



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0046728
(43) 공개일자 2024년04월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D21H 17/37 (2006.01) D21H 17/00 (2006.01)
D21H 17/38 (2006.01) D21H 17/63 (2006.01)
D21H 17/67 (2015.01) D21H 21/18 (2006.01)
D21H 21/20 (2006.01) D21H 23/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D21H 17/375 (2013.01)
D21H 17/38 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7006086

(22) 출원일자(국제) 2022년08월30일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2024년02월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2022/042064

(87) 국제공개번호 WO 2023/034318

국제공개일자 2023년03월09일

(30) 우선권주장

202111009193.3 2021년08월31일 중국(CN)
63/240,303 2021년09월02일 미국(US)

(71) 출원인

에코랩 유에스에이 인코퍼레이티드

미국 미네소타 세인트 폴 에코랩 플레이스 1 (우:
55102)

(72) 발명자

웨이, 밍리

미국 60540 일리노이 네이퍼빌 창 코트 2016

황, 허칭

미국 60564 일리노이 네이퍼빌 레드 클로브 드라
이브 1158

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 남앤남

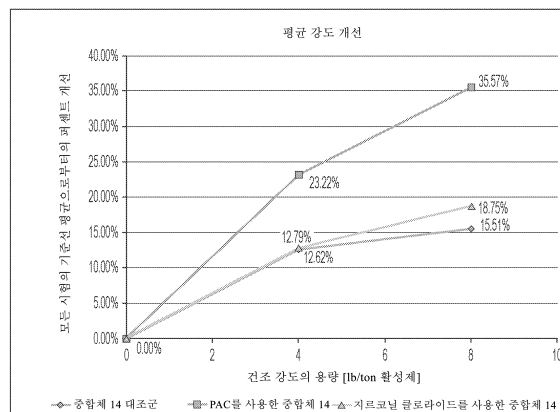
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 제지용 신규 조성물 및 방법

(57) 요약

제지 공정을 개선하는 데 사용될 수 있는 조성물 및 콜로이드 입자가 제공된다. 조성물 및 콜로이드 입자는 중합체 및 무기 염을 포함할 수 있다. 현재 개시된 조성물 및 콜로이드 입자를 사용하여 수행되는 제지 공정은 증가된 강도 특성을 갖는 종이 제품을 생산할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D21H 17/63 (2013.01)
D21H 17/67 (2013.01)
D21H 17/675 (2013.01)
D21H 17/74 (2013.01)
D21H 21/18 (2013.01)
D21H 21/20 (2013.01)
D21H 23/04 (2013.01)

(72) 발명자

조단, 데이비드, 스티븐

미국 60202 일리노이 에번스턴 포레스트 애비뉴
825 유닛 3더블유

청, 웨이귀

미국 60564 일리노이 네이퍼빌 듀스 레인 2520

류, 메이

미국 60585 일리노이 플레인필드 밀뱅크 드라이브
13413

천, 지

미국 60532 일리노이 리슬 애비우드 드라이브 2240
아파트먼트 에프

추도멜, 제이., 매튜

미국 60504 일리노이 오로라 쇼어라인 드라이브
1126

장, 명

중국 201206 상하이 상하이 푸둥 뉴 에어리어 구이
차오 로드 255

명세서

청구범위

청구항 1

콜로이드 조성물로서,

콜로이드성 수산화알루미늄 복합체 및/또는 콜로이드성 수산화제2철 복합체 내에 매립된 중합체를 포함하는 콜로이드 입자를 포함하며, 상기 조성물은 약 2 내지 약 8.5의 pH를 포함하는, 콜로이드 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체는 음이온성 단량체, 양이온성 단량체, 비이온성 단량체, 쪼비터이온성 단량체, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체를 포함하는, 콜로이드 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 콜로이드 입자는 수불용성인, 콜로이드 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 2-(다이메틸아미노)에틸 아크릴레이트("DMAEA"), 2-(다이메틸아미노)에틸 메타크릴레이트("DMAEM"), 3-(다이메틸아미노)프로필 메타크릴아미드("DMPMA"), 3-(다이메틸아미노)프로필 아크릴아미드("DMAPA"), 3-메타크릴아미도프로필-트라이메틸-암모늄 클로라이드("MAPTAC"), 3-아크릴아미도프로필-트라이메틸-암모늄 클로라이드("APTAC"), *N*-비닐 피롤리돈("NVP"), 다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드("DADMAC"), 다이알릴아민, 2-(아크릴로일옥시)-*N,N,N*-트라이메틸에탄아미늄 클로라이드("DMAEA.MCQ"), 2-(메타크릴로일옥시)-*N,N,N*-트라이메틸에탄아미늄 클로라이드("DMAEM.MCQ"), *N,N*-다이메틸아미노에틸 아크릴레이트 벤질 클로라이드("DMAEA.BCQ"), *N,N*-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트 벤질 클로라이드("DMAEM.BCQ"), 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설펜산("AMPS"), 2-아크릴아미도-2-메틸부탄 설펜산("AMBS"), 아크릴아미드 tert 부틸설펜포네이트("ATBS"), [2-메틸-2-[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]프로필]-포스폰산, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산, 임의의 전술한 단량체 단위의 염, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체를 포함하는, 콜로이드 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체는 글리옥살화 폴리아크릴아미드(GPAM), 폴리비닐아민(PVAM), 폴리에틸렌아민(PEI), 폴리아미도아민 에피클로로하이드린(PAE), 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는, 콜로이드 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체는 중량 평균 분자량이 약 10,000 Da 내지 약 10,000,000 Da인, 콜로이드 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체는 약 1 몰% 내지 약 99 몰%의 양이온성 단량체 및/또는 약 1 몰% 내지 약 99 몰%의 음이온성 단량체를 포함하는, 콜로이드 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수산화알루미늄 및/또는 상기 수산화제2철 대 상기 중합체의 중량비는 약 0.1:99 내지 약 99:0.1인, 콜로이드 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 중합체는 양이온성, 음이온성, 쯔비터이온성, 비이온성, 순 양전하를 갖는 양쪽성 또는 순 음전하를 갖는 양쪽성인, 콜로이드 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 콜로이드 입자는 평균 입자 크기가 약 0.01 내지 약 1,000 마이크로미터의 범위인, 콜로이드 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체는 카르복실산을 포함하는, 콜로이드 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 중합체는 약 1 몰% 내지 약 8 몰%의 상기 카르복실산을 포함하는, 콜로이드 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체는 선형인, 콜로이드 조성물.

청구항 14

제지 공정을 개선하는 방법으로서,

조성물을 제지 기계에 첨가하는 단계를 포함하며, 상기 조성물은 콜로이드 입자를 포함하고, 상기 콜로이드 입자는 콜로이드성 수산화알루미늄 복합체 및/또는 콜로이드성 수산화제2철 복합체 내에 매립된 중합체를 포함하는, 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 고체 섬유에 대해 약 0.1 내지 약 100 lb/ton의 상기 수산화알루미늄 및/또는 상기 수산화제2철이 상기 제지 기계에 첨가되고, 고체 섬유에 대해 약 0.1 내지 약 100 lb/ton의 상기 중합체가 상기 제지 기계에 첨가되는, 방법.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서, 상기 조성물은 묽은 스톡(thin stock)에, 진한 스톡(thick stock)에, 헤드박스, 상기 헤드박스 전에, 상기 헤드박스 후에, 프레스 섹션 전에, 또는 이들의 임의의 조합에 첨가되는, 방법.

청구항 17

제지 공정을 개선하는 방법으로서,

상기 제지 공정의 구성요소를 콜로이드 입자로 처리하는 단계를 포함하며, 상기 콜로이드 입자는 중합체와 알루미늄 염 및/또는 제2철 염을 혼합하여 형성되는, 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 제지 공정수가 상기 구성요소를 포함하며 상기 콜로이드 입자는 상기 제지 공정수에 첨가되는, 방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 제지 공정수가 상기 구성요소를 포함하며 상기 콜로이드 입자는 상기 제지 공정수에서 형성되는, 방법.

청구항 20

제17항 또는 제19항에 있어서, 상기 중합체와 상기 알루미늄 염 및/또는 상기 제2철 염을 제지 공정수에 동시-공급하는 단계를 추가로 포함하며, 상기 제지 공정수는 상기 구성요소를 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 제지 분야에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 제지 공정에 사용될 수 있는 조성물 및 입자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 제지 공정은 목재 또는 제지 섬유의 일부 다른 공급원을 펄프화하는 단계, 및 펄프로부터 종이 매트를 생성하는 단계를 포함할 수 있으며, 종이 매트는 셀룰로오스 섬유의 수성 슬러리이다. 다음으로, 슬러리를 이동하는 제지 와이어 또는 천 상에 침착시킬 수 있고, 물을 배출하여 슬러리의 고체 성분으로부터 시트를 형성할 수 있다. 이어서, 시트를 프레싱하고 건조시켜 물을 추가로 제거하며, 일부 경우에, 공정은 건조 시트를 사이즈 프레스에 통과시켜 재습윤화하고 추가로 건조시켜 종이 제품을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0003] 제지 공정을 수행할 때, 생성된 종이 제품의 품질을 보장하기 위해 다수의 요인을 고려해야 한다. 예를 들어, 슬러리로부터 물을 배출할 때, 가능한 한 많은 섬유를 유지하도록 주의가 기울여야 한다. 또한, 공정은 생성된 시트가 적절한 강도를 갖도록 하는 방식으로 수행되어야 한다.

[0004] 최소 비용으로 우수한 강도의 종이를 형성하는 능력은 종이 제품의 제조에 중요하다. 종이 강도는 섬유 선택, 고해(refining) 방법, 프레스 하중, 및 이용되는 화학 첨가제를 포함하는 다수의 요인에 따라 좌우된다. 품질이 낮은 섬유 공급원의 사용이 증가해 왔으며 그러한 섬유를 사용하면 종종 증가된 고해, 더 큰 프레스 하중, 및/또는 화학 첨가제가 필요하게 된다.

[0005] 고해도가 높을수록 일반적으로 종이 밀도 증가, 인열 감소, 다공도 감소, 및 생산 시간 지연과 같은 바람직하지 않은 종이 특성이 발생한다. 프레스 하중 증가는 시트 파쇄와 같은 기계적 한계를 가지며, 또한 비효율적인 종이 생산을 초래할 수 있다. 따라서, 종이의 특성을 향상시키기 위해 화학 첨가제가 일반적으로 제지 공정에 첨가된다. 이들 첨가제는 종이 제품의 내부 강도, 표면 강도, 압축 강도, 파열 강도, 건조 강도, 및 인장 파단 강도와 같은 강도를 증가시키는 데 사용될 수 있다.

발명의 내용

[0006] 본 발명은 제지 공정을 개선하기 위한 조성물 및 방법을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 본 발명은 콜로이드 조성물을 제공한다. 콜로이드 조성물은 콜로이드성 수산화알루미늄 복합체 및/또는 콜로이드성 수산화제철 복합체 내에 매립된 중합체를 포함하는 콜로이드 입자를 포함한다. 조성물은 약 2 내지 약 8.5의 pH를 포함한다.

[0007] 일부 실시 형태에서, 중합체는 음이온성 단량체, 양이온성 단량체, 비이온성 단량체, 썬비터이온성 단량체, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체를 포함한다.

[0008] 일부 실시 형태에서, 콜로이드 입자는 수불용성이다.

[0009] 소정 실시 형태에서, 중합체는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 2-(다이메틸아미노)에틸 아크릴레이트("DMAEA"), 2-(다이메틸아미노)에틸 메타크릴레이트("DMAEM"), 3-(다이메틸아미노)프로필 메타크릴아미드("MAPMA"), 3-(다이메틸아미노)프로필 아크릴아미드("MAPA"), 3-메타크릴아미도프로필-트라이메틸-암모늄 클로라이드("MAPTAC"), 3-아크릴아미도프로필-트라이메틸-암모늄 클로라이드("APTAC"), *N*-비닐 피롤리돈("NVP"), 다이알릴 다이메틸암모늄 클로라이드("DADMAC"), 다이알릴아민, 2-(아크릴로일옥시)-*N,N,N*-트라이메틸에탄아미늄 클로라이드("DMAEA.MCQ"), 2-(메타크릴로일옥시)-*N,N,N*-트라이메틸에탄아미늄 클로라이드("DMAEM.MCQ"), *N,N*-다이메틸아미노에틸 아크릴레이트 벤질 클로라이드("DMAEA.BCQ"), *N,N*-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트 벤질 클로라이드("DMAEM.BCQ"), 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설포산("AMPS"), 2-아크릴아미도-2-메틸부탄 설포산("AMBS"), 아크릴아미드 tert부틸설포네이트("ATBS"), [2-메틸-2-[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]프로필]-포스폰산, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산, 임의의 전술한 단량체 단위의 염, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체를 포함한다.

[0010] 일부 실시 형태에서, 중합체는 글리옥살화 폴리아크릴아미드(GPAM), 폴리비닐아민(PVAM), 폴리에틸렌아민(PEI), 폴리아미도아민 에피클로로하이드린(PAE), 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0011] 일부 실시 형태에서, 중합체는 아크릴아미드를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 중합체는 양쪽성이다. 소정 실

시 형태에서, 중합체는 약 10,000 Da 내지 약 10,000,000 Da의 중량 평균 분자량을 포함한다.

- [0012] 일부 실시 형태에서, 중합체는 약 1 몰% 내지 약 99 몰%의 양이온성 단량체 및/또는 약 1 몰% 내지 약 99 몰%의 음이온성 단량체를 포함한다.
- [0013] 일부 실시 형태에서, 수산화알루미늄 및/또는 수산화제2철 대 중합체의 중량비는 약 0.1:99 내지 약 99:0.1이다.
- [0014] 소정 실시 형태에서, 콜로이드 입자는 약 1 중량% 내지 약 99 중량%의 중합체 및 약 1 중량% 내지 약 99 중량%의 수산화알루미늄 및/또는 수산화제2철을 포함한다.
- [0015] 일부 실시 형태에서, 콜로이드 조성물에는 다당류, 음이온성 다당류, 및/또는 펄프 섬유가 제외된다. 일부 실시 형태에서, 중합체에는 하이드록삼산 기, 아이소시아네이트 기, N-브로모아민 및/또는 N-클로로아민이 제외된다.
- [0016] 소정 실시 형태에서, 중합체는 양이온성, 음이온성, 썬비터이온성, 비이온성, 순 양전하를 갖는 양쪽성 또는 순 음전하를 갖는 양쪽성이다.
- [0017] 일부 실시 형태에서, 콜로이드 입자는 평균 입자 크기가 약 0.01 내지 약 1,000 마이크로미터의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 약 0.01 중량% 이상의 콜로이드 입자를 포함한다.
- [0018] 소정 실시 형태에서, 중합체는 가교결합된다. 일부 실시 형태에서, 중합체는 1% 초과와 가교결합도를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 중합체는 음이온성 단량체를 포함하고 가교결합은 음이온성 단량체와 알루미늄 및/또는 철 사이의 상호작용으로부터 형성된다.
- [0019] 소정 실시 형태에서, 중합체는 카르복실산을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 가교결합은 카르복실산과 알루미늄 및/또는 철 사이의 상호작용으로부터 형성된다.
- [0020] 일부 실시 형태에서, 콜로이드 입자는 약 -50 내지 약 +70 mV의 제타 전위를 포함한다.
- [0021] 일부 실시 형태에서, 중합체는 선형 중합체이다.
- [0022] 본 발명은 제지 공정을 개선하는 방법을 또한 제공한다. 일부 실시 형태에서, 방법은 조성물을 제지 기계에 첨가하는 단계를 포함하며, 조성물은 콜로이드 입자를 포함하고, 콜로이드 입자는 콜로이드성 수산화알루미늄 복합체 및/또는 콜로이드성 수산화제2철 복합체 내에 매립된 중합체를 포함한다.
- [0023] 일부 실시 형태에서, 고체 섬유에 대해 약 0.1 내지 약 100 lb/ton의 수산화알루미늄 및/또는 수산화제2철이 상기 제지 기계에 첨가되고, 고체 섬유에 대해 약 0.1 내지 약 100 lb/ton의 중합체가 제지 기계에 첨가된다.
- [0024] 일부 실시 형태에서, 조성물은 묽은 스톡(thin stock)에, 진한 스톡(thick stock)에, 헤드박스, 상기 헤드박스 전에, 상기 헤드박스 후에, 프레스 섹션 전에, 또는 이들의 임의의 조합에 첨가된다.
- [0025] 소정 실시 형태에서, 중합체는 음이온성 단량체, 양이온성 단량체, 비이온성 단량체, 썬비터이온성 단량체, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체를 포함한다.
- [0026] 일부 실시 형태에서, 콜로이드 입자는 수불용성이다.
- [0027] 일부 실시 형태에서, 중합체는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, DMAEA, DMAEM, DMAPMA, DMAPA, MAPTAC, APTAC, NVP, DADMAC, DMAEA.MCQ, DMAEM.MCQ, DMAEA.BCQ, DMAEM.BCQ, AMPS, AMBS, ATBS, [2-메틸-2-[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]프로필]-포스폰산, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산, 임의의 전술한 단량체 단위의 염, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체를 포함한다.
- [0028] 일부 실시 형태에서, 중합체는 GPAM, PVAM, PEI, PAE, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다.
- [0029] 소정 실시 형태에서, 중합체는 양쪽성이다. 일부 실시 형태에서, 중합체는 약 1 몰% 내지 약 99 몰%의 양이온성 단량체 및/또는 약 1 몰% 내지 약 99 몰%의 음이온성 단량체를 포함한다.
- [0030] 일부 실시 형태에서, 수산화알루미늄 및/또는 수산화제2철 대 중합체의 중량비는 약 0.1:99 내지 약 99:0.1이다. 일부 실시 형태에서, 콜로이드 입자는 약 1 중량% 내지 약 99 중량%의 중합체 및 약 1 중량% 내지 약 99 중량%의 수산화알루미늄 및/또는 수산화제2철을 포함한다.
- [0031] 소정 실시 형태에서, 콜로이드 조성물에는 다당류, 음이온성 다당류, 및/또는 펄프 섬유가 제외된다. 소정 실시

시 형태에서, 중합체에는 하이드록삼산 기, 아이소시아네이트 기, N-브로모아민 및/또는 N-클로로아민이 제외된다.

- [0032] 일부 실시 형태에서, 콜로이드 입자는 평균 입자 크기가 약 0.01 내지 약 1,000 마이크로미터의 범위이다.
- [0033] 일부 실시 형태에서, 중합체는 가교결합된다.
- [0034] 일부 실시 형태에서, 중합체는 선형 중합체이다.
- [0035] 소정 실시 형태에서, 조성물은 약 2 내지 약 8.5의 pH를 포함하는 수성 조성물이다.
- [0036] 본 명세서에 개시된 임의의 방법에 따르면, 중합체는 카르복실산을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체는 약 1 몰% 내지 약 8 몰%의 카르복실산을 포함한다.
- [0037] 제지 공정을 개선하는 추가 방법이 본 명세서에 제공된다. 일부 실시 형태에서, 방법은 제지 공정의 구성요소를 콜로이드 입자로 처리하는 단계를 포함하며, 콜로이드 입자는 중합체와 알루미늄 염 및/또는 제2철 염을 혼합하여 형성된다.
- [0038] 일부 실시 형태에서, 제지 공정수가 구성요소를 포함하며 콜로이드 입자는 제지 공정수에 첨가된다. 소정 실시 형태에서, 제지 공정수가 구성요소를 포함하며 콜로이드 입자는 제지 공정수에서 형성된다.
- [0039] 일부 실시 형태에서, 콜로이드 입자는 콜로이드성 수산화알루미늄 복합체 및/또는 콜로이드성 수산화제2철 복합체 내에 매립된 중합체를 포함한다.
- [0040] 일부 실시 형태에서, 구성요소는 섬유, 종이 시트, 미분 입자, 충전제 입자, 펄프, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0041] 소정 실시 형태에서, 중합체는 음이온성 단량체, 양이온성 단량체, 비이온성 단량체, 켄비터이온성 단량체, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체를 포함한다.
- [0042] 일부 실시 형태에서, 중합체는 선형 중합체이다.
- [0043] 일부 실시 형태에서, 콜로이드 입자는 수불용성이다.
- [0044] 소정 실시 형태에서, 물은 스톱, 진한 스톱, 헤드박스, 또는 이들의 임의의 조합이 구성요소를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 구성요소는 헤드박스 전에, 헤드박스 후에, 프레스 섹션 전에, 또는 이들의 임의의 조합에 처리된다.
- [0045] 일부 실시 형태에서, 콜로이드 입자는 평균 입자 크기가 약 0.01 내지 약 1,000 마이크로미터, 예컨대 약 0.1 내지 약 50 마이크로미터의 범위이다.
- [0046] 소정 실시 형태에서, 수용액이 콜로이드 입자를 포함하며 수용액은 pH가 약 2 내지 약 8.5이다.
- [0047] 일부 실시 형태에서, 콜로이드 입자는 종이 섬유의 부재 하에 형성된다.
- [0048] 일부 실시 형태에서, 방법은 중합체와 상기 알루미늄 염 및/또는 상기 제2철 염을 제지 공정수에 동시-공급하는 단계를 추가로 포함하며, 제지 공정수는 구성요소를 포함한다.
- [0049] 본 명세서에 개시된 임의의 방법에 따르면, 중합체는 카르복실산을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체는 약 1 몰% 내지 약 8 몰%의 카르복실산을 포함한다.
- [0050] 상기 내용에는 후술되는 상세한 설명이 더 잘 이해될 수 있도록 하기 위하여 본 개시내용의 특징 및 기술적 이점을 다소 광범위하게 개략적으로 설명되었다. 본원의 청구범위의 기술 요지를 형성하는 본 개시내용의 추가적인 특징 및 이점이 이하에서 설명될 것이다. 당업자는 개시된 개념 및 구체적인 실시형태가, 본 개시내용의 동일한 목적을 수행하기 위한 다른 실시형태를 수정하거나 설계하기 위한 기초로서 용이하게 활용될 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 당업자는 이러한 등가의 실시형태가, 첨부된 청구범위에 기술된 본 개시내용의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않음을 인식해야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0051] 본 발명의 상세한 설명을 도면을 구체적으로 참고하여 하기에서 설명한다.

도 1 및 도 2는 가교결합된 중합체 및 가교결합되지 않은 중합체에 대한 평균 강도 결과를 나타내고;

도 3은 다양한 가교결합제에 대한 평균 강도 데이터를 나타내고;

도 4는 카르복실산 기를 갖는 중합체 및 카르복실산 기가 없는 중합체에 대한 평균 강도 개선 데이터를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0052] 현재 개시된 기술의 다양한 실시 형태가 후술된다. 실시 형태의 다양한 요소의 관계 및 기능은 하기의 상세한 설명을 참조하여 더 잘 이해될 수 있다. 그러나, 실시 형태는 하기에 예시적으로 기술되는 것들로 한정되지 않는다.
- [0053] 달리 나타내지 않는 한, 단독으로 또는 또 다른 기의 일부로서 본 명세서에 기재된 바와 같은 알킬 기는, 주 사슬 내에, 예를 들어, 1 내지 약 60개의 탄소 원자, 예컨대 1 내지 약 30개의 탄소 원자를 함유하는 선택적으로 치환된 선형 또는 분지형 포화 1가 탄화수소 치환체이다. 비치환된 알킬 기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸, s-펜틸, t-펜틸 등을 포함한다.
- [0054] 단독으로 또는 다른 기(예컨대, 아릴렌)의 일부로서 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "아릴" 또는 "아르"는, 고리 부분에 약 6개 내지 약 12개의 탄소를 함유하는 선택적으로 치환된 호모사이클릭 방향족 기, 예컨대 모노사이클릭 기 또는 바이사이클릭 기, 예컨대, 페닐, 바이페닐, 나프틸, 치환된 페닐, 치환된 바이페닐 또는 치환된 나프틸을 의미한다. 용어 "아릴"은 헤테로아릴 작용기를 또한 포함한다. 용어 아릴은 휘켈 규칙에 따라 평면형이고 $4n+2n$ 개의 전자를 포함하는 환형 치환체에 적용되는 것으로 이해된다.
- [0055] "사이클로알킬"은 예를 들어 약 3 내지 약 8개의 탄소 원자, 바람직하게는 약 4 내지 약 7개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 약 4 내지 약 6개의 탄소 원자를 함유하는 환형 알킬 치환체를 지칭한다. 이러한 치환체의 예는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸 등을 포함한다. 환형 알킬 기는 비치환되거나 메틸 기, 에틸 기 등과 같은 알킬 기로 추가로 치환될 수 있다.
- [0056] "헤테로아릴"은 모노사이클릭 또는 바이사이클릭 5원 또는 6원 고리 시스템을 지칭하며, 여기서 상기 헤테로아릴 기는 불포화되고 휘켈 규칙을 만족시킨다. 헤테로아릴 기의 비제한적인 예는 푸라닐, 티오펜일, 피롤릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 1,2,3-트리아졸릴, 1,2,4-트리아졸릴, 아이소사졸릴, 옥사졸릴, 아이소티아졸릴, 티아졸릴, 1,3,4-옥사다리아졸-2-일, 1,2,4-옥사다리아졸-2-일, 5-메틸-1,3,4-옥사다리아졸, 3-메틸-1,2,4-옥사다리아졸, 피리디닐, 피리미디닐, 피라지닐, 트리아지닐, 벤조푸라닐, 벤조티오펜일, 인돌릴, 퀴놀리닐, 아이소퀴놀리닐, 벤즈이미다졸릴, 벤조사졸리닐, 벤조티아졸리닐, 퀴나졸리닐 등을 포함한다.
- [0057] 본 발명의 화합물은 적합한 치환체로 치환될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "적합한 치환체"는 화학적으로 허용가능한 작용기, 바람직하게는 화합물의 활성을 무효화하지 않는 모이어티를 의미하는 것으로 의도된다. 그러한 적합한 치환체는 할로 기, 퍼플루오로알킬 기, 퍼플루오로-알콕시 기, 알킬 기, 알케닐 기, 알키닐 기, 하이드록시 기, 옥소 기, 메르캅토 기, 알킬티오 기, 알콕시 기, 아릴 또는 헤테로아릴 기, 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 기, 아르알킬 또는 헤테로아르알킬 기, 아르알콕시 또는 헤테로아르알콕시 기, HO-(C=O)- 기, 헤테로사이클릭 기, 사이클로알킬 기, 아미노 기, 알킬- 및 다이알킬아미노 기, 카르바모일 기, 알킬카르보닐 기, 알콕시카르보닐 기, 알킬아미노카르보닐 기, 다이알킬아미노 카르보닐 기, 아릴카르보닐 기, 아릴옥시-카르보닐 기, 알킬설폰닐 기 및 아릴설폰닐 기를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 적합한 치환체는 할로젠, 비치환된 C_1-C_{12} 알킬 기, 비치환된 C_4-C_6 아릴 기, 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알콕시 기를 포함할 수 있다. 당업자는 많은 치환체가 추가적인 치환체로 치환될 수 있음을 이해할 것이다.
- [0058] "치환된 알킬"에서와 같은 용어 "치환된"은, 해당 기(즉, 알킬 기) 내에서, 탄소 원자에 결합된 적어도 하나의 수소 원자가 하나 이상의 치환기, 예컨대, 하이드록시(-OH), 알킬티오, 포스포노, 아미도(-CON(R_A)(R_B)(여기서, R_A 및 R_B는 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴임)), 아미노(-N(R_A)(R_B)(여기서, R_A 및 R_B는 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴임)), 할로(플루오로, 클로로, 브로모 또는 요오도), 실릴, 나이트로(-NO₂), 에테르(-OR_A(여기서, R_A는 알킬 또는 아릴임)), 에스테르(-OC(O)R_A(여기서, R_A는 알킬 또는 아릴임)), 케토(-C(O)R_A(여기서, R_A는 알킬 또는 아릴임)), 헤테로사이클로 등으로 대체된다는 것을 의미한다.
- [0059] 용어 "치환된"이 가능한 치환된 기의 목록을 도입할 때, 그 용어가 그 기의 모든 구성원에 적용되는 것으로 의도된다. 즉, 어구 "선택적으로 치환된 알킬 또는 아릴"은 "선택적으로 치환된 알킬 또는 선택적으로 치환된 아

릴"로 해석되어야 한다.

- [0060] 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "알루미늄 염"은 알루미늄 이온을 함유하는 무기 화합물을 지칭하며, 이는 명반, 염화알루미늄, 황산알루미늄, 폴리염화알루미늄, 및 알루미늄 클로로하이드레이트를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 알루미늄 염은 수용액에서 알루미늄 이온을 제공하는 화합물이다. 이는 황산알루미늄, 염화알루미늄, 인산알루미늄, 질산알루미늄, 및 아세트산알루미늄을 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다.
- [0061] 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "제2철 염"은 제2철 이온을 함유하는 무기 화합물을 지칭하며, 이는 염화제2철, 황산제2철, 폴리황산제2철, 및 폴리염화제2철을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 제2철 염은 수용액에서 제2철 이온을 제공하는 화합물이다. 이는 황산제2철, 염화제2철, 인산제2철, 질산제2철, 및 아세트산제2철을 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다.
- [0062] 용어 "동시-공급한다", "동시-공급하는", "동시-공급된" 등은 둘 이상의 구성요소, 성분, 화학물질 등을 개별적으로, 그러나 본질적으로/실질적으로 동일한 시간 및 위치에서 제지 기계에 첨가하는 것을 지칭한다. 예를 들어, 중합체 및 무기 염과 같은 2가지 구성요소를 별도의 주입 파이프를 통해, 퍼니시(furnish)와 같은, 제지 기계의 습윤 단부의 위치 내로 공급할 수 있다. 각각의 파이프는 제지 기계 내의 단일 위치에 또는 서로 매우 근접한(예를 들어, 약 1 내지 약 12 인치, 예컨대 약 1 내지 약 10 인치, 약 1 내지 약 8 인치, 또는 약 1 내지 약 6 인치) 제지 기계 내의 둘 이상의 위치에 동시에 연속적으로 또는 간헐적으로 화학물질을 주입할 수 있다.
- [0063] 용어 "가교결합도"는 평균적으로 하나의 중합체 사슬을 다른 중합체 사슬에 연결하는 연결 결합의 수를 지칭한다. 예를 들어, 10개의 단량체 단위가 다른 사슬에 연결된, 1000개의 단량체 단위의 평균 사슬 길이를 갖는 중합체 샘플은 가교결합도가 1%이다.
- [0064] 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "종이" 또는 "종이 제품"은, 예를 들어, 셀룰로오스 섬유, 목재 섬유, 면 섬유, 재활용 종이로부터 유래된 섬유, 레이온, 나일론, 유리섬유, 및 폴리에틸렌 섬유를 포함하는 천연 및/또는 합성 섬유와 같은 종이 섬유를 함유하는 종이, 판지, 보드, 티슈, 타월, 및/또는 시트 재료와 같은, 모든 유형의 섬유 웹을 포괄한다.
- [0065] 용어 "중량 평균 분자량"은 정적 광 산란 측정에 의해, 명시적으로 크기-배제-크로마토그래피/다중-각도-레이저-광-산란(SEC/MALLS) 기술에 의해 결정되는 중합체의 분자량 평균을 지칭한다. 본 발명의 중합체는 중량 평균 분자량이 약 10,000 내지 약 10,000,000 달톤이다.
- [0066] 용어 "평균 입자 크기"는 입자가 10 마이크로미터 미만인 경우 동적 광 산란 입자 크기 분석기에 의해 그리고 입자 크기가 1 내지 1,000 마이크로미터인 경우 레이저 회절 크기 분석기에 의해 결정되는 입자의 평균 크기를 지칭한다. 본 발명의 입자는 평균 입자 크기가 약 0.01 내지 약 1,000 마이크로미터이다.
- [0067] 본 발명은 조성물, 입자, 및 제지 공정에서 조성물 및 입자를 사용하는 방법을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 조성물 및 입자는 종이 제품의 강도, 예컨대 건조 강도를 증가시키는 방법에 사용된다. 수성 조성물일 수 있는 조성물은 콜로이드 입자를 포함하며, 이는 본 개시내용에 걸쳐 "입자"로 상호교환가능하게 지칭될 수 있다. 입자는 콜로이드성 수산화알루미늄 복합체 및/또는 콜로이드성 수산화제2철 복합체 내에 매립된 중합체를 포함한다.
- [0068] 놀랍게도, 입자는 중합체 단독에 비해 종이 제품 강도를 상당히 개선하는 것으로 밝혀졌다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 입자는 알루미늄 염 및/또는 제2철 염과 같은 3가 이온을 중합체와 혼합함으로써 형성되며, 생성된 혼합물은 제지 기계에 첨가된다. 그러나, 전형적인 제지 공정에서, 폴리염화알루미늄과 같은 3가 이온이 공정수에 첨가되어야 하는 경우, 이는 하전된 스캐빈저로서 단독으로 첨가된다. 중합체는 하전된 스캐빈저를 방해하여 그의 의도된 기능을 파괴할 것으로 예상되기 때문에, 당업자는 하전된 스캐빈저를 제지 기계에 첨가하기 전에 본 발명의 중합체와 같은 다른 화합물과 조합하려고 시도하지 않을 것이다.
- [0069] 본 발명의 중합체는 콜로이드성 수산화알루미늄 및/또는 콜로이드성 수산화제2철 복합체 내에 화학적으로 및/또는 물리적으로 얹히고/얹히거나 매립된다. 중합체는 하나 이상의 음이온성 단량체, 하나 이상의 양이온성 단량체, 하나 이상의 비이온성 단량체, 하나 이상의 쯔비터이온성 단량체, 또는 이들 단량체의 임의의 조합을 포함할 수 있다.
- [0070] 일부 실시 형태에서, 중합체는 순 음전하를 갖고, 다른 실시 형태에서, 중합체는 순 양전하 또는 중성 전하를 갖는다. 소정 실시 형태에서, 중합체는 수용성이다. 일부 실시 형태에서, 중합체는 카르복실산기를 포함한다.

- [0071] 예를 들어, 중합체는 약 1 몰% 내지 약 50 몰%, 예컨대 약 1 몰% 내지 약 40 몰%, 약 1 몰% 내지 약 30 몰%, 약 1 몰% 내지 약 20 몰%, 약 1 몰% 내지 약 10 몰%, 약 10 몰% 내지 약 50 몰%, 약 20 몰% 내지 약 50 몰%, 약 30 몰% 내지 약 50 몰% 또는 약 40 몰% 내지 약 50 몰%의 카르복실산을 포함할 수 있다.
- [0072] 일부 실시 형태에서, 중합체는 약 1 몰% 내지 약 8 몰%, 약 1 몰% 내지 약 7 몰%, 약 1 몰% 내지 약 6 몰%, 약 1 몰% 내지 약 5 몰%, 약 1 몰% 내지 약 4 몰%, 약 1 몰% 내지 약 3 몰%, 또는 약 1 몰% 내지 약 2 몰%의 카르복실산, 예컨대 약 1 몰%, 약 2 몰%, 약 3 몰%, 약 4 몰%, 약 5 몰%, 약 6 몰%, 약 7 몰%, 또는 약 8 몰%의 카르복실산을 포함할 수 있다.
- [0073] 중합체에 포함될 수 있는 비이온성 단량체의 예시적인 비제한적인 예는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-다이메틸아크릴아미드, N,N-다이에틸아크릴아미드, N-아이소프로필아크릴아미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐메틸아세트아미드, N-비닐 피롤리돈, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, N-tert-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, 다이알릴아민, 알릴아민 등으로부터 선택될 수 있다.
- [0074] 음이온성 단량체의 예시적인 비제한적인 예는 소듐 아크릴레이트, 및 암모늄 아크릴레이트를 포함하지만 이로 한정되지 않는, 아크릴산, 및 이의 염, 소듐 메타크릴레이트, 및 암모늄 메타크릴레이트를 포함하지만 이로 한정되지 않는, 메타크릴산, 및 이의 염, AMPS, AMPS의 소듐 염, 소듐 비닐 설포네이트, 스티렌 설포네이트, 말레산, 및 소듐 염, 및 암모늄 염을 포함하지만 이로 한정되지 않는 이의 염, 설포네이트 이타코네이트, 설포프로필 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 또는 이들 또는 다른 중합성 카르복실산 또는 설포산의 다른 수용성 형태, 설포메틸화 아크릴아미드, 알릴 설포네이트, 소듐 비닐 설포네이트, 이타콘산, 아크릴아미도메틸부탄산, 푸마르산, 비닐포스포산, 비닐설포산, 알릴포스포산, 설포메틸화 아크릴아미드, 포스포메틸화 아크릴아미드 등을 포함한다.
- [0075] 양이온성 단량체의 예시적인 비제한적인 예는 다이메틸아미노에틸 아크릴레이트 메틸 클로라이드 4차 염, 다이메틸아미노에틸 아크릴레이트 메틸 설페이트 4차 염, 다이메틸아미노에틸 아크릴레이트 벤질 클로라이드 4차 염, 다이메틸아미노에틸 아크릴레이트 황산 염, 다이메틸아미노에틸 아크릴레이트 염산 염, 다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트 메틸 클로라이드 4차 염, 다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트 메틸 설페이트 4차 염, 다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트 벤질 클로라이드 4차 염, 다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트 황산 염, 다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트 염산 염을 포함하지만 이로 한정되지 않는 다이알킬아미노알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 및 이들의 4차 또는 산 염, 다이알킬아미노알킬아크릴아미드 또는 메타크릴아미드 및 이들의 4차 또는 산 염, 예컨대 아크릴아미도프로필트라이메틸암모늄 클로라이드, 다이메틸아미노에틸 아크릴레이트 메틸 클로라이드 4차 염, 다이메틸아미노에틸 아크릴레이트 벤질 클로라이드 4차 염, 다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트 메틸 클로라이드 4차 염, 다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트 벤질 클로라이드 4차 염, 메타크릴아미도프로필 트라이메틸암모늄 클로라이드, 다이메틸아미노프로필 아크릴아미드 메틸 설페이트 4차 염, 다이메틸아미노프로필 아크릴아미드 황산 염, 다이메틸아미노프로필 아크릴아미드 염산 염, 메타크릴아미도프로필트라이메틸암모늄 클로라이드, 다이메틸아미노프로필 메타크릴아미드 메틸 설페이트 4차 염, 다이메틸아미노프로필 메타크릴아미드 황산 염, 다이메틸아미노프로필 메타크릴아미드 염산 염, 다이메틸아미노에틸아크릴레이트, 다이메틸아미노에틸메타크릴레이트, 다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드, 다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드 등을 포함한다.
- [0076] 켄터이온성 단량체의 예시적인 비제한적인 예는 N,N-다이메틸-N-아크릴로일옥시에틸-N-(3-설포프로필)-암모늄 베타인, N,N-다이메틸-N-아크릴아미도프로필-N-(2-카르복시메틸)-암모늄 베타인, N,N-다이메틸-N-아크릴아미도프로필-N-(3-설포프로필)-암모늄 베타인, N,N-다이메틸-N-아크릴아미도프로필-N-(2-카르복시메틸)-암모늄 베타인, 2-(메틸티오)에틸 메타크릴로일-S-(설포프로필)-설포늄 베타인, 2-[(2-아크릴로일에틸)다이메틸암모니오]에틸 2-메틸 포스페이트, 2-(아크릴로일옥시에틸)-2'-(트라이메틸암모늄)에틸 포스페이트, [(2-아크릴로일에틸)다이메틸암모니오]메틸 포스포산, 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴클로린(MPC), 2-[(3-아크릴아미도프로필)다이메틸암모니오]에틸 2'-아이소프로필 포스페이트(AAPI), 1-비닐-3-(3-설포프로필)이미다졸륨 하이드록사이드, (2-아크릴옥시에틸) 카르복시메틸 메틸설포늄 클로라이드, 1-(3-설포프로필)-2-비닐피리디늄 베타인, N-(4-설포부틸)-N-메틸-N,N-다이알릴아민 암모늄 베타인(MDABS), N,N-다이알릴-N-메틸-N-(2-설포에틸)암모늄 베타인 등을 포함한다.
- [0077] 일부 실시 형태에서, 중합체는 아크릴아미드, DMAEA, DMAEM, DMAPMA, DMAPA, MAPTAC, APTAC, NVP, DADMAC, DMAEA.MCQ, DMAEM.MCQ, DMAEA.BCQ, DMAEM.BCQ, AMPS, AMBS, ATBS, [2-메틸-2-[(1-옥소-2-프로페닐)아미노]프로

필]-포스폰산, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산, 임의의 전술한 단량체 단위의 염, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체를 포함한다.

[0078] 일부 실시 형태에서, 중합체는 GPAM, PVAM, PEI, PAE, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0079] 중합체의 추가적인 예를 표 1에서 찾아볼 수 있다.

[표 1]

샘플	중합체 화학	MW (SEC/MALS)	코멘트
중합체 1	AcAm/AA/DMAEA.MCQ 48/2/50 (몰%)	> 1 밀 달톤	라텍스
중합체 2	AcAm/AA/DMAEA.MCQ 45/5/50 (몰%)	> 1 밀 달톤	라텍스
중합체 3	DADMAC/AA 90/10 (몰 %)	500-1000kd	용액 중합체
중합체 4	DADMAC/AA 95/5 (몰%)	500-1000kd	용액 중합체
중합체 5	AcAm/AA/DMAEA.MCQ 40/30/30 (몰%)	300-500kd	용액 중합체
중합체 6	AcAm/AA 95/5 몰%	100kd	용액 중합체
중합체 7	AcAm/AA 99/1 몰%	100kd	용액 중합체
중합체 8	AcAm/DMAEA.MCQ 90/10 (몰%)	480kd	용액 중합체
중합체 9	AcAm/DMAEA.MCQ 90/10 (몰%)	830kd	용액 중합체
중합체 10	AcAm/DMAEA.MCQ/AA/DAAM 85.5/8/4/2.5 (몰%)	500kd	용액 중합체
중합체 11	AcAm/DMAEA.MCQ/AA/DAAM 85.5/8/4/2.5 (몰%)	920kd	용액 중합체
중합체 12	AcAm/DMAEA.MCQ/AA/DAAM 80.5/8/4/7.5 (몰%)	1300kd	용액 중합체
중합체 13	AcAm/DMAEA.MCQ/AAEM 90/5/5 (몰%)	550kd	용액 중합체
중합체 14	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 88/8/4 (몰%)	510kd	용액 중합체
중합체 15	AcAm/APTAC 90/10 (몰%)	490kd	용액 중합체
중합체 16	AcAm/DMAEA.MCQ/AA = 90/8/2 (몰%)	540kd	용액 중합체
중합체 17	AcAm/DMAEA.MCQ/ATBS = 90/8/2 (몰%)	510kd	용액 중합체
중합체 18	AcAm/AA=96/4 (몰)	530kd	용액 중합체
중합체 19	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 88/8/4 (몰%)	210kd	용액 중합체
중합체 20	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 88/8/4 (몰%)	240kd	가교결합된 MBA
중합체 21	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 88/8/4 (몰%)	310kd	가교결합된 MBA
중합체 22	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 86/8/6 (몰%)	470kd	용액 중합체
중합체 23	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 84/8/8 (몰%)	500kd	용액 중합체
중합체 24	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 92/4/4 (몰%)	520kd	용액 중합체
중합체 25	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 88/8/4 (몰%)	860kd	용액 중합체
중합체 26	AcAm/DMAEA.MCQ/ATBS 88/8/4 (몰%)	540kd	용액 중합체
중합체 27	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 88/8/4 (몰%)	530kd	가교결합된 MBA
중합체 28	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 88/8/4 (몰%)	760kd	가교결합된 MBA
중합체 29	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 86/8/6 (몰%)	200kd	용액 중합체
중합체 30	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 84/8/8 (몰%)	210kd	용액 중합체
중합체 31	AcAm/ATBS=88.3/11.7 (몰%)	720kd	용액 중합체
중합체 32	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 90/4/6 (몰%)	260kd	용액 중합체
중합체 33	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 91/8/1 (몰%)	590kd	용액 중합체
중합체 34	AcAm/DMAEA.MCQ/MAA = 90/10/0.2 (몰%)	~1,000kd	건조 분말
중합체 35	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 88/8/4 (몰%)	~1,000kd	건조 분말
중합체 36	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 83/15/2 (몰%)	~1,000kd	건조 분말
중합체 37	AcAm/DMAEA.MCQ/MAA = 90/10/0.5(몰%)	~500kd	건조 분말
중합체 38	AcAm/DMAEA.MCQ/MAA = 90/10/0.1 (몰%)	~2,000kd	건조 분말
중합체 39	AcAm/MAA =100 (몰%)	~1,000kd	건조 분말
중합체 40	호모폴리아크릴아미드	570kd	용액 중합체
중합체 41	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 88/8/4 (몰%)	1500kd	용액 중합체
중합체 42	AcAm/DMAEA/AA 88/8/4 (몰%)	530kd	용액 중합체

[0082] 표 1에서, DAAM은 다이아세톤 아크릴아미드를 지칭하고, AAEM은 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트를 지칭하고, MAA는 메타크릴산을 지칭한다. 일부 실시 형태에서, 중합체는 약 90 몰%의 아크릴아미드, 약 8 몰%의 DMAEA.MCQ 및 약 2 몰%의 이타콘산을 포함한다.

[0083] 중합체 내의 각각의 단량체의 몰 백분율은 특별히 제한되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 중합체는 약 1 몰% 내지 약 99 몰%의 양이온성 단량체를 포함한다. 예를 들어, 중합체는 약 1 몰% 내지 약 90 몰%, 약 1 몰% 내지 약 80 몰%, 약 1 몰% 내지 약 70 몰%, 약 1 몰% 내지 약 60 몰%, 약 1 몰% 내지 약 50 몰%, 약 1 몰% 내지 약 40 몰%, 약 1 몰% 내지 약 30 몰%, 약 1 몰% 내지 약 20 몰%, 약 1 몰% 내지 약 10 몰%, 약 10 몰% 내지 약 99 몰%, 약 20 몰% 내지 약 99 몰%, 약 30 몰% 내지 약 99 몰%, 약 40 몰% 내지 약 99 몰%, 약 50 몰% 내지 약 99 몰%, 약 60 몰% 내지 약 99 몰%, 약 70 몰% 내지 약 99 몰%, 약 80 몰% 내지 약 99 몰%, 또는 약 90 몰% 내지 약 99 몰%의 양이온성 단량체를 포함할 수 있다.

[0084] 일부 실시 형태에서, 중합체는 약 1 몰% 내지 약 99 몰%의 음이온성 단량체를 포함한다. 예를 들어, 중합체는 약 1 몰% 내지 약 90 몰%, 약 1 몰% 내지 약 80 몰%, 약 1 몰% 내지 약 70 몰%, 약 1 몰% 내지 약 60 몰%, 약 1 몰% 내지 약 50 몰%, 약 1 몰% 내지 약 40 몰%, 약 1 몰% 내지 약 30 몰%, 약 1 몰% 내지 약 20 몰%, 약 1

몰% 내지 약 10 몰%, 약 10 몰% 내지 약 99 몰%, 약 20 몰% 내지 약 99 몰%, 약 30 몰% 내지 약 99 몰%, 약 40 몰% 내지 약 99 몰%, 약 50 몰% 내지 약 99 몰%, 약 60 몰% 내지 약 99 몰%, 약 70 몰% 내지 약 99 몰%, 약 80 몰% 내지 약 99 몰%, 또는 약 90 몰% 내지 약 99 몰%의 음이온성 단량체를 포함할 수 있다.

[0085] 일부 실시 형태에서, 중합체는 약 1 몰% 내지 약 99 몰%의 비이온성 단량체를 포함한다. 예를 들어, 중합체는 약 1 몰% 내지 약 90 몰%, 약 1 몰% 내지 약 80 몰%, 약 1 몰% 내지 약 70 몰%, 약 1 몰% 내지 약 60 몰%, 약 1 몰% 내지 약 50 몰%, 약 1 몰% 내지 약 40 몰%, 약 1 몰% 내지 약 30 몰%, 약 1 몰% 내지 약 20 몰%, 약 1 몰% 내지 약 10 몰%, 약 10 몰% 내지 약 99 몰%, 약 20 몰% 내지 약 99 몰%, 약 30 몰% 내지 약 99 몰%, 약 40 몰% 내지 약 99 몰%, 약 50 몰% 내지 약 99 몰%, 약 60 몰% 내지 약 99 몰%, 약 70 몰% 내지 약 99 몰%, 약 80 몰% 내지 약 99 몰%, 또는 약 90 몰% 내지 약 99 몰%의 비이온성 단량체를 포함할 수 있다.

[0086] 일부 실시 형태에서, 중합체는 약 1 몰% 내지 약 99 몰%의 쯔비터이온성 단량체를 포함한다. 예를 들어, 중합체는 약 1 몰% 내지 약 90 몰%, 약 1 몰% 내지 약 80 몰%, 약 1 몰% 내지 약 70 몰%, 약 1 몰% 내지 약 60 몰%, 약 1 몰% 내지 약 50 몰%, 약 1 몰% 내지 약 40 몰%, 약 1 몰% 내지 약 30 몰%, 약 1 몰% 내지 약 20 몰%, 약 1 몰% 내지 약 10 몰%, 약 10 몰% 내지 약 99 몰%, 약 20 몰% 내지 약 99 몰%, 약 30 몰% 내지 약 99 몰%, 약 40 몰% 내지 약 99 몰%, 약 50 몰% 내지 약 99 몰%, 약 60 몰% 내지 약 99 몰%, 약 70 몰% 내지 약 99 몰%, 약 80 몰% 내지 약 99 몰%, 또는 약 90 몰% 내지 약 99 몰%의 쯔비터이온성 단량체를 포함할 수 있다.

[0087] 소정 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 중합체는 약 1 몰% 내지 약 10 몰%의 양이온성 단량체 및 약 1 몰% 내지 약 5 몰%의 음이온성 단량체를 포함한다. 예를 들어, 중합체는 약 5 몰% 내지 약 10 몰%의 양이온성 단량체, 예컨대 약 6 몰%, 약 7 몰%, 약 8 몰%, 또는 약 9 몰%의 양이온성 단량체, 및 약 1 몰%, 약 2 몰%, 약 3 몰%, 약 4 몰%, 또는 약 5 몰%의 음이온성 단량체를 포함할 수 있다.

[0088] 일부 실시 형태에서, 중합체는 이당류 또는 다당류가 아니다. 소정 실시 형태에서, 중합체에는 단당류 단량체가 제외된다. 소정 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 조성물 또는 입자에는 다당류, 음이온성 다당류, 및/또는 펄프 섬유가 제외된다. 일부 실시 형태에서, 중합체에는 하이드록삼산 기, 아이소시아네이트 기, N-브로모아민 및/또는 N-클로로아민이 제외된다. 소정 실시 형태에서, 중합체는 비개질/미반응 아미드 및/또는 아민 측쇄를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 중합체가 아미드 및/또는 아민 측쇄를 포함하는 경우, 중합체가 콜로이드성 수산화알루미늄 복합체 및/또는 콜로이드성 수산화제2철 복합체 내에 매립되기 전에, 이들 측쇄의 10% 미만, 예컨대 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1% 미만 또는 0%가 다른 작용기와 개질/반응된다.

[0089] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 중합체는 카르복실산 기를 함유하는 수용성 양쪽성 중합체이다. 소정 실시 형태에서, 본 발명의 중합체는 선형, 분지형, 가교결합된, 구조화된, 합성, 반-합성, 천연 및/또는 기능적으로 변형된 중합체일 수 있다. 본 발명의 중합체는 예를 들어 용액, 건조 분말, 액체, 또는 분산액의 형태일 수 있다.

[0090] 중합체의 중량 평균 분자량은 특별히 제한되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 중합체는 분자량이 약 10,000 Da 내지 약 10,000,000 Da의 범위이다. 예를 들어, 중합체는 분자량이 약 10,000 Da 내지 약 5,000,000 Da, 약 10,000 Da 내지 약 3,000,000 Da, 약 10,000 Da 내지 약 1,000,000 Da, 약 10,000 Da 내지 약 750,000 Da, 약 10,000 Da 내지 약 500,000 Da, 약 10,000 Da 내지 약 250,000 Da, 약 10,000 Da 내지 약 100,000 Da, 약 10,000 Da 내지 약 50,000 Da, 약 100,000 Da 내지 약 10,000,000 Da, 약 500,000 Da 내지 약 10,000,000 Da, 약 750,000 Da 내지 약 10,000,000 Da, 약 1,000,000 Da 내지 약 10,000,000 Da, 약 3,000,000 Da 내지 약 10,000,000 Da, 약 5,000,000 Da 내지 약 10,000,000 Da 또는 약 8,000,000 Da 내지 약 10,000,000 Da의 범위일 수 있다.

[0091] 추가적인 예로서, 중합체의 중량 평균 분자량은 약 200,000 Da 내지 약 1,000,000 Da, 예컨대 약 200,000 Da 내지 약 800,000 Da, 약 200,000 Da 내지 약 600,000 Da, 또는 약 300,000 내지 약 500,000 Da일 수 있다.

[0092] 일부 실시 형태에서, 중합체는 수산화알루미늄 복합체 또는 수산화제2철 복합체의 알루미늄 또는 철과 가교결합될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체는 가교결합도가 1% 초과, 2% 초과, 3% 초과, 4% 초과, 5% 초과, 6% 초과, 7% 초과, 8% 초과, 9% 초과, 또는 10% 초과이다. 소정 실시 형태에서, 중합체는 가교결합도가 약 50% 미만, 약 40% 미만, 약 30% 미만, 또는 약 20% 미만이다. 예를 들어, 중합체는 가교결합도가 약 1% 내지 약 50%, 약 5% 내지 약 50%, 약 10% 내지 약 50%, 약 15% 내지 약 50%, 약 20% 내지 약 50%, 약 30% 내지 약 50%, 약 2% 내지 약 25%, 약 2% 내지 약 20%, 약 2% 내지 약 15%, 약 2% 내지 약 10%, 약 3% 내지 약 25%, 약 3% 내지 약 20%, 약 3% 내지 약 15%, 약 3% 내지 약 10%, 약 4% 내지 약 25%, 약 4% 내지 약 20%, 약 4% 내지 약 15%

또는 약 4% 내지 약 10%일 수 있다.

- [0093] 일부 실시 형태에서, 가교결합은 음이온성 단량체와 철 및/또는 알루미늄의 상호작용/반응으로부터 형성된다. 예를 들어, 중합체는 카르복실산 기를 포함할 수 있고, 가교결합은 카르복실산 기와 철 및/또는 알루미늄 사이의 반응/상호작용으로부터 형성될 수 있다.
- [0094] 수성 매질은 콜로이드 입자를 포함할 수 있고(이에 의해 수성 콜로이드 조성물을 형성함) 수성 매질은 pH가, 예를 들어, 약 2 내지 약 8.5, 약 4.5 내지 약 8.5, 약 5.5 내지 약 8.5, 약 5.5 내지 약 8, 약 6 내지 약 8 또는 약 7 내지 약 8이다. 일부 실시 형태에서, 수성 매질은 약 3.5 내지 약 8.5의 pH를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 콜로이드 입자는 수불용성이다.
- [0095] 콜로이드 입자는 수산화알루미늄 및/또는 수산화제2철 대 중합체의 중량비가 약 0.1:99 내지 약 99:0.1이다. 예를 들어, 중량비는 약 0.1:50 내지 약 50:0.1, 약 0.1:25 내지 약 25:0.1, 약 0.1:10 내지 약 10:0.1, 약 0.1:5 내지 약 5:0.1 또는 약 0.1:2 내지 약 2:0.1일 수 있다. 소정 실시 형태에서, 수산화알루미늄 및/또는 수산화제2철 대 중합체의 중량비는 약 0.1:1 내지 약 2:1이다. 일부 실시 형태에서, 수산화알루미늄 및/또는 수산화제2철 대 중합체의 중량비는 약 0.1:1 내지 약 0.9:1 또는 0.1:1 내지 약 0.5:1이다.
- [0096] 콜로이드 입자는 약 1 중량% 내지 약 99 중량%의 중합체를 포함한다. 예를 들어, 콜로이드 입자는 약 5 중량% 내지 약 99 중량%, 약 5 중량% 내지 약 95 중량%, 약 10 중량% 내지 약 99 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 90 중량%의 중합체를 포함할 수 있다.
- [0097] 콜로이드 입자는 약 1 중량% 내지 약 99 중량%의 수산화알루미늄 및/또는 수산화제2철을 포함한다. 예를 들어, 콜로이드 입자는 약 5 중량% 내지 약 99 중량%, 약 5 중량% 내지 약 95 중량%, 약 10 중량% 내지 약 99 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 90 중량%의 수산화알루미늄 및/또는 수산화제2철을 포함할 수 있다.
- [0098] 콜로이드 입자는 평균 입자 크기가 약 0.01 내지 약 1,000 마이크로미터의 범위이다. 예를 들어, 평균 입자 크기는 약 0.05 내지 약 100 마이크로미터, 약 0.05 내지 약 80 마이크로미터, 약 0.05 내지 약 60 마이크로미터, 약 0.05 내지 약 40 마이크로미터, 약 0.05 내지 약 20 마이크로미터, 약 0.05 내지 약 10 마이크로미터, 약 0.1 내지 약 50 마이크로미터, 약 0.1 내지 약 40 마이크로미터, 약 0.1 내지 약 30 마이크로미터, 약 0.1 내지 약 20 마이크로미터, 또는 약 0.1 내지 약 10 마이크로미터일 수 있다.
- [0099] 추가적인 예로서, 평균 입자 크기는 약 50 nm 내지 약 500 nm, 예컨대 약 50 nm 내지 약 400 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 400 nm일 수 있다.
- [0100] 일부 실시 형태에서, 콜로이드 입자는 제타 전위가 약 -50 내지 약 +70 mV의 범위이다. 예를 들어, 콜로이드 입자는 제타 전위가 약 -40 내지 약 +60, 약 -30 내지 약 +50, 약 -20 내지 약 +40, 약 -10 내지 약 +30, 또는 약 0 내지 약 +30 mV의 범위일 수 있다.
- [0101] 일부 실시 형태에서, 수성 조성물은 제지 퍼니시와 같은, 셀룰로오스 섬유 수성 슬러리에 대한 입자의 용량을 기준으로 약 0.01 중량% 이상의 콜로이드 입자를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 0.01 중량% 초과입자 내지 약 10 중량%의 입자, 예컨대 약 0.02 중량% 초과, 약 0.05 중량% 초과, 약 1 중량% 초과, 약 2 중량% 초과, 또는 약 3 중량% 초과 내지 약 5 중량%의 입자를 포함한다. 이 단락에서 백분율은 퍼니시 중에 분산된 고체 섬유에 대한 입자의 용량을 지칭한다.
- [0102] 본 명세서에 개시된 조성물 및/또는 입자는 강화제, 충전제, 유지 보조제, 광학 증백제, 안료, 사이징제, 전분, 탈수제, 미세입자, 응고제, 효소, 및 이들의 임의의 조합을 포함하지만 이로 한정되지 않는 추가적인 제지 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0103] 본 발명은 현재 개시된 조성물 및 입자를 제지 공정에서 사용하는 방법을 또한 제공한다. 예를 들어, 생성된 종이 제품의 강도를 증가시키기 위해, 조성물 및/또는 입자를 제지 기계에, 예컨대 제지 퍼니시 또는 제지 공정수에 첨가할 수 있다.
- [0104] 일부 실시 형태에서, 입자를 포함하는 조성물을 제지 기계에 첨가한다. 예를 들어, 중합체를 수성 매질 중에서 알루미늄 염 및/또는 제2철 염과 같은 3가 이온과 사전 혼합하여 입자를 형성할 수 있고, 생성된 혼합물을 제지 기계에 첨가할 수 있다.
- [0105] 일부 실시 형태에서, 조성물은 중합체 및 무기 염, 예컨대 알루미늄 염 및/또는 제2철 염을 포함한다. 본 조성

물은 선택적으로 본 명세서에 정의된 바와 같은 콜로이드 입자를 포함할 수 있다. 조성물은 약 1 내지 약 14, 예컨대 약 1 내지 약 10, 약 1 내지 약 9, 약 1 내지 약 8.5, 약 3 내지 약 14, 약 3 내지 약 10, 약 3 내지 약 8.5, 약 3.5 내지 약 8.5, 약 5 내지 약 14, 약 5 내지 약 10 또는 약 5 내지 약 8의 pH를 포함하는 수성 조성물일 수 있다. 소정 실시 형태에서, 조성물은 약 2 내지 약 7, 예컨대 약 3 내지 약 5의 pH를 포함한다.

[0106] 일부 실시 형태에서, 중합체는 하나 이상의 음이온성 단량체를 포함한다. 수성 조성물의 pH는 중합체의 단량체의 최저 pKa 값보다 더 크도록 조정될 수 있다. 50% 음이온성 단량체가 음이온성 전하를 띠고 있는 동안, 음이온성 단량체의 pKa는 pH 값과 동일하다. 용액 pH가 pKa보다 더 높은 경우, 3가 이온 및 2가의 유도체와의 상호작용을 촉진할 수 있는 더 많은 음이온성 전하 부위가 중합체 사슬 상에 나타날 것이다. 중합체와 무기 염이 동시-공급되는 경우와 같이, 중합체를 포함하는 수성 조성물이 무기 염과는 별도로 첨가되는 경우, 중합체를 포함하는 수성 조성물의 pH는 전술한 단락에 기재된 바와 같이 조정될 수 있다.

[0107] 일부 실시 형태에서, 중합체 및 알루미늄 염 및/또는 제2철 염은 제지 기계에 동시-공급된다. 유지 보조제, 탈수제, 강도 보조제 등과 같은 다른 성분이 또한 중합체 및/또는 무기 염과 함께 제지 기계에 동시-공급될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체와 무기 염이 동시-공급되는 경우, 제지 기계에서, 예컨대 퍼니시에서 입자가 형성된다. 일부 실시 형태에서, 중합체, 무기 염, 및/또는 콜로이드 입자를 수용하는 제지 공정수는 약 5.5 내지 약 8.5 또는 약 6 내지 약 8과 같은, 거의 중성 pH를 갖는다.

[0108] 예를 들어, 주입 파이프는 제지 퍼니시의 위치로 이어질 수 있고, 파이프는 퍼니시 내에 중합체를 주입할 수 있다. 인접한 파이프가 존재할 수 있으며 이는 무기 염과 같은 추가적인 화학물질을 추가할 수 있다. 각각의 화학물질 첨가는 예를 들어 연속적이거나 간헐적일 수 있다. 주입 파이프들은 서로 인접하거나 실질적으로 인접하기 때문에, 화학물질은 실질적으로 동시에 퍼니시 내의 실질적으로 동일한 위치에 공급된다. 화학물질은 퍼니시에서 상호작용하여 콜로이드 입자를 형성할 수 있다.

[0109] 따라서, 일부 실시 형태에서, 퍼니시 또는 공정수에서 콜로이드 입자가 형성되고, 선택적으로 퍼니시 또는 공정수에 추가적으로 또는 대안적으로 콜로이드 입자가 첨가된다. 일부 실시 형태에서, 조성물이 종이 퍼니시 또는 공정수에 첨가되기 전에 조성물에서 콜로이드 입자가 형성될 수 있고 선택적으로 퍼니시 또는 공정수에서 콜로이드 입자가 형성될 수 있다.

[0110] 현재 개시된 혁신과 함께 임의의 적절한 알루미늄 염이 선택 및 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 알루미늄 염은 염화알루미늄, 염화알루미늄 수화물, 황산알루미늄, 명반, 폴리염화알루미늄(PAC), 알루미늄 클로로하이드레이트, 화학식 $Al_nCl_{(3n-m)}(OH)_m$ (여기서, m은 0 내지 100의 정수이고, n은 1 내지 100의 정수이고, m은 3n 미만임)을 갖는 화합물, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0111] 현재 개시된 혁신과 함께 임의의 적절한 제2철 염이 선택 및 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제2철 염은 염화제2철, 황산제2철, 폴리제2철 염, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0112] 조성물, 입자, 중합체, 알루미늄 염 및/또는 제2철 염은 제지 공정 동안 임의의 위치에 또는 임의의 시간에 첨가될 수 있다. 둘 이상의 성분이 함께 첨가될 수 있고/있거나 둘 이상의 성분이 제지 기계에 동시-공급될 수 있다. 예를 들어, 조성물, 입자, 중합체, 알루미늄 염 및/또는 제2철 염은 묽은 스톱에, 진한 스톱에, 헤드박스 스톱에, 헤드박스 전에, 헤드박스 후에, 프레스 섹션 전에, 및/또는 전술한 위치들의 임의의 조합에 함께 첨가될 수 있고/있거나, 개별적으로 첨가될 수 있고/있거나, 및/또는 동시-공급될 수 있다. 조성물, 염, 중합체 및/또는 입자는 공정수 또는 퍼니시와 같은, 제지 공정의 액체 매질에 첨가될 수 있다.

[0113] 일부 실시 형태에서, 중합체는 알루미늄 및/또는 제2철 염 전에, 후에, 및/또는 동시에, 제지 공정에, 예컨대 퍼니시에 첨가된다. 중합체 및 알루미늄 및/또는 제2철 염은 동일한 위치에 및/또는 상이한 위치에 첨가될 수 있다.

[0114] 일부 실시 형태에서, 알루미늄 염, 제2철 염, 중합체, 및 입자 중 임의의 하나 이상을 포함하는 조성물은 제지 공정 동안, 예컨대 종이 제품 형성 전 펄프 슬러리에 첨가된다. 일부 실시 형태에서, 알루미늄 염, 제2철 염, 중합체, 및 입자 중 하나 이상은 예컨대 동시-공급에 의해 제지 공정에 개별적으로 첨가될 수 있다. 소정 실시 형태에서, 알루미늄 및/또는 제2철 염 및 중합체는 펄프 슬러리에 첨가하기 전에 사전 혼합된다.

[0115] 제지 공정에 첨가되는 중합체 및 알루미늄 및/또는 제2철 염의 양은 특별히 제한되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 고체 함유에 대해 약 0.1 내지 약 100 lb/ton의 알루미늄 및/또는 제2철 염이 제지 공정에, 예컨대 펄프 슬러리에 첨가된다. 예를 들어, 고체 함유에 대해 약 0.1 내지 약 75 lb/ton, 약 0.1 내지 약 50 lb/ton, 약

0.1 내지 약 25 lb/ton, 약 1 내지 약 30 lb/ton 또는 약 1 내지 약 20 lb/ton의 알루미늄 및/또는 제2철 염이 제지 공정에, 예컨대 펄프 슬러리에 첨가된다.

[0116] 일부 실시 형태에서, 고체 섬유에 대해 약 0.1 내지 약 100 lb/ton의 중합체가 제지 공정에, 예컨대 펄프 슬러리에 첨가된다. 예를 들어, 고체 섬유에 대해 약 0.1 내지 약 75 lb/ton, 약 0.1 내지 약 50 lb/ton, 약 0.1 내지 약 25 lb/ton, 약 1 내지 약 30 lb/ton 또는 약 1 내지 약 20 lb/ton의 중합체가 제지 공정에, 예컨대 펄프 슬러리에 첨가된다.

[0117] 본 발명은 또한 제지 공정의 구성요소를 본 명세서에 개시된 콜로이드 입자로 처리하는 단계를 포함하는 제지 공정을 개선하는 방법을 제공한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "처리"는 콜로이드 입자와 구성요소를 접촉시키거나, 반응시키거나, 혼합하거나, 또는 달리 합치는 것을 지칭한다. 본 개시내용 전반에 걸쳐 언급된 바와 같이, 콜로이드 입자는 중합체와 알루미늄 염 및/또는 제2철 염을 혼합하여 형성된다. 일부 실시 형태에서, 콜로이드 입자는 수불용성이며 평균 입자 크기가 약 0.01 내지 약 1,000 마이크로미터의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 콜로이드 입자는 종이 섬유의 부재 하에 형성된다. 예를 들어, 콜로이드 입자는 제지 공정에 첨가하기 전에 형성될 수 있으며 형성 및 제지 공정에 첨가한 후에만 종이 섬유와 접촉할 수 있다.

[0118] 소정 실시 형태에서, 제지 공정의 구성요소는 콜로이드 입자로 처리된다. 소정 실시 형태에서, 구성요소는 물은 스톱, 진한 스톱, 퍼니시, 펄프 슬러리 등의 물과 같은 제지 공정수에 위치하며, "처리"단계를 수행하기 위해 입자가 공정수에 첨가된다. 소정 실시 형태에서, 중합체 및 무기 염, 예컨대 알루미늄 염 및/또는 제2철 염이 공정수에 첨가된다. 중합체 및 염은 단일 조성물에 함께 첨가될 수 있고/있거나, 임의의 순서로 개별적으로 첨가될 수 있고/있거나, 공정수 내로 동시-공급될 수 있다. 이들 실시 형태에서, 콜로이드 입자의 전부 또는 적어도 일부가 공정수 중에서 형성된다. 중합체 및 염이 단일 조성물에 함께 첨가되는 경우, 조성물은 선택적으로 일부 콜로이드 입자를 포함할 수 있다.

[0119] 제지 공정의 임의의 구성요소는 본 명세서에 개시된 조성물 및/또는 입자로 처리될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 처리될 구성요소는 섬유, 예컨대 셀룰로오스 섬유, 종이 시트, 종이 제품, 미분 입자, 충전제 입자, 펄프, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0120] 추가적으로, "처리"단계는 제지 공정 전반에 걸쳐 하나 이상의 위치에서, 예컨대 헤드박스 전에, 헤드박스에서, 헤드박스 후에, 프레스 섹션 전에, 및 이들의 임의의 조합에서 수행될 수 있다.

[0121] 중합체는 음이온성 단량체, 양이온성 단량체, 비이온성 단량체, 쯔비터이온성 단량체, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체를 포함하는 중합체와 같은, 본 명세서에 개시된 중합체 중 임의의 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0122] 본 개시내용 전반에 걸쳐 언급된 바와 같이, 콜로이드 입자는 평균 입자 크기가 약 0.1 내지 약 1,000 마이크로미터의 범위이다.

[0123] 이상의 내용은 예시로 의도될 뿐 본 개시의 범위를 제한하거나 그 출원을 임의의 방식으로 제한하려는 의도는 아닌 다음의 실시예들을 참조하여 더 잘 이해될 수 있다.

[0124] 실시예

[0125] 종이 건조 강도 성능을 시험하기 위해, 몇몇 무기 복합체를 재활용 보드 퍼니시에 투입하였다. 샘플(표 2에 기재됨)을 지시된 용량으로 제지 시스템의 습윤 단부(물 중 섬유의 물은 현탁액)에 첨가하였다. 이어서, 핸드시트 주형에서 시트를 형성하고, 프레싱하고, 건조시켰다. 생성된 시트를 강도 시험 전에 약 18시간 동안 약 23 °C 및 약 50% 상대 습도에서 평형화되게 하였다. 강도 시험은 인장 강도, 단기간 압축 강도(short span compression strength: SCT 또는 STFI), 파열 강도, 및 링 파쇄 강도 (ring crush strength; RCT)를 포함하였다.

[0126] [표 2]

샘플	PAC	중합체	BV (cps)	pH	PAC 농도 (%)	중합체 농도 (%)	코멘트
복합체 A1	10g, 6% Al ₂ O ₃	20g, 2% 중합체 14	84	3.77	2	1.33	
복합체 A2	10g, 4% Al ₂ O ₃	20g, 2% 중합체 14	54	4.3	1.33	1.33	
복합체 A3	20g, 2% Al ₂ O ₃	20g, 2% 중합체 14	19	4.3	1	1	
복합체 A4	20g, 2% Al ₂ O ₃	20g, 2% 중합체 14	21, ppt.	4.81	1	1	ppt.: 0.2 g 의 5% NaOH 를 복합체 A3 에 첨가할 때 형성된 침전물
복합체 A5	20g, 4% Al ₂ O ₃	20g, 4% 중합체 14	투명 겔	4.31	2	2	
복합체 A6	20g, 4% Al ₂ O ₃	20g, 4% 중합체 14	매우 점성	4.45	1.6	1.6	복합체 4 를 10 g 의 물로 희석하였음
복합체 A7	20g, 4% Al ₂ O ₃	20g, 4% 중합체 14	74	4.51	1.43	1.43	복합체 5 를 6 g 의 물로 희석하였음
복합체 A8	0.5g, 4% Al ₂ O ₃	20g, 2% 중합체 14	매우 점성	4.4	0.1	2	

[0127]

[0128] 표 2에서, 희석된 중합체와 PAC 용액을 혼합하여 복합체를 제조하였다. 중합체 및 PAC를 임의의 공급원의 물로 희석할 수 있다.

[0129] 한 연구에서, 중합 양쪽성 전해질(polyampholyte) 골격(중합체 14: 8 몰% 메틸클로라이드 쿼트(MCQ)/4 몰% 아크릴산(AA)/88 몰% 아크릴아미드)을 PAC 및 지르코닐 클로라이드와 각각 약 1:1 및 약 0.06:1 활성제 비로 가교결합시켰다. 중합체 골격(대조군 샘플)뿐만 아니라 가교결합된 샘플을 약 4 및 약 8 lb/ton 활성제로 섬유 스톡에 투입하였다. 표 3은 중합체 샘플 세부사항을 나타낸다. 도 1은 평균 강도 결과를 나타내며, 이는 표 5에 또한 정리되어 있다. 결과는 PAC 가교결합된 샘플이 가교결합되지 않은 대조군 중합체에 비해 강도의 상당한 개선을 제공함을 보여준다. 지르코닐 클로라이드 샘플은 대조군과 유사한 성능을 나타낸다.

[0130] 표 4에서 알 수 있는 바와 같이, 양이온성 중합체(중합체 8) 또는 전반적인 양이온성 전하를 갖는 중합 양쪽성 전해질(중합체 17)은 PAC와의 상호작용이 없거나 약하다. 반면에 음이온성 중합체 또는 전반적인 음이온성 전하를 갖는 중합 양쪽성 전해질은 PAC와의 상호작용이 더 강하다. 또한, 겔화 또는 고점도를 최소화하기 위해 훨씬 더 낮은 pH 또는/및 더 낮은 농도가 필요하다.

[0131] [표 3]

샘플	베이스 중합체	가교결합제	활성제로서의 가교결합제/중합체 비	중합체 활성제	가교결합제 활성제
복합체 B1	중합체 14	없음, 대조군	0:1	1 중량%	0
복합체 B2	중합체 14	PAC (24% Al ₂ O ₃)	1:1	1 중량%	1 중량%
복합체 B3	중합체 14	지르코닐 클로라이드	0.06:1	1 중량%	0.06 중량%

[0132]

[0133] [표 4]

샘플	중합체	중합체 용액	pH, 중합체 용액	점도, 중합체 용액	PAC: 중합체 비	복합체 점도
복합체 C1	중합체 8	1 중량%	3.92	10cps	1:1	0cps
복합체 C2	중합체 16	1 중량%	3.57	9cps	1:1	13cps
복합체 C3	중합체 17	1 중량%	4.05	10cps	1:1	0cps
복합체 C4	중합체 18	1 중량%	3.54	6cps	0.2:1	겔
복합체 C5	중합체 18	1 중량%	3.54	6cps	0.05:1	겔
복합체 C6	중합체 19	1 중량%	3.5	0-5cps	1:1	10cps
복합체 C7	중합체 19	2 중량%	3.51	15cps	0.2:1	540cps

[0134]

[0135] 표 4에서, 혼합하면서 진한 PAC(약 24% Al₂O₃)를 묽은 중합체 용액에 적가하여 복합체를 제조하였다. "PAC:중합체 비"는 PAC 활성제(Al₂O₃으로서)와 중합체 활성제의 비이다.

[0136] [표 5]

PAC 및 지르코닐 클로라이드(1:1 활성제 비)를 사용하여 가교결합된 베이스 중합 양쪽성 전해질에 대한 종이 강도 값.

블랭크로부터의 퍼센트 변화

중합체	용량 [lb/ton]	인장	파열	SCT	RCT	평균
대조군으로서의 중합체 14	4.0	8.64%	16.61%	10.85%	14.10%	12.55%
	8.0	12.91%	20.85%	12.71%	15.31%	15.45%
PAC를 사용한 중합체 14	4.0	23.00%	37.06%	16.80%	15.48%	23.08%
	8.0	34.37%	52.51%	30.59%	19.06%	34.13%
지르코닐 클로라이드를 사용한 중합체 14	4.0	4.31%	20.72%	4.57%	14.26%	10.96%
	8.0	15.28%	25.82%	10.43%	17.40%	17.23%

[0137]

[0138]

다양한 무기 가교결합제의 성능을 평가하기 위해 다른 연구를 수행하였다. 이전 연구에서와 동일한 베이스 중합 양쪽성 전해질을 사용하였다(중합체 14). PAC, 명반, 및 염화제2철을 약 1:1 활성제 비로 가교결합체로서 사용하였다. 중합체 골격(대조군 샘플)뿐만 아니라 가교결합된 샘플을 약 4 및 약 8 lb/ton 활성제로 재활용 섬유 스톡에 투입하였다. 도 2는 평균 강도 결과를 나타내며, 이는 표 6에 정리되어 있다. 여기서, 이전 연구의 결과가 확인되었으며; PAC-가교결합된 샘플은 대조군에 비해 상당한 강도 개선을 제공하였다. 명반 샘플과 염화제2철 샘플 둘 모두가 또한 대조군에 비해 강도의 개선을 나타내었지만, 측정된 총 강도는 PAC-가교결합된 샘플과 동일한 수준이 아니었다.

[0139]

[표 6]

PAC, 명반, 및 염화제 2 철을 사용하여 가교결합된 베이스 중합 양쪽성 전해질(중합체 14)에 대한 종이 강도 값.

블랭크로부터의 퍼센트 변화

중합체	용량 [lb/ton]	인장	파열	SCT	RCT	평균
대조군으로서의 중합체 14	4.0	6.46%	9.41%	15.00%	9.27%	10.03%
	8.0	9.62%	16.17%	16.08%	11.91%	13.45%
PAC를 사용한 중합체 14	4.0	18.87%	27.82%	19.69%	14.05%	20.11%
	8.0	30.88%	43.34%	30.01%	21.90%	31.53%
명반을 사용한 중합체 14	4.0	16.19%	23.94%	17.50%	15.13%	18.19%
	8.0	22.07%	28.80%	22.33%	16.28%	22.37%
염화제 2 철을 사용한 중합체 14	4.0	12.83%	18.46%	14.71%	11.94%	14.49%
	8.0	23.43%	30.90%	23.50%	17.39%	23.81%

[0140]

[0141]

최적의 PAC 가교결합 비를 평가하기 위해 다른 연구를 수행하였다. 중합체 14 중합 양쪽성 전해질 골격을 사용하고 하기 비(PAC:중합 양쪽성 전해질)로 PAC와 가교결합하였다; 중합체 활성제를 기준으로 약 0.125:1, 약 0.25:1, 약 0.5:1, 약 1:1, 및 약 2:1. 도 3은 평균 강도 데이터를 나타내며, 이는 표 7에 정리되어 있다. 가교결합제 비를 약 1:1 비까지 증가시키므로써 평균 강도가 증가한다. PAC 함량을 약 2:1까지 추가로 증가시켜도 강도가 추가로 개선되지는 않았다.

[0142]

[표 7]

다양한 PAC:중합 양쪽성 전해질 비로 PAC를 사용하여 가교결합된 중합체 14에 대한 종이 강도 값.

블랭크로부터의 퍼센트 변화

PAC:중합체 14 비	용량 [lb/ton]	인장	파열	SCT	RCT	평균
0.125:1	4.0	16.98%	14.38%	12.94%	12.09%	14.10%
	8.0	20.06%	26.26%	16.99%	17.97%	20.32%
0.25:1	4.0	18.32%	18.06%	14.72%	10.47%	15.39%
	8.0	27.51%	37.52%	20.93%	19.87%	26.46%
0.5:1	4.0	20.16%	22.41%	15.48%	14.33%	18.10%
	8.0	30.39%	33.67%	22.99%	22.86%	27.48%
1:1	4.0	19.47%	26.68%	19.12%	16.69%	20.49%
	8.0	28.85%	39.14%	30.50%	22.19%	30.17%
2:1	4.0	18.82%	24.70%	17.44%	15.45%	19.10%
	8.0	27.46%	40.85%	30.13%	20.77%	29.80%

[0143]

[0144]

강도 개선에 대한 음이온성 전하의 영향을 조사하기 위해 추가적인 연구를 수행하였다. 3가지 중합체를 0 몰% (중합체 8), 1 몰%(중합체 33), 및 4 몰%(중합체 14)의 아크릴산 함량으로 시험하였다. 이들 중합체를 PAC 없이 단독으로 첨가하였고(대조군), PAC를 먼저 첨가하고 순서대로 첨가하였고(활성제를 기준으로 중합체와 1:1 비), 사전 혼합된 PAC 복합체로서 첨가하였다(활성제를 기준으로 중합체와 1:1 비). 결과가 표 8에 정리되어

있다. 이러한 결과는 PAC가 각각의 중합체와 함께 순서대로 투입될 때 강도가 증가함을 보여준다. 이러한 증가는 PAC 단독에 의해 제공되는 강도와 대략적으로 동등하다. PAC와 복합체화될 때, 각각의 중합체는 순차적 PAC 첨가에 비해 추가의 강도 개선을 나타낸다. 이러한 강도 개선은 아크릴산 함량에 비례하며; PAC 복합체화의 효과는 아크릴산 함량이 높을수록 더 현저하다. 이러한 결과는 PAC 복합체화를 통한 강도 개선을 관찰하는데 아크릴산이 필요하지는 않지만, 중합체 골격에서 아크릴산의 존재는 PAC 복합체화를 통해 달성되는 강도 개선을 향상시킬 것이며, 아크릴산 함량이 클수록 강도가 더 높아짐을 나타낸다.

[표 8]

블랭크로부터의 퍼센트 변화						
중합체	응용	인장	파열	SCT	RCT	평균
PAC 단독	대조군	6.54%	4.25%	3.14%	2.91%	4.21%
중합체 14	대조군	17.17%	23.19%	10.75%	13.02%	16.03%
	PAC 순차적	22.27%	33.83%	16.41%	17.05%	22.39%
	PAC 복합체	30.42%	49.06%	24.48%	19.69%	30.91%
중합체 8	대조군	13.04%	21.80%	9.95%	10.30%	13.77%
	순차적	16.30%	29.36%	15.30%	14.69%	18.91%
	복합체	23.05%	33.13%	17.87%	15.64%	22.42%
중합체 33	대조군	12.37%	25.72%	9.38%	13.08%	15.14%
	순차적	17.99%	30.93%	12.80%	12.86%	18.65%
	복합체	23.51%	40.13%	19.78%	16.66%	25.02%

추가 연구에서, 중합체 14를 낮은 pH(약 4.5 미만)에서 표 9에 나타난 비로 PAC 또는 폴리황산제2철(PFS)과 블렌딩하였다. "PFS:중합체 비"는 PFS 활성제(Fe_2O_3 로서)와 중합체 활성제의 비이다. 이어서, 중합체/염 혼합물을 중합체 활성제를 기준으로 8 lb/ton으로 종이 펄프(실험실-생성된 재활용 섬유, pH 약 6.5)에 투입하였다. 이어서, 다양한 중합체/염 블렌드로 제조된 시트를 표 9에 나타난 강도 파라미터에 대해 시험하였다. 일반적으로, 샘플에서 PFS 함량을 증가시키면 평균 시트 강도가 증가한다는 것을 알 수 있다. 또한, 1:1 PFS 샘플은 1:1 PAC 샘플과 유사한 성능을 발휘한다.

[표 9]

블랭크로부터의 퍼센트 변화						
염/중합체	염:중합체 비	인장	파열	SCT	RCT	평균
없음/중합체 14	대조군	7.97%	17.32%	10.52%	13.35%	12.29%
PAC/중합체 14	1:1	24.14%	39.27%	22.57%	19.79%	26.44%
PFS/중합체 14	2:1	21.17%	44.98%	23.16%	23.02%	28.08%
PFS/중합체 14	1:1	18.33%	40.51%	19.09%	19.13%	24.27%
PFS/중합체 14	0.5:1	22.90%	40.94%	20.63%	17.22%	25.43%
PFS/중합체 14	0.25:1	21.05%	42.34%	19.02%	19.66%	25.52%
PFS/중합체 14	0.125:1	18.87%	35.42%	15.34%	13.74%	20.84%

추가 연구에서, 샘플을 재활용 보드 퍼니시에 투입하였다. 샘플(하기 기재됨)을 지시된 용량으로 제지 시스템의 습윤 단부(물 중 섬유의 묶은 현탁액)에 첨가하였다. 이어서, 핸드시트 주형에서 시트를 형성하고, 프레싱하고, 건조시켰다. 생성된 시트를 강도 시험 전에 약 18시간 동안 약 23°C 및 약 50% 상대 습도에서 평형화되게 하였다.

제1 시험에서는, 약 8 lb/ton의 중합체 41 및 약 5 lb/ton의 명반을 퍼니시에 개별적으로 첨가하였다(명반 먼저). 제2 시험에서는, 약 5 lb/ton의 명반을 약 8 lb/ton의 중합체 41의 수용액에 첨가하고, 생성된 혼합물을 퍼니시에 첨가하였다. 혼합물은 pH가 약 3.5였다. 제3 시험에서는, 약 5 lb/ton의 명반을 약 8 lb/ton의 중합체 41의 수용액에 첨가하였다. NaOH를 사용하여 혼합물의 pH를 약 4.5로 조정하였다. 생성된 혼합물을 퍼니시에 첨가하였다. 제4 시험에서는, 약 5 lb/ton의 명반을 약 8 lb/ton의 중합체 41의 수용액에 첨가하였다. NaOH를 사용하여 혼합물의 pH를 약 6으로 조정하였다. 생성된 혼합물을 퍼니시에 첨가하였다. 제5 시험에서는, 약 5 lb/ton의 명반을 약 8 lb/ton의 중합체 41의 수용액에 첨가하였다. NaOH를 사용하여 혼합물의 pH를 약 8로 조정하였다. 생성된 혼합물을 퍼니시에 첨가하였다. 제6 시험에서는, 약 5 lb/ton의 명반을 약 8 lb/ton의 중합체 41의 수용액에 첨가하였다. NaOH를 사용하여 혼합물의 pH를 약 10으로 조정하였다. 생성된 혼합물을 퍼니시에 첨가하였다. 제7 시험에서는, 약 5 lb/ton의 명반을 약 8 lb/ton의 중합체 41의 수용액에 첨가하였다. NaOH를 사용하여 혼합물의 pH를 약 12로 조정하였다. 생성된 혼합물을 퍼니시에

첨가하였다. 강도 결과가 기준선으로부터의 퍼센트 개선으로서 표 10에 나타나 있다.

[표 10]

시험 1	13.5%
시험 2	15.3%
시험 3	16.5%
시험 4	14.7%
시험 5	16.7%
시험 6	2.4%
시험 7	0.7%

데이터는 약 3.5 내지 약 8.5의 pH에서의 유리한 효과를 나타낸다. 그러나, pH 10에서는 효과가 최소였고 pH 12에서는 효과가 거의 없었다.

추가적인 강도 연구를 수행하였고, 카르복실산 기를 함유하는 중합체(중합체 16)는 카르복실산 작용기가 없는 음이온성 단량체를 함유하는 중합체(중합체 17)에 비해 성능 이점을 제공하는 것으로 나타났다. 도 4 및 표 11에서 알 수 있는 바와 같이, 중합체 16은 모든 투입 수준에서 중합체 17을 능가하였다. 도 1에 도시된 데이터를 얻기 위해 전술한 절차와 유사한 절차를 사용하여 데이터를 얻었다.

[표 11]

블랭크로부터의 퍼센트 변화

중합체	용량	인장	파열	SCT	RCT	평균
중합체 16 + PAC	4.0	17.79%	25.22%	15.14%	12.73%	17.72%
	8.0	26.02%	37.35%	24.48%	19.28%	26.78%
중합체 17 + PAC	4.0	14.92%	23.28%	12.94%	7.71%	14.71%
	8.0	23.67%	30.28%	19.29%	15.73%	22.24%
중합체 16 대조군	8.0	12.57%	20.75%	12.73%	8.22%	13.56%
중합체 17 대조군	8.0	9.24%	22.64%	7.99%	8.71%	12.15%

본원에 개시되고 청구된 모든 조성물 및 방법은 본 개시내용에 비추어 과도한 실험 없이 제조되고 실행될 수 있다. 본 발명은 다수의 상이한 형태로 구현될 수 있지만, 본 발명의 구체적인 바람직한 실시형태가 본원에 상세하게 기재된다. 본 개시내용은 본 발명의 원리의 예시이며, 본 발명을 예시된 특정 실시형태로 제한하도록 의도되지 않는다. 또한, 달리 명확하게 나타내지 않는 한, 단수형태의 사용은 "적어도 하나" 또는 "하나 이상"을 포함하는 것으로 의도된다. 예를 들어, "중합체"는 "적어도 하나의 중합체" 또는 "하나 이상의 중합체"를 포함하도록 의도된다.

절대 용어 또는 근사 용어로 주어지는 임의의 범위는 둘 모두를 포함하는 것으로 의도되며, 본원에 사용된 임의의 정의는 명백함을 위한 것이고 제한하도록 의도되지 않는다. 본 발명의 폭넓은 범주를 제시하는 수치 범위 및 파라미터가 근사치라고 할지라도, 구체적인 예에서 제시된 수치는 가능한 한 정확하게 보고된 것이다. 그러나, 임의의 수치는 본질적으로 이의 각각의 시험 측정에서 발견된 표준 편차로부터 필연적으로 야기되는 특정 오차를 포함한다. 또한, 본원에 개시된 모든 범위는 그 안에 포함된 임의의 및 모든 하위범위(모든 분수값 및 정수값을 포함함)를 포함하는 것으로 이해된다.

본원에 개시된 임의의 조성물은 본원에 개시된 임의의 요소, 구성요소 및/또는 성분 또는 본원에 개시된 요소, 구성요소 또는 성분 중 둘 이상의 임의의 조합을 포함하거나, 이로 이루어지거나, 이로 본질적으로 이루어질 수 있다.

본원에 개시된 임의의 방법은 본원에 개시된 임의의 방법 단계 또는 본원에 개시된 방법 단계 중 둘 이상의 임의의 조합을 포함하거나, 이로 구성되거나, 이로 본질적으로 구성될 수 있다.

"포함하는(including)", "함유하는(containing)", 또는 "특징으로 하는(characterized by)"과 동의어인 연결구 "포함하는(comprising)"은 포괄적이거나 개방적이고, 추가적, 비언급 요소, 구성요소, 성분 및/또는 방법 단계를 배제하지 않는다.

연결구 "~로 이루어지는"은 청구항에 명시되지 않은 임의의 요소, 구성요소, 성분, 및/또는 방법 단계를 배제한다.

연결구 "~로 본질적으로 이루어지는"은 명시된 요소, 구성요소, 성분 및/또는 단계뿐만 아니라 청구된 발명의

기본 및 신규 특징(들)에 실질적으로 영향을 미치지 않는 것으로 청구 범주를 제한한다.

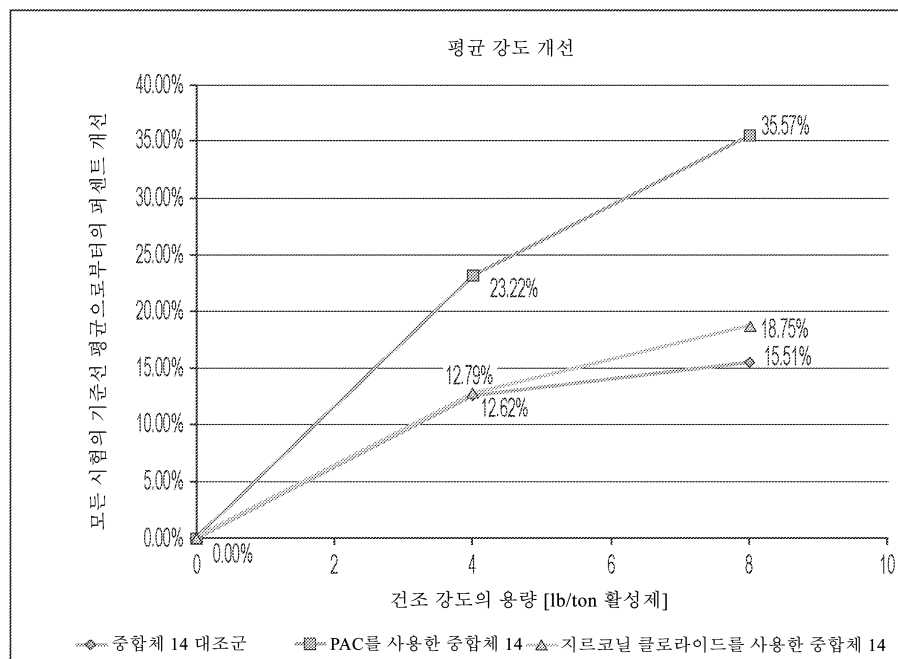
[0165] 달리 명시되지 않는 한, 본원에 언급된 모든 분자량은 중량 평균 분자량이며, 모든 점도는 순수한(희석되지 않음) 중합체를 이용하여 25℃에서 측정되었다.

[0166] 본원에 사용된 용어 "약"은 이의 각각 시험 측정에서 발견된 표준 편차로부터 발생하는 오차 이내에 있는 언급된 값을 나타내고, 이러한 오차가 측정될 수 없는 경우, "약"은 예를 들어 언급된 값의 5% 이내임을 나타낼 수 있다.

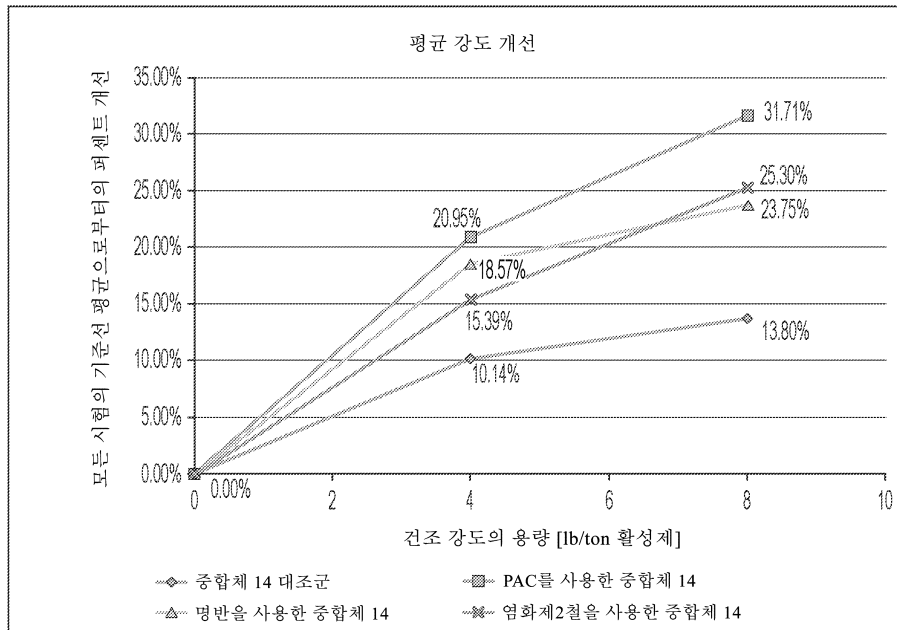
[0167] 또한, 본 발명은 본원에 기재된 다양한 실시형태 중 일부 또는 전부의 임의의 그리고 모든 가능한 조합을 포함한다. 또한, 본원에 기재된 본 발명의 바람직한 실시형태에 대한 다양한 변화 및 변경이 당업자에게 명백할 것임이 이해되어야 한다. 이러한 변화 및 변경은 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않고, 이의 의도된 이점을 감소시키지 않으면서 이루어질 수 있다. 따라서, 이러한 변화 및 변경은 첨부된 청구범위에 의해 포함되는 것으로 의도된다.

도면

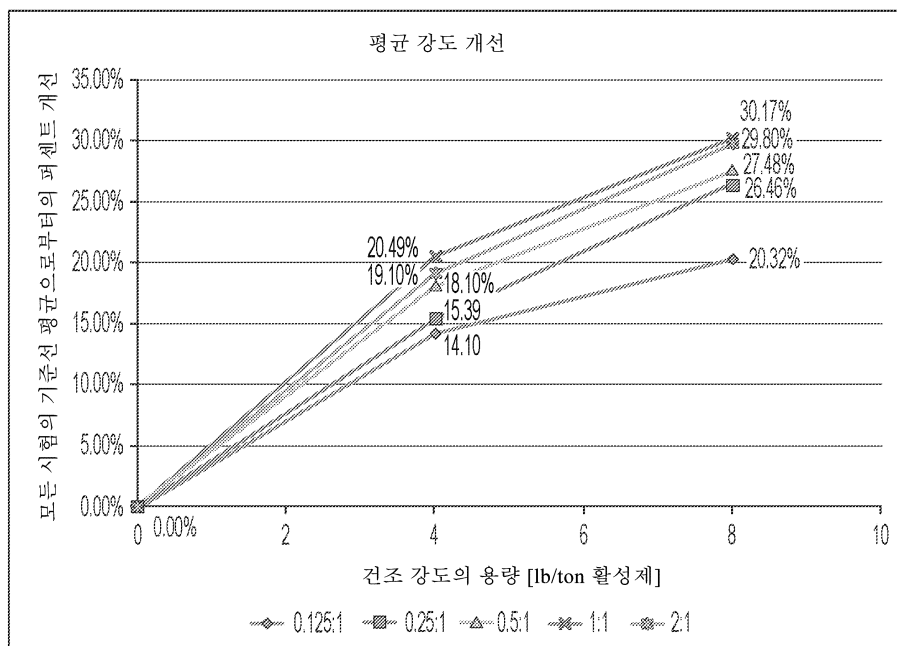
도면1



도면2



도면3



도면4

