

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08F 2/28 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년04월25일 10-0574146 2006년04월19일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2002-7003648	(65) 공개번호	10-2002-0034192
(22) 출원일자	2002년03월20일	(43) 공개일자	2002년05월08일
번역문 제출일자	2002년03월20일		
(86) 국제출원번호	PCT/SE2000/002233	(87) 국제공개번호	WO 2001/36491
국제출원일자	2000년11월14일	국제공개일자	2001년05월25일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리제, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터어키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 남아프리카,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장	99850174.6	1999년11월19일	유럽특허청(EPO)(EP)
	60/166,564	1999년11월19일	미국(US)

(73) 특허권자

악조 노벨 엔.브이.
네덜란드 엔엘-6800 에스비 아르넴 피.오.박스 9300

(72) 발명자

고르진스키,마레크
독일,뒤렌52349,암코르텐바흐쇼프3

비어만,크리스티안
독일,뒤렌52349,퀸넨슈트라쎄12

마헤리,헤리버트요.
독일,크로이츠우52372,알텐바이허15

안데르손, 아르네
스웨덴, 스테눔순트에스-44446, 다그스뉘데비겐2

(74) 대리인 강명구
 강석용

심사관 : 홍성란

(54) 습-강도 강화제 및 그 제조방법

요약

본 발명은 질소 함유 폴리머를 소수성 화합물과 반응시켜 질소 함유 폴리머에 포화된 소수성 측쇄 치환체를 제공하는 제 1 단계, 수득된 생성물을 가교제와 반응시켜 양이온성 습-강도 수지를 형성하는 제 2 단계, 형성된 습-강도 수지의 존재 하에서 하나 이상의 에틸렌형 불포화 모노머를 유화 중합시키는 제 3 단계를 포함한 종이 습-강도 강화제 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 습-강도 수지 및 강화제에 관계한다. 본 발명은 또한 상기 수지 및 강화제를 셀룰로오스 현탁액에 사용하여 종이를, 특히 티슈 종이를 제조하는 방법과 습-강도 수지 및 강화제를 함유한 종이, 특히 티슈 종이에 관계한다.

명세서

기술분야

본 발명은 종이 습-강도 강화제 및 그 제조방법에 관계한다. 본 발명은 또한 수성 셀룰로오스 현탁액에 종이 습-강도 강화제를 첨가하는 단계를 포함한 제지방법과 종이 습-강도 강화제를 포함한 종이에 관계한다. 추가로 본 발명은 수성 셀룰로오스 현탁액에 대한 첨가제로서 종이 습-강도 강화제의 용도에 관계한다.

배경기술

제지분야에서 에피클로로히드린 기초 수지, 예컨대 폴리아미노아미드 에피클로로히드린 수지와 같은 습-강도 강화제가 오랫동안 종이의 강도를 향상시키기 위해서 사용되어왔다. 이러한 수지는 US 3,700,623 및 US 3,772,076에 발표된다. 종이의 습-강도는 특히 습한 조건 하에서 사용 중 인열, 파열 및 찢김을 견디고 물리적 완전성을 유지하는 능력에 관계한다. 습-강도 강화된 종이의 또 다른 중요한 성질은 특히 티슈의 경우에 부드러움이다. 부드러움은 종이를 피부에 대고 문지를 때 느끼는 촉각이다.

US 5,200,036은 종이의 습-강도를 향상시키는 습-강도 강화제를 발표한다. 중합 가능한 불포화 탄화수소 부분을 도입하여 에틸렌형 불포화 측쇄 치환체를 제공함으로써 양이온성 폴리아미노아미드 에피클로로히드린 수지가 변성된다. 이 수지가 라텍스 형성 모노머에 도입되고 공중합이 일어나 수지의 중합 가능한 불포화 탄화수소 부분과 라텍스 형성 모노머 간에 결합이 형성된다. 형성된 라텍스 입자의 현탁액을 얻기 위해서 유화제가 첨가된다. 위에서 언급된 형태의 수지가 유화제로 사용되기도 한다. 보통 수지가 단독 유화제로 사용될 경우에 충분히 효과적이지 못하므로 추가 화합물과 조합으로 사용된다.

US 5,314,721은 그 말단기가 7개 이상의 탄소원자를 가지며 모노 카르복실산으로부터 유도된 장-쇄 지방족 탄화수소 라디칼로 치환되는 양이온성 폴리아미노아미드에 기초한 수지를 포함한 비닐 폴리머 분산물 제조방법을 발표한다. 수득된 생성물은 사이징제로서 사용된다.

US 4,416,729는 직쇄형 폴리아미도아민을 α, β -에틸렌형 불포화 카르복실 화합물과 접촉시켜 치환된 폴리아미도아민을 형성하고, 치환된 폴리아미도아민을 폴리아민과 접촉시켜 부속 아민기를 갖는 측쇄형 폴리아미도아민을 형성하고, 측쇄형 폴리아미도아민을 에피할로히드린과 접촉시켜 측쇄형 폴리아미도아민 상에 경화 가능한 부속 암모늄 부분을 형성하는 단계를 포함한 습-강도 첨가제 제조방법을 발표한다. US 4,416,729는 티슈 종이 제조용으로 습-강도 첨가제의 용도를 발표하지 않는다.

에피클로로히드린 기초 수지가 어떤 분야에서 적절한 습-강도와 유화 성질을 가질지라도 개선된 종이 습-강도 첨가제 및 제조방법을 제공할 수 있는 것이 바람직할 것이다. 또한 개선된 부드러움을 갖는 습-강도 수지 및 첨가제를 제공한다면 바람직할 것이다. 추가로 개선된 유화 성질을 갖는 수지를 제공한다면 바람직할 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 따르면 습-강도 수지상에 측쇄 치환체를 제공하는 소수성 탄화수소기와 폴리머 입자를 함유한 조성물에 의해서 종이 습-강도 강화제가 개선됨이 발견되었다. 이러한 습-강도 수지 및 강화제 제조방법도 발견되었다. 본 발명의 방법에 따라 제조된 습-강도 수지 및 강화제가 흡수성에 악영향을 주지 않으면서 종이에 향상된 부드러움을 제공한다는 사실도 발견되었다.

특히 본 발명은 포화된 소수성 측쇄 치환체(hydrophobic side-chain substituents)를 갖는 양이온성 질소 함유 폴리머를 포함한 습-강도 수지와 폴리머 입자를 포함한 종이 습-강도 첨가제에 관계한다. 본 발명은 질소 함유 폴리머를 소수성 화합물과 반응시켜 질소 함유 폴리머에 포화된 소수성 측쇄 치환체를 제공하는 제 1단계, 수득된 생성물을 가교제와 반응시켜 양이온성 습-강도 수지를 형성하는 제 2단계, 형성된 습-강도 수지의 존재 하에서 하나 이상의 에틸렌형 불포화 모노머를 유화 중합시키는 제 3단계를 포함한 종이 습-강도 강화제 제조방법에 관계한다. 또한 본 발명은 위에서 언급된 처음 두 단계에 따라 새로운 습-강도 수지를 제조하는 방법과 제조된 습-강도 수지에 관계한다. 본 발명은 또한 종이 습강도 수지나 강화제를 셀룰로오스 현탁액에 첨가하는 단계를 포함한 제지방법과 종이 제조용 종이 습강도 수지나 강화제의 용도에 관계한다. 본 발명은 또한 종이 습-강도 수지나 강화제를 포함한 종이에 관계한다.

본 발명은 종이에 향상된 습-강도 성질을 부여하는 능력을 갖는 수지와 작용제를 제공한다. 본 발명은 또한 단순하고 편리하고 효과적인 종이 습-강도 수지나 강화제 제조 루트를 제공한다.

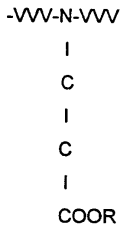
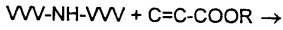
본 발명은 부드러움이 향상된 종이 제조를 가능케 하는 종이 습-강도 수지나 강화제를 제공한다. 종이 스위트의 부드러움은 식 $RWS(\%) = (WS/DS) \cdot 100$ 에 따라서 습-인장 지수와 건조-인장지수간의 비율로서 정의된 상대 습-강도값을 수단으로 추정되며, RWS는 상대 습-강도를 나타내며 WS는 습-인장 지수 DS는 건조-인장지수를 나타낸다. 그러므로 RWS는 부드러움의 정도로서 RWS가 높을수록 종이가 부드럽다. 본 발명의 습-강도 수지나 강화제는 향상된 유화 성질을 제공하며 바람직하지 않은 거품 형성을 가져올 수 있는 추가 화합물 없이 단독 유화제로서 사용될 수 있다.

"습-강도 강화제"는 이러한 강화제를 함유하지 않은 종이에 비해서 더 큰 습-강도를 부여할 수 있는 작용제를 말한다. 습-강도 강화제는 습-강도 수지를 포함한다. "습-강도 수지"는 이러한 수지를 함유하지 않은 종이에 비해서 더 큰 습-강도를 부여할 수 있는 수지를 말한다.

종이 습-강도 강화제 제조방법은 질소 함유 폴리머를 소수성 화합물과 반응시켜 질소 함유 폴리머에 포화된 소수성 측쇄 치환체를 제공하는 제 1단계, 수득된 생성물을 가교제와 반응시켜 양이온성 습-강도 수지를 형성하는 제 2단계, 형성된 습-강도 수지의 존재 하에서 하나 이상의 에틸렌형 불포화 모노머를 유화 중합시키는 제 3단계를 포함한다. 한 구체예에 따르면 제 1단계와 제 2단계 사이에 첨가되거나 제 2단계 이후에 첨가된 2개 이상의 이차 또는 일차 아민기를 갖는 폴리아민은 반응되지 않는다.

질소 함유 폴리머는 특히 폴리아미노아미드(polyaminoamide), 폴리아민(polyamine) 또는 기타 질소 함유 폴리머이다. 폴리카르복실산, 특히 디카르복실산과 폴리아민의 반응생성물을 구성할 수 있는 폴리아미노아미드가 선호된다. "카르복실산(carboxylic acid)"은 무수물과 에스테르와 같은 카르복실 유도체를 포함한다. 적합한 폴리카르복실산은 포화 또는 불포화 지방족 또는 방향족 디카르복실산을 포함한다. 10개 미만의 탄소를 함유한 폴리카르복실산이 선호된다. 적합한 폴리카르복실산은 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산 및 이의 유도체를 포함한다. 이러한 화합물의 혼합물이 적용될 수도 있다. 적합한 폴리아민은 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민, 디프로필렌트리아민과 같은 폴리알킬렌 폴리아민을 포함한다. EP 802 215 A1의 방법에 따라 제조된 폴리아미노아미드도 사용될 수 있다. 질소 함유 화합물의 분자량은 100-50000, 특히 500-10000이다. 폴리카르복실산에 대한 폴리아민의 비율은 0.49:1-1.49:1, 특히 1.3:1미만, 예컨대 1.3:1-0.7:1이다. 특히 디에틸렌트리아민과 아디프산이 반응하여 폴리아미노아미드를 형성한다.

사용된 소수성 화합물은 카르복실레이트 또는 이의 유도체를 포함한다. 질소 함유 폴리머와 소수성 화합물 간의 소수화 반응은 알킬레이션, 비닐로그 첨가(vinyllog addition) 또는 기타 반응을 통해서 수행된다. 비닐로그 첨가반응은 다음 반응식으로 예시된다;



여기서 VVV-NH-VVV는 질소 함유 폴리머이고 C=C-COOR은 비닐기 함유 소수성 화합물이다. 소수성 화합물의 비닐기, 즉C=C기는 폴리머의 질소원자와 반응할 수 있다. R은 소수성 화합물의 소수성기로서 알킬, 알케닐, 아릴, 시클로알킬 또는 시클로알케닐기이다. 비닐로그 반응이 적용될 수 있는 경우에 폴리머의 질소원자와 반응한 이후에 소수성 화합물의 불포화 비닐기가 포화된다.

한 구체예에 따르면 소수성 화합물은 포화 화합물 또는 불포화 화합물이며 포화된 소수성 측쇄 치환체를 갖는 질소 함유 폴리머를 가져온다.

소수성 화합물은 최대 40개, 특히 6-40, 더더욱 8-40개의 탄소를 함유한 소수성기를 포함할 수 있다.

소수성 화합물의 소수성 체인은 공유결합을 통해서 하나 이상의 헤테로 원자를 함유할 수 있는 원자쇄를 통해 질소 함유 폴리머에 부착될 수 있다.

소수성 화합물은 (메트)아크릴레이트[(meth)acrylate], 알케닐(메트)아크릴레이트, 알킬(메트)아크릴아미드, 에스테르, 에테르, 디아조 화합물, 카르복실산, 산 무수물 에폭사이드, 알킬 술포네이트, 알킬 술페이트 및 이의 혼합물이나 유도체에서 선택된다. 라우릴 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, N-알킬(메트)아크릴아미드, N-알킬아미노알킬(메트)아크릴아미드, N,N-디알킬아미노알킬(메트)아크릴아미드, N-알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트, N,N-디알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트, 헥실 클로라이드, 2-에틸헥실 클로라이드, 옥틸 클로라이드, 데실 클로라이드, 도데실 클로라이드, 헥사데실 클로라이드, 옥타데실 클로라이드, 에틸 에폭사이드, 프로필 에폭사이드, (n-,t-,l-)부틸 에폭사이드, 펜틸 에폭사이드, 헥실 에폭사이드, 2-에틸-헥실 에폭사이드, 옥틸 에폭사이드, 데실 에폭사이드, 도데실 에폭사이드, 헥사데실 에폭사이드, 옥타데실 에폭사이드, 헥센, 2-에틸-헥센, 옥텐, 데센, 도데센, 헥사데센, 옥타데센이 예시된다.

반응은 물에서 수행되거나 반응 조건 하에서 반응에 참여하지 않으면서 반응물을 적어도 부분적으로 용해할 수 있는 유기 용매, 예컨대 메탄올, 에탄올, 에틸렌글리콜에서 수행될 수 있다. 이러한 용매의 혼합물도 사용될 수 있다. 특히 물에서 반응이 수행된다. 소수성 화합물에 대한 질소 함유 폴리머의 몰 비율(아미노 몰에 기초한)은 1:1이상, 특히 2:1-99:1, 더더욱 3:1-40:1이다. 반응온도는 25-150°C, 특히 60-90°C이다.

제 2단계에서 소수화된 질소 함유 폴리머는 가교제와 반응된다. 가교제는 수지를 가교결합 시키거나 셀룰로오스 섬유에 결합을 형성시킬 수 있는 화합물을 말한다. EP 802 215 A1에서 인트라링커라 칭하는 가교제는 에피할로히드린(예, 에피클로로히드린), 디에폭사이드, 디아크릴레이트, 디아크릴아미드, 디메타크릴아미드, 이의 혼합물이나 유도체를 포함한다. 가교제로서 에피클로로히드린이 선호된다.

반응은 수용액에서 수행되거나 에탄올, 프로판올과 같은 물 이외의 용매를 사용하여 수행된다. 용매는 사용된 반응조건 하에서 반응물과 반응하지 않는 것이 좋다. 특히 물에서 반응이 수행된다. 반응온도는 0-150°C, 특히 4-80°C이다. 반응물 조성물에서 가교제에 대한 소수화된 질소 함유 폴리머의 몰 비율(아미노 몰에 기초한)은 10:1-1:10, 특히 2:1-1:2이다.

제 3단계에서 본 방법은 제 2단계 이후에 형성된 습-강도 수지의 존재 하에서 하나 이상의 에틸렌형 불포화 모노머를 유화 중합시키는 단계를 포함한다. 모노머는 스티렌, 부타디엔, 비닐 아세테이트, 비닐 아미드, 알킬(메트)아크릴아미드, 알킬(메트)아크릴레이트(예, 메틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 부틸 글리시딜(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 옥타데실(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, 이소프렌, 1,6-헥사디올 디아크릴레이트, 또는 이의 혼합물이나 유도체에서 선택된다. 중합공정의 결과로서 형성된 습-강도 수지가 형성

된 폴리머 입자에 부착되어 습-강도 강화제를 생성한다. 중합반응 개시제로서 종래의 개시제가 사용된다. 예컨대, Wako VA 044가 사용된다. 수용성인 개시제가 선호된다. 유화중합반응에서 습-강도 수지는 입자 형성동안 유화제로 작용한다. 형성된 입자는 위에서 예시된 중합 가능한 에틸렌형 불포화 모노머로 구성된다. 반응은 물, 유기용매(예, 에탄올, 프로판올), 유기용매 혼합물, 또는 물과 유기용매의 혼합물에서 수행된다. 반응온도는 4-150°C, 특히 30-90°C이다. 모노머에 대한 수지의 중량비는 100:1-1:100, 특히 10:1-1:50이다.

본 발명은 또한 위에서 언급된 제 1 및 2단계를 포함한 습-강도 수지 제조방법에 관계한다.

본 발명은 또한 포화된 소수성 측쇄 치환체를 갖는 양이온성 질소 함유 폴리머와 가교제의 유도체를 포함한 습-강도 수지와 폴리머 입자를 포함한 습-강도 강화제에 관계한다.

폴리머 입자는 위와 같이 모노머를 중합하여 형성된다. 특히 모노머는 스티렌, 아크릴레이트, 이의 혼합물이나 유도체에서 선택된다.

양이온성 질소 함유 폴리머는 폴리머의 질소 원자에 부착된 가교제의 유도체와 포화된 소수성 측쇄 치환체를 갖는다.

질소 함유 폴리머의 예는 공지된 방법에 따라 제조된 시판 제품을 포함한다. 특히 폴리아미노아미드, 알킬 폴리아민, 폴리이민 및 폴리비닐아민을 예로 들 수 있다.

포화된 소수성 측쇄 치환체는 질소 함유 폴리머의 질소 원자에 부착된다. 포화된 소수성 측쇄 치환체는 공유결합에 의해서 헤테로 원자를 통해서 질소 함유 폴리머의 질소 원자에 연결될 수 있는 소수성 직쇄 또는 측쇄 탄화수소쇄를 함유한 소수성기를 포함한다. 소수성기는 고리 탄화수소를 포함한 고리형 쇄를 포함한다. 직쇄, 측쇄 및 고리 탄화수소의 조합도 소수성기의 개념에 포함된다.

소수성 측쇄의 소수성기는 최대40개, 특히 6-40, 더더욱 8-40개의 탄소원자를 포함한다.

소수성 측쇄 치환체는 알킬(메트)아크릴레이트, 알킬(메트)아크릴아미드, 에스테르, 에테르, 디아조 화합물, 카르복실산, 산 무수물, 에폭사이드, 알킬 술포네이트, 알킬 술페이트 및 이의 혼합물이나 유도체에서 선택된다.

라우릴 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, N-알킬(메트)아크릴아미드, N-알킬아미노알킬(메트)아크릴아미드, N,N-디알킬아미노알킬(메트)아크릴아미드, N-알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트, N,N-디알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트, 헥실 클로라이드, 2-에틸헥실 클로라이드, 옥틸 클로라이드, 데실 클로라이드, 도데실 클로라이드, 헥사데실 클로라이드, 옥타데실 클로라이드, 에틸 에폭사이드, 프로필 에폭사이드, (n-,t-,l-)부틸 에폭사이드, 펜틸 에폭사이드, 헥실 에폭사이드, 2-에틸-헥실 에폭사이드, 옥틸 에폭사이드, 데실 에폭사이드, 도데실 에폭사이드, 헥사데실 에폭사이드, 옥타데실 에폭사이드, 헥센, 2-에틸-헥센, 옥텐, 데센, 도데센, 헥사데센, 옥타데센이 예시된다.

다른 적합한 치환체는 알킬, 알케닐, 아르알케닐, 아르알킬, 케텐 이합체 또는 멀티머(multimer)에서 선택된 기를 함유한 치환된 숙신산 무수물에서 유도될 수 있다. 추가적인 예는 WO98/39376 화합물에서 유도된다.

가교제는 질소 함유 폴리머에 부착되어서 질소 함유 폴리머 또는 셀룰로오스 섬유에 결합을 생성할 수 있게 한다. 가교제는 에피클로히드린(예, 에피클로로히드린), 디에폭사이드, 디아크릴레이트, 디메타크릴레이트, 디아크릴아미드, 디메타크릴아미드, 이의 혼합물이나 유도체를 포함한다. 가교제로서 에피클로로히드린이 선호된다.

한 구체예에 따르면 양이온성 질소 함유 폴리머는 포화된 소수성 측쇄를 갖는 폴리아미노아미드-에피클로로히드린 수지나 폴리아민-에피클로로히드린 수지이다. 양이온성 수지의 질소원자중 10%이상, 특히 최대100%는 양이온성 기를 포함한다. 수지의 질소원자중 최대100%는 최대50%, 특히5-30%의 소수성 기를 포함한다. 습-강도 강화제는 용매에 용해된 습-강도 수지와 폴리머 입자의 조성물을 포함하고, 특히 습-강도 강화제는 수성 조성물을 포함한다. 수성 조성물은 5-50 중량%의 고체 함량을 갖는다.

본 발명은 위에서 발표된 습-강도 수지에 관계한다.

본 발명은 종이, 특히 티슈 제조용으로 발표된 종이 습-강도 수지 및 습-강도 강화제의 사용에 관계한다. 이때 셀룰로오스 섬유를 함유한 수성 현탁액에 수지나 강화제가 첨가된다. 건조 셀룰로오스 섬유에 첨가된 수지의 양은 건조 셀룰로오스 섬유 1톤당 1-70, 특히 5-50, 더더욱 15-50, 더더욱 25-50kg이다. 제조된 종이의 질량은 70g/m²미만, 특히 60g/m²미만,

더더욱 40g/m²미만이다. 종이 습-강도 수지 및 습-강도 강화제는 수지, 물, 유화된 입자를 포함한 수성 분산물로서 제조된다. 이 분산물은 수성 셀룰로오스 현탁액에 첨가되어서 종이-형성 셀룰로오스 섬유를 처리한다. 종이 습-강도 수지 및 습-강도 강화제가 제조된 종이에 첨가되어서 종이 표면이 처리된다. 게다가 종이 제조에 사용되는 공지 시약, 예컨대 사이징제, 유연제, 보유제, 탈수제, 건조 강도 강화제, 전하 조절제, 또는 구아르 검, 카르복시메틸 셀룰로오스, 폴리아크릴아미드, 폴리스티렌과 같은 기타 물질과 조합으로 종이 습-강도 수지 및 습-강도 강화제가 첨가될 수 있다. 또한 점토, 탄산칼슘, 이산화티타늄, 탈크, 규산알루미늄, 황산칼슘, 규산칼슘, 및 WO97/37080에 발표된 전통적인 충전제가 첨가될 수 있다. 그리고 습-강도 강화제가 임의의 비율로 셀룰로오스 섬유 함유 현탁액에 첨가될 수 있다. 습-강도 수지 및 습-강도 강화제가 수성 셀룰로오스 현탁액에 첨가되기 이전에 독성 물질(예, 클로로프로판디올)을 셀룰로오스 현탁액에 첨가하지 않도록 이온교환, 전기투석, 효소처리, 여과, 증기 처리와 같은 수단에 의해서 습-강도 수지 및 습-강도 강화제를 함유한 수성 분산물의 독성 부산물이 제거된다. 이러한 방법은 EP666 242 A1, EP510 987 A1, WO92/22601에 발표된다.

본 발명은 또한 습-강도 수지 및 습-강도 강화제를 수성 셀룰로오스 현탁액에 첨가하는 단계를 포함한 종이, 특히 티슈 제조방법에 관계한다. 또한 본 발명은 습-강도 수지 및 습-강도 강화제를 포함한 종이, 특히 티슈에 관계한다. 티슈는 두 가지 핵심 요소인 티슈 종이라 칭하는 평탄한 재료로 형성된 기질과 기질에 포함된 연화약을 포함한 개인위생용으로 사용되는 얼굴, 손, 및 화장 티슈와 같은 물품이다. 티슈 종이는 가정용이나 산업용으로 사용되며 키친 롤과 같은 수단으로 물체를 닦는다. 티슈 종이는 일반적으로 습-강도 강화제가 첨가된 셀룰로오스 섬유 수성 현탁액으로 제조된다. 이후에 셀룰로오스 섬유 함유 수성 현탁액은 진공 탈수, 대향하는 기계부재(예, 원통형 롤)에 의한 압축을 수단으로 7-25% 물 농도로 탈수되어 습한 셀룰로오스 섬유 함유 웹이 획득된다. 탈수된 웹은 전달동안 추가로 압축되고 양키 건조기로 공지된 스팀 드럼에 의해서 건조된다. 웹과 다중 양키 건조기 드럼에 진공이 적용되어 드럼 사이에 추가 압축이 일어나 티슈 종이 구조가 형성된다. 기질은 단일한 티슈 종이로 구성되거나 두개 이상의 티슈 종이 라미네이트로 구성될 수 있다. 어느 경우든 티슈 종이로 기질이 형성되므로 주 평면에서 치수에 비해 비교적 얇을 것이다. 비교적 얇은 평면 재료로서 기질은 두개의 주 평면을 갖는다. 티슈 종이의 4가지 중요한 물성은 강도, 부드러움, 수계에 대한 흡수성, 특히 젖었을 때 린트 내성이다(WO95/01478). 티슈 종이 제조 방법은 WO95/01478에 발표된다. 티슈 종이의 또 다른 용도는 인체를 닦아서 물질을 제거하고 방출물을 수용하는 것이다. 본 발명의 습-강도 수지 및 습-강도 강화제는 6-40개, 특히 8-40개의 탄소원자 함유 소수성 측쇄를 갖는다. 소수성 측쇄는 알킬(메트)아크릴레이트, 알킬(메트)아크릴아미드, 에스테르, 에테르, 디아조 화합물, 카르복실산, 산 무수물, 에폭사이드, 알킬 술포네이트, 알킬 술페이트 및 이의 혼합물이나 유도체에서 선택된다. 다른 적합한 소수성 측쇄는 알킬, 알케닐, 아르알케닐, 아르알킬, 케텐 이합체 또는 멀티머(multimer)에서 선택된기를 함유한 치환된 숙신산 무수물에서 유도될 수 있다. 추가적인 예는 WO98/39376, US9,922,243 화합물에서 유도된다. 제조된 종이의 질량은 70g/m²미만, 특히 60g/m²미만, 더더욱 40g/m²미만이다. 건조 셀룰로오스 섬유에 첨가된 수지의 양은 건조 셀룰로오스 섬유 1톤당 1-70, 특히 5-50, 더더욱 15-50, 더더욱 25-50kg이다. 한 구체예에 따르면 본 발명의 종이 습-강도 수지 및 습-강도 강화제가 수성 셀룰로오스 현탁액에 건조 셀룰로오스 섬유 1톤당 5-50kg의 양으로 첨가될지라도 양이온성 또는 양쪽성 폴리아크릴아미드와 같은 합성 건조 강도 강화제나 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC), 전분, 구아르 검과 같은 추가 건조 강도 강화제가 본 발명의 종이 습-강도 수지 및 습-강도 강화제와 조합으로 첨가된다. 제조된 티슈 종이의 건조 강도를 조절하기 위해서 당해 분야의 숙련자는 적절한 소수성 습-강도 수지나 강화제를 선택하여 필요한 티슈 종이를 획득할 수 있지만 티슈 종이의 습 강도는 적절한 양의 수지나 강화제를 수성 현탁액에 첨가하여 조절될 수 있다. 따라서 높은 습 강도를 갖는 티슈 종이 쉽게 제조될 수 있다.

실시예

실시예1

폴리아미노아미드(PAIM)와 소수성 화합물의 반응(비닐로그 첨가반응): 240g(0.60 아미노-몰 당량)PAIM(물에 53%)과 27.3g(0.15몰)2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHAc)가 6시간 30분간 80°C에서 가열된다. 이후에 176g의 물이 첨가되고 용액을 실온으로 냉각한다. 아크릴레이트 전환율은 99.7%이다.

위에서 소수화된 307g의 PAIM용액이 6°C에서 6분간 30ml의 에피클로로히드린과 반응된다. 이후에 온도가 20°C까지 상승된다. 이후에 온도가 50°C까지 증가되고 120mPa의 점도에 도달되고 155ml의 물이 첨가되고 온도가 65°C로 조절되어 점도가 120mPa가 되게 한다. 11ml의 황산(50%)을 첨가하여 pH를 3.5로 조절하고 반응이 종결된다.

유화중합:스티렌에 대한 수지의 비율은 1:2이다.

위에서 제조된 습 강도 수지 47g, 104g의 물, 및 1.5ml의 소포제(물에서 10%)의 용액에 질소가 주입된다. 온도가 50°C로 증가되고 0.5g Wako VA 044 및 1ml스티렌이 용액에 첨가된다. 10분 후에 추가 스티렌(총 25g)이 첨가된다. 50°C에서 5시간 후에 온도가 70°C로 상승되고 이 온도에서 한 시간 유지한다.

실시예2

폴리아미노아미드(PAIM)와 2-에틸헥실아크릴레이트의 반응(비닐로그 첨가반응):82g(0.20 아미노-몰 당량)PAIM(물에 52%), 1.84g(0.01몰)2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHAc) 및 43g의 물이 2시간동안 80℃에서 가열된다. 아크릴레이트 전환율은 98.9%이다.

위에서 소수화된 125g의 PAIM용액에 6℃에서 6분간 15.4ml의 에피클로로히드린(ECH)이 첨가된다. 이후에 온도가 20℃까지 상승된다. 이후에 온도가 65℃까지 증가되고 120mPa의 점도에 도달되고 86ml의 물이 첨가되고 온도가 65℃로 조절되어 점도가 120mPa가 되게 한다. 11ml의 황산(50%)을 첨가하여 pH를 3.5로 조절하고 반응이 종결된다.

유화중합:스티렌에 대한 수지의 비율은 1:0.5이다.

위에서 제조된 습 강도 수지88.5g, 92g의 물, 및 1.5ml의 소포제(물에서 10%)의 용액에 질소가 주입된다. 온도가 45℃로 증가되고 0.04g Wako VA 044 및 2ml스티렌이 용액에 첨가되고 온도가 50℃로 증가된다. 10분 후에 추가 스티렌(총 12g)이 첨가된다. 50℃에서 3시간 후에 반응 혼합물이 실온으로 냉각된다.

실시예3

260g(0.65 아미노-몰 당량)PAIM(물에 53%)과 25% 41.0g(0.16몰)도데실 아크릴레이트가 4시간 30분간 80℃에서 가열된다(비닐로그 첨가반응). 이후에 211g의 물이 첨가되고 용액을 실온으로 냉각한다.

위에서 소수화된 302g의 PAIM용액이 6℃에서 4분간 30ml(0.20몰)의 에피클로로히드린(ECH)과 반응된다. 이후에 온도가 20℃까지 상승된다. 이후에 온도가 50℃까지 증가되고 120mPa의 점도에 도달되고 185ml의 물이 첨가되고 온도가 65℃로 조절되어 점도가 120mPa가 되게 한다. 10ml의 황산(50%)을 첨가하여 pH를 3.5로 조절하고 반응이 종결된다.

유화중합:수지/스티렌의 비율은 1:1이다.

위에서 제조된 습 강도 수지75.0g, 100ml의 물, 및 1ml의 소포제(물에서 10%)의 용액에 질소가 주입된다. 온도가 50℃로 증가되고 30mg Wako VA 044 및 1ml스티렌이 용액에 첨가된다. 10분 후에 추가 스티렌(총 20.5g)이 첨가된다. 50℃에서 5시간 후에 온도가 70℃로 증가되고 한 시간 유지된다.

실시예4

유화중합에서 스티렌 대신에 부틸 아크릴레이트가 사용된다. 실시예3의 습 강도 수지(13%고체)75.0g과 1.5g의 소포제(물에서 10%)의 용액에 질소가 주입된다. 온도가 45℃로 증가되고 0.03g Wako VA 044 및 2ml부틸 아크릴레이트가 용액에 첨가되고 온도가 50℃로 증가된다. 10분 후에 스티렌(총 14.2ml)이 첨가된다. 50℃에서 2시간 50분 후에 온도가 70℃로 증가되고 한 시간 유지된다.

실시예5

PAIM을 소수화 시키는데 25% 2-에틸헥실 아크릴레이트가 사용되었다. 유화중합: 121g의 실시예1의 습 강도 수지(고체 28%), 131g물 및 1ml소포제(물에서 10%)의 용액에 질소가 주입된다. 온도가 45℃로 증가되고 0.04g Wako VA 044 및 2ml의 모노머 혼합물(스티렌:1,6-헥산디올 디아크릴레이트=0.375:1.125)이 용액에 첨가되고 온도가 50℃로 증가된다. 10분 후에 모노머 혼합물(총 17g)이 첨가된다. 50℃에서 3시간 후에 실온으로 냉각된다.

실시예6

PAIM을 소수화 시키는데 25% 2-에틸헥실 아크릴레이트가 사용되었다. 스티렌과 t-부틸 아크릴레이트(0.45:0.05)의 모노머 혼합물이 사용되었다.유화중합: 121g의 실시예1의 습 강도 수지(고체28%), 131g물 및 1ml소포제(물에서 10%)의 용액에 질소가 주입된다. 온도가 45℃로 증가되고 0.04g Wako VA 044 및 2ml의 모노머 혼합물(스티렌:t-부틸 아크릴레이트=0.45:0.05)이 용액에 첨가되고 온도가 50℃로 증가된다. 10분 후에 모노머 혼합물(총 17.0g)이 첨가된다. 50℃에서 3시간 후에 실온으로 냉각된다.

실시예7

630g(1.67 아미노-몰 당량)PAIM(물에 56%)과 12%(0.2몰)도데실 아크릴레이트가 6시간 동안 80℃에서 가열된다(비닐 로그 첨가반응). 이후에 326g의 물이 첨가되고 용액을 실온으로 냉각한다. 아크릴레이트 전환율은 99%이상이다.

위에서 소수화된 1005g의 PAIM이 6℃에서 4분간 155g(1.68몰)의 에피클로로히드린(ECH)과 반응된다. 이후에 온도가 20℃까지 상승된다. 이후에 온도가 50℃까지 증가되고 120mPa의 점도에 도달되고 287ml의 물이 첨가되고 온도가 65℃로 조절되어 점도가 100mPa가 되게 한다. 50ml의 황산(50%)과 513ml물을 첨가하여 pH를 3.5로 조절하고 반응이 종결된다.

실시예8

309.5g(0.81 아미노-몰 당량)PAIM(물에 55%)과 15%(0.12몰)벤질 클로라이드가 6시간 동안 60℃에서 가열된다(알킬화 반응). 이후에 혼합물을 실온으로 냉각한다.

위에서 소수화된 125.5g의 PAIM이 6℃에서 4분간 17.7g(0.19몰)의 에피클로로히드린(ECH)과 반응된다. 이후에 온도가 20℃까지 상승된다. 이후에 온도가 50℃까지 증가되고 120mPa의 점도에 도달되고 33ml의 물이 첨가되고 온도가 65℃로 조절되어 점도가 100mPa가 되게 한다. 6ml의 황산(50%)을 첨가하여 pH를 3.5로 조절하고 반응이 종결된다.

실시예9

350g(0.91 아미노-몰 당량)PAIM(물에 55%)과 15%(0.14몰)2-에틸헥실 글리시딜 에테르가 7.5시간 동안 60℃에서 가열된다(알킬화 반응). 이후에 혼합물을 실온으로 냉각한다.

위에서 소수화된 130.4g의 PAIM이 6℃에서 4분간 17.7g(0.19몰)의 에피클로로히드린(ECH)과 반응된다. 이후에 온도가 20℃까지 상승된다. 이후에 온도가 50℃까지 증가되고 120mPa의 점도에 도달되고 33ml의 물이 첨가되고 온도가 65℃로 조절되어 점도가 100mPa가 되게 한다. 5.7ml의 황산(50%)을 첨가하여 pH를 3.5로 조절하고 반응이 종결된다.

실시예10

274g(0.71 아미노-몰 당량)PAIM(물에 55%)과 3.8%(0.027몰)알킬 케텐 이합체(C18-쇄)가 6시간 동안 60℃에서 가열된다(알킬화 반응). 이후에 혼합물을 실온으로 냉각한다.

위에서 소수화된 127.2g의 PAIM이 6℃에서 4분간 17.7g(0.19몰)의 에피클로로히드린(ECH)과 반응된다. 이후에 온도가 20℃까지 상승된다. 이후에 온도가 50℃까지 증가되고 120mPa의 점도에 도달되고 33ml의 물이 첨가되고 온도가 65℃로 조절되어 점도가 100mPa가 되게 한다. 5.7ml의 황산(50%)을 첨가하여 pH를 3.5로 조절하고 반응이 종결된다.

실시예11

274g(0.71 아미노-몰 당량)PAIM(물에 55%)과 5%(0.036몰)알케닐 숙신산 무수물(C18-쇄)가 6시간 동안 60℃에서 가열된다(알킬화 반응). 이후에 혼합물을 실온으로 냉각한다.

위에서 소수화된 124.3g의 PAIM이 6℃에서 4분간 17.7g(0.19몰)의 에피클로로히드린(ECH)과 반응된다. 이후에 온도가 20℃까지 상승된다. 이후에 온도가 50℃까지 증가되고 120mPa의 점도에 도달되고 33ml의 물이 첨가되고 온도가 65℃로 조절되어 점도가 100mPa가 되게 한다. 5.7ml의 황산(50%)을 첨가하여 pH를 3.5로 조절하고 반응이 종결된다.

실시예12

185.4g(0.48 아미노-몰 당량)PAIM(물에 54%)과 10%(0.048몰)헥산디올 디아크릴레이트(90%)가 4.5시간 동안 80℃에서 가열된다(알킬화 반응). 이후에 혼합물을 실온으로 냉각한다. 아크릴레이트 전환율은 99%이상이다.

위에서 소수화된 124.0g의 PAIM이 6℃에서 4분간 17.7g(0.19몰)의 에피클로로히드린(ECH)과 반응된다. 이후에 온도가 20℃까지 상승된다. 이후에 온도가 50℃까지 증가되고 120mPa의 점도에 도달되고 33ml의 물이 첨가되고 온도가 65℃로 조절되어 점도가 100mPa가 되게 한다. 5.7ml의 황산(50%)을 첨가하여 pH를 3.5로 조절하고 반응이 종결된다.

적용 테스트

동적 쉬이트 형성기 "Formette"상에서 종이 쉬이트가 제조된다. 퍼니쉬는 25°SR로 정련된 65%TCF와 35%CTMP으로 구성된다. DIN5312에 따른 종이 컨디셔닝 이전에 105℃에서 10분간 종이가 인위적으로 경화된다. DIN53112에 발표된 대로 인장 테스트가 수행된다. 습 인장 테스트를 위해서 실온에서 60분간 종이가 침지된다. 비교를 위해서 종래의 폴리아미노아미드 에피클로로히드린 수지를 사용하여 제조된 종이에 대한 데이터가 제시된다. 표1-4에서 제시된 종이 쉬이트는 습-강도 강화제의 첨가량을 달리하여 3차례 테스트된다. 실시예1-6에서 셀룰로오스 섬유 1톤당 20kg의 습 강도 강화제가 첨가되고 질량은 55g/m²이었다. 실시예7-12에서 셀룰로오스 섬유 1톤당 15,20, 및 30kg의 습 강도 강화제가 첨가되고 질량은 30g/m²이었다. 그 결과 관찰된 상대적 강도가 다양했다. 기준 수지(종래의 수지)도 측정되었다. 습-강도 수지 및 강화제는 동일한 첨가 수준에서 기준으로 사용된 종래의 수지에 비해서 탁월한 효과를 보인다.

[표 1]

샘플	건조인장지수(Nm/g)	습 인장지수(Nm/g)	상대적 습강도(%)
종래의 수지	49	13	27
실시예 1 습 강도 에멀전	37	14	37
실시예 2 습 강도 에멀전	51	15	30
실시예 3 습 강도 에멀전	37	12	32
실시예 3 습 강도 에멀전	37	13	34
실시예 4 습 강도 에멀전	33	12	36
실시예 5 습 강도 에멀전	35	11	31
실시예 6 습 강도 에멀전	37	12	33

[표 2]

종이 1톤당 샘플 15kg	건조인장지수(Nm/g)	습 인장지수(Nm/g)	상대적 습강도(%)
종래의 수지	40.3	9.7	23.9
실시예 7 습 강도 에멀전	31.6	9.3	29.5
실시예 8 습 강도 에멀전	38.3	11.0	28.7
실시예 9 습 강도 에멀전	33.6	9.0	26.7
실시예 10 습 강도 에멀전	40.3	10.7	26.6
실시예 11 습 강도 에멀전	35.3	10.7	30.2
실시예 12	38.6	10.3	26.7

습 강도 에멀전			
----------	--	--	--

[표 3]

종이 1톤당 샘플 20kg	건조인장지수(Nm/g)	습 인장지수(Nm/g)	상대적 습강도(%)
종래의 수지	41.6	10.3	24.8
실시예 7 습 강도 에멀전	31.6	9.3	29.5
실시예 8 습 강도 에멀전	38.0	10.8	28.5
실시예 9 습 강도 에멀전	35.3	10.0	28.6
실시예 10 습 강도 에멀전	39.3	11.0	28.0
실시예 11 습 강도 에멀전	35.0	11	31.4
실시예 12 습 강도 에멀전	37.3	10.7	28.6

[표 4]

종이 1톤당 샘플 30kg	건조인장지수(Nm/g)	습 인장지수(Nm/g)	상대적 습강도(%)
종래의 수지	40.0	10.7	26.7
실시예 7 습 강도 에멀전	31.6	10.0	31.6
실시예 8 습 강도 에멀전	39.3	11.7	29.7
실시예 9 습 강도 에멀전	34.0	11.0	32.4
실시예 10 습 강도 에멀전	38.3	11.3	29.6
실시예 11 습 강도 에멀전	34.3	11.3	33.0

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다음의 단계를 포함한 종이 습-강도 강화제 제조방법:

폴리아민 또는 폴리아미노아미드에서 선택된 질소 함유 폴리머를

라우릴 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, N-알킬(메트)아크릴아미드, N-알킬아미노알킬(메트)아크릴아미드, N,N-디알킬아미노알킬(메트)아크릴아미드, N-알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트, N,N-디알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트, 헥실 클로라이드, 2-에틸헥실 클로라이드, 옥틸 클로라이드, 데실 클로라이드, 도데실 클로라이드, 헥사데실 클로라이드, 옥타데실 클로라이드, 에틸 에폭사이드, 프로필 에폭사이드, (n-,t-,l-)부틸 에폭사이드, 펜틸 에폭사이드, 헥실 에폭사이드, 2-에틸-헥실 에폭사이드, 옥틸 에폭사이드, 데실 에폭사이드, 도데실 에폭사이드, 헥사데실 에폭사이드, 옥타데실 에폭사이드, 헥센, 2-에틸-헥센, 옥텐, 데센, 도데센, 헥사데센, 옥타데센 및 그 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되는 6-40개의 탄소원자 함유 소수성 쇄를 포함하는 소수성 화합물과 반응시켜

폴리머 상에 6-40개의 탄소원자를 갖는 소수성 쇄를 포함하는 포화된 소수성 측쇄 치환체를 형성하는 제 1단계;

수득된 소수화된 질소 함유 폴리머를 에피할로히드린, 디에폭사이드, 디아크릴레이트, 디메타크릴레이트, 디아크릴아미드, 디메타크릴아미드 및 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된 가교제와 반응시켜 양이온성 질소 함유 수지를 형성하는 제 2 단계; 그리고

형성된 습-강도 수지의 존재 하에서 스티렌, 부타디엔, 비닐 아세테이트, 비닐 아미드, 알킬(메트)아크릴아미드, 알킬(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, 또는 이의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 에틸렌형 불포화 모노머를 유화 중합시키는 제 3단계.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제 1항에 있어서, 제 1단계가 비닐로그 첨가반응 또는 알킬화 반응임을 특징으로 하는 종이 습-강도 강화제 제조방법.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제 1항에 있어서, 소수성 화합물이 8-40개의 탄소원자 함유 소수성 쇄를 포함함을 특징으로 하는 종이 습-강도 강화제 제조방법.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 소수성 화합물이 하나 이상의 헤테로 원자 함유 원자쇄를 포함함을 특징으로 하는 종이 습-강도 강화제 제조방법.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 가교제가 에피클로로히드린임을 특징으로 하는 종이 습-강도 강화제 제조방법.

청구항 8.

삭제

청구항 9.

제 1항에 있어서, 소수성 화합물이 포화 화합물이나 불 포화 화합물이며 포화된 측쇄 치환체를 갖는 질소함유 폴리머를 생성함을 특징으로 하는 종이 습-강도 강화제 제조방법.

청구항 10.

삭제

청구항 11.

다음을 포함하는 것을 특징으로 하는 종이 습-강도 강화제:

라우릴 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, N-알킬(메트)아크릴아미드, N-알킬아미노알킬(메트)아크릴아미드, N,N-디알킬아미노알킬(메트)아크릴아미드, N-알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트, N,N-디알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트, 헥실 클로라이드, 2-에틸헥실 클로라이드, 옥틸 클로라이드, 데실 클로라이드, 도데실 클로라이드, 헥사데실 클로라이드, 옥타데실 클로라이드, 에틸 에폭사이드, 프로필 에폭사이드, (n-,t-,l-)부틸 에폭사이드, 펜틸 에폭사이드, 헥실 에폭사이드, 2-에틸-헥실 에폭사이드, 옥틸 에폭사이드, 데실 에폭사이드, 도데실 에폭사이드, 헥사데실 에폭사이드, 옥타데실 에폭사이드, 헥센, 2-에틸-헥센, 옥텐, 데센, 도데센, 헥사데센, 옥타데센 및 그 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되는 6-40개의 탄소원자를 갖는 소수성 쇄를 갖는 포함하는 포화된 소수성 측쇄 치환체를 가지며 폴리아민 또는 폴리아미노아미드로 부터 선택된 양이온성 질소 함유 폴리머와

에피할로히드린, 디에폭사이드, 디아크릴레이트, 디메타크릴레이트, 디아크릴아미드, 디메타크릴아미드 및 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된 가교제의 유도체를 포함한 습 강도 수지; 그리고

스티렌, 부타디엔, 비닐 아세테이트, 비닐 아미드, 알킬(메트)아크릴아미드, 알킬(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, 또는 이의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 에틸렌형 불포화 모노머가 중합된 폴리머 입자

청구항 12.

제 11항에 있어서, 상기 포화된 소수성 측쇄 치환체가 6-40개의 탄소원자를 함유한 원자쇄를 통해서 질소 함유 폴리머의 질소 원자에 부착되는 소수성 기를 포함함을 특징으로 하는 종이 습-강도 강화제.

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제