



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월08일

(11) 등록번호 10-1946221

(24) 등록일자 2019년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D21H 19/10 (2006.01) C08F 220/54 (2006.01)  
C08F 220/56 (2006.01) C08F 226/02 (2006.01)  
C08L 33/26 (2006.01) C09D 103/00 (2006.01)  
C09D 133/26 (2006.01) D21H 21/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D21H 19/10 (2013.01)  
C08F 220/54 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7006119(분할)

(22) 출원일자(국제) 2011년10월31일

심사청구일자 2018년03월15일

(85) 번역문제출일자 2018년03월02일

(65) 공개번호 10-2018-0027633

(43) 공개일자 2018년03월14일

(62) 원출원 특허 10-2013-7014321

원출원일자(국제) 2011년10월31일

심사청구일자 2016년08월08일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/058620

(87) 국제공개번호 WO 2012/061305

국제공개일자 2012년05월10일

(30) 우선권주장

61/410,483 2010년11월05일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2005248338 A\*

JP2009108466 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

솔레니스 테크놀로지스 케이맨, 엘.피.

스위스 8200 샤프하우젠 뢰렌탈슈트라쎄 38

(72) 발명자

보르카, 사친

미국 19808 텔라웨어주 윌밍톤 아파트먼트 34 리  
머릭 서클 5529

퍼트남, 마크, 씨.

미국 19711 텔라웨어주 네워크 메리만 드라이브 5

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 유재영

(54) 발명의 명칭 종이 강도 개선을 위한 중합체의 표면 적용

(57) 요약

안정한 코팅 조성물을 개시한다. 상기 조성물은 양이온성 중합체, 전분 및 안정화제의 수용액을 포함한다. 종이의 건조 강도를 개선시키기 위해 코팅 조성물을 사용하는 방법 또한 개시한다.

(52) CPC특허분류

*C08F 220/56* (2013.01)

*C08F 226/02* (2013.01)

*C08L 33/26* (2013.01)

*C09D 103/00* (2013.01)

*C09D 133/26* (2013.01)

*D21H 21/18* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

성분 a) 0.01 내지 100 몰%의 하나 또는 다수의 양이온성 단량체로부터 제조된 양이온성 중합체 및 성분 b) 천연 또는 유도체화 전분을 포함하며,

여기서, 양이온성 단량체가 N,N-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴아미드, 알릴아민, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디에틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 아크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드, 트리메틸암모늄 프로필 메타크릴아미드 클로라이드, 디메틸알릴아민, 디알릴아민, 비닐아민, 및 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸(메트)아크릴아미드, N-에틸(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N-이소프로필(메트)아크릴아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 공단량체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

침전, 응집 및 겔이 부재하는 용액이고, 스피들 #2를 사용한 브룩필드(Brookfield) 점도가 60℃ 온도에서 800 cPs 미만이고, 셀룰로스 기재의 표면에 적용되고,

단, 성분 c) 점도 개질 화학물질이 배제되어 있는,

셀룰로스 기재의 개선된 건조 강도를 위한 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 성분 a) 대 성분 b)의 중량비가 1:105 내지 1:0.5인 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 성분 a) 양이온성 중합체가 4 내지 100 몰%의 양이온성 단량체를 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 성분 a) 양이온성 중합체가 7 내지 100 몰%의 양이온성 단량체를 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 성분 a) 양이온성 중합체가 15 내지 50 몰%의 양이온성 단량체를 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 성분 a)가 10,000 내지 1,000,000 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는 것인 조성물.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 성분 a)가 50,000 내지 600,000 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는 것인 조성물.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 성분 a)가 100,000 내지 250,000 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는 것인 조성물.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 가교 단량체가 성분 a)에 혼입되고, 여기서 가교 단량체는 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 메틸렌비스아크릴아미드, 메틸렌-비스-(메트)아크릴아미드, 에틸렌-비스-(메트)아크릴아미드 및 헥사메틸렌-비스-(메트)아크릴아미드로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 가교 단량체가 1 몰% 미만으로 중합체에 혼입된 것인 조성물.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 성분 b)가 비변형 또는 변형 전분이고, 옥수수 전분, 쌀 전분, 감자 전분, 밀 전분, 타피오카

전분 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 조성물.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 점도가 60℃ 온도에서 500 cPs 미만인 조성물.

#### 청구항 12

제1항의 조성물을 종이 상에 코팅함으로써 상기 조성물을 상기 종이에 적용하는 것을 포함하는, 개선된 건조 강도를 갖는 종이의 제조 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 조성물이 종이에 0.5 g/m<sup>2</sup> 내지 20 g/m<sup>2</sup>의 양으로 적용되는 것인 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 조성물이 종이에 1 내지 10 g/m<sup>2</sup>의 양으로 적용되는 것인 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 조성물이 종이에 2 내지 5 g/m<sup>2</sup>의 양으로 적용되는 것인 방법.

#### 청구항 16

제12항에 있어서, 성분 a) 대 성분 b)의 중량비가 1:105 내지 1:0.5이고, 성분 a) 양이온성 중합체가 4 내지 100 몰%의 양이온성 단량체를 포함하고, 성분 a)가 하나 이상의 양이온성 단량체로부터 제조되고, 적어도 하나의 양이온성 단량체가 N,N-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴아미드, 알릴아민, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디에틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 아크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드, 트리메틸암모늄 프로필 메타크릴아미드 클로라이드, 디메틸알릴아민, 비닐아민, 및 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸(메트)아크릴아미드, N-에틸(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N-이소프로필(메트)아크릴아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 공단량체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 성분 a) 중합체가 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 벤조산, 비닐 술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 공단량체를 추가로 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 18

제1항에 있어서, 성분 a) 중합체가 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 벤조산, 비닐 술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 공단량체를 추가로 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 19

제1항에 있어서, 종이의 표면에 1 내지 10 g/m<sup>2</sup>의 양으로 적용되는 조성물.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 종이의 표면에 2 내지 5 g/m<sup>2</sup>의 양으로 적용되는 조성물.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 종이를 위해 표면 적용되는 강도 첨가제 및 이러한 첨가제의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 아크릴아미드 중합체 또는 양이온성 비닐 단량체 또는 양이온성 알릴 단량체 또는 비닐포름아미드와 아크릴아미드의 공중합체 또는 그의 가수분해 생성물을 포함하는 표면 강도 첨가제에 관한 것이다. 표면 적용되는 전분과 함께, 이러한 첨가제는 종이에 우수한 파열 강도, 압축 강도, 및 다른 그러한 특성을 제공한다.

## 배경 기술

- [0002] 경제적인 및 환경적인 필요성은 제지 산업이 재활용 섬유의 사용을 증가하도록 몰아가고 있다. 재활용 종이를 사용하는 장점 중에는 비용 절약, 더 적은 정제, 용이한 입수성, 및 환경적 지속가능성이 있다. 그러나, 재활용 공정의 통과 횟수를 증가시키는 것은 재활용 섬유를 계속해서 더 짧고 더 단단하게 만들어 펄프 강도 및 또한 섬유-섬유 결합 강도를 감소시킨다. 강도는 포장재 등급 종이에 있어서 필수적인 파라미터이다. 재활용 공정 동안 손실된 강도를 회복시키는 한 방법은 추가적 정제를 통해서이나, 재활용 섬유의 경우에는 정제 공정이 매우 제한된 기회를 갖는다. 또 다른 접근법은 종이 제조 공정 동안 내구성 화학물질을 이용하는 것이다. 그러나, 재활용 첨가제와의 간섭, 종이의 균일한 형성, 배출, 및 생산성은 고려되어야 하는 주요한 요소이다.
- [0003] 첨가제는 시트 형성 이전에 펄프 슬러리에 첨가되어 기계 작동성, 생산성, 및 종이 특성을 개선시킨다. 이들에는 습윤 및 건조 강도 첨가제 (예: 양이온성 및 음이온성 폴리아크릴아미드, 에피할로히드린으로 관능화된 폴리아미드, 폴리비닐아민), 유지 및 배출 보조제 (예: 명반, 폴리에틸렌이민), 탈포제, 피치(pitch) 및 점착성을 조절하는 충전제가 포함된다. 소수성 성질을 부여하는 다양한 사이징제, 알킬 케텐 이량체 (AKD) 및 알킬 숙신산 무수물 (ASA)이 또한 첨가된다.
- [0004] 완성된 시트의 건조 강도 향상을 위한 통상의 습부 첨가제는 전분 또는 구아 검이다. 전분의 성능을 개선시키기 위한 전분의 변형은 문서로 잘 기록되어 있다. 강도 적용을 위한 전분의 선택 및 유형은 지역마다 다르고 그 비용 및 유용성에 좌우된다 (문헌 ["Starch and Starch Products in Paper Coating," R. L. Kearney and H. W. Maurer, Ed. 1990] 참조).
- [0005] 전분의 강도 향상 특성을 개선시키기 위해 가교 전분이 사용되어 왔다. 예를 들어, 황(Huang) 등은 개선된 물리적 및 기계적 특성을 초래하는, 종이 제조 공정 동안 전분을 가교하는 붕소 함유 화합물의 사용을 서술하고 있다 (WO 2004/027,149 A1). 가교 전분 조성물은 젤라틴화 방법 동안 전분 슬러리를 붕산 또는 붕산아연과 반응시킴으로써 형성된 반응 생성물을 포함한다.
- [0006] 플로이드(Floyd) 등에게 허여된 미국 특허 6,303,000에서는 글리옥살 수지와 가교된 젤라틴화 전분 조성물 및 제지시 상기 조성물의 사용을 개시한다. 전분 젤라틴화 방법 동안, 전분은 블록킹된 글리옥살과 반응하여 전분을 가교하고 이 혼합물은 시트 형성 전에 펄프 슬러리에 첨가된다. 이러한 특정 전분 가교 화합물의 한계는, 압축 저항을 개선시킬 수 있지만, 한편 내천공성이 나빠지는 경향이 있다는 점이다.
- [0007] 특히 재활용 섬유로부터 만들어진 종이에서, 종이 강도를 개선시키기 위해 습부에 첨가되는 강도 첨가제에는, 양쪽성 아크릴아미드 기재 중합체 및 코아세르베이트 기술이 포함된다. 전자의 예는 오구니(Oguni)에게 허여된, 미국 특허 5,698,627에 서술되어 있고, 재활용 골원지의 여수도, 유지력, 및 건조 강도를 개선시키는 아크릴아미드 기재 양쪽성 공중합체의 합성을 교시한다. 코아세르베이트 기술의 예는 미국 특허 6,294,645에 서술되어 있다. 이러한 습부 건조 강도 시스템은 저 전하 폴리아미도아민-에피클로로히드린 및 음이온성 폴리아크릴아미드로 구성되고, 펄프 슬러리에 순차적으로 첨가된다.
- [0008] 폴리비닐아민은 종이 제조 공정에서 건조 및 습윤 강도 첨가제, 그리고 유지 및 배출 보조제로서 사용되어 왔다. 고 밀도의 아민 관능화로 인해, 이 중합체는 더 높은 전하 밀도를 가져 궁극적으로 셀룰로스 섬유와 중합체 사슬 간의 수소 결합을 향상시킨다. 바이스게르버(Weisgerber) 등은 미국 특허 2,721,140에서 종이 제조용 습윤 강도 첨가제로서, 폴리비닐 N-프탈리미드의 가수분해로 제조된 폴리비닐아민의 사용을 개시한다. 다나카(Tanaka) 및 외드베르그(Oedberg)는 문헌 [J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry 1989, (27) 4329-4339]에서 폴리아크릴아미드의 호프만(Hoffman) 반응을 거쳐 폴리비닐아민을 제조하는 방법을 서술한다. 루우(Luu) 등에게 허여된 미국 특허 5,961,782에서는, 가교가능한 크레이프 가공 접착제 배합물을 제조하기 위한 폴리비닐아민의 사용을 개시한다. 니스너(Niessner) 등은 미국 특허 6,159,340에서 종이 및 페이퍼보드 생산에서 건조 및 습윤 강도 첨가제로서 폴리비닐아민을 사용하는 것을 개시한다. 미국 특허 4,421,602, 6,616,807 및 6,797,785에서는 제지시 배출 보조제, 응집제, 및 유지 보조제로서 폴리비닐아민의 사용을 개시한다.
- [0009] 불량한 섬유 품질과 관련 있는 재활용 공정을 통해 발생하는 과량의 음이온성 찌꺼기(trash)와의 간섭은 상당히 증가된 첨가제 수준을 요한다. 고 비용 이외에, 습부 첨가제는 수행 고원에 이르고, 즉 추가 화학물질이 수행 증가를 제공하지 못한다. 제지 기술자들은 이러한 한계를 종이 형성 후에 첨가제를 적용함으로써 극복해 왔다. 이용된 기술에는 정량 사이즈 프레스(size press), 퍼들 사이즈 프레스, 분무, 롤 코터, 블레이드 코터, 및 에어 나이프 코터가 포함된다. 통상적으로 이용되는 코팅 또는 표면 사이징 첨가제는 폴리아크릴성 에멀전, 다양한 입자 크기를 갖는 폴리(스티렌-코-부타디엔) 에멀전, 폴리(비닐아세테이트), 및 폴리비닐 알콜이다. 이러한

첨가제는 우수한 필름 형성 특성을 갖기 때문에, 통상적으로 다양한 액체에 소정 양의 저항성을 부여하는 데 사용된다.

[0010] 가장 흔히 적용되는 표면 첨가제는 전분이다. 전분의 과도한 사용은 습곡 균열과 같은 다른 종이 특성, 및 또한 생산성, 예를 들어 더 높은 에너지 건조에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 전분의 사이즈 프레스 적용은 기계상 작동이기 때문에, 사이즈 프레스의 작동을 방해하는 어떠한 문제도 전체 제지기의 작동을 방해할 가능성을 갖는다.

[0011] 종이 시트의 사이즈 프레스 처리 (즉, 시트의 웨트 픽 업(wet pick up)) 동안 적용될 수 있는 전분의 양은 사이즈 프레스 조건, 전분 용액의 점도 및 종이 시트로의 전분 용액의 침투에 좌우된다 (프라이어(Prior)에게 허여된 미국 제4,191,610). 사이즈 프레스 전분의 변형은 대체로 관능기를 전분 분자에 도입시켜, 그의 점도를 감소시킬 수 있다. 사이즈 프레스 처리 동안 경제적으로 및 실제로 적용될 수 있는 변형 전분의 최대 양은 약  $10 \text{ g/m}^2$ 이고 비변형 또는 천연 또는 고 점도 전분의 경우 최대 양은  $5 \text{ g/m}^2$ 이다. 미국 특허 5,242,545에서는 더 높은 온도 및 증가하는 사이즈 프레스 닢 압력에서 사이즈 프레스 처리를 수행하는 것을 개시하고, 전분 적재량은  $17\text{--}20 \text{ g/m}^2$ 까지 증가할 수 있다. 게다가, WO 2006/027,632 A2에서는 전형적인 펄프화 공정의 흑액 폐기물 스트림에 포함된 리그노술포산염이 전분과 혼합되어 사이즈 프레스 용액 점도를 낮출 수 있고 사이즈 프레스 처리 동안 종이 상에 더 높은 고체 함량을 적용하여 시트 건조 공정 동안 에너지 보존을 돕는다는 것을 교시한다.

[0012] 스미고(Smigo)에게 허여된 미국 특허 5,281,307은, 건부 적용을 위해 글리옥살을 사용하여 가교된 비닐알콜 및 비닐아민 공중합체의 사용을 개시한다. 와트만(Whatman) 필터 종이의 중합체 용액에의 침강 및 후속적 건조는 종이 특성의 개선을 보여준다.

[0013] 전술한 습부 강도 첨가제 중 다수가 건부에서 유용성을 찾았다. 습부 강도 시스템의 성분이 펄프의 슬러리에 연속적으로 첨가되어, 이것이 성분들 간의 잠재적 부적합성을 완화시키는 한편, 표면 적용 강도 첨가제 시스템의 각각의 성분은 단일의 안정한 용액으로 조합될 필요가 있다. 전분은 거의 항상 건조 강도 시스템의 성분이기 때문에, 다른 성분들은 전분과 조합된 경우, 용액 안정성, 즉 무 침전, 무 겔 형성, 또는 심각한 점도 증가를 나타내야 한다. 글리옥살 방출 화학물질 및 글리옥살 함유 중합체는, 그의 가교 활성화가 통상적으로 제지기의 건조 섹션까지 직면하게 되지 않는 온도를 요하기 때문에 양립될 수 있을 것으로 예상된다 (미국 특허 출원 2005/0161182 A1). 미국 특허 출원 2005/0287385는 이미 형성된, 실질적으로 건조 종이에 적용된 경우 향상된 압축 강도를 제공하는 스티렌-부타디엔 라텍스 코팅 조성물을 개시한다. 표면 적용 전분이 음이온성인 경우, 고 양이온성 건조 강도 제제, 예를 들어 폴리비닐아민과의 조합물, 침전물, 또는 겔이 형성될 수 있다.

## 발명의 내용

[0014] <발명의 간단한 설명>

[0015] 본 발명은 안정한 건조 강도 조성물 및 이미 형성된 종이 기재로의 그의 적용에 관한 것이다. 구체적으로 상기 조성물은 성분 a) 하나 또는 다수의 상용성 단량체로부터 제조된 양이온성 중합체; 성분 b) 전호화(precooked), 천연 또는 유도체화 전분; 및 임의로 성분 c) 점도 개선제로 구성된다. 성분 a)를 성분 b)와 조합하고 이미 형성된 종이에 적용하여 이미 형성된 종이의 표면 건조 강도를 개선시킨다. 성분 a)는 7 내지 100 몰%, 바람직하게는 10 내지 80 몰%, 보다 바람직하게는 20 내지 65 몰%의 양이온성 단량체 (남은 몰%의 대부분은 비-이온성임)로부터 제조될 수 있다. 소량의 가교제를 또한 성분 a)를 제조하는 데 사용할 수 있다. 성분 a), 성분 b), 및 임의로 성분 c)의 혼합물을, 정량 사이즈 프레스, 퍼들 사이즈 프레스, 분무, 롤 코터, 블레이드 코터, 및 에어 나이프 코터를 비롯한 임의의 화학적 처리 방법을 통해 이미 형성된 종이에 적용할 수 있다. 이론에 의해 얽매이고자 함 없이, 중합체로부터의 양이온성 관능기는 종이 섬유 및 전분 분자와 수소 결합하여 개선된 전분 성능을 야기할 수 있음이 제안되었다. 본 발명은 조성물이 제지기의 건부에 적용될 수 있게 하여, 모든 수반되는 이점을 제지기에 제공할 수 있다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] <발명의 상세한 설명>

[0017] 본 발명은 형성된 종이 기재에 적용된 경우 종이의 건조 강도를 향상시키는 조성물을 제공한다. 조성물은 성분 a) 단독중합체 또는 하나 이상의 양이온성 단량체 및 아크릴아미드 타입의 중성 단량체로부터 제조된 공중합체를 포함하는데, 여기서 a)는 적어도 0.01 내지 100 몰%의 양이온성 단량체, 바람직하게는 4 내지 100 몰%의 양이온성 단량체, 바람직하게는 7 내지 100 몰%의 양이온성 단량체, 바람직하게는 7 내지 60 몰%의 양이온성 단량



체, 보다 바람직하게는 15 내지 50 몰%의 양이온성 단량체로부터 제조되고, 남은 몰%의 대부분은 중성 아크릴아미드 또는 아크릴레이트 타입 단량체이다. 소량의 가교제 또는 다른 단량체를 성분 a)에 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 조성물은 성분 a) 하나 또는 다수의 상용성 말단 올레핀 단량체로부터 제조된 양이온성 중합체, 성분 b) 천연 또는 유도체화 전분, 및 임의로 성분 c) 점도 개질 화학물질을 포함한다.

- [0018] 아크릴아미드 기재 단독중합체 및 관능성 비닐 단량체와의 공중합체의 제조는 당업자에게 잘 알려져 있고 여러 학술지 논문, 특허, 및 책에 널리 논의되어 있다. 자유 라디칼을 생성하는 개시 시스템을 이용하는 방법에 의한 아크릴아미드의 라디칼 중합은 널리 공지되어 문헌에 기록되어 있다. 통상적으로 사용되는 라디칼 중합 개시제의 두 부류가 상기 개시된 조성물을 제조하는 데 사용하기 바람직하다; 열적, 균일 해리 및 환원-산화 개시제. 전자의 범주에는 아조 또는 퍼옥시드 함유 개시제, 예를 들어 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴), 벤조일 퍼옥시드, tert-부틸 히드로퍼옥시드 및 tert-부틸 퍼옥시드가 포함된다. 후자의 범주에는 산화제 (퍼슬페이트 염, 및 퍼옥시드 및 퍼카르보네이트 염)와 제1철 또는 슬퍼이트 염과 같은 적절한 환원제와의 조합이 포함된다. 본 발명에 사용하기 적합한 분자량 및 다분산도를 갖는 아크릴아미드 함유 중합체 및 공중합체를 수득하는 한 방법은 미국 특허 6,939,443에 개시되어 있다.
- [0019] 성분 a)에 적합한 양이온성 중합체는 10,000 내지 약 1,000,000 달톤, 바람직하게는 50,000 내지 약 600,000 달톤, 보다 바람직하게는 100,000 내지 약 250,000 달톤 범위의 분자량 범위를 포함한다.
- [0020] 말단 올레핀 관능기를 갖는 성분 a)에 바람직한 단량체에는, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 디에틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노 프로필(메트)아크릴아미드, 아크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드, 트리메틸암모늄 프로필 메타크릴아미드 클로라이드, 디알킬알릴아민, 디메틸알릴아민, 디알릴아민, 및 알릴아민이 포함되고, 그러나 이들로 한정되지 않는다.
- [0021] 성분 a)에 바람직한 공단량체에는, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸(메트)아크릴아미드, N-에틸(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N-이소프로필(메트)아크릴아미드, 아크릴산이 포함되고, 그러나 이들로 한정되지 않는다. 성분 a)에 바람직한 공단량체에는, 메타크릴산, 비닐 벤조산, 비닐 술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산이 추가로 포함되고, 그러나 이들로 한정되지 않는다. 가수분해시 양전하를 제공할 수 있는 다른 단량체에는 N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, 및 비닐 N-프탈이미드가 포함된다. 재배열시 양전하를 제공할 수 있는 다른 중합체는 아크릴아미드로부터 유도될 수 있다.
- [0022] 바람직하게는 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 메틸렌비스아크릴아미드, 메틸렌-비스-(메트)아크릴아미드, 에틸렌-비스-(메트)아크릴아미드, 헥사메틸렌-비스-(메트)아크릴아미드 및 디비닐벤젠을 비롯한 군으로부터의, 단량체의 혼입에 의해 가교 구조가 성분 a)에 도입될 수 있다.
- [0023] 성분 a) 중합체는 0.01 내지 100 몰%의 양이온성 단량체, 바람직하게는 4 내지 100 몰%의 양이온성 단량체, 바람직하게는 7 내지 100 몰%의 양이온성 단량체, 바람직하게는 7 내지 60 몰%의 양이온성 단량체, 보다 바람직하게는 15 내지 50 몰%의 양이온성 단량체를 포함한다.
- [0024] 바람직한 실시양태에서, 성분 a)는 7 몰% 이상 100 몰% 이하의 양이온성 단량체, 0 내지 1 몰%의 가교 단량체, 및 나머지 몰%의 앞서 언급한 중성 아크릴아미드 또는 아크릴레이트 타입 단량체 중 하나를 포함한다.
- [0025] 비제한적으로 옥수수, 쌀, 감자, 밀 및 타피오카를 비롯한 용이하게 입수가능한 식물 공급원으로부터의 임의의 다양한 전분을 본 발명의 성분 b)를 위해 사용할 수 있다. 전분은 산화, 글루카노히드로라아제 분해, 및 양이온화를 비롯한 통상적으로 사용되는 임의의 방법으로 변형될 수 있다. 본 발명에 바람직한 전분 유형은 산화된 타피오카 전분이다.
- [0026] 성분 c)는 중합체 용액을 안정화하고 점도 강화를 감소시키는 부류의 화합물 중에서 선택될 수 있다. 유용한 물질로는 지방산, 옥시에틸화 알킬페놀, 알킬 아민 옥시드, 알킬 술포숙시네이트, 리그노술포네이트, 알킬 술페이트 및 염과 같은 음이온성, 양이온성 또는 중성 계면활성제가 있다.
- [0027] 성분 a) 및 성분 c)를 바람직하게는 전호화 전분 슬러리에 첨가하거나 또는 대안적으로 젤라틴화 과정 전에 첨가한다.
- [0028] 개선된 건조 강도를 갖는 종이의 제조 방법은 본 발명에 의해 고려된다. 상기 방법은 본 발명의 조성물을 이미 형성된 종이에 적용하는 것을 포함한다. 본 조성물은 성분 a) 양이온성 중합체, 성분 b) 전분, 및 임의로 성분

c)를 포함한다.

- [0029] 본 조성물은 일반적으로 제지기의 건부에서 적용된다.
- [0030] 본 발명은 가방, 박스보드, 복사 용지, 용기용 보드, 골심지(corrugating medium), 서류철, 신문인쇄용지, 페이퍼 보드, 포장용 보드, 인쇄 및 집필물, 및 출판물을 비롯한 향상된 건조 강도로부터 이득을 얻는 임의의 다양한 등급의 종이에 적용될 수 있다. 이러한 종이 등급은 쇄목 펄프, 크라프트(Kraft), 술페이트, 기계, 및 재활용을 비롯한 임의의 전형적인 펄프 섬유로 구성될 수 있다. 본 발명은 정량 사이즈 프레스, 퍼들 사이즈 프레스, 분무, 롤 코터, 블레이드 코터, 및 에어 나이프 코터를 비롯한 임의의 화학적 처리 방법을 통해 이미 형성된 종이에 적용될 수 있다. 본 발명에 있어서 적용 시점에서의 온도는 실온 내지 80℃, 바람직하게는 40℃ 내지 70℃, 보다 바람직하게는 50℃ 내지 65℃이다.
- [0031] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 사용되는 성분 a) 내지 성분 c) 각각의 양은 생성되는 종이 코팅 조성물의 성능 및 용액 안정성을 전반적으로 고려하여 결정되어야 한다.
- [0032] 사용하는 동안 제지기 상에 침착을 야기할 수 있는 침전, 응집 또는 겔의 부재와 관련된, 용액 안정성은 본 발명의 기능에 필수적이다. 또한 코팅 조성물은 제지기 위에 펴평되어 기재 표면 전반에 발라질 수 있도록 하는 점도를 요한다. 조성물의 바람직한 점도는, 사용 조건 하에, 1000 cPs 미만, 바람직하게는 800 cPs 미만, 바람직하게는 10 내지 500 cPs, 보다 바람직하게는 10 내지 200 cPs이다. 조성물의 점도는, 적용 시점에서, 60℃ 또는 60℃ 미만의 온도에서, 5 내지 1000 cPs, 바람직하게는 10 내지 800 cPs, 바람직하게는 10 내지 600 cPs, 보다 바람직하게는 10 내지 100 cPs이다. 바람직하게는 점도는 60℃에서 1000 cPs 미만, 바람직하게는 60℃에서 800 cPs 미만, 바람직하게는 60℃에서 500 cPs 미만이다.
- [0033] 성분 a) 대 성분 b)의 비는 1:105 내지 1:0.5, 바람직하게는 1:52 내지 1:1, 보다 바람직하게는 1:20 내지 1:5일 수 있다. 필요한 경우, 임의의 성분 c)를 첨가할 수도 있는데, 성분 b) 대 성분 c)의 비는 1:1 내지 1:0.01, 바람직하게는 1:0.5 내지 1:0.05, 보다 바람직하게는 1:0.3 내지 1:0.07일 수 있다.
- [0034] 대안적으로, 성분 a)의 성능을 높이기 위해 추가량의 고 양이온성 중합체 폴리비닐아민, 폴리알릴아민 또는 이들의 관능화 생성물을 첨가할 수 있다. 이 경우 두 개의 중합체, 성분 a) 및 펜던트 1급 아민 관능기를 갖는 양이온성 중합체를 성분 b), 호화된 회석 전분 용액에 첨가하기 전에 함께 완전히 혼합한다. 제지 시스템에 부응하기 위해, 종이 코팅 조성물의 pH를 조절할 수 있다. 이것은 다음의 비제한적인 화합물 중 어느 하나에 의해 영향을 받을 수 있다: 염산, 황산, 아세트산, 시트르산, 수산화암모늄, 중탄산나트륨, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨.
- [0035] 본 발명의 조성물은 이미 형성된 종이에 0.5 g/m<sup>2</sup> 내지 약 20 g/m<sup>2</sup>, 바람직하게는 1 내지 10 g/m<sup>2</sup>, 보다 바람직하게는 2 내지 5 g/m<sup>2</sup>의 양으로 적용할 수 있다.
- [0036] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 설명하고, 상기 서술된 조성물의 첨가가 종이 기재에 적용된 경우 상당한 건조 강도 개선을 제공함을 입증한다. 하기에 제시된 실시예 및 데이터는 청구된 발명의 이점을 더 잘 예시하고 제한적인 것으로 여겨지지 않는다.
- [0037] 실험
- [0038] 종이 처리에 대한 일반적 절차
- [0039] 호화된 (90℃, 40 분) 변형 타피오카 전분 및 건조 강도 제품으로 이루어진 용액을 40 psi에서 함께 가압되는 단일 부틸 고무 롤 및 단일 스틸 롤 사이의 nip에 첨가하였다. 종이 시트를 퍼들을 통과시켜 균일한 코팅을 제공했다. 더 높은 평량을 갖는 시트를 사이즈 프레스 롤을 두 번 통과시켜 시트의 균일한 습윤을 보장하고 바람직한 전분 및 첨가제 적재량을 달성했다. 시험 샘플을 최종 시트에 4 내지 7%의 수분 함량을 제공하는 조건 하에서 회전하는 드럼형 건조기의 펠트와 스틸 사이에서 즉시 건조시켰다. 전분 및 건조 강도 첨가제의 농도를 달리하여 종이마다 각각 목표로 하는 중량 픽 업(pick up) 수준을 얻었다. 이어서 처리된 종이 샘플을 조건화(70°F, 50% 습도, 적어도 24 시간)하고 시험했다.
- [0040] 종이 시험
- [0041] 물렌 파열 시험(Mullen Burst)(물렌)(TAPPI T-403)
- [0042] 이 시험을 이용하여 종이 샘플의 파열 강도 또는 내천공성을 측정했다. 미리 조건화된 시험 샘플을 고무 다이 어프램을 완전히 덮는 B. F. 퍼킨스 모델 C 물렌 테스터(B. F. Perkins Model C Mullen Tester)의 두 금속 고리



사이에 단단히 고정시켰다. 클러치 레버를 앞쪽 위치에 두어 정수압을 가해, 종이 샘플이 파열될 때까지 고무 다이어프램을 팽창시켰다. 시험 건본이 파열된 경우, 레버를 정반대 위치로 옮기고 파열 강도를  $\text{lb/in}^2$ 로 기록했다.

[0043] 링 크러쉬 시험(Ring Crush Test: RCT) (TAPPI T-822)

[0044] 이 시험을 이용하여 종이 샘플의 압축 강도를 측정했다. 로렌첸 & 베트르 크러쉬 시험기(Lorentzen & Wettre Crush Tester)를 이용하여 이 시험을 수행했다. 처리된 샘플로부터  $152.4 \text{ mm} \times 12.7 \text{ mm}$ 의 조각을 다이를 사용하여 절단했다. 상기 조각을 샘플을 고리 모양으로 유지시키는 샘플 홀더에 슬라이딩시켰다. 샘플 홀더를 더 낮은 가압판 위에 두었다. 샘플이 파손될 때까지 12.5 mm/분의 일정한 속도로 하중을 가하고 이 하중을 lbf/6 in로 기록했다. 가로 및 기계 방향으로 각각 5 번의 반복을 수행했다. 최종 보고된 값은 가로 및 기계 방향 값의 기하 평균이다.

[0045] 브룩필드(Brookfield) 점도는 달리 명시하지 않는 한 25℃에서 측정하였다.

[0046] 실시예 1

[0047] N,N-디메틸아미노프로필 메타크릴아미드 (DMPMA) 또는 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 (DMAEMA)와 아크릴아미드의 일련의 공중합체를 서술된 바와 같이 제조했다. 기계적 교반기, 물 재킷형 응축기, 질소 주입구, 열전대 및 두 개의 추가 포트를 갖춘 질소 퍼징되는 재킷형 수지 주전자를 330 g의 탈이온수 및 탈이온수 중 1 중량% 황산 제2구리 용액 (중합체 용액 중 황산 제2구리의 양은 아크릴아미드를 기준으로 30 ppm의 구리를 갖도록 조절되었음), 60 g의 50% 아크릴아미드 용액, 73.18 g의 N,N-디메틸아미노프로필 메타크릴아미드 (DMPMA)로 채우고 30 중량% 염산 용액을 사용하여 pH를 6으로 조절하였다. 상기 용액을 1 h 동안 질소로 탈기시켰다. 주전자를 40℃로 유지하면서, 25 g의 2 중량% 과황산암모늄 용액, 및 20.9 g 2 중량% 메타중아황산나트륨 용액을 동시에 상기 주전자에 30 분 동안에 걸쳐 첨가하였다. [실시예 1-3의 경우: 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디히드로클로라이드 (와코 케미칼즈 USA, 인코포레이티드(Wako Chemicals USA, Inc.)로부터의 V-50)를 개시제로서 이용하였다]. 첨가하는 동안 발열이 관측되었고 온도를 70℃ 미만으로 유지하였다. 완전한 첨가 후 온도를 65℃로 올리고 추가 세 시간 동안 유지하였다. 주전자를 25℃로 냉각시킴으로써 중합반응을 쉼시켰다. 브룩필드 점도는 153 cPs였고 (LV 유닛, 스피들 #2, 60 rpm, 25℃, 4 oz 병이 사용됨), 감소된 비점도 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  중 1 중량%)는 0.65 dL/g이었고, 분자량 (GPC)은 114000 달톤이었다. 합성된 다른 폴리(아크릴아미드-코-DMPMA) 및 폴리(아크릴아미드-코-DMAEMA) 물질을 표 1에 기재했다.

[0048] <표 1> 양이온성 폴리(아크릴아미드)의 합성 및 그의 특성

실시예	DMPMA (몰%)	DMAEMA (몰%)	MBA (몰%)	브룩필드 점도 (cPs)	감소된 비점도 (dL/g)	% 활성	SEC $M_w$ (달톤)
1-1	50	-	-	153	0.650	18.40	114000
1-2	50	-	0.07	273	0.828	18.10	232000
1-3	20	-	0.04	13877	2.656	13.30	-
1-4	5	-	0.03	836	0.983	18.45	13100
1-5	-	50	-	322	0.786	18.42	140000
1-6	-	50	0.05	1145	1.49	18.48	342000

[0049]

[0050] 실시예 2

[0051] 미국 특허 6,303,723에서는 개시제 용액이 두 단량체의 혼합물에 첨가되는 아크릴아미드와 알릴아민 히드로클로라이드의 중합에 대한 절차를 교시한다. 그러나, 아크릴아미드 및 알릴아민 히드로클로라이드의 반응비 간의 큰 차이를 고려하면, 아크릴아미드와 알릴아민 히드로클로라이드의 공중합 동안 알릴아민 히드로클로라이드의 정량적 전환을 달성하는 것이 어렵다. 이는 중합체로의 알릴아민 히드로클로라이드의 낮은 혼입 및 제거해야 하는 과도한 잔류 단량체를 초래한다. 하기 서술된 방법은 알릴아민 히드로클로라이드와 아크릴아미드의 효과적인 공중합을 가능하게 하여 중합체 성질을 조절하면서 근접한 정량적 전환을 달성시킨다.

[0052] 기계적 교반기, 물 재킷형 응축기, 질소 주입구, 열전대 및 두 개의 추가 포트를 갖춘 질소 퍼징되는 4구 1 리

터 둥근 바닥 플라스크를, 100 g의 탈이온수, 6.02 g의 알릴아민으로 채운 후 11 g의 37 중량% 염산 용액을 서서히 첨가하여 pH를 3으로 조절하고 1 h 동안 질소로 탈기시켰다. 플라스크를 연속 질소 퍼지 하에 80℃로 예열된 오일조 속에 담갔다. 반응 용기에 28.75 g의 V-50 개시제의 5 중량% 수용액 및 60 g의 50% 아크릴아미드 용액을 동시에 다른 포트를 통해 6 시간의 기간에 걸쳐 첨가했다. 첨가하는 동안 온도를 80℃로 유지하고, 반응을 15 h 동안 지속시켜 충전을 수행했다. 플라스크를 25℃로 냉각시킴으로써 중합반응을 켜치시켰다. 브룩필드 점도는 489 cPs였고 (LV 유닛, 스펀들 #2, 60 rpm, 25℃, 4 oz 병이 사용됨), 감소된 비점도 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  중 1 중량%)는 0.28 dL/g이었다. 합성된 폴리(아크릴아미드-코-알릴아민) 물질을 표 2에 기재했다.

[0053] <표 2> 알릴아민과 아크릴아미드의 공중합 및 그의 특성

실시에	MBA (몰%)	브룩필드 점도 (cPs)	감소된 비점도 (dL/g)	%활성	SEC $M_w$ (달톤)
2-1	-	489	0.28	17.51	24100
2-2	0.04	1264	0.70	17.18	21100

[0054]

[0055] 실시예 3

[0056]

N-비닐포름아미드와 아크릴아미드의 공중합체를 하기 서술된 방법에 의해 제조했다. 진공 포트, 기계적 교반기, 질소 주입구, 열전대, 추가 포트를 갖춘 질소 퍼징되는 재킷형 수지 주전자를 523.6 g의 탈이온수, 1.78 g의 75 중량% 인산 및 2.61 g의 25 중량% 수산화나트륨 수용액으로 채워 pH 6.5의 용액을 생성하였다. 상기 주전자를 교반하면서 80℃로 가열했다. 주전자 내 압력을 서서히 320 torr로 낮추었다. 80:20 몰%의 몰 비의 아크릴아미드 (50 중량% 용액) 및 N-비닐포름아미드 저장 용액을 제조하고 부식제에 의해 pH 6.5로 조절했다. 297.2 g의 상기 언급한 저장 용액을 90 분에 걸쳐 첨가했다. 동시 개시 충전 시간으로, 40.44 g의 6 중량% V-50을 170 분의 기간에 걸쳐 첨가했다. 중합 온도 (78-79.5℃) 및 진공 (320 torr)을 첨가 동안 유지하였다. V-50 충전을 완료한 후, 약 350 torr로 진공을 줄이고, 추가 260 분간 반응을 지속시켰다. 진공을 풀어 분취액을 꺼내, 3-1로 표기했다. 대량의 반응에 8.76 g의 20% 아황산수소나트륨 용액을 첨가했다. 5 분간 교반한 후, 53.5 g의 25 중량% 부식제 용액을 15 분의 기간에 걸쳐 첨가하고 추가 3 h 동안 80℃에서 반응을 지속시켰다. 1 시간 (표기 3-2) 및 2 시간 (표기 3-3)의 시간 간격 후 분취액을 꺼내고, 이어서 주위 온도로 냉각시키고, 염산을 사용하여 pH 8로 조절했다. 세 시간의 가수분해 후, 주전자를 40℃로 냉각시킴으로써 남은 생성물 (표기 3-4)을 켜치시키고 pH를 8로 조절했다. 얻은 생성물의 NMR 분석에 의해 결정된 조성물을 표 3에 제시했다.

[0057] <표 3> N-비닐포름아미드와 아크릴아미드의 공중합 및 그의 후속적 가수분해 생성물의 특성

실시에	브룩필드 점도 (cPs)	가수분해 시간	가수분해된 몰% (NMR 분석에 의해 측정됨)	
		분	아크릴아미드	포름아미드
3-1	5559	0	0	0
3-2	1722	60	30	50
3-3	1755	120	34	73
3-4	1662	180	34	73

[0058]

[0059] 실시예 4

[0060]

양이온성 폴리아크릴아미드 및 폴리비닐아민 또는 변형 폴리비닐아민 (애슐랜드 사(Ashland Incorporated)로부터 입수가 가능한, 헤르코본드(Hercobond)® 6000 종이 성능 첨가제)의 혼합물을 두 중합체 용액을 혼합함으로써 제조했다. 전형적인 실험에서, 4 oz. 병을 실시예 1 프로토콜을 수행하여 제조된 바와 같은 100 g의 양이온성 폴리아크릴아미드 (PAM) 용액으로 채우고, 여기에 5 중량%의 헤르코본드® 6000 제품 (전체 고체 기준)을 첨가했다. 중합체의 혼합물을 25℃에서 1 시간 동안 랩 라인(Lab Line)® 오르빗 엔비론 셰이커(Orbit Environ Shaker) 위에서 진탕시켰다.

[0061] <표 4> 폴리비닐아민과 양이온성 폴리아크릴아미드의 블렌드

실시예	PAM 표기	폴리비닐아민
4-1	실시예 1-4	2.5 wt% 헤르코본드® 6350
4-2	실시예 1-4	5.0 wt% 헤르코본드® 6350

[0062]

[0063] 실시예 5

[0064] 상기 서술한 종이 적용 방법을 이용하여, 시트 강도에 미치는 효과에 대해 양이온성 폴리아크릴아미드를 평가했다. 5-1을 제외하고 모든 실시예는 사이즈 프레스 용액 중에 3 중량% 엑셀사이즈(ExcelSize) 15를 포함했다. 디알릴아민 또는 디메틸아미노프로필 메타크릴아미드를 포함한 공중합체는 재활용 라이너보드(linerboard) 베이스시트의 표면에 적용된 경우 개선된 강도를 제공했다. 하기 목록으로 기재된 첨가제 농도는 종이의 건조량을 기준으로 한다. (종이의 건조 중량에 대한 건조 첨가제, "d/d")

[0065] <표 5> 재활용 라이너보드의 건조 강도에 미치는 아크릴아미드 기재 첨가제의 영향. 중국산 오래된 골판지 카드보드를 사용하여 제조된 베이스시트, 평량 = 100 g/m<sup>2</sup>, 캘리퍼 7.4 밀, 엑셀사이즈 15 = 산화된 타피오카 전분

실시예	첨가제	% 첨가제 (d/d)	강도 데이터	
			물렌 (lb/in <sup>2</sup> )	RCT (lb/6 in.)
5-1	전분 없음	-	19.0	21.3
5-2	오직 전분만	-	24.2	29.1
5-3	2-2	0.50	28.2	30.3
5-4	2-2	1.00	33.0	35.5
5-5	1-1	0.50	26.6	28.6
5-6	1-1	1.00	32.0	36.4
5-7	1-3	0.30	27.6	34.7

[0066]

[0067] 실시예 6

[0068] 상기 서술한 종이 적용 방법을 이용하여, 시트 강도에 미치는 효과에 대해 양이온성 폴리아크릴아미드를 평가했다. 6-1을 제외하고 모든 실시예는 사이즈 프레스 용액 중에 2 중량% 엑셀사이즈 C155를 포함했다. N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트를 포함한 공중합체는 디알릴아민 또는 디메틸아미노프로필 메타크릴아미드를 포함한 공중합체에 비해 다소 덜 효과적인 강도 개선을 보여주었다. 폴리(아크릴아미드-코-비닐포름아미드)의 경우 중합체가 더 많이 가수분해되기 때문에 효율이 개선되었다. 하기 목록으로 기재된 첨가제 농도는 종이의 건조량을 기준으로 한다. (종이의 건조 중량에 대한 건조 첨가제)

[0069] <표 6> 재활용 라이너보드의 건조 강도에 미치는 아크릴아미드 기재 첨가제의 영향. 미국산 오래된 골판지 카드보드를 사용하여 제조된 베이스시트, 평량 = 198 g/m<sup>2</sup>, 캘리퍼 = 11.5 밀, 엑셀사이즈 C155 = 약간 양이온성의 산화된 타피오카 전분

실시예	첨가제	% 첨가제 (d/d)	강도 데이터	
			물렌 (lb/in <sup>2</sup> )	RCT (lb/6 in.)
6-1	전분 없음	-	58.1	84.4
6-2	오직 전분만	-	69.8	98.7
6-3	1-1	0.5	77.6	105.8
6-4	1-1	1.0	81.6	115.4
6-5	1-5	0.5	68.4	106.9
6-6	1-5	1.0	73.4	109.2
6-7	1-6	0.5	74.6	107.4
6-8	1-6	1.0	74.0	112.6
6-9	2-1	0.5	73.6	107.1
6-10	2-1	1.0	80.4	108.6
비교 실시예 6-11	3-1	0.5	66.0	98.0
비교 실시예 6-12	3-1	1.0	72.4	106.3
6-13	3-2	0.5	71.6	105.9
6-14	3-2	1.0	71.1	109.4
6-15	3-3	0.5	73.7	105.2
6-16	3-3	1.0	76.0	107.9
6-17	3-4	0.5	73.4	109.6
6-18	3-4	1.0	77.9	109.0

[0070]

[0071]

실시예 7

[0072]

상기 서술한 종이 적용 방법을 이용하여, 미국산 오래된 골판지 카드보드를 사용하여 제조된 강한 베이스시트인 시트 강도에 미치는 효과에 대해 양이온성 폴리아크릴아미드를 평가했다. 7-1을 제외하고 모든 실시예는 사이즈 프레스 용액 중에 2 중량% 엑셀사이즈 15 전분을 포함했다. 양이온성 첨가제의 사용은 강도 개선을 보여주었으나, 관측된 전반적인 강도 개선은 중국산 오래된 골판지 카드보드 상에서 관측된 것에 비해 더 적었다. 하기 목록으로 기재된 첨가제 농도는 종이의 건조량을 기준으로 한다.

[0073]

<표 7> 재활용 라이너보드의 건조 강도에 미치는 아크릴아미드 기재 첨가제의 영향. 미국산 오래된 골판지 카드보드를 사용하여 제조된 베이스시트, 평량 = 198 g/m<sup>2</sup>, 캘리퍼 = 11.5 밀, 엑셀사이즈 15 = 산화된 타피오카 전분

실시예	첨가제	% 첨가제 (d/d)	강도 데이터	
			물렌 (lb/in <sup>2</sup> )	RCT (lb/6 in.)
7-1	전분 없음	-	58.1	97.8
7-2	오직 전분만	-	76.1	123.3
7-3	2-2	0.5	84.4	119.9
7-4	2-2	1.0	82.4	125.4
7-5	1-6	1.0	76.6	126.8
7-6	1-1	0.25	78.0	131.3
7-7	1-1	0.5	81.8	126.6

[0074]