

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08F 8/44
D21H 17/00

(45) 공고일자 1993년06월 12일
(11) 공고번호 93-005028

(21) 출원번호	특 1989-0019884	(65) 공개번호	특 1990-0009780
(22) 출원일자	1989년 12월 28일	(43) 공개일자	1990년 07월 05일
(30) 우선권주장	328902 1988년 12월 28일 일본(JP) 42179 1989년 02월 21일 일본(JP) 42180 1989년 02월 21일 일본(JP)		
(71) 출원인	미쓰이도오아쓰가가쿠 가부시키키가이샤 사와무라 하루오 일본국 도오쿄오도 치요다쿠 가스미가세키 3쨍오메 2방 5고오		
(72) 발명자	다카기 토시히코 일본국 가나가와켄 요코하마시 도쓰카쿠 히라도 3-42-7-142 쓰보이 겐지 일본국 가나가와켄 가무쿠라시 다이 4-5-45 이토 히로시 일본국 가나가와켄 요코하마시 시카에쿠 카사마쨍 521 니타 아쓰히코 일본국 가나가와켄 요코하마시 교오난쿠 히노 9-8-23		
(74) 대리인	임석재		

심사관 : 황여현 (책자공보 제3295호)

(54) 양이온 아크릴아마이드 중합체와 그의 제조방법 및 그 용도

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

양이온 아크릴아마이드 중합체와 그의 제조방법 및 그 용도

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 지력증강제와 응집제로서 주로 사용되는 양이온성 아크릴아마이드계 중합체를 제조하는 방법과 이러한 중합체 및 이러한 중합체의 용도에 관한 것이다. 좀더 구체적으로, 고온에서 단시간 동안 아크릴아마이드 중합체에 호프만 분해(Hofmann degradation) 반응시키므로써 얻어지는 양이온성 아크릴아마이드 중합체와 그의 제조방법 및 이러한 중합체의 용도에 관한 것이다.

종래에 알려진 양이온성 아크릴아마이드계 중합체(아크릴아마이드 중합체는 폴리아크릴아마이드로 약칭함)의 예로는 호프만 분해 폴리아크릴아마이드, 만니히(Mannich) 폴리아크릴아마이드 및 양이온성 모노머와 아크릴아마이드의 공중합체가 있다. 이들 중합체 중 어떤것은 지력증강제와 응집제등 다양한 용도로 사용되고 있으며 기타 다른 용도로도 검토되고 있다.

상기 호프만 분해 폴리아크릴아마이드는 만니히 폴리아크릴아마이드와 양이온성 모노머의 공중합체에는 존재하지 않는 우수한 특징을 가지고 있지만, 시간이 지남에 따라 수용액에서 그 양이온성이 손실되는 문제가 있으므로 폭넓게 실용화되지 못하고 있다.

따라서, 종래의 이러한 문제점을 개선하기 위해 여러가지 검토가 이루어지고 있으며, 그중 하나가 폴리아크릴아마이드의 호프만 분해 반응을 저온에서 행함으로써, 부반응을 억제하여 경시적 손실을 감소시키는 것이다. 예를 들면, 고분자 논문집(제33권, No 6. 309-316페이지, 1976년)에는 폴리아크릴아마이드의 호프만 분해 반응에서는 인접기의 반응 촉진효과에 의해 저온에서도 아미노기의 치환이 용이하게 일어나며, 부반응(가수분해와 락탐환 형성등)과 해중합(depolymerization)등을 억제하기 위해, 25℃ 이하의 저온에서 반응을 행하는 것이 고성능의 아미노치환 RAM(폴리아크릴아마이드)를 얻는데 유리할 것이라고 개시되어 있다. 폴리아크릴아마이드의 호프만 분해 반응을 저온에서 행하는 것에 대한 우위성에 대해서는 일본 특개소 61-200103, 58-152004, 58-108206, 57-165404, 55-6556, 52-152493 및 51-122188호 등에도 기재되어 있다.

그러나, 본 발명자들이 검토한 바에 의하면, 단지 호프만 분해 반응을 저온에서 실시하는 것만으로

는 실용에 이용될 수 있을 정도로 경시적 변화가 개선되지 않았다. 또한 다른 방법으로, 호프만 분해 반응시에 4급 암모늄 염들의 양이온성기가 도입된 수산기 치환 화합물, 또는 N,N-디알킬 치환 디아민, 구아니딘, 폴리리아민 등을 공존시켜 두고, 호프만 분해 반응의 이소시아네이트 중간체와 당해 물질을 반응시켜서, 당해물질이 중합체에 삽입되도록 하므로서 경시변화를 방지할 수 있다는 기술이 일본 특개소 62-59602, 61-120807, 57-192408, 56-144295, 54-145790, 53-109594호 등에 개시되어 있다. 그러나 본 발명자들에 의하면 이러한 방법을 실시해도 여전히 만족할만한 결과를 얻을 수는 없었다.

따라서, 본 발명의 목적은 지력증강제와 응집제로서 매우 효과적인 양이온성 아크릴아마이드계 중합체와 경시적 변화에 의해 거의 소실되지 않는 양이온성 아크릴아마이드 중합체를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 전술한 중합체를 제조하는 방법을 제공하는 것으로써, 여기서 반응용기는 좀더 단단하게 하여 한쪽에 장치될 수 있고, 양이온성의 정도는 단시간내에 변화될 수 있다.

본 발명은 단시간내(0.001초-10분)에 50-110°C의 온도 범위에서 염기성 상태조건하에서 차아할로겐산(hypohalogenous acid)의 염(이하 "차아할로겐산염"으로 약칭함)과 아크릴아마이드 중합체를 반응시키는 것을 특징으로 하는 양이온성 아크릴아마이드 중합체를 제조하는 방법인 것이다.

본 발명은 또한 50-110°C의 온도에서 염기성 조건하에서, 단시간내(0.001초-10분)에 차아할로겐산염과 (a) 97-60몰%의 (메타)아크릴아마이드 단위(97.7-66.8중량%의 아크릴아마이드 또는 98.1-70.6중량%의 메타크릴아마이드와 (b) 3-40몰%의 아크릴로니트릴 단위(아크릴아마이드의 경우에 2.3-33.2중량%이고 메타크릴아마이드의 경우에 1.9-29.4중량%)로 이루어진 아크릴아마이드 중합체를 반응시켜 양이온성 아크릴아마이드 중합체를 제조하는 방법이다.

본 발명은 또한 50-110°C 온도 범위에서 염기성 조건하에서, 단시간(0.001초-10분)내에 차아할로겐산염과 (a) 97-60몰% (메타)아크릴아마이드 단위(아크릴아마이드 97.7-66.8중량% 또는 메타크릴아마이드 98.1-70.6중량%)과 (b) 3-40몰% N,N-디메틸(메타)아크릴아마이드 단위(아크릴아마이드의 경우에 2.3-33.2중량%이고 메타크릴아마이드의 경우에 1.9-29.4중량%)로 이루어진 아크릴아마이드 중합체를 반응시킴으로써 양이온성 아크릴아마이드 중합체를 제조하는 방법이다. 여기서 상술한 아크릴아마이드계 중합체를 상기 반응이 이루어진 후에 환원제를 가하거나, 단시간 내에 온도를 저하(50°C 이하로)시키거나, pH를 5이하로 맞춤으로써 반응을 종료시키는 것이 바람직하다. 또한, 반응물을 알콜에 가하여 중합체를 침전시키는 것이 바람직하다.

본 발명은 또한 그 주성분으로서 상기 양이온성 아크릴아마이드 중합체가 포함된 여수향상제(drainage agent), 지력증강제 또는 응집제이고, 이러한 용도에서 이러한 제제를 사용하는 방법 및 상기 중합체에 의해 증강되어진 종이에 관한 것이다.

본 발명자들은 상기의 문제점에 대해 폴리아크릴아마이드의 호프만 분해 반응을 상세히 검토한 결과, 의외로 호프만 분해 반응을 고온에서 매우 짧은 반응시간 동안 행하므로써 저온반응에서 제조된 호프만 폴리아크릴아마이드보다 훨씬 우수하고, 저온에서 매우 장시간동안 반응시켜서 제조된 양이온성 폴리아크릴아마이드보다 더 우수하거나 거의 유사한 특성을 갖는 양이온성 폴리아크릴아마이드를 제조할 수 있다는 것을 발견하게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

본 발명은 기본적으로 염기성 조건하에서 아크릴아마이드 중합체와 차아할로겐산염을 50-110°C의 온도범위에서, 단시간(예를 들면, 0.001초-10분)에 반응시키는 것을 특징으로 하는 양이온성 아크릴아마이드 중합체의 제조방법을 제공한다.

그리고 본 발명은 전혀 새로운 양이온성 폴리아크릴아마이드의 제조시스템의 개발이 가능하도록 하고, 이러한 제조시스템을 활용함으로써, 호프만 분해 폴리아크릴아마이드의 경시변화 문제를 피하는 것이 가능하도록 하여, 다방면에 응용할 수 있다.

본 발명은 또한 염기성 조건하에서 (a) 97-60몰%의 (메타)아크릴아마이드 단위와 (b) 3-40몰%의 아크릴로니트릴 단위로 이루어진 아크릴아마이드계 공중합체를 차아할로겐산염과 반응시킴으로써 얻어지는 양이온성 폴리아크릴아마이드 공중합체를 제조하는 방법을 제공하고, 이 방법에 의해 제조된 중합체를 제공하며, 울축강도(울축강도는 종이의 두께방향강도를 일컫는다)와 내막강도(inter-layer paper strength)를 향상시키는 활성성분으로서 이 중합체가 포함된 증강제를 제공한다.

두번째 발명에서 사용된 아크릴아마이드 공중합체는 염기성 조건하에서 3-40몰%의 아크릴로니트릴, 더 바람직하게는 5-30몰%의 아크릴로니트릴 단위가 함유된 아크릴아마이드 공중합체를 차아할로겐산염과 반응시킴으로써 생성되는 호프만 전위 생성물이다.

만약 이 아크릴로니트릴기가 3몰% 미만이라면, 아크릴로니트릴 공중합반응은 불충분하고, 즉, CSF(Conadian Standard Freeness)치는 충분하게 크지 않고, 울축강도는 적절하지 못하게 된다. 반면에, 아크릴로니트릴기가 40몰%를 초과하면, 수용성을 방해하여 CSF치와 울축강도는 오히려 나빠지게 된다.

본 발명은 또한 염기성 조건하에서, (a) 97-60몰%의 (메타)아크릴아마이드 단위와 (b) 3-40몰%의 N,N-디메틸(메타)아크릴아마이드 단위가 포함된 아크릴아마이드 공중합체를 차아할로겐산염과 반응시킴으로써 생성되는 양이온성 폴리아크릴아마이드 공중합체를 제조하는 방법을 제공하고, 이 방법에 의해 생산된 공중합체를 제공하며, 울축강도와 내막강도를 향상시키는 활성성분으로서 이 공중합체가 함유된 지력증강제를 제공하는 것이다.

이 경우에서, 사용된 아크릴아마이드 공중합체는 염기성 조건하에서 3-40몰%의 N,N-디메틸(메타)아크릴아마이드 단위, 바람직하게는 5-30몰%가 함유된 아크릴아마이드 공중합체를 차아할로겐산염과 반응시킴으로써 생성되는 호프만 전위 생성물이다.

만약 N,N-디메틸(메타)아크릴아마이드가 3몰% 미만이면, N,N-디메틸(메타)아크릴로니트릴의 공중합이 불충분하고 CSF치가 충분히 크지 못하면, 울축강도는 부적절하다. 반면, 40몰%를 초과하면, 수용

성의 성질이 방해를 받아 CSF치와 을축강도는 오히려 악화된다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명에서 사용된 아크릴아마이드 중합체(폴리아크릴아마이드)는 아크릴아마이드(또는 메타크릴아마이드)의 호모폴리머(homopolymer), (메타)아크릴아마이드와 아크릴로니트릴의 전술한 아크릴아마이드 공중합체, (메타)아크릴아마이드와 N,N-디메틸(메타)아크릴아마이드의 전술한 아크릴아마이드 공중합체 또는 아크릴아마이드(또는 메타크릴아마이드) 또는 아크릴아마이드 공중합체와 공중합 가능한 한 종류 이상의 불포화 단량체와의 공중합체, 또는 전분등의 수용성 중합체에의 그래프팅에 의해 생성된 공중합체를 말한다.

공중합 가능한 단량체로서는, 친수성 단량체, 이온성 단량체, 친유성 단량체등이 있고 그중 한 종류 이상의 단량체가 적용가능하다. 구체적으로, 친수성 단량체로서는, 예를 들면, 디아세톤 아크릴아마이드, N,N-디메틸 메타크릴아마이드, N-에틸메타크릴아마이드, N-에틸 아크릴아마이드, N,N-디에틸 아크릴아마이드, N-프로필 아크릴아마이드, N-아크릴로일 프롤리딘, N-아크릴로일 피페리딘, N-아크릴로일 모르폴린(N-acryloyl morpholine), 히드록시메틸 메타크릴레이트, 히드록시메틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 다양한 종류의 메톡시폴리에틸렌 글리콜(메타) 아크릴레이트와 N-비닐-2-피롤리돈 등이다.

또 이온성 단량체의 예로는, 아크릴산, 메타크릴산, 비닐술포산, 아릴 술포산, 메탈릴 술포산, 스티렌 술포산, 2-아크릴아마이드-2-페닐프로판 술포산, 2-아크릴아마이드-2-메틸 프로판 술포산과 그 염과 같은 산과, N,N-디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노 에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 아크릴아마이드와 그 염과 같은 아민이 있다.

또한, 친유성 단량체의 예로는 N,N-디-n-프로필 아크릴아마이드, N-n-부틸 아크릴아마이드, N-n-헥실 아크릴아마이드, N-n-헥실 메타크릴아마이드, N-n-옥틸아크릴아마이드, N-n-옥틸 메타크릴아마이드, N-tert-옥틸-아크릴아마이드, N-도데실 아크릴아마이드와 N-n-도데실 메타크릴아마이드 같은 N-알킬(메타)아크릴아마이드 유도체 ; N,N-디글리시딜 아크릴아마이드, N,N-디글리시딜 메타크릴아마이드, N-(4-글리시독시부틸)아크릴아마이드, N-(4-글리시독시부틸)메타크릴아마이드, N-(5-글리시독시펜틸)아크릴아마이드와 N-(6-글리시독시헥실)아크릴아마이드와 같은 N-(ω -글리시독시알킬)(메타)아크릴아마이드 유도체 ; 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트와 글리시딜(메타)아크릴레이트 같은 (메타)아크릴레이트 유도체 ; 메타크릴로니트릴, 비닐아세테이트, 비닐클로라이드, 비닐리덴클로라이드, 에틸렌, 프로필렌, 부텐 같은 올레핀 ; 스티렌, 디비닐벤젠, α -메틸스티렌, 부타디엔과 이소프렌등이 있다. 공중합에 사용되는 불포화 단량체의 사용량은, 불포화 단량체의 종류 및 그것들의 조합에 따라 다르지만, 그것은 일반적으로 0-50중량%, 더 바람직하게는 0.01-50중량%의 범위내에 있다.

또한, 상기 단량체가 그래프트 중합되는 수용성 중합체는 천연 또는 합성의 것도 사용가능하다. 적합한 천연 중합체의 예로는 각종 유래의 전분과 산화전분, 카르복실화된 전분, 디알데하이드 전분 그리고 양이온화 전분등의 변성전분, 메틸 셀룰로오즈, 에틸 셀룰로오즈, 카르복시메틸 셀룰로오즈, 히드록시메틸 셀룰로오즈 같은 셀룰로오즈 유도체 ; 아르긴산, 한천, 펙틴, 카라기난, 덱스트란, 푸루란, 곤약, 아라비아 고무, 카제인과 젤라틴 등이 있다. 적합한 합성 중합체의 예로는 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 에테르, 폴리비닐 피롤리돈 폴리메틸렌 이민, 폴리메틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리말레인산 공중합체, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아마이드 등이 있다.

상기 수용성 중합체에 첨가될 상기 단량체의 첨가량은 수용성 중합체 기준으로 0.1-10.0배의 범위이다.

그리고 전술한 단량체를 중합해서 폴리아크릴아마이드를 제조하는데, 중합법으로 라디칼 중합이 바람직하다. 중합용매로서는 물, 알콜 또는 디메틸포름아마이드등의 극성용매가 적용가능하지만, 호프만 분해 반응이 수용액 중에서 이루어지기 때문에, 수용액에서 중합이 바람직하다. 이때의 단량체 농도는 2-30중량%, 바람직하게는 5-30중량%이다. 중합개시제로서는 그것이 수용성이라면 특별히 제한은 없고, 통상 단량체 수용액에 용해되게 된다. 구체적으로는 이것은 예를 들면, 과황산 암모늄, 과황산 칼리, 과산화수소 또는 tert-부틸 퍼옥사이드 등의 과산화물일 수 있다. 개시제는 단독으로도 사용가능하지만 레독스(redox) 유형의 중합제로서 환원제와 조합해서도 사용가능하다. 환원제로서는 예를들면, 아황산염, 아황산수소염, 철, 동, 코발트 같은 저급 이온화염, N,N,N',N'-테트라메틸 에틸렌디아민과 아질린 같은 유기아민 그리고 알도즈와 케토즈 같은 환원당이 적합하다.

아조화합물로서는 2,2' -아조비스-2-아미노디프로판염산염, 2,2' -아조비스-2,4-디메틸발레노니트릴, 4,4' -아조비스-4-시아노발레인산 및 그 염등을 사용할 수 있다. 그리고, 전술한 중합개시제를 2종 이상 병용하는 것도 가능하다. 또 수용성 중합체에 그래프트 중합하는 경우에는 전술한 중합개시제와 별도로 또는 전술한 중합체와 병용해서 제2세륨이온, 제2철이온등의 전이금속 이온을 사용할 수 있다. 개시제의 첨가량은 단량체를 기준으로 0.1-10.0중량%, 바람직하게는 0.2-8.0중량%이다. 중합온도는 단일 중합개시제의 경우에는 30-90℃ ; 레독스계 중합개시제의 경우에는 더 낮은 온도인 5-50℃이다. 또, 중합하는 동안 일정온도를 유지할 필요없이 중합의 진행에 따라 적당하게 변화되어도 좋다. 일반적으로, 중합이 진행됨에 따라 발생하는 중합열에 의해 승온한다. 이때, 중합기내의 압력은 한정되어 있지 않지만, 중합을 더욱 빨리 진행시키기 위해서, 질소 같은 불활성 기체로 치환하는 것이 더욱 바람직하다. 중합시간은 특별히 한정되어 있지 않지만, 약 1-20시간 정도이다.

이 방법에 의해 폴리(메타)아크릴아마이드가 얻어진다. (메타)아크릴아마이드 단위와 아크릴로니트릴 단위의 공중합의 경우에 있어서, 얻어진 아크릴아마이드 공중합체는 97-60몰%의 (메타)아크릴아마이드 단위와 3-40몰%의 아크릴로니트릴 단위가 포함된 수용성 폴리머이다. 20℃에서 이 공중합체의 10% 수용액의 점도는 부록필드 점도계에 의해 측정했을 때, 100-100,000cps, 바람직하게는 100-

80,000cps의 범위이다. 만족할만한 결과를 얻기 위해서는 100cps 미만이어서는 안되는 반면, 핸들링의 저하를 막고 결화가 쉽게 발생하지 않도록 하기 위해서는 80,000cps 이상이어서는 안된다.

(메타)아크릴아마이드 단위와 N,N-디메틸(메타)아크릴아마이드 단위의 공중합체의 경우에 얻어진 아크릴아마이드 공중합체는 97-60몰%의 (메타)아크릴아마이드 단위와 3-40몰%의 N,N-디메틸(메타)아크릴아마이드 단위가 함유된 수용성 중합체이다. 20℃에서 이 공중합체의 10% 수용액의 점도는 부록필드 점도계에 의해 측정시, 100-100,000cps, 바람직하게는 100-80,000cps이다.

만족할만한 결과를 얻기 위해서는 100cps 미만이어서는 안되고, 핸들링의 저하를 막고, 결화가 쉽게 발생하지 않도록 하기 위해서는 80,000cps 이상이어서는 안된다.

그리고 상기 방법으로 제조된 폴리아크릴아마이드에 대해 호프만 분해 반응이 행해진다. 원료가 되는 폴리아크릴아마이드는 그 제조를 수용액에서 행한 경우에는, 희석하지 않거나 또는 필요하다면 희석해서 반응에 사용할 수 있다. 또, 그라프트 공중합체의 경우에, 그라프트 되지 않은 폴리아크릴아마이드도 부산물로서 생성되지만, 통상 그것은 분리되지 않고 그대로 반응에 사용된다.

호프만 분해 반응은 염기성 조건하에서 이루어지는데, 염기성 물질의 공존하에 폴리아크릴아마이드의 아마이드기에 차아할로겐산염을 작용시켜 행한다. 차아할로겐산으로는 차아염소산, 차아브롬산, 차아요오드산이 있다. 차아할로겐산염으로는 차아염소산의 알칼리 금속 또는 알칼리토금속염이 있고, 좀더 구체적으로는 차아염소산, 나트륨, 차아염소산 칼륨, 차아염소산 리튬, 차아염소산 칼슘, 차아염소산 마그네슘과 차아염소산 바륨이 있다.

이와 유사하게, 차아브롬산염 및 차아요오드산염의 예로는 차아브롬산과 차아요오드산의 알칼리금속과 알칼리 토금속염이 있다. 또 염기성 용액중에 할로겐가스를 넣어 차아할로겐산염을 생성시킬 수 있다.

적합한 염기성 물질의 예로는 알칼리 금속 수산화물, 알칼리토금속 수산화물과 알칼리금속 탄산염등이 있다. 이 중 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬 같은 알칼리금속 수산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 폴리아크릴아마이드에 첨가되는 상기 물질의 양은 차아할로겐산염의 경우에는 아마이드기에 대해서 0.05-2.0몰, 바람직하게는 0.1-1.5몰이고, 염기성 물질의 경우에는 아마이드기에 대해서 0.05-4.0몰, 바람직하게는 0.1-3.0몰이다. 또한 부가된 염기성 물질의 몰비는 차아할로겐산염을 기준으로 하여 0.5-5.0, 바람직하게는 0.1-10, 더 바람직하게는 1.5-5.0이다. 이 몰비를 계산하는데 있어서, 차아할로겐산염에 포함된 염기성 물질이 고려되지 않는다면, 아무런 문제가 없다. 염기성 영역의 범위, 즉 pH 범위는 약 11-14이다. 전술한 차아할로겐산염과 염기성 물질의 혼합용액의 염기성도는 특정량의 할로겐을 첨가하고 이를 특정 농도의 염기성물질의 수용액과 반응시킴으로써 조절될 수 있다. 구체적으로는, 특정량의 염소가스를 넣고 이를 특정농도의 가성소다의 수용액과 반응시킴으로써 소듐 하이포클로리드의 수용성 가성소다 용액을 제조할 수 있다. 이 반응은 특별한 제한없이 정상 조건하에서 행해진다.

이상의 조건하에서, 폴리아크릴아마이드의 농도는 약 0.1-17.5중량% 정도이지만, 반응농도가 높아지면 교반이 곤란해지고 결화가 쉽게 일어나므로 0.1-10중량%가 바람직하다. 또 반응농도가 1% 미만의 경우 반응속도가 늦어지는 문제가 발생하므로 1-10중량%가 더 바람직하다.

또한 반응온도는 50-110℃의 범위이고, 바람직하게는 60-100℃이다.

본 발명에서, 전술한 온도범위에서 호프만 분해 반응을 단시간내에 행하고 있지만, 반응시간은 반응 온도 및 반응용액중의 중합체 농도에 따라 다양한 바, 그 예로는 중합체 농도가 1-10중량%인 경우, 50℃에서 10분이상, 65℃에서는 수분이내, 80℃에서는 수십초 이내면 충분하다. 그러나 중합체 농도가 높아지면, 반응시간은 단축된다. 전술한 온도범위 내에서, 반응온도에 대한 반응시간의 의존도는 반응시간 t에 대한 다음의 2개의 관계식에 의해 표시된다. 만약 반응이 특정한 범위내에서 행해지면, 좋은 결과가 얻어지므로, 이러한 한정이 요구된다.

$$t(\text{sec}) \leq e \frac{15,150}{273+T} \times 10^{-18} + 30 \quad (1)$$

$$t(\text{sec}) \geq c \frac{15,150}{273+T} \times 2.5 \times 10^{-20} \quad (2)$$

여기서 T는 반응온도(℃)로서 $50 \leq T \leq 110$ 이다.

반응시간과 온도사이의 이러한 관계식에 따라, 50℃에서의 반응시간은 5.9초-4.4분이고, 110에서는 4×10^{-3} 초 -35초이다. 그러므로 50-110℃의 범위내에서, 이 반응은 0.001초-10분 동안 행해진다.

전술한 조건에서 제조된 양이온성 폴리아크릴아마이드의 양이온성 당량수는 pH 2의 콜로이드 적정에 의해 측정할때 약 0-10.0meq/g의 범위에 있고, 첨가될 차아할로겐산염의 양을 조정하므로써, 전술한 양이온성 당량수가 조절될 수 있다.

또, 반응을 염기성 조건하에서 행하기 때문에, 아마이드기가 가수분해되어서 부산물로서 카르복실기가 생성된다. 그 부산물의 양은 pH 10에서 콜로이드 적정에 의해 측정된 음이온 당량으로 될 수 있고, 약 0-10.0meq/g의 범위에 있다. 그 부산물의 양은 첨가되는 염기성 물질의 양을 조정하므로써 조절될 수 있다.

본 발명에서 상기 조건에서 반응을 행한 후, 부반응의 진행을 억제하기 위해서 반응을 정지시키는 것이 바람직하나 생성물이 후술하는 것과 같은 용도로 반응후 즉시 사용되는 경우에는 반드시 정지시키지 않아도 좋다.

반응을 정지시키는 방법으로는 (1) 환원제를 첨가하거나, (2) 저온으로 냉각시키거나, (3) 산첨가에 의해 용액의 pH를 저하시키는 등의 방법을 단독 또는 조합해서 사용할 수 있다.

상기 방법(1)에서는 잔존하는 차아할로겐산염이 환원제와의 반응에 의해 불활성화 되게 된다. 적당한 환원제로서는 아황산나트륨, 티오황산나트륨, 에틸 말로네이트, 티오글리세롤과 트리에틸아민이 있고, 환원제의 사용량은 통상 반응에 사용된 차아할로겐산염에 대해서 0.005-0.15몰배, 바람직하게는 0.01-0.10몰배이다. 일반적으로 호프만 분해 반응 종료시에는 미반응의 차아할로겐산 같은 활성 염소를 가진 잔류 화합물이 남게 된다. 이러한 화합물은 전술한 반응용액을 지력증진제로 사용할 때, 초지기(paper-making machines)를 녹슬게 하는 원인이 되므로, 통상은 환원제를 사용하여 활성 염소를 불활성화 시킨다. 그러나, 차아할로겐산염은 폴리아크릴아마이드 단위의 몰당량 수에 대해서 적은 몰 당량으로 반응이 이루어지고 반응이 고온에서 행해진다면, 반응종료시에는 미반응의 차아할로겐산염은 거의 잔존하지 않는다.

그러므로 이와 같은 조건을 선택하면, 환원제를 사용해서 활성염소를 실패시키지 않고서도 지력증강제로서 그 용액을 사용할 수 있다.

상기 방법(2)에서는 냉각에 의해 반응 진행이 억제되도록 하는 방법으로, 예를 들어 열교환기를 사용해서 냉각시키거나, 냉수로 희석하여 냉각시키는 것이다. 냉각시의 온도는 통상 50°C 이하이고, 45°C 이하가 바람직하며, 40°C 이하가 더욱 바람직하다. 최저 온도의 제한은 없지만, 동결점(-20°C) 이상의 온도가 바람직하다.

상기 방법(3)에서, 반응이 끝났을 때 통상 pH 12-13의 염기성을 나타내는 반응 종료시의 용액의 pH를 산을 이용하여 저하시켜서 호프만 분해 반응을 정지시키고, 이와 동시에 가수분해 분해의 진행이 멈추게 된다. 산 첨가 후의 pH는 중성이하에 있어야 하며, 바람직하게는 pH 4-6의 범위이다. pH 조정을 위해 사용될 수 있는 산으로서는 염산, 황산, 인산, 질산등의 무기산(mineral acid), 또는 포름산, 초산, 구연산 등의 유기산을 들 수 있다. (1)-(3)의 반응 정지법 중 반응조건에 따라 적당한 것을 선택할 수 있고, 또 그 방법들을 조합해서 사용할 수도 있다.

본 발명에 있어서, 전술한 방법에 의해 반응을 정지시킨후에 반응액은 그대로 양이온성 폴리아크릴아마이드의 수용액으로 사용할 수 있고, 그 중합체를 침전시키기 위해 메탄올등의 양이온성 폴리아크릴아마이드를 용해하지 않은 용매중에 투입한 후 건조시켜 분말상으로 할 수도 있다. 또, 이상의 방법에서 얻은 양이온성 폴리아크릴아마이드 수용액을 탱크중에 보존해 두고 필요시 사용할 수 있다. 이 경우 보관 온도는 수용액이 동결하지 않을 정도의 충분히 낮은 온도이어야 하고, 바람직하게는 10-15°C의 범위이다. 그러나 비교적 단시간 내에 사용하는 경우에는 상온에서도 보존할 수 있고, 1개월 정도의 보존은 가능하다.

본 발명의 양이온성 폴리아크릴아마이드는 전술한 대로, 극히 단시간에 제조가능하기 때문에, 폴리아크릴아마이드가 사용될 장소 가까이에 제조장치를 설치할 수 있다. 이 점이 본 발명의 큰 장점이다. 또한, 반응이 차아할로겐산염의 사용량이 폴리아크릴아마이드의 아마이드의 사용량에 비해 적은 조건하에서 반응이 이루어진다면, 용액중에 유리 차아할로겐산 이온이 잔존하지 않게 될 것이다. 이 경우에는, 그 용액을 반응의 중단없이 펄프 슬러리(pulp slurry)등에 첨가시킬 수 있다.

본 발명에 의해 제조된 양이온성 폴리아크릴아마이드는 통상의 수용성 양이온성 중합체가 사용되는 분야에 적용될 수 있으며, 그 중에서도 주된 용도로서는 종이를 제조할 때 사용하는 약품첨가제 및 고분자 응집제의 분야등을 들 수 있다. 약품첨가제로서 종이의 제조공정에서 양이온성 중합체가 여러가지 용도로 사용될 수 있지만, 본 발명의 방법에 의해 제조된 양이온성 폴리아크릴아마이드는 펄프를 초지하는 공정에서 사용되고, 초지시에 수분제거를 잘하기 때문에, 여수성 향상 및 종이의 기계적 강도를 증강시키는데, 특히 종이의 울축강도를 증가시키는 효과가 있다. 이러한 효과는 수용성의 음이온성 수지를 병용하면 효력이 더욱 증가되는 경우가 있다. 이때, 사용될 수 있는 수용성 음이온성 수지는 카르복실기, 술폰닐기, 인산기 등의 음이온성 치환기 또는 그것들의 염을 포함하는 수용성의 수지로서 예를 들면, 음이온성 아크릴아마이드수지, 음이온성 폴리비닐 알콜수지, 카르복시메틸 셀룰로오즈, 카르복시메틸화 전분과 아르기닌산나트륨등이 있다.

본 발명의 양이온성 폴리아크릴아마이드를 여수향상제(drainage agent)의 목적으로 사용하는 방법은 당업자에게는 통상의 방법일 수 있다. 발명의 특징은 전술한 것과 같이 하여 폴리아크릴아마이드와 차아할로겐산염을 고온에서 단시간에 반응시킨 후, 즉시 펄프 슬러리에 첨가하는데 있다. 여기서 말하는 '즉시'는 반응을 정지시킨 후 또는 정지시키지 않고, 반응후의 수용액을 배관내로부터 제거하고 밖으로 빼내는 조작없이 동일 배수관을 통해 수송되는 펄프 슬러리에 첨가하는 것을 말한다. 좀더 구체적으로는, 반응후의 수용액을 배관을 통해서 직접 펄프 슬러리에 첨가하거나, 스톡 탱크(stock tank)를 장치해서 그곳에서 일시적으로 정지시킨 후 첨가량을 조절할 수도 있다. 배관내에서 반응에 소비된 시간은 반응후에 나빠지지 않는다면 중요하지 않다. 그러나, 이 시간이 너무 길면, 반응액을 저장해 두는데 필요한 장치와 배관등이 커야 하기 때문에, 본 발명의 특징이 발휘되지 못한다. 그러므로, 본 발명을 효율적으로 실시하기 위해서는, 반응 후 5시간 이내에 첨가하는 것이 바람직하고, 1시간 이내가 더 바람직하며, 10분 이내가 가장 바람직하다.

용액은 반응후의 양이온성 폴리아크릴아마이드의 농도에 따라 물로 희석시켜서 첨가시킬 수 있다. 희석도는 펄프의 종류, 초지의 속도 등에 의해 변화되지만, 첨가할 때의 양이온성 폴리아크릴아마이드의 농도는 0.1-10중량%이고, 바람직하게는 0.5-5중량%, 더 바람직하게는 0.8-2중량%이다. 본 발명의 양이온성 폴리아크릴아마이드를 단독으로 사용할 수도 있지만, 필요에 따라 황산 알루미늄, 음이온성수지등과 병용해서 종이를 만드는 것이 바람직하다. 이러한 약품의 첨가 순서는 임의의 순서대로 또는 동시에 첨가해도 된다.

또, 양이온성 폴리아크릴아마이드와 수용성 음이온성 수지를 pH 9이상에서 함께 혼합한 후에 첨가할 수도 있다. 양이온성 폴리아크릴아마이드와 수용성 음이온성 수지의 첨가비율은 고휘중량비로 100 : 0-10 : 90의 범위내에서 임의로 선택할 수 있다. 그 첨가량은 펄프의 건조 고휘중량에 대해서 각각 0.005-5중량%, 바람직하게는 0.01-2중량%의 범위이다. 첨가는 습윤 시이트가 형성되기 이전에, 통상 초지 와이어(paper-machine wire) 부품 근처에서 첨가될 수 있다.

이상과 같이 본 발명에 있어서는, 호프만 분해 반응 직후에 얻어진 용액을 반응을 정지시킨 후 또는 반응을 정지시키지 않고, 펄스 슬러리에 첨가할 수 있다. 이 경우 모두 용액을 희석하지 않고 첨가할 수 있지만, 필요에 따라 중합체 고형분을 0.1-10%로 물로 희석한 후 첨가하는 방법이 바람직하다.

본 발명의 양이온성 폴리아크릴아마이드를 지력증강제의 목적으로 사용하는 방법은 당업자에게는 공지된 방법일 수 있다. 이때, 본 발명의 양이온성 폴리아크릴아마이드를 단독으로 사용할 수도 있지만, 종이 제조시는 필요에 따라 황산알루미늄 및 음이온성 수지와 병용해서 행할 수 있다.

이러한 약품의 첨가 순서는, 임의의 순서대로, 또는 동시에 첨가할 수도 있다. 또 양이온성 폴리아크릴아마이드와 수용성 음이온성 수지는 pH 9이상에서 함께 혼합한 후에 첨가할 수도 있다. 양이온성 폴리아크릴아마이드를 수용성 음이온성 수지에 첨가하는 비율은 고형중량비, 100 : 0-10 : 90의 범위내에서 임의로 선택될 수 있다. 그 첨가량은 고형펄프의 건조중량에 대해 각각 0.005-5중량%, 바람직하게는 0.01-2중량%이다. 첨가는 습윤시이트가 형성되기 이전에 이루어질 수도 있으며, 습윤시이트가 형성된 후에도 첨가가 이루어질 수 있으나 특히 다층 시이트를 만드는 경우에는 스프레이 도포와 롤 도포에 의해 첨가할 수도 있다.

또 본 발명에서 양이온성 폴리아크릴아마이드는 고온에서, 단시간에 폴리아크릴아마이드의 호프만 분해반응에 의해 제조되는데 본 발명자들은 이러한 양이온성 폴리아크릴아마이드가 저온에서, 장시간에 걸쳐 동일한 반응을 진행시켜 얻은 양이온성 폴리아크릴아마이드 보다 더 우수한 지력증강능력을 나타내는 것을 발견하였다.

그 이유는 정확히 알 수는 없지만, 반응정지 조작을 하지 않고 펄프 슬러리등에 폴리아크릴아마이드를 첨가하는 경우 특히 효과가 현저했고, 이로부터 반응중간체인 N-클로로기나 고온에 의해 생성되는 기타의 관능기가 직접 또는 간접적으로 지력발현에 기여하고 있다고 생각할 수 있다. 그러므로, 반응정지 조작을 행하지 않고 첨가하는 것이 더욱 바람직하나 반응이 정지되지 않으면, 용액이 경시적으로 나빠지기 때문에, 반응후 즉시 첨가하는 것이 바람직하다.

전술한 방법에 의해 제조된 종이는 지력강도, 구체적으로는, 파열강도, 을축강도, 압축강도등이 우수하다. 그러므로, 본 발명의 방법을 적용하면, 파형 보드(corrugated board)나 신문지로부터 나오는 폐지를 높은 비율로 포함하고 있는 원료를 사용할때 매우 효과적이어서, 지력강도가 높은 종이를 제조할 수 있게 될 것이다. 또, 파형보드나 신문지에 한정되지 않고, 그러한 종이 필요할 땐 언제나, 우수한 지력강도를 가진 종이를 제조할 수 있다.

또한, 주요 구성성분으로서 (메타)아크릴아마이드와 아크릴로 니트릴의 공중합체 또는 (메타)아크릴아마이드와 N,N-디메틸(메타)아크릴아마이드의 공중합체를 가지는 양이온성 아크릴아마이드계 중합체를 사용함으로써, 주성분으로 (메타)아크릴아마이드의 호모폴리머를 가지는 양이온성 아크릴아마이드계 중합체와 비교하여, 더 우수한 을축강도와 내막강도(paper inter-layer strength) 및 여수성을 얻게 된다.

본 발명에 방법에 의해 제조되는 양이온성 폴리아크릴아마이드는 각종 폐수의 응집제로서, 특히 생활폐수로 배출되는 뇨, 오수, 활성오니 등 생물적 처리에 의해 배출되는 제송오니(rawsewage)등의 유기성 현탁물의 응집, 탈수에 유효하다. 본 발명의 폴리아크릴아마이드를 폐수등의 응집제로 사용하는 경우에, 첨가량은 폐수량에 대해 고형분으로 0.01-1,000ppm, 바람직하게는 0.1-100ppm이고, 응집침강방법 또는 가압부상방법이 사용될 수 있다.

또한, 본 발명의 폴리아크릴아마이드를 응집 침전물, 오니등의 탈수제로 사용하는 경우에 그 첨가량은 오니등의 건조 슬러지 고형분에 대해 고형분으로 0.01-50중량%, 바람직하게는 0.2-10중량%이고, 이 경우 통상 응집제 수용액이 응집탱크내에서 침전 또는 슬러지되도록 첨가되고 이 혼합물은 교반되거나, 배관중에서 직접 양자가 혼합되어, 플록(floc)을 형성시키며 이는 여과 및 탈수된다. 여러 가지 탈수방법이 적용될 수 있는데, 진공탈수, 데칸터(decanters)등을 이용하는 원심탈수, 모세관 탈수 및 스크류 프레스 탈수기(screw press dewaterer), 필터 프레스 탈수기(filter press dewaterer) 또는 벨트 프레스 탈수기(belt press dewaterer)등을 이용하는 가압탈수등이 있다.

전술한 용도 이외에도, 본 발명은 수성도료, 수성필름, 마이크로 캡슐, 석유채굴 및 회수제, 접착제, 섬유처리제, 염색가공조제, 안료분산제등 다방면에 응용될 수 있다.

본 발명의 방법에 의해 얻어진 양이온성 폴리아크릴아마이드는 단시간 내에 얻어질 뿐 아니라, 상기와 같은 각종 산업상 분야에 적용하는 경우, 그것 자체가 우수한 작용효과를 가지며, 이는 후술하는 실시예에 의해 명확하게 된다.

또 반복할 필요는 없지만, 본 발명의 방법에 의해 고온에서 단시간 반응시켜 품질적으로도 극히 우수한 양이온성 폴리아크릴아마이드를 제조할 수 있기 때문에, 하기의 효과를 가지는 것은 분명하다.

- (1) 반응시간이 매우 짧기 때문에, 반응장치를 경량 소형화 할 수 있다.
- (2) 반응장치를 소형화할 수 있기 때문에, 양이온성 폴리아크릴아마이드를 사용하는 곳에 반응장치를 설치할 수 있어, 반응의 "온라인(on line)" 화가 가능하다.
- (3) 반응액 조성을 변화시키는 것 만으로도, 단시간 내에 양이온성의 정도를 변화시킨 양이온성 폴리아크릴아마이드를 제조할 수 있다.
- (4) 지력강도가 우수한 종이를 제조할 수 있다.

[실시예]

이하 실시예에 의해 본 발명을 설명한다. 이하의 %는 특별히 표시되지 않는 한 중량%를 의미한다.

[제조예 1]

교반기, 환류냉각기, 온도계 및 질소가스도입관이 장치된 1ℓ의 4-넉 플라스크에 40%의 아크릴아마이드 수용액 69.3g, 증류수 221.9g 및 이소프로필 알콜 6.5g을 넣고 질소가스로 플라스크 내부 공기를 바꾸면서 45℃까지 교반하면서 가열시켰다.

계속해서, 10%의 과황산암모늄 수용액 0.34g과 10% 아황산수소나트륨 수용액 0.062g을 가하면, 즉시 중합반응이 시작되고 온도는 65℃까지 상승되었다. 이어서 온도를 65℃에서 2시간 유지시켜 10%의 중합체 성분이 함유된 25℃에서 브룩필드 점도가 5,500cps인 폴리아크릴아마이드(PAM) 수용액을 얻게된다.

[제조예 2]

40% 아크릴아마이드 수용액 63.9g과 N-비닐 피롤리돈 4.44g, 증류수 229.5g 및 이소프로필 알콜 2.16g을 출발물질로 하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 하였으며, 10%의 중합체 성분이 함유된 25℃에서 브룩필드 점도가 4,800cps인 N-비닐피롤리돈 공중합 PAM 수용액을 얻었다.

[제조예 3]

40% 아크릴아마이드 수용액 62.7g과 N-아크릴로일피롤리돈 4.91g, 증류수 231.2g 및 이소프로필 알콜 11.8g을 출발물질로 하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 하였으며, 10%의 중합체 성분이 함유된 25℃에서 브룩필드 점도가 3,050cps인 N-아크릴로일 피롤리딘 공중합 PAM 수용액을 얻었다.

[제조예 4]

40% 아크릴아마이드 수용액 70.6g과 메타크릴아마이드 1.78g, 증류수 225.2g 및 이소프로필 알콜 2.51g을 출발물질로 하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 하였으며, 10%의 중합체 성분이 함유된 25℃에서 브룩필드 점도가 7,000cps인 메타크릴아마이드 공중합 PAM 수용액을 얻었다.

[제조예 5]

교반기, 환류냉각기, 온도계 및 질소가스 도입관이 장치된 500ml의 4-넉 플라스크에 아크릴아마이드 10.2g와 스티렌 1.67g을 200ml의 디옥산에 용해시킨 후 질소가스로 플라스크 내부 공기를 치환하는 동안 교반하면서 70℃까지 가열하였다. 그 다음에 아조비스 이소부티로니트릴의 벤젠용액을 가하고 70℃에서 4시간 교반을 계속하면 용액은 점차로 백색 현탁액으로 변하고 침전물이 생성되게 된다. 침전물을 여과한 후 증류수에 용해하고, 메탄올을 가하여 재침전시켰다. 이 중합체 성분의 10% 수용액의 25℃에서의 브룩필드 점도는 1,200cps이었다.

[제조예 6]

40% 아크릴아마이드 수용액 69.3g과 아크릴로니트릴 2.30g, 증류수 226.0g과 이소프로필 알콜 2.4g을 출발물질로 하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 하였으며, 중합체성분 10%, 25℃에서 브룩필드 점도가 9,400cps인 아크릴로니트릴 공중합 PAM 수용액을 얻었다.

[제조예 7]

40% 아크릴아마이드 수용액 64.9g과 N,N-디메틸아크릴아마이드 4.03g, 증류수 228.6g 및 이소프로필 알콜 2.49g을 출발물질로 하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 하였으며, 10%의 중합체 성분을 함유하고 25℃에서 브룩필드 점도가 7,800cps인 메타크릴아마이드 공중합 PAM 수용액을 얻었다.

[제조예 8]

교반기, 환류냉각기, 온도계, 질소가스도입관이 장치된 2ℓ의 4-넉 플라스크에 100g의 산화전분을 900g의 증류수에 분산시키고, 70-90℃로 가열해 전분을 완전히 용해시킨 후 20℃로 냉각했다.

여기에 아크릴아마이드 50g, 증류수 445g 및 이소프로필알콜 5.0g을 가하고, 교반하에 30분간 질소 가스를 반응용액에 넣어 완전히 플라스크내에서 대기를 치환시킨 후, 1N-질산수용액내의 4.5g의 질산세륨암모늄 용액을 가하고, 20℃에서 1시간 반응시켰다. 반응종료후, 용액을 NaOH로 pH 6.5-7.0으로 조정했다. 이 중합체 성분의 10% 수용액의 25℃에서의 브룩필드 점도는 7,800cps이었다.

[실시에 1]

제조예 1-6에서 제조한 폴리아크릴아마이드 중합체의 수용액을 10배 용량의 메탄올을 사용하여 재침전시키고, 건조처리한 분말상 폴리아크릴아마이드계 중합체 1.0g을 증류수 14g에 용해시켰다. 이 용액을 80℃로 가열하고, 교반하면서 12.5% 차아염소산 나트륨용액 3.54g과 30% 수산화나트륨 용액 1.5g의 혼합용액을 한번에 가했다. 첨가후 20초후에, 냉수(2-5℃) 80g을 반응혼합물에 가하여 반응을 중지시켰다. 그때, 지시약으로 툴루이딘 블루와 1/400N의 폴리비닐 술폰산 칼륨 수용액을 사용하여 콜로이드 적정을 행하고, 양이온화도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[실시에 2-4]

제조예 2-8에서 제조한 폴리아크릴아마이드 중합체에 대해서, 실시에 1과 동일한 조작을 80℃/5초, 65℃/60초, 50℃/180초의 반응 조건에서 행하고, 각 반응조건하에서의 양이온화도를 구하였다. 그 결과는 표 1에 나타내었다.

[비교예 1-2]

제조예 1-8에서 제조한 폴리아크릴아마이드 중합체에 대해서, 실시에 1과 같은 조작을 20℃/180초, 20℃/5400초의 반응 조건에서 행하고, 각 반응조건하에서의 양이온화도를 구하였다. 그 결과는 표 1

에 나타내었다.

[실시에 5-7]

제조예 1에서 제조한 폴리아크릴아마이드 중합체 수용액 10배 용량의 메탄올을 사용하여 재침전시키고, 건조처리한 분말상 폴리아크릴아마이드 중합체 1.0g을 증류수 14g에 용해시켰다. 이 용액을 80℃로 유지시켜, 교반시키면서 12.5% 차아염소산 나트륨 용액 3.54g과 30% 수산화나트륨 용액 1.5g의 혼합용액을 한번에 가했다. 첨가후 5, 20, 60초후 실시예 1-4와 동일한 방법으로 양이온화도를 구했다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[비교예 3-6]

제조예 1에서 제조한 폴리아크릴아마이드 중합체 수용액을 10배 용량의 메탄올을 사용하여 재침전시키고, 건조처리한 분말상 폴리아크릴아마이드 중합체 1.0g을 증류수 14g에 용해시켰다. 이 용액을 20℃로 유지하여, 교반하면서 12.5% 차아염소산 나트륨용액 3.54g과 30% 수산화나트륨 용액 1.5g의 혼합용액을 한번에 가하였다. 첨가후 5, 10, 60, 1800초후에 실시예 1-4와 동일한 방법으로 양이온화도를 구하였다. 그 결과는 표 2에 나타내었다.

[비교예 7]

제조예 1에서 제조한 폴리아크릴아마이드 중합체 수용액을 10배 용량의 메탄올을 사용하여 재침전시키고, 건조처리한 분말상 폴리아크릴아마이드 중합체 1.0g을 증류수 14g에 용해시켰다. 이 용액을 80℃로 유지하여, 교반하면서 12.5% 차아염소산 나트륨용액 3.54g과 30% 수산화나트륨 용액 1.5g의 혼합용액을 한번에 가하였다. 첨가후 1,800초후에 실시예 1-4와 동일한 방법으로 양이온화도를 구하였다. 그 결과는 표 2에 나타내었다.

[실시에 8]

제조예 1에서 제조한 폴리아크릴아마이드계 중합체와 수용액을 10배 용량의 메탄올을 사용하여 재침전시키고, 건조처리한 분말상 폴리아크릴아마이드계 중합체 1.0g을 증류수 34g에 용해시켰다. 이 용액을 80℃로 유지하여, 교반하면서 표 3에 제시된 양으로 12.5% 차아염소산 나트륨용액과 30중량% 수산화나트륨용액의 혼합물(몰비 1 : 2이고, 전체가 5g이 되도록 증류수를 가함)을 한번에 가하였다. 첨가 후 20초후에 실시예 1-4와 동일한 방법으로 양이온화도를 구하였다. 또, 양이온화도 1/200N 메틸글리콜키토산을 소정량가하여, pH 10에서 지시약으로 툴루이딘 블루와 1/400N 폴리비닐술폰산칼륨수용액으로 역적정하여 구하였다.

[실시에 9]

제조예 1에서 제조한 폴리아크릴아마이드계 중합체 수용액을 10배 용량의 메탄올을 사용하여 재침전시키고, 건조처리한 분말상 폴리아크릴아마이드 중합체 1.0g을 증류수 34g에 용해시켰다. 이 용액을 80℃로 유지하여, 교반하면서 12.5% 차아염소산 나트륨용액 3.54g과 표 4에 나타난 비로 30중량%, 수산화나트륨 용액을 가한 혼합액(전체가 5g이 되도록 증류수 가함)을 한번에 가하였다. 첨가 20초후에 실시예 1과 동일한 방법으로 양이온화도를 구하고, 또 실시예 8과 동일한 방법으로 음이온화도를 구했다.

[초지에 1(Paper-Making Example 1)]

실시에 1에서 제조된 1%의 양이온성 폴리아크릴아마이드 용액을 사용하고 5℃이하의 온도로 유지하여, 이를 양이온성 폴리아크릴아마이드용액 A라 한다.

파형보드로부터의 폐지를 두들겨서 얻은 1% 농도의 캐나다안 스텐다드 프리니스(Canadian Standard Freeness, 이하 CSF라 부름) 480ml의 펄프 슬러리에 황산알루미늄을 펄프에 대해 2.0%의 비로(건조 중량기준, 이하 동일) 첨가하여, 1분간 교반하였다. 다음에 시판 음이온성 폴리아크릴아마이드(Hoplon 3150B, Mitsui Toatsu Chemicals Inc.)를 펄프에 대해 0.24%의 비율로 첨가하고, 1분간 교반하였다. 이때, 양이온성 폴리아크릴아마이드용액 A가 펄프에 대해 0.36%의 비율로 펄프슬러리에 가해졌고, 첨가후 1분동안 계속해서 교반하였다.

그 결과 생성되는 펄프슬러리의 일부를 택하여, JIS P8121에 제시된 방법에 따라 CSF를 측정하였고, 나머지는 TAPPI 표준 시이트 머신(TAPPI standard sheet machine)에서 초지하기 위하여 사용되었다.

계속하여 110℃의 송풍형 건조기에서 1시간 건조시켜, 평량이 125±3g/m²이 되는 수제지(band-made paper)를 얻었다. 수제지에 관해서는, JIS P8112에 준해서 “비파열강도”를 측정하였고, “을축강도”는 쿠마가야 리키 인터날 본드 테스터(Kumagaya Riki Internal Bond Tester)로 측정하였다. 그 결과는 표 5에 나타내었다.

[초지에 2-7]

초지 테스트는 실시예 2-7에서 제조된 양이온성 폴리아크릴아마이드용액을 사용한 것을 제외하고는 초지에 1과 동일한 방법으로 수행되었다. 그 결과는 표 5와 6에 나타내었다.

[초지비교예 1]

반응을 20℃에서 180초 동안 행하는 것을 제외하고는 초지에 1과 동일한 방법으로 초지실험을 행하고, 평량이 125±3g/m²인 수제지(band-made paper)를 얻었다. CSF, 비파열강도, 을축강도 등도 초지에 1과 동일한 방법으로 측정했다. 그 결과는 표 6에 나타내었다.

[초지비교예 2]

반응을 20℃에서, 5400초동안 행하는 것을 제외하고는 초지비교예 1과 동일한 방법으로 초지실험을 행했다. 그 결과는 표 6에 나타내었다.

[응집실험예 1]

제조예 1에서 제조한 폴리아크릴아마이드 수용액(고형분농도 10중량%) 10g과 증류수 20g을 80℃로 가열하고, 교반하면서 12.5% 차아염소산나트륨 용액 5.31g과 30% 수산화나트륨용액 2.25g 및 증류수 2.44g의 혼합용액을 한번에 가했다. 첨가후 10초후에 212mg의 아황산나트륨수용액 10ml를 첨가하고, 농염산을 사용하여 pH 4.5로 조정후 약 10배 용량의 메탄올 중에 가하여 침전물을 얻었다. 글래스 필터(glass filter)로 침전물을 여과한 후 40℃에서 6시간 진공건조하여, 양이온화도 7.98meq/g의 백색분말을 얻었다. 이 분말을 증류수에 용해하여 1% 수용액으로 한 것을 양이온성 폴리아크릴아마이드 수용액 B로 한다. 노혼합 오니(활성오니/제승오니=1/3, 고형분 1.45%) 150ml를 300ml의 비이커에서 취하고, 양이온성 폴리아크릴아마이드 용액 B 20ml를 첨가하고 1분간 교반하였다. 그 결과 생성된 응집생성물을 부흐너 펀넬(Buchner funnel)에서 자연 여과(여과 면적 100cm², 여포(filter cloth) 60메쉬테트론)하여, 중력탈수 여과량을 측정하였는데, 10초후에 106ml, 20초후에 108ml, 30초후에 110ml, 60초후에 112ml였다. 또, 이 중력탈수후의 응집플록을 회전수 3000rpm으로 5분간 원심탈수하여 얻은 탈수 케익의 함수율을 측정하였는데, 이는 88% 였다.

[표 1]

	반응조건(온도/반응시간)				양이온화도	
	실 시 예				비 교 예	
	1	2	3	4	1	2
제조예 아크릴아마이드 중합체	80℃/30초	80℃/5초	65℃/60초	50℃/180초	20℃/180초	20℃/5,400초
1 PAM	5.15	5.10		5.12	1.79	5.01
2 5몰% N-비닐 피롤리돈 공중합체	4.88					4.82
3 10몰% N-아크릴로일 피롤리딘 공중합체		4.78		4.64		4.80
4 5몰% 메타아크릴아마이드 공중합체	4.96	4.81			1.76	4.98
5 5몰% 스티렌 공중합체		3.64				3.66
6 10몰% 아크릴로니트릴 공중합체	5.07	5.02			1.65	5.18
7 10몰% N,N-디메틸아크릴아마이드 공중합체	5.01	4.96			1.48	5.10
8 50% 아크릴아마이드 그래프트 전분		2.73	2.80		0.91	2.82

반응시의 중합체 농도 : 5중량%

첨가시의 NaOCl 농도 : 0.28몰/ℓ

첨가시의 NaOH 농도 : 0.56몰/ℓ

[표 2]

	실 시 예			비 교 예				
	5	6	7	3	4	5	6	7
반응온도(℃)	80	80	80	20	20	20	20	20
반응시간(초)	5	20	60	5	10	60	1,800	1,800
양이온화도(meq/g)	5.09	5.14	5.01	0.06	0.12	0.22	3.35	2.03

반응시의 중합체 농도 : 5중량%

첨가시의 NaOCl 농도 : 0.28몰/ℓ

첨가시의 NaOH 농도 : 0.56몰/ℓ

[표 3]

NaOCl 첨가량	1) 10몰%	20몰%	30몰%	50몰%	100몰%
양이온화도(meq/g)	1.29	2.58	3.89	5.73	7.88
음이온화도(meq/g)	0.25	1.30	1.70	0.95	0.72

1) NaOCl 첨가량은 폴리아크릴아마이드의 아크릴아마이드기를 기준으로 하여 그 몰%를 표시한다.

반응온도 : 80℃

반응시간 : 20초

[표 4]

NaOH/NaOCl(몰비)	4/1	2/1	0.8/1	0.6/1	0.4/1
양이온화도(meq/g)	5.29	5.10	4.93	4.85	1)
음이온화도(meq/g)	1.12	0.98	0.86	0.51	1)

1) 겔화(gelation)

반응시의 중합체 농도 : 2.5중량%

첨가시의 NaOCl 농도는 0.14몰/ℓ 로 고정되어 있다.

반응온도 : 80℃

반응시간 : 20초

[표 5]

초 지 예	CSF(ml)	비파열강도	울축강도
1 PAM 80℃/20초	668	2.45	3.27
2 5몰% N-비닐피롤리론 공중합체	670	2.48	3.23
6 10몰% 아크릴로니트릴 공중합체	711	2.40	3.92
7 10몰% N,N-디메틸 아크릴아마이드 공중합체	706	2.43	3.68

[표 6]

	반응조건(온도/반응시간)				
	초 지 예			초지 비교예	
	3	4	5	1	2
	80℃/5초	65℃/60초	50℃/180초	20℃/180초	20℃/5,400초
CSF(ml)	660	658	665	502	635
비파열강도	2.40	2.53	2.44	1.71	2.32
울축강도(kg/cm)	3.15	3.02	3.21	1.50	2.75

반응시의 중합체 농도 : 2.5중량%

첨가시의 NaOCl 농도 : 0.14몰/ℓ

첨가시의 NaOH 농도 : 0.28몰/ℓ

초지조건 : -

황산 알루미늄 : 0.5%

음이온성 지력제 : 0.24%

호프만 분해 PAM : 0.36%(펄프를 기준으로 한 %)

(57) 청구의 범위

청구항 1

염기성 조건하에서 아크릴아마이드 중합체와 차아할로겐산염을 50-110℃의 온도 범위에서 다음 식 (1)과 (2)로 나타내는 시간 t(sec)범위내에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 양이온성 아크릴아마이드 중합체의 제조방법.

$$t(\text{sec}) \leq e^{\frac{15.150}{273+T}} \times 10^{-18} + 30 \quad (1)$$

$$t(\text{sec}) \geq e^{\frac{15.150}{273+T}} \times 2.5 \times 10^{-20} \quad (2)$$

청구항 2

제1항의 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 양이온성 아크릴아마이드 공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 반응을 행한후 환원제를 가하는 것을 특징으로 하는 양이온성 아크릴아마이드 중합

체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 반응을 행한후 저온으로 냉각시키는 것을 특징으로 하는 양이온성 아크릴아마이드 중합체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 반응을 행한후 pH를 5이하로 하는 것을 특징으로 하는 양이온성 아크릴아마이드 중합체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 반응을 행한후 반응생성물을 알콜에 가함으로써 중합체를 침전시키는 것을 특징으로 하는 양이온성 아크릴아마이드 중합체의 제조방법.

청구항 7

제1항의 방법에 의해 제조된 양이온성 폴리아크릴아마이드와 수용성 음이온수지를 100 : 0-10 : 90의 중량비율로 포함하는 것을 특징으로 하는 여수항상제(drainage agent).

청구항 8

제1항의 방법에 의해 제조된 양이온성 폴리아크릴아마이드와 수용성 음이온수지를 100 : 0-10 : 90의 중량비율로 포함하는 것을 특징으로 하는 지력증강제.

청구항 9

제1항의 방법에 의해 제조된 양이온성 폴리아크릴아마이드와 수용성 음이온수지를 100 : 0-10 : 90의 중량비율로 포함하는 것을 특징으로 하는 응집제.

청구항 10

제1항의 방법에 의해 제조된 양이온성 아크릴아마이드 중합체를 5시간 이내로 펄프슬러리(pulp slurry)에 가하는 것을 특징으로 하는 지력증강 방법.

청구항 11

제1항의 방법에 의해 제조된 양이온성 아크릴아마이드 중합체를 5시간 이내에 종이 위에 도포하는 것을 특징으로 하는 지력증강 방법.

청구항 12

제1항의 방법에 의해 제조된 양이온성 아크릴아마이드 중합체를 음이온성 수지와 함께 사용하는 것을 특징으로 하는 개선된 여수 방법.

청구항 13

제1항의 방법에 의해 제조된 양이온성 아크릴아마이드 중합체를 음이온성 수지와 함께 사용하는 것을 특징으로 하는 지력증강 방법.

청구항 14

제1항의 방법에 의해 제조된 양이온성 아크릴아마이드 중합체를 음이온성 수지와 함께 사용하는 것을 특징으로 하는 응집방법.

청구항 15

제1항의 방법에 의해 제조된 양이온성 아크릴아마이드 중합체를 사용하여 초지(paper making)함으로써 생성되는 것을 특징으로 하는 종이.

청구항 16

염기성 조건하에서, 50-110℃의 온도 범위내에서 다음 식(1)과 (2)로 나타내는 시간 t(sec) 동안 (a) 97-60몰%의 (메타)아크릴아마이드 단위와 (b) 3-40몰%의 아크릴로니트릴 단위로 이루어진 아크릴아마이드 공중합체를 차아할로겐산염과 반응시키는 것을 특징으로 하는 양이온성 폴리아크릴아마이드의 제조방법.

$$t(\text{sec}) \leq e^{\frac{15,150}{273+T}} \times 10^{-18} + 30 \quad (1)$$

$$t(\text{sec}) \geq e^{\frac{15,150}{273+T}} \times 2.5 \times 10^{-20} \quad (2)$$

청구항 17

제16항의 방법에 의해 제조된 양이온성 폴리아크릴아마이드와 수용성 음이온수지를 100 : 0-10 : 90의 중량비율로 포함하는 것을 특징으로 하는 지력증강제.

청구항 18

제16항의 방법에 의해 제조된 양이온성 폴리아크릴아마이드와 수용성 음이온수지를 100 : 0-10 : 90

의 중량비율로 포함하는 것을 특징으로 하는 여수항상제(drainage agent).

청구항 19

제16항의 방법에 의해 제조된 양이온성 폴리아크릴아마이드를 5시간 이내에 펄프 슬러리에 첨가하여 후반응시키는 것을 특징으로 하는 지력증강 방법.

청구항 20

제16항의 방법에 의해 제조된 양이온성 폴리아크릴아마이드를 사용하여 초지함으로써 생성되는 것을 특징으로 하는 종이.

청구항 21

염기성 조건하에서, 50-110℃ 온도 범위에서 다음 식(1)과 (2)로 나타내는 시간 t(sec) 동안 (a) 97-60몰%의 (메타)아크릴아마이드 단위와 (b) 3-40몰%의 N,N-디메틸(메타)아크릴아마이드 단위로 이루어진 아크릴아마이드 공중합체를 차아할로겐산염과 반응시키는 것을 특징으로 하는 양이온성 폴리아크릴아마이드의 제조방법.

$$t(\text{sec}) \leq e^{\frac{15.150}{273+T}} \times 10^{-18} + 30 \quad (1)$$

$$t(\text{sec}) \geq e^{\frac{15.150}{273+T}} \times 2.5 \times 10^{-20} \quad (2)$$

청구항 22

제21항의 방법에 의해 제조된 양이온성 폴리아크릴아마이드와 수용성 음이온수지를 100 : 0-10 : 90의 중량비율로 포함하는 것을 특징으로 하는 지력증강제.

청구항 23

제21항의 방법에 의해 제조된 양이온성 폴리아크릴아마이드와 수용성 음이온수지를 100 : 0-10 : 90의 중량비율로 포함하는 것을 특징으로 하는 여수항상제(drainage agent).

청구항 24

제21항의 방법에 의해 제조된 양이온성 폴리아크릴아마이드를 5시간 이내에 펄프 슬러리에 첨가하여 후반응시키는 것을 특징으로 하는 지력증강 방법.

청구항 25

제21항의 방법에 의해 제조된 양이온성 폴리아크릴아마이드를 사용하여 초지(paper making)함으로써 생산되는 종이.