



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2011년12월22일  
 (11) 등록번호 10-1097030  
 (24) 등록일자 2011년12월15일

(51) Int. Cl.  
*D21C 5/02* (2006.01) *D21C 9/08* (2006.01)  
*D21H 21/02* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2005-7021567  
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2004년04월29일  
 심사청구일자 2009년04월17일  
 (85) 번역문제출일자 2005년11월11일  
 (65) 공개번호 10-2006-0011866  
 (43) 공개일자 2006년02월03일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2004/004544  
 (87) 국제공개번호 WO 2004/101882  
 국제공개일자 2004년11월25일  
 (30) 우선권주장  
 60/470,073 2003년05월13일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US05989392 A1\*  
 JP10324713 A\*  
 JP57149591 A\*  
 US05376237 A1\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 시바 스페셜티 케미칼스 워터 트리트먼트즈 리미티드  
 영국 웨스트 요크셔어주 비이디이12 0제이제트  
 브랫포드시 로우무어 크랙하이틴 로오드  
 (72) 발명자  
 송 즈창  
 미국 코네티컷주 06470 뉴튼 스투어트 드라이브 2  
 포드 필립 에이.  
 미국 버지니아주 23433 서폴크 리버 크레센트  
 8957  
 (74) 대리인  
 이범래, 장훈

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김범수

**(54) 제지시 피치와 점착물의 침착을 조절하기 위한 수용성의 가교결합된 양이온성 중합체의 용도**

**(57) 요약**

본 발명은, 쉘 연장 및 가교결합을 위해 진탕하면서 반응 온도에서 수용성 라디칼 개시제의 조절된 첨가로 제조한 가교결합된 양이온성 중합체를 사용하여, 펄프 및 제지 공정에서의 피치 및 점착물 침착을 조절하는 방법에 관한 것이다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(i) 모든 단량체 성분을 자유 라디칼 개시 반응으로 중합시켜 염기 양이온성 중합체 용액을 형성하고, 여기서 하나 이상의 단량체 성분이 양이온성 단량체 성분이며, 양이온성 단량체 성분이 디알릴디알킬암모늄 단량체이며,

(ii) 상기 염기 양이온성 중합체 용액을 추가의 자유 라디칼 개시제와 접촉시켜 상기 염기 양이온성 중합체들 사이에 내부 결합(interconnecting bond)을 형성시킴으로써 다중 가교결합된 양이온성 중합체를 형성하고, 여기서 다중 가교결합된 양이온성 중합체의 분자량이 상기 염기 양이온성 중합체의 분자량보다 크고, 내부 결합이 양이온성 중합체의 골격(backbone) 상의 위치(point)에서 결합됨을 포함하는 방법으로 제조된, 다중 가교결합된 양이온성 중합체를 시트 형성 전에 종이 공급물에 첨가하는 단계를 포함하는, 제지시 피치 및 점착물 침착의 조절방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 단계(ii)에서 사용된 추가의 자유 라디칼 개시제가 과황산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄, 과탄산염, 과포스폰산염 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 단계(ii)에서 사용된 추가의 자유 라디칼 개시제가, 양이온성 염기 중합체를 기준으로 하여, 과황산암모늄 0.02 내지 50중량%로 이루어지는 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 추가의 자유 라디칼 개시제가 증가량으로 첨가되는 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 염기 양이온성 중합체 용액이, 단계(ii)의 개시 전에, 총 염기 양이온성 중합체 용액을 기준으로 하여, 1중량% 이상 30중량% 미만의 고형분 함량으로 희석되는 방법.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 단계(ii)에서 형성된 다중 가교결합된 양이온성 중합체의 중량 평균 분자량이 700,000g/mol을 초과하는 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 단계(ii)에서 형성된 다중 가교결합된 양이온성 중합체의 중량 평균 분자량이 850,000g/mol을 초과하는 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 단계(ii)에서 형성된 다중 가교결합된 양이온성 중합체의 브룩필드 점도(Brookfield viscosity)가, 25℃ 및 수중 20% 고형분 농도(여기서, 고형분 농도는 용액의 총 중량을 기준으로 함)에서 측정하는 경우, 2000 내지 25,000cps인 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 단계(ii)에서 형성된 다중 가교결합된 양이온성 중합체의 브룩필드 점도가, 25℃ 및 수



제1항에 있어서, 상기 종이 공급물이 탈목 펄프(deinked pulp)를 함유하는 방법.

**청구항 21**

제1항에 있어서, 상기 종이 공급물이 열기계적 펄프, 재생 펄프, 탈목 펄프 및 피복된 분쇄물로 이루어진 펄프 그룹으로부터 선택된 둘 이상의 펄프의 혼합물을 함유하는 방법.

**명세서**

[0001] 본 발명은, 쇠 연장 및 가교결합을 위해 진탕하면서 반응 온도에서 수용성 라디칼 개시제를 조절, 첨가하여 제조한 가교결합된 양이온성 중합체를 사용하여, 펄프 및 제지 공정에서의 피치와 점착물의 침착을 조절하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 본 발명은 제지시 피치 및 점착물의 침착을 조절하고 방지하기 위한 고분자량(MW)의 가교결합된 수용성 양이온성 중합체의 용도에 관한 것이다.

[0003] 양이온성 중합체는, 보류(retention) 및 탈수(drainage)를 개선하기 위한 응고제 및 응집제로서 및 음이온성 폐기물 및 피치 및 점착물의 침착을 조절하기 위한 정착제로서 종이 제조에서 광범위하게 사용되어 왔다. 가장 중요하고 광범위하게 사용되는 침착 조절용 양이온성 중합체는 디알릴디알킬 암모늄 화합물의 4급 암모늄 중합체이다. 생성되는 양이온성 중합체의 분자량(MW)이 높을수록, 당해 중합체는 응집제로서 보다 효과적인 것으로 밝혀졌다. 통상, 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드(DADMAC)의 선형 중합체가 제조된다. 아조 개시제를 사용하는 중합반응 및/또는 첨가된 무기 염에 의한 중합반응(미국 특허 제5,248,744호, 미국 특허 제5,422,408호 및 미국 특허 제4,439,580호)이 높은 MW를 달성하기 위해 사용되어 왔다. 중합반응에서 가교결합 또는 분지화 체제의 사용은 높은 MW의 양이온성 중합체를 제조하는 또 다른 방법이다. 가교결합제를 사용한 중합반응은 구조화 중합체 뿐만 아니라 높은 MW를 제공할 수 있다. 고도 분지화 폴리DADMAC는 특정한 유형의 용품에서 유사한 MW의 선형 DADMAC보다 더욱 효과적이다.

[0004] 미국 특허 제3,544,318호는, 분지된 중합체가 전도성 종이 기체에 우수한 차단 특성을 부여하여 용매가 종이로 확산되는 것을 방지하기 때문에, 분지된 폴리DADMAC가 전도성 종이에 있어서 선형 폴리DADMAC보다 더욱 효과적인 임을 기재하고 있다.

[0005] 공동 계류중인 미국 특허원 제10/639,105호는 수용성 라디칼 개시제를 사용하는 후중합반응 가교결합 반응에 의한 가교결합된 폴리DADMAC를 기재한다.

[0006] 미국 특허 제3,968,037호는, 가교결합 및 분지화 체제를 사용한 역(유중수) 에멀전 중합으로 수득한 양이온성 중합체가 놀랍게도 응집제로서 및 활성화된 오수 침전물의 처리를 위해 높은 효능을 갖는 것을 나타낸다. 당해 발명자들은 트리 및 테트라-알릴 암모늄 염, 메틸렌비스아크릴아미드 등과 같은 폴리올레핀계 불포화 화합물을 가교결합제로서 사용하였다. 이들은 가교결합제를 함유하는 용액 중합반응로부터 비효율적인 생성물만이 수득됨을 발견하였다.

[0007] 유럽 특허공보 제0264710 B1호는 용액 중합반응으로 제조한 고도 분지된 수용성 폴리DADMAC이 응집제로서 또는 수중유 에멀전을 파괴하기 위한 소포제로서 보다 우수하게 작용하는 것을 청구한다. 당해 특허는 고도 분지된 폴리DADMAC의 제조분야를 기재한다. 이들 분지된 폴리DADMAC는, 단량체 전환율이 적어도 25% 내지 90%에 도달한 후, DADMAC의 진행 중합반응 도중 메틸트리알릴 암모늄 클로라이드(MTAAC) 또는 트리알릴아민 하이드로클로라이드(TAAHC1) 등의 가교결합 공단량체 0.1 내지 3.0mole%를 첨가하여 제조한다. 완전히 겔화된 생성물은, MTAA가 초기에 한번에 모두 첨가되는 경우에 수득된다.

[0008] 미국 특허 제4,100,079호는, 웰 생성을 자극하기 위한 유정 천공 및 단구에서 산 증점제로서 후가교결합시킬 수 있는 DADMAC와 N-메틸올아크릴아미드의 공중합체의 용도를 기재한다.

[0009] 미국 특허 제4,225,445호는, 분지된 DADMAC 중합체가 유정 천공 및 단구 작업에서 산 증점제로서 유용함을 기재한다. 상기 분지된 DADMAC 중합체는 DADMAC를 트리알릴메틸암모늄 클로라이드 등의 가교결합제 단량체와 역에

벌전 중합시켜 제조한다.

- [0010] 미국 특허 제5,653,886호는 폐광물 슬러리에 대한 무기 고형분의 현탁액에서 응고제로서의 가교결합된 DADMAC 중합체의 용도를 기재한다. 당해 적용을 위해 바람직한 고분자량 가교결합된 폴리DADMAC는 DADMAC를 아크릴아미드 및 트리알릴아민과 공중합시켜 제조한다.
- [0011] 양이온성 폴리전해질과 대음이온의 상호작용 연구[참조: Ghimici et al., Journal of Polymer Science: Part B, Vol. 35, page 2571, 1997]에서는, 보다 많은 분지화 또는 가교결합을 갖는 양이온성 폴리전해질 샘플이 음이온성 대이온과 보다 강력한 결합을 갖는 것으로 밝혀졌다. 폴리양이온의 분지화는 고도의 희석에서도 보다 다수의 하전된 그룹을 갖는 영역을 생성하고, 결과적으로 증가된 수의 대이온이 이들에 결합되는 것으로 진술한다.
- [0012] 미국 특허 제5,989,382호는 고분자량 가교결합된 폴리-DADMAC를 제조하기 위해 다관능성(트리알릴아민)을 사용하며, 이는 제지에서 피치 조절에 사용될 수 있다.
- [0013] 피치 및 점착물은, 기계 작동능 및 종이 품질 모두에 영향을 미칠 수 있는, 제지의 습윤 말기에서의 방해 물질이다. 본원에 사용된 용어 "피치"는 펄프 공정 동안 섬유로부터 방출된 목재 유도된 소수성 입자의 콜로이드성 분산액을 의미하고, 또한 목재 피치로도 불리운다. 목재 피치는 지방산, 수지 산, 이들의 불용성 염, 및 지방산과 글리세롤, 스테롤, 및 기타 지방 및 왁스와 의 에스테르를 포함한다. 피치 침착 문제는, 피치 조성이 계절 및 목재의 종류에 따라 달라지기 때문에, 계절적이다. 피치의 소수성 성분, 특히 트리글리세라이드는, 이러한 피치의 존재가 침착 문제를 유도할 수 있는지를 결정하는 주요 인자인 것으로 간주된다. 침착물 형성 피치는 항상 현저하게 높은 양의 트리글리세라이드를 함유한다. 본원에 사용된 용어 "점착물"은 점착제 및 피복물 등의 재생 섬유 성분으로부터 발생하는 점착성 물질 및 방해 물질을 의미한다. 점착물은 피복된 분쇄물, 보드 제조용 재생 폐지 및 탈묵 펄프(DIP)로부터 발생할 수 있다. 피복된 분쇄물로부터의 점착물은 종종 백색 피치로서 불리운다. 피치 및 점착물의 침착은 종종 완제품에서의 결합 및 제지기의 이익 손실을 유발하는 초지기 고장 시간을 유도한다. 이들 문제는, 제지기가 자연보호 및 환경상의 이유로 이들의 공정 수계(water system)를 폐쇄하는 경우에 더욱 현저해진다. 피치 및 점착물이 조절된 방식으로 당해 시스템으로부터 연속 제거되지 않는 한, 이들 방해 물질은 축적되어 결국 침착 및 작동능 문제를 유도할 것이다.
- [0014] 재생 피복지 및 탈묵 폐지로부터의 계절적 피치 및 점착물은 주요 작동능 문제를 유발하여 생산성 상실 및 따라서 제지기의 이득 상실을 일으킨다. 목재로부터의 피치는 계절적이다. 피복된 분쇄물, 보드 제조용 재생 폐지 및 탈묵 섬유로부터의 점착물은 이들 공급물이 사용되는 경우에 발생할 것이다. 현재의 기술은 응집 기회를 갖기 전에 섬유에 피치 또는 점착물을 고정시키거나, 비점착성으로 되게 하여 응집할 수 없는 중합체로 피치 또는 점착물을 피복하는 것에 기초한다.
- [0015] 3가지 화학적 방법이 피치 및 점착물 침착을 조절하기 위해 제지기에 의해 통상 사용된다:
- [0016] (1) 탈점착화(detackification),
- [0017] (2) 안정화,
- [0018] (3) 고정화.
- [0019] 그러나, 이들 방법은, 이들이 서로 충돌할 수 있기 때문에, 통상 함께 사용되지 않는다.
- [0020] 탈점착화에서는, 특정 화합물이 피치 및 점착물 주변에 물의 경계 층을 강화하여 침착성을 감소시키기 위해 사용된다. 탈점착화는 활석 및 벤토나이트 등의 피치 흡수제의 첨가로 달성할 수 있다. 그러나, 활석 등의 피치 흡수제는, 활석/피치 입자가 종이 시트 계면활성제 및 수용성 중합체에 유지되지 않는 경우, 피치 침착성에 관여할 수 있다.
- [0021] 안정화에서는, 계면활성제 및 분산제가 콜로이드 안정성을 화학적으로 향상시키고 피치 및 점착물을 응집 또는 침착 없이 공정 전체에 통과시키기 위해 사용된다. 양이온성 중합체는 고정화에 의해 피치 및 점착물을 조절하기 위해 고정화제로서 통상 사용된다. 폴리비닐 알콜 등의 비이온성 중합체 및 폴리아크릴아미드-비닐 아세테이트(PCT 공개공보 제WO 0188264호) 등의 공중합체가 개발되어 탈점착화에 의한 점착물 조절에 사용된다. 스티렌과 말레산 무수물과의 공중합체(미국 특허 제6,051,160호) 등의 소수성으로 개질된 음이온성 중합체가 피치 안정화 기작을 통해 피치 침착 조절에 사용되어 왔다.
- [0022] 고정화에서는, 중합체가 피치 및 점착물을 섬유에 고정시키고 백색 수계로부터 이들을 제거하기 위해 사용된다.

제지 시스템에서의 방해 물질은 통상 음이온성이고, 종종 음이온성 폐기물 또는 양이온성 요구량으로서 언급된다. 음이온성 폐기물은 침착물 형성 또는 화학적 첨가제에 의한 방해물 통해 다양한 방식으로 역효과를 미치는 콜로이드성(피치 및 점착물) 물질 및 용해된 물질로 이루어진다. 양이온성 요구량을 양이온성 중합체로 감소시킴으로써 음이온성 폐기물을 제거하는 것은 고정화를 통한 침착 조절 방식이다. 피치 및 점착물 조절을 위해 양이온성 중합체 응집제를 사용하는 잇점은 피치 및 점착물이 종이 완성품 중의 섬유 속에 분산된 초소형 입자 형태로 당해 시스템으로부터 제거된다는 것이다.

[0023] 미국 특허 제5,256,252호는 효소(리파제)를 DADMAC 중합체와 함께 사용하여 피치 침착을 조절하는 방법을 기재한다. 여액 혼탁도 시험은 피치 조절 성능을 평가하기 위해 사용된다.

[0024] 유럽 공개특허공보 제464993호는 천연 피치 침착을 조절하기 위한 DADMAC와 아크릴산 염과의 양성 공중합체의 용도를 기재한다. 당해 중합체는 재생 펄프에서의 점착물 및 피복된 분쇄물에서의 백색 피치의 침착 조절에 대해서는 청구되어 있지 않다. 여액 혼탁도 시험은 피치 침착 조절 성능을 평가하기 위해 사용된 시험 방법 중의 하나이다.

[0025] PCT 국제 공개공보 제W000034581호는 DADMAC, 아크릴아미드 및 아크릴산의 양성 삼원공중합체가 백색 피치를 조절하기 위한 피복된 분쇄물의 처리에 사용될 수 있음을 기재한다. 여액 혼탁도 시험은 백색 피치 침착 조절용 중합체 성능을 측정하기 위해 사용된다.

[0026] 유럽 공개특허공보 제058622호는 DADMAC, DADEAC, 아크릴아미드 및 아크릴산의 에멀전 공중합체를 사용하여 제지 공정 동안에 목재 피치의 침착을 감소시키거나 방지하는 방법을 기재한다. 사용된 DADMAC 중합체는 가교결합되어 있지 않다.

[0027] 미국 특허 제5,131,982호는 백색 피치를 조절하기 위한 피복된 분쇄물 처리용 DADMAC 단독중합체 및 공중합체의 용도를 기재한다. 당해 특허는 가교결합된 폴리에피아민이 선형 폴리아민보다 우수한 성능을 지니 보다 큰 혼탁도 감소를 제공하는 것을 밝히고 있다.

[0028] 미국 특허 제5,837,100호는 피복된 분쇄물 처리를 위한 분산액 중합체와 응집제의 블렌드의 용도를 기재한다. 혼탁도 감소 시험은 당해 중합체의 활성 효율을 측정하기 위해 사용된다.

[0029] 미국 특허 제5,989,392호는 펄프 함유 분쇄물에서 음이온성 폐기물 및 피치 침착을 조절하기 위한 가교결합된 DADMAC 중합체의 용도를 기재한다. 펄프 여액 혼탁도 시험은 피치 침착 조절에서 중합체 성능을 평가하기 위해 사용된다. 통상의 선형 폴리DADMAC에 비해 용액 가교결합된 또는 분지된 폴리DADMAC의 개선된 효능이 입증되어 있다. 사용된 가교결합된 또는 분지된 폴리DADMAC는 트리알릴아민 하이드로클로라이드 및 메틸렌 비스아크릴아미드 등의 폴리올레핀계 가교결합 단량체를 사용하여 제조한다.

[0030] 유럽 공개특허공보 제600592호는 라디칼 개시제를 사용한 후처리에 의해 저분자량의 가교결합된 폴리아크릴레이트를 제조하는 방법을 기재한다. 출발 아크릴레이트 중합체 용액을 90°C의 반응 온도로 가열시킨다. 이어서, 목적하는 양의 라디칼 개시제를 비교적 단시간(15 내지 30분)에 걸쳐 첨가한다. 당해 반응 온도를 추가의 시간, 통상 2시간 미만 동안 유지시켜, 가교결합을 위해 첨가된 개시제를 사용한다. 가교결합 및 MW 증가 정도는 주로 반응 온도, pH, 첨가된 개시제의 양 및 개시제 첨가후의 반응 시간에 의해 조절된다. 개시제 공급 시간은 가교결합도를 조절하기 위해 사용되지 않는다. 당해 특허는 세제 및 세정 용품을 위한 저분자량 가교결합된 폴리아크릴레이트의 제조에 관한 것이다.

[0031] 강전해질 중합체성 라디칼 사이의 가교결합은 정전기 반발에 기인하여 제한될 수 있다. 마 및 추[참조: Ma and Zhu, Colloid Polym. Sci, 277: 115-122 (1999)]는, 양이온성 전하가 서로 반발하기 때문에, 폴리DADMAC가 방사선에 의해 라디칼 가교결합할 수 없음을 증명하였다. 한편, 비이온성 폴리아크릴아미드는 방사선에 의해 용이하게 가교결합할 수 있다. 유기 과산화물에 의한 폴리DADMAC의 가교결합 곤란성은 문헌[참조: Gu et al., Journal of Applied Polymer Science, Volume 74, page 1412, (1999)]에 보고되어 있다. 폴리DADMAC를 용융 온도(140 내지 180°C)에서 디알킬퍼옥사이드로 처리하는 것은 고유 점도의 감소에 의해 입증되는 당해 중합체의 열화를 유도할 뿐이다.

[0032] 발명의 요약

[0033] 고정화 및 음이온성 폐기물 감소 모두를 통해 침착을 조절할 수 있는 이중 관능성 중합체가 바람직하다. 본원에 기재된 본 발명의 수용성 중합체는, 이들이 고정화 및 전하 중화를 위한 가교결합된 구조 및 양이온성 관능

성을 함유하기 때문에, 이러한 이중 목적을 충족시킨다.

[0034] 따라서, 본 발명은, 강양이온성 전해질 중합체인 디알릴디메틸암모늄 클로라이드(DADMAC)의 수용성 양이온성 중합체의 가교결합에 관한 것이다. 2개의 이중결합을 함유함에도 불구하고, 단량체 DADMAC는 개환중합되어 5원 피롤리디늄 헤테로사이클릭 환의 반복 단위를 갖는 대부분 선형의 수용성 중합체를 형성한다. DADMAC의 중합체는, 잔류 단량체가 후가교결합에 사용된 중합체 농도에 따라 충분히 낮은 수준으로 감소되는 경우에만 과황산화합물에 의해 가교결합될 수 있다.

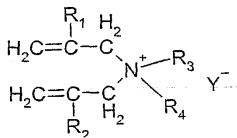
[0035] 피치 및 점착물 침착 조절을 위해서는 고분자량의 가교결합된 수용성 양이온성 중합체가 요구된다. 본 발명의 한 가지 목적은, 미국 특허 제989,392호에 기재되어 있는 바와 같이, 폴리올레핀계 가교결합체를 첨가하여 제조한 가교결합 중합체의 구조와는 상이한 구조의 DADMAC의 가교결합 중합체를 제공하는 것이다. 폴리올레핀계 가교결합체를 사용하여 제조한 가교결합 중합체는 2개의 연결 중합체 쇄 사이에 브릿징된 가교결합체를 갖지만, 본 발명의 가교결합 중합체는 가교결합체 브릿지를 함유하지 않고, 따라서 이들의 골격(backbone) 상의 몇몇 위치(point)에서 단순히 연결하는 중합체 쇄와 함께 보다 짧은 가교결합 브릿지를 갖는 것으로 생각된다.

[0036] 바람직한 양이온성 중합체는 음이온성 폐기물 및 피치 및 점착물 침착물 모두를 효과적이고 효율적으로 조절할 수 있는 것이다. 피치 및 점착물 조절을 위해 제지기에서 상업적으로 사용되는 양이온성 중합체는 DADMAC의 단독중합체, 및 에피클로로하이드린 및 디메틸아민으로부터 제조한 폴리에피아민이다. 본 발명에 이르러, 과황산화합물의 후가교결합으로 제조한 DADMAC의 수용성 분지된 또는 가교결합된 중합체는 초미세 입자 형태로 시스템으로부터 이들을 제거함으로써 피치 및 점착물 침착을 조절하는 데 성공적으로 사용될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0037] 본 발명은 제지시에 피치 및 점착물의 침착을 조절하거나 방지하기 위한 고분자량(MW)의 가교결합된 수용성 양이온성 중합체의 적용에 관한 것이다. 본 발명의 방법은, 목재 피치 침착 조절용 기계적 펄프, 점착물 또는 피치 침착 조절용 피복된 분쇄물, 점착물 침착 조절용 재생 펄프를 처리하기 위해 고분자량 가교결합된 또는 분지된 폴리DADMAC를 시트 형성 전에 종이 공급물에 첨가하는 단계를 포함한다.

[0038] 고분자량(MW)의 가교결합된 수용성 양이온성 중합체는 양이온성 염기 중합체를 적합한 라디칼 개시제와 후가교결합시켜 제조한다. 바람직한 양이온성 염기 중합체는 다음 화학식 1로 나타내어질 수 있는 디알릴디알킬 암모늄 화합물의 중합반응으로부터 제조한 중합체이다:

**화학식 1**



[0039] 위의 화학식 1에서,

[0040] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬이고,

[0041] R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 18의 알킬 그룹, 하이드록시알킬 그룹, 카복시알킬 그룹, 카복시아미도알킬 그룹 또는 알콕시알킬 그룹이고,

[0042] Y<sup>-</sup>는 음이온을 나타낸다.

[0043] 양이온성 염기 중합체의 가장 바람직한 양이온성 단량체는 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드(DADMAC)이다.

[0044] 따라서, 본 발명은 실질적으로 모든 단량체 성분을 자유 라디칼 개시 반응으로 중합시켜 염기 양이온성 중합체 용액을 형성하는 단계(여기서, 하나 이상의 단량체 성분은 양이온성 단량체 성분이다)(i) 및

[0045] 상기 염기 양이온성 중합체 용액을 추가의 자유 라디칼 개시제와 접촉시켜 상기 염기 양이온성 중합체들 사이의 내부 결합을 형성시킴으로써 다중 가교결합된 양이온성 중합체를 형성하는 단계(여기서, 다중 가교결합된 양이온성 중합체의 분자량은 상기 염기 양이온성 중합체의 분자량보다 크다)(ii)를 포함하는 방법으로 제조하는 다중 가교결합된 양이온성 중합체를 시트 형성 전에 종이 공급물에 첨가하는 단계를 포함하는, 제지시 피치 및 점착물 침착을 조절하는 방법에 관한 것이다.

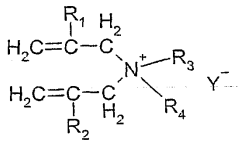
[0046] 본 발명에서 제조되어 사용되는 DADMAC의 신규한 가교결합 중합체는 폴리올레핀계 가교결합체를 사용하는 통상

의 방법으로 제조한 가교결합된 중합체의 구조와는 상이한 구조를 갖는다. 폴리올레핀계 가교결합제를 사용하여 제조한 가교결합된 중합체는 2개의 연결된 중합체 쇠 사이에 브릿징된 가교결합제를 갖지만, 본 발명의 가교결합 중합체는 가교결합제 브릿지를 함유하지 않고, 따라서 이들의 골격 상의 몇몇 위치에서 단순히 연결하는 중합체 쇠와 함께 보다 짧은 가교결합 브릿지를 갖는 것으로 생각된다.

**발명의 상세한 설명**

[0048] 양이온성 중합체는 통상 제지시에 사용되어 전하 중화에 의해 음이온성 폐기물을 제거한다. 음이온성 폐기물은, 침착물 형성 또는 화학적 침가제에 의한 방해를 통해 다양한 방식으로 제지에 역효과를 주는 콜로이드성(피치 및 점착물) 물질 및 용해된 물질로 이루어져 있다. 콜로이드 입자를 섬유에 고정시키고 양이온성 요구량을 양이온성 중합체로 감소시켜 음이온성 폐기물을 제거하는 것은 피치 및 점착물 침착 조절 방식이다. 피치 및 점착물 조절을 위해 양이온성 중합체 응집제를 사용하는 잇점은 피치 및 점착물이 종이 완성품 중의 섬유 속에 분산된 초소형 입자 형태로 당해 시스템으로부터 제거된다는 것이다. 본 발명자들은 종이 섬유에 피치 및 점착물의 고정 및 전하 중화가 가교결합된 또는 분지된 양이온성 중합체의 사용으로 향상될 수 있음을 발견하였다. 상기 가교결합된 또는 분지된 양이온성 중합체는 양이온성 염기 중합체를 적합한 라디칼 개시제와 후가교결합시킴으로써 형성된다. 바람직한 양이온성 염기 중합체는 다음 화학식 1로 나타내어질 수 있는 디알릴디알킬 암모늄 화합물의 중합반응으로부터 제조한 중합체이다:

[0049] 화학식 1



- [0050]
- [0051] 위의 화학식 1에서,
- [0052] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬이고,
- [0053] R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 18의 알킬 그룹, 하이드록시알킬 그룹, 카복시알킬 그룹, 카복시아미드알킬 그룹 또는 알콕시알킬 그룹이고,
- [0054] Y<sup>-</sup>는 음이온을 나타낸다.
- [0055] 양이온성 염기 중합체의 가장 바람직한 양이온성 단량체는 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드(DADMAC)이다.
- [0056] 바람직하게는, 중합반응에 이용가능한 총 단량체 성분의 중량을 기준으로 하여, 단량체 약 50 내지 약 100중량%는 디알릴디메틸암모늄 클로라이드이다.
- [0057] 본 발명의 고분자량 가교결합된 수용성 양이온성 중합체를 제조하기 위한 가교결합에 유용한 양이온성 염기 중합체는 임의의 시판되는 수용성 양이온성 중합체, 특히 디알릴디알킬암모늄 할라이드의 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다. 디알릴디알킬암모늄 할라이드의 상업적으로 시판되는 단독중합체 또는 공중합체의 예는 시바스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)에 의해 상표명 아게플록(Agefloc<sup>®</sup>) 및 아게쿼트(Agequat<sup>®</sup>)로 시판되는 것들이다.
- [0058] 적합한 양이온성 염기 중합체는 또한 양이온성 단량체와 기타 공중합가능한 단량체의 공중합체일 수 있다. 양이온성 단량체와 공중합가능한 적합한 단량체의 예에는, 이로써 한정되는 것은 아니지만, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸 아크릴아미드, 아크릴산, 메타크릴산, 비닐설폰산, 비닐피롤리돈, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 스티렌, 메틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트 및 이들의 혼합물이 포함된다. 이산화황이 또한 DADMAC와의 공중합에 사용될 수 있다.
- [0059] 양이온성 염기 중합체를 위한 양이온성 단량체의 중합반응은 적합한 자유 라디칼 개시제를 사용하는 수용액 중합, 유중수 역 에멀전 중합 또는 분산액 중합으로 실시할 수 있다. 적합한 개시제의 예에는 과황산 암모늄(APS) 등의 퍼셀레이트; 과산화수소, 3급-부틸 하이드로퍼옥사이드 및 3급-부틸 퍼옥시 퍼발레이트 등의 퍼옥사이드, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판) 디하이드로클로라이드, 4,4'-아조비스-4-시아노발레르산 및 2,2'-아조



비스이소부티로니트릴 등의 아조 개시제; 3급-부틸 하이드로퍼옥사이드/철(II) 및 과황산 암모늄/중아황산암모늄 등의 산화-환원 개시제 시스템이 포함된다. 과황산 암모늄(APS)을 사용하는 수용액 중합반응이 바람직한 단량체 DADMAC의 염기 양이온성 중합체를 제조하는 바람직한 방법이다. 중합 공정에 사용된 자유 라디칼 개시제의 유효량은 사용된 총 단량체 농도 및 단량체 종류에 의존하고, 총 단량체 전환율을 99% 이상 달성하기 위해서는 총 단량체 충전 범위를 약 0.2 내지 약 5중량%로 할 수 있다.

[0060] 산소의 부재하에 중합반응을 실시하는 것이 바람직하다. 산소는 진탕하면서 진공을 적용하거나 질소 및 아르곤 등의 불활성 가스로 퍼징하여 반응 매질로부터 제거할 수 있다. 이어서, 중합반응을 불활성 가스의 블랭킷하에 실시할 수 있다.

[0061] DADMAC 등의 디알릴아민 단량체는, 2개의 불포화 C=C 이중결합을 함유할 수 있지만, 개환중합을 통해 자유 라디칼 개시제와 함께 선형 중합체를 형성하는 것으로 공지되어 있다. 이렇게 형성된 선형 중합체는 5원 피롤리디늄 환의 반복 단위를 함유한다. 고분자량의 약간 가교결합된 최종 생성물이 요구되는 경우, 자유 라디칼 중합 공정이 제공할 수 있는 가능한 높은 분자량을 갖는 선형 염기 중합체를 제조하는 것이 바람직하다. 단량체 농도, 개시제 농도, 반응 온도 및 반응 시간 등의 반응 조건은 모두 함께 라디칼 중합반응 속도 및 수득된 염기 중합체의 분자량에 영향을 미친다. 본원에 기재된 본 발명의 원리를 이해할 수 있는 당해 분야의 통상의 지식을 가진 자는 고분자량을 달성하는 적합한 반응 조건을 선택할 수 있을 것이다. 이어서, 본원에 기재된 후가교결합 기술을 사용하여 분자량을 보다 높은 값으로 상승시킬 수 있다.

[0062] 본 발명의 다중 가교결합된 양이온성 중합체는 중량 평균 분자량이 약 600,000g/mol을 초과한다. 바람직하게는, 중량 평균 분자량은 700,000/mol을 초과하고, 가장 바람직하게는 약 850,000g/mol을 초과한다.

[0063] 브룩필드 점도는 분자량, 농도 및 온도의 함수이다. 따라서, 점도는 고정된 농도 및 온도에서의 분자량과 관련된다. 예를 들면, 25°C에서 알코픽스(Alcofix<sup>R</sup>)에 대한 20% 중합체에서 2500cps의 점도는 폴리(에틸렌 옥사이드)의 좁은 분자량 기준을 사용하여 GPC로 측정된 약 600,000의 중량 평균 분자량에 상응한다. 점도가 높을수록, 분자량도 높다. 본 발명의 목적을 위해, 본 발명의 다중 가교결합된 양이온성 중합체는 점도가 25°C에서 수중 20% 농도에서 2000cps를 초과한다. 바람직하게는, 점도는 25°C에서 수중 20% 농도에서 약 2500 내지 약 25,000cps이다.

[0064] 예를 들면, 바람직한 다중 가교결합된 양이온성 중합체는, 3번 스핀들을 사용하여 12회전/분으로 25°C 및 수중 20% 고형분 농도에서 측정하는 경우(여기서, 고형분 농도는 용액의 총 중량을 기준으로 한다), 브룩필드 점도가 약 2000 내지 약 10,000cps이다.

[0065] 본 발명의 또 다른 바람직한 다중 가교결합된 양이온성 중합체는, 4번 스핀들을 사용하여 12회전/분으로 25°C 및 수중 20% 고형분 농도에서 측정하는 경우(여기서, 고형분 농도는 용액의 총 중량을 기준으로 한다), 브룩필드 점도가 약 10,000 내지 약 20,000cps이다.

[0066] 양이온성 염기 중합체는 진탕하에 수용액 속에서 적합한 라디칼 개시제로 처리함으로써 쉘 연장되거나 가교결합된다. 적합한 라디칼 개시제는 양이온성 염기 중합체 위에 라디칼 부위를 생성할 수 있고 양이온성 염기 중합체 라디칼의 조합을 위해 포지티브 정전기 반발을 극복하도록 보조하는 화합물이다. 적합한 라디칼 개시제의 예는 과황산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄 등의 과황산염 화합물이다. 다른 적합한 라디칼 개시제는 과탄산염(예를 들면, 이소프로필 퍼카보네이트) 또는 유도체 및 과포스폰산염 또는 유도체를 포함할 수 있다. 상술된 라디칼 개시제는 단독으로 사용하거나, 다양한 환원제와 조합하여 산화-환원 개시제 시스템을 형성할 수 있다. 위에 언급되어 있지는 않지만 당해 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 공지된 다른 중합반응 개시제도 적합한 반응 조건하에 가교결합 반응에 사용할 수 있다. 양이온성 염기 중합체의 가교결합에 가장 바람직한 라디칼 개시제는 가교결합 효율, 수용해도 및 분해 온도의 관점에서 과황산암모늄, 과황산나트륨 및 과황산칼륨이다.

[0067] 라디칼 개시제는, 양이온성 염기 중합체를 기준으로 하여, 약 0.02 내지 약 50중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 10중량%, 보다 더 바람직하게는 약 1 내지 5중량% 범위의 양으로 사용된다. 쉘 연장 또는 가교결합 반응은 수성 매질 속에서 또는 염기 중합체의 제조에 사용된 것과 동일한 반응 매질(예: 유중수 에멀전) 속에서 실시할 수 있다. 가교결합 반응은 환원제를 사용하지 않고서 수성 매질 속에서 약 1 내지 약 12의 pH, 바람직하게는 4 내지 7의 pH에서 약 20 내지 약 100°C의 온도, 바람직하게는 70 내지 100°C의 온도에서 실시할 수 있다.

[0068] 반응 전에 반응 매질 속의 염기 중합체의 고형분 농도는 용액 염기 중합체의 경우 1 내지 약 70중량%, 바람직하게는 10 내지 40중량%, 및 에멀전 또는 분산액 염기 중합체의 경우 바람직하게는 20 내지 50중량%일 수 있다.

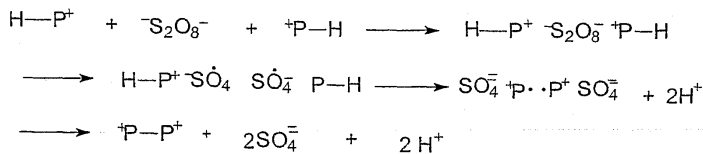
모든 중량%는 전체 매질, 용액, 에멀전 또는 분산액을 기준으로 한다. 가장 바람직하게는, 염기 양이온성 중합체 용액은 단계(ii)의 개시 전에 고형분 함량을 30중량% 미만으로 희석시킨다.

[0069] 필요한 개시제는 모두 함께 반응 온도에서 반응기에 첨가하여 염기 중합체를 가교결합시킬 수 있다. 그러나, 다량의 개시제의 첨가는 바람직하지 않은 수불용성 겔의 형성을 초래할 수 있다. 추가의 자유 라디칼 개시제를 소정 시간에 걸쳐 증가량으로 첨가한다. 분자량 또는 점도 향상의 보다 우수한 조절을 위해, 개시제는 작은 증가폭 또는 적당한 연속 속도로 첨가할 수 있다. 반응은, 점도의 증가가 일정해질 때까지, 각 증가량의 개시제 첨가(주: 증가량은 거의 연속 첨가로 되도록 충분히 작게 할 수 있다) 후에 진행시킨다. 목적하는 생성물 점도에 도달하지 않은 경우, 또 다른 증가량의 개시제를 첨가할 수 있다. 목적하는 생성물 점도에 도달하는 경우, 실온으로 냉각시켜 반응을 중단한다.

[0070] 가교결합 반응을 조절하는 바람직한 방법은 반응 매질의 점도 향상이 용이하게 모니터링될 수 있도록 하는 속도에서 개시제를 연속 공급하는 것이다. 개시제의 가교결합 효율은 개시제의 공급 속도의 감소에 따라 증가한다. 개시제의 공급 속도가 느리면 개시제의 가교결합 효율이 높아지고, 또한 점도 또는 분자량 향상을 용이하게 조절한다. 가교결합 반응은, 목적하는 점도 또는 분자량이 달성되면, 개시제 공급을 중단하고 반응물을 냉각시킴으로써 종결할 수 있다. 개시제 공급을 중단한 후의 개시제의 효과는 느린 개시제 공급 속도가 사용되는 경우에 작다. 개시제는, 중합체 고형분을 기준으로 하여, 1분당 10 내지 0.0005중량%, 바람직하게는 0.2 내지 0.001중량%, 가장 바람직하게는 0.05 내지 0.002중량%의 속도로 염기 중합체의 수용액에 공급할 수 있다.

[0071] 가교결합 반응의 정확한 기작은 구체적으로 공지되어 있지 않다. 그러나, 자유 라디칼이 관여하는 것 같다. 과황산염 개시제를 사용하는 경우, 가교결합 기작은 다음 반응식 1로 설명될 수 있다.

**반응식 1**



[0072]

[0073] 과황산염 2가 음이온은 이온 결합을 통해 함께 2개의 양이온성 염기 중합체(H-P<sup>+</sup>)를 유도한다. 과황산염의 동질분해성(homolytic) 분해는, 염기 중합체 쇠로부터 수소원자를 떼어내어 2개의 중합체 라디칼을 생성하는, 2개의 음이온성 황산염 라디칼을 생성한다. 가교결합은 2개의 중합체 라디칼이 조합되는 경우에만 영향을 받는다. 형성된 중합체 라디칼은, 가교결합을 위해 서로 발견하지 않는 한, 쇠 전이 또는 비비례 종결을 통해 붕괴될 수 있다. 과황산염 2가 음이온은 2개의 양이온성 중합체 라디칼을 함께 가교결합시키는 것을 보조하고, 이는 양이온성 전자 반발로 인해 서로 조우하기 어렵게 된다. 따라서, 과황산염 개시제는 양이온성 중합체의 높은 가교결합 효율을 갖는다. 과산화수소 등의 다른 개시제는 양이온성 중합체 라디칼을 생성할 수 있지만, 가교결합을 위한 전자 반발력을 극복하기 어렵기 때문에, 쇠 전이 또는 종결을 통해 붕괴되는 경향이 있다. 더욱이, 과산화수소 등의 라디칼 개시제는 쇠 전이 붕괴를 유도하는 경향이 과황산염보다 훨씬 높을 수 있다. 양이온성 염기 중합체 상의 잔류 이중결합은 또한 가교결합에 중요한 역할을 담당할 수 있다. 본 발명자들은 제안된 가교결합 기작으로 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0074] 위에 제안된 가교결합 반응식에 있어서, 모든 과황산염 분자는 2개의 수소원자를 떼어내어 2개의 가교결합용 중합체 라디칼을 생성한다. 떼어낸 2개의 수소원자는 2개의 양성자로 산화된다. 따라서, 이들을 중화시키기 위해 어떠한 염기도 첨가되지 않는 경우, 반응 pH는 하향 이동할 것이다. pH의 저하는 실제로 가교결합 반응 동안 과황산염 개시제의 첨가와 함께 관찰된다. 위에 제안된 기작은 또한, 높은 가교결합 효율을 달성하고 반응 pH를 비교적 일정하게 유지하기 위해서는 약 2.0의 NaOH 및 과황산암모늄의 공급 물 비가 가장 적합하다는 실험적 사실에 의해 지지된다.

[0075] 가교결합 반응을 개시제 공급 과정에서 목적하는 pH로 유지하기 위해, 염기를 첨가하여 pH의 하향 이동을 방지할 수 있다. pH 조절을 위해 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있는 적합한 염기의 예에는 NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 등이 포함된다. pH 조절에 바람직한 염기는 NaOH이다. 염기는 개시제 공급물을 고정된 비로 연속 공급하여 첨가할 수 있다. 염기 대 과황산염의 공급 물 비는 0 내지 8, 바람직하게는 1 내지 3, 가장 바람직하게는 1.5 내지 2.5일 수 있다. 염기는 또한, pH가 목적하는 값 이하로 저하될 때마다 첨가할 수 있다. 위에 기재된

바와 같이, 가교결합 반응은 수성 매질 속에서 약 1 내지 약 12의 pH에서 실시할 수 있다. 그러나, 수성 매질 속에서 약 4 내지 7의 pH에서 실시하는 것이 바람직하다.

- [0076] 가교결합 반응의 pH는 또한 pH 조절기를 사용하여 조절할 수 있다. NaOH 등의 염기는, 반응 pH가 목적하는 수치 이하로 하향 이동될 때마다 pH 조절기를 통해 자동적으로 반응기에 첨가할 수 있다.
- [0077] DADMAC의 중합체는 잔류 DADMAC 단량체가 충분히 낮은 수준으로 저하되는 경우에만 과황산염 화합물에 의해 가교결합될 수 있다. 가교결합이 발생할 수 있는 최대 잔류 단량체 수준은 가교결합 반응에 사용된 중합체 농도에 의존한다. 따라서, 양이온성 염기 중합체가 실질적으로 중합되고, 염기 중합체 고형분을 기준으로 하여, 10 중량% 미만의 잔류 단량체, 바람직하게는 3중량% 미만, 가장 바람직하게는 1중량% 미만의 잔류 단량체를 함유하는 것이 바람직하다. 그러나, 목적하는 양 이상의 잔류 단량체를 함유하는 염기 중합체도 또한 본 발명에 기재된 방법으로 가교결합될 수 있다. 이러한 경우, 가교결합 반응에 첨가된 라디칼 개시제는 잔류 단량체의 감소를 위해 초기에 사용된다. 잔류 단량체가 충분히 낮은 수준으로 저하되면, 염기 중합체는 개시제 첨가와 연속하여 가교결합을 개시할 것이다.
- [0078] 쉘 연장 또는 가교결합 반응은 바람직하게는 진탕하에 실시한다. 적절한 진탕은 겔 입자의 형성을 방지할 수 있다. 적합한 진탕은 현저한 중합체 쉘 분리를 일으키는 충분한 전단을 유발하지 않아야 한다.
- [0079] 본 발명의 특정한 양태는 다음 실시예에 의해 설명된다. 이들 실시예는 본 발명을 설명하는 것이며, 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0080] 다음 부호가 하기 실시예에서 사용된다:
- [0081] APS = 과황산암모늄
- [0082] BV = 브룩필드 점도(cps)
- [0083] DAA = 디알릴아민
- [0084] FAU = 포르마진 감쇠 단위
- [0085] GPC = 겔 투과 크로마토그래피
- [0086] HC = 허긴스(Huggins) 상수
- [0087] IV = 고유 점도(1M NaCl 용액에서 측정)(30℃에서의 dL/g)
- [0088] Mw = 중량 평균 분자량(PEO 기준을 사용하는 GPC)(g/mol)
- [0089] Mn = 수 평균 분자량(PEO 기준을 사용하는 GPC)(g/mol)
- [0090] NTU = 네펠로메트릭 혼탁도 단위
- [0091] NaPS = 과황산나트륨
- [0092] PS = 중합체 고형분(중량%)
- [0093] RM = (DADMAC의)잔류 단량체(중량%)
- [0094] MBS = 나트륨 메타비설파이트
- [0095] CCD = 양이온성 전하 요구량(meq/L)
- [0096] TR = 혼탁도 감소

**실시예**

- [0097] 고분자량 가교결합된 폴리DADMAC의 제조

표 1

실시예 1 및 실시예 2에서 제조한 APS 가교결합된 폴리 DADMAC 중합체의 특성					
중합체 번호	실시예 번호	가교결합에 사용된 APS(고형분 중량%)	중합체 고형분	브룩필드 점도 (cps)	이론적 전하 밀도(meq/g)
1	1	1.3	20%	3400	6.2
2	1	1.7	20%	4500	6.2
3	2	0.4	20%	3150	6.2
4	2	1.4	20%	4880	6.2
5	2	1.6	20%	6420	6.2
6	2	1.7	20%	6800	6.2

[0099] 실시예 1

[0100] 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)가 상업적으로 시판하는 알코픽스(Alcofix<sup>R</sup>) 111 수용액 폴리DADMAC를 본 실시예에서 쉐 연장 또는 가교결합용 양이온성 염기 중합체로서 사용한다. 브룩필드 점도는 3번 스피ndl을 사용하여 12RPM 및 25℃에서 측정한다.

[0101] 기계적 교반기, 부가 깔때기 및 콘덴서가 구비된 1L들이 반응기에 DADMAC 단독중합체 총 198.5g을 함유하도록 알코픽스 111을 충전한다. 중합체 농도는 탈이온수로 30%로 조절한다. 반응기 내용물을 NaOH 용액을 사용하여 pH 6.9로 조절한 다음, 진탕 및 질소 퍼징하면서 100℃로 가열한다. 100℃에서, 10% APS 용액 25.0g을 170분에 걸쳐 반응기에 공급하여 중합체 1을 제조하고, 90분에 걸쳐 10% APS 8.7g을 추가로 공급하여 중합체 2를 제조한다. APS의 공급 동안, 25% NaOH 용액을 2.0의 NaOH/APS 공급 물 비를 제공하는 속도로 반응기에 같이 공급한다. 사용된 총 APS는, 중합체 고형분을 기준으로 하여, 중합체 1이 1.3%이고 중합체 2가 1.7%이다. APS/NaOH를 동시 공급한 후, 반응기 내용물을 10분 동안 100℃에서 유지한 다음, 실온으로 냉각시킨다. 상기 반응기 내용물을 20% 중합체 고형분을 제공하도록 탈이온수로 조절한다. 수불용성 겔로부터 유리된 생성물이 수득되며, 이의 특성은 표 1에 기재되어 있다. 20% 고형분에서의 BV는 쉐 연장 반응 후 중합체 1에서는 약 1.4배 및 중합체 2에서는 1.8배 증가한다.

[0102] 실시예 2

[0103] 콘덴서, 온도계, 질소 유입구 및 오버헤드 진탕기가 구비된 1L 들이 반응기에 66% 단량체 DADMAC 500.38g, 탈이온수 55.5g 및 베르센(Na<sub>4</sub>EDTA) 0.15g을 충전한다. 중합 혼합물을 질소로 퍼징하고, 70℃의 온도로 진탕하면서 가열한다. 과황산암모늄(APS) 3.0g을 함유하는 수용액을 435분에 걸쳐 반응기에 서서히 공급한다. 반응 온도를 80℃ 이상으로 증가시킨 다음, APS 공급 기간 동안 80 내지 90℃로 유지한다. APS 공급 후, 반응 혼합물을 탈이온수를 사용하여 약 40% 고형분으로 희석하고, 약 30분 동안 90℃에서 유지한다. 이어서, MBS 4.0g을 함유하는 수용액을 25분에 걸쳐 첨가한다. 반응기를 추가로 30분 동안 90℃에서 유지시켜 중합반응(전환율 99% 이상)을 완결한다. 중합체 용액을 충분한 물을 사용하여 약 25% 고형분으로 희석한다. 이 생성물은 20% 고형분에서의 25℃ 점도가 약 2500cps이고, 이를 쉐 연장용 양이온성 염기 중합체로서 사용하여 다음에 기재된 공정에 의해 중합체 3 내지 6을 제조한다. 2500의 점도는 약 600,000의 분자량에 상응한다.

[0104] 상기 반응기 내용물 754g을 100℃로 가열한다. 이어서, 10% APS 용액 12.0g을 60분에 걸쳐 반응기에 공급하여 중합체 3을 제조하고, 10% APS 용액 41.9g을 300분에 걸쳐 반응기에 공급하여 중합체 4를 제조하며, 10% APS 용액 47.9g을 345분에 걸쳐 반응기에 공급하여 중합체 5를 제조하고, 10% APS 용액 60.0g을 365분에 걸쳐 반응기에 공급하여 중합체 6을 제조한다. APS 공급 동안, 25% NaOH 용액을 첨가하여 반응물 pH를 약 5로 유지한다. 당해 반응기 내용물을 진탕하면서 약 10분 동안 100℃에서 유지한다. 이어서, 탈이온수를 첨가하여 중합체 고형분을 20.0%로 희석하고, 반응기 내용물을 실온으로 냉각시킨다. 겔 비함유 투명 중합체 용액 생성물이 수득되고, 이의 특성은 표 1에 기재되어 있다.

[0105] 성능 평가

[0106] 또한, 표 2에 기재된 시판 제품을 비교용으로 평가에 사용한다.

표 2

비교용으로 사용된 시판 제품				
시판 제품	중합체 종류	<sup>3</sup> 중합체 고형분	<sup>2</sup> 브룩필드 점도 (cps)	이론적 전하 밀도 (meq/g)
<sup>1</sup> 알코픽스 169	DADMAC 단독중합체	40%	2000	6.2
알코픽스 269	DADMAC 단독중합체	40%	3000	6.2
알코픽스 110	DADMAC 단독중합체	20%	1500	6.2
알코픽스 111	DADMAC 단독중합체	20%	2500	6.2
알코픽스 131	DADMAC 단독중합체	100%	비드	6.2
알코픽스 132	DADMAC 단독중합체	100%	비드	6.2
WT 3300	DADMAC/아크릴아미드 공중합체	35%	11,400	
알코픽스 159	폴리에피아민	50%	750	7.2
알코픽스 160	폴리에피아민	50%	6000	7.2

[0108] 1. 알코픽스는 시바 스페셜티 케미칼 코퍼레이션(Ciba Specialty Chemical Corporation)의 상표명이다.

[0109] 2. 브룩필드 점도는 3번 스핀들로 12RPM 및 25℃에서 20% 고형분 농도에서 측정한다. 10,000cps를 넘으면, 브룩필드 점도는 4번 스핀들, 30 또는 12RPM을 사용한다.

[0110] 3. 고형분(%)은 용액의 총 중량을 기준으로 한다.

[0111] 가교결합된 폴리DADMAC의 피치 및 점착물 침착 조절 성능

[0112] 진공 배기 여액 혼탁도 시험을 사용하여 중합체의 성능 및 이의 피치, 점착물 및 섬유상의 기타 오염 고정능, 및 따라서 제지 동안 침착으로부터의 이들 오염 조절 및 방지능을 입증한다. 상세한 시험 과정은 다음에 기재된다.

[0113] 1. 3 내지 5% 농도의 공급물 약 250ml를 배플 브릿 자(baffled Britt jar)로 측정한다. 1000rpm으로 진탕시키도록 설정된 IKA 혼합기로 적절한 혼합을 제공한다.

[0114] 2. 필요량의 중합체를 진탕된 농후 스톱에 첨가하고, 2분 동안 혼합시킨다.

[0115] 3. 이어서, 처리된 농후 스톱을 왓트만(Whatman) 541 여과지(직경 11cm, 조약함 - 20 내지 25µ초과의 입자 보유)를 통해 진공하에 여과한다.

[0116] 4. "습식 라인"만이 사라지거나 약 200ml의 여액이 수집될 때까지 진공 여과를 계속한다.

[0117] 5. 여액의 혼탁도를 적합한 탁도계로 측정한다.

[0118] 6. 여액의 양이온성 전하 요구량(CCD)를 콜로이드 적정으로 측정한다.

[0119] 사용된 투입량은 펄프 고형분 1톤당 활성 중합체 중량 파운드이다.

[0120] 여액의 혼탁도가 낮을수록, 사용된 처리의 피치 및 점착물 조절이 크고, 따라서 사용된 중합체의 성능이 우수하다.

[0121] 실시예 3

[0122] 열기계적 펄프(TMP)의 목재 피치 조절

[0123] 실시예 3A

[0124]

TMP 3.5% 농도			블랭크 혼탁도, 837NTU		
투입량(1b/톤)	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
혼탁도(NTU)					
알코픽스 111	463	238	158	112	78
중합체 1	455	228	133	78	56
중합체 2	456	222	142	98	62

[0125] 실시예 3B

[0126] TMP 3.15% 농도(블랭크 = 785NTU)

[0127]

샘플	WT3330	알코픽스 111	중합체 1	중합체 2	중합체 3	중합체 4	중합체 5	중합체 6
20% 점도 (cps)	500	2500	3400	4500	3150	4880	6420	7620
투입량 (1b/톤)	여액 혼탁도(NTU)							
0.4	668	628	699	712	607	600	646	559
0.8	488	449	361	356	475	435	336	359
1.2	296	240	244	240	230	182	186	219
1.6	188	210	141	151	137	169	129	153
2	171	143	181	137	80	112	108	120
평균 NTU	362.2	334	325.2	319.2	305.8	299.6	281	282
알코픽스 111에 대한 개선율)	-8%	0%	3%	4%	8%	10%	16%	16%

[0128]

[0129] 실시예 4

[0130] 재생 탈목 펄프(DIP)에 대한 점착물 조절

[0131] 여액 혼탁도(FT) 및 여액 양이온성 전하 요구량(CCD)을 측정하여 중합체의 성능을 평가한다. FT 및 CCD가 낮을 수록 점착물 침착 조절 성능이 우수함을 나타낸다.

[0132] 실시예 4A

[0133] 본 연구는 2차 인쇄 후에 수집한 재생 신문지 농후 스톱을 사용하여 실시한다.

[0134] CCD = 양이온성 전하 요구량(meq/L); FT = 여액 혼탁도

[0135]

제품	투입량 (kg/톤)	1	2	5	10	평균
알코픽스 160	혼탁도(NTU)	229	108	50	31	104.50
	CCD(meq/L)	9.72	8.60	3.97		7.43
알코픽스 111	혼탁도	236	79	42	23	95.00
	CCD(meq/L)	10.13	8.01	4.10		7.41
중합체 2	혼탁도	204	64	37	30	83.75
	CCD(meq/L)	9.61	8.10	3.70		7.14

[0136] 실시예 4B

[0137] 재생 탈묵 펄프에 대한 고정제 평가

[0138]

	투입량(kg/톤)					평균 NTU*
	0	0.1	0.2	0.4	0.8	
제품	여액 혼탁도(NTU)					
알코픽스 159	761	184	135	73	47	110
알코픽스 160	761	193	136	70	46	111
알코픽스 169	761	221	190	143	63	154
알코픽스 110	761	230	198	79	55	141
WT 3300	761	209	147	79	55	123
알코픽스 111	761	193	111	68	43	104
알코픽스 132	761	221	185	84	28	130
알코픽스 131	761	221	180	45	39	121
중합체 2	761	184	104	76	47	103

[0139]

\* 블랭크(투입량 0)에 대한 NTU 제외

[0140]

실시에 4C

[0141]

DIP 3.5% 공급물에 대한 가교결합된 폴리DADMAC의 성능 평가

[0142]

DADMAC 중합체의 상이한 투입량에 대한 여액 혼탁도 FAU

[0143]

	투입량(kg/톤)			
	2	3	6	8
제품	여액 혼탁도(FAU)			
WT 3300	139	68	47	44
알코픽스 111	95	65	45	41
중합체 2	128	57	47	40
중합체 3	148	54	47	41
중합체 4	159	65	49	43
중합체 5	157	73	48	41
중합체 6	115	68	39	34

[0144]

실시에 4D

[0145]

DADMAC 중합체의 상이한 투입량에 대한 여액 양이온성 전하 요구량(CCD)

[0146]

	투입량(kg/톤)		
	2	4	6
제품	CCD(meq/L)		
WT 3300	10.133	3.889	1.011
알코픽스 111	9.697	3.567	0.997
중합체 2	10.367	4.019	1.100
중합체 3	10.679	4.196	1.123
중합체 4	10.75	4.306	1.136
중합체 5	10.488	4.093	0.967
중합체 6	10.106	3.894	0.956

[0147]

실시에 5

[0148]

재생 피복된 분쇄물에 대한 백색 피치 조절

[0149] 상이한 종류의 피복된 분쇄물에 있어서 백색 피치 조절에 대한 DADMAC 중합체의 성능을 평가한다. 당해 샘플은 다음 3개 종류의 분쇄물로 시험한다.

[0150] · 45# 퍼브 매트(Pub Matte), 경량 유리(free) 시트

[0151] · 38# DPO, 중량 쇄목 펄프 함유

[0152] · 70# DPO, 중량 쇄목 펄프 함유

[0153] 각 투입량의 중합체 처리에 대해 여액의 혼탁도를 측정한다.

[0154] 실시예 5A

[0155] 45# 퍼브 매트, 경량 유리 시트

[0156]

	투입량(1b/톤)										
	0	0.4	0.8	1.0	1.2	1.6	2.0	2.4	3.0	3.2	4.0
제품	여액 혼탁도(FAU)										
중합체 6	5794	3063	495		179	118					
알코픽스 110	5794	2995	825		246	200					
알코픽스 269	5794		2011			322		248		257	
알코픽스 159	5794			1258			447		316		169

[0157] 실시예 5B

[0158] 70# DPO, 중량 쇄목 펄프 함유

[0159]

	투입량(1b/톤)										
	0	0.4	0.8	1.0	1.2	1.6	2.0	2.4	3.0	3.2	4.0
제품	여액 혼탁도(FAU)										
중합체 6	659	216	54		41	37					
알코픽스 110	659	170	87		58	46					
알코픽스 269	659		157			130		97		108	
알코픽스 159	659			110			87		72		57

[0160] 실시예 5C

[0161] 38# DPO, 중량 쇄목 펄프 함유

[0162]

	투입량(1b/톤)										
	0	0.4	0.8	1.0	1.2	1.6	2.0	2.4	3.0	3.2	4.0
제품	여액 혼탁도(FAU)										
중합체 6	11432	10440	5108		1792	342					
알코픽스 110	11432	11368	5192		2172	184					
알코픽스 269	11432		2512			247		127		209	
알코픽스 159	11432			6856			2286		319		123

[0163] 위의 상세한 설명 및 실시예는 본 발명을 설명하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명을 한정하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 범위를 벗어나지 않고도 다수의 변화 및 변형이 가능할 수 있다.