



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월25일

(11) 등록번호 10-1789526

(24) 등록일자 2017년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 61/00 (2006.01) B05C 3/02 (2006.01)

C08G 2/00 (2006.01) C08K 7/02 (2006.01)

C08L 1/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7011361

(22) 출원일자(국제) 2011년11월01일

심사청구일자 2016년06월08일

(85) 번역문제출일자 2013년05월02일

(65) 공개번호 10-2014-0027054

(43) 공개일자 2014년03월06일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/058783

(87) 국제공개번호 WO 2012/061384

국제공개일자 2012년05월10일

(30) 우선권주장

12/938,017 2010년11월02일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2010526945 A

KR1019990063348 A

US20050187356 A1

US20060037727 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

날코 컴파니

미합중국 일리노이주 네이퍼빌시 웨스트 딜 로드
1601

(72) 발명자

그림 마크

미국 28164 노스 캐롤라이나 스텐리 워터포드 드
라이브 8146

세인트 존 마이클 알.

미국 60615 일리노이 시카고 이스트 뷰 파크 #1
5414

(74) 대리인

강성배

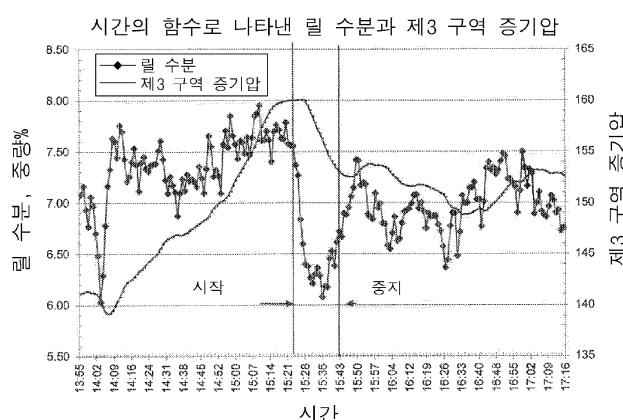
전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 알데하이드 관능화 중합체를 사용한 제지기 성능 증가 및 사이징 향상 방법

(57) 요약

사이징을 개선할 수 있고 기타 다른 이점들을 얻을 수 있는 신규의 사이징 혼합물을 개시하고 청구한다. 본 발명은 안정량의 하나 이상의 알데하이드 관능화 중합체와 사이징량의 사이징 조성물을 갖는 사이징 혼합물을 포함하는 조성물이다. 또한 본 발명은 유효량의 개시한 사이징 혼합물을 제지기에 첨가하는 것을 통한 종이 및 판지 생산성 개선 및 사이징 향상 방법 및 개시한 사이징 혼합물을 제지 공정 중의 임의의 지점에서 매질에 첨가하는 단계를 포함하는 셀룰로스 섬유를 갖는 매질 생산 방법이다.

대 표 도

명세서

청구범위

청구항 1

사이징 유탁액을 포함하고, 여기에서 사이징 유탁액이 사이징제 및 알데히드 관능화 중합체 중에 존재하는 적어도 하나의 알데히드 반응성 단량체종을 갖는 하나 이상의 알데히드 관능화 중합체를 포함하고, 단량체종은: 비이온성 단량체, 양이온성 단량체, 음이온성 단량체, 쌍성 이온성 단량체로부터 선택되고, 여기에서 하나 이상의 알데히드 관능화 중합체는 적어도 50,000g/몰인 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

하나 이상의 알데히드 관능화 중합체는 조성물의 총 중량을 기준으로 2중량% 내지 33중량%의 양에서 안정적으로 존재하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

하나 이상의 알데히드 관능화 중합체는 아민, 아미드, 히드록실 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택되는 알데히드 반응성 부위를 갖는 하나 이상의 전구물질 중합체로부터 형성되는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

하나 이상의 알데히드 관능화 중합체는 각각 10/90의 중량비로 디알릴디메틸암모늄 클로라이드 단량체와 아크릴아미드 단량체로부터 형성되는 공중합체를 포함하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

하나 이상의 알데히드 관능화 중합체는 알데히드 반응성 부위를 갖는 하나 이상의 전구물질 중합체를 하나 이상의 종류의 단관능 알데히드 또는 다관능 알데히드와 각각 5/100 내지 3/2의 몰비로 반응시키는 것에 의해 형성되는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

하나 이상의 알데히드 관능화 중합체는

하나 이상의 알데히드 반응성 부위를 갖는 사전 형성 중합체를 포름알데히드, 파라포름알데히드, 글리옥살, 글루타르알데히드 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알데히드와 반응시키는 것에 의해 형성되는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

알데히드 관능화 중합체는 중량 평균 분자량이 적어도 300,000g/몰인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

사이징제는 로진 사이즈(rosin sizes), 알킬렌 캐тен 디머, 알케닐 숙신 안히드라이드 또는 그 조합을 포함하는

조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

수성 상 중에 0.1 내지 10중량% 범위의 고형분을 더 포함하는 조성물.

청구항 10

제1항에 따른 조성물을 제지기에 첨가하는 단계를 포함하는 종이 및 판지 생산성 개선 및 사이징 향상 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 조성물을 (1) 통상의 습부 첨가제용으로 사용되는 습부 위치들 또는 (2) 백수 시스템(white water system)에 첨가하는 단계를 더 포함하는 종이 및 판지 생산성 개선 및 사이징 향상 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 조성물을 제지 공정 중의 저농도 자료에 첨가하고 그리고/또는 상기 조성물을 제지 공정 중의 고농도 자료에 첨가하는 단계를 더 포함하는 종이 및 판지 생산성 개선 및 사이징 향상 방법.

청구항 13

셀룰로스 섬유를 갖는 매질 생산 방법으로서,

제1항의 조성물을 제지 공정 중의 임의의 지점에서 상기 매질에 첨가하는 단계를 포함하며, 상기 매질은 선택적으로 광물 충전제를 구비하는 셀룰로스 섬유를 갖는 매질 생산 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

조성물이, 저농도 자료 및/또는 고농도 자료를 포함하는 습부, 종이 시트에 대한 직접 첨가 지점 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 지점에서 첨가되는 셀룰로스 섬유를 갖는 매질 생산 방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 조성물이 1:1 내지 20:1의 사이징 조성물과 하나 이상의 알데히드관능화 중합체를 갖는 셀룰로스 섬유를 갖는 매질 생산 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 대체로 종이 및 판지 제조용의 신규한 조성물 및 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 알데히드 관능화 중합체를 유탁액(emulsion) 사이징용의 유탁액 안정화제(emulsion stabilizer)로 사용하는 조성물 및 방법에 관한 것이다. 특히 본 발명은 이러한 중합체를 통상의 중합체 대신 사이징 유탁액 조성물에 사용하는 것에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리아크릴아미드(polyacrylamide)(및 이와 유사한 중합체)를 기반으로 한 알데히드 관능화 중합체는 종이 및 판지 제조 시에 순간 습윤 강도, 건조 강도, 습지 강도, 양키 드라이어 접착제(Yankee drier adhesive) 및 향상된 압착 탈수를 포함하는 많은 이점을 제공한다. 이러한 중합체는 종이 및 판지 산업에서 순간 습윤 강도와 건조 강도를 부여하는 첨가제로서 아주 흔하게 사용된다(일례로, 코스시아(Coscia) 외에게 허여된 "수용성이고 이

온성인 글리옥살화 비닐아미드, 습윤 강도 증강용 수지 및 이를 이용하여 제조된 종이(Water-Soluble, Ionic, Glyoxalated, Vinylamide, Wet-Strength Resin and Paper Made Therewith) "라는 명칭의 미국 특허 제3,556,932호 및 1994년 미국 조지아주 아틀란타에 소재한 타피 프레스에서 출판된 "습윤 강도 증강용 수지 및 그 응용"의 45쪽 내지 61쪽에 기재된 씨 이 페일리의 "글리옥살화 폴리아크릴아미드 수지"(Farley, C. E., "Glyoxalated Polyacrylamide Resin, pp. 45-61, in Wet-Strength Resins and Their Application, TAPPI Press: Atlanta, Ga., 1994) 참조). 더욱 최근에 개량된 이러한 종류의 중합체들은 예를 들어 "알데히드 작용기를 보유하는 중합체를 이용하여 초기기에서의 탈수를 증강시키는 방법(Method of Using Aldehyde-Functionalized Polymers to Enhance Paper Machine Dewatering)"이라는 명칭의 미국 특허 제7,641,766호에 개시되어 있다.

[0003] 제지 공정에 알데히드 관능화 중합체를 첨가하는 것은 희망하는 강도 효과를 얻기 위해 여러 가지 방법으로 행해져 왔다. 이러한 중합체는, 다른 모든 습부 첨가제(wet-end additives)와 마찬가지로, 시트 형성 공정(sheet forming process) 전에 제지기 시스템의 저농도의 또는 고농도의 지료(thin or thick stock)에 직접 주입되는 것이 보통이지만, 첨가제를 압착 구역 앞에서 습윤 시트에 분사하는 방법도 행해져 왔다.

[0004] 사이징 유탁액은 유탁액 안정화제로 중합체를 사용한다. 중합체 유탁액 안정화제로서는, 본 명세서에서 설명하는 여러 가지 알데히드 관능화 중합체 외에, 양이온 비닐 첨가 중합체(일례로, 미국 특허 제4,657,946호 참조)와 단 하나의 화학 결합을 갖는 중합체 또는 공중합체(미국 특허 제6,491,790호 참조)도 역시 일반적으로 사용되어 왔다.

[0005] 이와 같이, 제지 산업에서는 종이와 판지의 사이징을 개선하고 기타 제지 공정을 향상시킴으로써 많은 화학제품(chemistries)들에 대한 필요성을 감소시킬 수 있는 사이징 제제를 개발하고자 하는 산업상의 요구가 계속되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에 따라, 본 발명은 제지 공정과 관련하여 사이징을 개선할 수 있을 뿐만 아니라 본 명세서에서 설명하는 다른 이점도 얻을 수 있는 신규한 사이징 혼합물을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007] 바람직한 일 태양에서, 개시된 발명은 안정량의 하나 이상의 알데히드 관능화 중합체와 사이징 조성물을 갖는 사이징 혼합물을 포함하는 조성물이다. 여러 실시예들에서는, 중합체는 중량 평균 분자량이 적어도 약 50,000g/몰이고, 조성물의 총 중량을 기준으로 약 2중량% 내지 약 33중량%의 양에서 안정적으로 존재한다.

[0008] 다른 태양에서, 본 발명은 유효량의 개시된 사이징 혼합물을 제지기에 첨가하는 단계를 포함하는 종이 및 판지 생산성 개선 및 사이징 향상 방법이다. 조성물은 제지 공정 중의 임의의 위치 또는 임의의 지점에서 첨가될 수 있다. 또한, 조성물은 통상의 습부 첨가제용으로 사용되는 습부 위치들 및/또는 백수 시스템(white water system)에서 첨가될 수 있다. 본 발명의 방법에서, 사이징 혼합물은 제지 공정 중의, 저농도 지료, 헤드박스로 이어지는 저농도 지료 어프로치 라인 또는 고농도 지료에 첨가될 수도 있다.

[0009] 다른 태양에서, 본 발명은 셀룰로스 섬유를 갖는 매질 생산 방법으로서, 개시된 사이징 혼합물을 제지 공정 중의 임의의 지점에서 매질에 첨가하는 단계를 포함하며, 매질은 선택적으로 광물 충전제를 구비하는 셀룰로스 섬유를 갖는 매질 생산 방법이다.

발명의 효과

[0010] 본 발명은 사이즈 투입량이 정해져 있을 때 사이징 유탁액의 사이징 효과를 증가시킬 수 있는 사이징 조성물 및 사이징 방법을 제공하는 장점이 있다.

[0011] 본 발명은 특정한 사이징 반응을 얻는 데 사용되는 사이즈의 양을 감소시킬 수 있는 사이징 조성물 및 사이징 방법을 제공하는 다른 장점이 있다.

[0012] 본 발명은 생산성을 증가시키기 위해 제지기의 속도를 증가시키도록 물 제거 능력을 개선시킬 수 있는 조성물 및 방법을 제공하는 또 다른 장점이 있다.

[0013] 본 발명은 생산 속도가 정해져 있을 때 필요한 건조 에너지(즉, 요구되는 증기)의 양을 감소시킬 수 있는 조성물 및 방법을 제공하는 또 다른 장점이 있다.

[0014] 이상에서는 하기의 본 발명의 상세한 설명을 잘 이해할 수 있도록 본 발명의 특징과 기술적 장점을 다소 개략적으로 소개하였다. 본 발명의 특허청구범위의 요지를 이루는 본 발명의 추가적인 특징들과 장점들은 하기에서 설명한다. 당업자라면 개시된 개념과 특정의 실시예가 본 발명의 동일한 목적을 수행하기 위한 다른 실시예들을 수정하거나 설계하기 위한 근거로서 쉽게 활용될 수 있다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 또한, 당업자는 그러한 균등 실시예들이 본 발명의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상과 범위를 벗어나지 않는다는 점을 알 것이다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 릴(reel)의 수분 및 증기압에 대한 본 발명의 실시예의 효과를 시간의 함수로 나타낸 그래프이다.

도 2는 계면활성제를 함유하는 종래의 중합체 유화제(emulsifier)와 본 발명의 중합체로 각각 제조된 ASA 유탕액들에 대한 말번 마스터사이저(Malvern Mastersizer) 분포를 도시한 도면이다.

도 3은 실험실에서 제조된 수초지(handsheet)에 대해 헤클리스 사이즈도 검사(Hercules Sizing Test: HST)법에 의해 측정한 사이징 효과가 예상 외로 글리옥살화 중합체 유탕액보다 우수하다는 것을 나타내는 도면이다.

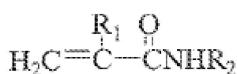
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 1종 이상의 알데히드 관능화 중합체가 사이징 혼합물(sizing mixture)의 안정화제로 사용될 때 제지기의 탈수 성능이 극적으로 증가되고 이에 따라 종이 생산성(paper production)이 증가된다는 것을 우연히 발견하였다. 본 실시예에서, "사이징 혼합물"이란 용어는 사이징 유탕액 또는 사이징 분산액(sizing dispersion)을 의미하며, 본 명세서에서 "유탕액"과 "분산액"은 가끔 구별 없이 사이징 혼합물을 지칭하는 데에 사용된다. 특정한 사이징 혼합물이 유탕액인지 아니면 분산액인지는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 명백하게 알 수 있을 것이다. 이와 같은 종이 생산성의 증가는 1종 이상의 알데히드 관능화 중합체를 동일한 양으로 종이 원료(paper furnish)에 직접 첨가한 경우에는 일어나는 것을 발견하지 못했다. 또한, 본 명세서에서 개시된 알데히드 관능화 중합체를 사이징 유탕액용의 안정화제로 사용하면, 전분이나 저분자량 또는 중분자량의 양이온 아크릴아미드 중합체(즉, 제지 산업에서 현재 사용되고 있는 사이징 유탕액 안정화제)로 이루어진 동일한 양의 중합체 안정화제와 비교하여 내부 사이징이 크게 증가된다. 저분자량 또는 중분자량의 양이온 아크릴아미드 중합체는 일반적으로 보통의 양이온 단량체(예컨대, DADMAC, DMAEA*MCQ 및 DMAEM*MCQ 일례로 "종이 사이징 방법 및 유탕액(Paper Sizing Method and Emulsion)"라는 명칭의 미국 특허 제4,657,946호 참조)를 갖는 아크릴아미드로 된 공중합체이지만, 다른 양이온 중합체도 역시 사용되어 왔고 그에 대해서는 대체로 공지되어 있기도 하다.

[0017] 본 발명의 실시예에서, 본 발명의 조성물 및 방법에 포함되는 알데히드 관능화 중합체는 하나 이상의 알데히드 반응성 부위(aldehyde reactive moieties)를 포함하는 사전 형성 중합체(preformed polymer) 또는 전구물질을 1종 이상의 알데히드와 반응시키는 것에 의해 제조된 알데히드 관능화 중합체이다. 이러한 중합체는 선형, 분지형(branched), 성형(star), 블록형(block), 그래프트형(graft), 덴드리머형(dendrimer) 등을 포함하는 여러 가지 구조 및 기타 적당한 구조를 가질 수 있다. 이러한 중합체는 바람직하기로는 알데히드 반응성 부위로 아미노기 또는 아미도기를 갖는 중합체이다. 전구물질 또는 사전 형성 중합체는 적당한 소스(source)로부터 유도될 수 있고 임의의 적당한 방법을 사용하여 합성될 수 있다. 예를 들어, 알데히드 반응성 중합체는 유화 중합, 분산 중합 또는 용액 중합을 거쳐서 형성될 수 있고, 중합체와 함께 비이온성, 양이온성, 음이온성 및 쌍성 이온성 단량체 종들을 포함할 수 있다. 단량체 종들은 중합체 내에 임의의 양으로 그리고 임의로 조합되어 존재할 수 있다.

[0018] 하기의 정의는 본 발명을 명확히 이해할 수 있게 하기 위한 것이지 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0019] "아크릴아미드 단량체"는 하기의 화학식으로 표시되는 단량체를 의미한다.



[0020]

- [0021] 여기서, R₁은 H 또는 C₁-C₄ 알킬이고, R₂는 H, C₁-C₄ 알킬, 아릴 또는 아릴알킬이다. 아크릴아미드 단량체는 바람직하기로는 아크릴아미드와 메타크릴아미드이고, 더 바람직하기로는 아크릴아미드이다.
- [0022] "알데히드"는 하나 이상의 알데히드(-CHO)기 또는 반응성 알데히드기를 형성할 수 있는 기를 포함하는 화합물을 의미하는데, 알데히드기는 본 명세서에서 설명하는 바와 같이 중합체의 알데히드 반응기(aldehyde reactive group)(예컨대, 아미노기 또는 아미도기)와 반응할 수 있다. 대표적인 알데히드로는 포름알데히드, 파라포름알데히드, 글루타르알데히드, 글리옥살 및 기타 적당한 단관능 또는 다관능 알데히드를 들 수 있다.
- [0023] "알데히드 관능화(aldehyde-functionalized)"란 전구물질 중합체와 알데히드의 반응 생성물을 의미하는데, 전구물질 중합체의 알데히드반응기(들)가 알데히드(들)의 말단 카르보닐기(들)와 반응한다.
- [0024] "알킬"이란 수소 원자를 하나 제거하는 것에 의해서 직쇄 또는 분지쇄 포화 탄화수소로부터 유도된 1가기를 의미한다. 대표적인 알킬기로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소 프로필, 세틸 등이 있다.
- [0025] "알킬렌"이란 수소 원자를 두 개 제거하는 것에 의해서 직쇄 또는 분지쇄 포화 탄화수소로부터 유도된 2가기를 의미한다. 대표적인 알킬렌기로는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 등이 있다.
- [0026] "아미도기"는 화학식 -C(O)NHY₁로 표시되는 기를 의미하는데, 여기서 Y₁은 H, 알킬, 아릴 및 아릴알킬 중에서 선택된다.
- [0027] "아미노기"는 화학식 -NHY₂로 표시되는 기를 의미하는데, 여기서 Y₂는 H, 알킬, 아릴 및 아릴알킬 중에서 선택된다.
- [0028] "양쪽성(amphoteric)"이란 양이온 단량체와 음이온 단량체 둘 다로부터 유도되고, 기타 비이온성 단량체(들)로부터 유도될 수도 있는 중합체를 의미한다. 대표적인 양쪽성 중합체로는 아크릴산과 디메틸아미노에틸아크릴레이트 메틸 클로라이드 4차염(DMAEA-MCQ)으로 이루어진 공중합체와, 아크릴산, 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드(DADMAC) 및 아크릴아미드로 구성된 삼원 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0029] "아릴"이란 탄소 원자가 약 6개 내지 약 10개인 방향족 일원 또는 다원 고리 시스템을 의미한다. 경우에 따라서는 아릴이 하나 이상의 C₁-C₂₀ 알킬, 알콕시 또는 할로알킬 기로 치환되기도 한다. 대표적인 아릴기로는 페닐 또는 나프틸, 치환 페닐(substituted phenyl) 또는 치환 나프틸을 들 수 있다.
- [0030] "아릴알킬"이란 아릴-알킬렌기를 의미하는데, 여기서의 아릴과 알킬렌의 정의는 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 대표적인 아릴알킬기로는 벤질, 페닐에틸, 페닐프로필, 1-나프틸메틸 등을 들 수 있는데, 바람직하기로는 벤질이다.
- [0031] "디알릴-N,N-이치환 암모늄 할라이드 단량체"는 하기의 화학식으로 표시되는 단량체를 의미한다.
- [0032] $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2)_2 \text{N}^+ \text{R}_3\text{R}_4\text{X}^-$
- [0033] 여기서, R₃과 R₄는 각각이 C₁-C₂₀ 알킬, 아릴 또는 아릴알킬이고, X는 음이온성 반대이온이다. 대표적인 음이온성 반대이온으로는 할로겐, 설페이트, 나이트레이트, 포스페이트 등을 들 수 있는데, 바람직하기로는 할로젠이다. 디알릴-N,N-이치환 암모늄 할라이드 단량체는 바람직하기로는 디알릴디메틸암모늄 클로라이드이다.
- [0034] "분산 중합체"란 1종 이상의 유기염 또는 무기염 및/또는 1종 이상의 수성 중합체(aqueous polymer)를 포함하는 수성 연속상(aqueous continuous phase) 중에 분산되어 있는 수용성 중합체(water-soluble polymer)를 의미한다. 수용성 중합체의 수성 연속상 중에서의 분산 중합의 대표적인 예들은 미국 특허 제5,605,970호, 제5,837,776호, 제5,985,992호, 제4,929,655호, 제5,006,590호, 제5,597,859호 및 제5,597,858호와, 유럽 특허 제183,466호, 제657,478호 및 제630,909호에 개시되어 있다.
- [0035] "유탕액 중합체"와 "라텍스 중합체(latex polymer)"란 수성 상(aqueous phase) 중에 본 발명에 따른 알데히드 관능화 중합체, 유상 상(oil phase)용의 탄화수소 오일 및 유증 수직형 유화제(water-in-oil emulsifying agent)를 포함하는 중합체 유탕액(polymer emulsion)을 의미한다. 역 유탕액 중합체는 탄화수소 기질 내에 분산되어 있는 수용성 중합체와 연결된 탄화수소이다. 역 유탕액 중합체는 전단(shear), 희석 및 대체로는 기타 계면활성제를 사용하여 입자들로부터 중합체를 해리시키는 것에 의해서 사용 가능하게 "반전(inverted)"되거나 혹은 활성화된다. 이에 대해서는 그 내용을 원용하여 본 명세서 내에 포함시킨 미국 특허 제3,743,873호를 참조하면 알 수 있을 것이다. 대표적인 고분자량 역 유탕액 중합체 조제물로는 미국 특허 제2,982,749호 및 제

3,734,873호에 기재된 것들을 들 수 있다. 또한, 중합체 1989년 30(1)호 127쪽부터 42면에 걸쳐 게재된 형클러 외의 "아크릴아미드의 역 마이크로서스펜션 균질중합의 메커니즘, 반응속도론 및 모델링"(Hunkeler, et al., "Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Homopolymerization of Acrylamide," Polymer, vol. 30(1), pp 127-42 (1989)) 및 중합체 1991년 32(14)호 2626쪽부터 40면에 걸쳐 게재된 형클러 외의 "역 마이크로서스펜션 균질중합의 메커니즘, 반응속도론 및 모델링: 2. 제4급 암모늄 양이온 단량체를 이용한 아크릴아미드의 공중합"(Hunkeler et al., "Mechanism, Kinetics and Modeling of Inverse-Microsuspension Polymerization: 2. Copolymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers," Polymer, vol. 32(14), pp 2626-40 (1991))을 참조해도 된다.

[0036] "단량체"란 중합이 가능한 알릴계, 비닐계 또는 아크릴계 화합물을 의미한다. 단량체는 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 쌍성 이온성일 수 있다. 단량체로는 비닐 단량체가 바람직하고, 아크릴 단량체면 더 바람직하다.

[0037] 대표적인 비이온성 단량체로는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-비닐포름아미드, N-비닐메틸아세트아미드, N-비닐 피롤리돈, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, N-t-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, 비닐 아세테이트, 비닐 알콜 등을 들 수 있다.

[0038] 대표적인 음이온성 단량체로는 아크릴산 및 비한정적으로 아크릴산 나트륨과 아크릴산 암모늄을 포함하는 아크릴산의 염, 메타크릴산 및 비한정적으로 메타크릴산 나트륨과 메타크릴산 암모늄을 포함하는 메타크릴산의 염, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산(AMPS), AMPS의 나트륨 염, 비닐설폰산 나트륨, 설폰산 스티렌, 말레산 및 비한정적으로 나트륨염, 암모늄염을 포함하는 말레산의 염, 설포네이트, 이타코네이트, 설포프로필 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 이들의 기타 수용성 형태 또는 기타 중합성 카르복시산 또는 중합성 설폰산을 들 수 있다. 또한, 설포메틸화 아크릴아미드, 알릴 설포네이트, 비닐설폰산 나트륨, 이타콘산, 아크릴아미도메틸부탄산, 푸마르산, 비닐포스폰산, 비닐설폰산, 알릴포스폰산, 설포메틸화 아크릴아미드, 포스포노메틸화 아크릴아미드, 이타콘산 무수물 등도 있다.

[0039] 대표적인 양이온 단량체 또는 단위체로는 모노알릴 아민, 디알릴 아민, 디알킬아미노알킬 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 비한정적으로 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 메틸 클로라이드 4차 염(DMAEA-O-MCQ), 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 메틸 설페이트 4차 염, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 벤질 클로라이드 4차 염, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 황산염, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 염산염, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 메틸 클로라이드 4차 염, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 메틸 설페이트 4차 염, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 황산염, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 염산염을 포함하는 이들의 4차 염 또는 산염, 디알킬아미노알킬아크릴아미드 또는 메타크릴아미드 및 이들의 4차 염 또는 산염으로서의 아크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드, 디메틸아미노프로필 아크릴아미드 메틸 설페이트 4차 염, 디메틸아미노프로필 아크릴아미드 황산염, 디메틸아미노프로필 아크릴아미드 염산염, 메타크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드, 디메틸아미노프로필 메타크릴아미드 메틸 설페이트 4차 염, 디메틸아미노프로필 메타크릴아미드 황산염, 디메틸아미노프로필 메타크릴아미드 염산염, 디에틸아미노에틸아크릴레이트, 디에틸아미노에틸메타크릴레이트, 디알릴디에틸암모늄 클로라이드 및 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드(DADMAC)를 들 수 있다. 알킬기는 일반적으로 C₁-C₄ 알킬이다.

[0040] "쌍성 이온성 단량체"란 양이온성 (하전) 관능기와 음이온성 (하전) 관능기를 동등한 비로 포함하는 중합 가능한 분자이며, 이에 따라 이 분자는 전체적으로 중성이다. 대표적인 쌍성 이온성 단량체로는 N,N-디메틸-N-아크릴로일옥시에틸-N-(3-설포프로필)-암모늄 베타인, N,N-디메틸-N-아크릴아미도프로필-N-(2-카르복시메틸)-암모늄 베타인, N,N-디메틸-N-아크릴아미도프로필-N-(3-설포프로필)-암모늄 베타인, N,N-디메틸-N-아크릴아미도프로필-N-(2-카르복시메틸)-암모늄 베타인, 2-(메틸티오)에틸 메타크릴로일-S-(설포프로필)-설포늄 베타인, 2-[2-(2-아크릴로일에틸)디메틸암모니오]-에틸-2-메틸 포스페이트, 2-(아크릴로일옥시에틸)-2'--(트리메틸암모늄)에틸 포스페이트, [(2-아크릴로일에틸)디메틸암모니오]-에틸 포스폰산, 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린(MPC), 2-[(3-아크릴아미도프로필)디메틸암모니오]-에틸 2'-이소프로필 포스페이트(AAPI), 1-비닐-3-(3-설포프로필)이미다졸륨 히드록사이드, (2-아크릴옥시에틸) 카르복시메틸 메틸설포늄 클로라이드, 1-(3-설포프로필)-2-비닐피리디늄 베타인, N-(4-설포부틸)-N-메틸-N, N-디알릴아민 암모늄 베타인(MDABS), N,N-디알릴-N-메틸-N-(2-설포에틸)암모늄 베타인 등을 들 수 있다.

[0041] "제지 공정"은, 수성 셀룰로스계 제지 원료(경우에 따라 광물 충전재, 예컨대 탄산칼슘, 점토 등을 포함할 수도

있음)를 형성하는 단계와, 원료를 배수시켜서 시트를 형성하는 단계와, 시트를 건조시키는 단계를 포함하는, 펠프로부터 종이와 판지 제품을 제조하는 방법을 의미한다. 임의의 적당한 원료를 사용할 수 있다는 것을 이해해야 한다. 대표적인 원료로는 천연 펠프, 재생 펠프, (표백 또는 무표백) 크래프트 펠프, 아황산 펠프, 기계 펠프, 중합 플라스틱 섬유(polymeric plastic fibers) 등과 상기 펠프들의 임의의 조합을 들 수 있다. 제지 원료를 형성하는 단계와, 배수 단계 및 건조 단계는 당업자에게 공지된 임의의 방법으로 수행될 수 있다. 효과적인 반응을 위해서 반드시 부원료(adjuncts)가 필요하지는 않다는 점은 확실하지만, 본 명세서에서 설명하는 사이징 유탁액 외에 기타 제지용 첨가제가 부원료로서 본 발명의 중합체 처리에 사용될 수 있다. 이러한 제지용 첨가제로는 예컨대 보류 향상제(retention aids)(일례로, 미세입자, 응집제, 중합체 응결제 및 무기 응결제 등), 습윤 및 건조 강도 증강제 (예컨대, 양이온성 전분, 폴리아미도아민 에피클로로히드린계 중합체) 등과 이들의 조합을 들 수 있다.

[0042] 일 실시예에서는, 예를 들어 미국 특허 제6,610,209호 및 제6,426,383호에 기재된 산 또는 염기를 사용한 아크릴아미드-비닐포름아미드 공중합체의 가수분해에 의해서 사전 형성 폴리아미드를 변형시킴으로써 폴리아민이 제조된다.

[0043] 일 실시예에서는, 미국 특허 제4,919,821호에 기재된 폴리알킬 카르복실산의 직접 아미드화 반응 및 카르복실산과 (메트)아크릴아미드 단위체들을 포함하는 공중합체의 아미드 교환 반응에 의해 폴리아미노아미드가 제조될 수 있다.

[0044] 다른 실시예에서는, 유탁액 중합체 또는 라텍스 중합체로서의 사전 형성 중합체가 제조된다. 예를 들어, 수성상은 1종 이상의 수용성 단량체를 무기 염, 퀼레이트제, pH 완충제 등과 같은 임의의 중합 첨가제와 함께 물에서 혼합시켜서 제조한다. 유성상은 불활성 탄화수소 액체를 1종 이상의 유용성 계면활성제와 함께 혼합하여 제조한다. 연속 오일 유탁액의 형성이 확실하게 이루어지도록 계면활성제 혼합물은 친수성-친지성 균형치(hydrophilic-lyophilic balance: HLB)가 낮아야 한다. 현재 시판 중인 제품 중에서 유중 수직형 유화 중합에 적당한 계면활성제는 맥쿠첸 유화제 및 세제 북미판(the North American Edition of McCutcheon's Emulsifiers & Detergents)에 수록되어 있다. 균질한 오일 용액의 형성이 확실히 이루어지도록 유성상이 가열될 필요가 있을 수 있다. 그리고 나서, 유성상은 혼합기, 열전대, 질소 퍼지관(nitrogen purge tube) 및 응축기를 구비한 반응기에 투입된다. 유성상을 담고 있는 반응기에 수성상을 첨가하고, 강력하게 교반하여 유탁액을 형성한다.

[0045] 수득된 유탁액을 소정 온도로 가열하고, 질소로 퍼지한 다음 자유 라디칼 개시제를 첨가한다. 반응 혼합물을 소정 온도의 질소 분위기 하에서 수 시간 동안 교반한다. 반응이 완료되면, 유중 수직형 유탁 중합체를 실온까지 냉각하는데, 이 때 산화 방지제 또는 고HLB 계면활성제(예컨대, 미국 특허 3,734,873호에 개시된 것)와 같은 임의의 희망하는 중합 후 첨가제를 첨가할 수 있다. 수득된 유탁 중합체는 자유 유동성 액체이다. 유중 수직형 유탁 중합체의 수용액은 소정량의 유탁 중합체를 물에 첨가하고 고HLB 계면활성제(예컨대, 미국 특허 3,734,873호에 개시된 것)의 존재 하에 강력하게 혼합시킴으로써 생성될 수 있다.

[0046] 다른 실시예에서는, 본 발명에서 사용되는 사전 형성 중합체는 분산 중합체이다. 분산 중합체를 제조하는 일반적인 과정에서, 1종 이상의 무기염 또는 유기염, 1종 이상의 수용성 단량체, 가공 보조제, 퀼레이트제, pH 완충제 및 수용성 안정화제중합체와 같은 임의의 중합 첨가제를 포함하는 수용액이 혼합기, 열전대, 질소 퍼지관 및 물 응축기를 구비한 반응기에 투입된다. 단량체 용액을 강력하게 혼합하고, 소정 온도까지 가열한 다음 자유 라디칼 개시제를 첨가한다. 용액을 질소로 퍼지하고 온도를 유지하면서 수 시간 동안 혼합한다. 이후, 혼합물을 실온까지 냉각하고, 임의의 중합 후 첨가제를 반응기에 투입한다. 수용성 중합체의 수성 연속 분산액은 낮은 전단 응력에서 측정한 생성물 점도가 대체로 약 100 내지 10,000cP 범위인 자유 유동성 액체이다.

[0047] 다른 실시예에서는, 본 발명에서 사용되는 사전 형성 중합체 또는 전구물질 중합체는 용액 중합체이다. 용액 중합체를 제조하는 일반적인 과정에서, 1종 이상의 수용성 단량체와 퀼레이트제, pH 완충제 등과 같은 임의의 추가 중합 첨가제를 포함하는 수용액이 제조된다. 혼합물은 혼합기, 열전대, 질소 퍼지관 및 물 응축기를 구비한 반응기에 투입된다. 용액을 강력하게 혼합하고, 소정 온도까지 가열한 다음 1종 이상의 자유 라디칼 개시제를 첨가한다. 용액을 질소로 퍼지하고 온도를 유지하면서 수 시간 동안 혼합한다. 일반적으로, 용액의 점도는 이 기간 동안 증가된다. 중합이 완료된 후에, 반응기의 내용물은 실온까지 냉각되고 나서 저장기로 이송된다. 용액 중합체의 점도는 매우 광범위하며, 활성 중합체 성분의 농도와 분자량과 구조에 따라 정해진다.

[0048] 일반적으로 중합 반응은 적당한 자유 라디칼을 생성시키는 임의의 수단에 의해 개시된다. 라디칼 종이 아조, 퍼옥사이드, 히드로퍼옥사이드 및 퍼에스터 화합물의 등방성 열해리(thermal hemolytic dissociation)에 의해

생성되는 열 유래 라디칼이 바람직하다. 바람직한 개시제로는 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-(2-아미다졸린-2-일)프로판]디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(AIVN) 등과 이들의 조합을 포함하는 아조 화합물을 들 수 있다.

[0049] 대안적인 실시예에서는, 중합 공정은 일괄식 공정으로 혹은 단계적으로 수행될 수 있다. 대표적인 일괄 공정에서는 단량체 전부가 함께 반응하지만, 단계적 공정 또는 반-일괄식 공정에서는 단량체 중의 일부가 주 반응에 투입되지 않고 시간의 흐름에 따라 첨가됨으로써 공중합체의 조성 분포나 분산 입자의 형성에 영향을 미치게 된다. 연속 공정의 실시예에서는, 단량체 전부가 시간의 흐름에 따라 첨가되고 조성 분포에 각기 다른 영향을 미친다.

[0050] 중합 반응 및/또는 중합 후 반응의 조건들은 알데히드 반응성 부위(즉, 사전 형성 중합체 또는 전구물질 중합체)를 포함하는 수득된 중합체의 분자량이 적어도 1,000g/몰, 바람직하게는 약 2,000 내지 10,000,000g/몰이 되도록 선택한다. 그리고 나서 이 중합체는 하나 이상의 알데히드와 반응하여 관능화된다. 적당한 알데히드로는 하나 이상의 알데히드(-CHO) 관능기(예컨대, 단관능 알데히드 또는 다관능 알데히드)를 포함하고 중합체의 알데히드 반응성 부위(예컨대, 아미노기 또는 아미도기)와 반응하기에 충분한 반응성이 있는 임의의 화합물일 수 있다. 대표적인 알데히드로는 포름알데히드, 글루타르알데히드, 글리옥살 등을 들 수 있는데, 바람직하기로는 글리옥살이다.

[0051] 일 실시예에서는, 4 내지 12의 pH에서 폴리아민을 하나 이상의 알데히드와 반응시키는 것에 의해 알데히드 관능화 중합체가 제조된다. 중합체 주체(즉, 알데히드 반응성 부위를 갖는 사전 형성 중합체 또는 전구물질 중합체)와 알데히드의 총 농도는 약 2 내지 35 종량%이다. 일반적으로, 중합체 주체의 수용액은 반응 속도를 잘 조절할 수 있고 생성물의 안정성을 증가시킬 수 있도록 제조한다. 중합체 주체 수용액의 pH를 약 4 내지 12까지 증가시킨다. 반응 온도는 일반적으로 약 20 내지 약 80°C, 바람직하게는 약 20 내지 약 40°C이다. 알데히드 수용액을 중합체 주체 수용액에 첨가하고 젤이 형성되지 않게 잘 혼합한다. 가교 반응에 이어서 브룩필드 점도계를 사용하여 점도 증가 속도를 감시한다. 점도가 0.5cps씩 증가된다는 것은 중합체 분자량이 증가되고 및 중합체 전구물질의 가교 반응이 증가된다는 것을 나타낸다.

[0052] 일반적으로 소정의 점도 증가는 일반적으로 특정 점도에서 최대치 또는 활성이 감소되는 지점에 도달하는 소정 수준의 활성에 상당한다. 반응 속도는 온도, 중합체와 알데히드의 총 농도, 알데히드의 아미드/아민 관능기에 대한 비 및 pH에 따라 정해진다. 온도, 중합체와 알데히드의 총 농도, 알데히드의 아미드/아민 관능기에 대한 비 및 pH가 증가되면 글리옥살화(글리옥살이 알데히드로 사용되는 경우)의 속도도 높아질 것으로 예상된다. 온도, 중합체와 알데히드의 총 농도, 알데히드의 아미드/아민 관능기에 대한 비 및 pH(약 2 내지 약 3.5로)가 감소되면 반응 속도는 느려질 수 있다. 알데히드의 아미드/아민 관능기에 대한 비가 증가하면 반응 종료점에서의 미반응 알데히드의 양이 증가된다.

[0053] 바람직한 실시예에서는, 전구물질 중합체는 DADMAC와 아크릴아미드 공중합체로 제조된다. DADMAC와 아크릴아미드의 단량체들은 전구물질 중합체 중에 약 5/95 내지 95/5 범위의 종량비(weight to weight ratio)로 각각 존재한다. 이 전구물질 공중합체는 바람직하게는 중량 평균 분자량이 약 17,000g/몰이고, 예를 들어 글리옥살과 반응한다. 글리옥살의 양은 변할 수 있지만, 일반적으로는 글리옥살 대 아크릴아미드의 몰비가 0.1 내지 1.0이 되도록 첨가된다. DADMAC/아크릴아미드의 종량비는 10/90이다.

[0054] 바람직하게는, 반응 조건은 알데히드 대 알데히드 반응성 부위의 몰비가 약 0.05 내지 약 1.5가 되도록 선택된다. 이와 같은 몰비 범위에서는 전구물질 중합체의 알데히드 반응성 부위가 관능화되는 범위가 넓다. 예를 들면, 0.5몰% 내지 40몰% 이상의 알데히드 반응성 부위가 관능화될 수 있다. 또한, 선택된 알데히드들의 특정한 조합에 따라, 반응한 부분 중 약 2 내지 약 40% 이상이 다관능 알데히드를 통한 가교에 참여할 수 있다.

[0055] 일 실시예에서는, 중합체 중의 아미노기 또는 아미도기 중에서 15몰%, 바람직하게는 적어도 약 20몰%가 알데히드와 반응하여 알데히드 관능화 중합체를 형성한다. 수득된 알데히드 관능화 중합체는 중량 평균 분자량이 적어도 약 100,000g/몰, 바람직하게는 적어도 약 300,000 g/몰이다.

[0056] 일 실시예에서는, 알데히드 관능화 중합체는 아민, 아미드 및 히드록실의 임의의 조합으로부터 선택되는 알데히드 반응성 부위를 갖는 1종 이상의 전구물질 중합체로부터 형성된다.

[0057] 다른 실시예에서는, 알데히드 관능화 중합체는 약 1 내지 약 99몰%의 아크릴아미드 단량체와 약 95 내지 약 1몰%의 하나 이상의 양이온성, 음이온성, 비이온성 또는 쌍성 이온성 단량체 또는 그 혼합물을 포함하는 공중합체

이다. 비이온성 알데히드 반응성 단량체와 양이온성 단량체로부터 제조된 공중합체는 바람직하게는 약 1 내지 50몰%, 더 바람직하게는 1 내지 30몰%의 양이온성 전하를 갖는다. 비이온성 알데히드 반응성 단량체와 음이온성 단량체로부터 제조된 공중합체는 바람직하게는 약 1 내지 50몰%, 더 바람직하게는 1 내지 30몰%의 음이온성 전하를 갖는다. 쌍성 이온성 중합체는 바람직하게는 1 내지 약 95몰%, 바람직하게는 1 내지 약 50몰%의 쌍성 이온성 단량체를 포함한다.

[0058] 다른 실시예에서는, 알데히드 관능화 중합체는, 바람직하게는 전체적으로 양전하를 갖는 양쪽성 중합체이다. 바람직하기로는, 양쪽성 중합체는 약 40몰%까지의 양이온성 단량체와 약 20몰%까지의 음이온성 단량체와 바람직하게는 알데히드반응성 단량체인 잔부 단량체로 이루어진다. 더 바람직하기로는, 양쪽성 중합체는 약 5 내지 약 10몰%의 양이온성 단량체와 약 0.5 내지 약 4몰%의 음이온성 단량체와 바람직하게는 알데히드 반응성 단량체인 잔부 단량체로 이루어진다.

[0059] 일 실시예에서는, 개시된 중합체 조성물이 반응하지 않고 잔류하는 알데히드를 약 10 내지 90몰% 포함한다. 일 실시예에서는, 반응하지 않고 잔류하는 알데히드의 양은 몰%로 약 10 내지 80, 약 10 내지 약 70, 또는 약 10 내지 약 60의 범위에 있다. 다른 실시예에서는, 반응하지 않고 잔류하는 알데히드의 양은 60몰% 이상이다.

[0060] 본 발명의 실시예들에서는, 사이징 유탕액으로서 임의의 사이징제(sizing agent)가 사용될 수 있다. 대표적인 사이징제로는 로진 사이즈(rosin size) 및 수용성 소수성 셀룰로스 사이징제, 예컨대 알킬 케텐 디머("AKD") 또는 알케닐 숙신 안하드라이드(ASA) 및 그 혼합물을 들 수 있는데, 이들은 수용액 중에서 본 발명의 중합체로 유화된다. 여러 가지 알킬 또는 알케닐 탄화수소쇄로 제조되는 이와 같은 사이징제는 예를 들면 당업계에서 공지된 것이다.

[0061] 실시예들에서, AKD 및 로진 사이징제는 유탕액으로서보다는 분산액(즉, 액체 매질 중에 현탁된 고체)로서 사용된다. 이러한 분산액은 가끔 특정 AKD 및 로진 사이징제의 용점이 사용 온도보다 낮은 환경에서 사용된다. 예를 들어, 분산액은 AKD 또는 로진 사이징제를 용융시켜서 유화시키고, 냉각 및 고화시키고 액체 용제에 분산시키는 것에 의해 만들어질 수 있다. 이에 따라, 이러한 실시예들에서는, 사이징제가 실온에서 고체인 경우에는, 일반적으로 유탕액을 형성하기 위하여 고체를 액체로 변환시킬 필요가 있다.

[0062] 안정된 사이즈 유탕액은 일반적으로 콜로이드 과학(colloid science)(예컨대, 에스 이 프리버그(S. E. Friberg) 및 에스 존스(S. Jones) 저 "화학공학 백과(Encyclopedia of Chemical Technology)" 제9호(제4판) 중의 "유탕액" 항목)에 교시된 과정을 사용하여 제조될 수 있다. 일반적인 개념은 안정화제(여기서는 앞에서 설명한 양이온성중합체)의 존재 하에 소수성 물질(여기서는 사이즈)과 물의 혼합물에 에너지를 가하여 수성 상 중에 현탁된 소수성 물질의 "작은" 액적(droplet) 또는 입자를 형성하는 것이다. 혼합은 임의의 수의 방법들로 달성될 수 있는데, 희망하는 결과를 달성할 수 있는 한 사용되는 혼합 방법은 중요하지 않다.

[0063] 희망하는 결과란 일반적으로 평균 입자 사이즈와 입자 사이즈 분포와 관련이 있다. 유탕을 위한 기계적인 수단으로는 예를 들어 고속 교반기, 기계식 균질기 또는 터빈 펌프를 들 수 있다. 후자는 사이즈 유탕액을 제조하는 데에 자주 사용된다. 사용되는 장비는 유탕액 입자 사이즈를 일반적으로 약 0.01 내지 약 10마이크론 범위로 만들 수 있어야 한다. 바람직하기로는, 입자 사이즈는 약 0.5 내지 3마이크론이다. 여기서 유탕액 사이즈는 말번 마스터사이저 레이저 회절 기구(영국의 말번 기구 주식회사(Malvern Instruments, Ltd)에서 구입할 수 있음)를 이용하여 얻은 용적% 분포의 중위 직경(median diameter)이다. 중위 직경이란 입자들 중 50%가 이 값보다 크고 50%는 이 값보다 작은 직경으로 정의된다. 유탕액의 사이즈는 에너지의 양과 첨가된 안정화제에 의해 제어된다. 일반적으로, 유탕액은 사이즈, 중합체 안정화제 및 소정의 회석도를 달성하기에 충분한 물의 혼합물로부터 제조된다. 예컨대 미국 특허 제4,657,946호와 제7,445,751호에서 알 수 있는 바와 같이, 상기 특허 공보들에 정의된 종류의 계면활성제들이 유화를 향상시키기 위해 첨가될 수 있다.

[0064] ASA 사이즈 대 양이온성 중합체 안정화제의 비는 일반적으로는 1:1 내지 20:1, 바람직하기로는 약 2:1 내지 약 15:1, 가장 바람직하기로는 약 2.5:1 내지 약 10:1 범위이다. 이 비는 유효 성분의 중량비이다. 또한, 사이즈는 수용액 중에 약 0.1 내지 10중량%의, 위에서 설명한 바와 같은 사이즈 대 양이온성 중합체의 비를 갖는 고형분을 함유하는 유탕액으로서 종이 또는 판지에 공급될 수 있다. 최종 사이즈 유탕액은 일반적으로 제지기의 습부로 공급되는데, 이 습부는 저농도 지료, 고농도 지료 또는 백수 시스템(white water system)을 포함할 수 있다. 가장 일반적으로는, 사이즈는 저농도 지료 어프로치라인(thin stock approach line)에서 헤드박스로 공급되는데, 헤드 박스 역시 백수 시스템(예컨대, 프리팬 펌프(pre-fan pump))을 포함한다. 사이즈 유탕액을 습부에서 첨가하는 것이 일반적이지만, 사이즈를 최종 종이 시트로 투입할 수 있는 임의의 지점에서 첨가하는 것에 의해서도 사이즈 시트(sized sheet)를 생산할 수 있을 것이고 이를 본 발명의 방법을 여러 가지 실시예로 실시하

는 데에 사용할 수 있을 것이다. 이러한 예는 미국 특허 제4,657,946호와 제7,455,751호에 개시되어 있다.

[0065] 다른 실시예에서는, 사이징 유탕액을 제지 공정에 투입하는 데에 혼합 챔버가 사용된다. 이러한 혼합 챔버의 예가 "화학 물질을 공정 흐름에 공급하는 방법 및 장치(Method and Arrangement for Feeding Chemicals into a Process Stream)"라는 명칭의 미국 특허 출원 제11/339,169호(일리노이주 나퍼빌 소재의 날코 컴퍼니)와, 울트라 투락스(Ultra Turax) 모델 번호 UTI-25)(노스캐롤라이나주 월밍턴 소재의 아이케이에이(알) 워크스 인코포레이티드(IKA(R) Works inc.)에서 입수 가능함)에 개시되어 있다.

[0066] 이상의 설명은 하기의 예들을 참조하면 더 잘 이해할 수 있을 것이다. 하기의 실시예들은 단지 예시적인 목적으로 제시되었으며 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

예1

[0068] 본 예에서는, 글리옥살 대 AcAm을 0.8몰비로 하여 글리옥살화된 5몰%의 DADMAC(디알릴디메틸암모늄 클로라이드)/AcAm 중합체를 사용한 본 발명의 실시예를 유탕액 안정화제(중합체1)로 사용하였고, 10몰%의 DMAEM*MCQ(디메틸아미노에틸메타크릴레이트 메틸 클로라이드 사자염)/AcAm (아크릴아미드) 유탕액 안정화제(중합체2)와 비교하였다. 시험에 사용된 ASA는 C₁₆ 및 C₁₈ 알케닐쇄들의 혼합물로부터 유래된 상용의 제제(일리노이주 나퍼빌 소재의 날코 컴퍼니에서 입수 가능한 N7540 제품)로서, 하기의 시험 방법에서 100% 농도(일반적으로 ASA는 순수한 형태로 사용가능함)로 사용되었다.

[0069] 시험은 폐지(old corrugated container)에서 유래된 100% 재생 섬유를 사용하여 라이너 원지(linerboard)를 하루에 약 600톤을 생산하는 이중 헤드박스 푸어드리니어 판지 제조기(dual headbox Fourdrinier paperboard machine)에서 수행하였다. 시험 방법은 내부 사이징 도포용의 유탕액 안정화제로 중합체2 대신 중합체1을 치환하는 것을 포함한다. 중합체1 대 중합체2의 비를 천천히 증가시켜서, 5번 릴에서는 1:1이었던 것이 8번 릴에서는 1:0으로 종료하였다. 11번 릴에서는, 이 비가 0:1로 변경되었다(즉, 100% 중합체2로 반전되었음). 다양한 비의 중합체들을 제지기의 습부에 있는 유화 스키드(emulsification skid) 상의 사이즈 터빈(size turbine)에 첨가하였는데, 농도(consistency)는 0.35 내지 0.90%에서부터 변화시켰다. 유탕액은 원료 어프로치 상의 압력 스크린 직후에서 헤드박스로 공급하였다. 그 결과를 표1에 나타내었다.

표 1

릴 번호	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
최고치 (10분, 콥법)	115	110	95	92	96	92	83	64	103	111	106	110	103
최저치 (10분, 콥법)	110	106	94	84	88	83	73	54	93	105	95	100	97

[0071] 표1의 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 100% 중합체1(10번 릴)로 사이징하는 경우에서 예상 외로 크게 향상된 결과를 관찰할 수 있었다. 또한, 릴에 있는 시트가 전조해져 갈 때에도 웨트라인(wet line)은 카우치(couch)를 향해 가는 것으로 보인다. 인장 강도 배향(Tensile Stiffness Orientation: TSO)에 의한 섬유 배향은 제지기를 조정해야 할 필요성이 발생될 정도로 충분히 이루어졌다(예컨대, 러시투드래그(rush to drag), 탈수 속도의 대폭 증가를 나타냄). 일부를 중합체1로 치환한 경우(5번 릴)에서는 이 중 어떤 결과도 관찰하지 못하였다.

예2

[0073] 시험은 폐지에서 유래된 100% 재생 섬유를 사용하여 라이너 원지를 하루에 약 600톤을 생산하는 이중 헤드박스 푸어드리니어 판지 제조기에서 수행하였다. 본 예에서는 중합체1과 중합체2를 사용하였고, 이들을 예1에서와 같이 유탕액 안정화제로서 비교하였다. 도 1은 릴의 수분과 증기압을 시간의 함수로 나타낸 그래프이다.

[0074] 도 1에 도시된 데이터로부터 몇몇 예상치 못한 결과를 관찰할 수 있었다. 릴에서의 시트 수분은 중합체1에서 중합체2로 전환한 뒤 수분 만에 7.6중량%에서 6.1중량%로 크게 감소되었다. 그리고 나서, 시트 수분의 감소분은 증기압이 160psi에서 153psi로 감소됨에 따라 자동으로 회복되었다. 또한, 표면층 진공씰 피트 수준(top ply vacuum seal pit level)이 증가하는 것도 관찰할 수 있었는데, 이는 진공 탈수가 더 효과적으로 이루어진다는 것을 나타낸다. 또한, 수분 내에 바닥층 화이트 오버플로우(bottom ply white overflow)가 과잉 증가하는 것도 관찰할 수 있었는데, 이는 형성 영역에서의 탈수량이 증가됨을 나타낸다. 시험 도중 중합체1 유탕액으로

복귀한 경우, 이러한 이점들이 거의 즉각적으로 반전되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, CSF(즉, 펄프 여수도) 시험에서는 중합체2를 갖는 사이징 유탁액을 첨가하는 경우에 배수 속도가 그다지 증가하지는 않았는데, 이는 이러한 통상의 배수 계측(measurement of drainage)이 변하지 않았다는 것을 나타낸다.

[0075] 예3

시험은 폐지에서 유래된 100% 재생 섬유를 사용하여 라이너 원지를 하루에 약 600톤을 생산하는 이중 헤드박스 푸어드리니어 판지 제조기에서 수행하였다. ASA 유탁화용으로 중합체2를 제조하는 데 사용되는 5몰% DADMAC/AcAm 주체를 사용하면 사이징이 감소되는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 알데히드 관능화되지 않은 단순한 양이온성 공중합체는 효율을 손상시킨다는 것을 나타내며 이러한 용도에서는 이와 같은 관능화가 필요하다는 것을 보여준다.

[0077] 예4

시험은 폐지에서 유래된 100% 재생 섬유를 사용하여 라이너 원지를 하루에 약 600톤을 생산하는 이중 헤드박스 푸어드리니어 판지 제조기에서 수행하였다. 중합체2(ASA 사이징 첨가제로 유탁되지 않은 중합체2 자체)를 제지 기의 습부(예컨대, 고농도 지료)에 첨가하면 (증가된 콥 값(increased Cobb value)에 의해 측정할 때) 실질적으로 사이징이 덜 된 것을 관찰할 수 있었고, 이는 본 명세서에서 예시된 유익한 사이징 결과를 달성하기 위해서는 본 발명의 중합체가 ASA 사이징 첨가제의 일부로 첨가되어야만 한다는 것을 보여준다.

[0079] 예5

입자 사이즈를 작게 하고 분포를 좁게 하여 제조된 유탁액을 사용하면 사이징이 개선된다는 점은 공지되어 있다 (예컨대, 미국 특허 제4,657,946호와, 뉴욕 소재의 채프먼 앤드 홀사에서 1991년 출판된 제이 씨 로버트 편저 제지 화학 중 제이 씨 로버트의 "중성 및 알칼리성 사이징"(J. C. Roberts, "Neutral and Alkaline Sizing" in Paper Chemistry, J. C. Roberts, Ed., Chapman and Hall: New York, 1991)). 도 2는 약 1중량%의 계면활성제 (예컨대, 에톡실화 알킬 포스페이트 에스터)를 함유하는 기존의 중합체 유화제와 본 발명의 알데히드 관능화 중합체로 제조된 ASA 유탁액들에 대한 말번 마스터사이저(Malvern Mastersizer) 분포(정해진 직경에 대한 유탁액 입자들의 용적%)를 도시한 도면이다. 도 2에서 알 수 있는 같이, 글리옥살화 DADMAC/AcAm(중량비 10/90)을 이용하여 제조된 유탁액의 중위 직경은 가장 표준적인 유화제(19.8중량%의 DMAEM*MCQ(디메틸아미노에틸 아크릴레이트 메틸 클로라이드 4차 염)/acam(아크릴아미드)(중합체2)과 1중량%의 계면활성제(에톡실화 트리데실 알코올 포스페이트 에스터)로 이루어짐)를 이용하여 제조된 유탁액보다 78% 크다. 또한, 2미크론 이상인 유탁액 사이즈(emulsion size)는 글리옥살화 중합체를 이용하여 제조된 유탁액보다 훨씬 크다. 글리옥살화 중합체로 제조된 유탁액의 사이즈 분포 역시 훨씬 넓은 것으로 나타났다. 또한, 도 2는 글리옥살화 중합체의 경우 입자 사이즈 특성을 가지고 판정하였을 때 불량한 유탁액이 제조된다는 것을 나타내고 있다.

[0081] 글리옥살화 중합체로 제조된 ASA 유탁액의 입자 사이즈 분포가 표준 유화제로 제조된 유탁액보다 불량하기는 하였지만, 도 3은 실험실에서 제조된 수초지에 대해 HST법에 의해서 측정한 사이징 효과가, 우수한 유탁액에 의해서 우수한 사이징이 이루어진다는 당업자들의 일반적인 생각과는 반대로, 예상 외로 글리옥살화 중합체 유탁액보다 우수하다는 것을 나타내고 있다. 도 3의 시험에 사용된 원료는 재생 판지 원료였다. HST 시험으로는 염료 용액이 시트를 투과하는 시간을 광학적으로 측정하는 것에 의해 사이징(시트에서의 수분 투과도)을 평가한다. 수행된 HST 시험에서는, 염료 용액은 1중량%의 포름산을 함유하였다. 도 3은 유탁액 사이즈 분포가 비교 대상 유탁액보다 불량하더라도 글리옥살화 중합체로 제조된 ASA 유탁액의 입자 사이즈 분포를 가지고 제조된 ASA 유탁액들을 이용하면 사이징이 개선된다는 것을 나타내고 있다.

[0082] 본 명세서에서 개시하고 청구하는 모든 조성물과 방법은 본 명세서에서 개시한 내용을 감안하면 과도한 시행착오 없이 제조될 수 있고 실시될 수 있다. 본 발명을 여러 가지 형태로 실시할 수 있으나, 본 명세서에서는 본 발명의 특정한 바람직한 실시예에 대해 설명한다. 본 명세서에서 개시한 내용은 본 발명의 원리를 예시한 것이지 본 발명을 예시한 특정의 실시예에 한정하고자 하는 것은 아니다. 또한, 달리 명시하지 않는 한, "a"란 용어는 "적어도 하나" 또는 "하나 이상"을 포함하는 것으로 해석해야한다. 예를 들어, "장치(a device)"는 "적어도 하나의 장치" 또는 "하나 이상의 장치"를 포함하는 것으로 해석해야 한다.

[0083] 절대적 수치로 혹은 개략적인 수치로 제시한 모든 수치 범위는 양자 모두를 망라하고자 사용된 것이며, 본 명세서에서 사용하는 어떠한 정의도 명료성을 위한 것이지 한정적으로 사용한 것은 아니다. 본 발명의 넓은 범위를 제시하는 수치 범위들과 파라미터들은 근삿값들이지만, 구체적인 실시예에서는 제시된 수치 범위는 가능한 한 정확한 값으로 기술하였다. 하지만, 어떠한 수치라도 근본적으로는 각각의 측정 시험에서 나타나는 표준 편차

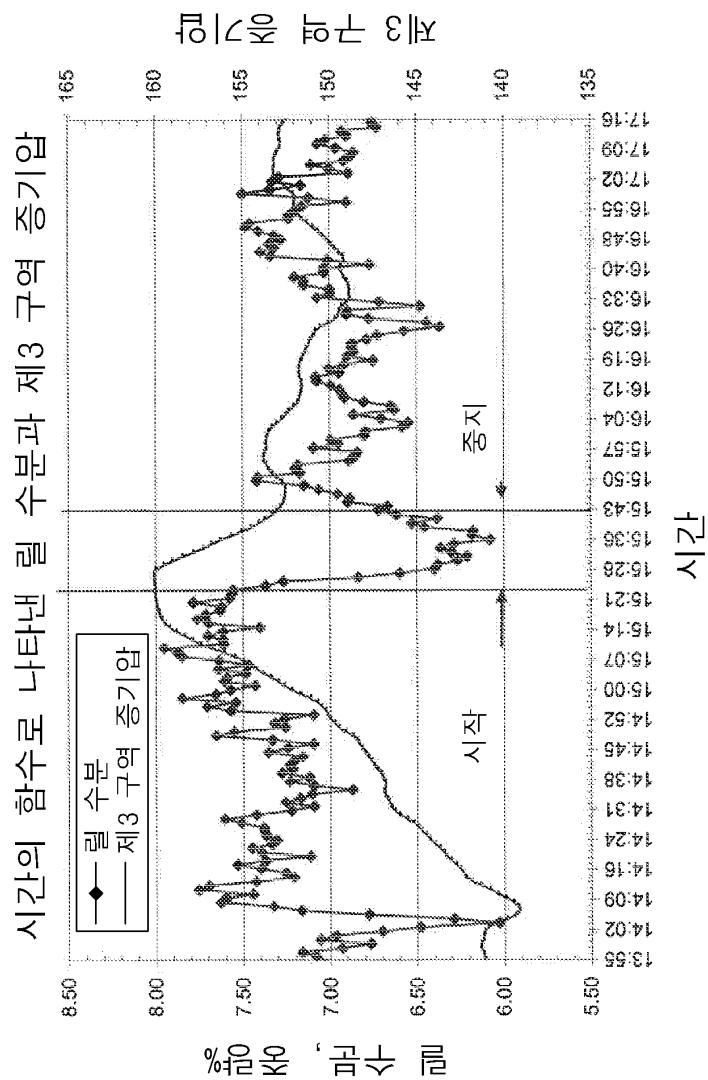
로부터 필연적으로 발생하는 다소 간의 오차를 포함한다. 더욱이 본 명세서에서 개시하는 모든 범위는 그 안에 포함되는 (모든 분수와 정수 값을 비롯한) 모든 하위 수치 범위 각각을 망라하는 것으로 이해하여야 한다.

[0084]

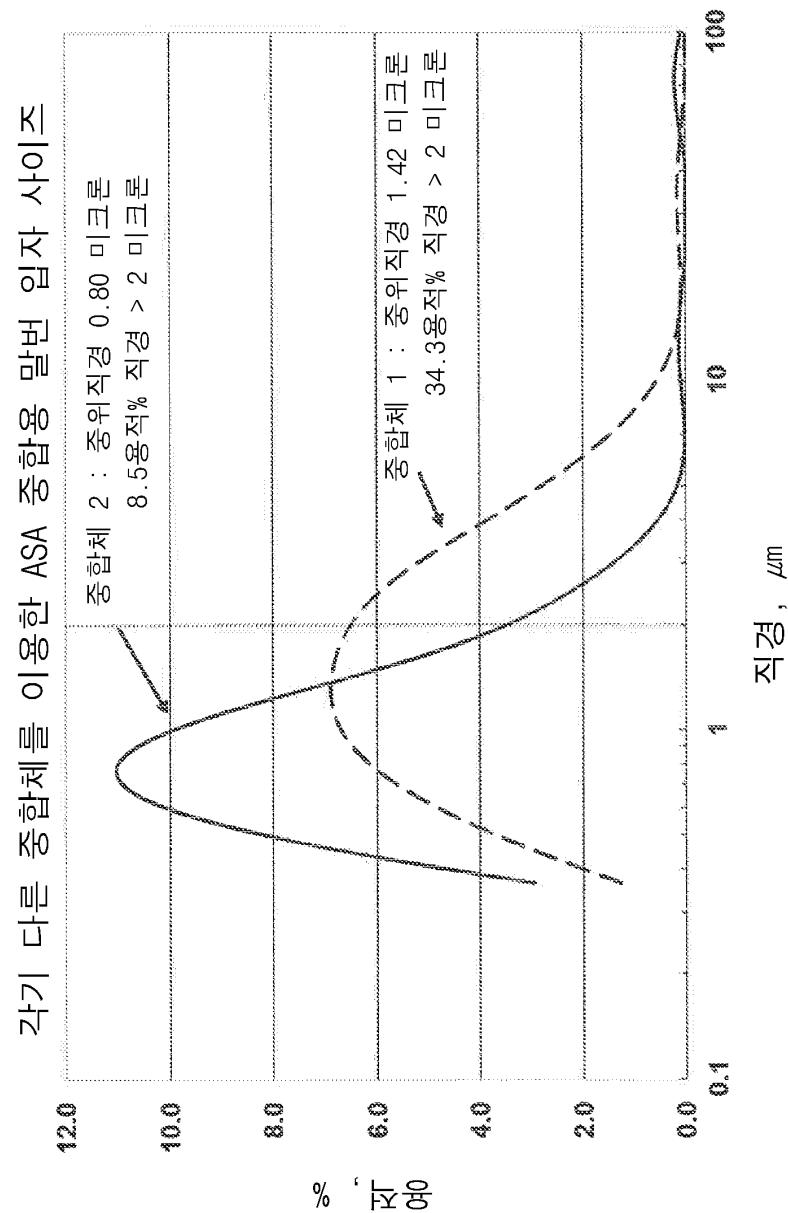
나아가 본 발명은 본 명세서에서 기술하는 다양한 실시 형태의 전부 또는 그 일부의 모든 조합 가능한 형태들을 망라하고 있다. 본 명세서에서 인용하는 모든 특허, 특허 출원, 과학 논문, 기타 참고 문헌 및 이들 내에 인용된 모든 참고 문헌은 그 전체 내용을 원용하여 본 명세서 내에 포함시킨다. 당업자라면 본 명세서에서 설명하는 현재의 바람직한 실시예에 대한 많은 변형례와 변경례를 자명하게 인식할 것이다. 본 발명의 취지와 범위 내에서 본 발명이 피하는 장점을 회생하지 않고 이러한 변형과 변경을 이를 수 있다. 따라서 이러한 변형례와 변경례도 첨부하는 청구 범위에 포함됨을 밝혀 둔다.

도면

도면1



도면2



도면3

