

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C08F 220/06
C08F 220/56
C08F 2/32
D21H 17/42

(11) 공개번호 10-2005-0044690
(43) 공개일자 2005년05월12일

(21) 출원번호	10-2004-7008579	(87) 국제공개번호	wo 2003/050152
(22) 출원일자	2004년06월04일	(43) 공개일자	2005년05월12일
번역문 제출일자	2004년06월04일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2002/039143		
국제출원출원일자	2002년12월06일		

(30) 우선권주장 10/006,029 2001년12월07일 미국(US)

(71) 출원인 허큘레스 인코포레이티드
미국 19894- 1 델라웨어주 윌밍톤 노스 마케트 스트리트 1313 허큘레스 플라자
(72) 발명자 브래디,리차드,리
미국 19808 델라웨어주 윌밍톤 베로나 드라이브 4313
캐리,윌리엄,세안
미국 19086 펜실바니아주 윌링포드 비치 로드 1012
해링톤,존,씨.
미국 32256 플로리다주 잭슨빌 트렌트 웨이 9128
윌처크,브라이언,엘.
미국 19702 델라웨어주 뉴어크 어크랜드 드라이브 133
짱,푸산
미국 32257 플로리다주 잭슨빌 아담스 워크 드라이브 8989

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 역전 에멀션 매트릭스에서 제조된 음이온성 공중합체 및셀룰로스 섬유 조성물 제조에서의 그의 용도

명세서

기술분야

본 발명은 역전 에멀션 중합에 의해 수득된 수용성의 음이온성 공중합체 및 셀룰로스 섬유 조성물의 제조에 있어서 그의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 수용성의 음이온성 공중합체를 혼입하는, 종이 및 판지와 같은 셀룰로스 섬유 조성물에 관한 것이다.

배경기술

셀룰로스 섬유 시이트, 특히 종이와 판지의 제조는 다음의 과정을 포함한다: 1) 무기 미네랄 증량제 또는 안료 또한 함유할 수 있는, 셀룰로스 섬유의 수성 슬러리 제조 단계; 2) 이동 체지 초지망(wire) 또는 패브릭(fabric) 상에 상기 슬러리의 적치 단계; 및 3) 물을 배수시킴으로써 슬러리 고형물 성분으로부터의 시이트 형성 단계.

전술한 단계 뒤에는 시이트를 압축 및 건조시켜 물기를 추가 제거하는 단계가 후속된다. 제지법에 비용이 더 적게 들며, 보다 신속하게 하고/하거나 최종 종이 제품에서 특이적 성질을 달성하기 위하여 시이트-형성 단계에 앞서 유기 및 무기 화학약품이 슬러리에 종종 첨가되고 있다.

제지업계는 지질 향상, 생산성 증가, 및 제조비 감축을 위해 지속적으로 분투하고 있다. 배수/탈수 및 고형분 잔류(retention) 방법을 개선하기 위하여, 섬유상 슬러리에 이들이 제지 초지망 또는 패브릭에 이르기 전에 화학 약품이 종종 첨가되고 있다; 이들 화학 약품은 잔류 및/또는 배수 보조제로 불린다.

배수/탈수 개선과 관련하여, 제지 초지망 또는 패브릭 상의 섬유상 슬러리의 배수 또는 탈수는 좀더 신속한 방법 속도를 달성함에 있어 종종 제한 단계이다. 향상된 탈수는 또한 프레스 및 드라이어 섹션에 드라이어 시이트를 생성할 수 있어, 증기 소모가 감소된다. 또한, 이는 제지법에 있어서 다수의 시이트 최종 성질을 결정하는 단계이다.

고형분 잔류와 관련하여, 제지 잔류 보조제는 페이퍼 웹을 배수하고 형성하는 교란법 수행 중에 웹내의 미분 완성지료(fine furnish) 고형분의 잔류를 증가시키는 데 사용된다. 미분 고형분이 적당히 잔류되지 않으면, 이들은 분쇄기 유출물로 손실되거나 재순환하는 화이트 워터 루프에 고 수준으로 축적되어, 잠재적으로는 침적물 축적을 초래하게 된다. 또한, 불충분한 잔류는 개개 종이의 불투명도, 강도, 또는 사이징 성질을 제공하기 위하여 섬유 상에 흡착시키고자 했던 첨가제의 손실에 기인하여 제지업자의 비용부담을 증가시킨다.

양이온 전하 또는 음이온 전하를 띠는 고 분자량(MW) 수용성 중합체가 잔류 및 배수 보조제로서 통상적으로 사용되어 왔다. 고 MW 수용성 중합체와 더불어, 잔류 및 배수 보조제로 알려져 있는 무기 미립자가 최근에 개발되어 기존의 고 MW 수용성 중합체에 비해 우수한 잔류 및 배수 효능을 보여주었다. US 특허 No. 4,294,885 및 4,388,150에는 콜로이드성 실리카와 함께 전분 중합체의 사용이 교시되어 있다. US 특허 No. 4,753,710에는 펄프 완성지료를 고 MW 양이온성 응집제로 응집시키고, 응집된 완성지료에 전단을 유도한 다음, 벤토나이트 점토를 완성지료에 도입하는 방법이 교시되어 있다. US 특허 No. 5,274,055 및 6,167,766에는 제지 공정에서의 잔류 및 배수 보조제로서 화학적으로 가교된 유기 미립자 또는 마이크로 중합체의 사용이 개시되어 있다.

제지 시스템에서 오염물 또는 유기 침적물의 침적을 조절하는 데는 공중합체도 사용된다. 유기 침적물은 종이 생산에 유해한 제지 시스템내 점착성의 불수용성 물질을 기술하는 데 사용되는 용어이다. 펄핑 및 제지 공정 동안 나무로부터 유래되는 그러한 물질은 피치 또는 목질 피치로 불리며, 반면에 점착물이란 용어는 재순환 섬유의 오염물로서, 제지 공정에 도입되는 접착제로부터 유래되는 오염물을 기술하는 데 사용된다. 이들 물질의 제거를 위한 전략 중 하나는 유기 침적물을 제지 시스템에서 시이트에 결합이 되는 침적물을 초래함이 없이 시이트 층으로 혼입되거나 제지 지료(stock)로부터 제거시킬 수 있는 좀더 큰 비-점착성 입자로 덩어리를 형성시키는 것이다. 유기 침적물과 상호작용하여 이들의 부정적인 영향을 완화시킬 수 있는 화학약품으로는 계면활성제 및 중합체가 포함된다. 중합체는 이온계 또는 비-이온계일 수 있으며, 응집제, 응고제 및 분산제로서 사용되는 물질이 포함된다.

사용되는 중합체 또는 공중합체의 효능은 이들이 구성되는 단량체의 유형, 중합체 매트릭스내 단량체의 배열, 합성된 분자의 분자량, 및 제조방법에 따라 변동된다. 이러한 점은 본 발명이 초점을 두는 후술되는 특징이다.

구체적으로 말하면, 수용성의 음이온성 공중합체가 특정 조건하에서 제조될 때 특유의 물리적 특징을 보임이 뜻밖에 발견되었다. 또한, 이러한 공중합체는 잔류 및 배수 보조제 및 오염물 조절 보조제와 같은 제지 적용을 포함한 특정 적용에서 예상하지 못한 활성을 제공한다. 비록 사용되는 합성 방법이 당업자에 일반적으로 공지되어 있지만, 관찰된 특유의 물리적 특징 및 예상하지 못한 활성이 생길거라고 암시하는 어떠한 선행 기술도 존재하지 않는다.

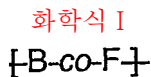
발명의 요약

본 발명은 수용성의 음이온성 공중합체 및 공중합체를 함유하는 셀룰로스 섬유 조성물, 특히 종이 또는 판지와 같은 셀룰로스 시이트에 관한 것이다. 본 발명은 또한 공중합체 및 셀룰로스 섬유 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

다른 일면에서, 본 발명은 셀룰로스 펄프 슬러리에 하기 화학식 I의 수용성의 음이온성 공중합체를 첨가함을 포함하는 셀룰로스 섬유 조성물의 제조방법을 제공한다. 또한 본 발명은 셀룰로스 펄프의 수성 슬러리를 포함하고, 상기 수용성의 음이온성 공중합체를 함유하는 셀룰로스 섬유 조성물에 관한 것이다. 본원에서 사용되는 용어 공중합체는 둘 이상의 상이한 단량체 단위로 이루어지는 중합체 조성물로 이해된다.

본 발명에 따라, 특정 음이온성 공중합체가 특정 중합 조건을 이용하여 제조될 경우에 특유의 물리적 특징을 보이고 예상하지 못한 활성을 제공함이 뜻밖에 발견되었다. 본 발명의 음이온성 공중합체는 1종 이상의 수용성 단량체, 특히 1종 이상의 음이온성 단량체의 역전 (유중수) 에멀션 중합으로부터 취득된다. 생성되는 음이온성 공중합체는 수용성이다.

본 발명의 음이온성 공중합체는 하기 화학식 I로 표시된다.



상기식에서,

B는 1종 이상의 비이온성 단량체의 중합으로부터 형성된 비이온성 중합체 단편이고;

F는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 음이온성 단량체의 중합으로부터 형성된 음이온성 중합체 단편이며;

B:F의 몰% 비는 5:95 내지 95:5이며;

"co"는 둘 이상의 단량체 성분의 불특정 배열을 갖는 중합체 시스템에 대한 표시이다.

또한, 제조는 0.01M NaCl에서 측정된 허긴스(Huggins) 상수 (k')가 0.75 보다 크고 4.6 Hz에서 1.5 중량% 활성성분 중합체 용액에 대한 저장 탄성률 (G')이 175 Pa보다 크도록, 무-가교제 방식으로, 유중수 에멀션 절차를 통해 수행된다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 특유의 물리적 특징을 지닌 수용성의 음이온성 공중합체, 공중합체의 제조방법, 및 셀룰로스 펄프 슬러리에 수용성의 음이온성 공중합체를 첨가함을 포함하는 셀룰로스 섬유 조성물의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 수용성의 음이온성 공중합체의 일반 구조를 화학식 I로 제공한다.

<화학식 I>

{B-co-F}

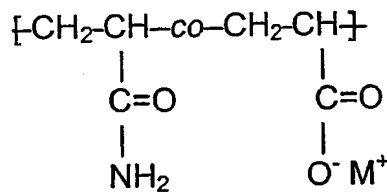
화학식 I에서의 비이온성 중합체 단편 B는 1종 이상의 비이온성 단량체의 중합 후에 형성된 반복 단위이다. B에 의해 포함되는 예시적인 단량체로는 아크릴아미드; 메타크릴아미드; N-메틸아크릴아미드 같은 N-알킬아크릴아미드; N,N-디메틸아크릴아미드 같은 N,N-디알킬아크릴아미드; 메틸 아크릴레이트; 메틸 메타크릴레이트; 아크릴로니트릴; N-비닐 메틸 아세트아미드; N-비닐 메틸 포름아미드; 비닐 아세테이트; N-비닐 피롤리돈, 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 알킬 아크릴아미드, 알킬 메타크릴아미드, 및 알킬옥실화 아크릴레이트와 메타크릴레이트, 예를 들면 알킬 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 이들의 임의의 알킬 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트 혼합물 등이 포함되며 이에 한정되지 않는다.

화학식 I에서의 음이온성 중합체 단편은 1종 이상의 음이온성 단량체의 중합 후에 형성된 반복 단위이다. F에 의해 포함되는 예시적인 단량체로는 아크릴산; 메타크릴산; 말레인산; 이타콘산; 아크릴아미도글리콜산; 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산; 3-알릴옥시-2-하이드록시-1-프로판설폰산; 스티렌설폰산; 비닐설폰산; 비닐포스폰산; 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 포스폰산; 이들의 임의의 혼합물의 유리산 및 염 등이 포함되며 이에 한정되지 않는다.

비이온성 단량체:음이온성 단량체의 B:F의 몰%는 95:5 내지 5:95 범위내에 들어올 수 있으며, 바람직하게는 약 75:25 내지 약 25:75, 더욱 바람직하게는 약 65:35 내지 약 35:65, 가장 바람직하게는 약 60:40 내지 약 40:60 범위이다. 이와 관련하여, B와 F의 몰%는 100%까지 첨가하여야 한다. 1종 이상의 비이온성 단량체가 화학식 I에 존재할 수 있음을 이해하여야 한다. 또한, 1종 이상의 음이온성 단량체가 화학식 I에 존재할 수 있음을 이해하여야 한다.

본 발명의 일 바람직한 양태에서, 수용성의 음이온성 공중합체는 B, 즉 비이온성 중합체 단편이 아크릴아미드의 중합 후에 형성된 반복 단위이고; F, 즉 음이온성 중합체 단편이 아크릴산의 염의 중합 후에 형성된 반복 단위인 화학식 I로 정의된다. 이러한 바람직한 양태는 하기 화학식 II로 표시될 수 있다.

화학식 II



상기식에서,

M⁺은 아크릴산의 염의 양이온이고 바람직하게는 Na⁺, K⁺ 또는 NH₄⁺ 이고;

B:F의 몰% 비는 약 75:25 내지 약 25:75이다.

본 발명의 또다른 특히 바람직한 양태에서, 화학식 II 중의 M은 Na⁺이고 음이온성 단편:비이온성 단편의 몰% 비는 60:40 내지 40:60이다.

또한, 본 발명의 일면으로서, 수용성의 음이온성 공중합체는 생성되는 중합체가 특유의 물리적 특징을 보이고 예상하지 못한 활성을 제공하는 방식으로 제조된다. 생성되는 수용성의 음이온성 공중합체는 이의 제조에 가교제가 사용되지 않는다

는 점에서 가교 중합체로 간주되지 않는다. 소량의 가교제는 본 발명의 중합체 성질에 그다지 영향을 주지 않는다고 생각된다. 수용성의 음이온성 공중합체의 물리적 특징은 0.01M NaCl에서 측정된 이들의 허긴스 상수 (k')가 0.75보다 크고 4.6 Hz에서 1.5 중량% 활성성분 중합체 용액에 대한 저장 탄성률 (G')이 175 Pa, 바람직하게는 190, 한층 더 바람직하게는 205보다 크다는 점에서 특유하다. 허긴스 상수는 0.75, 바람직하게는 0.9, 한층 더 바람직하게는 1.0보다 크다.

바람직하게는 본 발명의 수용성의 음이온성 공중합체는 역전 (유중수) 에멀션 중합술에 의해 제조된다. 이러한 방법은 당업자에 공지되어 있으며, 예를 들면, 본원에서 참조로 인용되는 US 특허 No. 3,284,393, 및 재발행 US 특허 No. 28,474 와 28,576을 참조하라. 에멀션 중합체로부터 수용액의 제조는 에멀션 중합체를 물에 첨가함으로써 역전에 의해 수행될 수 있으며, 여기에서 에멀션 또는 물은 또한 브레이커(breaker) 계면활성제를 함유할 수 있다. 브레이커 계면활성제는 역전 촉진을 위해 에멀션에 첨가되는 부가적인 계면활성제이다. 생성되는 공중합체는 또한 아세톤 같은 유기 용매에 침전시킴으로써 추가 분리되고 분말형으로 건조될 수 있다. 분말은 목적하는 적용에의 사용을 위해 수성 매질에 용이하게 용해될 수 있다.

일반적으로, 역전 에멀션 중합법은 1) 단량체의 수용액을 제조하는 단계, 2) 적당한 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물을 함유하는 탄화수소액에 수용액을 첨가하여 역전 단량체 에멀션을 형성하는 단계, 3) 단량체 에멀션을 유리 라디칼 중합에 투입하는 단계, 및 4) 임의로, 물에 첨가시 에멀션의 역전을 증진하기 위하여 브레이커 계면활성제를 첨가하는 단계에 의해 수행된다.

에멀션의 중합은 당업자에 공지된 임의 방법으로 수행될 수 있다. 개시는 아조비스이소부티로니트릴 등과 같은 아조 화합물을 포함한 다양한 열 개시제 및 산화환원 유리 라디칼 개시제로 달성될 수 있다. 중합은 또한 광화학적 조사법, 조사에 의해 또는 ^{60}Co 급원으로서의 이온화 조사에 의해 달성될 수 있다.

바람직한 개시제는 유용성(油溶性) 열 개시제이다. 전형적인 예로는 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸펜타노니트릴); 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (AIBN); 2,2-아조비스-(2-메틸부타노니트릴); 1,1'-아조비스-(사이클로헥산카보니트릴); 벤조일 퍼옥사이드 및 라우릴 퍼옥사이드가 포함되며 이에 한정되지 않는다.

당업자에게 공지되어 있는 임의의 연쇄 이동제를 사용하여 분자량을 조절할 수 있다. 그러한 것들로는 이소프로판올과 같은 저급 알킬 알콜, 아민, 머캅토에탄올 같은 머캅탄, 포스파이트, 티오산, 알릴 알콜 등이 포함되며 이에 한정되지 않는다.

수용액은 통상적으로 비이온성 단량체의 수성 혼합물 또는 비이온성 단량체의 혼합물, 및 음이온성 단량체 또는 음이온성 단량체의 혼합물을 포함한다. 수성상은 또한 필요에 따라 통상의 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들면, 혼합물은 킬레이트 화제, pH 조정제, 개시제, 전술한 바와 같은 연쇄 이동제, 및 기타 통상적인 첨가제를 함유할 수 있다. 수용성의 음이온성 공중합체 물질을 제조하는 경우, 수용액의 pH는 7 이하이고 바람직하게는 2 이상이며, 더욱 바람직하게는 pH는 약 4 내지 약 6이다.

탄화수소액은 전형적으로 직쇄 탄화수소, 측쇄 탄화수소, 포화 사이클릭 탄화수소, 방향족 탄화수소, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

본 발명에 사용되는 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물은 일반적으로 유용성이다. 1종 이상의 계면활성제가 사용될 수 있다. 본 발명을 위해 선택되는 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물은 1종 이상의 이블록 또는 삼블록 계면활성제를 포함한다. 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물의 선택과 양은 중합용 역전 단량체 에멀션을 산출하도록 선택된다. 이러한 계면활성제는 당업자에 공지되어 있으며, 예를 들면 문헌["Hypermer Polymeric Surfactants: Emulsifiers for Inverse Polymerization Processes", ICI Surfactants product literature, ICI Americas Inc., 1997] 참조. 예시적인 계면활성제로는 소르비탄 모노올리에이트 (예를 들면, Atlas G-946, Uniqema, 미국 델라웨어 뉴 캐슬 소재), 소르비탄 세퀴올리에이트, 소르비탄 트리올리에이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노올리에이트, 디-2-에틸헥실설포석시네이트, 올레아미도프로필디메틸아민, 나트륨 이소스테아릴-2-락테이트가 포함되며 이에 한정되지 않는다. 이블록 및 삼블록 중합체 계면활성제가 본 발명에 사용된다. 예시적인 이블록 및 삼블록 중합체 계면활성제에는 지방산과 폴리[에틸렌옥사이드]의 폴리에스테르 유도체를 기재로 하는 이블록 및 삼블록 공중합체(예를 들면, Hypermer^R B246SF 및 IL-2595, Uniqema), 폴리[에틸렌옥사이드]와 폴리[프로필렌옥사이드]를 기재로 하는 이블록 및 삼블록 공중합체, 폴리이소부틸렌 석신산 무수물과 폴리[에틸렌옥사이드]를 기재로 하는 이블록 및 삼블록 공중합체, 이들의 임의 혼합물 등이 포함되며 이에 한정되지 않는다. 바람직하게는, 이블록 및 삼블록 공중합체는 지방산과 폴리[에틸렌옥사이드]의 폴리에스테르 유도체를 기본으로 한다. 삼블록 계면활성제가 사용될 경우, 삼블록은 두 소수성 영역과 하나의 친수성 영역, 즉 소수성-친수성-소수성 영역을 함유하는 것이 바람직하다. 약 2 내지 8, 바람직하게는 3 내지 7, 더욱 바람직하게는 약 4 내지 6 범위의 HLB(소수성 친유성 밸런스)를 성취하기 위하여 바람직하게는 1종 이상의 계면활성제가 선택된다.

이블록 또는 삼블록 계면활성제의 양(중량% 기준)은 사용되는 단량체의 양에 좌우된다. 이블록 또는 삼블록 계면활성제: 단량체의 비는 적어도 약 3 내지 100이다. 이블록 또는 삼블록 계면활성제: 단량체의 양은 3 내지 100일 수 있고 바람직하게는 적어도 약 4 내지 100, 더욱 바람직하게는 5 내지 100, 한층 더 바람직하게는 약 6 내지 100이다. 이블록 또는 삼블록 계면활성제는 유화제의 1차 계면활성제이다. 2차 계면활성제가 에멀션 안정성을 향상시키거나 점도를 변화시키기 위한 용이한 취급 및 처리를 위하여 첨가될 수 있다. 2차 계면활성제의 예로는 소르비탄 지방산 에스테르, 에톡실화 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리에톡실화 소르비탄 지방산, 알킬페놀의 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 부가물, 장쇄 알콜 또는 지방산의 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 부가물, 혼합 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 블록 공중합체, 알칸올아미드 등이 포함되며 이에 한정되지 않는다.

역전 에멀션의 중합은 당업자에 공지된 임의 방식으로 수행될 수 있으며, 예를 들면, 문헌[Allcock and Lampe, Contemporary Polymer Chemistry, (Englewood Cliffs, New Jersey, PRENTICE-HALL, 1981), chapters 3-5] 참조.

본 발명은 셀룰로스 섬유와 본 발명의 공중합체를 포함하는 셀룰로스 섬유 조성물을 제공한다.

본 발명은 또한, 본 발명의 공중합체를 셀룰로스 슬러리 또는 셀룰로스 펄프 슬러리에 첨가하는 단계를 포함하는 셀룰로스 섬유 조성물의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 공중합체는 제지 시스템 및 공정에 사용될 수 있다. 공중합체는 배수 및 잔류 보조제로서 뿐만 아니라 오염물 조절 보조제로도 유용하다. 상업적인 제지에서 셀룰로스 섬유 또는 펄프의 슬러리는 이동 제지 초지망 또는 패브릭 상에 적지된다. 슬러리는 사이즈제, 전분, 침적 조절제, 미네랄 증량제, 안료, 충전제, 유기 또는 무기 응고제, 통상의 응집제, 또는 종이 펄프에 대한 기타 통상의 첨가제와 같은 타 화학약품들을 함유할 수 있다. 적지된 슬러리로부터 물이 제거됨에 따라 시이트가 형성된다. 이어서, 시이트는 대개는 압축 및 건조시켜 종이 또는 판지를 형성한다. 배수 또는 탈수와 슬러리 중의 섬유 미분과 충전제의 잔류를 향상시키기 위하여 슬러리가 초지망에 이르기 전에 슬러리에 본 발명의 공중합체가 첨가된다.

오염물 조절 보조제로서 본 발명의 중합체는 미사용 또는 재순환 펄프 지료로부터의 피치 및 점착물이 제지 설비상에 침적되는 것을 억제한다. 보조제는 펄프 슬러리에 첨가되어, 거기에서 막지 않으면 종이, 제지 설비 또는 제지 공정에 불리하게 영향을 주게 될 피치와 점착물의 덩어리 형성을 방해한다.

본 발명의 방법에 적합한 셀룰로스 섬유 펄프는 전통적인 화학 펄프와 같은 통상의 제지 지료를 포함한다. 예를 들면, 표백 및 무표백 셀레이트 펄프와 설파이트 펄프, 분쇄목 같은 기계적 펄프, 열기계적 펄프, 화학-열기계적 펄프, 낫은 수름진 용기, 신문 용지, 사무실 폐지, 잡지 용지와 기타 잉크 제거되지 않은 폐지, 잉크 제거된 폐지, 및 이들의 혼합물과 같은 재순환 펄프가 사용될 수 있다.

본 발명의 공중합체는 다수의 물리적 형태로 최종 용도 적용에 제공될 수 있다. 본래의 에멀션 형태 외에, 본 발명 공중합체는 수용액, 건성 고형물 분말, 또는 분산액 형태로도 제공될 수 있다. 본 발명 공중합체는 통상적으로 적용 장소에서 희석시켜 0.1 내지 1% 활성 중합체의 수용액을 생성한다.

이어서, 본 발명 공중합체의 이러한 희석 용액을 제지 공정에 첨가하여 잔류 및 배수에 영향을 준다. 본 발명 공중합체는 걸쭉한 지료 또는 묽은 지료에, 바람직하게는 묽은 지료에 첨가될 수 있다. 공중합체는 하나의 공급 지점에서 첨가될 수 있거나, 공중합체가 둘 이상의 별도의 공급 지점에 동시에 공급되도록 나누어 공급될 수 있다. 전형적인 지료 첨가 지점은 팬 펌프 전후 및 압력 스크린 전후의 공급 지점(들)을 포함한다.

본 발명 공중합체는 바람직하게는 펄프의 건량 기준으로 셀룰로스 펄프 1톤 당 활성 중합체 약 0.01 내지 약 10 파운드의 분량으로 사용된다. 공중합체의 농도는 더욱 바람직하게는 건조된 셀룰로스 펄프 1톤 당 활성 중합체 약 0.05 내지 약 5 파운드이다.

본 발명은 이하에서 다수의 구체적 실시예를 참조로 하여 좀더 상세하게 설명되지만 설명을 위한 것일 뿐 본 발명의 범위를 제한하지는 않는다.

실시예

수용성의 음이온성 공중합체 및 비교용 공중합체

실시예 1

폴리[아크릴아미드-코-암모늄 아크릴레이트] 역전 에멀션

오버헤드 기계적 교반기, 온도계, 질소 살포관, 및 응축기를 구비한 적당한 반응 플라스크에 오일상 파라핀 오일(135.0 g, Exxsol D80 oil, Exxon - 미국 텍사스 휴스턴 소재) 및 계면활성제(4.5 g Atlas G-946 및 9.0 g Hypermer^R B246SF)를 충전하였다. 이어서, 오일상의 온도를 37°C로 조정하였다.

53 중량% 아크릴아미드 수용액(126.5 g), 아크릴산(68.7 g), 탈이온수(70.0 g), 및 Versenex 80 (Dow Chemical) 킬레이트화제 용액(0.7 g)을 포함한 수성상을 별도로 제조하였다. 이어서, 수성상을 암모늄 하이드록사이드 수용액 (33.1 g, NH₃로서 29.4 중량%)을 첨가하여 pH 5.4로 조정하였다. 중화 후 수성상의 온도는 39°C였다.

이어서, 수성상을 오일상에 충전하면서 균질화기로 동시 혼합하여 안정한 유중수 에멀션을 수득하였다. 이어서, 이 에멀션을 4-블레이드 유리 교반기로 혼합하면서 60분간 질소로 살포하였다. 질소 살포 동안 에멀션의 온도를 50±1°C로 조정하였다. 그 후에 질소 살포를 중단하고 질소 블랭킷을 이행하였다.

2시간에 걸쳐서 툴루엔 중의 3 중량% AIBN 용액(0.213 g)을 공급함으로써 중합을 개시하였다. 이는 전체 단량체를 기준으로 250 ppm의 AIBN으로서 초기 AIBN 충전물에 해당한다. 공급을 진행하는 동안 배치 온도를 62°C로 발열되게 한 다음(약 50분) 배치를 62±1°C로 유지시켰다. 공급 후 배치를 62±1°C에서 1시간 동안 유지시켰다. 그 후 툴루엔 중의 3 중량% AIBN 용액(0.085 g)을 1분하에 충전하였다. 이는 전체 단량체 기준으로 100 ppm의 AIBN으로서 제 2 AIBN 충전물에 해당한다. 이어서, 배치를 62±1°C에서 2시간 동안 유지시켰다. 이어서 배치를 실온으로 냉각시킨 다음 산물을 수집하였다.

공중합체 실시예 2 내지 13 및 비교 실시예 1 내지 11의 제조를 표 1 및 하기 텍스트에 제공된 충전물을 제외하고는 실시예 1의 방법에 따라 수행하였다.

실시에 2 내지 4

실시에 2 내지 4는 수성상을 각각 pH 3.0, 4.0 및 6.0으로 조정한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조하였다.

비교 실시예 1 및 2

비교 실시예 1 및 2는 수성상을 각각 pH 7.1 및 8.0으로 조정한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조하였다. 이들 두 산물의 저장 탄성률 G'은 각각 115 및 36 Pa였다. 이들 값 둘 모두 본 발명에 대한 175 Pa 역치값보다 작다.

실시에 5 및 6

실시에 5 및 6은 Atlas G-946과 Hypermer^R B246SF 계면활성제의 중량비를 각각 2:1 및 1:1로 조정한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조하였다.

실시에 7 내지 9

실시에 7 내지 9는 계면활성제계를 표 1에 표시한 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조하였다.

비교 실시예 3 및 4

비교 실시예 3과 4에서 사용된 계면활성제계는 US 특허 5,167,766 및 5,274,055의 유기 마이크로비드의 제조에 사용된 것들과 동등함이 주지된다. 비교 실시예 3의 경우, 사용되는 계면활성제의 친수성 친유성 밸런스는 8보다 크다. 비교 실시예 4의 경우, 안정한 에멀션을 산출하기 위해서는 수성상을 pH 7.0으로 조정할 필요가 있었다. 자명하게, 계면활성제 및/또는 개시제 패키지는 G'이 175 Pa보다 크고 k'이 0.75보다 큰 목적하는 최종 산물을 생성하기에는 불충분하였다.

실시에 10

실시에 10은 개시제계를 표 1에 표시한 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조하였다. 본 실시예에서, 초기 산화제 (t-부틸하이드로퍼옥사이드) 충전물을 한꺼번에 공급하면서 초기 환원제 (나트륨 메타비설파이트) 충전물을 반응기에 적가하였다. 환원제 첨가 시간은 3.5시간 이었다.

비교 실시예 5 및 6

비교 실시예 5의 경우, 전체 단량체를 기준으로 초기 산화제 (큐멘 하이드로퍼옥사이드) 25 ppm 물/물을 5분 이내에 충전하고, 전체 단량체를 기준으로 환원제 (나트륨 메타비설파이트) 25 ppm 물/물을 3시간에 걸쳐 충전한 다음, 45분간 유지시켰다. 전체 단량체를 기준으로 제 2 산화제와 환원제 충전물을 양자 모두 50 ppm 물/물로 한꺼번에 공급한 후, 뱃치를 약 50°C의 반응 온도에서 2시간 동안 유지시켰다.

비교 실시예 6의 경우, 3시간에 걸쳐서 초기 산화제 (칼륨 브로메이트)를 신속히, 이어서 환원제 (나트륨 메타비설파이트)를 충전한 다음, 45분간 유지시켰다. 이어서 제 2 산화제 및 환원제 충전물을 한꺼번에 공급한 후, 뱃치를 약 50°C의 반응 온도에서 2시간 동안 유지시켰다.

비교 실시예 7 내지 10

비교 실시예 7 내지 10은 전체 단량체 충전물에 대해 10, 50, 250, 및 2,000 ppm 물/물 N,N-메틸렌비스아크릴아미드 (MBA)를 각각 수성상에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조하였다. MBA는 가교제이며 본 발명에 의해 포함되지 않는 산물을 생성한다.

실시에 11 및 12

실시에 11 및 12는 아크릴산:아크릴아미드의 몰비를 60:40 및 40:60 각각으로 조정한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조하였다.

실시에 13

실시에 13은 초기 반응 온도가 8시간 동안 57°C였고, 그 동안 처음 두 개시제 첨가가 0 및 360분에서 유지기에 충전된 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조하였다. 이어서, 온도를 65°C로 조정한 다음 2.5 시간 동안 유지시켰다. 제 3 및 제 4 개시제 첨가는 0 및 30분에서 이러한 제 2 유지기에 일거에 충전하였다. 암모늄 하이드록사이드를 등몰 기준으로 수성 나트륨 하이드록사이드로 대체하였다.

**표 1.
제조 조건**

실시예	조성 아 아 수성상 pH 크 크 릴 릴 산 아미드	계면활성제 패키지 총 중 계면활성제 비율 량%	개시제 총 단량체 에 대한 양 ppm	비고
1	50.0% 50.0% 5.4	3.0% G-946:B246SF 1:2	AIBN 250/100	
2	" " 3.0	" " "	" "	
3	" " 4.0	" " "	" "	
4	" " 6.0	" " "	" "	
비교 실시예 1	" " 7.1	" " "	" "	
비교 실시예 2	" " 8.0	" " "	" "	
5	" " 5.4	" " 2:1	" "	
6	" " "	" " 1:1	" "	
7	" " "	" 세스퀴올리에이트 1:2	" "	
8	" " "	" G-946:B206 "	" "	
9	" " "	" G-946:IL-2595 "	" "	
비교 실시예 3	" " "	" POEHEX: 85:15 세스퀴올리에이트	" "	
비교 실시예 4	" " 7.0	" G-946 100	" "	
10	" " 5.4	" G-946:B246SF 1:2	t-BHP 25 SMBS 25	
비교 실시예 5	" " "	" " "	CHP 25/25 SMBS 50/50	
비교 실시예 6	" " "	" " "	KBr03 25/25 SMBS 50/50	
비교 실시예 7	" " "	" " "	AIBN 250/100	10 ppm MBA
비교 실시예 8	" " "	" " "	" "	50ppm MBA
비교 실시예 9	" " "	" " "	" "	250ppm MBA
비교 실시예 10	" " "	" " "	" "	2,000ppm MBA
11	60.0% 40.0% "	" " "	" "	
12	40.0% 60.0% "	" " "	" "	
13	50.0% 50.0% "	" " "	" 10/10/ 25/100	총 4 총진물

개시제의 양은 전체 단량체 총진물에 대한 몰 ppm이다.

조성은 단량체 몰% 비이다.

Atlas G-946 = 소르비탄 모노올리에이트 (Uniqema - 미국 델라웨어 뉴 캐슬 소재)

B246SF = Hypermer^R B246SF (Uniqema - 미국 델라웨어 뉴 캐슬 소재) (하이드록시스테아르산과 1500 MW 폴리[에틸렌 글리콜]의 폴리에스테르 유도체를 기재로 하는 삼블록 중합체)

세스퀴올리에이트 = 소르비탄 세스퀴올리에이트 (Aldrich - 미국 위스콘신 밀워키 소재)

B206 = Hypermer^R B206 (Uniqema - 미국 델라웨어 뉴 캐슬 소재) (하이드록시스테아르산과 600 MW 폴리[에틸렌 글리콜]의 폴리에스테르 유도체를 기재로 하는 삼블록 중합체)

IL-2595 = Hypermer^R IL-2595 (Uniqema - 미국 델라웨어 뉴 캐슬 소재) (하이드록시스테아르산과 1,000 MW 폴리[에틸렌 글리콜]의 폴리에스테르 유도체를 기재로 하는 삼블록 중합체)

POEHEX = 폴리(옥시에틸렌)솔비톨 헥사올리에이트(HLB 10.2, Aldrich)

AIBN = 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (Wako - 미국 버지니아 리치먼드 소재)

t-BHP = t-부틸하이드로퍼옥사이드 (Aldrich - 미국 위스콘신 밀워키 소재)

SMBS = 나트륨 메타비설파이트 (Aldrich - 미국 위스콘신 밀워키 소재)

CHP = 큐멘 하이드로퍼옥사이드 (Aldrich - 미국 위스콘신 밀워키 소재)

KBrO₃ = 칼륨 브로메이트 (Aldrich - 미국 위스콘신 밀워키 소재)

ppm MBA = 전체 단량체 충전물에 대한 충전된 N,N-메틸렌비스아크릴아미드의 몰 ppm (Aldrich - 미국 위스콘신 밀워키 소재)

수용성의 음이온성 공중합체 및 비교용 공중합체의 유동학적 성질

표 2는 기준 시판 잔류 및 배수 첨가제 Polyflex CP.3 (Ciba - 미국 뉴욕 테리타운 소재)에 대한 수용성의 음이온성 공중합체 실시예의 유동학적 특징규명의 요약이다. 4종의 통상적인 음이온성 폴리아크릴아미드 (APAM) (Chemtall - 미국 조지아 라이스보로 소재)의 특징규명도 비교를 위해 제공된다: EM 635, AN 956 VLM, AN 956, 및 AN 956 VHM. 접두사 "EM"은 역전 에멀션 제품을 나타내고 반면에 접두사 "AN"은 건성 분말 제품을 나타낸다. 이들 비교용 APAM 제품은 모두 전하는 바에 의하면 나트륨 아크릴레이트와 아크릴아미드의 50:50 몰% 비를 포함한다. "AN" 시리즈의 상대 분자량은 다음과 같이 증가한다: AN 956 VLM < AN 956 < AN 956 VHM.

분석용의 수용성의 음이온성 공중합체 에멀션을 역전시키기에 앞서, 약 2 중량%의 브레이크 계면활성제, 예를 들면 Tergitol 15-S-9 (Dow - 미국 미시건 미들랜드 소재)와 Aerosol-OT-S (Cytec Industries - 미국 뉴저지 웨스트 패터슨 소재)의 80:20 중량% 혼합물을 첨가하였다. 이어서, 역전된 수용성의 음이온성 공중합체의 pH를 필요에 따라 수성 나트륨 하이드록사이드 또는 암모늄 하이드록사이드로 7.0의 최소치로 조정하였다.

이들 유동학적 기술의 논의에 대해서는 문헌[참조: Macosko, Rheology: Principles, Measurements, and Applications (New York, Wiley, 1994); L.H. Sperling, Introduction to Polymer Science (New York, Wiley-Interscience, 1992); and J. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd edition, (New York, J. Wiley & Sons, 1980)]에 제공되어 있다. 여기에서 논의되는 점탄성 행동은 적용된 힘에 대한 시간 의존형 반응이며, 단기간 또는 고주파수에서 물질은 경질성 또는 유리질 성질을 보이게 되고, 장기간 또는 저주파수에서 물질은 유동할 수 있고 점성을 보일 수 있다. 점탄성은 Haake RS-75 제어된 응력 유량계를 사용하여, 탈이온수 중의 1.5% (w/w) 중합체 수용액으로 측정되었다. 주파수 스위프 (sweep)는 유량계로 동역학적 진동 모드에서, 선형 점탄성 영역 내에 있도록 결정된 일정 응력, 및 0.01 내지 10 Hz 범위의 주파수에서 수행되었다. 이 시험으로부터의 결과는 물질의 탄성 성분, 또는 진동 사이클 당 저장된 에너지와, 점성 성분, 또는 사이클 당 손실된 에너지 둘 모두를 규정할 것이다. 저장 탄성률 (G') 및 손실 탄성률 (G'')은 각각 다음과 같이 정의된다:

$$G'(Pa) = (\tau_0/\gamma_0) \cos \delta$$

$$G''(Pa) = (\tau_0/\gamma_0) \sin \delta$$

상기식에서,

τ_0 는 응력 진폭이고,

γ_0 는 최대 변형률 진폭이며,

δ 는 응력과 생성되는 변형률 간의 위상각 시프트이다.

터미널 (저주파수) 체제에서, 장기간은 중합체 쇄가 풀려서 지배적으로 점성 행동을 보이게 함에 따라 손실 탄성률은 선형 중합체에 대한 저장 탄성률보다 크다. 주파수가 증가함에 따라, 중합체 쇄가 풀어지는 데 요구되는 시간이 시험 기간보다 큰 탄력성 있는 안정수준기(plateau) 체제가 발생한다. 이 영역에서, 저장 탄성률은 손실 탄성률보다 크고, 물질은 영구적인 얽힘으로 이루어진 네트워크인 것으로 보이게 된다. 저장 탄성률은 이러한 체제에서 시험 주파수와 무관하다. 탄성률은 고무 탄성 이론에 의해 정의되는 바와 같이 네트워크 접합점 농도의 함수이다:

$$G_N = nRT$$

상기식에서,

G_N 은 안정수준기 탄성률이고,

n 은 네트워크 접합점의 농도이며,

R 은 기체 상수이며,

T 는 온도이다.

안정수준기 탄성률 G_N 은 안정수준기 체제에서 저장 탄성률 G' 과 크기면에서 유사한 것으로 생각될 수 있다. 네트워크 접합점의 농도가 증가함에 따라, 탄성률은 증가하게 된다. 이들 네트워크 접합점은 화학적 또는 물리적 가교에 의해 영향을 받을 수 있다. 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명 물질의 4.6 Hz에서의 저장 탄성률 G' 은 동등한 선형 APAM 응집체 EM 635보다 더 높으며, 이는 연합성 네트워크 접합점의 존재를 시사한다.

희석 용액 성질은 중합체 유체역학적 부피(HDV)와 분자량의 상대적인 표지를 제공한다. 본 실험에서, 용매 점도 (η_0)은 중합체 용액 점도 (η)과 비교된다. 비(比)점도(η_{sp})는 하기 공식으로 설명되는 바와 같이 무단위성 비이다.

$$\eta_{sp} = (\eta/\eta_0) - 1$$

감소된 비점도(RSV)는 농도로 나눈 비점도이다. 고유점도 $[\eta]$, 즉 IV는 농도가 제로 농도까지 외삽됨에 따라 중합체 농도(c)로 나눈 비점도이다:

$$[\eta] = [\eta_{sp}/c]_{c \rightarrow 0}$$

IV에 대한 단위는 그램 당 데시리터(dL/g)이며 용액 중의 중합체의 유체역학적 부피를 기술한다. 따라서, 더 높은 IV는 용액 중의 큰 유체역학적 부피, 및 유사 용매 중의 유사 조성의 통상적인 용매와 비교하여 더 높은 MW를 표시한다. 표 2에 기재된 IV 값은 30°C에서 Ubbelohde 모델 "OC" 점도계를 사용하여 0.01M NaCl 중에서 0.0025 내지 0.025%의 희석 농도로 측정되었다.

무단위성 허긴스 상수(k')는 하기 공식에 따라 IV 데이터의 기울기로부터 측정된다:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

상기식에서,

c 값은 0.0025 내지 0.025 중량%이다.

문헌[참조:Mark et al., editors, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (New York, J. Wiley & Sons, 1988), Vol. 1, pp. 26-27]에 개관되어 있는 바와 같이, 선형 중합체에 대한 전형적인 k'값은 대략 0.25 내지 0.50 정도이다. k'값의 증가는 중합체 "구조"의 증가 지표이고, 회합 또는 가교 중합체 구조를 포함하여 다수의 요인에 기인될 수 있다. 표 2에서 선형 APAM에 대한 k'값은 전부 0.3 내지 0.4인 반면에, 본 발명의 바람직한 수용성의 음이온성 공중합체에 대해서는 0.75보다 큰 값이 수득되며, 이는 비-선형 중의 존재를 더욱 뒷받침한다.

점도 평균 분자량 M_v 는 0.1% Surfonic^C N-95 계면활성제 (ChevronTexaco, 미국 샌프란시스코 소재)를 아울러 함유하는, 1M NaCl 중 0.025% 중합체에서 감소된 비점도 값으로부터 측정된다. M_v 는 분자량이 알려져 있는 통상의 APAM에 대해 설정된 감소된 비점도/ M_v 보정 곡선으로부터 측정된다. 표에 실린 M_v 는 중합체 샘플로서 동일한 감소된 비점도를 갖는 선형 APAM의 M_v 로서 해석되어야 한다. 회합이 붕괴되지 않음에 따라 0.1% Surfonic N-95 계면활성제에서 실제 M_v 값은 표에 수록된 값보다는 높은 것 같다.

표 2.

실시예	4.6 Hz에서의 G' Pa	고유 점도 dL/g	허긴스 상수 k'	M_v g/몰
1	260	41	2.2	8.0
2	237	32	2.0	3.1
3	236	32	2.5	3.0
4	205	43	1.9	7.6
비교 실시예 1	115	68	0.7	13.5
비교 실시예 2	36	47	1.5	4.2
5	312	29	2.2	6.2
6	369	37	2.3	4.6
7	310	38	1.8	5.6
8	315	30	1.7	3.3
9	290	39	2.2	6.6
비교 실시예 3	130	82	0.6	16.7
비교 실시예 4	136	88	0.2	20.7
10	189	50	1.1	12.9
비교 실시예 5	133	50	1.0	8.0
비교 실시예 6	154	50	1.0	9.8
비교 실시예 7	745	15	12.0	1.5
비교 실시예 8	1,869	10	3.3	0.6
비교 실시예 9	4,230	2	28.0	0.2
비교 실시예 10	6,539	1	N/A	N/A
11	328	42	2.3	6.6

12	237	41	1.1	7.6
13	198	46	1.9	5.6
Polyflex CP.3	383	32	1.0	N/A
AN 956 VLM	31	20	0.3	3.8
AN 956	75	60	0.4	12.0
AN 956 VHM	87	80	0.4	17.0
EM 635	130	90	0.3	23.0

G'저장 탄성률 (Pa) = 25°C, 4.6 Hz에서 1.5 (w/w) 중합체.

고유점도 IV (dL/g): 30°C에서 Ubbelohde 모델 "OC" 점도계를 사용하여 0.01M NaCl에서.

k' = IV 데이터로부터 측정된 허긴스 상수.

Mv = 기지 MW 선형 APAM에 대한 감소된 비점도/Mv 보정으로부터 측정된 점도 평균 분자량.

실시에 17 내지 20의 경우, 이들 샘플에 대한 계산된 k'는 가교제의 존재로 인한 낮은 IV에 기인하는 것으로 추정된다.

성능 시험

종이 시이트 형성 및 잔류 화학에 관한 기술은 당업계에 익히 공지되어 있다. 예를 들면, 문헌[Handbook for Pulp and Paper Technologist, ed. G.A. Smook, (Atlanta GA, TAPPI Press, 1989), 및 PULP AND PAPER, Chemistry and Chemical Technology, 3rd edition, ed. J.P. Casey, (New York, Wiley-Interscience, 1981)] 참조.

본 발명의 수용성의 음이온성 공중합체 실시예의 성능을 평가하기 위하여, 일련의 브리트 자(Britt jar) 잔류 시험과 Canadian Standard Freeness (CSF) 배수 시험을 수행하여, 업계에서는 "마이크로중합체"로 통칭되고 있는 유기 배수 보조제인 Polyflex CP.3 (Ciba)와 비교하였다. 4종의 통상적인 음이온성 폴리아크릴아미드 (Chemtall) 또한 비교용으로 평가하였다: EM 635, AN 956 VML, AN 956 및 AN 956 VHM. 달리 언급하지 않는 한, 모든 %, 부 등은 중량 기준이다.

이들 실시예 각각에 대해서 공중합체를 기준 양이온성 폴리아크릴아미드와 혼합하여 시험하였다. 이와 유사한 방식으로, 실시예 공중합체를 기준 음이온성 폴리아크릴아미드/나트륨 아크릴레이트와 혼합시켰다. 실시예 공중합체를 완성지료 고형물 1톤 당 활성 성분 0.4 파운드/톤 첨가하였다. 따라서, 본 발명 공중합체와 비교용 공중합체의 효능을 본 발명 공중합체가 첨가되지 않은 이들 양이온성 및 음이온성 잔류/배수 제형과 비교하였다. 시험 절차의 설명은 다음과 같다.

이러한 시험 시리즈에 사용되는 완성지료는 합성 알칼리성 완성지료이다. 이러한 완성지료는 경목 및 연목 건조 마켓 랩 (market lap) 펄프, 및 물과 추가 물질로부터 제조된다. 우선 경목 및 연목 건조 마켓 랩 펄프를 실험실용 Valley Beater (Voith, 미국 위스컨신 애플턴 소재)에서 별도로 정련한다. 이어서, 이들 펄프를 수성 매질에 첨가한다.

완성지료의 제조에 사용되는 수성 매질은 전형적인 경도까지 그 지방의 경수와 탈이온수의 혼합물을 포함한다. 무기염은 전형적인 알칼리도와 전 용액 전도성을 이러한 매질에 제공하는 양으로 첨가된다.

완성지료를 제조하기 위하여, 경목과 연목을 이들의 전형적 중량비로 수성 매질에 분산시킨다. 80% 섬유와 20% PCC 충전제를 포함하는 최종 완성지료를 제공하기 위하여, 펄프의 합한 건량 기준으로 침강 탄산칼슘(PCC)을 25 중량%로 완성지료에 도입시킨다.

사용되는 양이온성 감자 전분은 Stalok 400 (A.E. Staley, 미국 일리노이 디케투어 소재)이며, 알룸은 50% 용액으로 입수 가능한 알루미늄 설페이트-80 수화물이다(Delta Chemical Corporation, 미국 메릴랜드 볼티모어 소재).

기준 양이온성 폴리아크릴아미드 처리 프로그램(CPAM으로 언급)에 사용되는 양이온성 응집제는 90/10 몰% 아크릴아미드/아크릴옥시트리메틸암모늄 클로라이드 (Perform PC 8138, Hercules)이다. 기준 음이온성 폴리아크릴아미드 프로그램(APAM으로 언급)에 사용되는 음이온성 응집제는 70/30 몰% 아크릴아미드/나트륨 아크릴레이트 공중합체 (Perform PA 8137, Hercules)이며; 응집제는 자기-역전성 유중수 에멀션으로서 시판되고 있다. 수용성의 음이온성 공중합체와 비교용 공중합체를 10 파운드/톤 Sta-Lok 400, 5 파운드/톤 알룸, 및 0.4 파운드/톤 Perform PC 8138로 이루어진 "0.4# CPAM" 데이터용 기준선 처리 제형에 0.4 파운드/톤으로 첨가하였다.

"0.2# APAM" 데이터용 기준선 처리는 10 파운드/톤 Sta-Lok 400, 5 파운드/톤 알룸, 및 0.2 파운드/톤 Perform PC 8137로 이루어졌다.

브리트 자 잔류 시험(Paper Research Materials, Inc., 미국 워싱턴 킹 하버 소재)은 당업계에 공지되어 있다. 브리트 자 잔류 시험에서, 특정 부피의 완성지료를 동역학적 조건하에서 혼합하고 완성지료의 분취량을 자의 바닥 스크린을 통해 배수시켜, 잔류되는 미세 물질의 수준을 정량할 수 있다. 본 시험에 사용되는 브리트 자에는 난류 혼합을 유도하기 위해 실린더 벽에 3개의 베인이, 그리고 바닥판에 76 μm 스크린이 장착된다.

브리트 자 잔류 시험은 총 고형분 농도가 0.5%인 합성 완성지료 약 500 ml를 가지고 수행된다. 시험은 1,200 rpm에서 전분, 알룸, 중합체 응집체, 배수 보조제 순으로의 순차적인 첨가로 수행되며; 물질은 규정된 간격 시간 동안 모두 혼합시킨다. 배수 보조제를 도입시켜 혼합한 후, 여액을 수집한다.

계산된 잔류 값은 완성지료 중의 총 미분 함량이 브리트 자 76 μm 스크린보다 작은 입자로서 정의되는 모든 미세 입자를 제거하기 위한 혼합 조건하에서 약 500 ml의 완성지료를 10 리터의 물로 세척함으로써 1차 측정되는 미분 잔류이다. 이어서, 각각의 처리에 대한 미분 잔류는 기재된 첨가 순서 후에 100 ml의 여액을 배액한 다음 여액을 사전에 칭량한 1.5 μm 필터 페이퍼를 통해 여과시킴으로써 측정된다. 미분 잔류는 하기 공식에 따라 계산된다:

$$\% \text{ 미분 잔류} = (\text{여액 중량} - \text{미분 중량}) / \text{여액 중량}$$

(식중, 여액 및 미분 중량은 양자 모두 100 ml로 표준화한다. 수득된 잔류 값은 2 동일반복 실험의 평균을 나타낸다.

브리트 자 잔류 시험을 수용성의 음이온성 공중합체 실시예와 비교 실시예로 0.4 파운드/톤의 펄프에서 및 CPAM으로 0.4 파운드/톤의 펄프에서 실행되었다.

CSF 장치 (Lorentzen & Wettre, Code 30, 스웨덴 스톡홀름 소재)를 이용하여 상대 배수 속도를 측정하거나 탈수 속도 또한 당업계에 공지되어 있다(TAPPI Test Procedure T-227). CSF 장치는 배수실과 속도 측정 깔때기로 구성되어 있으며, 양자 모두 적당한 지지체 상에 장착되어 있다. 배수실은 원통형이고, 하단에는 천공된 스크린판과 경첩이 달린 (hinged) 판이, 상단에는 경첩이 달린 진공 기밀성 덮개가 구비되어 있다. 속도-측정 깔때기에는 하부 오리피스 및 측면 오버플로우 오리피스가 구비되어 있다.

CSF 배수 시험은 고형분 0.30% 점조도의 완성지료 1 리터를 가지고 수행된다. 완성지료는 난류 혼합을 제공하기 위한 사각 비이커에서, 브리트 자 시험에 대해 기술한 바와 동등한 속도와 혼합 시간을 이용하여, CSF 장치로부터 외부에서 기재된 처리를 위해 제조된다. 첨가제의 첨가 및 혼합 순서의 완료시, 처리된 완성지료를 배수실에 부어 넣고 상부 덮개를 닫은 다음, 바닥판을 즉시 개방한다. 물이 속도-측정 깔때기 중으로 자유로이 배수되도록 하며; 하부 오리피스에 의해 결정된 것을 초과하는 수류는 측면 오리피스를 통해 범람하여 눈금 실린더에 수집된다. 생성되는 값은 여액의 ml로 표현되며; 더 높은 정량치는 더 높은 수준의 배수 또는 탈수를 나타낸다.

표 3에 보고된 브리트 자 잔류 및 CSF 값은 CPAM 또는 APAM 기본 처리에 대해 실시예 화합물에 대한 잔류 및 자유도 값의 차이이다. 브리트 자 잔류 및 CSF 배수 시험 모두에서, 더 높은 개선 값은 더 높은 활성 및 더 바람직한 반응을 시사한다.

표 3.

실시예	0.4# CPAM 브리트 자 % 미분 잔류	0.4# CPAM CSF ml 증가	0.2# APAM CSF ml 증가
1	30.0	200	155
2	28.0	190	150
3	27.5	180	140
4	31.5	205	160
비교 실시예 1	23.9	165	120
비교 실시예 2	5.6	145	105
5	27.0	180	135
6	30.0	200	150
7	31.5	210	160
8	19.7	120	95
9	30.0	175	135
비교 실시예 3	28.0	200	165
비교 실시예 4	27.0	205	165
10	27.3	195	155
비교 실시예 5	25.9	200	150
비교 실시예 6	27.9	200	150
비교 실시예 7	20.1	160	130
비교 실시예 8	22.3	140	100
비교 실시예 9	5.4	95	60
비교 실시예 10	-20.0	60	-10
11	29.5	200	150
12	32.9	200	155
13	30.0	205	155
Polyflex CP.3	30.0	200	150
AN 956 VLM	0.0	120	70
AN 956	15.0	160	120
AN 956 VHM	18.0	185	130
EM 635	20.0	190	135

표 3 기재의 데이터는 Polyflex CP.3, 통상의 음이온성 폴리아크릴아미드 및 비교 실시예로 수득된 결과와 비교한 본 발명 수용성의 음이온성 공중합체의 잔류/배수 활성 (R/D)를 설명한다. 일반적으로, G-946/B246SF 계면활성제+ AIBN 개시제계의 경우, 전체 R/D 활성은 5 내지 6의 수성상 pH(실시예 1, 4, 5 및 6) 및 계면활성제 패키지내 증가하는 B246F 함

량(실시에 1, 5 및 6)에 대해 최적이었다. 타 개시예 및/또는 계면활성제계의 경우, 증가는 되었지만 전체적으로는 비교적 낮은 R/D 활성을 보인 실시예 8을 제외하고는, R/D 활성이 Polyflex CP.3 및 통상의 음이온성 폴리아크릴아미드에 필적하였다.

미립자기술과 통상의 선형 응집제 간의 활성을 구별짓기 위하여 개발된 진공 배수 시험(VDT)을 이용하여 일련의 잔류 및 배수 시험을 또한 수행하였다. 이러한 시험의 결과는 배수 시간의 크기에 의해 CPAM 및 APAM 프로그램 모두에서 VDT의 배수 보조제 구별능을 증명한다.

장치 셋업은 각종 여과 참고서적, 예를 들면 문헌[참조: Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th edition, (McGraw-Hill, New York, 1999) pp. 18-78]에 기재된 바와 같은 부크너 깔때기 시험과 유사하다. VDT는 300-ml 마그네틱 Gelman 필터 깔때기, 250-ml 눈금 실린더, 고속 단절기, 워터 트랩, 및 진공 게이지와 조절기가 달린 진공 펌프로 구성된다. VDT 시험은 우선 진공을 목적하는 수준, 전형적으로 10 인치 Hg로 세팅한 다음 깔때기를 실린더 상에 적절히 배치함으로써 실행된다. 이어서, 250 g의 0.5 중량% 제지 지료를 비이커에 충전한 다음 처리 프로그램에 따른 필요한 첨가제(예를 들면, 전분, 알룸, 및 시험 응집제)를 오버헤드 믹서에 의해 제공되는 교반하에 지료에 첨가한다. 이어서, 지료를 여과 깔때기 중으로 부어 넣고 진공 펌프를 가동시키면서 동시에 초시계를 스타트한다. 배수 효능은 230 ml의 여액을 수득하는 데 요구되는 시간으로서 보고된다.

VDT의 원리는 케이크 여과 이론에 기초한다[참조문헌: L. Svarovsky, editor, Solid-Liquid Separation, 3rd edition (London, Butterworths, 1990), Chapter 9]. 초기에, 슬러리 중의 고형물을 필터 케이크 지지 역할을 하는 비교적 얇은 필터 매체 상에 적치시킨다. 고형물 층의 연속적인 적치는 필터 케이크, 또는 매트(또는 매트)를 형성한다. 필터 케이크(또는 매트)를 통과하는 여액의 속도는 플록 밀도, 매트 중의 플록 크기 분포, 및 수성상 중의 잔류 중합체 물질의 수준에 좌우된다. 조밀하고 균일한 크기의 플록을 형성하고 수중 잔류 수준이 낮은(즉, 양호한 형성 특징) 응집제가 VDT 시험에서 양호한 배수를 증명하며 그 역도 마찬가지이다.

표 4 기재의 데이터는 CSF 시험에 사용된 제형과 동일한 APAM 프로그램에서 VDT 평가 시리즈에 대한 본 발명 수용성의 음이온성 공중합체의 활성을 설명한다. 기본 처리의 회합된 전분, 알룸, 및 음이온성 응집제 수준은 표 3에 대해 기재된 바와 같다. 실험 및 비교 실시예를 활성 성분으로서 0.4 파운드/톤으로 평가하였다. 1.0초 이상의 배수 시간의 차이는 샘플 간에 통계적으로 유의성이 있는 것으로 간주된다.

표 4.

실시예	0.4 lb./톤 VDT (sec)
1	21.3
2	22.1
3	22.5
4	21.2
비교 실시예 1	23.7
비교 실시예 2	27.0
5	22.0
6	20.6
7	20.5
8	24.9
9	27.5
비교 실시예 3	22.4
비교 실시예 4	23.6
10	21.9
비교 실시예 5	23.6
비교 실시예 6	22.2
비교 실시예 7	23.0
비교 실시예 8	24.2
비교 실시예 9	27.0
비교 실시예 10	33.0
11	21.0
12	20.3
13	20.6
Polyflex CP.3	20.0
AN 956 VLM	28.6
AN 956	25.0
AN 956 VHM	26.2
EM 635	25.6
대조 시험 배수 조절제 없음	32.0

표 4의 데이터는 본 발명의 수용성의 음이온성 공중합체, Polyflex CP.3, 및 통상의 음이온성 폴리아크릴아미드 응집제에 대한 배수 시간 크기의 차이를 증명한다. Polyflex CP.3는 고속 배수 속도를 증명하는 반면에, 통상적인 음이온성 폴리아크릴아미드 응집제는 비교적 느린 배수 속도를 특징으로 하였다. 일반적으로, G-946/B246SF 계면활성제 조합+AIBN 개시제 조합을 이용하여 제조된 수용성의 음이온성 공중합체의 경우, 성능의 동향은 표 3의 최적화된 R/D 활성을 보이는 실시예에 대한 Polyflex CP.3에 필적하였다. 비교 실시예에 대한 VDT 반응은 수성상 pH를 6 이상으로 증가시킬 때 및

MBA의 첨가가 증가함에 따라 현격히 감소하는 것으로 관찰되었다. 대안의 계면활성제계(비교 실시예 3 및 4) 및 개시제계(비교 실시예 5 및 6)으로 제조된 중합체의 비교 실시예는 통상의 음이온성 폴리아크릴아미드의 것과 유사한 불충분한 VDT 배수 반응을 보인다.

중합하면, 유화 계면활성제, 개시제계, 및 수성상 pH의 특정 조합을 이용하면 예기치 않게도 Polyflex CP.3 유기 미립자 기술의 것과 필적할 만한 형성 활성과 R/D를 보이는, 0.75보다 큰 k', 및 175 Pa보다 큰 G'를 특징으로 하는 수용성의 음이온성 공중합체가 산출된다.

본 발명의 바람직한 수용성의 음이온성 공중합체는 A-B 또는 A-B-A 중합체 계면활성제, 2 내지 7의 수성상 pH, 및 수용성 유리 라디칼 개시제를 사용하여 역전 에멀션 중합술을 통해 제조된다.

특히 바람직한 수용성의 음이온성 공중합체는 유화 계면활성제 패키지로서 소르비탄 모노올리에이트와 함께 Hypermer^R B246SF, 또는 IL-2595를, 3 내지 6의 수성상 pH, 및 유리 라디칼 개시제로서 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 사용하여 역전 에멀션 중합술을 통해 제조된다.

전술한 실시예는 단지 설명의 목적상 제공되었을 뿐 어떤식으로든 본 발명을 제한하는 것으로 해석되지 않음이 유지된다. 본 발명은 예시적인 양태를 참조로 기재하였지만, 본원에서 사용된 용어는 제한하는 의미의 용어라기 보다는 설명 및 예증상의 용어임이 이해된다. 본 발명의 일면으로서 이의 범위와 취지로부터 이탈함이 없이, 진술되고 수정된 바와 같이 첨부 특허청구범위의 범위내에서 변경이 가해질 수 있다. 비록 본 발명이 특정 수단, 재료 및 실시양태를 참조로 본원에 기재되었지만, 본 발명을 본원에 개시되는 특정사항에 제한시키고자 하는 것은 아니다. 예를 들면, 바람직한 중합 조건에 따라 제조된 양이온성 및/또는 양쪽성 공중합체 또한 제지 적용에서 특유의 활성을 보일 수 있다. 본 발명의 수용성의 음이온성 공중합체는 또한 폐수처리 적용에서의 응고제 및/또는 응집제와 같은 타 적용에서, 또는 드릴 작업 및/또는 시멘트 가공 적용에서의 유동 조절제로서도 특유의 활성을 나타낼 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

단량체의 수용액을 제조하는 단계,

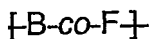
계면활성제 또는 계면활성제 혼합물을 함유하는 탄화수소액에 수용액을 가하여 역전 에멀션을 형성하는 단계,

약 2 내지 7 미만의 pH 범위에서 유리 라디칼 중합에 의해 에멀션 중의 단량체를 중합시키는 단계를 포함하며;

1종 이상의 이블록 또는 삼블록 중합체 계면활성제로 이루어진 1종 이상의 유화 계면활성제를 약 3:100 이상의 1종 이상의 이블록 또는 삼블록 계면활성제:단량체의 양으로 사용하는 유중수 에멀션 중합술을 통해 제조되고;

0.01M NaCl 중의 공중합체 0.0025 내지 0.025 중량%에서 측정된 허긴스 상수(k')가 0.75보다 크고; 4.6 Hz에서 공중합체 용액의 1.5 중량% 활성 성분 에 대한 저장 탄성률(G')이 175 Pa보다 큰, 하기 화학식 I을 포함하는 수용성의 음이온성 공중합체 조성물.

<화학식 I>



상기식에서,

B는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 비이온성 단량체의 중합으로부터 형성된 비이온성 중합체 단편이고;

F는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 음이온성 단량체의 중합으로부터 형성된 음이온성 중합체 단편이며;

B:F의 몰% 비는 95:5 내지 5:95이다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, B가 아크릴아미드, 메타크릴아미드; N-알킬아크릴아미드, N,N-디알킬아크릴아미드; 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트; 아크릴로니트릴; N-비닐 메틸아세트아미드; N-비닐 메틸 포름아미드; 비닐 아세테이트; N-비닐 피롤리돈; 및 이들의 임의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, F가 아크릴산; 메타크릴산; 말레인산; 이타콘산; 아크릴아미도글리콜산; 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산; 3-알릴옥시-2-하이드록시-1-프로판설폰산; 스티렌설폰산; 비닐설폰산; 비닐포스폰산; 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 포스폰산; 및 이들의 임의 혼합물의 유리산 및 염으로 이루어진 군 중에서 선택되는 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 이블록 또는 삼블록 계면활성제가 지방산과 폴리[에틸렌옥사이드]의 폴리에스테르 유도체를 기재로 하는 공중합체인 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, pH가 약 3 내지 약 6인 조성물.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴이 유리 라디칼 개시제로 사용되는 조성물.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 이블록 또는 삼블록 계면활성제:단량체의 비가 약 4:100 이상인 조성물.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 유화 계면활성제 패키지의 HLB가 8 미만인 조성물.

청구항 9.

제 1 항에 있어서, 비이온성 중합체 단편 B가 아크릴아미드이고, 음이온성 중합체 단편 F가 아크릴산의 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 염으로 이루어진 군 중에서 선택되는 조성물.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 계면활성제가 a)유용성 복합 모노카복실산으로부터 유래된 이블록 또는 삼블록 계면활성제와 폴리알킬렌 글리콜로부터 유래된 수용성 성분, 및 b)소르비탄 지방산 에스테르를 포함하고; 수성상의 pH가 3 내지 6이며; 2,2'-아조비스이소부티로니트릴이 유리 라디칼 개시제로 사용되는 조성물.

청구항 11.

셀룰로스 섬유 및 제 1 항의 중합체를 포함하는 조성물.

청구항 12.

셀룰로스 섬유 및 제 9 항의 중합체를 포함하는 조성물.

청구항 13.

제 11 항에 있어서, 셀룰로스 섬유가 펄프 슬러리를 포함하는 조성물.

청구항 14.

제 11 항에 있어서, 셀룰로스 섬유가 종이 또는 판지를 포함하는 조성물.

청구항 15.

셀룰로스 펄프 슬러리에 제 1 항의 수용성의 음이온성 공중합체를 첨가하는 단계를 포함하는 셀룰로스 섬유 조성물의 제조 방법.

청구항 16.

제 15 항에 있어서, 유화 계면활성제가 a)유용성 복합 모노카복실산으로부터 유래된 이블록 또는 삼블록 계면활성제와 폴리알킬렌 글리콜로부터 유래된 수용성 성분, 및 b)소르비탄 지방산 에스테르를 포함하고; 수성상의 pH가 3 내지 6이며; 2,2'-아조비스이소부티로니트릴이 유리 라디칼 개시제로 사용되는 방법.

청구항 17.

제 15 항에 있어서, B가 아크릴아미드이고, F가 아크릴산의 염이며, 아크릴산:아크릴아미드의 몰% 비가 75:25 내지 25:75이며, 유중수 에멀션은 이블록 또는 삼블록 중합체 계면활성제와 유용성 유리 라디칼 개시제로 이루어지며, 합한 친수성-친유성 밸런스가 8 미만인 유화 계면활성제 패키지를 사용하여 제조되며, 제조 공정은 중합된 용액이 물에 첨가될 때 에멀션의 역전을 증진시키기 위하여 브레이크 계면활성제를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 18.

제 17 항에 있어서, 아크릴산:아크릴아미드의 몰% 비가 60:40 내지 40:60인 방법.

청구항 19.

제 18 항에 있어서, 유화 계면활성제가 유용성 복합 모노카복실산으로부터 유래된 1 또는 2종의 중합체 성분과 폴리알킬렌 글리콜로부터 유래된 수용성 성분을 포함하는 중합체 계면활성제, 및 소르비탄 모노올리에이트의 블렌드로 이루어지고; 수성상의 pH가 3 내지 6이며; 2,2'-아조비스이소부티로니트릴이 유리 라디칼 개시제로 사용되는 방법.

청구항 20.

단량체의 수용액을 제조하는 단계,

계면활성제 또는 계면활성제 혼합물을 함유하는 탄화수소액에 수용액을 가하여 역전 단량체 에멀션을 형성하는 단계,

pH를 2 내지 7 범위로 조정하는 단계,

단량체 에멀션을 유리 라디칼 중합에 투입시키는 단계,

중합된 용액이 물에 첨가될 때 에멀션의 역전을 증진시키기 위하여 부가적인 계면활성제를 첨가하는 단계를 포함하며;

이블록 또는 삼블록 중합체 계면활성제와 유용성 유리 라디칼 개시제로 이루어지고 합한 친수성-친유성 밸런스가 8 미만인 유화 계면활성제 패키지를 사용하는 유중수 에멀션 중합술을 통해 존재하는 가교제 없이 제조되고;

0.01M NaCl 중의 공중합체 0.0025 내지 0.025 중량%에서 측정된 허긴스 상수(k')가 0.75보다 크고; 4.6 Hz에서 공중합체 용액의 1.5 중량% 활성 성분에 대한 저장 탄성률(G')이 175 Pa보다 큰 하기 화학식 I의 수용성의 음이온성 공중합체, 및 셀룰로스 섬유를 포함하는 조성물.

<화학식 I>

{B-co-F}

상기식에서,

B는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 비이온성 단량체의 중합으로부터 형성된 비이온성 중합체 단편이고;

F는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 음이온성 단량체의 중합으로부터 형성된 음이온성 중합체 단편이며;

B:F의 몰% 비는 5:95 내지 95:5이다.

청구항 21.

제 20 항에 있어서, B가 아크릴아미드, 메타크릴아미드; N-알킬아크릴아미드, N,N-디알킬아크릴아미드; 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트; 아크릴로니트릴; N-비닐 메틸아세트아미드; N-비닐 메틸 포름아미드; 비닐 아세테이트; N-비닐 피롤리돈; 및 이들의 임의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 조성물.

청구항 22.

제 20 항에 있어서, F가 아크릴산; 메타크릴산; 말레인산; 이타콘산; 아크릴아미도글리콜산; 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산; 3-알릴옥시-2-하이드록시-1-프로판설폰산; 스티렌설폰산; 비닐설폰산; 비닐포스폰산; 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 포스폰산; 및 이들의 임의 혼합물의 유리산 및 염으로 이루어진 군 중에서 선택되는 조성물.

청구항 23.

제 20 항에 있어서, 비이온성 중합체 단편 B가 아크릴아미드이고, 음이온성 중합체 단편 F가 아크릴산의 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 염으로 이루어진 군 중에서 선택되는 조성물.

청구항 24.

(a) 1종 이상의 탄화수소; 및 수성상의 첨가시 에멀션을 형성하기 위한 1종 이상의 이블록 또는 삼블록 계면활성제를 포함하는 계면활성제계를 포함하는 오일상을 제조하는 단계;

(b) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 음이온성 단량체와 1종 이상의 에틸렌계 불포화 비이온성 단량체를 포함하는 수성상을 제조하는 단계;

(c) 상기 수성상(b)를 상기 오일상(a)에 첨가하여 에멀션을 형성하고 중합하는 단계를 포함하며;

이블록 또는 삼블록 계면활성제:단량체의 비는 약 0.03 이상이고, pH는 약 2 내지 약 7로 조정되는,

유중수 에멀션 중합에 의한 중합체의 제조 방법.

청구항 25.

제 24 항에 있어서, 계면활성제계의 합한 친수성-친유성 밸런스가 8 미만인 방법.

청구항 26.

제 24 항에 있어서, pH가 약 3 내지 약 6인 방법.

청구항 27.

제 24 항에 있어서, 이블록 또는 삼블록 계면활성제가 지방산과 폴리[에틸렌옥사이드]의 폴리에스테르 유도체를 기재로 하는 공중합체인 방법.

청구항 28.

제 24 항에 있어서, 에틸렌계 불포화 비이온성 단량체가 아크릴아미드, 메타크릴아미드; N-알킬아크릴아미드, N,N-디알킬아크릴아미드; 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트; 아크릴로니트릴; N-비닐 메틸아세트아미드; N-비닐 메틸 포름아미드; 비닐 아세테이트; N-비닐 피롤리돈; 및 이들의 임의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 방법.

청구항 29.

제 24 항에 있어서, 에틸렌계 불포화 비이온성 단량체가 아크릴산; 메타크릴산; 말레인산; 이타콘산; 아크릴아미도글리콜산; 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산; 3-알릴옥시-2-하이드록시-1-프로판설폰산; 스티렌설폰산; 비닐설폰산; 비닐포스폰산; 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 포스폰산; 및 이들의 임의 혼합물의 유리산 및 염으로 이루어진 군 중에서 선택되는 방법.

요약

본 발명은, 0.01M NaCl에서 측정된 0.75보다 큰 허긴스 상수 (k') 및 4.6 Hz에서 1.5 중량% 활성성분 중합체 용액에 대한 175 Pa보다 큰 저장 탄성률 (G')를 특징으로 하는, 가교제를 사용하지 않는 유중수 중합술을 통해 제조된 수용성의 음이온성 공중합체를 배수 보조제로 사용하는 제지 방법 및 조성물에 관한 것이다.

색인어

음이온성 공중합체, 제지, 배수 보조제, 허긴스 상수, 저장 탄성률