



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2008-0006546  
 (43) 공개일자 2008년01월16일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>D21H 17/16</i> (2006.01) <i>D21H 17/44</i> (2006.01)<br/> <i>D21H 21/26</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2007-7022714<br/>             (22) 출원일자 2007년10월04일<br/>             심사청구일자 없음<br/>             번역문제출일자 2007년10월04일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2005/038609<br/>             국제출원일자 2005년10월27일<br/>             (87) 국제공개번호 WO 2006/096216<br/>             국제공개일자 2006년09월14일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>             60/658,359 2005년03월03일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/>             케미라 오와이제이<br/>             핀란드, 헬싱키 00180, 포크카란카투 3</p> <p>(72) 발명자<br/>             파울로스카, 루시나<br/>             미합중국 코네티컷 06850 노워크 버드 로드 21<br/>             덜츠, 김벌리 씨<br/>             미합중국 코네티컷 06403 비컨 폴즈 사우스 서클 14<br/>             (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>             박상수</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 26 항

**(54) 습부 적용을 위한 전단이 감소된 셀룰로오스 반응성사이징제**

**(57) 요약**

본 발명은 (a) 종이 원료 시스템을 제공하는 단계; (b) 고전단력이 없을 때 알케닐 숙신산 무수물 성분을 포함하는 수성 사이징 에멀션을 형성하는 단계; (c) 단계 (b)로부터 형성된 에멀션에 대해, 고전단력의 부재시에 개선된 사이징 효능을 가지는 후-회석된 에멀션을 생성하는 조건하에서, 양이온성 성분의 존재하에 후-회석을 수행하는 단계; (d) 후-회석된 에멀션을 종이 원료에 첨가하는 단계; 및 (e) 종이 웹을 형성하는 단계로 이루어지는 종이 제품을 사이징하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

**룽, 토마스 티**

미합중국 코네티컷 06851 노워크 노아스 레인 52

**헌터, 찰스 알.**

미합중국 코네티컷 06522 우드브리지 엔 레이스브  
룩 로드 115

**프라버브, 로버트 제이**

미합중국 코네티컷 06789 우드버리 레일 트리 힐  
로드 306

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

종이 제품을 사이징하는 방법에 있어서,

- (a) 종이 원료 시스템을 제공하는 단계;
- (b) 고전단력이 없을 때 알케닐 숙신산 무수물 성분을 포함하는 수성 사이징 에멀션을 형성하는 단계;
- (c) 단계 b로부터 형성된 상기 에멀션에 대하여, 고전단력의 부재시에 개선된 사이징 효능을 가지는 후-회석된 에멀션을 생성하는 조건하에서, 양이온성 성분의 존재하에 후-회석을 수행하는 단계;
- (d) 상기 후-회석된 에멀션을 상기 종이 원료에 첨가하는 단계; 및
- (e) 종이 웹을 형성하는 단계로 이루어지는 종이 제품의 사이징 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (b)의 에멀션이 계면활성제 성분을 더 포함하는 종이 제품의 사이징 방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (b)의 에멀션이 비-이온성 전분, 음이온성 전분, 양이온성 전분 및 그것들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 유화 전분을 함유하는 전분 성분 중에 현탁된 알케닐숙신산 무수물 입자를 함유하는 알케닐숙신산 무수물 성분을 포함하는 것인 종이 제품의 사이징 방법.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서, 상기 단계 (b)의 에멀션이 계면활성제 성분을 더 포함하는 종이 제품의 사이징 방법.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (b)의 에멀션이 양이온성 중합체, 비이온성 중합체, 음이온성 중합체, 비닐 첨가 중합체, 축합 중합체 및 그것들의 혼합물의 군으로부터 선택된 수성 중합체 용액 중에 현탁된 알케닐숙신산 무수물 입자를 함유하는 알케닐숙신산 무수물 성분을 포함하는 에멀션을 포함하는 것인 종이 제품의 사이징 방법.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서, 상기 단계 b)의 에멀션이 계면활성제 성분을 더 포함하는 종이 제품의 사이징 방법.

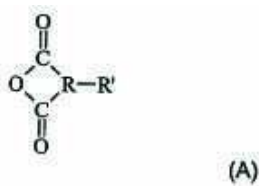
**청구항 7**

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (b)의 에멀션이 물 중에 현탁된 (i) 알케닐숙신산 무수물 입자 및 (ii) 계면활성제 성분을 함유하는 알케닐숙신산 무수물 성분을 포함하는 것인 종이 제품의 사이징 방법.

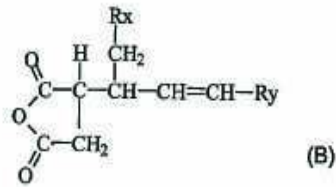
**청구항 8**

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (b)의 알케닐 숙신산 무수물 성분이 다음의 것들을 포함하는 것인 종이 제품의 사이징 방법:

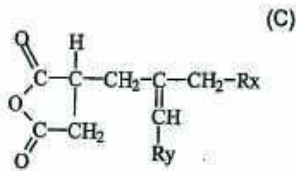
- a. 80 내지 97부의, 다음 식에 상응하는 치환된 고리형 디카르복실산 무수물:



상기 식에서, R은 디메틸렌 또는 트리메틸렌 기를 나타내고, R'은 알킬, 알케닐, 아르알킬, 또는 아르알케닐기로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있는, 5개 이상의 탄소 원자를 함유하는 소수성 기이다;



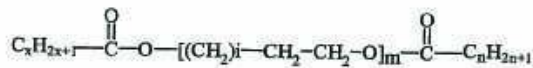
상기 식에서, Rx는 적어도 5개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이고, Ry는 적어도 5개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이며, Rx와 Ry는 상호교환가능하다;



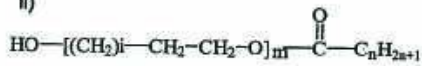
상기 식에서, Rx는 적어도 5개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이고, Ry는 적어도 5개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이며, Rx와 Ry는 상호교환가능하다;

b. 3 내지 20부의, 다음의 것들로 이루어지는 군으로부터 선택된 폴리옥시알킬렌 알킬 또는 폴리옥시알킬렌 알킬-아릴 에테르 또는 상응하는 모노- 또는 디에스테르:

i)



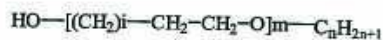
ii)



iii)



iv)



상기 식에서, x 및 n은 8 내지 20의 범위 안에 있는 정수이고; R은 아릴기이며; m은 5 내지 20의 범위 안에 있는 정수이고; i는 0, 1 또는 2이다.

### 청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (c)의 양이온성 성분이 양이온성 전분, 양이온성 중합체, 양이온성 전분-그래프트 중합체, 및 그것들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 종이 제품의 사이징 방법.

### 청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (c)의 양이온성 성분이 양이온성 비닐 첨가 중합체, 양이온성 축합 중합체, 및 그것들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 종이 제품의 사이징 방법.

### 청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 에멀션이 0.5 미크론 내지 3 미크론 이하의 범위의 알케닐숙신산 무수물 입자를 함유하

는 것인 종이 제품의 사이징 방법.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서, 상기 사이징 에멀션이 술포속시네이트, 알킬 및 아릴 아미드 및 일차, 이차 및 삼차 아민 및 그것들의 상응하는 사차 염, 지방산, 에톡실화된 지방산, 지방 알코올, 에톡실화된 지방 알코올, 지방 에스테르, 에톡실화된 지방 에스테르, 에톡실화된 트리글리세리드, 특정 에톡실화된 라놀린, 술포화된 아민, 술포화된 아미드, 에톡실화된 중합체, 프로폭실화된 중합체, 에톡실화된/프로폭실화된 공중합체, 폴리에틸렌 글리콜, 포스페이트 에스테르, 포스포화된 지방산 에톡실레이트, 포스포화된 지방 알코올 에톡실레이트, 알킬 술포네이트, 아릴 술포네이트, 알킬 술페이트, 아릴 술페이트, 및 그것들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 계면활성제 성분을 사용하여 형성되는 것인 종이 제품의 사이징 방법.

**청구항 13**

제 1 항에 있어서, 상기 후-회석 단계가 상기 에멀션을 양이온성 전분, 양이온성 중합체, 양이온성 전분-그래프트 중합체, 및 그것들의 혼합물과 자생적 조건에서 혼합하는 것을 포함하는 것인 종이 제품의 사이징 방법.

**청구항 14**

제 1 항에 있어서, 상기 온도가 50°C 아래인 것인 종이 제품의 사이징 방법.

**청구항 15**

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (c)의 혼합이 1분 이내에 일어나는 것인 종이 제품의 사이징 방법.

**청구항 16**

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (c)의 혼합이 1 내지 20초 내에 일어나는 것인 종이 제품의 사이징 방법.

**청구항 17**

제 1 항에 있어서, 상기 종이 후-회석 단계로 처리되지 않은 조성물을 사용하여 제조된 종이에 비교하여 20% 이상 더 높은 사이징 효능을 나타내는 것인 종이 제품의 사이징 방법.

**청구항 18**

제 17 항에 있어서, 상기 종이 판지 종이, 과인 페이퍼, 신문용지, 및 그것들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 종이 제품의 사이징 방법.

**청구항 19**

제 1 항에 있어서, 상기 후-회석된 조성물이 1 내지 6시간 동안 안정한 것인 종이 제품의 사이징 방법.

**청구항 20**

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (b)의 에멀션이 비-이온성 전분, 이온성 전분, 및 그것들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 전분을 함유하는 첫 번째 전분 성분으로 알케닐숙신산 무수물을 유화하고, 그로써 에멀션을 형성하는 것에 의해 제조되는 것인 종이 제품의 사이징 방법.

**청구항 21**

제 20 항에 있어서, 상기 에멀션이 계면활성제 성분을 함유하는 것인 종이 제품의 사이징 방법.

**청구항 22**

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (b)의 에멀션이 (i) 알케닐숙신산 무수물과 (ii) 계면활성제 성분을 함유하는 알케닐숙신산 무수물 성분을 물로 유화시키고, 그로써 (i) 알케닐숙신산 무수물 입자와 (ii) 계면활성제 성분들 중에 현탁된 상태로 함유하는 알케닐숙신산 성분을 함유하는 에멀션을 형성함으로써 제조되는 것인 종이 제품의 사이징 방법.

**청구항 23**

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (b)의 에멀션이 선택적으로 계면활성제를 함유하는 알케닐숙신산 무수물 성분을 수성 중합체 용액으로 유화하고, 그로써 에멀션을 형성함으로써 제조되는 것인 종이 제품의 사이징 방법.

**청구항 24**

제 1 항의 방법에 의해 제조된 종이.

**청구항 25**

제 24 항에 있어서, 상기 종이가 판지 종이, 과인 페이퍼, 신문용지, 및 그것들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 종이.

**청구항 26**

종이 제품을 사이징하는 방법에 있어서,

(a) 종이 원료 시스템을 제공하는 단계;

(b) 고전단력의 부재시에 알케닐숙신산 무수물 성분을 포함하는 수성 사이징 에멀션을 형성하되, 그 에멀션이, 고전단력의 부재시에, 개선된 사이징 효능을 가지는 에멀션을 생성하는 조건 하에서 양이온성 성분의 존재하에 제조되는 단계;

(d) 상기 에멀션을 상기 종이 원료에 첨가하는 단계; 및

(e) 종이 웹을 형성하는 단계로 이루어지는 종이 제품의 사이징 방법.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은 종이 제품을 사이징하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

<2> 사이징(sizing)의 특성은 종이에 적용될 때, 액체가 종이 시트를 젖게 하거나 종이 시트에 침투하는 것을 방지하는 섬유성 기관의 능력을 말하는 것으로 널리 알려져 있다. 인쇄 및 집필 등급과 표백 및 미표백 보드 등급을 포함하는 광범위한 등급의 사이징을 위해, 수년 동안 종이 및 보드 제조 산업분야에서는 알케닐숙신산 무수물 셀룰로오스-반응성 사이징제의 수성 분산액이 광범위하게 사용되어 왔다. 셀룰로오스-반응성 알케닐숙신산 무수물은 종이 및 보드 제품에 소수성 특성을 부여한다.

<3> 사이징 특성을 이루기 위해 사용된 화학제품은 내부 사이즈 또는 표면 사이즈 중 어느 하나로서 공지된다. 내부 사이즈는 로진-기저 또는 합성 사이즈, 예컨대 알케닐숙신산 무수물, 또는 다른 물질일 수 있다. 내부 사이즈는 시트가 형성되기 전에 종이 펄프에 첨가된다. 표면 사이즈는 가장 일반적으로는 사이즈 압력에서 종이 시트가 형성된 후에 첨가되는 사이징제이며, 분무 적용이 또한 사용될 수 있다.

<4> 알케닐숙신산 무수물 사이징제는 보통 양이온성 또는 양쪽성 친수성 물질, 예컨대 전분 또는 중합체에 그것을 분산시킴으로써 적용된다. 전분 또는 중합체-분산된 알케닐숙신산 무수물 사이징 에멀션은 종이 웹이 형성되기 전에 펄프 슬러리에 첨가된다. 이런 유형의 알케닐숙신산 무수물 사이징 에멀션의 제지 시스템으로의 첨가는 통상 알케닐숙신산 무수물의 습식-중점 첨가 또는 내부 첨가로 불린다.

<5> 전통적인 유화(emulsification) 방법을 사용한 알케닐 숙신산 무수물과 같은 습부 적용된 셀룰로오스 반응성 사이징제를 적용할 때에는 다음과 같은 단점이 나타난다: 양이온성 전분에서의 ASA 유화는 유화를 위해 높은 전분/사이즈 비율을 필요로 한다. 또한 전술한 문제 외에도, 전분은 안정하고, 고품질의 ASA 에멀션을 생성하기에 적당한 고품질의 전분이어야 한다. 양이온성 중합체 또는 전분-그래프트 중합체에서의 ASA 유화는 또한 전분에 대한 것보다 낮은 중합체/사이즈 비율을 사용하지만, 유화를 위해서는 안정하고 고품질의 ASA 에멀션을 제공하는 중합체가 필요하다. 또한 전분 또는 중합체 용액에서의 ASA의 전통적인 유화는 고전단 조건을 필요로 한다.

<6> 따라서 ASA 유화를 위해 보다 단순하고 더 저렴하며, 낮은 전단 장비를 사용할 습부에서 종이를 사이징하는 개

선된 방법이 개발되는 것이 바람직하다.

**발명의 상세한 설명**

- <7> 본 발명은 (a) 종이 원료 시스템(stock system)을 제공하는 단계; (b) 고전단력이 없을 때 알케닐 숙신산 무수물 성분을 포함하는 수성 사이징 에멀션을 형성하는 단계; (c) 단계 b로부터 형성된 에멀션에 대해, 고전단력의 부재시에 개선된 사이징 효능을 가지는 후-회석된 에멀션을 생성하는 조건하에서, 양이온성 성분의 존재하에 후-회석을 수행하는 단계; (d) 후-회석된 에멀션을 종이 원료에 첨가하는 단계; 및 (e) 종이 웹을 형성하는 단계로 이루어지는 종이 제품을 사이징하는 방법에 관한 것이다.
- <8> 일 실시예에서, 본 발명은 상기 언급된 방법에 의해 제조된 종이에 관련된다.
- <9> 일 실시예에서, 본 발명은
- <10> (a) 종이 원료 시스템을 제공하는 단계;
- <11> (b) 고전단력의 부재시에 알케닐숙신산 무수물 성분을 포함하는 수성 사이징 에멀션을 형성하되, 그 에멀션이, 고전단력의 부재시에, 개선된 사이징 효능을 가지는 에멀션을 생성하는 조건 하에서 양이온성 성분의 존재하에 제조되는 단계;
- <12> (d) 에멀션을 종이 원료에 첨가하는 단계; 및
- <13> (e) 종이 웹을 형성하는 단계로 이루어지는 종이 제품을 사이징하는 방법에 관련된다.
- <14> 본 발명의 이들 및 다른 특징, 및 장점은 다음의 설명 및 첨부되는 청구범위와 관련하여 더욱 잘 이해될 것이다.

**실시예**

- <15> 실시예 이외의 곳에서나 그 밖에 표시된 모든 곳에서, 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 성분의 양, 반응 조건 등에 관련된 모든 숫자 또는 표현들은 용어 "약"에 의해 모든 경우에 수정되는 것으로서 인지되어야 한다. 다양한 숫자 범위가 본원에서 개시된다. 이들 범위는 연속적이기 때문에 범위는 최소값과 최대값 사이의 모든 값을 포함한다. 다르게 표시되는 언급이 없는 한, 본원에서 명시된 다양한 숫자 범위는 대략적인 것이다.
- <16> 후-회석 단계 전에 제조된 에멀션은 알케닐숙신산 무수물-함유 에멀션을 포함하는데, 그것은 계속해서 후-회석 단계의 적용을 받아 후-회석 단계를 거치지 않은 에멀션에 비교할 때 사이징 효능이 개선된다. 예를 들어 에멀션은 비-이온성 전분, 음이온성 전분, 양이온성 전분 및 그것들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 유화 전분을 함유하는 전분 성분 중에 현탁된 알케닐숙신산 무수물 입자를 함유하는 알케닐숙신산 무수물 성분을 포함할 수 있다. 유화에 사용된 전분은 옥수수, 감자, 밀, 타피오카 또는 사탕수수를 기초로 하며, 효소, 고온 또는 화학적/열적 전환 기법을 사용함으로써 변형될 수 있다.
- <17> 또는 달리 에멀션은 양이온성 중합체, 비이온성 중합체, 음이온성 중합체, 비닐 첨가 중합체, 축합 중합체, 및 그것들의 혼합물의 군으로부터 선택된 수성 중합체 용액 중에 현탁된 알케닐숙신산 무수물 입자를 함유하는 알케닐숙신산 무수물 성분을 포함할 수 있다. 일 예에서, 발명은 물에 현탁된 (i) 알케닐숙신산 무수물 입자 및 (ii) 계면활성제 성분을 함유하는 알케닐숙신산 무수물 성분을 포함한다.
- <18> 단계 (b)의 에멀션은 어떠한 적당한 방법에 의해 제조될 수 있다. 일반적으로 에멀션은 유화제, 예컨대 계면활성제를 사용하여 제조된다. 양이온성 중합체 또는 양이온성 전분이 존재할 수 있지만, 그것들은 필요하지 않다. 중합체 또는 전분 고체에 대한 알케닐숙신산 무수물의 중량비는 대체로 1 대 0.02 내지 1:1, 또는 1 대 0.05 내지 1 대 0.5, 또는 1 대 0.1 내지 1 대 0.2의 범위이다. 일 실시예에서, 예를 들면 단계 (b)의 에멀션은 (i) 알케닐숙신산 무수물과 (ii) 계면활성제 성분을 함유하는 알케닐숙신산 무수물 성분을 물로 유화시키고; 그로써 물 중에 현탁된 (i) 알케닐숙신산 무수물 입자 및 (ii) 계면활성제 성분을 함유하는 알케닐숙신산 무수물 성분을 가지는 에멀션을 형성함으로써 제조될 수 있다. 또는 달리 단계 (b)의 에멀션은 임의로 계면활성제를 함유하는 알케닐숙신산 무수물 성분을 수성 중합체 용액으로 유화하고, 그로써 에멀션을 형성함으로써 제조될 수 있다. 사이징 에멀션은 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르 또는 술포옥시네이트, 알킬 및 아릴 아미드 및 일차, 이차 및 삼차 아민 및 그것들의 상응하는 사차 염, 지방산, 에톡실화된 지방산, 지방 알코올, 에톡실화된 지방 알코올, 지방 에스테르, 에톡실화된 지방 에스테르, 에톡실화된 트리글리세리드, 특정 에톡실화된 라놀린, 술폰화된 아민, 술폰화된 아미드, 에톡실화된 중합체, 프로폭실화된 중합체, 에톡실화된/프로폭실화된 공중합체, 폴리에

틸렌 글리콜, 포스페이트 에스테르, 포스포화된 지방산 에톡실레이트, 포스포화된 지방 알코올 에톡실레이트, 알킬 술포네이트, 아릴 술포네이트, 알킬 술페이트, 아릴 술페이트, 및 그것들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나의 계면활성제를 사용하여 형성될 수 있다.

- <19> 알케닐숙신산 무수물을 유화하기 위해 사용된 중합체는 어떠한 중합체일 수 있고, 그것은 본 발명에 따라 사용될 때, 본 발명에 따르는 에멀션을 생성할 수 있다. 사이징 조성물의 에멀션에 사용된 적당한 중합체의 실례로는 전하 치환 범위가 0 내지 약 90%, 더욱 바람직하게는 0 내지 약 10%인 음이온성, 양이온성, 비-이온성 및 양쪽성 전하 특성을 가지는 비닐 첨가 및 축합 중합체를 포함한다. 나아가 상기 언급된 합성 중합체 안정화제의 분자량은 일반적으로 약 10,000 내지 약  $10 \times 10^6$  달톤, 또는 약 100,000 내지 약  $2 \times 10^6$  또는 약 20,000 내지  $1 \times 10^6$  달톤에 속한다. 본원에 언급되는 모든 분자량은 중량 평균 분자량이다.
- <20> 일반적으로 본 발명의 적당한 수용성 중합체는 양이온성 비닐 첨가 중합체, 음이온성 비닐 첨가 중합체, 중성 중합체, 양쪽성 중합체 및 축합 중합체이다.
- <21> 적당한 중합체의 실례는 분자량 범위가 10,000 달톤 내지 3,000,000 달톤인 수용성 중합체를 포함한다. 본 발명에 사용될 수 있는 실질적으로 수용성인 중합체는, 그것들에 한정되는 것은 아니지만, 다음의 단량체들로 구성되는 삼량체와 사량체를 유발하는 단일중합체 및 공중합체, 및 그것들의 조합으로 구성된다: 아크릴아미드, 염화 디알릴디메틸암모늄, 디메틸아미노에틸아크릴레이트, 제 4급 디메틸아미노에틸아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 제 4급 디에틸아미노에틸아크릴레이트, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 제 4급 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 및 그것의 제 4급 화합물, 염화 메타크릴아미도프로필 트리메틸 암모늄, 아크릴산. 적당한 중합체는 또한 "만니히(Mannich)" 반응이 수행되는 아크릴아미드의 중합체 및 공중합체를 포함한다. 또한 일 실시예에서, 상응하는 만니히 제 4급 화합물은 아마도 수용성 중합체이다. 다른 수용성 중합체의 실례로는 실질적으로 수용성이고 수분산성인 스티렌-알킬아크릴레이트, 스티렌 알킬아크릴류, 스티렌 말레산, 스티렌-말레산 아마이드, 스티렌 말레산 에스테르, 스티렌 말레산 아마이드 에스테르, 및 그것들의 상응하는 염을 포함한다. 다른 실시예에서 적당한 중합체는 상기 단량체들의 반응 생성물의 조합을 함유하는 수성 분산액, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐알코올-비닐아민과의 폴리우레탄 분산액, 그것들의 상응하는 아세테이트 또는 포르마메이트 또는 부분적으로 가수분해된 중합체, 또는 폴리비닐아민을 포함한다.
- <22> 실례로는 N,N-디알킬아미노-알킬(메트)아크릴레이트 및/또는 아마이드 및/또는 알킬(메트)아크릴레이트, 스티렌, 이소부틸렌, 디이소부틸렌, 비닐 아세테이트 및/또는 아크릴로니트릴의 공중합체를 포함한다. 실례로는 트리메틸렌 디아민 및 1,2-디클로로에탄 또는 1,3-디클로로프로판; 아디프산과 디에틸렌트리아민, 테트라에틸렌헥타민 또는 유사한 폴리알킬렌과의 축합 중합체; 폴리아미드; 후속적인 에피클로로히드린; 디메틸아민-에피클로로히드린; 에틸렌디아민 폴리아크릴아미드와의 반응 생성물을 포함한다. 실례는 트리알킬아민으로 사급체화된 폴리비닐 피리딘, 폴리-N-메틸 피리디늄 클로라이드; 폴리-p-클로로스티렌을 포함한다. 그러한 적당한 중합체의 실례는 미국 특허 4,657,946호, 4,784,727, 3,445,330호, 6,346,554호에 설명된다.
- <23> 본 발명의 실시예에 포함된 천연 중합체, 검(gum), 및 그것들의 추출물은 다음 목록으로부터 취할 수 있다: 구아르 검, 아카시아 검, 아가, 알긴, 카라기난, 셀룰로오스 및 그것의 유도체, 키틴, 키토산, 다마르, 텍스트란, 텍스트린, 에틸셀룰로오스, 젤라틴, 젤란, 할라파(jalap), 카라야, 켈프, 로쿠스트 빈, 메틸셀룰로오스, 올리바눔, 펙틴, 람산, 산다락, 트라가칸트, 웰란, 및 크산탄. 이것은 천연 중합체의 염 및 유도체를 포함한다. 중합체는 천연 상태이거나 또는 염 또는 다른 유도체 (예컨대 히드록시에틸화된 유도체)를 형성하기 위해 나중에 유도체화될 수 있다. 생성물은 음이온성이거나, 양이온성이거나, 양쪽성이거나, 또는 중성이다.
- <24> 에멀션은 고전단력이 없을 때 (낮은 전단 조건) 제조될 수 있다. 예컨대 그러한 전단 조건은 원심분리 펌프, 고정된 인-라인 혼합기, 연동 펌프, 및 그것들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된 장치에 의해 형성된다.
- <25> 알케닐숙신산 무수물 성분은 일반적으로 펜던트 숙신산 무수물 기를 함유하는 모노 불포화 탄화수소 사슬로 구성된 알케닐숙신산 무수물 화합물을 포함한다. 알케닐숙신산 무수물 화합물은 일반적으로 액체이고, 말레산 무수물 및 적당한 올레핀으로부터 유도될 수 있다. 알케닐숙신산 무수물 화합물은 고체일 수 있다.
- <26> 일반적으로 이야기하자면, 알케닐숙신산 무수물 화합물은 이성체화된 C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> 모노 올레핀, 바람직하게는 과량의 내부 올레핀을 말레산 무수물과, 알케닐숙신산 무수물 화합물이 형성되기에 충분한 온도에서 및 시간 동안 반응 시킴으로써 제조될 수 있다.
- <27> 만약 알케닐숙신산 무수물 화합물의 제조에 사용될 올레핀이 예컨대 α-올레핀의 경우에서처럼 내부 올레핀이

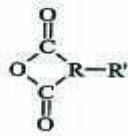


아니라면, 올레핀은 먼저 이성체화되어 내부 올레핀이 제공되는 것이 바람직할 것이다. 알케닐숙신산 무수물 화합물의 제조에 사용될 수 있는 올레핀은 선형이거나 분지될 수 있다. 바람직하게는, 올레핀은 최소한 약 14개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 알케닐숙신산 무수물 화합물의 전형적인 구조는 예를 들면 미국 특허 4,040,900호에 개시된다. 알케닐숙신산 무수물 화합물 및 그것의 제조 방법은 예를 들면 C.E.Farley and R.B.Wasser, "The Sizing of Paper, Second Edition," edited by W.F.Reynolds, TAPPI Press, 1989, pp51-62에 기재되어 있다.

<28> 알케닐숙신산 무수물 성분은 일부가 가수분해된 알케닐숙신산 무수물을 함유할 수 있다. 가수분해된 알케닐숙신산 무수물의 양은 알케닐숙신산 무수물 성분의 총 중량을 토대로 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 범위일 수 있다.

<29> 알케닐숙신산 무수물 성분은 다음의 것들을 포함할 수 있다:

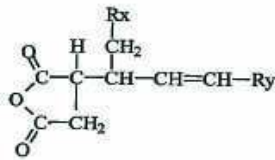
<30> a. 80 내지 97부의, 다음 식에 상응하는 치환된 고리형 디카르복실산 무수물:



(A)

<31>

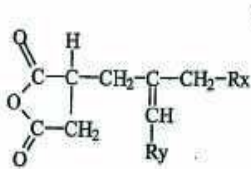
<32> 상기 식에서, R은 디메틸렌 또는 트리메틸렌 기를 나타내고, R'은 알킬, 알케닐, 아르알킬, 또는 아르알케닐기로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있는, 5개 이상의 탄소 원자를 함유하는 소수성 기이다;



(B)

<33>

<34> 상기 식에서, Rx는 적어도 5개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이고, Ry는 적어도 5개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이며, Rx와 Ry는 상호교환가능하다;

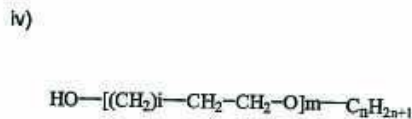
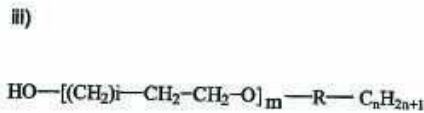
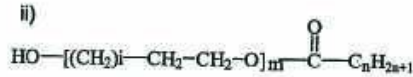
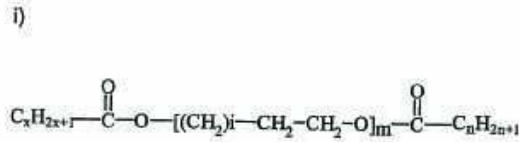


(C)

<35>

<36> 상기 식에서, Rx는 적어도 5개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이고, Ry는 적어도 5개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이며, Rx와 Ry는 상호교환가능하다;

<37> b. 3 내지 20부의, 다음의 것들로 이루어지는 군으로부터 선택된 폴리옥시알킬렌 알킬 또는 폴리옥시알킬렌 알킬-아릴 에테르 또는 상응하는 모노- 또는 디에스테르:



<38>

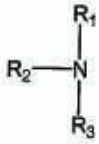
<39> 상기 식에서, x 및 n은 8 내지 20의 범위 안에 있는 정수이고; R은 아릴기이며; m은 5 내지 20의 범위안에 있는 정수이고; i는 0, 1 또는 2이다.

<40> 알케닐숙신산 무수물 성분은 일반적으로 에멀션의 총 중량을 토대로 최소한 약 0.01 중량% 내지, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 약 0.3 중량% 내지 약 15 중량%의 양으로 에멀션에 존재한다. 에멀션은 일반적으로 0.5 미크론 내지 3 미크론 이하의 범위의 알케닐숙신산 무수물 입자를 함유한다.

<41> 에멀션을 제조하기 위해 계면활성제가 사용될 때, 계면활성제 성분은 본 발명에 따라 에멀션을 제조하기 위해 사용될 때 유착(coalescing)을 최소화하고 에멀션이 섬유성 기관에 접촉한 후에 섬유성 기관에 유용한 사이징 특성을 부여하는 에멀션을 생성하는 그러한 계면활성제들을 포함한다. 계면활성제 성분은 에멀션이 제조될 때 유화제로서 작용한다. 계면활성제 성분은 에멀션이 제조될 때 물 성분을 사용하여 알케닐숙신산 무수물이 유화되는 것을 촉진한다. 일반적으로 계면활성제는 음이온성이거나 비이온성이거나 또는 양이온성일 수 있고, 광범위한 HLB 값을 가질 수 있다.

<42> 적당한 계면활성제의 실례로는, 그것들에 한정되는 것은 아니지만, 알킬 및 아릴 일차, 이차 및 삼차 아민 및 그것들의 상응하는 사차 염, 술포숙시네이트, 지방산, 에톡실화된 지방산, 지방 알코올, 에톡실화된 지방 알코올, 지방 에스테르, 에톡실화된 지방 에스테르, 에톡실화된 트리글리세리드, 술포화된 아미드, 술포화된 아민, 에톡실화된 중합체, 프로폭실화된 중합체 또는 에톡실화된/프로폭실화된 공중합체, 폴리에틸렌 글리콜, 포스페이트 에스테르, 포스폰화된 지방산 에톡실레이트, 포스폰화된 지방 알코올 에톡실레이트, 및 알킬 및 아릴 술포네이트 및 술페이트가 있다. 바람직한 적당한 계면활성제의 실례로는, 그것들에 한정되는 것은 아니지만, 아미드; 에톡실화된 중합체, 프로폭실화된 중합체 또는 에톡실화된/프로폭실화된 공중합체; 지방 알코올, 에톡실화된 지방 알코올, 지방 에스테르, 카르복실화된 알코올 또는 알킬페놀 에톡실레이트; 카르복실산; 지방산; 디페닐 술포네이트 유도체; 에톡실화된 알코올; 에톡실화된 지방 알코올; 에톡실화된 알킬페놀; 에톡실화된 아민; 에톡실화된 아미드; 에톡실화된 아릴 페놀; 에톡실화된 지방산; 에톡실화된 트리글리세리드; 에톡실화된 지방 에스테르; 에톡실화된 글리콜 에스테르; 폴리에틸렌 글리콜; 지방산 에스테르; 글리세롤 에스테르; 글리콜 에스테르; 특정 라놀린-기초 유도체; 모노글리세리드, 디글리세리드 및 유도체; 올레핀 술포네이트; 포스페이트 에스테르; 인 함유 유기 유도체; 포스폰화된 지방산 에톡실레이트, 포스폰화된 지방 알코올 에톡실레이트; 폴리에틸렌 글리콜; 중합체성 다당류; 프로폭실화된 및 에톡실화된 지방산; 알킬 및 아릴 술포네이트 및 술포네이트; 에톡실화된 알킬페놀; 술포숙시네이트; 술포숙시네이트가 있다.

<43> 일 실시예에서, 계면활성제 성분은 다음 식 (I)의 트리알킬 아민:



<44>

<45> 식 (I)의 트리알킬 아민의 디메틸 술페이트 사차 염, 식 (I)의 트리알킬 아민의 벤질 클로라이드 사차 염, 및 식 (I)의 트리알킬 아민의 디에틸 술페이트 사차 염으로 이루어지는 군으로부터 선택된 아민을 포함하며, 상기 식에서 R<sub>1</sub>은 메틸 또는 에틸이고, R<sub>2</sub>는 메틸 또는 에틸이며, R<sub>3</sub>은 14 내지 24개의 탄소 원자를 가지는 알킬이다. 다른 실시예에서 계면활성제는 이 아민을 배제한다.

<46> 계면활성제 수준은 알케닐숙신산 무수물 성분을 토대로 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%의 범위일 수 있다.

<47> 다음의 실시예는 어떤 조건: 소르비탄 모노라우레이트 (Arlacel 20), 에톡실화된 소르비탄 트리올레이트 (Tween 85), 프로폭실화된 라놀린 (Solulan PB-5), 에톡실화된 라놀린 (Laneto 100), 소르비탄 트리올레이트 (Span 85), 이소스테아릭 알칸올아미드 (Monamid 150-IS), 히드록실화된 우유 글리세리드 (Cremophor HMG), 나 트립 술포숙신산의 비스(트리데실) 에스테르 (AEROSOL<sup>®</sup> TR-70)하에서는 적당한 결과를 제공하지 않는다 (사용할 수 없는 사이징 특성을 가지는 종이 제품을 생성한다)는 것이 발견되었다.

<48> 후-회석 단계는 일반적으로 에멀션을 양이온성 성분과 자생적 조건에서 혼합하는 것을 포함한다. 양이온성 성분은 양이온성 전분, 양이온성 중합체, 양이온성 전분-그래프트 중합체, 및 그것들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 또한 양이온성 성분은 양이온성 비닐 첨가 중합체, 양이온성 축합 중합체, 및 그것들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 후-회석 단계에 사용되는 전분은 옥수수, 감자, 밀, 타피오카, 또는 사탕수수를 기초로 한 것일 수 있으며, 효소, 고온 또는 화학적/열적 전환 기법을 사용함으로써 변형될 수 있다. 후-회석에 사용되는 전분은 양이온성이어야 한다.

<49> 후-회석 단계에서 고품 양이온성 성분의 알케닐숙신산 무수물에 대한 비율은 0.1:1 내지 4:1이어야 하지만, 어떤 경우에는 50:1 정도로 높을 수도 있다. 이 비율은 특수한 제지 용도에 대한 필요조건에 따라 좌우될 것이다.

<50> 본 발명의 방법이 수행될 수 있는 온도는 일반적으로 50°C 이하이다. 본 발명의 방법이 실시되는 pH는 용도에 따라 달라진다. 예를 들어 pH는 4 내지 8 또는 6 내지 8일 수 있다. 후-회석 단계는 일반적으로 낮은 전단 조건 하에서 수행되며, 예컨대 그러한 전단 조건은 원심분리 펌프, 고정된 인-라인 혼합기, 연동 펌프, 비이커 중의 자석 교반 막대, 오버헤드(overhead) 교반기, 및 그것들의 조합의 군으로부터 선택되는 것과 같은 장치에 의해 형성된다. 비록 후 회석 단계는 전형적으로 수행되지만, 일 실시예에서, 만약 알케닐 숙신산 무수물이 양이온성 성분 중에서 유화된다면 두 번째 양이온성 성분을 사용하는 후-회석은 선택적이다.

<51> 단계 (c)에서 혼합은 일반적으로 1분 이내에 일어난다. 예를 들어 단계 (c)에서의 혼합은 1 내지 20초 내에 일어날 수 있다.

<52> 후-회석된 조성물의 안정성은 달라진다. 예를 들어 후-회석된 조성물의 안정성은 1 내지 6시간 동안 안정될 수 있다.

<53> 본 발명의 방법은 가치있는 장점을 제공한다. 예를 들어 본 발명에 따라 사이즈된 종이는 일반적으로 후-회석 단계가 수행되지 않은 조성물을 사용하여 제조된 종이에 비교하여 20% 이상 더 커진 사이징 효능을 나타낸다. 본 발명의 방법으로 사이징될 수 있는 종이는 관지 종이, 파인 페이퍼, 신문용지, 및 그것들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

<54> 본 발명은 또한 그 자체로서 본 출원인의 발명으로 처리된 종이를 향할 수 있다.

<55> 본 발명은 다음의 예시적인 실시예에서 한층 더 설명되며, 실시예에서 모든 부 및 백분율은 다른 언급이 없는 한 중량에 의한 것이다.

<56> **실시예**

<57> 핸드 시트 연구 - 실시예 1 내지 12

<58> 저전단 알케닐숙신산 무수물 (ASA) 성능의 평가를, 물, 중합체 또는 전분을 사용한 ASA 에멀션의 제조, 에멀션

입자 크기 분포의 특성 확인, 이들 에멀션의 종이 퍼니쉬(furnish)에의 첨가, 종이 핸드 시트의 형성 및 종이 핸드 시트의 사이징의 측정에 의해 실시하였다. 저전단 에멀션의 성능을 종래의 고전단 ASA 에멀션과 비교하였다.

<59> 원심분리 펌프를 사용한 물중의 저전단 ASA의 유화 - 방법 1

<60> 5%의 Brij<sup>®</sup> 98 계면활성제를 함유한 알케닐숙신산 무수물 (ASA)을 단일 추진제와 함께, 개방-공급식의 1-마력의 원심분리 펌프를 사용하여 1700rpm의 속도에서 물 중에서 유화하였다. 저전단 원심분리 펌프를 수돗물 공급부에 연결하고 펌프를 수돗물 공급부로부터의 압력을 사용하여 작동시켰다. 유화 전에 수돗물에 pH 또는 온도 조정은 하지 않았다. ASA는 구경 측정 칼럼으로부터 기어 펌프를 통하여 원심분리 펌프에 공급되었다. ASA는 원심분리 펌프 바로 앞에 있는 물 유입구에 들어갔다. 물의 유속은 대략 1L/분이었고, ASA 유속은 대략 240mL/분이었다. 원심분리 펌프는 재순환이 없는 1회성-통과 유화과정이었다. 그 결과 형성된 ASA 에멀션은 19 중량%의 ASA를 함유하였다.

<61> 원심분리 펌프를 사용한 중합체 또는 전분 용액 중의 저전단 ASA의 유화 - 방법 2

<62> 5%의 Brij 98 계면활성제를 함유한 ASA의 중합체 또는 전분 용액 중의 유화를 물 중에서의 유화와 같이 실시하되, 단 중합체 또는 전분을 가변 속도의 기어 펌프를 사용하여 물이 흐르는 라인에 첨가하고, 그것을 인-라인 고정 혼합기를 사용하여 혼합한 후에 ASA 흐름과 조합하였다. 원심분리 펌프를 1700 내지 3600rpm의 속도에서 작동시켰다. 에멀션 중의 ASA의 농도는 특정 연구에 따라 약 3 내지 약 10 중량%로 다양하였다. 물, ASA 및 중합체 또는 전분의 총 유속은 약 1L/분이었다.

<63> 고전단을 사용한 ASA의 유화

<64> 고전단 ASA, BAYSIZ<sup>®</sup> I 18 사이즈 (LANXESS Corporation) 에멀션을 중합체 또는 전분 용액으로 가정용 혼합기를 90 내지 180초 동안 고속으로 사용하여 제조하였다. 하기 실시예에서의 상세한 설명 참조.

<65> 에멀션 입자 크기 분석

<66> 상업적으로 구할 수 있는, 광산란 입자 분석기, Horiba LA-300을 사용하여 에멀션의 입자 크기를 측정하였다. 그 결과를 중간 입자 크기(미크론 단위)로서 기록하였다.

<67> 실시예 1 내지 10에서 사용된 핸드 시트 제조 과정

<68> 핸드 시트를 500ml의 캐너디언 스탠더드 프리니스 (Canadian Standard Freeness, CSF)로 정련된 표백된 경질목재와 연질목재 크라프트 펄프의 50/50 혼합물의 퍼니쉬(furnish)를 사용하여 제조하고, 거기에 10 중량%의 침전된 탄산 칼슘을 첨가하고, pH를 7.8로 조정하였다.

<69> 탈이온수를 퍼니쉬 제조에 사용하였고, 추가로 80ppm의 황산 나트륨과 50ppm의 염화 칼슘을 첨가하였다.

<70> 혼합하면서 17g의 셀룰로오스 섬유와 탄산 칼슘을 함유하는 0.71% 고체의 펄프 배치를 수돗물로 0.25 중량%로 희석하여 놓은 ASA 에멀션으로 처리하였다. 또한 명반을 배치에 첨가하고, 건조 섬유의 1톤당 51b의 용량으로 적용하였다. 명반을 적용한 30초 후에 ASA 에멀션을 첨가하였다. 60초의 접촉 시간이 지난 후, 건조 섬유 1톤당 11b의 음이온성 보유 보조제를 첨가하고, 15초 동안 혼합을 계속하였다.

<71> 121g/m<sup>2</sup>의 기초 중량을 표적으로 하여, 표준 (8"x8") Nobel & Woods 핸드 시트 주형을 사용하여 3개의 5.0g 종이 시트를 형성하였다. 각 시트를 약 15 psig의 공기압 롤 프레스의 낱에 있는 펠트 사이를 통과시키고, 240°F의 회전식 건조기상에서 건조시켰다.

<72> 종이 사이징 평가 과정

<73> 사이징 종이를 평가하기 위하여 2-분 콕 시험 또는 잉크 침투 저항 시험을 사용하였다.

<74> 2-분 콕 시험

<75> 핸드 시트의 사이징을 2-분 콕 시험과정을 사용하여 시험하였다. 시험은 TAPPI 시험 방법 T441 om-90에 따라 수행하였다. 100-cm<sup>2</sup> 고리를 이 시험에 사용하였다.

<76> 잉크 침투 저항

<77> 잉크 침투 저항을 TAPPI 방법 T 530 pm-89에서 설명된 것과 유사한 방법을 사용하여 측정하되, 단 기기는 미국 특허 5,483,078호에서 설명된 것과 같이 사용하였다. 시험은 잉크에 접촉하고 있는 반대쪽의 종이의 반사율이 초기값의 80%로 떨어질 때까지의 시간 (초)을 측정한다. 잉크는 pH 7로 완충된 1.25%의 Naphthol Green B 염료로 구성된다. 값은 기초 중량의 세제곱으로서 달라진다고 가정하고 시험값을 종이의 기초 중량에 대해 표준화하였다. 그 결과를 초 단위로 표시하였다.

<78> 실시예 1

<79> 5 중량%의 Brij 98 계면활성제를 함유하는 ASA를 고분자량의 양이온성 아크릴아미드 중합체, BAYSIZE® E LS 중합체 (LANXESS Corporation)의 수용액 중에서 사이징제 대 중합체 고체 비율을 1/0.1로 하여 유화하였다.

<80> 유화는 방법 2를 따라, 3000rpm의 속도에서 원심분리 펌프를 사용하여 실시하였다. 유화 과정이 진행되는 동안 ASA 유속은 53mL/분이었고, 10.8% (w/w) 중합체 용액의 유속은 47mL/분이었으며, 물의 유속은 1030mL/분이었다. 에멀션 중의 사이징제 농도는 4.88% (w/w)였다. 에멀션 입자 크기는 1.18 마이크론이었다. 핸드 시트를 이 에멀션을 사용하여 준비하였고, 이들 핸드 시트의 사이징을 2-분 콕 시험을 사용하여 측정하였다.

<81> 실시예 2 (비교예)

<82> BAYSIZE I 18 사이즈 (LANXESS Corporation)를 고분자량 양이온성 아크릴아미드 중합체 BAYSIZE E LS 중합체 (LANXESS Corporation)의 수용액 중에서, 사이징제 대 중합체 고체에 대한 비율을 1/0.1로 하여 유화하였다. 유화 과정이 진행되는 동안 20.2g의 BAYSIZE I 18 사이즈 (LANXESS Corporation)를 100g의 2.02 (w/w) 중합체 용액에 첨가하고, 고속의 가정용 혼합기에서 3분 동안 혼합하였다. 에멀션 입자 크기는 0.72 마이크론이었다. 핸드 시트를 이 에멀션을 사용하여 준비하고, 이들 핸드 시트의 사이징을 2-분 콕 시험을 사용하여 측정하였다.

<83> 표 1. 고분자량 양이온성 중합체를 사용하여 유화된 사이징제의 성능

<84>

| 실시예            | 2-분 콕 사이징 (g/m <sup>2</sup> ) |              |              |                           |
|----------------|-------------------------------|--------------|--------------|---------------------------|
|                | 4.251b/t사이징제                  | 5.251b/t사이징제 | 6.251b/t사이징제 | 4.251b/t사이징제;<br>51b/t 명반 |
| 실시예 1          | 54.5                          | 35           | 30.5         | 26.5                      |
| 실시예 2<br>(비교예) | 38.0                          | 28.5         | 30.0         | 25.5                      |

<85> 저전단 ASA의 에멀션 (실시예 1)은 낮은 사이징제 용량에서 고전단 ASA 에멀션 (실시예 2)보다 더 나쁜 종이를 제공하였지만, 용량을 증가하거나 51b/t의 명반을 첨가함에 따라 두 가지 사이징제의 사이징 성능은 동등하였다.

<86> 실시예 3

<87> 5% (w/w)의 Brij 98 계면활성제를 함유하는 ASA를 저분자량 양이온성 아크릴아미드 중합체 BAYSIZE® E HE 중합체 (LANXESS Corporation)의 수용액 중에서, 사이징제 대 중합체 고체 비율을 1/0.15로 하여 유화하였다.

<88> 유화는 방법 2를 따라, 1700rpm의 속도에서 원심분리 펌프를 사용하여 실시하였다. 유화 과정이 진행되는 동안 ASA 유속은 50mL/분이었고, 26 중량%의 중합체 용액의 유속은 26mL/분이었으며, 물의 유속은 1909mL/분이었다. 에멀션 중의 사이징제 농도는 4.8 중량%였다. 에멀션 입자 크기는 2.3 마이크론이었다. 이 에멀션을 사용하여 핸드 시트를 준비하였고, 이들 핸드 시트의 사이징을 2-분 콕 시험을 사용하여 측정하였다.

<89> 실시예 4 (비교예)

<90> BAYSIZE I 18 사이즈 (LANXESS Corporation)를 저분자량 양이온성 아크릴아미드 중합체 BAYSIZE E HE 중합체 (LANXESS Corporation)의 수용액 중에서, 사이징제의 중합체 고체에 대한 비율을 1/0.15로 하여 유화하였다. 유화 과정이 진행되는 동안 20.2g의 BAYSIZE I 18 사이즈 (LANXESS Corporation)를 101g의 3% (w/w) 중합체 용액에 첨가하고, 고속의 가정용 혼합기에서 3분 동안 혼합하였다. 에멀션 입자 크기는 1.1 마이크론이었다. 이 에멀션을 사용하여 핸드 시트를 준비하고, 이들 핸드 시트의 사이징을 2-분 콕 시험을 사용하여 측정하였다.

<91> 표 2. 저분자량 양이온성 중합체를 사용하여 유화된 사이징제의 성능

<92>

| 실시예         | 2-분 콤파 사이징 (g/m <sup>2</sup> ) |              |              |                        |
|-------------|--------------------------------|--------------|--------------|------------------------|
|             | 4.51b/t 사이징제                   | 5.51b/t 사이징제 | 6.51b/t 사이징제 | 4.51b/t 사이징제, 51b/t 명반 |
| 실시예 3       | 104.5                          | 73.0         | 28.0         | 25.5                   |
| 실시예 4 (비교예) | 66                             | 36.5         | 29.5         | 26.5                   |

<93> 저분자량 양이온성 중합체를 사용하여 유화된 저전단 ASA (실시예 3)의 사이징 성능은 동일한 저분자량 양이온성 중합체를 사용하여 유화된 고전단 ASA (실시예 4)의 성능과, 고용량의 사이징제를 사용하였을 때 비슷하였다. 사이징 성능은 또한 저용량의 사이징제가 명반과 함께 사용되었을 때 비슷하였다.

<94> 실시예 5

<95> 5% (w/w)의 Brij 98 계면활성제를 함유하는 ASA를 Hi-Cat CWS 사전젤라틴화된 전분 (Roquette)의 용액 중에서 사이징제 대 전분 비율을 1/1로 하여 유화하였다. 유화는 방법 2를 따라, 2400rpm의 속도에서 원심분리 펌프를 사용하여 실시하였다. 유화 과정이 진행되는 동안 ASA 유속은 44.5mL/분이었고, 4.19% (w/w)의 전분 용액의 유속은 955.5mL/분이었으며, 물의 흐름은 없었다. 에멀션 중의 사이징제 농도는 4.21% (w/w)였다. 에멀션 입자 크기는 3.6 마이크론이었다. 이 에멀션을 사용하여 핸드 시트를 준비하였고, 이들 핸드 시트의 사이징을 2-분 콤파 시험을 사용하여 측정하였다.

<96> 실시예 6

<97> 5% (w/w)의 Brij 98 계면활성제를 함유하는 ASA를 수돗물 중에서 유화하였다.

<98> 방법 1을 따라, 1700rpm의 속도에서 원심분리 펌프를 사용하여 유화를 실시하였다. 유화 과정이 진행되는 동안 ASA 유속은 44.5mL/분이었고, 물의 유속은 955.5mL/분이었다. 에멀션 중의 사이징제 농도는 4.2% (w/w)였다. 에멀션 입자 크기는 1.5 마이크론이었다. 에멀션을 Hi-Cat CWS 사전젤라틴화된 전분 (Roquette)의 4.19% (w/w) 용액으로 후-회석하였다. 후-회석된 에멀션 중의 사이징제 대 전분 고체의 비율은 1/1이었다. 이 에멀션을 사용하여 핸드 시트를 준비하였고, 이들 핸드 시트의 사이징을 2-분 콤파 시험을 사용하여 측정하였다.

<99> 실시예 7 (비교예)

<100> BAYSIZE I 18 사이즈 (LANXESS Corporation)를 사이징제 대 전분 고체 비율을 1/1로 하여 Hi-Cat CWS 사전젤라틴화된 전분 (Roquette)의 수용액 중에서 유화하였다.

<101> 유화 과정이 진행되는 동안 8.08g의 BAYSIZE I 18 사이즈 (LANXESS Corporation)를 191.92g의 4.19% (w/w) 전분 용액에 첨가하고, 고속의 가정용 혼합기에서 90초 동안 혼합하였다. 에멀션 입자 크기는 0.62 마이크론이었다. 이 에멀션을 사용하여 핸드 시트를 준비하고, 이들 핸드 시트의 사이징을 2-분 콤파 시험을 사용하여 측정하였다.

<102> 표 3. 전분 중에서 유화된 또는 전분으로 후-회석된 사이징제의 성능

<103>

| 실시예         | 2-분 콤파 사이징 (g/m <sup>2</sup> ) |               |               |
|-------------|--------------------------------|---------------|---------------|
|             | 4.251b/t 사이징제                  | 5.251b/t 사이징제 | 6.251b/t 사이징제 |
| 실시예 5       | 44.0                           | 26.5          | 27.0          |
| 실시예 6       | 137.5                          | 72.5          | 33.5          |
| 실시예 7 (비교예) | 34.0                           | 27.0          | 25.5          |

<104> 양이온성 전분 용액 중에서 유화된 저전단 ASA (실시예 5)는 동일한 전분 용액 중에서 유화된 고전단 ASA (실시예 7)에 유사한 성능을 나타냈다. 나쁜 성능은 저전단 ASA가 물에 유화되고 전분 용액으로 후-회석되어 사이징제 대 전분고체의 비율이 1/1일 때 나타났다.

<105> 실시예 8

<106> 5 중량%의 Brij 98 계면활성제를 함유하는 ASA의 6.0g의 양을 저속의 가정용 혼합기를 사용하여 30초 동안에

114g의 0.53% (w/w) 수용액 BAYSIZE® E HE 중합체 (LANXESS Corporation)로 유화하였다. 에멀션 입자 크기는 1.3 마이크론이었다. 이 에멀션을 사용하여 핸드 시트를 준비하였다. 핸드 시트를 제조하는 동안, 각 세트를 51b/t 명반으로 처리하였다. 이들 핸드 시트의 사이징을 2-분 콥 시험을 사용하여 측정하였다.

<107> 실시예 9

<108> 5% (w/w)의 Brij 98 계면활성제를 함유하는 ASA를 114.0g의 수돗물에서, 저속의 가정용 혼합기를 사용하여 30초 동안에 유화하였다. 에멀션 입자 크기는 0.95 마이크론이었다. 10g의 에멀션을 190g의 0.026 중량%의 저분자량 양이온성 아크릴아미드 중합체 BAYSIZE E HE 중합체 (LANXESS Corporation)의 수용액으로 후-회석하였다. 이 에멀션을 사용하여 핸드 시트를 준비하였다. 핸드 시트를 제조하는 과정 중에, 각 세트를 51b/t 명반으로 처리하였다. 이들 핸드 시트의 사이징을 2-분 콥 시험을 사용하여 측정하였다.

<109> 실시예 10 (비교예)

<110> BAYSIZE I 18 사이즈 (LANXESS Corporation)를 사이징제 대 중합체 고체 비율을 1/0.1로 하여 저분자량 양이온성 아크릴아미드 중합체 BAYSIZE E HE 중합체 (LANXESS Corporation)의 수용액 중에서 유화하였다. 유화 과정이 진행되는 동안 20g의 BAYSIZE I 18 사이즈 (LANXESS Corporation)를 100g의 2% (w/w) 중합체 용액에 첨가하고, 고속의 가정용 혼합기에서 3분 동안 혼합하였다. 에멀션 입자 크기는 1.0 마이크론이었다. 이 에멀션을 사용하여 핸드 시트를 제조하였다. 핸드 시트를 제조하는 동안에 각 세트를 51b/t 명반으로 처리하였다. 이들 핸드 시트의 사이징을 2-분 콥 시험을 사용하여 측정하였다.

<111> 표 4. 저분자량 양이온성 중합체로 후-회석되거나 유화된 사이징제의 성능

| 실시예             | 2-분 콥 사이징 (g/cm <sup>2</sup> ) |                          |                          |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|
|                 | 4.01b/t 사이징제;<br>51b/t 명반      | 5.01b/t 사이징제<br>51b/t 명반 | 6.01b/t 사이징제<br>51b/t 명반 |
| 실시예 8           | 24.6                           | 18.8                     | 26.9                     |
| 실시예 9           | 35.0                           | 27.4                     | 15.3                     |
| 실시예 10<br>(비교예) | 25.7                           | 24.4                     | 24.1                     |

<113> 상기 표 4에서 알 수 있는 것과 같이, 핸드 시트의 제조 과정에 명반이 적용되는 것은 저전단 ASA의 성능을 개선시켰다. 저분자량 양이온성 중합체중에 유화된 저전단 ASA의 성능 (실시예 8)은 광범위한 범위에 걸쳐서 고전단 ASA (실시예 10)에 대한 비교할만한 성능을 제공하였다. 물에서 유화되고, 중합체 용액으로 후-회석된 저전단 ASA (실시예 9)는 중합체로 유화된 ASA보다 나쁜 사이징을 제공하였지만, 성능의 차이는 매우 작았다.

<114> 실시예 11

<115> 5% (w/w)의 Brij 98 계면활성제를 함유하는 6.0g의 ASA를 가정용 혼합기를 30초 동안에 저속으로 사용하여 114.0g의 수돗물에서 유화하였다. 에멀션 입자 크기는 1.03 마이크론이었다. 에멀션을 수돗물을 가지고 0.25% (w/w)까지 후-회석한 후, 1% (w/w)의 양이온성 전분 용액과 혼합하였다. 이 에멀션을 사용하여 82g/m<sup>2</sup> 기초 중량의 핸드 시트를 제조하였다. 핸드 시트는 보드 분쇄기로부터 얻어진 재순환 퍼니쉬로 제조하였다. 핸드 시트-제조 과정 중에 각 세트를 먼저 121b/t의 건조 섬유 용량의 염화 폴리알루미늄으로 처리하였다. 30초 후에, ASA 에멀션과 전분의 혼합물을 퍼니쉬에 첨가하였다. ASA 에멀션의 혼합물은 건조 섬유 1톤당 201b의 건조 전분을 제공하였다. 60초 동안의 접촉 시간 후에 비이온성 보유 보조제를 11b/t 건조 섬유의 용량으로 첨가하고, 15초 동안 혼합을 계속하였다. 잉크 침투 저항을 사용하여 종이 사이징을 평가하였다.

<116> 실시예 12 (비교예)

<117> 이 실시예는 실시예 11과 같되, 단 ASA 에멀션과 전분 용액을 별도로 퍼니쉬에 첨가하였다. 5% (w/w)의 Brij 98 계면활성제를 함유하는 6.0g의 ASA를 가정용 혼합기를 저속으로 사용하여 30초 동안에 114.0g의 수돗물에서 유화하였다. 에멀션 입자 크기는 1.03 마이크론이었다. 이 에멀션을 사용하여 핸드 시트를 제조하였다. 핸드 시트는 재순환 퍼니쉬로 제조하였다. 핸드 시트-제조 과정 중에 각 세트를 먼저 121b/t의 건조 섬유 용량의 염화 폴리알루미늄으로 처리하였다. 30초 후에, ASA 에멀션을 첨가하고 퍼니쉬와 5초 동안 혼합한 후 건조 섬유의 1톤당 201b의 양이온성 전분을 첨가하였다. 55초 후에 1톤의 건조 섬유당 11b의 음이온성 보유 보조제를 첨가하였고,

15초 동안 혼합을 계속하였다. 잉크 침투 저항을 사용하여 종이 사이징을 평가하였다.

표 5. 저전단 ASA 에멀션의 전분을 사용한 후-회석 대 ASA 에멀션과 전분의 퍼니쉬에의 별도의 첨가

| 실시예          | 중성 잉크 저항 (초)  |               |              |
|--------------|---------------|---------------|--------------|
|              | 0.121b/t 사이징제 | 0.251b/t 사이징제 | 0.51b/t 사이징제 |
| 실시예 11       | 308           | 740           | 2197         |
| 실시예 12 (비교예) | 240           | 259           | 354          |

ASA 에멀션을 퍼니쉬에 첨가하기 전에 양이온성 전분 용액으로 저전단 ASA 에멀션을 후-회석한 것 (실시예 11) 은 ASA 에멀션과 전분을 퍼니쉬에 별도로 첨가한 것 (실시예 12)보다 상당히 더 높은 종이 사이징을 제공하였다.

실시예 13 내지 17

저전단 알케닐숙신산 무수물 (ASA) 성능의 평가를 물에서의 또는 중합체 용액에서의 ASA 에멀션의 제조, 또는 물 중에 유화된 ASA의 전분 또는 중합체 용액을 사용한 후-회석, 및 이들 에멀션을 파일럿 장치에서 제지 과정이 진행되는 동안 종이 퍼니쉬에의 첨가에 의해 수행하였다. 저전단 에멀션의 사이징 성능을, 2-분 콤팩 시험을 사용하여 종래의 고전단 ASA 에멀션에 비교하였다.

종이 퍼니쉬

420mL의 CSF로 정련된 표백된 미국 북부산 연결목재 크라프트와 350mL의 CSF로 정련된 표백된 미국 북부산 경질 목재 크라프트의 30/70 혼합물을 파일럿 장치 제지공정에 적용하였다. 침전된 탄산 칼슘을 건조 섬유에 대하여 10 중량%의 양으로 기계 중심부에 첨가하였다. 파일럿 장치에서 생성된 종이의 기초 중량은 120<sup>g</sup>이었다.

파일럿 제지기계 작동 조건

파일럿 장치 속도는 분당 85피트로, 약 1.161b/분의 생산 속도를 제공한다. 종이 퍼니쉬의 pH는 7.9와 8.4 사이로 유지되었다. ASA 에멀션을 수돗물로 0.5% (w/w) 농도로 희석한 후에, 종이 퍼니쉬에 첨가하였다. 건조 종이 1톤당 0.51b의 양으로 음이온성 보유 보조제를 적용하였다. 종이의 수분 함량은 릴에서 4% (w/w)였다.

실시예 13

5% (w/w)의 Brij 98 계면활성제를 함유하는 ASA를 저분자량 양이온성 아크릴아미드 중합체 BAYSIZE E HE 중합체 (LANXESS Corporation)중에서 사이징제 대 중합체 고체 비율을 1/0.12로 하여 유화하였다.

방법 2를 따라, 3300rpm의 속도에서 원심분리 펌프를 사용하여 유화를 실시하였다. 유화가 진행되는 동안, ASA 유속은 50mL/분이었고, 13.27% (w/w)의 중합체 용액의 유속은 40mL/분이었으며, 물의 유속은 810 mL/분이었다. 에멀션 중의 사이징제 농도는 5.26% (w/w)였다. 에멀션 입자 크기는 1.17 마이크론이었다. 이 에멀션을 파일럿 제지기 상에서 종이를 생산하기 위해 내부 사이징제로서 적용하였다. 이 종이의 펠트와 와이어 측의 사이징을 2-분 콤팩 시험을 사용하여 측정하였다.

실시예 14

5% (w/w)의 Brij 98 계면활성제를 함유하는 ASA를 수돗물 중에서 유화하였다.

방법 1을 따라, 1700rpm의 속도에서 원심분리 펌프를 사용하여 유화를 실시하였다. 유화가 진행되는 동안, ASA 유속은 50.0mL/분이었고, 물의 유속은 850mL/분이었다. 에멀션 중의 사이징제 농도는 5.26% (w/w)였다. 에멀션 입자 크기는 1.44 마이크론이었다. 에멀션을 0.05% (w/w)의 BAYSIZE E HE 중합체 (LANXESS Corporation)를 사용하여 후-회석하였다. 후-회석된 에멀션에서 사이징제 대 중합체 고체 비율은 1/0.1이었고, ASA 농도는 0.5 중량%였다. 이 에멀션을 파일럿 제지기 상에서 종이를 생산하기 위해 내부 사이징제로서 적용하였다. 이 종이의 펠트와 와이어 측의 사이징을 2-분 콤팩 시험을 사용하여 측정하였다.

실시예 15 (비교예)

BAYSIZE I 18 사이즈 (LANXESS Corporation)를 사이징제 대 중합체 고체 비율을 1/0.1로 하여 저분자량 양이온성 아크릴아미드 중합체 BAYSIZE E HE 중합체 (LANXESS Corporation)의 수용액 중에서 유화하였다. 유화 과정이 진행되는 동안 240g의 BAYSIZE I 18 사이즈 (LANXESS Corporation)를 180.86g의 13.25% (w/w) 중합체 용액 및



1019.71g의 수돗물에 첨가하고, 그 혼합물을 저속의 산업용 혼합기에서 1.5분 동안 교반하였다. 에멀션 입자 크기는 1.15 마이크론이었다. 이 에멀션을 사용하여 핸드 시트를 준비하였다. 이 에멀션을 파일럿 제지기상에서 종이를 생산하기 위하여 내부 사이징제로서 적용하였다. 이 종이의 펄트와 와이어 측의 사이징을 2-분 콥 시험을 사용하여 측정하였다.

<135> 표 5. 저분자량 양이온성 중합체로 유화된 사이징제의 성능. 파일럿 기계 시도로부터의 데이터.

| 실시예          | 2-분 콥 사이징 (g/m <sup>2</sup> ) |              |              |                        |                        |
|--------------|-------------------------------|--------------|--------------|------------------------|------------------------|
|              | 4.01b/t 사이징제                  | 5.01b/t 사이징제 | 6.01b/t 사이징제 | 4.01b/t 사이징제, 51b/t 명반 | 5.01b/t 사이징제, 51b/t 명반 |
| 실시예 13       | 119.8                         | 77.5         | 39.6         | 31.5                   | 32                     |
| 실시예 14       |                               |              | 49.5         |                        |                        |
| 실시예 15 (비교예) | 124.8                         | 87.5         | 43.8         | 39.5                   | 34.5                   |

<137> 저전단 ASA (실시예 13)는 광범위한 용량에 걸쳐 고전단 ASA (실시예 15)보다, 두 사이징제 모두 파일럿 기계상에서 제지 과정의 습부에 적용되었을 때 약간 더 좋은 사이징을 나타냈다. 물에서 유화되고 양이온성 중합체 용액으로 후-회석된 저전단 ASA (실시예14)는 양호한 사이징 반응을 나타냈지만, 사이징은 중합체 용액에서 유화된 저전단 ASA (실시예 13)로 얻어진 사이징보다 더 낮았다.

<138> 실시예 16

<139> 5% (w/w)의 Brij 98 계면활성제를 함유하는 ASA를 실시예 14에서 설명한 것과 같이 수돗물 중에서 유화하였다. 에멀션을 2.2% (w/w)의 Hi-Cat CWS 사전젤라틴화된 전분 (Roquette) 용액을 사용하여 후-회석하였다. 후-회석된 에멀션에서 사이징제 대 전분 고체 비율은 1/4였고, ASA 농도는 0.5 중량% (w/w)였다. 이 에멀션을 파일럿 제지기 상에서 종이를 생산하기 위해 내부 사이징제로서 적용하였다. 이 종이의 펄트와 와이어 측의 사이징을 2-분 콥 시험을 사용하여 측정하였다.

<140> 실시예 17 (비교예)

<141> BAYSIZE I 18 사이즈 (LANXESS Corporation)를 사이징제 대 전분 고체 비율을 1/1로 하여 Hi-Cat CWS 사전젤라틴화된 전분 (Roquette)의 수용액 중에서 유화하였다. 유화 과정이 진행되는 동안 80g의 BAYSIZE I 18 사이즈 (LANXESS Corporation)를 1920g의 4.17% (w/w) 전분 용액에 첨가하고 저속의 산업용 혼합기에서 30초 동안 혼합하였다. 에멀션 입자 크기는 1.37 마이크론이었다. 이 에멀션을 1.7% (w/w)의 Hi-Cat CWS 사전젤라틴화된 전분 (Roquette) 용액을 사용하여 후-회석하였다. 후-회석된 에멀션에서 사이징제의 전분 고체에 대한 비율은 1/4였고, ASA 농도는 0.5% (w/w)였다. 이 에멀션을 사용하여 핸드 시트를 준비하였다. 이 에멀션을 파일럿 제지기상에서 종이를 생산하기 위하여 내부 사이징제로서 적용하였다. 이 종이의 펄트와 와이어 측의 사이징을 2-분 콥 시험을 사용하여 측정하였다.

<142> 표 6. 전분 중에서 유화된 또는 전분으로 후-회석된 사이징제의 성능

| 실시예          | 2-분 콥 사이징 (g/m <sup>2</sup> ) |              |              |
|--------------|-------------------------------|--------------|--------------|
|              | 4.01b/t 사이징제                  | 7.01b/t 사이징제 | 8.01b/t 사이징제 |
| 실시예 16       | 41.3                          | 36.5         | 32.3         |
| 실시예 17 (비교예) | 29.8                          |              |              |

<144> 상기 표 6의 결과는 양이온성 전분으로 후-회석된 저전단 ASA가 종이 사이징의 견지에서는 양이온성 전분 중에 유화된 고전단 ASA만큼 효과적이지 않다는 것을 보여준다. 그러나 저전단 ASA의 유화 과정의 단순성 및 허용되는 사이징 반응은 이 시스템을 사용할 때 제지기 작동상의 장점 및 경제적 이득을 제공한다.

<145> 비록 본 발명이 특정한 바람직한 버전을 참조로 상세하게 설명되긴 했지만, 다른 변화도 가능하다. 그러므로 첨부되는 청구범위의 사상 및 범주는 본원에 포함된 버전의 설명에 제한되어서는 안 된다.

**산업상 이용 가능성**

<146> 본 발명에 따라 사이즈된 종이는 일반적으로 후-회석 단계가 수행되지 않은 조성물을 사용하여 제조된 종이에 비교하여 20% 이상 더 커진 사이징 효능을 나타낸다.