

핀랜드 핀-21530 파이미오 케튜티에 4

(74) 대리인

박장원

심사관 : 박종일

(54) 중합체 분산액 및 그 제조 방법

요약

본 발명은 단량체와 전분의 공중합체를 함유하는 전분-기초 중합체 분산액에 관한 것이다. 또한 본 발명은 상기 분산액의 제조 방법과 종이용 표면 사이징 첨가제로서, 그리고 초지기(paper machine)의 습한 말단부(wet end)에 첨가하는 종이용 습강화제(wet strengthener) 및 건강화제(dry strengthener)로서, 상기 분산액의 용도에 관한 것이다.

명세서

기술분야

본 발명은 단량체(monomer)와 전분의 공중합체(copolymer)를 함유하는 전분-기초의 중합체 분산액(starch-based polymer dispersion)에 관한 것이다. 또한 본 발명은 상기 분산액의 제조 방법과 종이(paper) 제조에 있어서 상기 분산액의 용도, 특히, 종이용 표면 사이징(sizing) 첨가제 및 초지기(paper machine)의 습한 말단부(wet end)에 첨가되는 종이용 습강화제(wet-strengthener) 및 건강화제(dry-strengthener)로서의 상기 분산액의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 사용되는 종이(paper)라는 용어는 목재-함유 섬유나 화학 처리된 섬유 또는 재생 섬유 또는 이들의 혼합물을 이용하여 제조한 종이 및 판지(paperboard)를 의미한다. 상기 종이는 고급 용지, LWC 용지, SC 용지 및 신문 용지, 포장용 판지(packaging board) 및 접을 수 있는 박스판지(folding boxboard)를 포함한다.

배경기술

미국 특허 제4,301,017호(스탠다드 브랜드즈사)는 수성 중합체 분산액에 대해 기재하고 있는데, 이 분산액은 가늘게 된(thinned) 또는 분해된(degraded) 전분 유도체 수용액의 존재하에서 적어도 하나의 비닐 단량체를 공중합(co-polymerization)함으로써 얻어진다. 이 때 이용되는 전분 유도체는 디에틸아미노에틸, 아세틸, 시아노에틸 또는 카르바모에틸 유도체 등이다. 그러한 유도체는 중성 pH 값에서 약간 이온성을 띠며, 제지 공정 상에서의 최상의 작용은 유도체가 부분적으로 이온화되는 낮은 pH 값($\text{pH} < 6$)에서 달성된다. 요즘 대부분의 제지 공정은 중성에서 이루어지므로, 중합체 또한 6 내지 9, 바람직하게는 7 내지 8.5 범위의 pH 값에서 작용해야 한다. 상기 언급된 특허에서 사용된 전분 및 상기 언급된 치환체를 갖는 전분의 치환도(degree of substitution)는 적어도 0.05이어야 한다. 중합 전에, 전분은 효소적으로 분해되거나 가늘게 되어 0.12 내지 0.28 dl/g 범위의 고유 점도값을 가지는 것이 바람직하다. 중합 촉매(개시제)로는 Ce(IV) 염이 사용된다.

독일 특허 제37 02 712호(미국 제4,835,212호; BASF AG)에는 0.04 내지 0.12 dl/g의 고유 점도를 가지는 전분으로부터 중합체 분산액을 제조하는 것이 기재되어 있다. 또한 상기 특허에 사용된 전분도 중합 이전에 고도로 효소 분해시킨다. 그 실시예에서는, 0.07의 최대 치환도(DS)를 가진 약간 양이온성인 시판 전분이 사용된다. 특허 독일 제3,702,712호에서는 단량체로서 20 내지 65 중량%의 아크릴로니트릴 또는 메틸아크릴로니트릴, 80 내지 35 중량%의 아크릴산 에스테르, 그리고 0 내지 10 중량%의 기타 공중합 가능한 단량체를 함유하는 단량체 혼합물이 총 중합체를 기준으로 하여, 40 내지 140 중량부로 사용된다. 촉매로는 과산화물이 사용된다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 종래의 공지된 분산액과 비교하여 신규한 조성과 개선된 반응성, 그리고 종이 섬유에 대한 우수한 보존력 및 부착력을 가진 분산액을 제공하는 것이다. 본 발명에 있어 분산액은 종이 표면 사이징에서 첨가제로서 그리고 초지기의 습한 말단부에 첨가하는 종이용 습강화제 및 건강화제로서 이용될 수 있다. 본 발명은 또한 상기 분산액의 제조 방법에 관한 것이다.

표면 사이징에 있어서는, 일반적으로 인쇄적성(printability)을 향상시키기 위해 상이한 종류의 중합체들을 표면-사이징된(surface-sized) 전분에 첨가시킨다. 이러한 중합체는 말레산, 여러가지의 아크릴레이트 등과 스타이렌의 공중합체일 수 있다. 이러한 경우에, 첨가된 값비싼 중합체의 효과는 전혀 활용되지 않을 것이며, 한편 상기 중합체들은 전분과 완전히 상호 혼화되지 않기 때문에(열역학적 용해 상수가 서로 너무나 다르다), 건조시 완전하게 상호간에 혼화되는 중합체성 네트워크(상호침투 네트워크)를 형성하지 않는다.

본 발명의 하나의 목적은 사용된 표면 사이징 전분의 입자들과 유사한 표면 구조를 가지고 있는 중합체 입자들을 제조하는 것이며, 그 결과 두 입자들은 완벽한 상호침투 네트워크를 이루게 된다. 이것은 중합체 중간체(polymer intermediate) 및 개시 배치(starting batch)로서 표면 사이징제(sizing agent) 자체 내에 있는 전분과 화학적으로 유사한 전분 또는 동일한 전분을 이용함으로써 달성된다. 그러므로, 중합시 형성된 입자는 전분 필름 내에 잔류하고 건조시 분리되지 않는다. 만일 중합 이전에 전분이 효소적으로 분해되지 않는다면, 중합체를 안정화시키기 위해 단지 전분 그 자체보다는, 예컨대 유화제(emulsifier) 또는 수용성 단량체 등 다른 수단이 필요하다. 그런 경우에 중합체의 표면 구조는 더 이상 표면 사이징 전분의 표면 구조와 유사하지 않다.

장치의 습한 말단부 시스템에 적합한 양이온성 값 및 기타 성질을 가진 전분 유도체를 각 초지기에 맞춤(customizing)으로써 초지기 상의 펄프 내로 첨가하기에 적합한 공중합체를 조제할 수 있다. 또한 본원 발명에서의 안내 원리(guiding principle)는 중합체 입자의 표면 구조가 습한 말단부에서 사용된 전분 또는 전분-기재 강화제의 분자 구조(분자량, 양이온성 값, 분지(branching) 등)와 가능한 한 유사하다는 것이다. 그러므로, 중합체는 건조시 전분 매트릭스로부터 분리되는 것이 아니라 완전한 상호침투 네트워크를 형성한다.

상기 언급한 두 과정과는 달리, 본 발명에서는 분해되지 않은 전분 또는 약간 산화된(예컨대, 과산화물-산화된(peroxide-oxidized) 또는 차아염소산염-산화된(hypochlorite-oxidized)) 전분을 사용함으로써 공중합체를 제조하는 것이 가능하다. 예를 들어 전분으로는 감자 전분, 옥수수 전분, 보리 전분, 밀 전분 또는 타피오카 전분이 쓰일 수 있으며, 이 중에서 감자 전분과 옥수수 전분이 바람직하다. 중합 전에 전분은 효소 분해되지 않으며, 따라서 전분은 적어도 1.0 dl/g, 바람직하게는 1.5 내지 15 dl/g, 더욱 바람직하게는 3 내지 15 dl/g의 고유 점도를 가진다.

본 발명에 따른 중합체 분산액은 안정하고, 제조 공정 중에도 그 점도가 그다지 많이 증가하지 않는다. 산화된 전분을 사용함으로써, 산화시 형성된 카르복실 그룹을 중합체를 안정화시키는 데 활용할 수도 있다. 전분의 큰 분자량은 또한 입자를 입체적으로 안정화시킨다. 또한 산화와 양이온화 시 형성된 이온성 그룹이 입자를 안정화시키므로, 중합 시 입자의 안정화에 수용성 단량체가 필요치 않다. 전분의 효소적 처리에서는, 그러한 안정화 그룹이 형성되지 않으며 또한 입체적 안정화도 나타나지 않는다. 그러므로 일반적으로 사이징을 손상시킨다고 알려진 유화제의 사용이 필요하다. 동시에 종이의 강도 특성도 급격히 손상된다.

본 발명에 따른 중합체 분산액을 제조하는 동안, 전분은 소기의 용도에 따라 적합한 양이온화제(cationizing chemical)에 의하여 바람직하게 양이온화되어, 그 결과 표면 사이징 적용에 있어서 DS 값이 0.01 내지 1.0, 바람직하게는 0.01 내지 0.08이고, 펄프 사이징 적용에 있어서는 0.05 내지 1.0, 바람직하게는 0.08 내지 1.0, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.5이 된다. 그러나 천연 또는 음이온성 전분이 또한 사용될 수 있다.

만약 전분을 양이온화하는 경우, 적절한 양이온화제는 4가 질소를 함유하는 양이온화제, 예컨대 1,3-에폭시 또는 1,3-하이드로클로라이드 유도체를 포함한다. 2,3-에폭시프로필트리메틸 암모늄 클로라이드는 바람직한 양이온화제이다. 전분이 알칼리성 수성 용액(pH > 7, 바람직하게는 9 내지 11) 내에서 용해 가능한 형태로 존재하는 때에 양이온화가 수행된다. 그런 다음 수성 전분 용액은 50% 이하, 바람직하게는 10 내지 35%의 고형물 함량과 60°C 이상, 바람직하게는 75 내지 90°C의 온도를 가진다. 또한 천연 전분의 산화 및 양이온화는 동시에 이루어질 수 있으나, 산화는 양이온화 이전에 수행되는 것이 바람직한다. 그 이유는 천연 전분의 젤라틴화때문에 먼저 수행되어야만 하는 산화보다 양이온화는 더 높은 온도에서 일어나는 것이 바람직하기 때문이다.

본 발명의 발명자들은, 종래의 공지된 공정과 달리, 양이온성 및/또는 음이온성 치환기에 의해 달성되는 적절한 치환도를 갖는 보다 큰 분자량(즉 보다 큰 고유 점도)을 가진 전분과 적절한 단량체 조성물이 사용되는 때에는, 공중합시 최상의 결

과가 달성된다는 것을 발견해 냈다. 본 발명에서 적합한 단량체 조성물은 최소 필름 형성 온도(minimum film forming temperature, MFT)에서 우수한 필름 형성 능력을 갖고 형성되는 공중합체를 제공한다. 여기서 최소 필름 형성 온도의 범위는 -50 내지 200℃, 바람직하게는 0 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 0 내지 70℃, 보다 더욱 바람직하게는 10 내지 50℃, 가장 바람직하게는 20 내지 50℃이다. 가장 바람직하게는, 적어도 둘 이상의 중합가능 단량체를 함유하는 혼합물이 사용되는데, 둘 이상의 단량체 중 적어도 하나는 비닐 단량체이다. 예컨대, 전분의 양이온성이 높아지면 높아질수록, 중합체 분산액의 필름 형성 온도가 낮아지는 것과 같이, 전분의 양이온화도 또는 음이온화도가 전분의 필름 형성 온도에 영향을 미치는 점에 주목해야만 한다. 중합 초기에 전분을 첨가하는 것이 바람직하지만, 그 일부는 나중에 중합의 전파 단계(propagation step)라고 알려진 단계 동안에 첨가될 수도 있다.

단량체로는 예컨대, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 비닐 아세테이트 등을 사용할 수 있다. 두 개의 단량체 중의 적어도 하나는 스티렌과 같은 소수성 단량체인 것이 단량체 혼합물로서 바람직하다.

따라서, 본 발명은 산물의 고형물 함량을 기준으로 하여, 하기 성분으로 구성된 중합체 분산액에 관한 것이다.

a) 양이온화 및/또는 음이온화되는 경우, 양이온성 또는 음이온성 치환기에 관하여 0.01 내지 1의 치환도(degree of substitution, DS)와 >1.0 dl/g의 고유 점도를 갖는 전분 5 내지 50%, 바람직하게는 5 내지 40%,

b) 그 성분들로부터 형성되는 중합체의 필름 형성 온도가 -50 내지 200℃, 바람직하게는 0 내지 100℃, 그리고 더욱 바람직하게는 0 내지 70℃인 적어도 하나의 비닐 단량체를 포함하는 단량체 혼합물 50 내지 95%, 바람직하게는 60 내지 95%, 및

c) 물

상기 언급한 치환도를 달성하는 치환기는 양이온성 치환기가 바람직하고, 추가로 그 전분은 부가의 음이온성 치환기를 함유할 수 있다. 상기 정의된 치환도는 음이온성 치환기에 의하여 상응하게 달성될 수 있고, 그 전분은 추가로 양이온성 치환기를 함유할 수 있다.

상기 기재하고 있는 중합체 분산액에서 전분의 치환도, 구체적으로 양이온화도는 0.04 내지 1.0이고, 고유 점도는 1.5 내지 15 dl/g이다. 바람직한 단량체 혼합물은 40 내지 70%의 아크릴레이트와 30 내지 60%의 스티렌으로 이루어진다.

또한 본 발명은 산물의 고형물 함량을 기준으로, 5 내지 50%, 바람직하게는 5 내지 40%의 전분, 0 내지 19%의 아크릴로니트릴, 10 내지 60%의 아크릴레이트 및 10 내지 60%의 스티렌 그리고 물로 이루어진 중합체 분산액에 관한 것이다.

본 발명에 따른 바람직한 중합체 분산액은 산물의 고형물 함량을 기준으로, 15 내지 40%, 바람직하게는 15 내지 35%의 전분, 5 내지 19%의 아크릴로니트릴, 20 내지 50%의 아크릴레이트 및 20 내지 40%의 스티렌 그리고 물로 이루어진다.

본 발명에 따른 특히 바람직한 중합체 분산액은 산물의 고형물 함량을 기준으로, 약 0.05의 치환도와 3 내지 15 dl/g의 고유 점도를 가진 전분 20%, 아크릴로니트릴 19%, 아크릴레이트, 바람직하게는 부틸 아크릴레이트 및/또는 2-에틸헥실아크릴레이트 30%, 스티렌 31% 그리고 물을 함유한다.

사용 준비가 된 수성 중합체 분산액은 예컨대, 10 내지 60%, 바람직하게는 20 내지 50%, 더욱 바람직하게는 25 내지 40%, 그리고 가장 바람직하게는 25 내지 35%의 고형물 함량을 가질 수 있다.

본 발명의 방법에서, 상기 언급하고 있는 중합체 분산액을 제조하기 위하여, 적어도 하나의 비닐 단량체를 포함하는 단량체 혼합물은 전분 수용액의 존재하에서 공중합되고, 이렇게 형성된 중합체는 -0 내지 200℃, 바람직하게는 0 내지 70℃의 필름 형성 온도를 가진다. 또한 전분 상에서 단량체의 중합은 단량체 형태 각각을 반응 혼합물에 따로이 첨가하고 그 단량체를 다음 단량체가 첨가되기 전에 전분 상에 중합화시키는 일련의 단계에 의하여 수행될 수 있다.

본 발명의 잇점 중 하나는 분자량이 크다고 할지라도, 중합 동안 점도가 그다지 많이 증가하지 않는다는 점이다. 그 외에도, 전분 상에 이온성 그룹의 치환도가 약간 더 높고 전분의 분자량이 클 때에는, 특히 아크릴로니트릴의 양을 19% 이하로 감소시키는 것이 가능한 것으로 관찰되었다. 이러한 경우에, 침전 중합이라고 알려진 메카니즘에 의하여 중합이 뚜렷하게 진행됨을 발견하였다. 이러한 메카니즘에서, 소수성 그룹이 물에 완전히 녹아 있는 전분 분자 상에 결합하고, 이들 그룹은 수상(water phase)으로부터 이탈하려고 시도한다. 이로 인하여 초기 입자 내로 사슬의 침전이 일어난다. 이 단계는 첫번째 중합 단계라고 불려진다. 그런 다음, 수용액 내에서 개시가 일어난다.

사용된 개시제(initiator)는 그 자체로서(per se) 공지된 개시제, 예컨대 과황산암모늄(ammonium persulfate)이나 과황산 나트륨(potassium persulfate) 또는 과산화물, 바람직하게는 황산구리-과산화수소 산화환원쌍(redox pair)일 수 있다. 중합 온도는 70 내지 90°C, 바람직하게는 75 내지 80°C이고 pH는 7 이하, 바람직하게는 3 내지 5이다. 첨가 전분은 건조 단량체 혼합물을 기준으로, 2 내지 200%, 바람직하게는 10 내지 100%, 더욱 바람직하게는 10 내지 60%, 가장 바람직하게는 10 내지 50%이다.

두번째 중합 단계는, 형성된 초기 중합체(polymer embryo)가 성장하고 성장 중인 초기 입자 내로 확산되는 단량체 양이 증가하는 때에, 시작된다. 이 단계는 중합의 전파(propagation) 단계로 알려져 있다. 형성된 입자를 이온성 그룹이 안정화시키기 시작할 때까지, 입자의 응집이 계속 이어진다. DLVO 이론에 따른 이러한 안정화의 결과 입자의 양이 안정해지고, 콜로이드 화학에서 알려진 방식으로 안정한 에너지 범위에 정착된 입자 사이즈가 얻어진다. 따라서 형성된 초기 입자는 성장 중인 중합체 입자에 대해 초기 입자로서 작용한다. 이러한 경우에, 상기 메카니즘은 표면 활성제 없이도 작용하고 있다. 독일 특허 제 3,702,712호에서도 표면 활성제를 필요로 하는데, 이는 이러한 경우에 중합이 고전적인 하킨스 모델(Harkins' model)(W.D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1428)을 따라 진행된다는 것을 입증한다. 이 모델에서 단량체는 처음에 미셀에 위치하며, 여기서 개시(initiation)가 시작된다.

세번째 중합 단계는, 유리(free) 단량체가 사용되고 단지 그것이 입자 내에만 존재하는 때에, 시작된다. 이는 종결(termination) 단계로서 알려져 있다. 지금까지 중합체 입자의 양, 직경 및 표면 전하가 형성되어졌다.

본 발명에 따른 방법을 사용함으로써, 신규한 조성과 서로 적당히 떨어져 중합된 적당한 길이의 합성 중합체 분자들을 가지는 고강도(high strength)의 공중합체가 제공된다. 놀랍게도, 형성된 단일중합체(homopolymer)의 양은 아주 소량이다.

이러한 중합 방법을 사용함으로써, 우수한 부착성과 응집 강도를 가진 종이 만들어진다. 그 외에도 종이 제조 공정에 있어, 본 발명의 중합체는 섬유에 대한 우수한 보존성과 부착성을 가지며 초기의 습강도를 개선시키는데, 이러한 성질은 새롭고 빠른 속도의, 예컨대 슈 프레스(shoe presses)를 포함하는 '갭 포머'기(gap former machine)가 특히 요구하는 성질이다. 분명하게 관찰되는 또다른 특징은 본 제조 방법에 의해 만들어진 중합체가 대부분의 다른 합성 중합체보다 초기기의 실린더를 덜 더럽힌다는 점이다. 본 발명에서는 중합체의 표면 구조가 입자와 섬유 사이에 수소 결합의 형성을 가능케 하는 것으로 가정하였으나, 오히려 세척에 의해 기계 파트의 표면으로부터 보다 쉽게 제거된다.

종이 펄프 및 표면 사이징의 적용 모두에 있어, 본 발명의 중합체는 사용된 펄프 또는 표면 사이징 전분과 충분히 용화되어서, 중합체가 건조되는 동안 아무런 분리 현상도 일어나지 않음을 발견하였다. 그러므로 종이 강도가 최상의 상태이다.

표면 사이징 적용에 있어서는, 표면 사이징 전분의 양을 기준으로, 일반적으로 약 1 내지 10%의 중합체를 사용한다. 그런 다음 전분과 중합체의 혼합물을 사이즈 프레스(size press)를 사용하여 정상적으로 종이 표면에 첨가시킨다. 특히 고급 용지의 적용에 있어, 중합체가 표면 사이징 전분과 완전히 혼합되는 경우 한층 나은 인쇄적성이 달성된다. 종이의 잉크-젯 성질 또한 개선된다. 즉, 종이가 칼라 잉크-젯 프린팅에 보다 우수한 적합성을 갖는다. 종이 섬유에 대한 중합체의 부착성은 중합체를 안정화시키는 데 사용한 전분의 양이온화도를 약간 증가시킴으로써 추가적으로 개선시킬 수 있다.

하기의 실시예에서, 전분 1은 9 dl/g의 고유 점도를 갖는 과산화물-산화된(peroxide-oxidized) 감자 전분이고, 전분 2는 1.5 dl/g의 고유 점도를 갖는 차아염소산염-산화된(hypochlorite-oxidized) 감자 전분이며, 전분 3은 9 dl/g의 고유 점도를 가지는 차아염소산염-산화된(hypochlorite-oxidized) 감자 전분이다. 모든 전분의 고형물 함량은 82%이다.

실시예

실시예 1

61.2부의 전분 1을 487부의 물로 슬러리화시킨다. 그 혼합물에 10% 수산화나트륨 용액을 10부 첨가하고 그 혼합물을 80°C로 가열시킨다. 12.2부의 양이온화제(74%)를 첨가시키고 5시간 동안 반응시킨다. 이 단계에서, 전분의 양이온화도는 0.15이고 고유 점도는 10 dl/g이다. 5% 염산 9.1부를 첨가하여 반응 혼합물의 pH를 낮춘다. 10부의 0.5% 황산구리(II) 용액을 첨가한다. 38.1부의 아크릴로니트릴, 100.3부의 부틸 아크릴레이트 및 62.2부의 스티렌을 함유하는 단량체 혼합물과 5% 과산화물 용액(110.6부)을 동시에 주입하기 시작한다. 단량체 혼합물은 5시간 동안에 주입시키고, 과산화물 용액은 5.5시간 동안에 주입시킨다. 반응 혼합물을 추가로 1시간 동안 반응시킨다. 얻어진 최종 산물이 28%의 고형물 함량을 가진 분산액이다.

실시예 2

140.6부의 전분 2를 378부의 물로 슬러리화시킨다. 0.5% 황산구리(II) 수용액 24부를 첨가하고, 그 혼합물을 80℃로 가열시킨다. 전분을 물에 용해시키는데 필요한 시간을 충분히 확보하기 위해 혼합물을 약 30분 동안 상기 온도에서 교반시킨다. 115.3부의 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 115.3부의 스티렌을 함유하는 단량체 혼합물과 5% 과산화물 용액(230.5부)을 동시에 주입하기 시작한다. 단량체 혼합물은 4시간 동안에 주입시키고 과산화물 용액은 4.5시간 동안 주입시킨다. 반응 혼합물을 추가로 1시간 동안 반응시킨다. 얻어진 최종 산물이 34%의 고형물 함량을 가진 분산액이다.

실시예 3

61.1부의 천연 감자 전분과 0.05부의 황산구리(II)를 554.8부의 물과 혼합시킨다. 그 혼합물에 10% 수산화나트륨 용액을 10부 첨가하고 그 혼합물을 45℃로 가열시킨다. 그 혼합물에 5% 과산화수소 용액 10부를 30분 동안에 첨가한 후 그 혼합물을 45℃에서 추가로 1시간 동안 교반시킨다. 반응 혼합물에 12.2부의 양이온화제(74%)를 첨가하고 그 혼합물을 80℃에서 가열하며 4시간 동안 반응시킨다. 이 단계에서, 전분의 양이온화도는 0.15이고 통상의 반응 조건에서 이 전분은 5 dl/g의 고유 점도를 가진다. 5% 염산 9.1부를 첨가하여 반응 용액의 pH를 낮춘다. 38.1부의 아크릴로니트릴, 100.3부의 부틸 아크릴레이트 및 62.2부의 스티렌을 함유하는 단량체 혼합물과 5% 과산화물 용액(110.6부)을 동시에 주입하기 시작한다. 단량체 혼합물은 5시간 동안에 주입시키고 과산화물 용액은 5.5시간 동안에 주입시킨다. 반응 혼합물을 추가로 1시간 동안 반응시킨다. 얻어진 최종 산물이 26%의 고형물 함량을 가진 분산액이다.

실시예 4

61.2부의 전분 3을 487부의 물로 슬러리화시킨다. 그 혼합물에 10% 수산화나트륨 용액을 10부 첨가하고 그 혼합물을 80℃로 가열시킨다. 4.1부의 양이온화제를 첨가하고 5시간 동안 반응시킨다. 이 단계에서, 전분의 양이온화도는 0.05이고 고유 점도는 1.5 dl/g이다. 5% 염산 9.1부를 첨가하여 반응 혼합물의 pH를 낮춘다. 10부의 0.5% 황산구리(II) 용액을 첨가한다. 38.1부의 아크릴로니트릴, 100.3부의 부틸 아크릴레이트 및 62.2부의 스티렌을 함유하는 단량체 혼합물과 5% 과산화물 용액(110.6부)을 동시에 주입하기 시작한다. 단량체 혼합물은 5시간 동안에 주입시키고 과산화물 용액은 5.5시간 동안에 주입시킨다. 반응 혼합물을 추가로 1시간 동안 반응시킨다. 얻어진 최종 산물이 28%의 고형물 함량을 가진 분산액이다.

실시예 5: AKD(alkylketen dimer, 알킬케텐 이합체)와 중합체성 사이즈(polymeric size)의 건조 강도(dry strength) 효과의 비교

종이(80 g/m²)를 1 m의 지펄 폭(web width)과 80 m/분의 속도로 파이로트(pilot) 초지기(pilot paper machine)를 사용하여 생산한다. 사용된 셀룰로스는 25 내지 30°SR의 여수도(freeness)가 되도록 고해(beating)시킨 자작나무와 소나무(60/40)의 혼합물이다. 그 외에, 총 펄프 함량을 기준으로, 충전제(PCC 및 GCC의 혼합물) 25%, 0.045의 양이온화도(degree of cationicity, DS)를 가진 펄프 전분 0.8% 및 보존제(retention agent)를 사용한다.

펄프: 여수도 28. SR의 자작나무 60%, 여수도 25. SR의 소나무 40%

충전제(filler): GCC 17.5%, PCC 7.5%

보존제(retention): 페르콜(Percol) 162 0.02%, 벤토나이트(bentonite) 0.1%

펄프 전분: 라이사밀(Raisamy1) 145 C

사이즈(건조 펄프의 양을 기준으로, 첨가된 활성 사이즈의 양)	인장 강도 지수 [Nm/g]	공극률 [ml/분]
AKD(0.15%)	59.9	1360
실시예 4의 분산액(1.5%)	63.8	1020

양 시료의 사이징도는 동일하고, Cobb₆₀ 값은 약 28 g/m²이다.

실시예 6: 층간 강도(inter-laminar strength)의 측정

실험실에서 초지기(sheet former)로 종이(300 g/m²)를 생산한다. 사용된 펄프의 조성은 갈색 재생 펄프(60%), 혼합 재생 펄프(20%) 및 세미 펄프(20%)이다. 그 외에, 양이온화도(DS) 0.015의 스프레이 전분 2%를 사용한다.

첨가 물질 및 활성제의 양	층간 강도 [J/m ²]
실시예 4의 분산액 1.0%	334
레진(resin) 사이즈 0.6% + 알룸(alum) 1.8%	210
ASA 0.1% + 알룸 0.5%	303
AKD 0.1% + 알룸 0.5%	326

모든 시료의 사이징도는 동일한 수준이고, Cobb₆₀ 값은 27 내지 29 g/m² 범위이다.

실시예 7: 습윤 인장 강도(wet tensile strength)의 측정

종이(50 g/m²)를 1 m의 지필 폭(web width)과 100 m/분의 속도로 파이롯트 초지기(pilot paper machine)를 사용하여 생산한다. 종이가 여전히 젖어 있는 동안, 첫 건조 구역으로부터 시료를 채취하여 지체 없이 측정한다. 사용된 펄프는 여수도(freeness) 66 내지 68. SR가 되도록 고해(beat)시킨 것으로, 신문 용지를 제조하는데 사용되는 통상적인 기계 펄프이다. 그 외에, 총 펄프 함량을 기준으로, 충전제 15%, 0.2의 양이온화도(DS)를 가진 펄프 전분 0.4% 및 보존제를 사용한다.

펄프: TMP

충전제: 오미알라이트(Omyalite) 60 10%

보존제: 하이드로콜(Hydrocol) 878 0.04%, 하이드로콜 0 0.2%

펄프 전분: 0.4%

실시예 1의 분산액: 0.4%

	영점*	실시예 1의 분산액
건조 인장 강도 지수 [Nm/g]	28.2	32.1
습윤 인장 강도 지수 1 [Nm/g]	3.0	3.5
습윤 인장 강도 지수 2 [Nm/g]	7.0	8.7
소수성 [s]	34	89
공극률 [$\mu\text{m}/\text{Pas}$]	7.78	4.55

* 실시예 1에서 조제된 분산액을 사용하지 않고 제조된 종이

회분 함량이 강도에 영향을 미치는 한, 습윤 인장 강도 지수 2에서 테스트점의 회분 함량을 고려한다.

실시예 5 내지 7을 토대로 하여, 본 발명의 중합체 분산액은 종이용 건강화제 및 습강화제 모두로 작용한다. 양이온성 보호 콜로이드 때문에 그 중합체는 음이온성 섬유에서 유지된다. 시험 데이터를 기초로 하여, 중합체성 분산액이 종이의 소수성을 개선시키고, 종이의 습한 말단부에 첨가되는 보편적인 사이징제와는 달리, 종이의 강도 또한 개선시킴을 알 수 있다.

실시예 8: 표면 사이징 시험

원지(base paper)(80 g/m²)의 셀룰로스는 여수도 25°SR이 되도록 고해 (beating)시킨 자작 및 솔(60/40)의 혼합물이다. 그 외에도, 총 펄프 함량을 기준으로, 충전제(PCC) 25%, 양이온화도(DS) 0.035의 펄프 전분 0.8% 및 보존제를 사용한다. 종이는 1 m의 지필 폭(web width)과 100 m/분의 속도로 파이로트 초지기(pilot paper machine)를 사용함으로써 생산된다.

건조 전분의 양을 기준으로, 5%의 건조 중합체를 첨가시킨 10% 양이온성(DS 0.015) 감자 전분 용액을 사용하여 종이를 사이즈 프레스(size press)시킴으로써 표면-사이징시킨다. 어떤 중합체도 없는 전분 용액을 영점으로 둔다.

표면-사이징된 종이의 HST(헤르쿨레스 사이징 시험, Hercules Sizing Test)를 1% 포름산에 용해된 2% 아크로스 나프톨 그린 용액을 사용하여 측정한다.

영점 1초

실시에 1 97초

실시에 2 28초

실시에 4 48초

비교예 1 10초

비교예 2 24초

비교예 1은 독일 특허 제3,702,712호의 실시예 5에 따라 조제한다. 비교예 2는 하이드록시프로필 전분 대신에 실시예 2와 같은 산화된 전분을 사용함으로써 특허 공개 제WO 95/13194호의 실시예 4에 따라 조제한다.

비교예 1

0.035의 양이온화도(DS)를 가진 차아염소산염-산화된 감자 전분 42.4부를 142부의 물과 혼합시킨다. 그 혼합물을 80°C로 가열시킨 후에, 10% 아세트산 칼륨 용액 26부와 1% 알파-아밀라아제 용액 18부를 첨가시킨다. 그 혼합물을 추가로 20분 동안 반응시킨 후, 7.5부의 빙초산을 첨가시킨다. 그런 다음 1% 황산구리 용액 9부와 30% 과산화수소 용액 1.75부를 더한다. 그 혼합물을 20분 동안 반응시킨 후에, 측정된 그 용액의 고유 점도는 0.07 dl/g이다. 1.8g의 30% 과산화수소 용액을 그 혼합물에 첨가시킨다. 93.7부의 아크릴로니트릴, 76.4부의 부틸 아크릴레이트 및 50부의 물에 용해된 25%의 시판되는 선형 도데실벤젠설포네이트(dodecylbenzenesulfonate)의 나트륨염 0.8부로 이루어진 에멀전과 3.12%의 과산화물 용액(50부)를 동시에 주입하기 시작한다. 그 에멀전을 1시간 동안에 주입시키고 과산화물 용액은 1.75시간 동안에 주입한다. 과산화물을 완전히 주입시킨 다음, 그 혼합물을 15분 동안 85°C에서 추가로 가열시킨다. 얻어진 산물이 43%의 고품질 함량을 가진 분산액이다.

비교예 2

49.5부의 전분 2, 0.07부의 알파-아밀라아제 및 0.07부의 아세트산 칼륨을 446.20부의 물과 혼합시키고, 그 혼합물을 85°C로 가열시킨다. 그 혼합물에 0.04부의 알파-아밀라아제를 첨가시키고 추가로 20분 동안 반응시킨다. 그 혼합물에 8.22부의 빙초산, 11부의 1% 황산구리 용액 및 1.14부의 30% 과산화수소 용액을 첨가시키고 그 혼합물을 추가로 20분 동안 교반시킨다. 측정된 그 혼합물의 고유 점도는 0.05 dl/g이다. 그 혼합물에 27.4부의 메타크릴 아미도프로필메틸 암모늄 클로라이드(methacrylic amidopropylmethyl ammonium chloride), 4.1부의 아크릴산 및 30% 과산화수소 0.91부를 첨가시킨다. 41.1부의 스티렌 및 41.1부의 부틸 아크릴레이트를 함유한 단량체 혼합물과 2.1% 과산화물 용액(58.4부)를 동시에 주입하기 시작한다. 그 단량체 혼합물을 2시간 동안에 주입시키고, 과산화물 용액은 2.25시간 동안에 주입시킨다. 과산화물을 완전히 주입시킨 다음, 그 혼합물을 1시간 동안 85°C에서 추가로 가열시킨다. 얻어진 산물은 16%의 고품질 함량을 가진 분산액이다.

비교예 2에서의 합성은 완전하게 성공적이지 않았다. 본 발명의 다른 실시예에서는 반응하지 않은 단량체 양이 300 내지 1,500 ppm인 반면, 비교예 2에서는 고품질 함량이 가정했던 것보다 낮고, 분산액은 40,000 ppm의 반응하지 않은 단량체

를 함유한다. 아마도 합성의 실패 원인은 본래 특허에서 사용된 전분의 하이드록시프로필쇄가 분산액을 안정화시키는 것으로 되어 있다는 사실에서 찾을 수 있다. 본 발명에 따른 방법에서, 안정화는 보다 더 큰 분자량에 근거한다. 이러한 안정화는 공개 제 WO 95/13194호에 기재된 방법에 따라 전분을 효소적으로 분해시킬 때 사라진다. 꽤 좋은 사이징은 분산액 내에 잔여 소수성 단량체가 높은 양으로 존재하기 때문이다. 이러한 단량체가 종이에 흡수됨에 따라 종이의 소수성은 증가한다. 그러나 단량체는 좋지 않은 냄새를 가진 유해한 물질이고, 따라서 분산액이 이러한 물질을 고농도로 함유하는 것은 바람직하지 않다.

산업상 이용 가능성

표면 사이징 결과를 토대로 하여, 종래 공지된 바 있고 본 비교예에서 사용된 중합체 분산액에 의하는 것보다 본 발명에 따른 중합체 분산액에 의하여 보다 개선된 잉크 저항성(ink resistance)을 달성할 수 있다. 본 발명자는 기타 다른 연구에서, 종이의 잉크 저항성(HST)이 종이의 물 저항성 및 잉크-젯(ink-jet) 성질과 서로 관련이 있음을 발견했다. 잉크 저항성이 개선되는 경우, 종이의 물 저항성 및 잉크-젯 성질 또한 개선된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

산물의 고형물 함량을 기준으로 하여, 하기의 성분으로부터 형성된 것을 특징으로 하는 중합체 분산액.

- a) 양이온화 및/또는 음이온화되는 경우, 양이온성 또는 음이온성 치환기에 관하여 0.01 내지 1의 치환도(degree of substitution, DS)와 1.0 dl/g를 초과하는 고유 점도를 갖는 전분 5 내지 50%,
- b) 그 성분들로부터 형성되는 중합체의 필름 형성 온도가 -50 내지 200°C인 적어도 하나의 비닐 단량체를 포함하는 단량체 혼합물 50 내지 95%, 및
- c) 물

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 전분의 치환도가 0.04 내지 1.0이고 고유 점도가 1.5 내지 15 dl/g인 것을 특징으로 하는 중합체 분산액.

청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 단량체 혼합물로부터 형성된 중합체의 필름 형성 온도가 10 내지 50°C인 것을 특징으로 하는 중합체 분산액.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 단량체 혼합물이 40 내지 70%의 아크릴레이트(acrylate) 및 30 내지 60%의 스티렌(styrene)으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 중합체 분산액.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 5 내지 50%의 전분, 0 내지 19%의 아크릴로니트릴(acrylonitrile), 10 내지 60%의 아크릴레이트(acrylate) 및 10 내지 60%의 스티렌(styrene) 그리고 물로부터 형성된 것을 특징으로 하는 중합체 분산액.

청구항 6.

제 5항에 있어서, 15 내지 40%, 5 내지 19%의 아크릴로니트릴, 20 내지 50%의 아크릴레이트 및 20 내지 40%의 스티렌 그리고 물로부터 형성된 것을 특징으로 하는 중합체 분산액.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 0.05의 치환도와 3 내지 15 dl/g의 고유 점도를 가진 전분 20%, 아크릴로니트릴 19%, 아크릴레이트 30% 및 스티렌 31% 그리고 물로부터 형성된 것을 특징으로 하는 중합체 분산액.

청구항 8.

적어도 하나의 비닐 단량체를 포함하는 단량체 혼합물이 전분 수용액 내에서 공중합되고, 그 결과 형성되는 중합체가 -50 내지 200℃의 필름 형성 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 제1항에 따른 중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 9.

제 8항에 있어서, 상기 전분을 60℃ 이상의 온도에서 알칼리성 수용액에 용해시키는 것을 특징으로 하는 중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 10.

제 8항에 있어서, 중합이 일어나는 동안, 온도가 70 내지 90℃이고 pH가 7 이하인 것을 특징으로 하는 중합체 분산액의 생산 방법.

청구항 11.

제 8항에 있어서, 음이온성 및/또는 양이온성 전분을 사용하는 것을 특징으로 하는 중합체 분산액의 생산 방법.

청구항 12.

제1항, 제2항 및 제4항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 있어서, 종이를 제조할 때 사용되는 것인 중합체 분산액.

청구항 13.

제1항, 제2항 및 제4항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 있어서, 종이용 표면 사이징 첨가제로 사용되는 것인 중합체 분산액.

청구항 14.

제1항, 제2항 및 제4항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 있어서, 초지기의 습한 말단부(wet end)에 첨가하는 습강화제(wet strengthener) 및 건강화제(dry strengthener)로 사용되는 것인 중합체 분산액.

청구항 15.

제1항, 제2항 및 제4항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 있어서, 펄프 사이즈(pulp size)로 사용되는 것인 중합체 분산액.