(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0112758
(43) 공개일자 2007년11월27일

(51) Int. Cl.
C08F 20/70 (2006.01) *C08F 20/64* (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) *D21H 21/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7008651
(22) 출원일자 2007년04월16일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2007년04월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/037150
국제출원일자 2005년10월15일
(87) 국제공개번호 WO 2006/044733
국제공개일자 2006년04월27일
(30) 우선권주장
10/966,476 2004년10월15일 미국(US)

(71) 출원인
날코 컴파니
미합중국 일리노이주 네이퍼빌시 웨스트 딜 로드 1601
(72) 발명자
쉉, 제인 옹 비.
미합중국, 일리노이주 60504, 오로라, 앨더 코트 2325
젤리, 알레산드라
네덜란드국, 지디 레이든 엔엘-2313, 로렌츠카드 36
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
강성배

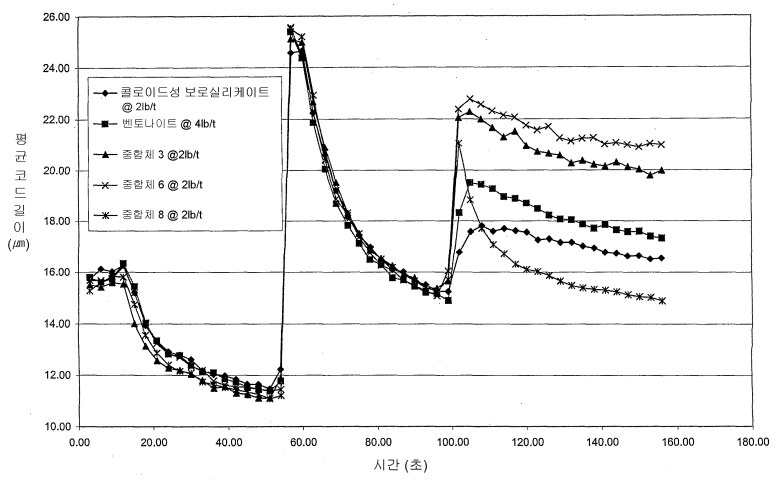
전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 변성된 디알릴엔엔이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법

(57) 요 약

변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체(diallyl-N,N-disubstituted ammonium halide polymers)의 제조 방법 및 제지공정에서의 보수(retention) 및 배수(drainage)를 개선시키기 위한 상기 중합체와 하나 또는 그 이상의 고분자량의, 수용성, 양이온성(cationic), 음이온성(anionic), 비이온성(nonionic), 양쪽성(zwitterionic) 또는 양성(amphoteric) 중합체 엉김제(flocculant)들과의 조합의 용도가 기술된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

카르도소, 자비어 에스.

네덜란드국, 엔엘-2314 이브이 레이든, 로맨플레인 2, 드 사보닌

자갈라, 안젤라 피.

미합중국, 일리노이주 60564, 나퍼빌, 블루자이 레인 3908

프르스진스키, 프젬

미합중국, 일리노이주 60564, 나퍼빌, 세쥑 코트 2304

도셋, 캣시

미합중국, 일리노이주 60554, 슈가 그로브, 와일드 진저 796

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 하나 또는 그 이상의 디알릴-N,N-이치환암모늄할라이드 단량체들 및 총 아크릴아미드 단량체의 15 내지 95%의 아크릴아미드 단량체를 포함하는 수성용액을 준비하는 단계;

(b) 상기 단량체들의 중합을 개시하는 단계;

(c) 적어도 약 5%의 디알릴-N,N-이치환암모늄할라이드 단량체 전환 및 적어도 약 20%의 아크릴아미드 단량체들의 전환이 진행되도록 허용하는 단계; 및

(d) 잔여의 아크릴아미드 단량체를 첨가하고, 그리고 상기 중합을 소정의 종말점까지 진행되도록 허용하는 단계;

들을 포함하여 이루어지며,

여기에서 상기 중합이 상기 단량체들을 기준으로 0.1 내지 150,000ppm의 양의 하나 또는 그 이상의 사슬전달제 및 선택적으로 상기 단량체들을 기준으로 1 내지 30,000ppm의 하나 또는 그 이상의 가교제들의 존재 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 1 내지 99몰%의 양이온성 하전을 갖는 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체가 0.2 내지 12dℓ/g의 환원비점도 및 7밀리당량/g 중합체 이하의 하전밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 1 내지 99몰%의 양이온성 하전을 갖는 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체가 역유화 중합체, 현탁 중합체, 용액 중합체 및 겔 중합체들로 이루어지는 그룹 중에서 선택되는 것임을 특징으로 하는 1 내지 99몰%의 양이온성 하전을 갖는 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 단량체가 디알릴디메틸암모늄클로라이드이고, 그리고 아크릴아미드 단량체가 아크릴아미드임을 특징으로 하는 1 내지 99몰%의 양이온성 하전을 갖는 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체가 20 내지 80몰%의 양이온성의 전하를 갖는 것을 특징으로 하는 1 내지 99몰%의 양이온성 하전을 갖는 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체가 1 내지 10dℓ/g의 환원비점도를 갖는 것을 특징으로 하는 1 내지 99몰%의 양이온성 하전을 갖는 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 사슬전달제가 포름산나트륨 및 하이포아인산나트륨으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 1 내지 99몰%의 양이온성 하전을 갖는 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

중합이 단량체를 기준으로 하여 0.1 내지 50,000ppm의 포름산나트륨의 존재 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 1 내지 99몰%의 양이온성 하전을 갖는 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

중합이 단량체를 기준으로 하여 0.1 내지 30,000ppm의 포름산나트륨의 존재 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 1 내지 99몰%의 양이온성 하전을 갖는 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

중합이 단량체를 기준으로 하여 0.1 내지 10,000ppm의 포름산나트륨의 존재 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 1 내지 99몰%의 양이온성 하전을 갖는 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

중합이 단량체를 기준으로 하여 0.1 내지 3,000ppm의 포름산나트륨의 존재 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 1 내지 99몰%의 양이온성 하전을 갖는 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법.

청구항 12

제 5 항에 있어서,

중합이 단량체를 기준으로 하여 0.1 내지 150,000ppm의 사슬전달제 및 단량체를 기준으로 하여 1 내지 30,000ppm의 가교제의 존재 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 1 내지 99몰%의 양이온성 하전을 갖는 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법.

청구항 13

제 5 항에 있어서,

중합이 단량체를 기준으로 하여 0.1 내지 50,000ppm의 사슬전달제 및 단량체를 기준으로 하여 1 내지 2,000ppm의 가교제의 존재 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 1 내지 99몰%의 양이온성 하전을 갖는 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법.

청구항 14

제 5 항에 있어서,

중합이 단량체를 기준으로 하여 0.1 내지 10,000ppm의 사슬전달제 및 단량체를 기준으로 하여 5 내지 500ppm의 가교제의 존재 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 1 내지 99몰%의 양이온성 하전을 갖는 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 사슬전달제가 포름산나트륨이고, 그리고 상기 가교제가 N,N-메틸렌비스아크릴아미드임을 특징으로 하는 1 내지 99몰%의 양이온성 하전을 갖는 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체가 30 내지 70몰%의 디알릴디메틸암모늄클로라이드 단량체 및 30 내지 70몰%의 아크릴아미드 단량체로 이루어지며, 7밀리당량/g 중합체 이하의 하전밀도 및 10dℓ/g 이하의 환원비점도를 갖는 것을 특징으로 하는 1 내지 99몰%의 양이온성 하전을 갖는 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법.

청구항 17

제 1 항의 방법에 따라 제조된 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 유효량 및 하나 또는 그 이상의 고분자량의, 수용성, 양이온성, 음이온성, 비이온성, 양쪽성 또는 양성 중합체 엉김제들 유효량을 퍼니쉬에 첨가하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 제지과정의 퍼니쉬에서의 보수 및 배수를 증가시키는 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 고분자량의, 수용성, 양이온성, 음이온성, 비이온성, 양쪽성 또는 양성 중합체 엉김제들이 적어도 3dℓ/g 이하의 환원비점도를 갖는 것을 특징으로 하는 제지과정의 퍼니쉬에서의 보수 및 배수를 증가시키는 방법.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

상기 고분자량의, 수용성, 양이온성, 음이온성, 비이온성, 양쪽성 또는 양성 중합체 엉김제들이 적어도 10dℓ/g 이하의 환원비점도를 갖는 것을 특징으로 하는 제지과정의 퍼니쉬에서의 보수 및 배수를 증가시키는 방법.

청구항 20

제 17 항에 있어서,

상기 고분자량의, 수용성, 양이온성, 음이온성, 비이온성, 양쪽성 또는 양성 중합체 엉김제들이 적어도 15dℓ/g 이하의 환원비점도를 갖는 것을 특징으로 하는 제지과정의 퍼니쉬에서의 보수 및 배수를 증가시키는 방법.

청구항 21

제 17 항에 있어서,

상기 중합체 응집제가 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드4차염-아크릴아미드공중합체들로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 제지과정의 퍼니쉬에서의 보수 및 배수를 증가시키는 방법.

청구항 22

제 17 항에 있어서,

상기 중합체 응집제가 소듐아크릴레이트-아크릴아미드 공중합체들 및 가수분해된 폴리아크릴아미드 중합체들로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 제지과정의 퍼니쉬에서의 보수 및 배수를 증가시키는 방법.

청구항 23

제 17 항에 있어서,

상기 퍼니쉬에 하나 또는 그 이상의 응집제들을 첨가하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제지과정의 퍼니쉬에서의 보수 및 배수를 증가시키는 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 응집제가 EPI/DMA, NH_3 가교화, 폴리(디알릴디메틸암모늄클로라이드) 및 폴리알루미늄클로라이드들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제지과정의 퍼니쉬에서의 보수 및 배수를 증가시키는 방법.

청구항 25

제 17 항에 있어서,

상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체 및 상기 중합체 엉김제들이 묽은 스톡에 첨가되는 것을 특징으로 하는 제지과정의 퍼니쉬에서의 보수 및 배수를 증가시키는 방법.

청구항 26

제 17 항에 있어서,

상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체가 상기 중합체 엉김제의 이전에 첨가되는 것을 특징으로 하는 제지과정의 퍼니쉬에서의 보수 및 배수를 증가시키는 방법.

청구항 27

제 17 항에 있어서,

상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체가 상기 중합체 엉김제의 이후에 첨가되는 것을 특징으로 하는 제지과정의 퍼니쉬에서의 보수 및 배수를 증가시키는 방법.

청구항 28

제 17 항에 있어서,

상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체가 트레이 물에 첨가되고, 상기 중합체 엉김제가 묽은 스톡 라인에 첨가되는 것을 특징으로 하는 제지과정의 퍼니쉬에서의 보수 및 배수를 증가시키는 방법.

청구항 29

제 17 항에 있어서,

상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체가 희석 헤드 박스 흐름에 첨가되고, 상기 중합체 엉김제가 묽은 스톡 라인에 첨가되는 것을 특징으로 하는 제지과정의 퍼니쉬에서의 보수 및 배수를 증가시키는 방법.

청구항 30

제 17 항에 있어서,

상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체가 짙은 스톡에 첨가되고, 상기 중합체 엉김제가 묽은 스톡 라인에 첨가되는 것을 특징으로 하는 제지과정의 퍼니쉬에서의 보수 및 배수를 증가시키는 방법.

청구항 31

제 17 항에 있어서,

상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체 및 상기 중합체 엉김제가 동시에 묽은 스톡에 첨가되는 것을 특징으로 하는 제지과정의 퍼니쉬에서의 보수 및 배수를 증가시키는 방법.

청구항 32

제 17 항에 있어서,

상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체 및 상기 중합체 엉김제가 동시에 희석 헤드 박스 흐름에 첨가되는 것을 특징으로 하는 제지과정의 퍼니쉬에서의 보수 및 배수를 증가시키는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체(diallyl-N,N-disubstituted ammonium halide polymers)의 제조방법 및 제지공정에서의 보수(retention) 및 배수(drainage)를 개선시키기 위한 상기 중합체와 하나 또는 그 이상의 고분자량의, 수용성, 양이온성(cationic), 음이온성(anionic), 비이온성(nonionic), 양쪽성(zwitterionic) 또는 양성(amphoteric) 중합체 엉김제(flocculant)들과의 조합의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 미합중국 특허 제6,605,674호는 단량체들의 약 30%가 중합이 일어난 이후에 구조적 변성제가 상기 중합 내에 첨가되는 자유라디칼 중합 조건들 하에서 단량체들이 중합될 수 있는, 구조적으로 변성된 양이온성 중합체들의 제조방법 및 제지공정에서의 보수 및 배수보조제로서의 상기 중합체들의 사용을 기술하고 있다.

<3> 보수 및 배수보조제로서의 중간 정도의 분자량의 디알릴디메틸암모늄클로라이드/아크릴아미드공중합체들이 헌터와 그의 동료들(Hunter et al.)의 TAPPI 프레스(TAPPI Press)의 "TAPPI 99 Preparing for the Next Millenium" 3권, 1345 내지 1352페이지들에 개시되어 있다.

<4> 미합중국 특허 제6,071,379호는 제지공정에서의 보수 및 배수보조제로서의 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄/아크릴아미드 현탁(dispersion) 중합체의 사용을 기술하고 있다.

<5> 미합중국 특허 제5,254,221호는 저분자량 내지 중분자량의 디알릴디메틸암모늄클로라이드/아크릴아미드공중합체와 고분자량의 디알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트4차암모늄염/아크릴아미드공중합체와의 조합을 사용하여 제지공정에서의 보수 및 배수를 증가시키는 방법을 기술하고 있다.

<6> 미합중국 특허 제6,592,718호는 퍼니쉬에 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄/아크릴아미드공중합체 및 고분자량의, 구조적으로 변성된, 수용성 양이온성 중합체를 첨가하는 것을 포함하는 제지 퍼니쉬에서의 보수 및 배수를 향상시키는 방법을 기술하고 있다.

<7> 미합중국 특허 제5,167,776호 및 동 제5,274,055호는 약 1,000㎚ 이하의 입경을 갖는, 이온성의, 가교화된 중합체성 마이크로비드 및 제지 퍼니쉬에서의 보수 및 배수를 향상시키는 방법에서 상기 마이크로비드와 고분자량의 중합체 또는 폴리사카라이드(polysaccharide)의 조합의 사용을 기술하고 있다.

<8> 그럼에도 불구하고, 보수 및 배수 성능이 더 향상된, 특히 최근 사용되기 시작한 보다 빠르고, 보다 큰 초지기에서 사용하기 위한 새로운 조성물들 및 공정들이 지속적으로 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

<9> 본 발명은 (a) 하나 또는 그 이상의 디알릴-N,N-이치환암모늄할라이드 단량체들 및 총 아크릴아미드 단량체의 15 내지 95%의 아크릴아미드 단량체를 포함하는 수용액을 준비하는 단계; (b) 상기 단량체들의 중합을 개시하는 단계; (c) 적어도 약 5%의 디알릴-N,N-이치환암모늄할라이드 단량체 전환 및 적어도 약 20%의 아크릴아미드 단량체들의 전환이 진행되도록 허용하는 단계; 및 (d) 잔여의 아크릴아미드 단량체를 첨가하고, 그리고 상기 중합을 소정의 종말점까지 진행되도록 허용하는 단계;들을 포함하여 이루어지며, 여기에서 상기 중합이 상기 단량체들을 기준으로 0.1 내지 150,000ppm의 양의 하나 또는 그 이상의 사슬전달제(chain transfer agents) 및 선택적으로 상기 단량체들을 기준으로 1 내지 30,000ppm의 하나 또는 그 이상의 가교제(cross-linking agents)들의 존재 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 1 내지 99몰%의 양이온성 하전을 갖는 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법이다.

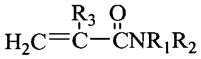
<10> 본 발명의 상기 중합체 프로그램(program)은 전형적으로 제지공업에서 사용되었던 콜로이드성 실리카 또는 벤토나이트를 사용하는 마이크로입자(microparticle) 프로그램들로 언급되는 다른 다중 성분 프로그램들 보다 성능이 우수하다.

실 시 예

<15> 발명의 상세한 설명

<16> "아크릴아미드 단량체"는 하기 화학식 1의 단량체를 의미한다.

화학식 1



<17>

<18> 상기 식에서, R_1, R_2 및 R_3는 독립적으로 수소 및 알킬로부터 선택된 것이다. 바람직한 아크릴아미드 단량체들은 아크릴아미드 및 메타크릴아미드들이다. 아크릴아미드가 보다 바람직하다.

<19> "알킬"은 1개의 수소원자를 제거하는 것에 의하여 직쇄(straight chain) 또는 분지쇄(branched chain)의 포화탄화수소로부터 유도된 1가의 기이다. 대표적인 알킬기들에는 메틸(methyl), 에틸(ethyl), n-프로필(n-propyl), 이소-프로필(iso-propyl), 세틸(cetyl) 등이 포함된다.

<20> "알킬렌"은 2개의 수소원자들을 제거하는 것에 의하여 직쇄 또는 분지쇄의 포화탄화수소로부터 유도된 2가의 기이다. 대표적인 알킬렌기들에는 메틸렌(methylene), 에틸렌(ehtylene), 프로필렌(propylene) 등이 포함된다.

<21> "중합체 활성을 기준으로" 및 "단량체를 기준으로"는 100% 전환을 가정하여 상기 식에서의 비닐계 단량체의 수준 또는 중합 후 형성된 중합체의 수준에 기초하여 첨가된 시약의 양을 의미한다.

<22> "사슬전달제"는 중합체 라디칼과 반응하여 반응종료된 중합체(dead polymer)와 새로운 라디칼을 형성할 수 있는, 자유라디칼 중합체서 사용된 임의의 분자를 의미한다. 특히, 중합하는 혼합물에의 사슬전달제의 첨가는 쇄-절단(chain-breaking) 및 그에 수반되는 중합되는 쇄의 크기를 감소시키는 결과를 가져온다. 따라서, 사슬전달제의 첨가는 제조되는 중합체의 분자량을 제한한다. 대표적인 사슬전달제들에는 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 1-프로판올(1-porpanol), 2-프로판올(2-porpanol), 부틸알코올(butyl alcohol), 글리세롤(glycerol), 폴리에틸렌글리콜(polyehtylene glycol) 등과 같은 알코올; 알킬티올(alkylthiol), 티오우레아(thioureas), 설파이트(sulfites), 디설파이드(disulfides) 등과 같은 황화합물; 포름산(formic acid), 말산(malic acid) 및 이들의 염 등과 같은 카르복실산; 및 하이포아인산나트륨(sodium hypophosphite) 등과 같은 아인산염; 및 이들의 조합들을 들 수 있다. 제이. 브랜드럽(J. Brandrup) 및 이. 에이취. 임머거트(E. H. Immergut)에 의해 출판된 "Polymer Handbook" 3판, 존 윌리 앤드 선스 뉴욕(John Wiley & Sons, New York)(1989) 내의 베르거와 그의 동료들(Berger et al.)의 "Transfer Constants to Monomer, Polymer, Catalyst, Solvent, and Additive in Free Radical Polymerization," 2장, 81 내지 151페이지 및 조지 오디안(George Odian)의 Principles of Polymerization, 2판, 존 일리 앤드 선스 뉴욕(1981)들을 참조하라. 바람직한 알코올은 2-프로판올이다. 바람직한 황화합물들에는 에탄티올(ethanethiol), 티오우레아(thiourea) 및 아황산수소나트륨(sodium bisulfite)들이 포함된다. 바람직한 카르복실산들에는 포름산 및 그의 염들이 포함된다. 보다 바람직한 사슬전달제들은 아황산수소나트륨과 포름산나트륨(sodium formate)들이다.

<23> "가교제"는 중합하는 단량체 또는 단량체들에 첨가되었을 때 "가교" 및/또는 분지된 중합체들을 생성시키고, 여기에서 하나의 분자로부터 가지 또는 가지들은 다른 중합체 분자들에 결합되게 된다. 대표적인 가교제들에는 N,N-메틸렌비스아크릴아미드(N,N-methylenebisacrylamide), N,N-메틸렌비스메타크릴아미드(N,N-methylenebismethacrylamide), 트리알릴아민(triallylamine), 트리알릴암모늄염(triallylammonium salts), 에틸렌글리콜디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate), 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트(diethylene glycol dimethacrylate), 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(polyethylene glycol diacrylate), 트리에틸렌글리콜디메틸아크릴레이트(triethylene glycol dimethylacrylate), 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(polyethylene glycol dimethacrylate), N-비닐아크릴아미드(N-vinylacrylamide), N-메틸알릴아크릴아미드(N-methylallylacrylamide), 글리시딜아크릴레이트(glycidyl acrylate), 아크로레인(acrolein), 글리옥살(glyoxal), 글루테르알데히드(gluteraldehyde), 포름알데히드(formaldehyde) 및 비닐트리메톡시실란(VTMS ; vinyltrimethoxysilane), 비닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane), 비닐트리스(베타-메톡시에톡시)실란(vinyltris(β-methoxyethoxy)silane), 비닐트리아세톡시실란(vinyltriacetoxysilane), 알릴트리메톡시실란(allyltrimethoxysilane), 알릴트리아세톡시실란(allyltriacetoxysilane), 비닐메틸디메톡시실란(vinylmethyldimethoxysilane), 비닐디메톡시에톡시실란(vinyldimethoxyethoxysilane), 비닐메틸디아세톡시실란(vinylmethyldiacetoxysilane), 비닐디메틸아세톡시실란(vinyldimethylacetoxysilane), 비닐이소부틸디메톡시실란(vinylisobutyldimethoxysilane), 비닐트리이소프로폭시실란(vinyltriisopropoxysilane), 비닐트리-n-부톡시실란(vinyltri-n-butoxysilane), 비닐트리2차부톡시실란(vinyltrisecbutoxysilane), 비닐트리헥실옥시실란(vinyltrihexyloxysilane), 비닐메톡시디헥실옥시실란(vnylmethoxydihexyloxysilane), 비닐디메톡시옥틸옥시실란(vinyldimethoxyoctyloxysilane), 비닐메톡시디옥틸옥시실란(vinylmethoxydioctyloxysilane), 비닐트리옥틸

옥시실란(vinyltrioctyloxysilnae), 비닐메톡시디라우릴옥시실란(vinylmethoxydilauryloxysilane), 비닐디메톡시라우릴옥시실란(vinyldimethoxylauryloxysilane), 비닐메톡시디올레일옥시실란(vinylmethoxydioleyloxysilane) 및 비닐디메톡시올레일옥시실란(vinyldimethoxyoleyloxysilane)등과 같은 비닐트리알콕시실란들이 포함된다. 바람직한 가교제들에는 N,N-메틸렌비스아크릴아미드, 트리알릴아민, 트리알릴암모늄염들 및 글리옥살들이 포함된다.

<24> "디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 단량체"는 하기 화학식 2의 단량체를 의미한다.

화학식 2

<25> $(H_2C=CHCH_2)_2N^+R_4R_5X^-$

<26> 상기 식에서, R_4 및 R_5는 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬, 아릴 또는 아릴알킬이고, X는 음이온성 반대이온(anionic counterion)이다. 대표적인 음이온성 반대이온들에는 할로겐, 황산염(sulfate), 질산염(nitrate), 인산염(phosphate) 등이 포함된다. 바람직한 음이온성 반대이온은 할로겐이다. 바람직한 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 단량체는 디알릴디메틸암모늄클로라이드이다.

<27> "할로겐"은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 의미한다.

<28> "변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체"는 하나 또는 그 이상의 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 단량체들 및 하나 또는 그 이상의 아크릴아미드 단량체들이 본 명세서에서 기술된 바와 같이 결과적으로 수득되는 중합체에 소정의 특성들을 부여하도록 하기 위하여 하나 또는 그 이상의 사슬전달제들 및 선택적으로 하나 또는 그 이상의 가교제들의 존재 중에서 중합된, 하나 또는 그 이상의 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 단량체들 및 하나 또는 그 이상의 아크릴아미드 단량체들의 중합체를 의미한다.

<29> "RSV"는 환원비점도(reduced specific viscosity)를 나타낸다. 폴 제이. 플로리(Paul J. Flory)의 "Principles of Polymer Chemistry", 코넬대학 출판부, 이타카, 뉴욕, ⓒ 1953, 7장, "Determination of Molecular Weights", 266 내지316 페이지들에 따르면, 실질적으로 선형(linear)이고 잘 용매화(solvated)된 일련의 중합체 동족체들 내에서, 희석된 중합체 용액들에 대한 "환원비점도" 측정은 중합체 사슬 길이 및 평균분자량을 나타낸다. 상기 환원비점도는 주어진 중합체 농도 및 온도에서 측정되며, 하기 수학식 1과 같이 계산된다.

수학식 1

<30> $RSV = [(\eta/\eta_0)-1]/c$

<31> 상기 식에서, η은 중합체 용액의 점도이고, η_0는 동일한 온도에서의 용액의 점도이고, 그리고 c는 용액 내의 중합체의 농도이다. 농도 "c"의 단위들은 g/100㎖ 또는 g/dℓ이다. 따라서, 환원비점도의 단위들은 dℓ/g이다. 본 출원에 있어서, 달리 특정되지 않는 한, 환원비점도의 측정을 위하여 1.0몰의 질산나트륨 용액이 사용되었다. 이 용액 내에서의 상기 중합체 농도는 0.045g/dℓ이다. 상기 환원비점도는 30℃에서 측정되었다. 점도 η 및 $/\eta_0$들은 크기 73(size 73)의 캐논 우벨로드 세미마이크로 희석 점도계(Cannon Ubbelohde semimicro dilution viscometer)를 사용하여 측정하였다. 상기 점도계는 30±0.02℃로 조절된 항온조 내에서 완전히 수직 위치로 장착되었다. 본 명세서에서 기술된 상기 중합체들에 대한 환원비점도의 계산에서 고유한 전형적인 오차(error)는 약 0.2dℓ/g이다. 일련의 계통 내의 2개의 중합체 동족체들이 유사한 환원비점도를 갖는 경우, 이는 이들이 유사한 분자량들을 갖는 것을 나타낸다.

<32> "고유점도(IV)"는 고유점도를 나타내며, 이는 무한 희석의 극한까지 환원비점도를 외삽(extrapolated)시킨 것이며, 무한 희석은 중합체의 농도가 0과 같아지는 것이다.

<33> "제지공정"은 수성 셀룰로오스성 제지용 퍼니쉬(aqueous cellulosic papermaking furnish)를 형성시키는 단계, 상기 퍼니쉬를 배수시켜 시트를 형성시키는 단계 및 상기 시트를 건조시키는 단계들을 포함하여 펄프로부터 종이 제품들을 제조하는 방법을 의미한다. 제지 퍼니쉬를 형성하는 단계, 배수단계 및 건조단계들은 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 일반적으로 알려진 임의의 통상적인 방법들로 수행될 수 있다. 비록 유효한 보수 및 배수 활성에 대하여 아무런 부가물들이 요구되지 않는다고 강조되기는 하였으나, 통상의 마이크로입자들(microparticles), 명반(alum), 양이온성 녹말(cationic starch) 또는 이들의 조합이 본 발명의 중합체 처리

에서 부가물(adjuncts)들로 활용될 수 있다.

<34> 바람직한 구체예들

<35> 이하에서 기술하는 바와 같이 하나 또는 그 이상의 사슬전달제들 및 선택적으로 하나 또는 그 이상의 가교제들의 존재 중에서 자유라디칼 형성 조건들 하에서, 하나 또는 그 이상의 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 단량체들 및 하나 또는 그 이상의 아크릴아미드 단량체들을 중합시키는 것에 의하여 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체들이 제조되었다.

<36> 본 발명의 상기 중합방법에 있어서, 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 단량체, 사슬전달제, 임의의 가교제 및 총 아크릴아미드 단량체의 15 내지 95, 바람직하게는 35 내지 85%를 포함하는 수용액이 제조되었으며, 상기 단량체들은 자유라디칼 조건들 하에서 적어도 약 5%의 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 단량체 전환 및 적어도 약 20%의 아크릴아미드 단량체 전환이 수득되었다. 단량체 전환의 측정은 당해 기술분야에서는 공지된 것이다. 예를 들면, 레오나드 엠. 베르베르(Leonard M. Ver Vers)의 "Determination of Acrylamide Monomer in Polyacrylamide Degradation Studies by High-Performance Liquid Chromatography" Journal of Chromatographic Science, **37**, 486 내지 494 페이지(1999)를 참조하라.

<37> 이 점에서, 잔여의 아크릴아미드 단량체가 첨가되고 그리고 소정의 종말점까지, 예를 들면, 소정의 분자량, 하전밀도(charge density) 또는 단량체 전환율이 얻어질 때까지 상기 중합을 진행시켰다.

<38> 상기 가교제 및 사슬전달제들의 양 및 상기 중합 조건들은 상기 변성된 중합체가 중합체 1g 당 약 7밀리당량(milliequivalents) 이하의 하전밀도 및 0.2 내지 12dℓ/g의 환원비점도를 갖도록 선택되었다. 상기 변성된 중합체는 또한 가교화되었을 경우, 적어도 1,000㎚, 가교화되지 않았을 경우, 적어도 약 100㎚의 수평균 입자크기 직경를 갖는 것으로 특정되었다.

<39> 상기 사슬전달제들은 중합의 개시에서 한꺼번에 모두 첨가되거나 또는 상기 단량체들의 중합 동안에 연속적으로 또는 부분적으로 첨가될 수 있다. 상기 사슬전달제들은 또한 미합중국 특허 제6,605,674 B1에서 기술된 바와 같이 상기 중합체들의 일부의 중합이 일어난 후에 첨가될 수도 있다. 사용된 사슬전달제들의 수준은 상기 사슬전달제의 효율, 상기 단량체의 농도, 사슬전달제가 첨가되는 시점에서의 중합의 정도, 원하는 중합체 용해성의 정도 및 원하는 중합체 분자량에 의존적이다. 전형적으로, 상기 변성된 중합체를 제조하기 위하여 단량체를 기준으로 0.1 내지 150,000ppm의 사슬전달제가 사용되었다.

<40> 상기 사슬전달제에 더하여, 상기 단량체들 또한 하나 또는 그 이상의 가교제들의 존재 중에서 중합될 수 있다. 사슬전달제와 가교제의 조합이 사용되는 경우, 각가의 사용량들은 상기 사슬전달제의 사슬전달 상수 "효율", 상기 가교제의 다중도와 "효율" 및 각각이 첨가되는 중합 동안의 시점에 따라 크게 달라질 수 있다. 예를 들면, 이소프로필알코올 등과 같은 완만한 사슬전달제들은 1,000 내지 10,000ppm(단량체를 기준으로)이 적절할 수 있는 반면에, 머캅토에탄올(mercaptoethanol) 등과 같은 보다 유효한 사슬전달제들은 훨씬 적은 양, 전형적으로 100 내지 1,000ppm이 유용할 수 있다. 대표적인 가교제들과 사슬전달제의 조합들은 0.1 내지 150,000, 바람직하게는 0.1 내지 50,000, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 30,000, 보다 더 바람직하게는 0.1 내지 10,000ppm(단량체를 기준으로)의 사슬전달제와, 1 내지 30,000, 바람직하게는 1 내지 2,000, 더욱 바람직하게는 5 내지 500ppm(단량체를 기준으로)의 가교제들이 포함된다.

<41> 바람직한 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체들은 역유화중합체들(inverse emulsion polymers), 현탁중합체들(dispersion polymers), 용액중합체들(solution polymers) 및 겔중합체들(gel polymers)로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 것이다.

<42> "역유화중합체"는 수성상(aqueous phase) 내의 본 발명에 따른 양이온성, 음이온성, 양성, 양쪽성 또는 비이온성의 중합체, 유성상(oil phase)를 위한 탄화수소오일(hydrocarbon oil) 및 유중수형 에멀전화제를 포함하는 유중수(water-in-oil) 중합체 에멀젼을 의미한다. 역유화중합체들은 탄화수소 매트릭스(hydrocarbon matrix) 내에 분산된 수용성 중합체들을 갖는 탄화수소의 연속상이다. 계속해서 상기 역유화중합체들은 전단, 희석 및 일반적으로 다른 계면활성제를 사용하여 입자들로부터 상기 중합체를 방출시키는 것에 의하여 사용을 위하여 "역전"되거나 또는 활성화된다. 본 명세서에서 참고로 인용한 미합중국 특허 제3,734,873호를 참고하라. 고분자량의 역유화중합체들의 대표적인 예들은 미합중국 특허 제2,982,749호, 동 제3,284,393호 및 동 제3,734,873호들에 기술되어 있다. 또한, 훈켈러와 그의 동료들(Hunkeler, et al.)의 "Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Homopolymerization of Acrylamide," Polymer, 30(1)권, 127 내지 142페이지(1989) 및 훈켈러와 그의 동료들의 "Mechanism, Kinetics and Modeling of Inverse-Microsuspension

Polymerization: 2. Cpolymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers," Polymer, 32(14)권, 2626 내지 2640페이지(1991)들을 참고하라.

<43> 상기 수성상은 수중에서 하나 또는 그 이상의 수용성 단량체들 및 무기염들, 킬레이트화제들, pH완충제들 등과 같은 임의의 중합 첨가제들을 함께 혼합하는 것에 의하여 제조되었다.

<44> 상기 오일상은 불활성의 탄화수소액체를 하나 또는 그 이상의 유용성 계면활성제들과 함께 혼합하는 것에 의하여 제조되었다. 상기 계면활성제 혼합물은 안정한 오일 연속상의 에멀젼의 형성을 가능하게 하는 친수친유평형값(HLB ; hydrophilic-lypophilic balance)을 가져야 한다. 상용적으로 구입하여 사용할 수 있는 유중수형 에멀젼 중합을 위한 적절한 계면활성제들이 멕쿠첸(McCutcheon)의 유화제 및 세제(Emulsifiers & Detergents)의 북미판(North American Edition)에 기재되어 있다. 상기 오일상은 가열되어 균질한 오일 용액의 형성을 확실하게 할 필요가 있을 수 있다.

<45> 계속해서 상기 오일상을 혼합기(mixer), 열전쌍(thermocouple), 질소퍼지관(nitrogen purge tube) 및 응축기(condenser)가 장착된 반응기(reactor) 내로 충진시켰다. 격렬하게 교반시키면서 상기 오일상을 포함하는 상기 반응기 내로 상기 수성상을 첨가하여 에멀젼을 형성시켰다. 그 결과의 에멀젼을 소정의 온도까지 가열시키고, 질소로 퍼지(purge)시키고, 그리고 자유라디칼 개시제를 첨가하였다. 상기 반응혼합물을 질소 대기 하에서 소정의 온도에서 수 시간 동안 교반시켰다. 반응의 종료에 따라, 상기 유중수형 에멀젼 중합체를 실온으로 냉각시키고, 여기에서 산화방지제들 또는 높은 친수친유평형값의 계면활성제들(미합중국 제3,734,873호에서 기술된 것과 같은) 등과 같은 임의의 후-중합 첨가제들(post-polymerization additives)이 첨가될 수 있다.

<46> 그 결과의 역유화 에멀젼 중합체는 자유흐름(free-flowing)의 액체이다. 상기 유중수형 에멀젼 중합체의 수용액은 높은 친수친유평형값의 계면활성제(미합중국 제3,734,873호에서 기술된 것과 같은)의 존재 중에서 격렬하게 교반시키면서 상기 역유화 중합체의 소정량을 물에 첨가하는 것에 의해 생성될 수 있다.

<47> "현탁중합체"는 수성 염 용액(aqueous salt solution) 내의 중합체의 미세한 입자들의 분산을 의미하며, 이는 중합체가 불용성인 수성 염 용액 내에서 교반시키면서 단량체들을 중합시키는 것에 의해 제조된다. 미합중국 특허 제5,708,071호, 동 제4,929,655호, 동 제5,006,590호, 동 제5,597,859호, 동 제5,597,858호 및 유럽 특허 제657,478호 및 동 제630,909호들을 참고하라.

<48> 현탁중합체를 제조하기 위한 전형적인 절차에 있어서, 하나 또는 그 이상의 무기염들 또는 소수성염들, 하나 또는 그 이상의 수용성 단량체들, 가공조제(processing aids), 금속이온봉쇄제(chelants), pH완충제들 및 수용성 안정화 중합체(water-soluble stabilizer polymer) 등과 같은 임의의 중합 첨가제들을 포함하는 수성 용액을 혼합기, 열전쌍, 질소퍼지관 및 수응축기(water condenser)가 장착된 반응기에 충진시켰다. 단량체 용액들을 격렬하게 교반시키고, 소정의 온도까지 가열시키고, 계속해서 개시제를 첨가하였다. 상기 용액을 질소로 퍼지시키는 한편으로 수 시간 동안 온도 및 교반을 유지시켰다. 이 시간 이후, 상기 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 상기 반응기에 임의의 후-중합 첨가제들을 충전시켰다. 수용성 중합체의 수상 연속 현탁액(water continuous dispersion)들은 낮은 전단에서 측정된 일반적으로 100 내지 10,000센티포아즈(cP)의 생성물 점도를 갖는 자유흐름의 액체들이다.

<49> 용액중합체 및 겔중합체들의 제조를 위한 전형적인 절차들에 있어서, 하나 또는 그 이상의 수용성 단량체들 및 금속이온봉쇄제들, pH완충제들 등과 같은 임의의 부가중합 첨가제들을 포함하는 수성용액이 준비되었다. 이 혼합물을 혼합기, 열전쌍, 질소퍼지관 및 수응축기가 장착된 반응기에 충진시켰다. 상기 용액을 격렬하게 교반시키고, 소정의 온도까지 가열시키고, 그리고 계속해서 하나 또는 그 이상의 중합 개시제들을 첨가하였다. 상기 용액을 질소로 퍼지시키는 한편으로 수 시간 동안 온도의 유지 및 혼합을 유지시켰다. 전형적으로, 이 기간 동안 상기 용액의 점도가 증가한다. 중합이 완료된 후, 상기 반응기 내용물들을 실온으로 냉각시키고, 계속해서 저장을 위해 이송시켰다. 용액중합체 및 겔중합체 점도들은 매우 폭 넓게 변화하며, 상기 활성의 중합체 성분의 농도 및 분자량에 의존적이다.

<50> 본 명세서에서 기술된 상기 중합 반응들은 적절한 자유라디칼의 생성의 결과를 가져오는 임의의 수단들에 의해 개시되었다. 라디칼 종(radical species)이 열로부터 나오는 열적으로 유도된 라디칼들, 아조 화합물(azo compound), 과산화물(peroxide), 히드로과산화물(hydroperoxide) 및 퍼에스테르 화합물(perester compound)의 균일분해(homolytic dissociation)들이 바람직하다. 특히 바람직한 개시제들은 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디하이드로클로라이드(2,2'-azobis(2-amidinopropane)dihydrochloride), 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디하이드로클로라이드(2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochloride, 2,2'-아조비스

(이소부티로니트릴)(AIBN ; 2,2'-azobis(isobutyronitrile)), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴(AIVN ; 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile)) 등을 포함하는 아조화합물들이다.

<51> 본 발명의 바람직한 관점에 있어서, 상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체는 0.2 내지 12dℓ/g의 환원비점도 및 7밀리당량/g 중합체 이하의 하전밀도를 갖는다.

<52> 다른 바람직한 관점에 있어서, 상기 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 단량체는 디알릴디메틸암모늄클로라이드이고 상기 아크릴아미드 단량체는 아크릴아미드이다.

<53> 또 다른 바람직한 관점에 있어서, 상기 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체는 20 내지 80몰%의 양이온성 하전(cationic charge)을 갖는다.

<54> 또 다른 바람직한 관점에 있어서, 상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체는 1 내지 10dℓ/g의 환원비점도를 갖는다.

<55> 또 다른 바람직한 관점에 있어서, 상기 사슬전달제는 포름산나트륨 및 하이포아인산나트륨들로부터 선택된 것이다.

<56> 또 다른 바람직한 관점에 있어서, 상기 중합은 단량체를 기준으로 0.1 내지 50,000ppm의 포름산나트륨의 존재 중에서 수행된다.

<57> 또 다른 바람직한 관점에 있어서, 상기 중합은 단량체를 기준으로 0.1 내지 30,000ppm의 포름산나트륨의 존재 중에서 수행된다.

<58> 또 다른 바람직한 관점에 있어서, 상기 중합은 단량체를 기준으로 0.1 내지 10,000ppm의 포름산나트륨의 존재 중에서 수행된다.

<59> 또 다른 바람직한 관점에 있어서, 상기 중합은 단량체를 기준으로 0.1 내지 3,000ppm의 포름산나트륨의 존재 중에서 수행된다.

<60> 또 다른 바람직한 관점에 있어서, 상기 사슬전달제는 포름산나트륨이고, 상기 가교제는 N,N-메틸렌비스아크릴아미드이다.

<61> 또 다른 바람직한 관점에 있어서, 상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체는 30 내지 70몰%의 디알릴디메틸암모늄클로라이드 단량체와 30 내지 70몰%의 아크릴아미드 단량체로 이루어지며, 약 6밀리당량/g 중합체 이하의 하전밀도와 약 8dℓ/g 이하의 환원비점도를 갖는다.

<62> 본 발명의 또 다른 구체예에 있어서, 상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체는 유효량의, 하나 또는 그 이상의 양이온성, 음이온성, 비이온성, 양쪽성 또는 양성 중합체 엉김제들과의 조합으로 사용되어 제지 퍼니쉬 내에서의 보수 및 배수를 증가시킨다. 적절한 엉김제들은 일반적으로 1,000,000을 초과, 종종 5,000,000을 초과하는 분자량들을 갖는다. 상기 중합체성 엉김제는 전형적으로 하나 또는 그 이상의 양이온성, 음이온성, 비이온성 단량체들의 비닐 부가 중합에 의하여; 하나 또는 그 이상의 양이온성 단량체들과 하나 또는 그 이상의 비이온성 단량체들의 공중합에 의하여; 하나 또는 그 이상의 음이온성 단량체들과 하나 또는 그 이상의 비이온성 단량체들의 공중합체 의하여; 양쪽성 중합체를 제조하기 위하여 하나 또는 그 이상의 양이온성 단량체들과 하나 또는 그 이상의 음이온성 단량체들 및 선택적으로 하나 또는 그 이상의 비이온성 단량체들의 공중합에 의하여; 또는 양성 중합체를 제조하기 위하여 하나 또는 그 이상의 양쪽성 단량체들과 선택적으로 하나 또는 그 이상의 비이온성 단량체들의 중합에 의하여 제조되었다. 하나 또는 그 이상의 양쪽성 단량체들 및 선택적으로 하나 또는 그 이상의 비이온성 단량체들이 또한 하나 또는 그 이상의 음이온성 또는 양이온성 단량체들과 공중합되어 상기 양쪽성 중합체에 양이온성 또는 음이온성 하전을 부여할 수 있다.

<63> 양이온성 중합체 엉김제들이 양이온성 단량체들을 사용하여 형성될 수 있는 반면에, 특정의 비이온성 비닐 부가 중합체들과 반응하여 양이온적으로 하전된 중합체들을 제조하는 것 또한 가능하다. 이러한 형태의 중합체들에는 폴리아크릴아미드와 디메틸아민 및 포름알데히드와 반응하여 매니치 유도체(Mannich derivative)를 생산하는 반응을 통하여 제조된 것들이 포함된다.

<64> 유사하게, 음이온성 중합체 엉김제들이 음이온성 단량체들을 사용하여 형성될 수 있는 반면에, 특정의 비이온성 비닐 부가 중합체들과 반응하여 음이온적으로 하전된 중합체들을 제조하는 것 또한 가능하다. 예를 들면, 이러한 형태의 중합체들에는 폴리아크릴아미드의 가수분해에 의해 제조된 것들이 포함된다.

<65> 상기 엉김제는 수성 용액으로서, 유중수형 에멀젼으로서, 또는 수중의 현탁액으로서 고체 형태로 사용될 수 있다. 대표적인 양이온성 중합체들에는 (메트)아크릴아미드((meth)acrylamide)와 디메틸아미노에틸메타크릴레이트(DMAEM ; dimethylaminoethyl methacrylate), 디메틸아미노에틸아크릴레이트(DMAEA ; dimethylaminoethyl acrylate), 디에틸아미노에틸아크릴레이트(DEAEA ; diethylaminoethyl acrylate), 디에틸아미노에틸메타크릴레이트(DEAEM ; diethylaminoethyl methacrylate) 또는 이들과 디메틸설페이트(dimethyl sulfate), 메틸클로라이드(methyl chloride) 또는 벤질클로라이드(benzyl chloride)와 함께 형성되는 이들의 4차암모늄 형태들의 공중합체들 및 3원공중합체들(terpolymers)이포함된다.

<66> 본 발명의 바람직한 관점에 있어서, 상기 엉김제들은 적어도 약 3dℓ/g의 환원비점도를 갖는다.

<67> 다른 바람직한 관점에 있어서, 상기 엉김제들은 적어도 약 10dℓ/g의 환원비점도를 갖는다.

<68> 또 다른 바람직한 관점에 있어서, 상기 엉김제들은 적어도 약 15dℓ/g의 환원비점도를 갖는다.

<69> 또 다른 바람직한 관점에 있어서, 상기 엉김제들은 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드4차염-아크릴아미드 공중합체(dimethylaminoethyl acrylate methyl chloride quaternary salt-acrylamide copolymer)들로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 것이다.

<70> 또 다른 바람직한 관점에 있어서, 상기 엉김제는 소듐아크릴레이트-아크릴아미드 공중합체들 및 가수분해된 폴리아크릴아미드 중합체들로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 것이다.

<71> 상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체 및 상기 중합체 엉김제들의 유효량(effective amount)은 특정의 제지 퍼니쉬에 따라 달라지며, 제지 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 용이하게 결정될 수 있는 것이다. 상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 전형적인 용량(dosage)는 0.01 내지 10, 바람직하게는 0.05 내지 5, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1kg 중합체 활성/톤 퍼니쉬 내 고체이다.

<72> 상기 중합체 엉김제의 전형적인 용량은 0.005 내지 10, 바람직하게는 0.01 내지 5, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 1kg 중합체 활성/톤 퍼니쉬 내 고체이다.

<73> 상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체 및 상기 중합체 엉김제의 첨가의 순서 및 방법은 절대적인 것이 아니며, 제지 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 용이하게 결정될 수 있는 것이다. 그러나 하기의 것들이 바람직하다.

<74> 첨가의 하나의 바람직한 방법에 있어서, 상기 중합체 엉김제 및 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체들은 상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체가 먼저 첨가되고 이어서 상기 중합체 엉김제가 첨가되도록 하여 묽은 스톡(thin stock)에 개별적으로 첨가된다.

<75> 첨가의 다른 하나의 바람직한 방법에 있어서, 상기 중합체 엉김제 및 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체들은 상기 중합체 엉김제가 먼저 첨가되고 이어서 상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체가 첨가되도록 하여 묽은 스톡에 개별적으로 첨가된다.

<76> 첨가의 또 다른 하나의 바람직한 방법에 있어서, 상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체가 트레이 물(tray water), 예를 들면, 짙은 스톡(thick stock)의 이전에 팬 펌프(fan pump)의 흡기측(suction side)에 첨가되고, 상기 중합체 엉김제가 상기 묽은 스톡 라인(thin stock line)에 첨가된다.

<77> 첨가의 또 다른 하나의 바람직한 방법에 있어서, 상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체가 희석 헤드 박스 흐름(dilution head box stream)에 첨가되고, 상기 중합체 엉김제가 상기 묽은 스톡 라인에 첨가된다.

<78> 첨가의 또 다른 하나의 바람직한 방법에 있어서, 상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체가 짙은 스톡, 예를 들면, 원료 박스(stuff box), 기계 체스트(machine chest) 또는 혼합 체스트(blend chest)에 첨가되고, 이어서, 상기 중합체 엉김제가 상기 묽은 스톡 라인에 첨가된다.

<79> 첨가의 또 다른 하나의 바람직한 방법에 있어서, 상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체 및 상기 중합체 엉김제가 동시에 상기 묽은 스톡에 공급된다.

<80> 첨가의 또 다른 하나의 바람직한 방법에 있어서, 상기 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체 및 상기 중합체 엉김제가 동시에 상기 희석 헤드 박스 흐름에 공급된다.

<81> 또 다른 하나의 관점에 있어서, 하나 또는 그 이상의 응집제들이 상기 퍼니쉬에 첨가된다.

<82> 수용성 응집제들은 잘 알려져 있으며, 또한 상용적으로 구입가능하다. 상기 수용성 응집제들은 무기물 또는 유기물이 될 수 있다. 대표적인 무기 응집제들에는 명반, 알루민산나트륨(sodium aluminate), 폴리염화알루미늄(polyaluminum chloride) 또는 피에이씨들(PACs ; 이는 또한 알루미늄클로로히드록시드(aluminum chlorohydroxide), 알루미늄히드록시드클로라이드(aluminum hydroxide chloride) 및 폴리알루미늄히드록시클로라이드(polyaluminum hydroxychloride)라고도 명명된다), 황산화 폴리알루미늄클로라이드(sulfated polyaluminum chlorides), 폴리알루미늄실리카설페이트(polyaluminum silica sulfate), 황산제2철(ferric sulfate), 염화제2철(ferric chloride) 및 이들의 혼합물들이 포함된다.

<83> 많은 수용성 유기 응집제들이 중축합에 의해 형성된다. 이러한 형태의 중합체들의 예들에는 에피클로로히드린-디메틸아민(epichlorohydrin-dimethylamine) 및 에피클로로히드린-디메틸아민-암모니아(epichlorohydrin-dimethylamine-ammonia) 중합체들이 포함된다.

<84> 부가의 응집제들에는 에틸렌디클로라이드(ethylene dichloride)와 암모니아, 또는 암모니아의 부가 또는 암모니아의 부가 없이 에틸렌디클로라이드와 디메틸아민(dimethylamine)의 중합체들, 디에틸렌트리아민(diethylenetriamine), 테트라에틸렌펜타민(tetraethylenepentamine), 헥사메틸렌디아민(hexamethylenediamine) 등과 같은 다관능의 아민들과 에틸렌디클로라이드의 축합 중합체들 및 멜라민포름알데히드수지(melamine formaldehyde resins) 등과 같은 축합반응들에 의해 만들어진 중합체들이 포함된다.

<85> 부가의 응집제들에는 디알릴디메틸암모늄클로라이드(diallyldimethylammonium chloride), 디메틸아미노에틸메타크릴레이트(dimetylaminoethylmethacrylate), 디메틸아미노에틸메타크릴레이트메틸클로라이드4차염(dimetylaminoethylmethacrylate methyl chloride quaternary salt), 메타크릴아미도프로필트리메틸암모늄클로라이드(methacrylamidopropyltrimethylammonium chloride), (메타크릴옥실옥시에틸)트리메틸암모늄클로라이드((methacryloxyloxyethyl)trimethylammonium chloride), 디알릴메틸(베타-프로피온아미도)암모늄클로라이드(diallylmethyl(beta-propionamido)ammonium chloride), (베타-메타크릴옥실옥시에틸)트리메틸-암모늄 메틸설페이트(beta-methacryloxyloxyethyl)trimethyl-ammonim methylsulfate), 4차화된 폴리비닐락탐(quaternized polyvinyllactam), 디메틸아미노-에틸아크릴레이트(dimethylamino-ethylacrylate)및 그의 4차 암모늄염들, 반응하여 매니치 또는 4차 매니치 유도체들(quaternary Mannich derivatives)들을 형성시키는 비닐아민 및 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드의 중합체들 및 공중합체들 등과 같이 양이온적으로 하전된 비닐 부가 중합체들이 포함된다. 이들 양이온성 중합체들의 분자량들은 비닐 부가물 및 축합물 둘 다 수백 내지 10,000의 범위 이내이다. 바람직하게는, 상기 분자량 범위는 20,000 내지 1,000,000이다.

<86> 바람직한 응집제들은 폴리(디알릴디메틸암모늄클로라이드)(poly(diallyldimethylammonium chloride)), EPI/DMA, NH_3 가교화(NH_3 crosslinked) 및 폴리알루미늄클로라이드(polyaluminum chlorides)들이다.

<87> 앞서의 기술들은 이하의 실시예들을 참고하여 보다 상세하게 이해될 수 있으며, 이는 설명의 목적으로 제시된 것이고, 본 발명의 범주를 제한하기 위한 것이 아니다.

<88> 실시예 1

<89> 비변성된 70/30몰%의 아크릴아미드/디알릴디메틸암모늄클로라이드 공중합체 분산(중합체 1)의 제조

<90> 기계적 교반기, 열전쌍, 응축기, 질소퍼지관 및 투입구가 장착된 1500㎖의 반응플라스크에 49.4%의 아크릴아미드 수용액(미합중국 일리노이주 네이퍼빌 소재의 날코 컴퍼니) 28.0g, 63%의 디알릴디메틸암모늄클로라이드 수용액(날코 컴퍼니) 175.0g, 15%의 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드4차염의 호모중합체 수용액(날코 컴퍼니) 44.0g, 포름산나트륨 0.66g, 에틸렌디아민테트라아세트산의 4나트륨염 0.44g, 암모늄설페이트 220.0g, 소듐설페이트 44.0g, 폴리실란 소포제(날코 컴퍼니) 0.20g 및 탈이온수 332.0g을 첨가하였다. 그 결과의 혼합물을 교반시키고 42℃까지 가열시켰다. 42℃에 다다름에 따라, 10.0%의 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디하이드로클로라이드(VA-044, 미합중국 텍사스주 달라스 소재의 와코 케미칼) 수용액 5.0g을 상기 반응혼합물에 첨가하고, 1000㎖/분의 속도에서 질소퍼지를 개시하였다. 개시제 첨가 45분 후에 49.4%의 아크릴아미드 수용액 194.7g을 6시간의 기간에 걸쳐 상기 반응혼합물에 첨가하였다. 상기 개시제 첨가 8시간 후, 상기 반응혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 생성물은 1500센티포아즈(cP)의 벌크점도 및 4.5㎗/g의 환원비점도(30℃에서의 1.0N 질산나트륨 수용액 내에서의 상기 중합체의 0.045% 용액)를 갖는 부드러운 흰 우유색(smooth milky white)의 분산액이었다. 그 결과의 중합체의 하전밀도는 3.6밀리당량/g 중합체이다.

<91> 실시예 2

<92> 변성된 70/30몰%의 아크릴아미드/디알릴디메틸암모늄클로라이드 공중합체 분산(중합체 2)의 제조

<93> 실시예 1에서 기술된 반응플라스크에 49.4%의 아크릴아미드 수용액 129.2g, 63%의 디알릴디메틸암모늄클로라이드 수용액 162.1g, 15%의 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드4차염의 호모중합체 수용액 60.6g, 포름산나트륨 0.25g, 에틸렌디아민테트라아세트산의 4나트륨염 0.41g, 암모늄설페이트 240.4g, 소듐설페이트 32.1g, 폴리실란 소포제 0.23g 및 탈이온수 277.7g을 첨가하였다. 그 결과의 혼합물을 교반시키고 42℃까지 가열시켰다. 42℃에 다다름에 따라, 10.0%의 VA-044 수용액 4.7g을 상기 반응혼합물에 첨가하고, 1000㎖/분의 속도에서 질소퍼지를 개시하였다. 상기 제1 개시제 첨가 2시간 후에 10.0%의 VA-044 수용액 4.7g을 상기 반응혼합물에 첨가하였다. 상기 제1 개시제 첨가 4시간 후에 10.0%의 VA-044 수용액 3.4g 및 하이포아인산나트륨 0.05g을 상기 반응혼합물에 첨가하였다. 제3 개시제의 첨가 후, 49.4%의 아크릴아미드 수용액 84.3g을 6시간의 기간에 걸쳐 상기 반응혼합물에 첨가하였다. 상기 제1 개시제의 첨가 12시간 후, 상기 반응혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 생성물은 910센티포아즈의 벌크점도 및 5.7㎗/g의 환원비점도(30℃에서의 1.0N 질산나트륨 수용액 내에서의 상기 중합체의 0.045% 용액)를 갖는 부드러운 흰 우유색의 분산액이었다. 상기 변성된 중합체는 4.1밀리당량/g 중합체의 하전밀도를 갖는다.

<94> 실시예 3

<95> 변성된 70/30몰%의 아크릴아미드/디알릴디메틸암모늄클로라이드 공중합체 분산(중합체 3)의 제조

<96> 실시예 1에서 기술된 반응플라스크에 49.4%의 아크릴아미드 수용액 129.2g, 63%의 디알릴디메틸암모늄클로라이드 수용액 162.1g, 15%의 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드4차염의 호모중합체 수용액 60.6g, 포름산나트륨 0.25g, 에틸렌디아민테트라아세트산의 4나트륨염 0.41g, 암모늄설페이트 240.4g, 소듐설페이트 32.1g, 폴리실란 소포제 0.23g 및 탈이온수 277.7g을 첨가하였다. 그 결과의 혼합물을 교반시키고 42℃까지 가열시켰다. 42℃에 다다름에 따라, 10.0%의 VA-044 수용액 4.7g을 상기 반응혼합물에 첨가하고, 1000㎖/분의 속도에서 질소퍼지를 개시하였다. 상기 제1 개시제 첨가 2시간 후에 10.0%의 VA-044 4.7g을 상기 반응혼합물에 첨가하였다. 상기 제1 개시제 첨가 4시간 후에 10.0%의 VA-044 3.4g을 상기 반응혼합물에 첨가하였다. 제3 개시제의 첨가 후, 49.4%의 아크릴아미드 수용액 84.3g을 6시간의 기간에 걸쳐 상기 반응혼합물에 첨가하였다. 상기 제1 개시제의 첨가 12시간 후, 상기 반응혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 생성물은 1300센티포아즈의 벌크점도 및 2.4㎗/g의 환원비점도(30℃에서의 1.0N 질산나트륨 수용액 내에서의 상기 중합체의 0.045% 용액)를 갖는 부드러운 흰 우유색의 분산액이었다. 상기 변성된 중합체는 2.6밀리당량/g 중합체의 하전밀도를 갖는다.

<97> 실시예 4

<98> 변성된 60/40몰%의 아크릴아미드/디알릴디메틸암모늄클로라이드 공중합체 분산(중합체 5)의 제조

<99> 기계적 교반기, 열전쌍, 응축기, 질소퍼지관 및 투입구가 장착된 1500㎖의 반응플라스크에 49.4%의 아크릴아미드 수용액 121.9g, 63%의 디알릴디메틸암모늄클로라이드 수용액 218.6g, 15%의 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드 4차염의 호모중합체 수용액 57.6g, 포름산나트륨 0.24g, 에틸렌디아민테트라아세트산의 4나트륨염 0.45g, 암모늄설페이트 227.0g, 소듐설페이트 30.0g, 폴리실란 소포제 0.20g 및 탈이온수 281.7g을 첨가하였다. 그 결과의 혼합물을 교반시키고 42℃까지 가열시켰다. 42℃에 다다름에 따라, 10.0%의 VA-044 수용액 3.3g을 상기 반응혼합물에 첨가하였다. 개시제의 첨가 후, 49.4%의 아크릴아미드 수용액 50.0g을 6시간의 기간에 걸쳐 상기 반응혼합물에 첨가하였다. 상기 개시제 첨가 12시간 후, 상기 반응혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 생성물은 2300센티포아즈의 벌크점도 및 4.1㎗/g의 환원비점도(30℃에서의 1.0N 질산나트륨 수용액 내에서의 상기 중합체의 0.045% 용액)를 갖는 부드러운 흰 우유색(smooth milky white)의 분산액이었다. 상기 변성된 중합체는 3.7밀리당량/g 중합체의 하전밀도를 갖는다.

<100> 실시예 5

<101> 변성된 60/40몰%의 아크릴아미드/디알릴디메틸암모늄클로라이드 공중합체 분산(중합체 7)의 제조

<102> 실시예 1에서 기술된 반응플라스크에 49.4%의 아크릴아미드 수용액 121.9g, 63%의 디알릴디메틸암모늄클로라이드 수용액 218.6g, 15%의 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드4차염의 호모중합체 수용액 57.6g, 포름산나트륨 0.24g, 에틸렌디아민테트라아세트산의 4나트륨염 0.45g, 암모늄설페이트 227.0g, 소듐설페이트 30.0g, 폴리실란 소포제 0.20g 및 탈이온수 281.7g을 첨가하였다. 그 결과의 혼합물을 교반시키고 42℃까지 가열시켰다. 42℃에 다다름에 따라, 10.0%의 VA-044 수용액 4.5g을 상기 반응혼합물에 첨가하고, 1000㎖/분의 속도에서 질소퍼지를 개시하였다. 상기 제1 개시제 첨가 2시간 후에 10.0%의 VA-044 수용액 4.5g을 상기 반응혼합물에

첨가하였다. 상기 제1 개시제 첨가 4시간 후에 10.0%의 VA-044 수용액 3.3g 및 하이포아인산나트륨 0.04g을 상기 반응혼합물에 첨가하였다. 제3 개시제의 첨가 후, 49.4%의 아크릴아미드 수용액 50.0g을 6시간의 기간에 걸쳐 상기 반응혼합물에 첨가하였다. 상기 제1 개시제의 첨가 12시간 후, 상기 반응혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 생성물은 2725센티포아즈의 벌크점도 및 4.7dℓ/g의 환원비점도(30℃에서의 1.0N 질산나트륨 수용액 내에서의 상기 중합체의 0.045% 용액)를 갖는 부드러운 흰 우유색의 분산액이었다. 상기 변성된 중합체는 4.8밀리당량/g 중합체의 하전밀도를 갖는다.

<103> 실시예 6

<104> 변성된 중합체들과 비변성된 중합체들의 비교

<105> 망교반기(cage stirrer)를 사용하여 400mℓ의 비이커 내의 물 198g을 교반시키고, 상기 실시예 1 내지 5들에서 기술된 바와 같이 제조된 중합체 2g을 소용돌이를 따라 주입하고, 그리고 30분간 교반시키는 것에 의하여 1% 중합체 용액을 준비하였다. 그 결과의 생성물용액을 이하에서 기술된 바와 같은 콜로이드 적정에 사용하였다. 상기 콜로이드 적정은 용액 제조 4시간 이내에 수행되어야 한다.

<106> 상기 1% 중합체 용액(0.3g)을 계량하여 600mℓ 비이커에 넣고, 상기 비이커를 400mℓ의 탈이온수로 채웠다. 상기 용액의 pH를 희석된 염산을 사용하여 2.8 내지 3.0으로 조절하였다. 톨루이딘 블루 염료(Toluidine Blue dye)(6방울)을 첨가하고, 상기 용액을 0.0002N 폴리비닐설포네이트 칼륨염(polyvinylsulfonate potassium salt)으로 종말점(상기 용액이 청색에서 진홍색으로 변하여야 함)까지 적정하였다. 밀리당량/g 중합체 단위의 하전밀도를 하기 수학식 2와 같이 계산하였다.

수학식 2

<107> {(사용된 PVSK mℓ) * (PVSK의 노말농도)}/중합체 중량 = 밀리당량/g 중합체

<108> 상기 식에서, PVSK는 사용된 적정제를 의미하고, '중합체 중량'은 적정된 중합체의 중량을 의미한다.

<109> 그 결과들을 하기 표 1에 나타내었다. 표 1은 변성된 그리고 비변성된 중합체들의 비교이다.

표 1

<110>

시료	조성	SF/SH 수준 (단량체 기준 ppm)	기대된 실험적 하전밀도	측정된 하전밀도 (밀리당량/g 중합체)	환원비점도 (dℓ/g)
중합체 1	30/70몰% DADMAC/AA	3,000/0	3.1-4.3	3.6	4.5
중합체 2	30/70몰% DADMAC/AA	1200/240	3.1-4.3	4.1	5.7
중합체 3	30/70몰% DADMAC/AA	1200/0	3.1-4.3	2.6	2.4
중합체 4	40/60몰% DADMAC/AA	300/0	3.9-4.9	2.7	2.5
중합체 5	40/60몰% DADMAC/AA	1080/0	3.9-4.9	3.7	4.1
중합체 6	40/60몰% DADMAC/AA	100/0[1]	3.9-4.9	3.0	2.2
중합체 7	40/60몰% DADMAC/AA	1080/180[2]	3.9-4.9	4.8	4.7

1 ; 표시된 양의 포름산나트륨을 사용하여 실시예 4의 방법에 따라 제조된 변성된 40/60몰% DADMAC/아크릴아미드 공중합체 분산

2 ; 실시예 5의 방법에 따라 포름산나트륨과 하이포아인산나트륨을 사용하여 제조된 변성된 40/60몰% DADMAC/아크릴아미드 공중합체 분산

AA ; 아크릴아미드

SF/SH ; 포름산나트륨/하이포아인산나트륨

<111> 표 1에 나타난 상기 데이터는 본 발명의 방법에 따라 제조된 중합체들이 실시예 1로서 기술된 미합중국 특허 제 6,071,379호에 따라 제조된 중합체들에 비해 변성되었음을 나타내고 있다.

<112> 실시예 7

<113> 표 3 내지 표 7들은 통상의 마이크로입자들 및 고분자량의 엉김제들에 비하여 대표적인 변성된 중합체들로 처리된 경량코팅(Light Weight Coated ; LWC) 및 신문용지 제지용 퍼니쉬에 대한 보수 시험의 결과들을 나타내고 있다.

<114> 보수 시험은 TAPPI 시험법 T 261 cm-94에 따라 다이나믹 드레이니지 자(Dynamic Drainage Jar)를 사용하여 수행하였다. 분말들 및 충전제들의 증가된 보수는 상기 DDJ의 혼탁도에서의 감소로 표시되거나 또는 보다 높은 1차통과보수(First Pass Retention ; FPR)로서 표현된다.

<115> 상기 시험 전체를 통하여 125P(76㎛)의 망(screen)이 사용되었으며, 전단속도(shear rate)는 1000rpm에서 일정하게 유지되었다. 표 2는 DDJ 시험을 위한 전형적인 시간표를 나타내고 있다.

표 2

<116>

시간(초)	행위
0	혼합기를 가동시키고 시료 퍼니쉬를 첨가한다
10	필요한 경우, 응집제를 첨가한다
20	필요한 경우, 엉김제를 첨가한다
25	변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체 또는 통상의 마이크로입자를 첨가한다
30	배수밸브를 개방시키고 여과액을 수집한다
60	여과액의 수집을 종료한다

<117> 하기 표 3은 LWC 퍼니쉬[1] 에서의 중합체 5와 중합체 7 대 벤토나이트 또는 콜로이드성 보로실리케이트에 대한 FPR로서의 보수 성능 비교를 나타낸다.

표 3

<118>

프로그램	중용량	고용량
FPR %		
마이크로입자 없음	87.18	
벤토나이트	87.73	87.94
콜로이드성 보로실리케이트	87.16	88.53
중합체 5	89.21	91.18
중합체 7	90.3	92.4
1(퍼니쉬) = 10파운드/톤 녹말; 0.5파운드/톤 엉김제(10/90몰% 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드염/아크릴아미드 역유화중합체, 평균 RSV 26dℓ/g); 4 및 8파운드/톤의 용량의 벤토나이트; 1.0 및 1.5파운드/톤의 용량의 콜로이드성 보로실리케이트 및 중합체 5 및 중합체 7		

<119> 표 3에 나타난 데이터는 10/90몰% 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드염/아크릴아미드역유화 중합체와 대표적인 중합체 5 및 중합체 7들의 조합이 벤토나이트 및 콜로이드성 보로실리케이트 등과 같은 현존하는 통상의 마이크로입자 기술들과 비교하여 FPR의 개념들에서의 성능이 월등히 개선됨을 나타내고 있다.

<120> 하기 표 4는 LWC 퍼니쉬[1] 에서의 중합체 5와 중합체 7 대 벤토나이트 또는 콜로이드성 보로실리케이트에 대한 FPR로서의 보수 성능 비교를 나타낸다.

표 4

<121>

프로그램	FPR (%)
마이크로입자 없음	87.51
벤토나이트	88.09
콜로이드성 보로실리케이트	84.92
중합체 5	92.81
중합체 7	91.91
1(퍼니쉬) = 10파운드/톤 녹말; 0.5파운드/톤 음이온성 엉김제(30/70몰%의 소듐아크릴레이트/아크릴아미드 역유화중합체, 평균 RSV 40dℓ/g); 4파운드/톤의 용량의 벤토나이트; 1.0파운드/톤의 용량의 콜로이드성 보로실리케이트 및 중합체 5 및 중합체 7	

<122> 표 4에 나타난 바와 같이, LWC 퍼니쉬에 있어서 대표적인 변성된 중합체 5 및 중합체 7과 30/70몰% 소듐아크릴레이트/아크릴아미드 역유화중합체의 조합이 현존하는 마이크로입자들, 벤토나이트 및 콜로이드성 보로실리케이트에 비하여 월등한 성능을 보인다.

<123> 하기 표 5는 LWC 퍼니쉬[1] 에서의 중합체 7 대 벤토나이트에 대한 FPR로서의 보수 성능 비교를 나타낸다.

표 5

<124>

중합체	용량 파운드/톤	FPR (%)	탁도 (NTU)	탁도감소 (%)
녹말 없음	-	53.4	4248.0	0.0
양이온성 엉김제 단독	0.5	64.4	3294.0	22.5
벤토나이트	4.0	64.6	3066.0	27.8
	8.0	66.3	2955.0	30.5
중합체 7	0.5	67.4	2874	32.35
	1.0	72.9	2391	43.72
1(퍼니쉬) = 10파운드/톤 녹말; 3파운드/톤의 용량의 폴리(디알릴디메틸암모늄클로라이드); 0.5파운드/톤의 양이온성 엉김제(10/90몰%의 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드염/아크릴아미드 역유화중합체, 평균 RSV 26dℓ/g); 4 및 8파운드/톤의 용량의 벤토나이트; 및 0.5 및 1.0파운드/톤의 용량의 중합체 7				

<125> 표 5에 나타난 바와 같이, 다른 퍼니쉬에 있어서 대표적인 중합체 7과 10/90몰%의 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드염/아크릴아미드 역유화중합체의 조합이 낮은 용량 및 높은 용량 수준들에서 벤토나이트에 비하여 월등한 성능을 보인다.

<126> 하기 표 6은 LWC 퍼니쉬[1] 에서의 중합체 7 대 벤토나이트에 대한 FPR로서의 보수 성능 비교를 나타낸다.

표 6

<127>

중합체	용량 파운드/톤	FPR (%)	탁도 (NTU)	탁도감소 (%)
녹말 없음	-	53.4	4248.0	0.0
음이온성 엉김제 단독	0.5	56.4	3945.0	7.1
벤토나이트	8.0	58.8	3546.0	16.5
중합체 7	1.0	67.9	2831	33.36
1(퍼니쉬) = 10파운드/톤 녹말; 3파운드/톤의 용량의 폴리(디알릴디메틸암모늄클로라이드); 0.5파운드/톤의 30/70몰%의 소듐아크릴레이트/아크릴아미드 역유화중합체, 평균 RSV 40dℓ/g); 4 및 8파운드/톤의 용량의 벤토나이트; 및 0.5 및 1.0파운드/톤의 용량의 중합체 7				

<128> 표 6에 나타난 바와 같이, 다른 LWC 퍼니쉬에 있어서 대표적인 변성된 중합체 7과 30/70몰%의 소듐아크릴레이트/아크릴아미드 역유화중합체의 조합이 FPR 및 탁도감소에 있어서 벤토나이트에 비하여 월등한 성능을 보인다.

<129> 하기 표 7은 신문용지 퍼니쉬[1] 에서의 중합체 4 및 7 대 벤토나이트 및 콜로이드성 보로실리케이트에 대한 FPR로서의 보수 성능 비교를 나타낸다.

표 7

<130>

중합체	용량 파운드/톤	탁도 (NTU)	FPR (%)	탁도감소
녹말 없음	-	4282	73.3	0.0
양이온성 엉김제 단독	1.0	2908	80.5	32.1
콜로이드성 보로실리케이트	1.0	2682	81.3	37.4
	2.0	2385	83.1	44.3
벤토나이트	2.0	2999	79.1	30.0
	4.0	2363	84.4	44.8
중합체 4	1.0	2743	81.8	35.9
	2.0	2485	83.1	42.0
중합체 7	1.0	2262	83.4	47.2
	2.0	1436	89.4	66.5
1(퍼니쉬) = 8파운드/톤 녹말; 1파운드/톤의 10/90몰%의 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드염/아크릴아미드 역유화중합체, 평균 RSV 26dℓ/g); 2 및 4파운드/톤의 용량의 벤토나이트; 및 1.0 및 2.0파운드/톤의 용량의 중합체 4 및 7				

<131> 표 7에 나타난 바와 같이, 전형적인 신문용지 퍼니쉬에 대하여, 대표적인 변성된 중합체 4 및 7과 10/90몰%의 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드염/아크릴아미드역유화중합체의 조합이 FPR 및 탁도감소에 있어서 벤토나이트 및 콜로이드성 보로실리케이트에 비하여 개선된 성능을 보인다.

<132> 실시예 8

<133> 표 9 및 표 10은 통상의 마이크로입자들이 있는 상태 및 없는 상태에서의 대표적인 변성된 중합체들 및 고분자량의 엉김제로 처리된 LWC 제지용 퍼니쉬에 대한 배수 시험의 결과들을 나타낸다.

<134> 배수 측정들은 뮤텍(Mutek)(독일 헤르칭 비티쥐(BTG))에 의해 제조된 다이나믹 필트레이션 시스템(Dynamic Filtration System ; DFS-03)을 사용하여 수행되었다. 상기 다이나믹 필트레이션 시스템을 사용하는 배수 측정 동안에, 상기 퍼니쉬(펄프 현탁액)가 교반되는 격실(stirring compartment) 내로 채워지고 그리고 화학첨가제들의 첨가 동안에 650rpm의 전단에 적용되었다. 상기 퍼니쉬는 0.17㎜ 크기의 철선으로 된 60메쉬 망을 통하여 60초 동안 배수되었고, 여과액의 양은 상기 전체 배수 기간에 걸쳐 중력적으로 결정되었다. 그 결과들은 배수 속도(g/초)로 주어졌다. 상기 배수는 하기 표 8(DFS-03 측정 조건들)에 나타난 시험조건들을 사용하여 평가되었다.

표 8

<135>

혼합 속도	650rpm
여과	60메쉬
시료 크기	1000mℓ
전단 시간	30초
수집 시간	60초
투약 순서	
t = 0초	개시
t = 5초	응집제
t = 10초	녹말
t = 20초	엉김제

t = 25초	마이크로입자
t = 30초	배수
t = 90초	정지

<136> 하기 표 9는 LWC 퍼니쉬에서의 중합체 5 및 7 대 벤토나이트에 대한 배수 성능 비교를 나타낸다.

표 9

<137>

	배수 속도 g/초	
	중간	높음
양이온성 엉김제 1[1]/벤토나이트[2]	12.77	14.42
양이온성 엉김제 2[3]/벤토나이트	16.48	16.85
양이온성 엉김제 1[1]/중합체 5[4]	16.13	17.75
양이온성 엉김제 1[1]/중합체 7[4]	16.57	17.96
양이온성 엉김제 2[3]/중합체 5[4]	17.44	20.41
양이온성 엉김제 2[3]/중합체 7[4]	17.65	19.11
1 ; 0.5파운드/톤의 용량의 10/90몰%의 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드염/아크릴아미드 역유화중합체, 평균 RSV 26dℓ/g 2 ; 4 및 8파운드/톤의 용량의 벤토나이트 3 ; 0.5파운드/톤의 용량의 5/95몰%의 구조적으로 변성된 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드염/아크릴아미드 역유화중합체, 미합중국 특허 제6,605,674호 4 ; 1 및 1.5파운드/톤의 용량의 중합체 5 및 중합체 7		

<138> 표 9에서, 배수에 있어서의 중합체 5 및 7들 및 벤토나이트의 효과를 10/90몰%의 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드염/아크릴아미드 역유화중합체 또는 5/95몰%의 구조적으로 변성된 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드염/아크릴아미드 역유화중합체와의 조합에서 비교하였다. 마이크로입자들의 중간 및 높은 용량 수준들이 적용되었다. 중합체 5 및 7은 벤토나이트와 비교하여 배수에 있어서 명백한 개선을 보여준다.

<139> 하기 표 10은 LWC 퍼니쉬[1]에서의 중합체 7 대 벤토나이트에 대한 배수 성능 비교를 나타낸다.

표 10

<140>

	배수 속도 g/초
마이크로입자 없음	5.2
6파운드/톤에서의 벤토나이트	5.94
3파운드/톤에서의 중합체 7	11.11
1(퍼니쉬) = 10파운드/톤 녹말; 0.5파운드/톤의 폴리(디알릴디메틸암모늄클로라이드); 및 1.0파운드/톤의 10/90몰%의 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드염/아크릴아미드역유화중합체, 평균 RSV 26dℓ/g	

<141> 표 10에서, 중합체 7 및 벤토나이트의 10/90몰%의 디메틸아미노에틸아크릴레이트메틸클로라이드염/아크릴아미드 역유화중합체와의 조합의 배수에 대한 효과가 측정되었다. 중합체 7이 배수에 있어서 벤토나이트에 비하여 뚜렷한 개선을 나타내고 있다.

<142> 특허청구범위에서 한정된 본 발명의 개념 및 관점에서 벗어남이 없이 본 명세서에서 기술된 본 발명의 상기 방법의 조성, 방법 및 배열들이 변경될 수 있다.

산업상 이용 가능성

<143> 따라서 본 발명은 변성된 디알릴-N,N-이치환할로겐화암모늄 중합체의 제조방법 및 제지공정에서의 보수 및 배수

를 개선시키기 위한 상기 중합체와 하나 또는 그 이상의 고분자량의, 수용성, 양이온성, 음이온성, 비이온성, 양쪽성 또는 양성 중합체 엉김제들과의 조합의 용도를 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

<11> 도 1은 표준 알칼리성 퍼니쉬(0.5/0.5파운드(lb)/톤(t) 활성성분의 응집제/음이온성 엉김제, 10파운드/톤의 녹말) 내에서의 서로 다른 마이크로입자 프로그램들의 엉김 응답을 나타내는 그래프이다.

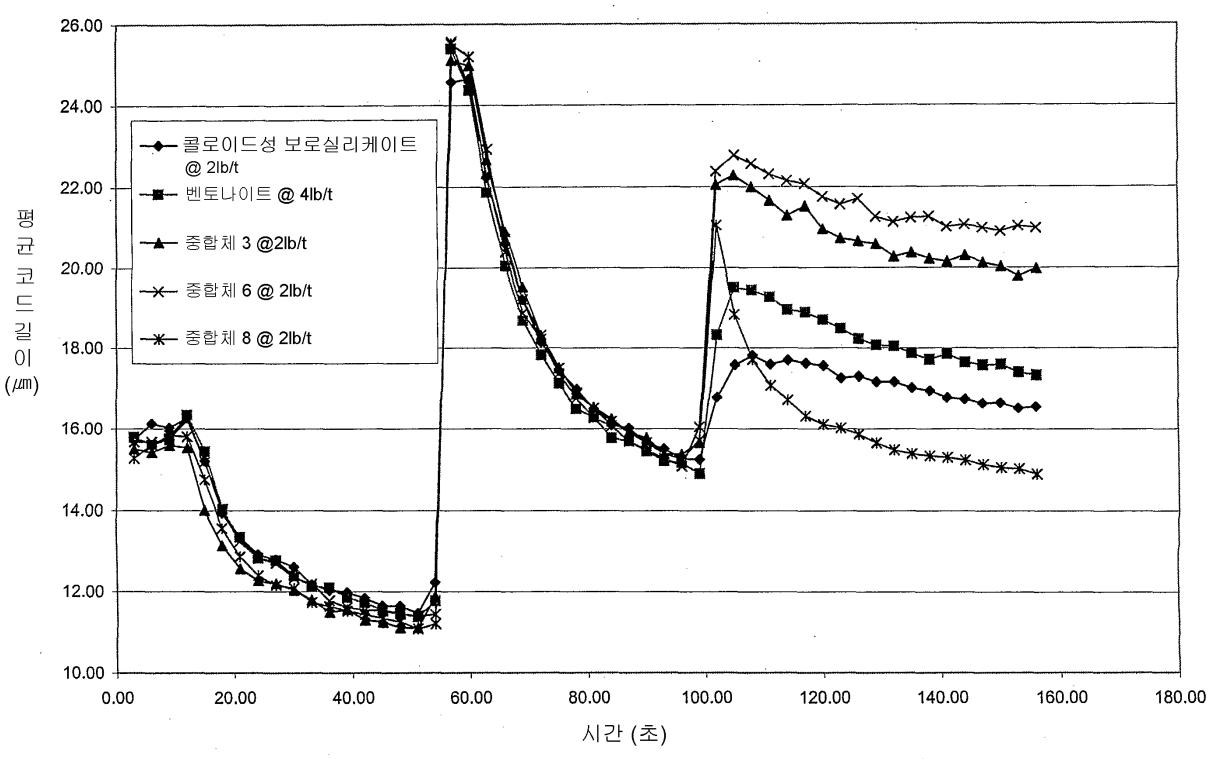
<12> 도 2는 표준 유러피언 기계식 퍼니쉬(0.5파운드/톤 활성성분의 음이온성 응집제, 10파운드/톤의 녹말) 내에서의 마이크로입자로서의 중합체 2 : 벤토나이트의 엉김 응답을 나타내는 그래프이다.

<13> 도 3은 신문용지 퍼니쉬(0.5kg/톤 활성성분의 양이온성 응집제, 4kg/톤의 녹말) 내에서의 서로 다른 마이크로입자 프로그램들의 엉김 응답을 나타내는 그래프이다.

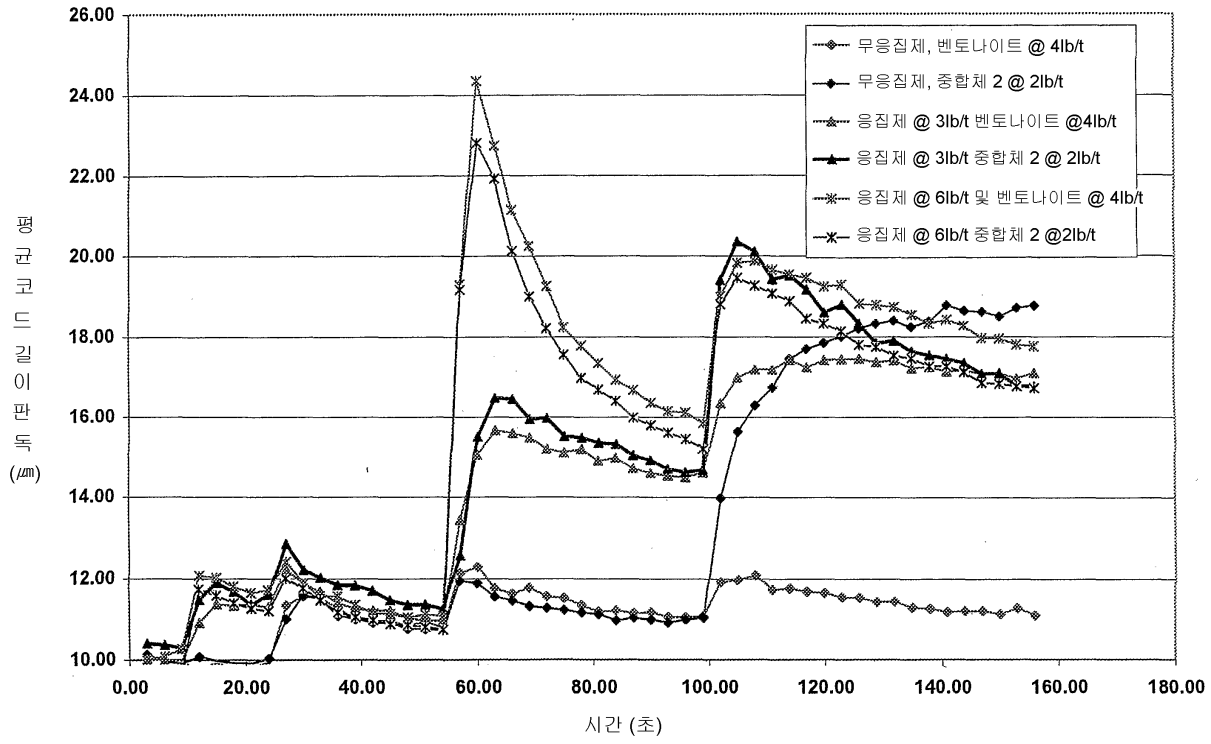
<14> 도 4는 신문용지 퍼니쉬(0.25/0.25kg/톤 활성성분의 응집제/음이온성 엉김제, 4kg/톤의 녹말) 내에서의 서로 다른 마이크로입자 프로그램들의 엉김 응답을 나타내는 그래프이다.

도면

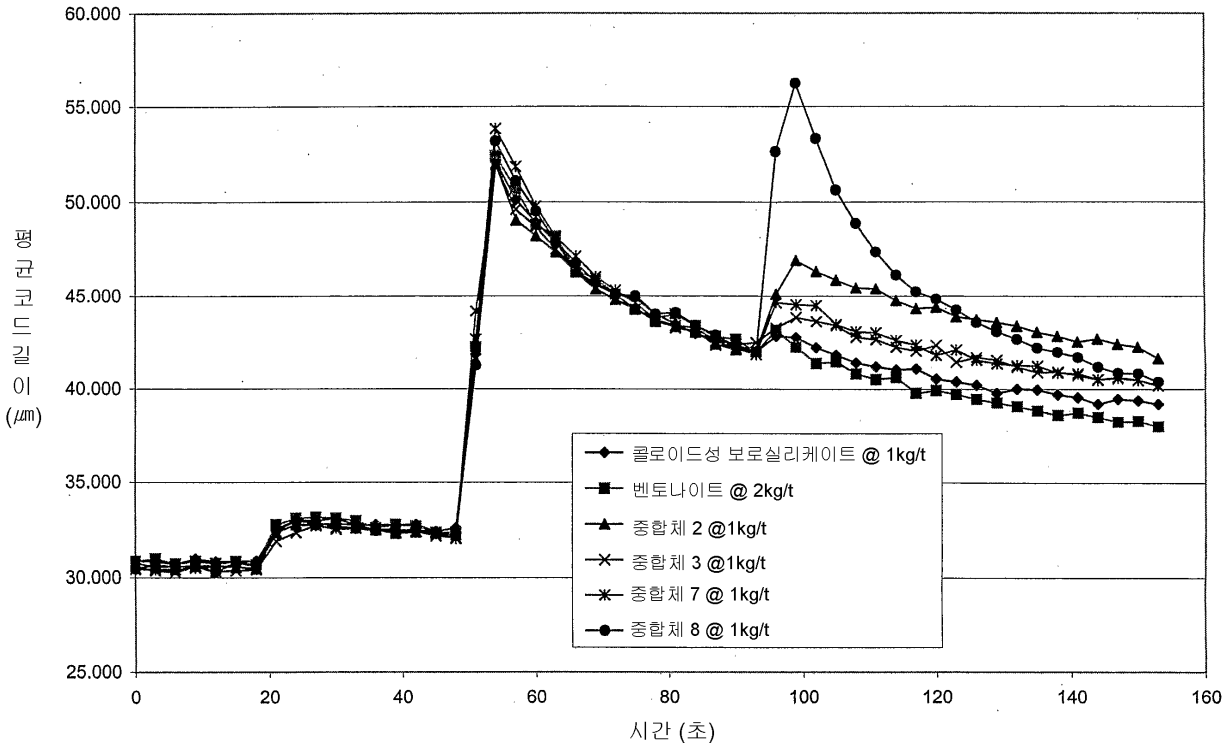
도면1



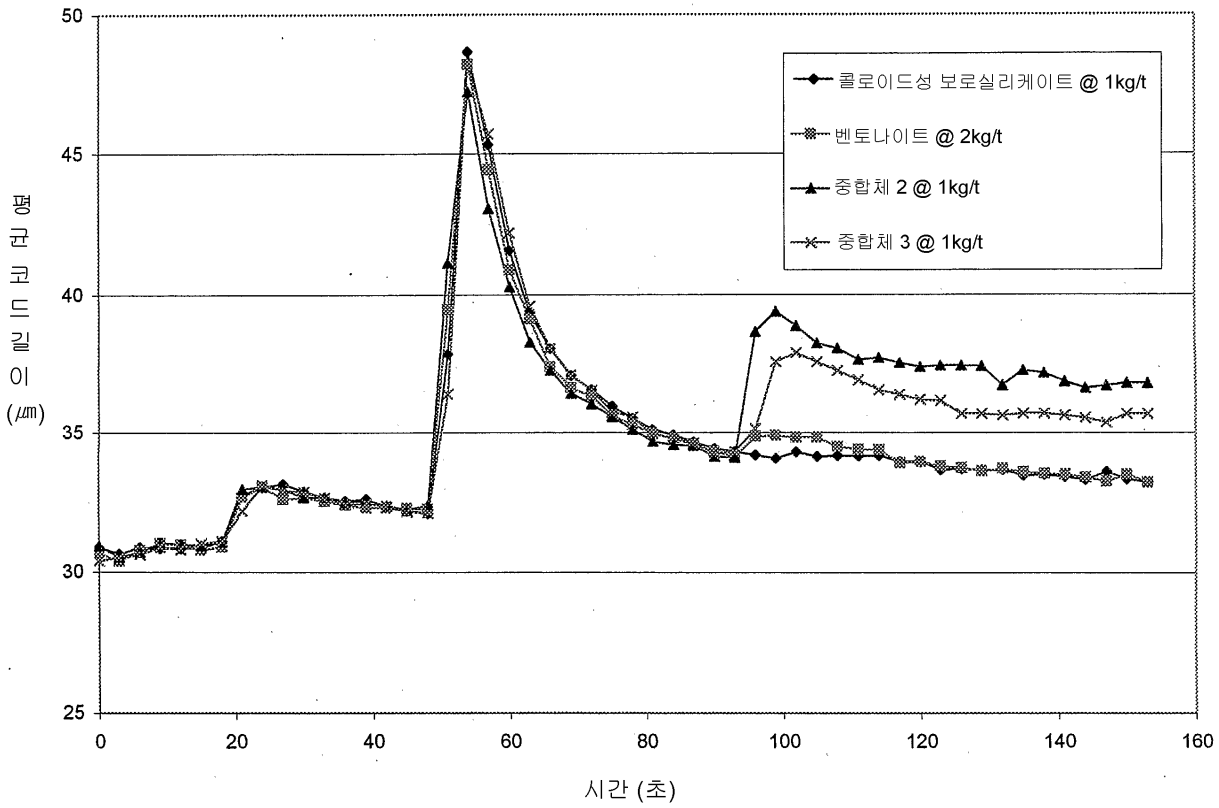
도면2


무응집제, 벤토나이트 @ 4lb/t
무응집제, 중합체 2 @ 2lb/t
응집제 @ 3lb/t 벤토나이트 @4lb/t
응집제 @ 3lb/t 중합체 2 @ 2lb/t
응집제 @ 6lb/t 및 벤토나이트 @ 4lb/t
응집제 @ 6lb/t 중합체 2 @2lb/t
평균코드길이판독(㎛)
26.00
24.00
22.00
20.00
18.00
16.00
14.00
12.00
10.00
0.00
20.00
40.00
60.00
80.00
100.00
120.00
140.00
160.00
180.00
시간 (초)

도면3


콜로이드성 보로실리케이트 @ 1kg/t
벤토나이트 @ 2kg/t
중합체 2 @1kg/t
중합체 3 @1kg/t
중합체 7 @ 1kg/t
중합체 8 @ 1kg/t
평균코드길이(㎛)
60.000
55.000
50.000
45.000
40.000
35.000
30.000
25.000
0
20
40
60
80
100
120
140
160
시간 (초)

도면4


50
45
40
35
30
25
0
20
40
60
80
100
120
140
160
평균 코드 길이 (㎛)
시간 (초)
콜로이드성 보로실리케이트 @ 1kg/t
벤토나이트 @ 2kg/t
중합체 2 @ 1kg/t
중합체 3 @ 1kg/t