 계산된다. S-값은 응집도 또는 마이크로겔 형성을 나타내며, S-값이 낮으면 더 높은 응집도의 지표이다.

[0019] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에서, 실리카계 입자는 높은 비표면적, 적당하게는 약 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  이상을 갖는다. 비표면적은 1000–1700  $\text{m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는 1050–1600  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 범위내에 있을 수 있다.

[0020] 적당한 폴리머 P2의 추가의 예로는 에틸렌계 불포화 음이온성 또는 잠재 음이온성 모노머, 또는 바람직하게는 1 이상의 에틸렌계 불포화 음이온성 또는 잠재 음이온성 모노머, 및 선택적으로 1 이상의 다른 에틸렌계 불포화 모노머의 모노머 혼합물의 중합에 의해서 수득되는 수용성 및 수분산성 유기 음이온성 폴리머를 포함한다. 바람직하게, 에틸렌계 불포화 모노머는 수용성이다. 적당한 음이온성 및 잠재 음이온성 모노머의 예로는 에틸렌계 불포화 카르복실산 및 이의 염, 에틸렌계 불포화 살폰산 및 이의 염, 예를들면 상술된 것들 중 하나를 포함한다. 상기 모노머 혼합물은 1 이상의 수용성 에틸렌계 불포화 비이온성 모노머를 포함할 수 있다. 적당한 공중합성 비이온성 모노머의 예로는 아크릴아미드 및 상술된 비이온성 아크릴아미드계 및 아크릴레이트계 모노머 및 비닐아민을 포함한다. 모노머 혼합물은 1 이상의 수용성 에틸렌계 불포화 양이온성 및 잠재 양이온성 모노머, 바람직하게는 소량으로 포함할 수 있다. 적당한 공중합성 양이온성 모노머의 예로는 상기 화학식 I로 표시되는 모노머 및 디알릴디알킬 암모늄 할라이드, 예컨대 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드를 포함한다. 모노머 혼합물은 1 이상의 다관능성 가교제를 또한 포함할 수 있다. 모노머 혼합물내 다관능성 가교제의 존재는 수분산성인 폴리머 P2의 제조를 가능하게 한다. 적당한 다관능성 가교제의 예로는 상술된 다관능성 가교제를 포함한다. 상기 제제는 상술된 양으로 사용될 수 있다. 적당한 수분산성 유기 음이온성 폴리머의 예로는 미국 특허 제5,167,766호에 개시된 것을 포함하며, 이는 참고문으로 본원에 통합된다. 바람직한 공중합성 모노머의 예로는 (메트)아크릴아미드를 포함하며, 바람직한 폴리머 P2의 예로는 수용성 및 수분산성 음이온성 아크릴아미드 계 폴리머를 포함한다.

[0021] 폴리머 P2는 본 발명에 따른 유기 음이온성 폴리머, 바람직하게는 수용성인 유기 음이온성 폴리머이며, 적어도 약 500,000의 중량 평균 분자량을 갖는다. 통상, 중량 평균 분자량은 적어도 약 1,000,000, 적당하게는 적어도 약 2,000,000, 바람직하게는 적어도 약 5,000,000이다. 상한은 중요하지 않으며; 약 50,000,000, 통상 30,000,000이다.

[0022] 유기 음이온성 폴리머인 폴리머 P2는 약 14 meq/g 이하, 적당하게는 약 10 meq/g 이하, 바람직하게는 약 4 meq/g 이하의 전하 밀도를 갖는다. 적당하게, 전하 밀도는 약 1.0 내지 약 14.0, 바람직하게 약 2.0 내지 약 10.0 meq/g의 범위내에 있다.

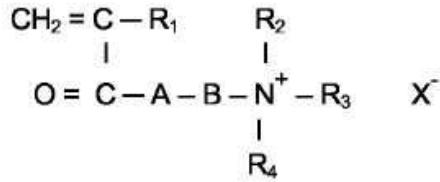
[0023] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 종이의 제조 방법은 모든 고전단점 이후에 혼탁액에 양이온성 폴리머인 폴리머 P1을 첨가하는 단계를 추가로 포함한다.

[0024] 본 발명에 따른 선택적 폴리머 P1은 적당하게는 적어도 2.5 meq/g, 바람직하게는 적어도 3.0 meq/g의 전하 밀도를 갖는 양이온성 폴리머이다. 적당하게, 전하 밀도는 2.5 내지 10.0 meq/g, 바람직하게는 3.0 내지 8.5 meq/g의 범위내에 있다.

[0025] 폴리머 P1은 무기 및 유기 양이온성 폴리머로부터 선택될 수 있다. 바람직하게, 폴리머 P1은 수용성이다. 적당한 폴리머 P1의 예로는 폴리알루미늄 화합물, 예를들면 폴리알루미늄 클로라이드, 폴리알루미늄 세레이트, 클로라이드 및 세레이트 이온을 포함하는 폴리알루미늄 화합물, 폴리알루미늄 실리케이트-세레이트 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0026] 적당한 폴리머 P1의 추가의 예로는 양이온성 유기 폴리머, 예를 들면 양이온성 아크릴아미드계 폴리머; 폴리(디알릴디알킬 암모늄 할라이드), 예를 들면 폴리(디알릴디메틸 암모늄 클로라이드); 폴리에틸렌 이민; 폴리아미도 아민; 폴리아민; 및 비닐아민계 폴리머를 포함한다. 적당한 양이온성 유기 폴리머의 예로는 수용성 에틸렌계 불포화 양이온성 모노머, 또는 바람직하게는 1 이상의 수용성 에틸렌계 불포화 양이온성 모노머 및 선택적으로 1 이상의 다른 수용성 에틸렌계 불포화 모노머를 포함하는 모노머 혼합물의 중합에 의해서 제조된 폴리머를 포함한다. 적당한 수용성 에틸렌계 불포화 양이온성 모노머의 예로는 디알릴디알킬 암모늄 할라이드, 예를들면 하기 화학식 II로 표시되는 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드 및 양이온성 모노머를 포함한다:

## 화학식 II



[0027]

[0028] 상기에서,  $\text{R}_1$ 은 H 또는  $\text{CH}_3$ 이며;  $\text{R}_2$  및  $\text{R}_3$ 은 각각 H 또는, 바람직하게는 탄화수소기, 적당하게는 1-3개의 탄소 원자, 바람직하게는 1-2개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이며; A는 O 또는 NH이며; B는 2-8개의 탄소 원자, 적당하게는 2-4개의 탄소 원자 또는 히드록시 프로필렌기를 갖는 알킬 또는 알킬렌기이고;  $\text{R}_4$ 는 H 또는, 바람직하게는 탄화수소기, 적당하게는 1-4개의 탄소 원자, 바람직하게는 1-2개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 방향족기, 적당하게는 폐닐 또는 치환된 폐닐기를 포함하는 치환기이며, 1-3개의 탄소 원자, 적당하게는 1-2개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기에 의해서 질소에 부착되며, 적당하게  $\text{R}_4$ 는 벤질기( $-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$ )를 포함하며; 및  $\text{X}^-$ 은 음이온성 카운터이온, 통상 할라이드, 예컨대 클로라이드이다.

[0029]

상기 화학식 II로 표시되는 적당한 모노머의 예로는 디알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트, 예를 들면 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 및 디메틸아미노히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 및 디알킬아미노알킬(메트)아크릴아미드, 예를 들면 디메틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, 디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드, 및 디에틸아미노프로필(메트)아크릴아미드를 메틸 클로라이드 또는 벤질 클로라이드로 처리하여 수득된 4차 모노머를 포함한다. 상기 화학식 II의 바람직한 양이온성 모노머는 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 메틸 클로라이드 4차 염, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 메틸 클로라이드 4차 염, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 벤질 클로라이드 4차 염 및 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 벤질 클로라이드 4차 염을 포함한다.

[0030]

모노머 혼합물은 1 이상의 수용성 에틸렌계 불포화 비이온성 모노머를 포함할 수 있다. 적당한 공중합성 비이온성 모노머의 예로는 아크릴아미드 및 아크릴아미드계 모노머, 예를 들면 메타크릴아미드, N-알킬(메트)아크릴아미드, 예를 들면 N-메틸(메트)아크릴아미드, N-에틸(메트)아크릴아미드, N-n-프로필(메트)아크릴아미드, N-이소-프로필(메트)아크릴아미드, N-n-부틸(메트)아크릴아미드, N-t-부틸(메트)아크릴아미드 및 N-이소-부틸(메트)아크릴아미드; N-알콕시알킬(메트)아크릴아미드, 예를 들면 N-n-부톡시메틸(메트)아크릴아미드, 및 N-이소부톡시메틸(메트)아크릴아미드; N,N-디알킬(메트)아크릴아미드, 예를 들면 N,N-디메틸(메트)아크릴아미드; 디알킬아미노알킬(메트)아크릴아미드; 아크릴레이트계 모노머, 예컨대 디알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트; 및 비닐아민을 포함한다. 모노머 혼합물은 1 이상의 수용성 에틸렌계 불포화 음이온성 또는 잠재 음이온성 모노머를 바람직하게는 소량으로 포함할 수 있다. 본원 발명에서 사용되는 용어 "잠재 음이온성 모노머(potentially anionic monomer)"는 셀룰로스 혼탁액에 부여시 폴리머내 포함되는 경우 음이온성이 되는 잠재 이온성기를 포함하는 모노머를 포함하는 것을 의미한다. 적당한 공중합성 음이온성 및 잠재 음이온성 모노머의 예로는 에틸렌계 불포화 카르복실산 및 이들의 염, 예를 들면 (메트)아크릴산 및 이의 염, 적당하게는 소듐(메트)아크릴레이트, 에틸렌계 불포화 설폰산 및 이의 염, 예를 들면 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설포네이트, 설포에틸-(메트)아크릴레이트, 비닐설포산 및 이의 염, 스티렌설포네이트 및 파라비닐 폐놀(히드록시 스티렌) 및 이의 염을 포함한다. 바람직한 공중합성 모노머의 예로는 아크릴아미드 및 메타크릴아미드, 예를 들면 (메트)아크릴아미드를 포함하며, 바람직한 공중합성 모노머의 예로는 양이온성 아크릴아미드계 폴리머, 예를 들면 1 이상의 아크릴아미드 및 아크릴아미드계 모노머를 포함하는 모노머 혼합물로부터 제조된 양이온성 폴리머를 포함한다.

[0031]

양이온성 유기 폴리머 형태의 폴리머 P1은 적어도 10,000, 종종 적어도 50,000의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 특히, 적어도 100,000, 통상 적어도 약 500,000, 적당하게는 적어도 약 1,000,000, 바람직하게는 약 2,000,000 이상이다. 상한은 중요하지 않으며, 약 30,000,000, 통상 20,000,000일 수 있다.

[0032]

본 발명에 따른 바람직한 배수 및 보유 조제의 예로는 하기를 포함한다:

[0033]

(i) 양이온성 스타치인 양이온성 폴리사카라이드 및 음이온성 실리카계 입자인 폴리머 P2;

[0034]

(ii) 양이온성 스타치인 양이온성 폴리사카라이드 및 수용성 또는 수분산성 음이온성 아크릴아미드계 폴리머인

폴리머 P2;

[0035] (iii) 양이온성 아크릴아미드계 폴리머인 폴리머 P1, 양이온성 스타치인 양이온성 폴리사카라이드 및 음이온성 실리카계 입자인 폴리머 P2;

[0036] (iv) 양이온성 폴리알루미늄 화합물인 폴리머 P1, 양이온성 스타치인 양이온성 폴리사카라이드, 및 음이온성 실리카계 입자인 폴리머 P2;

[0037] (v) 양이온성 아크릴아미드계 폴리머인 폴리머 P1, 양이온성 스타치인 양이온성 폴리사카라이드, 및 수용성 또는 수분산성 음이온성 아크릴아미드계 폴리머인 폴리머 P2.

[0038] 본 발명에 따르면, 양이온성 폴리사카라이드, 폴리머 P2 및 선택적으로 폴리머 P1은 모든 단계의 고 기계적 전단을 통과한 이후 배수 이전에 수성 셀룰로스 혼탁액에 첨가된다. 고전단 단계의 예로는 펌핑(pumping) 및 세정(cleaning) 단계를 포함한다. 예를들면 상기 전단 단계는 셀룰로스 혼탁액이 팬 펌프(fan pumps), 가압 스크린(pressure screens) 및 센트리-스크린(centri-screens)을 통과할 때 포함된다. 적당하게, 최종 고전단점은 센트리-스크린에서 발생되며, 결과적으로 양이온성 폴리사카라이드, 폴리머 P2 및 선택적으로 폴리머 P1은 적당하게 첨가된 이후에 센트리-스크린된다. 바람직하게, 양이온성 폴리사카라이드, 폴리머 P2 및 선택적으로 폴리머 P1의 첨가 이후에, 셀룰로스 혼탁액을 헤드박스로 공급하여, 배수용 포밍 와이어(forming wire)상에서 혼탁액을 제거한다.

[0039] 본 발명의 방법에서 부가의 물질을 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 바람직하게, 최종 고전단점을 통과하기 이전에 셀룰로스 혼탁액으로 상기 물질을 첨가한다. 상기 부가의 물질의 예로는 수용성 유기 폴리머 응고제, 예를 들면 양이온성 폴리아민, 폴리아미드아민, 폴리아틸렌 이민, 디시안디아미드 축합 폴리머 및 저분자량 고급 양이온성 비닐 부가 폴리머; 및 무기 응고제, 예를들면 알루미늄 화합물, 예를들면 알룸(alum) 및 폴리알루미늄 화합물을 포함한다.

[0040] 양이온성 폴리사카라이드, 폴리머 P2 및 선택적으로 폴리머 P1은 셀룰로스 혼탁액에 개별적으로 첨가될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 양이온성 폴리사카라이드는 폴리머 P2를 첨가하기 이전에 셀룰로스 혼탁액에 첨가된다. 또 다른 실시양태에서, 폴리머 P2는 양이온성 폴리사카라이드를 첨가하기 이전에 셀룰로스 혼탁액에 첨가된다. 바람직하게, 양이온성 폴리사카라이드는 폴리머 P2를 첨가하기 이전에 셀룰로스 혼탁액에 첨가된다. 폴리머 P1이 사용되는 경우, 양이온성 폴리사카라이드를 첨가하기 이전에, 첨가와 동시에, 또는 첨가한 이후에 셀룰로스 혼탁액에 첨가될 수 있다. 바람직하게, 폴리머 P1은 양이온성 폴리사카라이드를 첨가하기 이전에 또는 첨가와 동시에 셀룰로스 혼탁액에 첨가된다. 폴리머 P1은 폴리머 P2 이전 또는 이후에 셀룰로스 혼탁액에 첨가될 수 있다. 바람직하게, 폴리머 P1은 폴리머 P2 이전에 셀룰로스 혼탁액에 첨가된다.

[0041] 본 발명에 따른 양이온성 폴리사카라이드, 폴리머 P2 및 선택적으로 폴리머 P1은 넓은 범위내에서 변형될 수 있는 양으로 탈수된 셀룰로스 혼탁액에 첨가될 수 있다. 통상, 양이온성 폴리사카라이드, 폴리머 P2 및 선택적으로 폴리머 P1은 첨가하지 않는 경우에 수득되는 것 보다 양호한 배수 및 보유를 제공하는 양으로 첨가된다.

[0042] 양이온성 폴리사카라이드는 건조 셀룰로스 혼탁액에서 건조 폴리머로 계산하여 적어도 약 0.001 중량%, 종종 적어도 약 0.005 중량%의 양으로 첨가되며, 상한은 통상 약 5.0 중량%, 적당하게는 약 2.0 중량%, 바람직하게는 약 1.5 중량%이다.

[0043] 유사하게, 폴리머 P2는 건조 셀룰로스 혼탁액에서 건조 폴리머 또는 건조 SiO<sub>2</sub>로 계산하여 적어도 약 0.001 중량%, 종종 적어도 약 0.005 중량%의 양으로 통상 첨가되며, 상한은 통상 약 2.0 중량%, 적당하게는 약 1.5 중량%이다.

[0044] 마찬가지로, 폴리머 P1이 사용되는 경우 선택적 폴리머 P1이 건조 셀룰로스 혼탁액에서 건조 폴리머로 계산하여 적어도 약 0.001 중량%, 종종 적어도 약 0.005 중량%의 양으로 첨가되며, 상한은 통상 약 2.0 중량%, 적당하게는 약 1.5 중량%이다.

[0045] 본 발명의 방법은 모든 제지 공정 및 셀룰로스 혼탁액에 적용가능하며, 고전도도를 갖는 원료로부터 종이를 제조하는데 특히 유용하다. 상기 경우에, 와이어상에서 탈수된 원료의 전도도는 통상 적어도 약 1.5 mS/cm, 바람직하게는 적어도 3.5 mS/cm, 더 바람직하게는 적어도 5.0 mS/cm이다. 전도도는 예를들면 Christian Berner에서 공급되는 WTW LF 539 기기와 같은 표준 장비에 의해서 측정될 수 있다.

[0046] 본 발명은 제지 공정을 추가로 포함하며, 화이트 워터는 광범위하게 재활용되거나 또는 재순환되며, 예를들면

화이트 워트의 높은 폐쇄도, 예를들면 맑은 물의 0-30 톤이 제조된 건조 종이의 톤당 사용되며, 종이 1톤당 통상 20 톤 이하, 바람직하게는 15톤 이하, 더 바람직하게는 10톤 이하, 명목상 5 톤 이하의 맑은 물이 사용된다. 맑은 물이 공정 단계로 도입될 수 있다: 예를들면 맑은 물을 셀룰로스 섬유와 혼합하여 셀룰로스 혼탁액을 형성할 수 있으며, 양이온성 폴리사카라이드, 폴리머 P2 및 선택적으로 폴리머 P1이 모든 고전단점 이후에 첨가되는 물은 셀룰로스 혼탁액을 형성하기위해서 진한 셀룰로스 혼탁액을 회석하는데 맑은 물과 혼합할 수 있다.

[0047] 본 발명에 따른 방법은 종이 제조에 사용된다. 본원 명세서에 사용되는 용어 "종이(paper)"는 종이 및 이의 제품, 뿐만 아니라 다른 웹형 제품, 가령 예를들면 보드 및 페이퍼보드, 및 이의 제품을 포함한다. 상기 방법은 셀룰로스 섬유의 상이한 형태의 혼탁액으로부터 종이를 제조하는데 사용될 수 있으며, 혼탁액은 건조 물질을 기준으로 하여 적어도 25 중량%, 더 바람직하게는 적어도 50 중량%의 섬유를 포함한다. 혼탁액은 화학적 펄프, 가령 설페이트 및 설파이트 펄프, 열역학적 펄프, 화학-열역학적 펄프, 오르가노솔브(organosolv) 펄프, 리파이너(refiner) 펄프 또는 활엽수 및 침엽수로부터의 쇄목(groundwood) 펄프, 또는 1년생 나무, 가령 부들(elephant grass), 바가스(bagasse), 아마(flax), 짚(straw) 등으로부터 유래된 섬유에 기초할 수 있으며, 재활용 섬유계 혼탁액에 대해서 사용될 수 있다. 본 발명은 목재-함유 혼탁액으로부터 종이를 제조하는 방법에 바람직하게 적용된다.

[0048] 상기 혼탁액은 또한 종래 형태의 미네랄 충전제, 가령 예를들면 카울린, 클레이, 이산화티탄, 석고, 탈크 및 천연 및 합성 탄산칼슘, 가령 예를들면 백악(chalk), 분쇄된 대리석(ground marble), 분쇄된 탄산칼슘 및 침전된 탄산칼슘을 포함한다. 원료는 종래 형태의 제지용 첨가제, 가령, 습윤-강화제(wet-strength agents), 사이징제(sizing agents), 가령, 로진, 케텐 다이머, 케텐 멀티머, 알케닐 숙신산 무수물 등을 포함할 수 있다.

[0049] 바람직하게, 본 발명은 목재-함유 종이 및 재활용 섬유, 가령 SC, LWC 및 상이한 형태의 책 및 신문에 기초한 종이를 제조하는 초기기에 적용되고, 목재를 함유하지 않는 인쇄 및 쓰기 종이를 제조하는 초기기에 적용되며, 용어 "목재를 함유하지 않는다(wood-free)"라는 의미는 목재-함유 섬유를 약 15% 이하로 포함하는 것을 의미한다. 본 발명의 바람직한 적용의 예로는 종이 제조 및 적어도 50 중량%의 기계적 및/또는 재활용 섬유를 포함하는 셀룰로스 혼탁액으로부터 다층 종이의 층을 포함한다. 바람직하게, 본 발명은 300-3000 m/min, 더 바람직하게는 500-2500 m/min의 속도로 작동하는 초기기에 적용된다.

[0050] 본 발명은 하기의 실시예에서 추가로 설명되며, 그러나 상기에 제한되지 않는다. 부(parts) 및 %는 달리 언급하지 않는 한 각각 중량부 및 중량%를 나타낸다.

### 실시예

[0051] 하기의 성분들이 실시예에서 사용된다:

[0052] C-PAM: 대표적인 폴리머 P1. 아크릴아미드(60 몰%) 및 아크릴옥시에틸트리메틸 암모늄 클로라이드(40 몰%)의 중합에 의해서 제조된 양이온성 아크릴아미드계 폴리머. 상기 폴리머는 약 3,000,000의 중량 평균 분자량 및 약 3.3 meq/g의 양이온성 전하를 가짐.

[0053] C-PS 1: 0.05의 양이온성 치환도(DSc)로 2,3-히드록시프로필 트리메틸 암모늄 클로라이드로 변형되고 약 0.3 meq/g의 양이온성 전하 밀도를 갖는 양이온성 스타치.

[0054] C-PS 2: 0.11의 양이온성 치환도(DSc)로 2,3-히드록시프로필 트리메틸 암모늄 클로라이드로 변형되고 약 0.6 meq/g의 양이온성 전하 밀도를 갖는 양이온성 스타치.

[0055] 실리카: 대표적인 폴리머 P2. 약 21의 S 값을 가지며 약 800 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖는 실리카계 입자를 포함하는 콜로이드성 알루미늄-변형된 실리카 줄 형태의 규산의 음이온성 무기 축합 폴리머.

[0056] A-PAM: 대표적인 폴리머 P2. 아크릴아미드(80 몰%) 및 아크릴산(20 몰%)의 중합에 의해서 제조된 음이온성 아크릴아미드계 폴리머. 상기 폴리머는 약 12,000,000의 중량 평균 분자량 및 약 2.6 meq/g의 음이온성 전하 밀도를 가짐.

[0057] A-X-PAM: 대표적인 폴리머 P2. 아크릴아미드(30 몰%) 및 아크릴산(70 몰%)의 중합에 의해서 제조된 음이온성 가교 아크릴아미드계 폴리머. 상기 폴리머는 약 100,000의 중량 평균 분자량 및 약 8.0 meq/g의 음이온성 전하 밀도를 가짐.

[0058] 실시예 1

- [0059] 배수 성능(drainage performance)은 스웨덴의 Akribi에서 제조된 동적 배수 분석기(Dynamic Drainage Analyser, DDA)에 의해서 평가되며, 플러그를 제거하고 원료가 존재하는 면과 대향하는 와이어의 면으로 진공을 가하는 경우 와이어를 통해 원료의 설정된 부피를 배수하는 시간을 측정한다.
- [0060] 보유 성능(retention performance)은 스위스의 Novasina에서 제조된 탁도계(nephelometer)에 의해서 평가되며, 원료를 배수시킴으로써 수득된 여과물, 화이터 워터의 탁도를 측정한다. 탁도(turbidity)는 NTU(Nephelometric Turbidity Units)에서 측정된다.
- [0061] 시험에 사용된 원료는 75% TMP 및 25% DIP 섬유 물질 및 신문용지 공장(newsprint mill)으로부터의 효백수(bleach water)에 기초한다. 원료 농도(consistency)는 0.76%이다. 원료의 전도도는 1.5 mS/cm이고 pH는 7.1이다.
- [0062] 모든 고전단점 이후에 첨가를 시뮬레이트하기 위해서, 원료는 다른 교반기 속도에서 배풀된 자아(baffled jar)에서 교반된다. 교반 및 첨가는 하기에 따라 실시된다:
- [0063] (i) 25초 동안 1000 rpm에서 교반,
  - [0064] (ii) 10초 동안 2000 rpm에서 교반,
  - [0065] (iii) 첨가하면서 15초동안 1000 rpm에서 교반, 및
  - [0066] (iv) 탈수 시간을 자동으로 기록하면서 원료를 탈수.
- [0067] 원료로의 첨가는 하기와 같이 실시된다: 제1 첨가(첨가 수준 5, 10 또는 15 kg/t)는 탈수 이전 25초 또는 15초에 실시되며, 제2 첨가(첨가 수준 5, 10 또는 15 kg/t)는 탈수 이전 5초에 실시된다.
- [0068] 표 1은 상이한 첨가 시점에서 탈수 효과를 나타낸다. 양이온성 스타치 첨가 수준은 건조 원료 시스템에서 건조 생성물로서 계산되며, 실리카계 입자는 SiO<sub>2</sub>로 계산되며, 건조 원료 시스템을 기준으로 한다.
- [0069] 시험 1은 첨가제를 포함하지 않는 결과를 보여준다. 시험 2 내지 6, 8, 10 내지 14 및 16은 대조군(Ref.)으로 사용되는 방법을 설명하며, 시험 7, 9, 15 및 17은 본 발명에 따른 방법을 설명한다.

**표 1**

시험 번호	제1 첨가	제2 첨가	첨가 시간 [s] 1 <sup>st</sup> / 2 <sup>nd</sup>	첨가 수준 [kg/t] 1 <sup>st</sup> / 2 <sup>nd</sup>	탈수 시간 [s]	탁도 [NTU]
1	-	-	-	-	85.2	132
2	C-PS 1	실리카	25 / -	10 / -	73.2	62
3	C-PS 1	실리카	15 / -	10 / -	54.8	61
4	C-PS 1	실리카	25 / -	15 / -	81.6	70
5	C-PS 1	실리카	15 / -	15 / -	57.1	57
6	C-PS 1	실리카	25 / 5	10 / 0.5	54.5	53
7	C-PS 1	실리카	15 / 5	10 / 0.5	46.4	61
8	C-PS 1	실리카	25 / 5	15 / 0.5	49.9	59
9	C-PS 1	실리카	15 / 5	15 / 0.5	38.2	62
10	C-PS 2	실리카	25 / -	5 / -	57.5	66
11	C-PS 2	실리카	15 / -	5 / -	51.7	61
12	C-PS 2	실리카	25 / -	10 / -	48.7	59
13	C-PS 2	실리카	15 / -	10 / -	36.6	52
14	C-PS 2	실리카	25 / 5	5 / 0.5	52.9	61
15	C-PS 2	실리카	15 / 5	5 / 0.5	48.7	52
16	C-PS 2	실리카	25 / 5	10 / 0.5	28.3	43
17	C-PS 2	실리카	15 / 5	10 / 0.5	25.5	51

[0070]

[0071] 상기 표 1로부터, 본 발명에 따른 방법으로 보유 거동이 거의 동일한 동시에 탈수 거동이 개선되는 것이 명확하다.

[0072]

실시예 2

[0073]

배수 성능 및 보유가 실시예 1에 따라 평가된다.

[0074]

시험에서 사용된 원료는 75% TMP 및 25% DIP 섬유 물질 및 신문용지 공장으로부터의 표백수에 기초한다. 원료 농도(consistency)는 0.78%이다. 원료의 전도도는 1.4 mS/cm이고 pH는 7.8이다.

[0075]

모든 고전단점 이후에 첨가를 시뮬레이트하기 위해서, 원료는 다른 교반기 속도에서 배풀된 자아에서 교반된다. 교반 및 첨가는 하기에 따라 실시된다:

[0076]

(v) 25초 동안 1500 rpm에서 교반,

[0077]

(vi) 10초 동안 2000 rpm에서 교반,

[0078]

(vii) 본 발명에 따라 첨가하면서 15초동안 1500 rpm에서 교반, 및

[0079]

(viii) 탈수 시간을 자동으로 기록하면서 원료를 탈수.

[0080]

원료로의 첨가는 하기와 같이 실시된다: 제1 첨가는 탈수 이전 25초 또는 15초에서 실시되며, 제2 첨가는 탈수 이전 5초에 실시된다.

[0081]

원료로의 첨가는 하기와 같이 실시된다: 제1 첨가(첨가 수준 5 또는 10 kg/t)는 탈수 이전 25초 또는 15초에서 실시되며, 제2 첨가(첨가 수준 0.1 kg/t)는 탈수 이전 5초에서 실시된다.

[0082]

표 4는 상이한 첨가 시점에서 탈수 효과를 나타낸다. 첨가 수준은 건조 원료 시스템에서 건조 생성물로 계산된다.

[0083]

시험 1은 첨가제를 포함하지 않는 결과를 보여준다. 시험 2, 3, 4 및 6은 대조(Ref.)를 위해 사용된 첨가제를

사용하는 방법을 설명하며, 시험 5 및 7은 본 발명에 따른 방법을 설명한다.

**표 2**

시험 번호	제1 첨가	제2 첨가	첨가 시간 [s] 1 <sup>st</sup> / 2 <sup>nd</sup>	첨가 수준 [kg/t] 1 <sup>st</sup> / 2 <sup>nd</sup>	탈수 시간 [s]	탁도 [NTU]
1	-	-	-	-	85.3	138
2	C-PS 2	-	25 / -	10 / -	51.9	74
3	C-PS 2	-	15 / -	10 / -	43.2	72
4	C-PS 2	A-X-PAM	25 / 5	10 / 0.1	34.6	58
5	C-PS 2	A-X-PAM	15 / 5	10 / 0.1	33.3	55
6	C-PS 2	A-X-PAM	25 / 5	5 / 0.1	57.2	83
7	C-PS 2	A-X-PAM	15 / 5	5 / 0.1	48.7	72

[0084]

상기 표 2로부터, 본 발명에 따른 방법으로 탈수 및 보유가 개선된다는 것이 명확하다.

[0085]

실시예 3

[0086]

배수 성능 및 보유는 실시예 1에 따라 평가된다.

[0087]

시험에서 사용된 원료는 75% TMP 및 25% DIP 섬유 물질 및 신문용지 공장으로부터의 표백수에 기초한다. 원료 농도(consistency)는 0.61%이다. 원료의 전도도는 1.6 mS/cm이고 pH는 7.6이다.

[0088]

모든 고전단점 이후에 첨가를 시뮬레이트하기 위해서, 원료는 다른 교반기 속도에서 배풀된 자아에서 교반된다. 교반 및 첨가는 하기에 따라 실시된다:

[0089]

(ix) 25초 동안 1500 rpm에서 교반,

[0090]

(x) 10초 동안 2000 rpm에서 교반,

[0091]

(xi) 본 발명에 따라 첨가하면서 15초동안 1500 rpm에서 교반, 및

[0092]

(xii) 탈수 시간을 자동으로 기록하면서 원료를 탈수.

[0093]

원료로의 첨가는 하기와 같이 실시된다(첨가 수준 kg/t): 선택적 폴리머 P1은 탈수 이전 45초 또는 15초에 첨가되며, 양이온성 폴리사카라이드는 탈수 이전 25초 또는 10초에 첨가되며, 폴리머 P2는 탈수 이전 5초에 첨가된다.

[0094]

원료로의 첨가는 하기와 같이 실시된다: 제1 첨가(첨가 수준 0.5 kg/t)는 탈수 이전 45초 또는 15초에서 실시되며, 제2 첨가(첨가 수준 5, 10 또는 15 kg/t)는 탈수 이전 25초 또는 10초에서 실시되고, 제3 첨가(첨가 수준 2 kg/t)는 탈수 이전 5초에 실시된다.

[0095]

표 1은 상이한 첨가 시점에서 탈수 효과를 나타낸다. 첨가 수준은 건조 원료 시스템에서 건조 생성물로 계산되며, 실리카계 입자는 SiO<sub>2</sub>로 계산되며, 건조 원료 시스템에 기초한다.

[0096]

시험 1은 첨가제를 포함하지 않는 결과를 보여준다. 시험 2 내지 7, 9 내지 11 및 13 내지 15는 대조(Ref.)를 위해 사용된 방법을 설명하며, 시험 8, 12 및 16은 본 발명에 따른 방법을 설명한다.

표 3

시험 번호	제1 첨가	제2 첨가	제3 첨가	첨가 시간 [s] 1 <sup>st</sup> / 2 <sup>nd</sup> / 3 <sup>rd</sup>	첨가 수준 [kg/t] 1 <sup>st</sup> / 2 <sup>nd</sup> / 3 <sup>rd</sup>	탈수 시간 [s]	탁도 [NTU]
1	-	-	-	-	-	54.1	134
2	C-PAM	-	-	15 / - / -	0.5 / - / -	41.1	80
3	C-PAM	-	실리카	45 / - / 5	0.5 / - / 2	49.4	94
4	C-PAM	-	실리카	15 / - / 5	0.5 / - / 2	43.2	97
5	C-PAM	C-PS 1	실리카	45 / 25 / 5	0.5 / 5 / 2	28.5	76
6	C-PAM	C-PS 1	실리카	45 / 10 / 5	0.5 / 5 / 2	24.8	78
7	C-PAM	C-PS 1	실리카	15 / 25 / 5	0.5 / 5 / 2	26.2	75
8	C-PAM	C-PS 1	실리카	15 / 10 / 5	0.5 / 5 / 2	20.8	73
9	C-PAM	C-PS 1	실리카	45 / 25 / 5	0.5 / 10 / 2	18.5	72
10	C-PAM	C-PS 1	실리카	45 / 10 / 5	0.5 / 10 / 2	17.0	70
11	C-PAM	C-PS 1	실리카	15 / 25 / 5	0.5 / 10 / 2	17.2	74
12	C-PAM	C-PS 1	실리카	15 / 10 / 5	0.5 / 10 / 2	15.4	65
13	C-PAM	C-PS 1	실리카	45 / 25 / 5	0.5 / 15 / 2	17.9	73
14	C-PAM	C-PS 1	실리카	45 / 10 / 5	0.5 / 15 / 2	16.6	69
15	C-PAM	C-PS 1	실리카	15 / 25 / 5	0.5 / 15 / 2	15.3	73
16	C-PAM	C-PS 1	실리카	15 / 10 / 5	0.5 / 15 / 2	15.1	63

[0098]

상기 표 3으로부터, 본 발명에 따른 방법으로 탈수 및 보유가 개선된다는 것이 명확하다.

#### 실시예 4

[0101]

배수 성능 및 보유는 실시예 2에 따라 평가된다. 동일한 원료 및 교반 순서는 실시예 2에서와 같이 사용된다.

[0102]

원료로의 첨가는 하기와 같이 실시된다: 제1 첨가(첨가 수준 0.5 kg/t)는 탈수 이전 45초 또는 15초에 실시되며, 제2 첨가(첨가 수준 5 kg/t)는 탈수 이전 25초 또는 10초에 실시되고, 제3 첨가(첨가 수준 2 kg/t)는 탈수 이전 5초에 실시된다.

[0103]

표 2는 상이한 첨가 시점에서 탈수 효과를 나타낸다. 첨가 수준은 건조 원료 시스템에서 건조 생성물로 계산되며, 실리카계 입자는 SiO<sub>2</sub>로 계산되며, 건조 원료 시스템에 기초한다.

[0104]

시험 1은 첨가제를 포함하지 않는 결과를 보여준다. 시험 2 내지 4는 대조(Ref.)를 위해 사용된 방법을 설명하며, 시험 5는 본 발명에 따른 방법을 설명한다.

표 4

시험 방법	제1 첨가	제2 첨가	제3 첨가	첨가 시간 [s] 1 <sup>st</sup> / 2 <sup>nd</sup> / 3 <sup>rd</sup>	첨가 수준 [kg/t] 1 <sup>st</sup> / 2 <sup>nd</sup> / 3 <sup>rd</sup>	탈수 시간 [s]	탁도 [NTU]
1	-	-	-	-	-	54.1	134
2	C-PAM	C-PS 2	실리카	45 / 25 / 5	0.5 / 5 / 2	14.9	75
3	C-PAM	C-PS 2	실리카	45 / 10 / 5	0.5 / 5 / 2	14.5	66
4	C-PAM	C-PS 2	실리카	15 / 25 / 5	0.5 / 5 / 2	17.3	73
5	C-PAM	C-PS 2	실리카	15 / 10 / 5	0.5 / 5 / 2	13.5	64

[0105]

- [0106] 상기 표 4로부터, 본 발명에 따른 방법으로 탈수 및 보유가 개선된다는 것이 명확하다.
- [0107] 실시예 5
- [0108] 배수 성능 및 보유는 실시예 1에 따라 평가된다. 동일한 교반 순서는 실시예 2에서와 같이 사용된다.
- [0109] 원료로의 첨가는 하기와 같이 실시된다: 제1 폴리머는 탈수 이전 45초 또는 15초에 첨가되며, 제2 폴리머는 탈수 이전 25초 또는 10초에 첨가되고, 제3 폴리머는 탈수 이전 5초에 첨가된다.
- [0110] 원료로의 첨가는 하기와 같이 실시된다: 제1 첨가(첨가 수준 0.5 kg/t)는 탈수 이전 45초 또는 15초에서 실시되며, 제2 첨가(첨가 수준 10 kg/t)는 탈수 이전 25초 또는 10초에서 실시되고, 제3 첨가(첨가 수준 0.5+0.1 kg/t 또는 0.1 kg/t)는 탈수 이전 5초에 실시된다.
- [0111] 시험에서 사용된 원료는 75% TMP 및 25% DIP 섬유 물질 및 신문용지 공장으로부터의 표백수에 기초한다. 원료 농도(consistency)는 0.78%이다. 원료의 전도도는 1.4 mS/cm이고 pH는 7.8이다.
- [0112] 표 3은 상이한 첨가 시점에서 탈수 효과를 나타낸다. 첨가 수준은 건조 원료 시스템에서 건조 생성물로 계산되며, 실리카계 입자는 SiO<sub>2</sub>로 계산되며, 건조 원료 시스템에 기초한다.
- [0113] 시험 1은 첨가제를 포함하지 않는 결과를 보여준다. 시험 2, 3, 4 및 6 내지 8은 대조(Ref.)를 위해 사용된 방법을 설명하며, 시험 5 및 9는 본 발명에 따른 방법을 설명한다.

**표 5**

시험 방법	제1 첨가	제2 첨가	제3 첨가	첨가 시간 [s] 1 <sup>st</sup> / 2 <sup>nd</sup> / 3 <sup>rd</sup>	첨가 수준 [kg/t] 1 <sup>st</sup> / 2 <sup>nd</sup> / 3 <sup>rd</sup>	탈수 시간 [s]	탁도 [NTU]
1	-	-	-	-	-	85.3	138
2	C-PAM	C-PS 2	실리카 + A-PAM	45 / 25 / 5	0.5 / 10 / 0.5+0.1	19.9	33
3	C-PAM	C-PS 2	실리카 + A-PAM	45 / 10 / 5	0.5 / 10 / 0.5+0.1	18.5	37
4	C-PAM	C-PS 2	실리카 + A-PAM	15 / 25 / 5	0.5 / 10 / 0.5+0.1	15.1	43
5	C-PAM	C-PS 2	실리카 + A-PAM	15 / 10 / 5	0.5 / 10 / 0.5+0.1	13.6	38
6	C-PAM	C-PS 2	A-X-PAM	45 / 25 / 5	0.5 / 10 / 0.1	30.6	49
7	C-PAM	C-PS 2	A-X-PAM	45 / 10 / 5	0.5 / 10 / 0.1	24.8	46
8	C-PAM	C-PS 2	A-X-PAM	15 / 25 / 5	0.5 / 10 / 0.1	25.6	56
9	C-PAM	C-PS 2	A-X-PAM	15 / 10 / 5	0.5 / 10 / 0.1	22.6	43

[0114]

- [0115] 상기 표 5로부터, 본 발명에 따른 방법으로 보유 거동이 거의 동일한 동시에 탈수가 개선된다는 것이 명확하다.