(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2010-503762
(P2010-503762A)
(43)公表日　平成22年2月4日(2010.2.4)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08G 73/02	(2006.01)	C08G	73/02	4J001
C09J 177/06	(2006.01)	C09J	177/06	4J040
D21H 17/56	(2006.01)	D21H	17/56	4J043
C08G 69/48	(2006.01)	C08G	69/48	4L055

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 45 頁）

(21)出願番号　特願2009-529206 (P2009-529206)
(86)(22)出願日　平成19年9月18日 (2007.9.18)
(85)翻訳文提出日　平成21年5月18日 (2009.5.18)
(86)国際出願番号　PCT/US2007/020153
(87)国際公開番号　WO2008/036241
(87)国際公開日　平成20年3月27日 (2008.3.27)
(31)優先権主張番号　60/826,009
(32)優先日　平成18年9月18日 (2006.9.18)
(33)優先権主張国　米国(US)

(71)出願人　591020249
ハーキュリーズ・インコーポレーテッド
ＨＥＲＣＵＬＥＳ　ＩＮＣＯＲＰＯＲＡＴＥＤ
アメリカ合衆国デラウェア州１９８９４－０００１，ウィルミントン，ノース・マーケット・ストリート　１３１３　ハーキュリーズ・プラザ
(74)代理人　100140109
弁理士　小野　新次郎
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂から残留物を除去するための膜分離法

(57)【要約】
本発明は、削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の製造法に関する。該方法は、（ａ）膜分離装置に少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を装入し、そして（ｂ）水性組成物を膜分離装置の膜に通すことによって水性組成物を透過物と濃縮物に分離することを含む。濃縮物は、等しい活性成分基準で（ａ）の水性組成物よりも低い残留物量を有する少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を含む。透過物は（ａ）の水性組成物から除去された残留物及び前記少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分の５重量％未満を含む。削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂は、紙製品用の湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤、クレープ加工用接着剤、木材製品用接着剤のための硬化剤、及びその他の製品を製造するのに使用できる。
【選択図】無し

【特許請求の範囲】
【請求項１】
削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の製造法であって、
（ａ）膜分離装置に少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を装入し；そして
（ｂ）前記水性組成物を前記膜分離装置の膜に通すことによって前記水性組成物を透過物と濃縮物に分離することを含み、
前記濃縮物は、等しい活性成分基準で（ａ）の水性組成物よりも低い残留物量を有する少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を含み、
前記透過物は（ａ）の水性組成物から除去された残留物及び前記少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分の５重量％未満を含む方法。
【請求項２】
前記残留物がエピクロロヒドリン、ＤＣＰ、ＣＰＤ、塩、低分子量種、及びそれらの組合せからなる群から選ばれる、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記塩が塩化物イオンを含む、請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂がポリアミノポリアミド－エピクロロヒドリン樹脂を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂のＣＰＤ含有量が、前記少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分１２．５％で約５０ｐｐｍ未満である、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂のＤＣＰ含有量が、前記少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分１２．５％で約１００ｐｐｍ未満である、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の製造法であって、
（ａ）膜分離装置に少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を装入し；
（ｂ）前記水性組成物を前記膜分離装置の膜に通すことによって前記水性組成物を透過物と濃縮物に分離し、ここで
前記濃縮物は、等しい活性成分基準で（ａ）の水性組成物よりも低い残留物量を有する少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を含み、
前記透過物は（ａ）の水性組成物から除去された残留物を含み；そして
（ｃ）前記濃縮物をＣＰＤ形成種を削減及び／又は除去する条件下で少なくとも一種の塩基性剤で処理することを含み、
塩基処理された濃縮物はｐＨ１及び５０℃で２４時間貯蔵された場合に乾燥基準で約２５０ｐｐｍ未満のＣＰＤしか生じない方法。
【請求項８】
削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の製造法であって、
（ａ）少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂をＣＰＤ形成種を削減及び／又は除去する条件下で少なくとも一種の塩基性剤で処理し；
（ｂ）膜分離装置に塩基処理された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を装入し；そして
（ｃ）前記水性組成物を前記膜分離装置の膜に通すことによって透過物と濃縮物に分離することを含み、
前記濃縮物は、等しい活性成分基準で（ａ）の水性組成物よりも低い残留物量を有する少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を含み、

前記透過物は（ａ）の水性組成物から除去された残留物を含み、そして
前記濃縮物はｐＨ１及び５０℃で２４時間貯蔵された場合に乾燥基準で約２５０ｐｐｍ未満のＣＰＤしか生じない方法。
【請求項９】
前記透過物が前記少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分の５重量％未満をさらに含む、請求項７に記載の方法。
【請求項１０】
前記透過物が前記少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分の５重量％未満をさらに含む、請求項８に記載の方法。
【請求項１１】
ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂がポリアミノポリアミド－エピクロロヒドリン樹脂を含む、請求項７に記載の方法。
【請求項１２】
ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂がポリアミノポリアミド－エピクロロヒドリン樹脂を含む、請求項８に記載の方法。
【請求項１３】
（ｃ）の濃縮物をゲル化貯蔵安定な組成物を得るのに足る条件下で少なくとも一種の酸性剤で処理することをさらに含む、請求項７に記載の方法。
【請求項１４】
（ａ）の塩基処理された組成物を（ｂ）の前にゲル化貯蔵安定な組成物を得るのに足る条件下で少なくとも一種の酸性剤で処理することをさらに含む、請求項８に記載の方法。
【請求項１５】
前記追加工程の酸性剤が非ハロゲン含有酸である、請求項１３に記載の方法。
【請求項１６】
前記追加工程の酸性剤が非ハロゲン含有酸である、請求項１４に記載の方法。
【請求項１７】
請求項１に記載の方法に従って製造された樹脂を含む紙製品又は木材製品の製造に使用するための接着剤組成物。
【請求項１８】
請求項８に記載の方法に従って製造された樹脂を含む紙製品又は木材製品の製造に使用するための接着剤組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂及びそのような樹脂を含む組成物から、ＡＯＸ種、塩、及びその他の低分子量化学種のような残留物を除去するための方法に関する。このプロセス中の樹脂の損失は約５重量％未満に限定される。本発明はまた、本発明の方法に従って製造された残留物含有量の少ないポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、並びにその組成物及び製品、例えば紙製品用の湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤、クレープ加工用接着剤、及び木材製品接着剤用の硬化剤にも関する。ある態様において、本発明の方法に従って製造されたポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、並びにその組成物及び製品は、貯蔵中残留物を低水準に維持し、ＡＯＸ種及び無機塩化物の量を削減する。
【背景技術】
【０００２】
湿潤紙力増強樹脂は、紙及び板紙にこれらの製品が濡れたときの強度を増強するために製造時に添加されることが多い。湿潤紙力増強樹脂を用いて製造された紙は、一般的に濡れたときでもその強度の少なくとも１０～５０％を保持する。これに対し、そのような樹脂を使用せずに製造された紙は、濡れると通常その強度の３～５％しか保持しない。湿潤紙力が増強された紙は、紙タオル、牛乳及びジュースの容器、紙袋、及び段ボール箱用ライナーボードなど様々な用途に有用である。

【０００３】
湿潤紙力増強樹脂は紙の乾燥紙力も増強する。乾燥紙力は重要な紙の性質である。低コストを達成するために高収率木材パルプを紙に使用するという製紙業者の最近の傾向を考えると特にそうである。これらの高収率木材パルプから得られる紙は一般的に高精製パルプから製造された紙と比べると乾燥紙力に著しく劣る。
【０００４】
紙力増強に使用されるのと類似した樹脂はクレープ加工用接着剤として使用されることも多い。フェイシャルティッシュ、トイレットペーパー、又はペーパータオルのような紙製品の製造において、ペーパーウェブは従来、柔軟性及びバルク感といった望ましいテクスチャ特性を付与するためにクレープ加工プロセスに付されている。クレープ加工プロセスは、典型的にはウェブ（紙の場合セルロースウェブ）をヤンキードライヤーのような回転するクレープ加工用シリンダに接着させ、その後接着したウェブをドクターブレードで剥離することを含む。ドクターブレードに対するウェブの衝撃でウェブ内の繊維－繊維結合の一部が破断し、ウェブにしわやひだが発生する。
【０００５】
この破断の程度は、ウェブとクレープ加工用シリンダ表面の間の接着程度を含むいくつかの要因に依存する。強固な接着は柔軟性を増すが、一般的に多少の強度損失を伴う。接着力を増大するには、クレープ加工用接着剤を使用して、ウェブがその水分含有量に由来して有しうる何らかの天然の接着力を増強すればよい。水分含有量はウェブがどの程度予備乾燥されているかに応じて広く変動する。
【０００６】
望ましいクレープ加工用接着剤は、良好なクレープができるのに丁度良い強固さでシートをドラムに接着しつつ、一方では吸収性と柔軟性を付与し、紙強度の損失もなるべく少なく抑えるものである。乾燥ドラムへの接着が強固すぎると、シートは紙むけ(pick)し又はさらにはドクターブレードを“塞ぎ(plug)”（すなわちブレードの下にのめり込み(underride)）、乾燥ドラムに巻き付くことがある。接着が不十分であると、シートは簡単に剥がれすぎてあまりにも少ないクレープ加工しか受けないことになる。クレープ加工用接着剤は、クレープ加工の程度を制御することに加えて、ドライヤー表面の摩耗も防止し、ドクターブレードとドライヤー表面の間に潤滑性も提供し、そして化学腐食も削減するものであるべきである。
【０００７】
この樹脂は、加工木材製品（エンジニアードウッド、エンジニアリングウッド）、例えば、パーティクルボード、配向性ストランドボード（ＯＳＢ）、ウェハーボード、ファイバーボード（中密度及び高密度繊維板を含む）、パラレルストランドランバー（ＰＳＬ）、ラミネーテッドストランドランバー（ＬＳＬ）、及び類似製品の製造に使用される接着製剤用の接着剤又は硬化剤として使用することもできる。そのような接着剤組成物は、合板又は単板積層材（ＬＶＬ）の製造にも使用できる。エンジニアードウッドは、接着剤で接合された小さい木材パーティクルに基づいたリグノセルロース系複合材料と言うこともできる。エンジニアードウッド及びその他の種類の有用材料を製造する際のこれらの接着剤の塗布は、ローラーコーティング、ナイフコーティング、押出、カーテンコーティング、フォーム(foam)コーター、及びスプレーコーター、例えばスピニングディスク樹脂アプリケーターによって達成できる。樹脂は大豆粉又は分離大豆タンパクのようなタンパク源と組み合わせて接着剤にする。官能化ポリアミン－エピクロロヒドリン樹脂は、典型的にはアゼチジニウム及びアミノクロロヒドリン官能基を両方とも含有し、加熱するとこれらの官能基が接着剤／リグノセルロース系中の利用可能なアミン、アルコール、及びカルボン酸と反応する。
【０００８】
ポリアミノポリアミド－エピハロヒドリン（ＰＡＥ）樹脂などのポリアミン－エピハロヒドリン樹脂は、製紙業界で湿潤紙力増強樹脂、乾燥紙力増強樹脂、及びクレープ加工用接着剤として普通に使用されている。これらの樹脂は大量のエピハロヒドリン加水分解産

物及び無機塩化物を含有していることが多く、職場の安全及び環境上の理由から望ましくない。例えば、市販のポリアミノポリアミド－エピクロロヒドリン樹脂は、典型的には、０．５～１０重量パーセント（乾燥基準）のエピクロロヒドリン副産物の１，３－ジクロロプロパノール（１，３－ＤＣＰ）、２，３－ジクロロプロパノール（２，３－ＤＣＰ）、及び３－クロロプロパンジオール（ＣＰＤ）を含有している。エピクロロヒドリン副産物のレベルを削減したそのような樹脂の製造が多くの研究の主題となっている。職場の安全と環境上の圧力が高まって、エピクロロヒドリン副産物及びその他の吸着性有機ハロゲン（ＡＯＸ）化学種のレベルの少ない樹脂が製造されている。ＡＯＸは樹脂の吸着性有機ハロゲンの含有量であり、炭素への吸着によって測定できる。ＡＯＸ種は、エピクロロヒドリン及びその副産物の１，３－ＤＣＰ、２，３－ＤＣＰ、及びＣＰＤ、並びに樹脂のポリマー骨格に結合した有機ハロゲンを含む。無機塩化物（例えば塩化物塩）の除去は、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の腐食性を低減し、所望の反応性官能基（すなわち樹脂ポリマー骨格上のアゼチジニウム部分）の損失を最小限化する。

【０００９】

ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂中のＡＯＸ種の量を樹脂の製造中に削減するためのいくつかの方法が考案されている。一つの方法は、樹脂の合成に使用されるエピハロヒドリンの量を削減することで、米国特許第５，１７１，７９５号及び５，７１４，５５２号に教示されている。別の方法は、樹脂の製造プロセス全体の制御を維持することで、米国特許第５，０１７，６４２号に教示されている。さらに別の方法は、樹脂をその製造工程中に非ポリマー性アミンで処理することで、米国特許第５，６１４，５９７号に教示されている。クロロヒドリン残留物は、粘度上昇を行った後、無機塩基とアミンの両方を加えることによって除去することもでき、これについては米国特許第５，０１９，６０６号；独特許公開ＤＥ４１１４６５７；及び欧州特許ＥＰ０５１２４２３に教示されている。さらに、米国特許第５，１８９，１４２号、５，２３９，０４７号、及び５，３６４，９２７号には、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂中の有機結合した塩素の含量のの削減が教示されている。

【００１０】

ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂中のＡＯＸ種の量を削減するための合成後処理も知られている。例えば、１，３－ジクロロ－２－プロパノール、３－クロロ－１，２－プロパンジオール、及びエピクロロヒドリンはいずれもアルカリで処理してグリセロールにすることができる。エピハロヒドリン及びエピハロヒドリン加水分解物は塩基と反応させて塩化物イオン及び多価アルコールにすることができる。これについては、米国特許第４，９７５，４９９号及び５，０１９，６０６号に教示されている。米国特許第５，２５６，７２７号には、エピハロヒドリン及びその加水分解産物を二塩基性リン酸塩又はアルカノールアミンと等モル割合で反応させて、塩素化有機化合物を非塩素化種に変換することが教示されている。米国特許第５，４７０，７４２号；５，８４３，７６３号；及び５，８７１，６１６号には、微生物又は微生物由来の酵素を使用して、エピハロヒドリン及びエピハロヒドリン加水分解産物を湿潤紙力増強組成物から湿潤強度の有効性を減じることなく除去する方法が教示されている。米国特許第５，９７２，６９１号及びＷＯ９６／４０９６７には、湿潤紙力増強組成物を、該樹脂を低ｐＨで安定化後、無機塩基で合成後処理して有機ハロゲン含有量を削減し、その後微生物又は酵素で処理する方法が教示されている。米国特許第６，０５６，８５５号；６，０５７，４２０号；６，３４２，５８０　Ｂ１号、及びＷＯ０１／１８０９３　Ａ１には、樹脂を炭素吸着剤で処理する方法が教示されている。米国特許第５，５１６，８８５号及び６，３７６，５７８　Ｂ１、及びＷＯ９２／２２６０１には、ハロゲン化副産物をイオン交換樹脂を用いて樹脂から除去する方法が教示されている。

【００１１】

ＥＰ１１３５４２７　Ｂ１には、ＡＯＸ含有量の削減されたエピクロロヒドリン－架橋ポリアミドアミンを樹脂の水溶液の限外ろ過によって製造する方法が記載されている。ＥＰ１１３５４２７　Ｂ１には塩の除去又は塩化物の選択的除去は開示されていない。米国

特許第５，００９，７８９号には、重合ゾーンで製造される異なる分子量の合成水溶性樹脂、例えばユリアーホルムアルデヒド樹脂、メラミンーホルムアルデヒド樹脂、及びポリアミドアミンーエピクロロヒドリン樹脂の分離及び再使用法が教示されている。米国特許第５，００９，７８９号には、分離は元の乾燥樹脂含有量の少なくとも５重量パーセントが透過物中に分離されるように行うことが教示されている。米国特許第６，０５６，９６７号及びＷＯ００／６７８８４には、初期分子量分布を有する水溶性のアミノ含有縮合物又は付加物の混合物の水溶液を膜による限外ろ過に付す方法が開示されている。この場合、縮合物又は付加物は多様な樹脂から選ばれる。Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ，ｖｏｌ．３０，ｐｐ．４０９９－４１１１（１９８５）には、ポリアミドアミンーエピクロロヒドリン樹脂が限外ろ過によって複数のフラクションに分離できることが開示されている。米国出願公開第２００１／００３４４０６号は、その限外ろ過法を１０，０００ドルトン以下の低分子量フラクションに限定し、特開２００２－２０１２６７はその限外ろ過法を３，０００～３０，０００ドルトンの範囲の分子量に限定している。米国特許第５，６４３，４３０号は、窒素含有エピハロヒドリン系樹脂の水溶液中の有機及び無機ハロゲン含有量を削減する方法を開示している。該方法は該水溶液を電気透析処理に付することを特徴としている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１２】

【特許文献１】米国特許第５，１７１，７９５号
【特許文献２】米国特許第５，７１４，５５２号
【特許文献３】米国特許第５，０１７，６４２号
【特許文献４】米国特許第５，６１４，５９７号
【特許文献５】米国特許第５，０１９，６０６号
【特許文献６】独特許公開ＤＥ４１１４６５７
【特許文献７】欧州特許ＥＰ０５１２４２３
【特許文献８】米国特許第５，１８９，１４２号
【特許文献９】米国特許第５，２３９，０４７号
【特許文献１０】米国特許第５，３６４，９２７号
【特許文献１１】米国特許第４，９７５，４９９号
【特許文献１２】米国特許第５，０１９，６０６号
【特許文献１３】米国特許第５，２５６，７２７号
【特許文献１４】米国特許第５，４７０，７４２号
【特許文献１５】米国特許第５，８４３，７６３号
【特許文献１６】米国特許第５，８７１，６１６号
【特許文献１７】米国特許第５，９７２，６９１号
【特許文献１８】ＷＯ９６／４０９６７
【特許文献１９】米国特許第６，０５６，８５５号
【特許文献２０】米国特許第６，０５７，４２０号
【特許文献２１】米国特許第６，３４２，５８０　Ｂ１号
【特許文献２２】ＷＯ０１／１８０９３　Ａ１
【特許文献２３】米国特許第５，５１６，８８５号
【特許文献２４】米国特許第６，３７６，５７８　Ｂ１号
【特許文献２５】ＷＯ９２／２２６０１
【特許文献２６】ＥＰ１１３５４２７　Ｂ１
【特許文献２７】米国特許第５，００９，７８９号
【特許文献２８】米国特許第６，０５６，９６７号
【特許文献２９】ＷＯ００／６７８８４
【特許文献３０】米国出願公開第２００１／００３４４０６号
【特許文献３１】特開２００２－２０１２６７号

【特許文献３２】米国特許第５，６４３，４３０号
【非特許文献】
【００１３】
【非特許文献１】Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ，ｖｏｌ．３０，ｐｐ．４０９９－４１１１（１９８５）
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１４】
前述のアプローチを考慮しても、引き続きポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の製造における更なる改良、具体的にはＡＯＸ種、塩化物塩及びその他の低分子量種のような残留物をそのような樹脂から除去するための方法における更なる改良を求める需要がある。特に、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂系組成物、例えば湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤、クレープ加工用接着剤、及び木材製品用接着剤から残留物を除去するより効率的で費用効果的な方法に対する需要が依然としてある。また、ＡＯＸ及び無機塩化物含有量の低いポリアミン－エピハロヒドリン樹脂及びポリアミン－エピハロヒドリン樹脂組成物、並びにそのような樹脂を含む紙製品及び木材製品に対する需要もある。
【００１５】
別途記載のない限り、本明細書中に引用したすべての特許、特許出願、論文、テキスト及びいずれかその他の刊行物は、それらが本開示と矛盾しない限り、それらの全文を引用によって本明細書に援用する。本開示は、これらの特許、特許出願、論文、テキスト及びいずれかその他の刊行物が本開示と矛盾する範囲ではそれらに優先する。
【課題を解決するための手段】
【００１６】
一態様において、本発明は、削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の製造法に関する。該方法は、（ａ）膜分離装置に少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を装入し、そして（ｂ）前記水性組成物を前記膜分離装置の膜に通すことによって前記水性組成物を透過物と濃縮物に分離することを含み、前記濃縮物は、等しい活性成分基準で（ａ）の水性組成物よりも低い残留物量を有する少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を含み、前記透過物は（ａ）の水性組成物から除去された残留物及び前記少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分の５重量％未満を含む。
【００１７】
別の態様は、前記残留物がエピクロロヒドリン、ＤＣＰ、ＣＰＤ、塩、低分子量種、及びそれらの組合せからなる群から選ばれる本発明の方法である。
別の態様は、前記塩が塩化物イオンを含む本発明の方法である。
【００１８】
別の態様は、前記ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂がポリアミノポリアミド－エピクロロヒドリン樹脂を含む本発明の方法である。
別の態様は、削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂のＣＰＤ含有量が前記少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分１２．５％で約５０ｐｐｍ未満である本発明の方法である。
【００１９】
別の態様は、削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂のＤＣＰ含有量が前記少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分１２．５％で約１００ｐｐｍ未満である本発明の方法である。
【００２０】
さらに別の態様は、本発明の方法に従って製造された樹脂を含む紙製品又は木材製品の製造に使用するための接着剤組成物である。
さらに別の態様において、本発明は、削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の製造法に関する。該方法は、（ａ）膜分離装置に少なくとも一種のポリ

アミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を装入し；（ｂ）前記水性組成物を前記膜分離装置の膜に通すことによって前記水性組成物を透過物と濃縮物に分離し（前記濃縮物は、等しい活性成分基準で（ａ）の水性組成物よりも低い残留物量を有する少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を含み、前記透過物は（ａ）の水性組成物から除去された残留物を含む）；そして（ｃ）前記濃縮物をＣＰＤ形成種を削減及び／又は除去する条件下で少なくとも一種の塩基性剤で処理することを含み、塩基処理された濃縮物はｐＨ１及び５０℃で２４時間貯蔵された場合に乾燥基準で約２５０ｐｐｍ未満のＣＰＤしか生じない。

【００２１】

別の態様は、前記透過物が前記少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分の５重量％未満をさらに含む本発明の方法である。

別の態様は、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂がポリアミノポリアミド－エピクロロヒドリン樹脂を含む本発明の方法である。

【００２２】

さらに別の態様は、本発明の方法に従って製造された樹脂を含む紙製品又は木材製品の製造に使用するための接着剤組成物である。

別の態様は、（ｃ）の濃縮物をゲル化貯蔵安定な組成物を得るのに足る条件下で少なくとも一種の酸性剤で処理することをさらに含む本発明の方法である。

【００２３】

別の態様は、前記追加工程の酸性剤が非ハロゲン含有酸である本発明の方法である。

さらに別の態様は、本発明の該方法に従って製造された樹脂を含む紙製品又は木材製品の製造に使用するための接着剤組成物である。

【００２４】

さらに別の態様において、本発明は、削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の製造法に関する。該方法は、（ａ）少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂をＣＰＤ形成種を削減及び／又は除去する条件下で少なくとも一種の塩基性剤で処理し；（ｂ）膜分離装置に塩基処理された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を装入し；そして（ｃ）前記水性組成物を前記膜分離装置の膜に通すことによって透過物と濃縮物に分離することを含み、前記濃縮物は、等しい活性成分基準で（ａ）の水性組成物よりも低い残留物量を有する少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を含み、前記透過物は（ａ）の水性組成物から除去された残留物を含み、そして前記濃縮物はｐＨ１及び５０℃で２４時間貯蔵された場合に乾燥基準で約２５０ｐｐｍ未満のＣＰＤしか生じない。

【００２５】

別の態様は、前記透過物が前記少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分の５重量％未満をさらに含む本発明の方法である。

別の態様は、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂がポリアミノポリアミド－エピクロロヒドリン樹脂を含む本発明の方法である。

【００２６】

さらに別の態様は、本発明の該方法に従って製造された樹脂を含む紙製品又は木材製品の製造に使用するための接着剤組成物である。

別の態様は、（ａ）の塩基処理された組成物を（ｂ）の前にゲル化貯蔵安定な組成物を得るのに足る条件下で少なくとも一種の酸性剤で処理することをさらに含む本発明の方法である。

【００２７】

別の態様は、前記追加工程の酸性剤が非ハロゲン含有酸である本発明の方法である。

さらに別の態様は、本発明の該方法に従って製造された樹脂を含む紙製品又は木材製品の製造に使用するための接着剤組成物である。

【発明を実施するための形態】

【００２８】

本明細書中では、別途記載のない限り、（１）すべてのパーセンテージ、部、比率などは重量による；（２）化合物又は成分への言及は、該化合物又は成分単独への言及であることも、他の化合物又は成分と組み合わされた化合物又は成分、例えば化合物の混合物、溶液、及び組成物への言及であることもある；（３）量、濃度、又はその他の値もしくはパラメーターの上方の好適値及び下方の好適値の一覧は、追加の範囲が別に開示されているかどうかにかかわらず、上方の好適値及び下方の好適値の任意のペアから形成されるすべての範囲を具体的に開示する；（４）用語“組成物”の定義は溶液を含む；（５）用語“全固形分”は揮発物（例えば溶媒）を少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂又はその組成物から除去した後に残る固形分と定義される；（６）用語“活性固形分”は全固形分の少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂部分と定義される。

【００２９】

本明細書中に別途記載のない限り、（１）用語“クレープ加工用助剤”、“クレープ加工用樹脂”、“クレープ加工剤”及び“クレープ加工用接着剤”は互換的に使用され、いずれも明細書全体を通じて同じ意味を有する；（２）用語“３－クロロ－１，２－プロパンジオール”、“３－クロロプロパンジオール”、“３－モノクロロプロパンジオール”、“モノクロロプロパンジオール”、“クロロプロパンジオール”、“ＣＰＤ”、“３－ＣＰＤ”、“ＭＣＰＤ”、及び“３－ＭＣＰＤ”は互換的に使用され、いずれも明細書全体を通じて同じ意味を有する；（３）用語“ポリアミノポリアミド－エピハロヒドリン樹脂”、“ポリアミノアミド－エピハロヒドリン樹脂”、“ポリアミドポリアミン－エピハロヒドリン樹脂”、“ポリアミンポリアミド－エピハロヒドリン樹脂”、“アミノポリアミド－エピハロヒドリン樹脂”、及び“ポリアミド－エピハロヒドリン樹脂”、及び“ＰＡＥ”は互換的に使用され、いずれも明細書全体を通じて同じ意味を有する；（４）用語“活性固形分”、“活性成分”、“活性分”及び“活性”は互換的に使用され、いずれも明細書全体を通じて同じ意味を有する；（５）用語“残留物”及び“残留成分”は互換的に使用され、いずれも明細書全体を通じて同じ意味を有する。

【００３０】

本発明は、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂並びにその組成物から、活性成分の損失を最小限に抑えながら膜分離によって残留物を除去するための方法に関する。本方法の結果、有効性が高く残留物量が低いポリアミン－エピハロヒドリン樹脂及びその組成物が得られる。それによって、性能安定性が改良され、樹脂又はそのような樹脂を含む組成物の腐食性が低減される。さらに、この技術は、残留物の除去に使用されているその他の技術、例えば塩基性イオン交換、バイオ脱ハロゲン化、炭素吸着、及び溶媒抽出より費用効果的でもある。

【００３１】

一般に、削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物は、本発明の方法に従って、膜分離装置に少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む初期水性組成物を装入し、その後この初期水性組成物を膜分離装置の膜に通すことによって透過物と濃縮物に分離することによって製造できる。濃縮物は、膜を通過しない初期組成物の部分である。透過物は、膜の通過後に回収される初期組成物の部分である。濃縮物は、等しい活性成分基準で初期水性組成物よりも低い残留物量を有する少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を含む。透過物は初期水性組成物から除去された残留物及び初期水性組成物中に含有されているポリアミン－エピハロヒドリン樹脂中の活性成分の約５重量％未満を含む。

【００３２】

従って、本発明は、削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物の製造法に関する。該方法は、（ａ）膜分離装置に少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を装入し；そして（ｂ）前記水性組成物を前記膜分離装置の膜に通すことによって前記水性組成物を透過物と濃縮物に分離することを含み、前記濃縮物は、等しい活性成分基準で（ａ）の水性組成物よりも低い残留物量を有する少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を含み、

前記透過物は（ａ）の水性組成物から除去された残留物及び前記少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分の５重量％未満を含む。

【００３３】

濃縮物及び透過物中の残留物量は膜依存性である。膜は異なる“拒絶”水準を有する。例えば、本発明の好適な膜は塩化物に比べて硫酸塩を“拒絶”するので、濃縮物は透過物より塩化物量が低くなる。好適な膜の別の例では、濃縮物と透過物は、膜分離装置に装入された水性組成物と同じＤＣＰ及びＣＰＤの量を有する。一つの好適な膜の別の例では、膜分離装置に装入された水性組成物と比べて濃縮物は低い含量のＤＣＰ及びＣＰＤを有し、透過物は高含量のＤＣＰ及びＣＰＤを有する。本発明において、濃縮物は、等しい活性成分基準で出発の水性組成物より低い含量の残留物を有する。

【００３４】

本発明の方法によれば、透過物は、好ましくは初期水性組成物中に含有される少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分の約５重量％未満しか含まない。言い換えれば、本発明の方法によるポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物からの残留物の除去は、透過物へのポリマー及びオリゴマーフラクションの流失が初期組成物中に含有されるポリマー及びオリゴマーの約５重量％未満に限定される形で達成できる。本発明の方法は、ポリマー及びオリゴマーフラクションの損失を約４重量％未満、約３重量％未満、約２重量％未満、約１重量％未満、約０．５重量％未満、約０．４重量％未満、約０．３重量％未満、約０．２重量％未満、約０．１重量％未満、又は約０．０５重量％未満に限定しながら、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物から残留物を除去するのにも使用できる。

【００３５】

前述のように、本発明の方法は、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂及びその組成物から残留物を除去するのに使用できる。本明細書中で言う残留物とは、ＡＯＸ種、例えばエピハロヒドリン及びエピハロヒドリン副産物の１，３－ジクロロプロパノール（１，３－ＤＣＰ）、２，３－ジクロロプロパノール（２，３－ＤＣＰ）、及び３－クロロプロパンジオール（ＣＰＤ）；有機及び無機塩、例えば塩化物塩；並びにその他の低分子量種、例えばモノマー性化合物を含む。本明細書中では低分子量種は、分子量１０００ドルトン未満の分子、イオン、及びラジカルと定義される。

【００３６】

無機塩、好ましくは塩化物塩は、本発明の方法によってポリアミン－エピハロヒドリン樹脂及びその組成物から、活性成分の損失を最小限に抑えながら除去できる。組成物の全固形分に対し、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂組成物からの無機塩含有量の除去率は、約２０重量％より大、約４０重量％より大、約６０重量％より大、約８０重量％より大、約９０重量％より大、約９５重量％より大、約９８重量％より大でありうる。又は約９９重量％より大という除去率も本発明の方法によって達成可能である。

【００３７】

塩化物塩の除去は、水性組成物の腐食性を低減し、特にポリアミン－エピハロヒドリン樹脂及びその他のエピクロロヒドリン系樹脂中のアゼチジニウム官能基の損失を長期間最小限に抑えるために特に望ましい。従って、本発明の方法に従って製造されたポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、及びその組成物は、老化（経時変化）中のアゼチジニウムの損失が削減される。本発明の方法によれば、塩化物塩は、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂及びその組成物から、活性成分の損失を最小限に抑えながら除去することもできる。少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂又はその組成物の全固形分に対するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂からの塩化物塩含有量の除去率約２０重量％より大、約３０重量％より大、約４０重量％より大、約５０重量％より大、約６０重量％より大、約７０重量％より大、約８０重量％より大、約９０重量％より大、約９５重量％より大、約９８重量％より大、約９９重量％より大、又は約１００重量％が本発明の方法によって達成できる。塩化物塩は、その他の塩、例えば硫酸塩に対して好ましくは選択的に除去される。塩化物塩含有量の、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の総塩含有量に対する選択的

除去の重量比は、約１．１：１．０、約１．５：１．０、約２．０：１．０、約３．０：１．０、約４．０：１．０、約５．０：１．０、約６．０：１．０、約７．０：１．０、約８．０：１．０、約９．０：１．０、約１０：１．０、約１５：１．０、約２０：１．０、約３０：１．０、約４０：１．０、約５０：１．０、約６０：１．０、約７０：１．０、約８０：１．０、約９０：１．０、又は約１００：１でありうる。

【００３８】

本発明の方法によれば、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂及びその組成物からの残留成分の除去は、そのような樹脂の溶液の膜分離、例えばナノろ過及び限外ろ過によって達成される。多くの異なる膜分離法及び運転モードが本発明に使用できる。好適な運転モードは、バッチ、変形バッチ、一連の連続ステージ、定量式ダイアフィルトレーション(constant volume diafiltration)、及び不連続式ダイアフィルトレーションなどである。膜を選択する際の重要な因子は、除去する残留物の種類、膜汚染の可能性、供給材料及び生成物のｐＨ、収率損失、膜効率、及び透過物の流量などである。透過物の流量は、体積流量、すなわち膜を通過する溶媒及び溶質の流量である。体積流量は典型的には、体積／膜面積／時間又はｌｍｈ（リットル／ｍ^2／ｈ）又はＧＦＤ（ガロン／ｆｔ^2／日）で表される。体積流量は、静水圧差、浸透圧、透過係数、温度、及び膜の関数である。一般に、ナノろ過膜が、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂及びその組成物からの残留物の効率的な除去に関してあらゆる所望の属性を示すことが分かっているが、限外ろ過膜も使用できる。ナノろ過は、除去できる成分の分子サイズに関して逆浸透と限外ろ過の間に入る。ナノろ過の公称分子量カットオフは１０００ドルトン以下である。さらに、ナノフィルタは典型的には限外フィルタより高圧で運転される。

【００３９】

１５０ドルトン～１０００ドルトンの公称分子量カットオフを有するナノろ過膜が、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂及びその組成物から最小限の生成物収率損失で残留物を除去するのに有効であることが分かった。特定タイプの膜の場合、生成物収率損失は、典型的には分子量カットオフが増大すると増大する。限外ろ過膜も、より大量の出発供給材料を除去してしまうことを犠牲にすれば、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂及びその組成物から残留物を除去することは可能であるが、収率損失はさらに大きくなり、透過物中に含有される有機物も増加する。透過物中の含有有機物の増加は、透過物が廃棄される場合、特に廃水プラントで処理される場合、望ましくない。

【００４０】

本発明の膜分離法の運転圧力及び温度は、主に使用される膜の制限によって決まる。それでも、本発明の膜分離法の運転圧力は、約１０ｐｓｉｇ～約２０００ｐｓｉｇ、約１５ｐｓｉｇ～約１５００ｐｓｉｇ、約２０ｐｓｉｇ～約１０００ｐｓｉｇ、約３０ｐｓｉｇ～約８００ｐｓｉｇ、約４０ｐｓｉｇ～約７００ｐｓｉｇ、約５０ｐｓｉｇ～約５００ｐｓｉｇ、約１００ｐｓｉｇ～約４００ｐｓｉｇ、約１００ｐｓｉｇ～約５００ｐｓｉｇ、約１００ｐｓｉｇ～約７００ｐｓｉｇ、約１００ｐｓｉｇ～約８００ｐｓｉｇ、約１００ｐｓｉｇ～約１０００ｐｓｉｇ、約１００ｐｓｉｇ～約１５００ｐｓｉｇ、約１００ｐｓｉｇ～約２０００ｐｓｉｇ、約２００ｐｓｉｇ～約４００ｐｓｉｇ、約２００ｐｓｉｇ～約５００ｐｓｉｇ、約２００ｐｓｉｇ～約７００ｐｓｉｇ、約２００ｐｓｉｇ～約８００ｐｓｉｇ、約２００ｐｓｉｇ～約１０００ｐｓｉｇ、約２００ｐｓｉｇ～約１５００ｐｓｉｇ、又は約２００ｐｓｉｇ～約２０００ｐｓｉｇの範囲でありうる。特定の膜はそれ自身の最適運転圧力範囲を有している。高流量は高い運転温度で達成可能である。膜分離法の温度が高くなると透過物の流量は増大する。透過物が高流量になるほど方法の効率は増大する。高温で運転するのが好適であるが、高温はポリアミン－エピハロヒドリン樹脂にとって有害で、アゼチジニウム官能基の損失と分子量の変化をもたらす。

【００４１】

本発明の膜分離法の運転温度は、約０℃～約９０℃、約５℃～約８０℃、約１０℃～約７０℃、約１５℃～約６０℃、約２０℃～約５０℃、約１５℃～約９０℃、約１５℃～約８０℃、約１５℃～約７０℃、約１５℃～約６０℃、約１５℃～約５０℃、約１５℃～約

４０℃、約２０℃～約４０℃、約２０℃～約６０℃、約２０℃～約７０℃、約２５℃～約４０℃、約２５℃～約６０℃、又は約２５℃～約７０℃でありうる。

【００４２】

水及び水性溶媒及び水性溶液が好適な溶媒である。本発明の方法の目的の場合、別途記載のない限り、水のほか、水性溶媒及び水性溶液はさらに溶解固体及びガス、並びにメタノール、エタノール及び酢酸エチルのようなその他の溶媒を含んでいてもよい。溶媒対供給材料の比率は、所望の残留物量を達成するために変動してよい。溶媒対供給材料の比率は、供給材料中の残留物の出発濃度と最終生成物中の標的残留物の両方に依存する。典型的な比率は、約０．１：１～約１００：１、約０．２：１～約６０：１、約０．５：１～約４０：１、約１：１～約２０：１、約２：１～約１５：１、約３：１～約１０：１、約０．５：１～約２０：１、約０．５：１～約１０：１、約０．５：１～約５：１、約１：１～約１０：１、約１：１～約５：１の範囲である。供給材料に対して等しい体積の溶媒は１ウォッシュ又は１体積と言うことができる。典型的な体積は、０．２～約５０、０．５～約４０、約１～約２０、約２～約１０、約３～約５、約０．２～約２０、約０．２～約１０、約０．２～約５、約０．５～約２０、約０．５～約１０、約０．５～約５、約１～約２０、約１～約１０、又は約１～約５の範囲である。

【００４３】

本発明の膜分離法は、削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を提供する。残留物が削減される量は供給材料の量及び溶媒の量に依存する。溶媒で希釈する前の初期供給材料に対して、本発明の方法に従って製造されたポリアミン－エピハロヒドリン樹脂のＤＣＰ及びＣＰＤの量は、約９９．９９％、約９９．９％、約９９．５％、約９９％、約９５％、約９０％、約８０％、約７０％、約６０％、約５０％、約４０％、約３０％、約２０％及び約１０％低減できる。

【００４４】

本発明では、最初に装入された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を濃縮物と透過物に分離した後、濃縮物は初期装入水性組成物より高い活性成分量を有する。濃縮物の残留物量は初期装入水性組成物中の残留物量より高いことも低いこともある。しかしながら、活性成分を同じ量に標準化すると、濃縮物のほうが初期装入水性組成物より低い残留物量を有する。本発明の場合、等しい活性成分基準とは、活性成分量を、比較される組成物において活性成分の量が同じになるように標準化することと定義される。例えば、１０％の活性成分を有する２００Ｋｇの初期装入水性組成物が、２０％の活性成分を有する１００Ｋｇの濃縮物組成物と１００Ｋｇの透過物に分離された場合、初期装入水性組成物と濃縮物は等しい活性成分基準を有することになる。

【００４５】

本発明の方法に従って製造されたポリアミン－エピハロヒドリン樹脂のＤＣＰの量は、少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分１２．５％で約５０００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約２０００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約１０００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約８００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約７００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約６００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約５００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約４００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約３００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約２００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約１００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約５０ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約２０ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約１０ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約５ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約１ｐｐｍ未満、又は活性成分１２．５％で約０．５ｐｐｍ未満でありうる。

【００４６】

本発明の方法に従って製造されたポリアミン－エピハロヒドリン樹脂のＣＰＤの量は、少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分１２．５％で約１０００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約８００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約７００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約６００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約５００

ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約４００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約３００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約２００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約１００ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約５０ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約２０ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約１０ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約５ｐｐｍ未満、活性成分１２．５％で約１ｐｐｍ未満、又は活性成分１２．５％で約０．５ｐｐｍ未満でありうる。

【００４７】

一態様においては、水性の非塩化物の塩溶液が塩化物イオンの除去を促進する好適な溶媒である。好ましくは、非塩化物塩溶液は、硫酸ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸水素カリウム、亜硝酸カリウム、及び／又はリン酸二水素カリウムを含む。好ましくは、非塩化物塩溶液は、硫酸ナトリウム及び硫酸水素ナトリウムを含む。

【００４８】

本発明の膜分離法はバッチ式で運転することも連続式で運転することもできる。希釈水は、一度に加えても、段階的に加えても、又は連続法で供給材料との固定比として加えてもよい（リサイクルされる場合もされない場合もある）。スパイラル、チューブラー、又は振動クロスフロー膜が容認可能である。ナノろ過又は限外ろ過膜を使用するいずれかの機器又は装置が容認可能である。

【００４９】

膜の運転モードは、バッチ、変形バッチ、一連の連続ステージ、定量式ダイアフィルトレーション、及び不連続式ダイアフィルトレーションなどである。これらは膜分離の分野の専門家には周知の運転モードである。ステージは通常１～５の間で変動し、所望であればそれより多くてもよい。温度はステージごとに変動しうる。運転モードは混合してもよい。例えば、ダイアフィルトレーションの後にバッチ又は連続運転のいずれかで濃縮工程を行うことができる。運転モードの最適な選択は、濃度、温度、圧力、及び不純物の所望の削減の関数としての膜の流量に依存する。

【００５０】

濃縮物組成物の全固形分及び／又は活性固形分の濃度は、初期の固形分濃度より低いことも、同一であることも、又は高いこともある。初期供給材料の固形分は、約０．５％～約５０％、約１％～約３０％、約２％～約２５％、約３％～約２０％、約４％～約１５％、約５％～約１０％、約３％～約３０％、約３％～約２５％、約３％～約２０％、約３％～約１５％、約３％～約１０％、約４％～約２０％、約４％～約１０％、約５％～約２０％、約５％～約１５％、約１％～約２５％、約１％～約２０％、約１％～約１５％、約１％～約１０％、約２％～約２５％、約２％～約２０％、約２％～約１５％、又は約２％～約１０％でありうる。最終生成物の固形分は、約４％～約５０％、約５％～約４０％、約１０％～約３０％、約１０％～約２５％、約１２．５％～約２５％、約１２．５％～約２０％、又は約１５％～約２０％でありうる。

【００５１】

膜装置は膜汚染の影響を最小限にするように設計されている。膜汚染は透過物の流量を減退させるので、同じ水準の生産性を達成するにはコストを追加して膜面積を大きくすることが要求される。装置設計を最適化することに加えて、膜汚染の影響を最小限にするクリーニングプロトコルも経済的に存立可能な方法の達成に向けて重要である。典型的には、膜システムは８～２４時間ごとにクリーニング組成物でクリーニングされる。本発明の場合、酸、好ましくは塩酸、リン酸、硝酸、硫酸及び／又はクエン酸の水溶液が水よりも汚染除去（従って透過物の流量回復）により有効である。典型的には、クリーニング組成物はｐＨの低下及び温度の上昇に伴って効果を増すが、装置の膜材料には最小許容ｐＨ及び最大許容温度の制限がある。好ましくは、クリーニング組成物はｐＨ４未満、好ましくはｐＨ３未満である。好ましくは、クリーニング組成物は約３０℃以上、好ましくは約４０℃以上、及び好ましくは約５０℃以上である。クリーニング組成物は界面活性剤を含有していてもよい。酸によるクリーニング工程の後の苛性クリーニング工程（好ましくはｐ

Ｈ１０～１２、所望により界面活性剤を含有）も好適なクリーニング法である。

【００５２】

ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、特に紙に湿潤強度を付与する目的で使用されるものは、本発明の膜分離法に従って処理できる。本明細書中で一般的に言及されるポリアミン－エピハロヒドリン樹脂は、ポリアミノポリアミド－エピハロヒドリン樹脂、ポリアルキレンポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、ポリアミノユリーレン(polyaminourylene)－エピハロヒドリン樹脂、コポリアミド－ポリユリーレン－エピハロヒドリン樹脂、ポリアミド－ポリユリーレン－エピハロヒドリン樹脂などであるが、これらに限定されない。エピハロヒドリンは好ましくは各場合においてエピクロロヒドリンである。とはいえ、エピハロヒドリンは、エピフルオロヒドリン、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、エピヨードヒドリン、又はそれらの混合物であってもよい。本発明の目的のために特に好適な樹脂は、ポリアミノアミド－エピクロロヒドリン湿潤紙力増強樹脂で、米国特許第２，９２６，１５４号；３，３３２，９０１号；３，８９１，５８９号；３，１９７，４２７号；４，２４０，９３５号；４，８５７，５８６号；６，５５４，９６１号；７，０８１，５１２号；欧州特許公開第０３４９９３５号；英国特許第８６５，７２７号；及び米国特許出願番号０９／６２９，６２９；０９／５９２，６８１；０９／３６３，２２４；及び０９／３３０，２００に記載されている。これらの樹脂は、エピクロロヒドリン系樹脂及び窒素含有カチオン性ポリマーを含む。いずれもエピクロロヒドリン反応物から誘導されたものである。さらに、本発明の膜分離法によって処理されるポリアミノアミド－エピクロロヒドリン樹脂は、デラウェア州ウィルミントンのＨｅｒｃｕｌｅｓ Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄから入手できるＫｙｍｅｎｅ（登録商標）ブランドのポリアミノアミド－エピクロロヒドリン樹脂、例えばＫｙｍｅｎｅ（登録商標）５５７Ｈ、Ｋｙｍｅｎｅ（登録商標）６２１、Ｋｙｍｅｎｅ（登録商標）８２１、Ｋｙｍｅｎｅ（登録商標）５５７ＬＸ、Ｋｙｍｅｎｅ（登録商標）ＳＬＸ２、Ｋｙｍｅｎｅ（登録商標）６１７、Ｋｙｍｅｎｅ（登録商標）６２５、Ｋｙｍｅｎｅ（登録商標）６２４、Ｋｙｍｅｎｅ（登録商標）２０Ｘ－Ｃｅｌ、Ｋｙｍｅｎｅ（登録商標）２１７ＬＸ、Ｋｙｍｅｎｅ（登録商標）Ｇ３ Ｘ－Ｃｅｌ、Ｋｙｍｅｎｅ（登録商標）Ｐｌｕｓ、Ｋｙｍｅｎｅ（登録商標）４５０、及びＫｙｍｅｎｅ（登録商標）７３６湿潤紙力増強樹脂であろう。これらの公知樹脂の製造法も上記引用文献に開示されている。

【００５３】

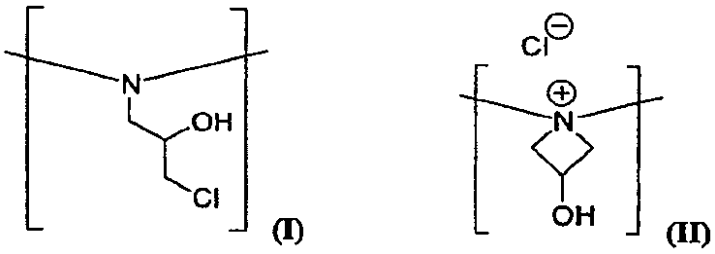
本発明の方法に従って製造されるポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の分子量は、約２０００ドルトンより大、好ましくは約５０００ドルトンより大である。好ましくは、本発明の方法に従って製造されるポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の分子量は、約５０００ドルトン～約１，０００，０００ドルトン、さらに好ましくは約１０，０００ドルトン～約５００，０００ドルトンである。本発明の方法に従って製造されるポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の分子量は、約１０，０００ドルトン～約２，０００，０００ドルトン、約２０，０００ドルトン～約２，０００，０００ドルトン、約５０，０００ドルトン～約２，０００，０００ドルトン、約１００，０００ドルトン～約２，０００，０００ドルトン、約２０，０００ドルトン～約１，０００，０００ドルトン、約５０，０００ドルトン～約１，０００，０００ドルトン、約１００，０００ドルトン～約１，０００，０００ドルトン、約２０，０００ドルトン～約５００，０００ドルトン、約５０，０００ドルトン～約５００，０００ドルトン、又は約１００，０００ドルトン～約５００，０００ドルトンでありうる。

【００５４】

本発明の方法に従って処理できるエピクロロヒドリン含有樹脂は、式（Ｉ）のＮ－クロロヒドリン基及び式（II）の異性体の３－ヒドロキシアゼチジニウムクロリド基の存在を特徴とする。

【００５５】

【化１】



【００５６】

本発明の膜分離法に従って処理されるポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の製造に使用できる好適なポリアミンは、ジカルボン酸、又はその誘導体をメチルビス（３－アミノプロピル）アミンと、又は２～４個の炭素を有する２～４個のアルキレン基、２個の第一級アミン基、及び１～３個の第二級アミン基を含有するポリアルキレンポリアミンと反応させることによって製造される。ポリアミノアミドの製造に適切なジカルボン酸誘導体は、エステル、無水物及び酸ハロゲン化物などである。ポリアルキレンポリアミンからポリアミノアミドを製造するための手順は米国特許第２，９２６，１５４号に記載されている。ポリアミノアミドを製造するためにメチルビス（３－アミノプロピル）アミンを利用する手順は米国特許第５，３３８，８０７号及び５，９９４，４４９号に記載されている。

【００５７】

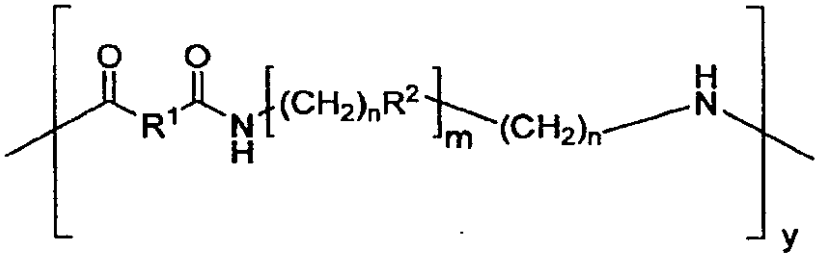
上記について更に詳しく述べると、ポリアミノポリアミド－エピクロロヒドリン樹脂は、エピクロロヒドリンと、ポリアルキレンポリアミン及び約２～約１０個の炭素原子を含有する飽和脂肪族二塩基性カルボン酸から誘導されたポリアミドとの水溶性ポリマー性反応生成物を含む。本発明のための好適なポリアミノアミドは、ジカルボン酸、又はその誘導体を、２～４個の炭素を有する２～４個のアルキレン基、２個の第一級アミン基、及び１～３個の第二級アミン基を含有するポリアルキレンポリアミンと反応させることによって製造される。ポリアミノアミドの製造に適切なジカルボン酸誘導体は、エステル、無水物及び酸ハロゲン化物などである。このタイプの樹脂は、酸性、アルカリ性又は中性条件下のいずれで製造されたにせよ、紙に湿潤強度を付与する。さらに、そのような樹脂はセルロース繊維に対して直接的に適用できるので経済的である。繊維の方は製紙工場で使用されている稠度の希釈水性懸濁液中にある。

【００５８】

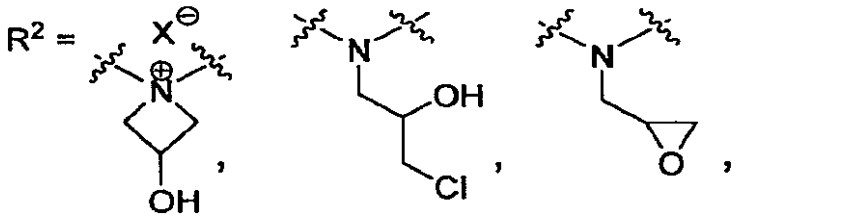
本明細書中で使用を想定しているカチオン性樹脂の製造においては、最初に二塩基性カルボン酸をポリアルキレンポリアミンと、水溶性ポリアミドが生成するような条件下で反応させ、次いでこれをエピハロヒドリンと反応させて、一般的に式（III）の構造を有する反復単位を含有する樹脂を形成させる。

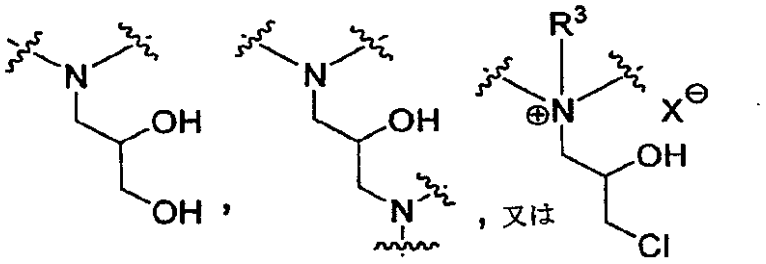
【００５９】

【化２】



$R^1 = (CH_2)_z$





R^3＝C_1～C_{18}アルキル、好ましくはCH_3 (III)

【００６０】

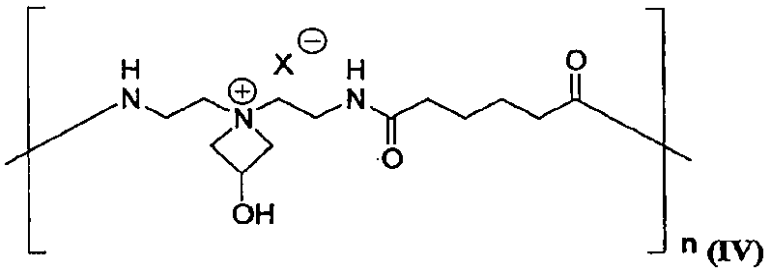
式中、ｚは１～１０、好ましくは２～１０の整数であり、ｍは１～４の整数であり、ｎは１～８の整数であり、ｙは約２～約１００００、好ましくは約５～約３０００の整数である。負の対イオンX^-は単純アニオンを表す。これはポリマー鎖に共有結合していない。一般的にX^-は塩化物イオンであるが、他のアニオン、例えば硫酸水素イオン及び硫酸イオンと交換可能である。

【００６１】

本発明の方法に従って処理できる式（III）の好適な樹脂は、式（IV）の構造を有するＰＡＥ樹脂である。

【００６２】

【化３】



(IV)

【００６３】

式中、ｎは約２～約１００００、好ましくは約５～約３０００の整数である。テトラ置換第四級窒素原子は正に荷電しているのでカチオン性である。窒素原子は４員環（すなわち３－ヒドロキシアゼチジニウム基）の一部である。その他の荷電していないポリマー単位もこのタイプの樹脂のポリマー鎖に沿って共存している。いくつかの負に荷電した（すな

わちアニオン性）基がポリマー上に存在したとしても、ポリマー鎖沿いの正味の電荷は正である。負の対イオンX⁻は単純アニオンを表す。これはポリマー鎖に共有結合していない。一般的にX⁻は塩化物イオンであるが、他のアニオン、例えば硫酸水素イオン及び硫酸イオンと交換可能である。

【００６４】

本発明の方法に従って処理されるＰＡＥ樹脂の製造に使用できるジカルボン酸は、２～１０個の炭素原子を含有する飽和脂肪族二塩基性カルボン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸などである。脂肪族鎖に３～８個の炭素原子を有し、２個のカルボキシレート部分を結合している飽和二塩基酸及びその誘導体、例えばアジピン酸、ジメチルアジペート、グルタル酸、及びジメチルグルタレートが好適である。二つ以上の飽和二塩基性カルボン酸のブレンドも使用できる。二塩基性カルボン酸の誘導体、例えばエステル、半エステル、酸ハロゲン化物、及び無水物も本発明に使用できる。例えば、ジメチルアジペート、ジエチルアジペート、ジメチルグルタレート、ジエチルグルタレート、ジメチルスクシネート、及びジエチルスクシネートなどである。二つ以上の二塩基性カルボン酸の誘導体のブレンド、並びに一つ又は複数の二塩基性カルボン酸の誘導体と二塩基性カルボン酸とのブレンドも使用できる。

【００６５】

本発明の方法に従って処理されるＰＡＥ樹脂の製造に使用できるポリアルキレンポリアミンは、ポリエチレンポリアミン、ポリプロピレンポリアミン、ポリブチレンポリアミン、ポリペンチレンポリアミン、ポリヘキシレンポリアミンなどを含む。それらの混合物を使用してもよい。ポリエチレンポリアミンは経済的に好適なクラスの代表である。ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン及びジプロピレントリアミンのような、まずまず純粋な形態で得られるポリアミンの他、混合物及び各種の粗ポリアミン材料も本発明の方法に従って処理されるＰＡＥ樹脂の製造に使用できる。例えば、アンモニアと二塩化エチレンの反応によって得られ、塩化物、水、過剰のアンモニア及びエチレンジアミンの除去程度にしか精製されていないポリエチレンポリアミンの混合物も十分な出発材料である。従って、“ポリアルキレンポリアミン”という用語は、上記ポリアルキレンポリアミンのいずれか又はそのようなポリアルキレンポリアミン及びその誘導体の混合物のことを言い、それらを含む。本発明の方法に従って処理されるＰＡＥ樹脂の製造に適切な追加のポリアミンは、ビス－ヘキサメチレントリアミン（ＢＨＭＴ）、メチルビスアミノプロピルアミン（ＭＢＡＰＡ）、及びその他のポリアルキレンポリアミン（例えばスペルミン、スペルミジン）などである。好ましくは、ポリアミンは、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン及びジプロピレントリアミンである。

【００６６】

場合によっては、ポリアミドーエピクロロヒドリン複合体の反応性を変えるために、ポリアミド分子上の第二級アミノ基の間隔を増大するのが望ましいこともある。これは、ポリアルキレンポリアミンの一部分を、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのようなジアミンで置換することによって達成できる。この目的のために、約８０％までのポリアルキレンポリアミンを分子当量のジアミンで置き換えることができる。通常、約５０％以下の置換でこの目的は果たされる。少なくとも３個の炭素原子を含有する適当なアミノカルボン酸（例えば６－アミノヘキサン酸）又はそのラクタム（例えばカプロラクタム）も本発明において間隔の増大に使用するのに適切である。

【００６７】

二酸及びポリアルキレンポリアミンからプレポリマーを製造するために、反応物の混合物を好ましくは常圧で約１２５℃～約２００℃の温度で好ましくは約０．５～約４時間加熱する。減圧を使用する場合、約７５℃～約１５０℃といった低温が使用できる。この重縮合反応は副産物として水を生成するので蒸留によって除去する。この反応が終了したら、得られた生成物は、約５０重量％の全ポリマー固形分の濃度で水に溶解できる。

【００６８】

二酸の代わりにジエステルを使用する場合、プレ重合は低温、好ましくは常圧で約１００℃～約１７５℃で実施できる。この場合、副産物はアルコールであり、そのアルコールの種類はジエステルのアイデンティティに依存する。例えば、ジメチルエステルを使用した場合、アルコール副産物はメタノールであるが、エタノールはジエチルエステルから得られる副産物である。減圧を使用する場合、約７５℃～約１５０℃といった低温が使用できる。

【００６９】

前述のポリアミドをカチオン性熱硬化性樹脂に変換するに当たっては、それをエピハロヒドリン、好ましくはエピクロロヒドリンと、約０℃超～、好ましくは約１５℃～約１００℃、好ましくは約２０℃～約８０℃、好ましくは約２５℃～約７０℃、又は好ましくは約３５℃～約７０℃の温度で、２５℃における２０％固形分の溶液の粘度がガードナー・ホルト・スケールで約Ｃ以上に達するまで反応させる。木材接着剤用の硬化剤はＡ又はＢのガードナー・ホルト粘度を有しうる。この反応は、反応を穏やかにするために好ましくは水溶液中で実施される。必ずしも必要ではないが、ｐＨ調整を実施して架橋速度を増減することもできる。

【００７０】

所望の粘度に到達したら、十分な水を加えて樹脂溶液の固体含有量を所望の量、すなわち約１５重量％程度に調整することができる。生成物は約２５℃に冷却し、次いで十分な酸を加えてｐＨを約６未満、好ましくは約５未満、又は好ましくは約４未満に下げることによって安定化させ、ゲル化安定性を改良することによって貯蔵できるようにする。塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、硝酸、ギ酸、リン酸、及び酢酸のような任意の適切な無機又は有機酸が生成物の安定化に使用できる。硫酸のような非ハロゲン含有酸が好適である。

【００７１】

湿潤紙力増強剤の場合、エピハロヒドリン対第二級アミン基のモル比が２．０より大きいポリアミド／エピハロヒドリン反応で形成されたＰＡＥ樹脂が使用できるが、モル比は約１．５未満、好ましくは約１．４未満であるのが好適である。一例として、アジピン酸対ジエチレントリアミンのモル比１．０対１．０で製造されたポリアミドの場合、下記式を用いてエピハロヒドリン対第二級アミン基のモル比が計算できる。（Ｆ１１／９２．５）／（Ｆ９／２１３．３）。式中、Ｆ１１はエピクロロヒドリン重量（１００％基準）であり、Ｆ９はポリ（アジピン酸－コ－ジエチレントリアミン）の乾燥重量である。

【００７２】

低い又は高いアゼチジニウム含量を有するＰＡＥ樹脂が本発明の方法に従って処理できる。湿潤紙力増強剤として高い効果を有するには、ＰＡＥ中のアゼチジニウム含量は好ましくは最大化される。従って、本発明の方法に従って処理されるＰＡＥ樹脂のアゼチジニウム含量は約３５モル％より大、好ましくは約４０モル％より大、さらに好ましくは約４５モル％より大、最も好ましくは約５０モル％より大で、好適範囲は約４０モル％～約８０モル％、約４０モル％～約７５モル％、約４５モル％～約７５モル％、約４５モル％～約７０モル％、又は約５０モル％～約７５モル％でありうる。アゼチジニウム及びその他の種のモルパーセントは^{13}Ｃ　ＮＭＲによって測定できる。

【００７３】

クレープ加工剤の場合、ＰＡＥ樹脂は、エピハロヒドリン対第二級アミン基のモル比が約０．５０未満、さらに好ましくは約０．２５未満、さらには０．１未満になることさえある（好適な下限は約０．０５）ポリアミド／エピハロヒドリン反応で形成された樹脂を含むのが好適である。さらに、本発明によるクレープ加工剤は湿潤紙力増強剤ほど多くの架橋官能性は必要ないので、湿潤紙力増強剤よりアゼチジニウム含量は低くてよい。従って、好ましくはクレープ加工剤のアゼチジニウム含量は約１０モル％未満で、好適な範囲は約５モル％～約１０モル％である。アゼチジニウム及びその他の種のモルパーセントは^{13}Ｃ　ＮＭＲによって測定できる。

【００７４】

第三級アミン官能基を含有するプレポリマーから誘導されたクレープ加工剤の場合、ク

レープ加工剤は好ましくは約３０モル％未満の第四級アミノハロヒドリン（例えばアミノクロロヒドリン）含有量を有するが、本発明による湿潤紙力増強剤は、約３０モル％を上回る第四級アミノハロヒドリン（例えばアミノクロロヒドリン）含有量を有する。さらに、理論に拘束されるつもりはないが、ジエチレントリアミンのような第二級アミン化合物はアゼチジニウム基を形成するが、メチルビス（３－アミノプロピル）アミンのような第三級アミンタイプの化合物は第四級アミノクロロヒドリン基を形成すると考えられる。第三級アミンタイプの化合物の例は、アジピン酸とメチルビス（３－アミノプロピル）アミンの反応生成物（第三級アミンプレポリマーをもたらす）などであるが、これに限定されない。このプレポリマーは、第四級アミノハロヒドリン基を含有する第三級アミン系樹脂の製造に使用される。

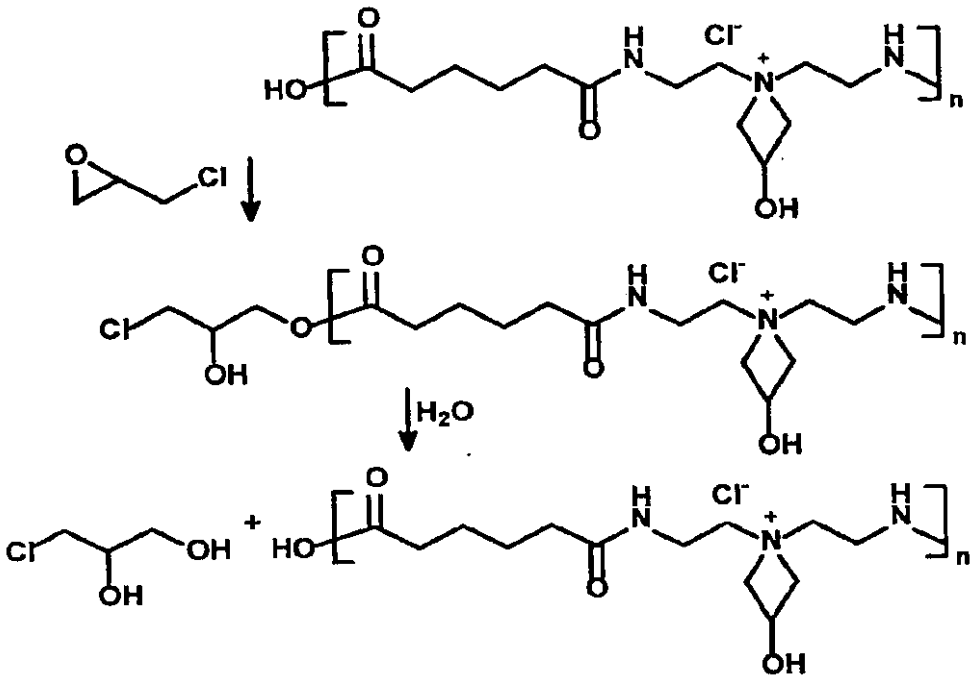
【００７５】

本発明の方法によって製造されたポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物は、それ以上の処理をせずに使用できる。しかしながら、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又は少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む組成物は、本発明の膜分離法の前及び／又は後に種々のプロセスによって処理できる。例えば、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂又は少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む組成物は、樹脂溶液中のＡＯＸ種、例えばエピハロヒドリン及びエピハロヒドリン副産物、例えばエピクロロヒドリン及びエピクロロヒドリン副産物、例えばＤＣＰ及びＣＰＤを除去するプロセスによって処理できる。利用できる処理法又は樹脂を限定せずに、ポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物は、本発明の膜分離法の前及び／又は後に、米国特許第５，５１６，８８５号及びＷＯ９２／２２６０１に開示されているような塩基イオン交換カラムを用いて；ＷＯ９３／２１３８４に開示されているような炭素吸着を用いて；米国法定発明登録Ｈ１６１３に開示されているような抽出、例えば酢酸エチル；又はＷＯ９６／４０９６７；米国特許第５，４７０，７４２号；５，８４３，７６３号；５，９７２，６９１号；５，８７１，６１６号；及び米国特許出願第０９／６２９，６２９号に開示されているようなバイオ脱ハロゲン化を用いて処理することができる。さらに、米国特許第６，５５４，９６１号；７，１７５，７４０号；７，０８１，５１２号；及び米国特許出願第０９／５９２，６８１号、０９／３６３，２２４号、及び０９／３３０２００号に開示されているようなＣＰＤ形成種の削減又は除去法のいずれかの組合せも、ＰＡＥ樹脂、又はその組成物に対して、そのような樹脂又は少なくとも一種のそのような樹脂を含む組成物を本発明の膜分離法に付する前及び／又は後に実施してもよい。

【００７６】

本発明の膜分離法を受ける前又は後に、ＰＡＥ樹脂、又はその組成物は、塩基性剤で処理してＣＰＤ形成種を削減又は除去することができる。さらに、塩基処理の後に酸処理を用いてゲル化安定性の増強を提供することもできる。さらに、塩基処理を受ける前又は後に、ＰＡＥ樹脂、又はその組成物は塩基性イオン交換、イオン交換、バイオ脱ハロゲン化又は炭素吸着によって処理することもできる。同様に、酸処理を受ける前又は後に、ＰＡＥ樹脂、又はその組成物は塩基性イオン交換、イオン交換、バイオ脱ハロゲン化又は炭素吸着によって処理することもできる。塩基処理と組み合わせた場合、得られる樹脂は、非常に低含量のＤＣＰ、ＣＰＤ及び塩化物のほか、非常に低含量のＣＰＤ形成種（ポリマー結合ＣＰＤ（ＰＢ－ＣＰＤ）としても知られる）しか含有しないはずである。膜分離法と塩基処理を組み合わせると、低コスト製品及び／又はさらに改良された性能を提供することができる。さらに、そのような組合せは、エピクロロヒドリン対アミンの比率が１．１０：１．０より高くても、非常に低含量のＤＣＰ、ＣＰＤ及び塩化物のほか、低含量のＰＢ－ＣＰＤも提供する。ＣＰＤ形成種に関して言えば、理論にとらわれるわけではないが、例えばポリアミノポリアミド中の酸基が、例えばポリアミノポリアミド－エピクロロヒドリン樹脂の製造中にエピクロロヒドリンと反応して少量のクロロヒドロキシプロピルエステル種（以後ＣＰＤエステルとも呼ぶ）を樹脂骨格上に形成すると考えられている。経時変化によるＣＰＤエステルの加水分解で、ＣＰＤが生じ、酸基が再生される。図１にこのＣＰＤエステルの形成と加水分解を示す。

【００７７】
【化４】
図１．



【００７８】
ＰＡＥ樹脂又はその組成物を、本発明の膜分離法に付する前又は後に少なくとも一種の塩基性剤で処理する場合、少なくとも一種の塩基性剤は、少なくとも一種のＰＡＥ樹脂又はその組成物に、少なくとも一種のＰＡＥ樹脂又はその組成物においてＣＰＤ形成種の十分な加水分解が達成されるのに適切な条件下で加える。好ましくは、時間、温度、ｐＨ、出発粘度、固体含有量、及びＰＡＥ樹脂のエピハロヒドリン対アミンの比率といった条件のバランスを取って、加水分解反応を可能にしつつ、少なくとも一種のＰＡＥ樹脂又はその組成物の性能（例えば湿潤紙力の有効性）の劣化を最小限に抑え、かつ望ましくないほど高い樹脂粘度にならないようにする。ＣＰＤ形成種の加水分解は、時間、温度、ｐＨ、出発粘度、固体含有量、及びＰＡＥ樹脂のエピハロヒドリン対アミンの比率といった条件のバランスを取ることによって高い固形分濃度で実施できる。
【００７９】
少なくとも一種のＰＡＥ樹脂又はその組成物の粘度は、塩基処理中、出発粘度から増加することも減少することもあるが、前述の反応条件によっては同一又は実質的に同一に保つこともできることに注意する。例えば、湿潤紙力増強剤の場合、粘度は処理時間の最初の部分で出発粘度を維持又は減少し、その後処理時間の終わりで維持又は所望の粘度に増加する（これに限定されない）。例えば、出発のブルックフィールド粘度が約１００～３００ｃｐｓで、約２０～約２２重量％の活性固形分を有する樹脂の場合、条件は、苛性処理の後、活性固形分約１８～約２０重量％で樹脂粘度は維持又は減少するように選ばれるのが好適である。
【００８０】
上記に関して、反応混合物の粘度を反応が進行不能になるような粘度未満に保持するために、ポリマーの分解又は分子量の増加などの副反応を最小限に留める又は少なくともバランスを取るのが好適である。好ましくは、粘度は、Ｂｒｏｏｋｆｉｅｌｄ　ＬＶＤＶ－ＩＩ＋　Ｐｒｏｇｒａｍｍａｂｌｅ　Ｖｉｓｃｏｍｅｔｅｒを用いて２５℃で、又はＢｒｏｏｋｆｉｅｌｄ　ＤＶ　ＩＩ＋，Ｓｐｉｎｄｌｅ　ＬＶ２のような同等品を用い、粘度に応じて６０又は１００ｒｐｍで測定する。プログラマブル粘度計の場合、使用される手順は、Ｏｐｅｒａｔｉｎｇ　Ｉｎｓｔｒｕｃｔｉｏｎｓ，Ｍａｎｕａｌ　Ｎｏ．Ｍ／９７－１

６４に準拠する。この粘度計は、インストラクションマニュアルに従ってサンプルの粘度に対して適正なスピンドル及びｒｐｍが使用された場合に限り、粘度を決定する。

【００８１】

さらに、好ましくは温度、ｐＨ及び塩基性剤の濃度といった条件は反応中に変えられることに注意する。例えば、反応混合物の粘度が所望されるより高速度で増加する場合、温度を下げればよい。

【００８２】

塩基処理の温度は、少なくとも約２０℃、約２５℃～約６５℃、約３０℃～約６０℃、約３５℃～約５５℃、及び好ましくは約３５℃～約５０℃でありうる。反応時間は、約５分～約３時間、約１０分～約２時間、及び約２０分～約１時間でありうる。ｐＨは、約９．５～１３、約１０～約１２．５、約１０．５～約１３．５及び好ましくは約１０．５～約１２．５の間で変動しうる。好適なｐＨ値は約３５℃～約５０℃の好適な温度範囲で測定される。好適なｐＨ値は塩基性剤の添加５分後に測定される。ｐＨは、好ましくは塩基処理中低下するがままにする。

【００８３】

塩基処理には有機塩基及び無機塩基の両方が使用できる。塩基は任意のプロトン受容体と定義される（Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，第３版；Ｊｅｒｒｙ Ｍａｒｃｈ；Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ ＆ Ｓｏｎｓ；ニューヨーク，１９８５，ｐｐ．２１８－３６参照）。典型的な塩基は、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩及び炭酸水素塩、アルカリ土類金属水酸化物、トリアルキルアミン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、アンモニア、有機アミン、アルカリ金属硫化物、アルカリ土類硫化物、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ土類アルコキシド、及びアルカリ金属リン酸塩、例えばリン酸ナトリウム及びリン酸カリウムなどである。好ましくは、塩基は、アルカリ金属水酸化物、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム、又はアルカリ金属炭酸塩、例えば炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムである。最も好ましくは、塩基は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及びそれらの組合せを含む無機塩基を含む。これらは特に低コスト及び利便性という点で好適である。

【００８４】

そこで、本発明は、削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物の製造法にも関する。該方法は、（ａ）膜分離装置に少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を装入し；（ｂ）前記水性組成物を前記膜分離装置の膜に通すことによって透過物と濃縮物に分離し（前記濃縮物は、等しい活性成分基準で（ａ）の水性組成物よりも低い残留物量を有する少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を含み、前記透過物は（ａ）の水性組成物から除去された残留物を含む）；そして（ｃ）前記濃縮物をＣＰＤ形成種を削減及び／又は除去する条件下で少なくとも一種の塩基性剤で処理することを含み、得られた組成物はｐＨ１及び５０℃で２４時間貯蔵された場合に乾燥基準で約２５０ｐｐｍ未満のＣＰＤしか生じない。（ｂ）から得られた透過物は、前記少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分の５重量％未満をさらに含みうる。

【００８５】

本発明はさらに、削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の製造法に関する。該方法は、（ａ）少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂をＣＰＤ形成種を削減及び／又は除去する条件下で少なくとも一種の塩基性剤で処理し；（ｂ）膜分離装置に塩基処理された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を装入し；そして（ｃ）前記水性組成物を前記膜分離装置の膜に通すことによって透過物と濃縮物に分離することを含み、前記濃縮物は、等しい活性成分基準で（ａ）の水性組成物よりも低い残留物量を有する少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を含み、前記透過物は（ａ）の水性組成物から除去された残留物を含み、そして前記濃縮物はｐＨ１及び５０℃で２４時間貯蔵された場合に乾燥基準で約２５０ｐｐｍ未満のＣＰＤしか生じない。（ｃ）から得られた透過物は、前記少なく

とも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分の５重量％未満をさらに含みうる。

【００８６】

塩基処理の後、米国特許第７，０８１，５１２号（引用によってその全文を本明細書に援用する）に記載されているように、好ましくは酸処理を採用する。温度は少なくとも約３５℃、好ましくは約４０℃～約７５℃、さらに好ましくは約４５℃～約７０℃、なおさらに好ましくは約５０℃～約７０℃、なおさらに好ましくは約５０℃～約６５℃でありうる。反応時間は約２０分～約５時間、好ましくは約３０分～約４時間、さらに好ましくは約４０分～約３時間、さらに好ましくは約５０分～約２．５時間でありうる。好適な処理温度と時間は反比例する。処理温度が低ければ処理時間は増加するのが好ましい。塩基処理プロセス中に形成されたエポキシド官能基の多くを、酸処理プロセス中にクロロヒドリン官能基に変換させるのが好適である。

【００８７】

そこで、本発明はさらに、削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物の製造法にも関する。該方法は、（ａ）膜分離装置に少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を装入し；（ｂ）前記水性組成物を前記膜分離装置の膜に通すことによって透過物と濃縮物に分離し（前記濃縮物は、等しい活性成分基準で（ａ）の水性組成物よりも低い残留物量を有する少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を含み、前記透過物は（ａ）の水性組成物から除去された残留物を含む）；（ｃ）前記濃縮物をＣＰＤ形成種の削減及び除去の少なくとも一方を行う条件下で少なくとも一種の塩基性剤で処理し（得られた組成物はｐＨ１及び５０℃で２４時間貯蔵された場合に乾燥基準で約２５０ｐｐｍ未満のＣＰＤしか生じない）；そして（ｄ）（ｃ）から得られた組成物をゲル化貯蔵安定組成物を得るのに足る条件下で少なくとも一種の酸性剤で処理することを含む。（ｂ）から得られた透過物は、前記少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分の５重量％未満をさらに含みうる。

【００８８】

本発明はさらに、削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物の製造法にも関する。該方法は、（ａ）少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂をＣＰＤ形成種を削減／除去する条件下で少なくとも一種の塩基性剤で処理し、（ｂ）（ａ）からの塩基処理された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂をゲル化貯蔵安定組成物を得るのに足る条件下で少なくとも一種の酸性剤で処理し、（ｃ）膜分離装置に（ｂ）からの酸処理された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を装入し、そして（ｄ）前記水性組成物を前記膜分離装置の膜に通すことによって透過物と濃縮物に分離することを含み、前記濃縮物は、等しい活性成分基準で（ｃ）の水性組成物よりも低い残留物量を有する少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を含み、前記透過物は（ｃ）の水性組成物から除去された残留物を含み、そして前記濃縮物はｐＨ１及び５０℃で２４時間貯蔵された場合に乾燥基準で約２５０ｐｐｍ未満のＣＰＤしか生じない。（ｄ）から得られた透過物は、前記少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分の５重量％未満をさらに含みうる。

【００８９】

酸処理のｐＨは、約１．５～約３．５、約１．８～３．５、好ましくは約１．８～約３．２、好ましくは約２．０～約３．０、さらに好ましくは約２．２～約２．８の間で変動しうる。好適なｐＨ値は２５℃で測定される。好適な酸処理ｐＨは所望の樹脂粘度に依存する。好適な範囲内でｐＨを上げると粘度も増加する。理論にとらわれたくないが、この酸処理プロセス中のｐＨと粘度の関係は、架橋反応とポリマー粘度を低下させる反応とのバランスによるものである。処理中は酸性剤を定期的に又は連続的に添加することによってｐＨ値を維持するのが好適である。本発明においては有機及び無機酸の両方が使用できる。酸は任意のプロトン供与体と定義される（Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｃｈ

ｅｍｉｓｔｒｙ，第３版；Ｊｅｒｒｙ　Ｍａｒｃｈ；Ｊｏｈｎ　Ｗｉｌｅｙ　＆　Ｓｏｎｓ；ニューヨーク，１９８５，ｐｐ．２１８－３６参照、引用によって本明細書に援用する）。適切な酸は、塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、硝酸、ギ酸、リン酸、及び酢酸などである。硫酸のような非ハロゲン含有酸が好適である。

【００９０】

本発明の方法に従って製造されたポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、及びその組成物は削減された量の吸着性有機ハロゲン（ＡＯＸ）を有する。本発明の方法に従って処理されたポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物の初期ＡＯＸ含有量は、等しい活性物量で、非処理樹脂中の初期含有量の約７５％未満、好ましくは初期含有量の約６０％未満、好ましくは初期含有量の約５０％未満、好ましくは初期含有量の約４０％未満、好ましくは初期含有量の約３０％未満、好ましくは初期含有量の約２０％未満、好ましくは初期含有量の約１０％未満に削減できる。ＡＯＸの分析にはＭｉｔｓｕｂｉｓｈｉ　Ｋａｓｅｉ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎの機器（モデルＴＯＸ－１０Σ）が使用できる（操作マニュアルに記載の手順を用いる）。

【００９１】

本発明の方法に従って製造されたポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、及びその組成物は、過度のＣＰＤの形成なしに貯蔵することが可能である。ＣＰＤの存在量は以下の酸試験を用いて測定できる。撹拌機付き容器にポリアミン－エピハロヒドリン樹脂又はその組成物の一部を装入する。ｐＨを９６重量％硫酸で１．０に調整する。容器を封止し、５０℃の水浴に入れ、撹拌しながら５０℃に維持する。２４時間時点で容器から一定分量を取り出し、以下に記載の様式でガスクロマトグラフィー（ＧＣ）によって分析し、ＣＰＤの存在量を測定する。

【００９２】

本発明の方法に従って製造されたポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、及びその組成物は、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤、クレープ加工用接着剤、及びその他の接着剤組成物のような組成物の製造に使用できる。これらの組成物は各種の紙製品の製造に使用できる。従って、本発明はさらに、本発明の方法に従って製造されたポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、及びその組成物を含む湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤、クレープ加工用接着剤、及びその他の接着剤組成物のような組成物にも関する。本発明はまた、本発明の方法に従って製造されたポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、及びその組成物を含む紙製品にも関する。

【００９３】

本発明の方法によって製造された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物を含む樹脂を用いる紙の製造法は、（ａ）水性パルプ懸濁液を用意し；（ｂ）前記水性パルプ懸濁液に、本発明の方法によって製造された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物を加え；そして（ｃ）（ｂ）で製造された水性パルプ懸濁液をシート状にし、乾燥させて紙を得ることを含む。プロセス（ａ）の水性パルプ懸濁液は、当該技術分野で周知の手段、例えば公知の機械的、化学的、及びセミケミカルなどのパルプ化法によって得られる。通常、機械的磨砕及び／又は化学的パルプ化工程の後、パルプを洗浄し、残ったパルプ化薬品及び可溶化木材成分を除去する。漂白又は未漂白（未晒）パルプ繊維のいずれでも本発明の方法に利用できる。リサイクルされたパルプ繊維も使用に適切である。（ｂ）で本発明の方法によって製造された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物をパルプスラリーに、パルプの乾燥重量を基にして好適な最小量の約０．１重量％、さらに好ましくは約０．２重量％加える。樹脂の好適な最大量は約５重量％、さらに好ましくは約３重量％、最も好ましくは約１．５重量％である。少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物は、一般的に水性組成物の形態で添加される。さらに、紙に通常使用されるその他の材料、例えばサイズ剤、顔料、ミョウバン、増白剤、染料及び乾燥紙力増強剤も、当該技術分野で周知の量で添加してもよい。（ｃ）は製紙分野の専門家に周知の手順に従って実施される。

【００９４】
本発明の方法によって製造された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物を含む紙製品は、過度のＣＰＤの形成なしに貯蔵することが可能である。そのような紙製品は初期のＣＰＤの含量も低いが、長期の貯蔵時間にわたってこの低含量を維持できる。本発明の方法によって製造された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物を１重量％の添加量で製造した紙製品は、２週間、好ましくは少なくとも６ヶ月、なおさらに好ましくは少なくとも１年もの期間貯蔵した場合に、約６００ｐｐｂ未満のＣＰＤ、さらに好ましくは約３００ｐｐｂ未満のＣＰＤ、さらに好ましくは約２００ｐｐｂ未満のＣＰＤ、さらに好ましくは約１００ｐｐｂ未満のＣＰＤ、なおさらに好ましくは約５０ｐｐｂ未満のＣＰＤ、なおさらに好ましくは約１０ｐｐｂ未満のＣＰＤ、なおさらに好ましくは約１ｐｐｂ未満のＣＰＤしか含有し得ない。

【００９５】
さらに、本発明の方法によって製造された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物を約１重量％の添加量で製造した紙製品は、２週間、さらに好ましくは少なくとも６ヶ月、なおさらに好ましくは少なくとも１年もの期間貯蔵した場合に、ＣＰＤの含有量に約３００ｐｐｂ未満の増加、さらに好ましくは約２００ｐｐｂ未満のＣＰＤ、さらに好ましくは約１００ｐｐｂ未満のＣＰＤ、なおさらに好ましくは約５０ｐｐｂ未満のＣＰＤ、なおさらに好ましくは約１０ｐｐｂ未満のＣＰＤ、なおさらに好ましくは約１ｐｐｂ未満のＣＰＤの増加しかない。言い換えると、本発明の方法によって製造された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物を用いて製造された紙製品は、貯蔵安定性を有し、わずか１日でも１年を超える期間貯蔵でも紙製品に過剰のＣＰＤ含有量を生じない。本発明の方法によって製造されたポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物は、紙製品、例えば包装用板紙グレード、ティッシュ及びタオルグレード、特に水性環境、特に熱水性環境に曝される紙製品、例えばティーバッグ、コーヒーフィルタなどに、最小量のＣＰＤ形成しか示さない。紙は、本発明の方法によって製造された少なくとも一種のＰＡＥ樹脂、又はその組成物を約１重量％以外の添加量で添加することによって製造することもできるが、ＣＰＤ含有量は添加量に対して補正されるべきである。例えば、樹脂を０．５重量％の添加量で添加することによって製造され、ＣＰＤの測定含有量が５０ｐｐｂの紙製品の場合、１重量％の添加量を基にして補正されたＣＰＤは１００ｐｐｂとなる（５０ｐｐｂ／０．５％添加量）。

【００９６】
紙製品中のＣＰＤを測定するには、欧州規格ＥＮ　６４７（日付１９９３年１０月）に記載の方法に従って紙製品を水で抽出する。５．８０グラムの塩化ナトリウムを２０ｍＬの水抽出物に溶解する。この加塩水性抽出物を２０グラム容量のＥｘｔｒｅｌｕｔカラムに移し、１５分間かけてカラムを飽和させた。３ｍＬの酢酸エチルで３回の洗浄とカラムの飽和後、Ｅｘｔｒｅｌｕｔカラムを３００ｍＬの溶出液が回収されるまで約１時間溶出する。３００ｍＬの酢酸エチル抽出物を、５００ｍＬのＫｕｄｅｒｎａ－Ｄａｎｉｓｈ濃縮装置を用いて約５ｍＬに濃縮する。必要であれば、マイクロＫｕｄｅｒｎａ－Ｄａｎｉｓｈ装置を用いてさらなる濃縮を行ってもよい。濃縮された抽出物を実施例の部に記載の手順及び機器構成を用いてＧＣにより分析する。

【００９７】
繊維性ウェブは、本発明の方法によって製造されたポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物をクレープ加工用接着剤として用いてクレープ加工することができる。その加工法は、（１）本発明の方法によって製造された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物を含むクレープ加工用接着剤を、ウェブ乾燥用表面又はウェブに塗布し；（２）繊維性ウェブを乾燥用表面に対してプレスしてウェブの乾燥用表面への接着を実行し；そして（３）ウェブを乾燥用表面からドクターブレードのようなクレープ加工用器具を用いて剥がし、繊維性ウェブにクレープ加工を施すことによる。（１）でクレープ加工用接着剤は好ましくはウェブ乾燥用表面に塗布する。好適な繊維性ウェブはセルロースウェブである。好ましくは、クレープ加工用接着剤は、約０．１重量

％～約１０重量％、さらに好ましくは約０．２５重量％～約５重量％、最も好ましくは約０．５重量％～約２重量％の樹脂又は樹脂組成物を含有する水溶液の形態で塗布される。乾燥重量基準で、クレープ加工するパルプ又は紙の乾燥重量を基にして最小量約０．００１重量％、さらに好ましくは約０．００５重量％、最も好ましくは約０．０１重量％が使用される。好ましくは、使用されるクレープ加工用接着剤の最大量は約２重量％、さらに好ましくは約１重量％、最も好ましくは約０．５重量％である。商業的クレープ加工操作で最もよく使用されている乾燥用表面はヤンキードライヤーで、接着剤の水性組成物は、ほとんどの場合、スプレーによってクレープ加工用シリンダ又はドラムに塗布される。あるいは、繊維性ウェブに好ましくはスプレーによって塗布することにより加えてもよい。セルロースウェブ、すなわち紙の場合、クレープ加工用接着剤は、抄紙機の湿潤端で湿潤ウェブに塗布することによって加えることができる。場合によっては、クレープ加工用接着剤をシートにする前のパルプに加えることも可能でありうる。その他の成分、特にウェブの乾燥用表面への接着を改変する特別の薬品を、本発明の方法によって製造された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物を含むクレープ加工用接着剤と併せて使用することもできる。そのような薬品は、剥離剤又は可塑剤としても知られており、水溶性ポリオール、グリコール、ポリエチレングリコール、糖、オリゴ糖、及び炭化水素油などである。

【００９８】

本発明の方法によって製造された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物を含むクレープ加工用接着剤は、一般的にクレープ加工用シリンダ又はドラムの表面に通常水溶液又は水性分散液としてスプレーされる。これは熱伝達を改良するので、シートのより効率的な乾燥を可能にする。パルプ紙料がクレープ加工用シリンダに強固に貼り付きすぎていたら、剥離剤をシリンダにスプレーすればよい。剥離剤は典型的には炭化水素油である。これらの薬品はクレープ加工用ブレードでのティッシュウェブの均一な剥離を補助すると同時に、潤滑化し、ブレードを過度の摩耗から保護する。

【００９９】

接着剤組成物は、本発明の方法によって製造された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物をタンパク質及び／又はリグニンと組み合わせることによって製造できる。適切なタンパク源は、大豆タンパク、血粉、羽毛粉、ケラチン、ゼラチン、コラーゲン、グルテン、及びカゼインなどである。タンパク質はその溶解性、分散性及び／又は反応性を改良するために予備処理又は改変してもよい。米国特許第７，２５２，７３５号及び米国特許第７，０６０，７９８号は、タンパク質の改変法及びそれらの接着剤への配合法を教示している。好適なタンパク源は大豆である。大豆タンパクは一般に大豆粉（乾燥基準で約５０重量％のタンパク質）、濃縮大豆タンパク濃縮（乾燥基準で約６５重量％のタンパク質）、及び分離大豆タンパク（ＳＰＩ、乾燥基準で少なくとも約８５重量％のタンパク質）の形態で入手できる。リグニンを使用する場合、それは木材からセルロースパルプを製造するクラフト工程で得られるクラフトリグニンのような工業用リグニンであろう。

【０１００】

本発明の方法によって製造された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物とタンパク質及び／又はリグニンとの組合せは、成分を合わせ、必要であれば追加の希釈水と共に混合することにより水性混合物として調製される。その他の添加剤、例えば、増量剤、粘度調整剤、脱泡剤、殺生物剤、及び充填剤、例えば小麦粉、樹皮粉、ナッツ殻粉、及びコーン穂軸粉を該接着剤に含めることもできる。接着剤の成分は適切なミキサーで合わせ、均一な混合物が得られるまで撹拌する。接着剤組成物は、典型的には約５～約７５重量％の範囲、さらに好ましくは約１０～約６０重量％の範囲、最も好ましくは約２０～約５０重量％の範囲の固体含有量で製造される。接着剤組成物中の樹脂対タンパク質及び／又はリグニンの最も有効な比率は、接着される基質、使用されるタンパク質及び／又はリグニンの種類、及び樹脂の物理化学的性質による。接着剤に使用されるタンパク質及び／又はリグニン対樹脂の比率は、好ましくは約１００：１～約０．１

：１の範囲、さらに好ましくは約２５：１～約０．５：１の範囲、最も好ましくは約１０：１～約１：１の範囲である。

【０１０１】

本発明の方法によって製造された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物を含む接着剤混合物のｐＨは、熱硬化系の反応性を制御するために調整できる。樹脂は中性～アルカリ性のｐＨ範囲、例えば約ｐＨ６～約ｐＨ９で最も反応性があるので、ｐＨをこの範囲に調整することは、ｐＨが約６～約９の範囲になるために増大する反応性を提供することになる。ｐＨ９を超えるある点では、熱硬化系の反応性はポリマー骨格の加水分解のような競合反応のために減退する。

【０１０２】

本発明の方法によって製造された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物を含む接着剤組成物は熱硬化性材料なので、熱及び所望により圧力の印加によって硬化する。接着剤組成物を硬化するための典型的な温度は約５０℃～約２５０℃の範囲、さらに好ましくは約８０℃～約２００℃の範囲、最も好ましくは約１００℃～約１５０℃の範囲である。これらの温度における硬化時間は約３０秒～約１時間、さらに好ましくは約１分～約３０分、最も好ましくは約２分～約１０分の範囲であろう。

【０１０３】

本発明の方法によって製造された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物を含む接着剤組成物は、適切な基質に、該基質に対して約１～２５重量％の範囲、好ましくは約１～１０重量％の範囲、最も好ましくは約２～８重量％の範囲で添加できる。いくつかの適切な基質の例は、リグノセルロース材料、パルプ、又はグラスファイバーなどであるが、これらに限定されない。前述のように、接着剤組成物は、ローラーコーティング、ナイフコーティング、押出、カーテンコーティング、フォームコーター、及びスプレーコーターの使用によって塗布できる。その一つの例はスピニングディスク樹脂アプリケーターである。

【０１０４】

接着剤を使用してリグノセルロース複合材料を製造する方法は、“Ｗｏｏｄ－ｂａｓｅｄ Ｃｏｍｐｏｓｉｔｅ Ｐｒｏｄｕｃｔｓ ａｎｄ Ｐａｎｅｌ Ｐｒｏｄｕｃｔｓ（木材系の複合製品及びパネル製品）”、木材ハンドブック第１０章－エンジニアリング材料としての木材，Ｇｅｎ．Ｔｅｃｈ．Ｒｅｐ．ＦＰＬ－ＧＴＲ－１１３，４６３ページ、米国農務省林野部林産物研究所、ウィスコンシン州マディソン（１９９９）に教示されている。本発明の方法によって製造された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物を含む接着剤組成物を用いていくつかの材料が製造できる。例えば、パーティクルボード、配向性ストランドボード（ＯＳＢ）、ウェハーボード、ファイバーボード（中密度及び高密度繊維板を含む）、パラレルストランドランバー（ＰＳＬ）、ラミネーテッドストランドランバー（ＬＳＬ）、及びその他の類似製品などである。木材、木材パルプ、ストロー（米、小麦又は大麦などの）、亜麻、麻、及びバガスといったリグノセルロース材料が本発明による熱硬化性製品の製造に使用できる。リグノセルロース製品は、典型的には、接着剤を粉末、パーティクル、ファイバー、チップ、フレークファイバー、ウェハー、トリム、削り節、おがくず、ストロー、軸、又は破片の形態の基質とブレンドし、次いで得られたブレンドをプレス及び加熱して硬化材料を得ることによって製造される。リグノセルロース材料の水分含有量は、接着剤組成物とブレンドする前にリグノセルロース材料の総重量に対して約２％～約２０％の範囲にあるべきである。

【０１０５】

本発明の方法によって製造された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物を含む接着剤組成物は、合板又は単板積層材（ＬＶＬ）の製造にも使用できる。接着剤組成物は、ベニヤ表面にロールコーティング、ナイフコーティング、カーテンコーティング、又はスプレーによって塗布できる。次に複数のベニヤを積み重ねて必要な厚さのシートにする。次に、マット又はシートを熱プレス（例えばプラテン）に入れ、圧縮して材料の合体と硬化を実行してボードにする。ファイバーボードは、ウェットフ

ェルト／ウェットプレス法(wet felted/wet pressed method)、ドライフェルト／ドライプレス法、又はウェットフェルト／ドライプレス法によって製造できる。

【０１０６】

リグノセルロース系基質のほか、本発明の方法によって製造された少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂、又はその組成物を含む接着剤組成物は、グラスウール、グラスファイバー、及びその他の無機材料のような基質と使用することもできる。該接着剤組成物は、リグノセルロース系及び無機系基質の組合せと使用することもできる。

【０１０７】

本発明をより明確に記載するために、以下の非制限的実施例を例示の目的で提供するが、それらは決して本発明の範囲を制限すると見なされるべきものではない。実施例中のすべての部及びパーセンテージは特に明記しない限り重量による。以下の実施例の部においてＮＤは“非検出”を示す。

【実施例】

【０１０８】

ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）パラメーター

ＧＣを用いてエピクロロヒドリン及びエピクロロヒドリン副産物の含量を測定した。一定分量をＥｘｔｒｅｌｕｔカラム（ＥＭ Ｓｃｉｅｎｃｅ，Ｅｘｔｒｅｌｕｔ ＱＥ，Ｐａｒｔ＃９０１００３－１）に吸収させ、酢酸エチルで抽出した。次に酢酸エチル溶液の一部を、ＤＢ－ＷＡＸ（Ｍｅｇａｂｏｒｅ，Ｊ＆Ｗ Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ，Ｉｎｃ．）という３０ｍ×０．５３ｍｍ、膜厚１．５ミクロンのワイドボアキャピラリーカラムで分析した。ＨＰ Ｍｏｄｅｌ ５８９０シリーズII ＧＣを用いた。使用したデータシステムはＭｉｌｌｅｎｎｉｕｍ ２０１０又はＨＰ ＣｈｅｍＳｔａｔｉｏｎのいずれかであった。炎イオン化検出器（ＦＩＤ）（Ｈｅｗｌｅｔｔ－Ｐａｃｋａｒｄ（ＨＰ）Ｍｏｄｅｌ ５８９０ ＧＣ）を使用した場合、成分はｎ－オクタノールを内部標準として定量した。電解質伝導度検出器（ＥＬＣＤ）（ＯＩ Ａｎａｌｙｔｉｃａｌ，Ｍｏｄｅｌ ５２２０）又はハロゲン特異的検出器（ＸＳＤ）（ＯＩ Ａｎａｌｙｔｉｃａｌ，Ｍｏｄｅｌ ５３６０ ＸＳＤ）を用いた場合、ピークマッチング定量を用いる外部標準法を使用した。ＦＩＤ及びＥＬＣＤ検出の場合、キャリヤーガスは流量１０ｍＬ／分のヘリウムであった。オーブンプログラムは、３５℃で７分間、次いで８℃／分で２００℃まで上げ、２００℃に５分間保持するというものであった。ＦＩＤは、流量３０ｍＬ／分の水素及び流量４００ｍＬ／分の空気を２５０℃で使用した。ＥＬＣＤはｎ－プロパノールを電解質として使用し、電解質の流量は反応器温度９００℃で５０％に設定した。ＸＳＤ反応器は１００℃で高純度空気流量２５ｍＬ／分を用いて酸化的モードで運転した。

^{1}Ｈ ＮＭＲの手順とパラメーター（以下の手順は^{13}Ｃ ＮＭＲ測定にも使用された。この方法を用いるアゼチジニウム値は、^{13}Ｃ ＮＭＲ法と相関させるために０．９１１１６を乗じた。本発明におけるアゼチジニウム値は^{13}Ｃ ＮＭＲ法又は相関^{13}Ｃ ＮＭＲ法に基づく。）

サンプル調製：

（１）約１．５重量％のリン酸水溶液を１７ｃｃのバイアルに用意した（約１０ｃｃのD_2O）。

（２）（１）の溶液（約１０～２０滴）を１００ｇのD_2OにｐＨ３．０～３．５が達成されるまで加えた。

（３）受け取ったまま手を加えていないポリアミン－エピハロヒドリン約５０ｍｇを５ｃｃバイアルに量り入れた。

（４）D_2Oで緩衝化されたリン酸（（２）の溶液）約１ｃｃを５ｃｃのバイアルに加えた。

（５）バイアルの内容物を渦流ミキサーを用いて混合した。

（６）バイアルの内容物を５ｍｍのＮＭＲ管にガラスピペットを用いて移した。

【０１０９】

^{1}Ｈ ＮＭＲスペクトルは、インバース５ｍｍプローブを備えたＢＲＵＫＥＲ Ａｖａ

ｎｃｅ分光計を用いて取得した。^{1}Ｈ　ＮＭＲの運転周波数は４００ＭＨｚ（Ａｖａｎｃｅ　４００）又は５００ＭＨｚ（Ａｖａｎｃｅ　５００）でデータ収集に十分であった。適当なシグナルの電子積分によって下記アルキル化成分、すなわちポリマー性アミノクロロヒドリン（ＡＣＨ）及びアゼチジニウムイオン（ＡＺＥ）のモル濃度が得られた。これら各種の濃度を計算するために、積分値は１プロトンを基準にする必要があった。例えば、１．７２～１．２５ｐｐｍのスペクトル領域は、ジエチレントリアミン－アジペート骨格のアジペート部分に由来する４個のプロトンを表していたので積分値を４で割った。この値をアルキル化種の計算のためのポリマー公分母（ＰＣＤ）として用いた。これらの種の化学シフトを以下に示す（アジペートの磁場リファレンス１．５ｐｐｍを用いて）。各アルキル化産物の対応する積分値は、以下の例に示すように計算の分子に使用した。

【０１１０】

４．８５～４．５２ｐｐｍにおけるＡＺＥシグナルは３個のプロトンを表すので、割る数３が必要とされた；ＡＺＥの積分値÷３÷ＰＣＤ＝ＡＺＥのモル分率

６８～６９ｐｐｍにおけるＡＣＨシグナルは２個のＡＺＥプロトンと１個のＡＣＨプロトンを表す；ＡＣＨの積分値－（ＡＺＥシグナル÷３×２）÷ＰＣＤ＝ＡＣＨのモル分率

以下のスペクトルパラメーターは、Ｂｒｕｋｅｒ　Ａｖａｎｃｅ　４００でＰＡＥ－エピクロロヒドリン樹脂の^{1}Ｈ　ＮＭＲ分析を行う場合の標準実験条件である。

【０１１１】

温度　５５℃
共鳴周波数　４００ＭＨｚ
＃収集データポイント　３２Ｋ
収集時間　２秒
掃引幅　８２７８Ｈｚ
スキャン数　３２
リラグゼーションディレイ　８秒
パルスチップアングル　９０°
パルスプログラム＊　ｚｇｐｒ（事前飽和）
処理スペクトルサイズ　３２Ｋ
アポダイゼーション関数　指数関数
ラインブロードニング　０．３Ｈｚ

水抑制（水シグナル消し）のパルス電力量は８０－８５ｄＢ－６０ワット　１Ｈ　トランスミッターであった。過度の電力は隣接シグナルを減弱する－“ソフト”パルス使用のこと

^{13}Ｃ　ＮＭＲパラメーター

^{13}Ｃ　ＮＭＲスペクトルは、１０ｍｍブロードバンドプローブを備えたＢＲＵＫＥＲ　ＡＭＸ分光計を用いて取得した。^{13}Ｃ　ＮＭＲの運転周波数は１００ＭＨｚ（ＡＭＸ４００）又は１２５ＭＨｚ（ＡＭＸ５００）でデータ収集に十分であった。いずれの場合もスペクトルは連続^{1}Ｈデカップリングをしながら取得した。適当なシグナルの電子積分によって下記アルキル化成分、すなわちＡＣＨ、ＥＰＸ、ＧＬＹ、及びＡＺＥのモル濃度が得られた。ここで、

ＡＣＨ＝ポリマー性アミノクロロヒドリン
ＥＰＸ＝ポリマー性エポキシド
ＧＬＹ＝ポリマー性グリコール
ＡＺＥ＝アゼチジニウムイオン

これら各種の濃度を計算するために、積分値は１炭素を基準にする必要があった。例えば、２０～４２ｐｐｍのスペクトル領域は、ジエチレントリアミン－アジペート骨格の６個の炭素を表していたので積分値を６で割った。この値をアルキル化種の計算のためのポリマー公分母（ＰＣＤ）として用いた。これらの種の化学シフトを以下に示す（アセトニトリルの磁場リファレンス１．３ｐｐｍを用いて）。各アルキル化産物の対応する積分値は計算の分子に使用した。以下の例参照。

【０１１２】
６８～６９ｐｐｍにおけるＡＣＨシグナルは１個の炭素を表す；ＡＣＨの積分値÷ＰＣＤ＝ＡＣＨのモル分率
６９～７０ｐｐｍにおけるＧＬＹシグナルは１個の炭素を表す；ＧＬＹの積分値÷ＰＣＤ＝ＧＬＹのモル分率
５１～５２ｐｐｍにおけるＥＰＸシグナルは１個の炭素を表す；ＥＰＸの積分値÷ＰＣＤ＝ＥＰＸのモル分率
７３～７４ｐｐｍにおけるＡＺＥシグナルは２個の炭素を表すので、割る数２が必要とされる；ＡＺＥの積分値／２÷ＰＣＤ＝ＡＺＥのモル分率
以下のスペクトルパラメーターは、Ｂｒｕｋｅｒ　ＡＭＸ４００でＫｙｍｅｎｅ樹脂又はクレープ加工剤の^{13}Ｃ　ＮＭＲ分析を行う場合の標準実験条件である。
【０１１３】
温度　２５℃
共鳴周波数　１００ＭＨｚ
＃データポイント　６４Ｋ
ドウェル時間　２０マイクロ秒
収集時間　１．３秒
掃引幅　２５０００Ｈｚ
スキャン数　１Ｋ
リラグゼーションディレイ　３秒
パルスチップアングル　７０度
パルスプログラム　ｚｇｄｃ
処理スペクトルサイズ　６４Ｋ
アポダイゼーション関数　指数関数
ラインブロードニング　３Ｈｚ
比較例１：
Ｋｙｍｅｎｅ（登録商標）２１７ＬＸ湿潤紙力増強樹脂をＨｅｒｃｕｌｅｓ　Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄから入手した。この製品は低ＡＯＸ及び低含量のＣＰＤ形成種（ポリマー結合ＣＰＤ、ＰＢ－ＣＰＤ）を有しており、米国特許第７，０８１，５１２号に記載の技術を用いて製造された（前記特許は引用によってその全文を本明細書に援用する）。このサンプルは、全固形分２１．８７％、ブルックフィールド粘度４５ｃｐｓ、及びｐＨ２．５を有していた。
実施例１：
膜分離のために、ＸＮ－４５（ポリアミド、公称カットオフ１５０ドルトン）膜を備えたＶ－ＳＥＰシリーズＬ装置を使用した。どちらもカリフォルニア州エメリービルのＮｅｗ　Ｌｏｇｉｃ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌから入手した。この装置に関する詳細な手順はＮｅｗ　Ｌｏｇｉｃ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ提供の操作マニュアルに記載されている。供給タンクを冷却し、標的温度、典型的には１５～２５℃に維持した。比較例１を、硫酸でｐＨ３に酸性化され、５００ｐｐｍのソルビン酸カリウム（微生物保存剤として）を含有する水で全固形分８．５％に希釈し、１０Ｋｇの溶液を得た。Ｖ－ＳＥＰ装置を始動させ、流量を０．５ｇａｌ／分に調整した。運転圧力はポンプスピードと背圧弁の調整によって３００ｐ．ｓ．ｉ．にセットした。温度は１５～２５℃に維持した。透過物の重量と流量をモニターした。透過物を除去して濃縮物の重量を半分に削減し（典型的には５Ｋｇの透過物と５Ｋｇの残留濃縮物）、濃縮物を全固形分１６．３５％に濃縮した。濃縮物と透過物のサンプルを回収して分析した（表１及び３、Ｓと表示されたカラム見出し参照）。
塩化物塩の除去工程（サイクルＡ）：
濃縮物に、ほぼ等しい重量の２．０重量％硫酸ナトリウム水溶液（硫酸でｐＨ３に酸性化、５００ｐｐｍのソルビン酸カリウム含有）を加えた。この溶液の重量は前のサイクルから除去された透過物の重量と等しかった。透過物の重量と流量はモニターされた。透過

物は添加された溶液の重量と等しくなるように除去された。濃縮物と透過物のサンプルを回収して分析した（表１参照）。濃縮物と透過物の全固形分は、プロセスが適正に機能していることの確認（例えば膜における漏れがない）と性能ガイダンス提供のためにプロセス中モニターされた。上記透過物を秤量し、等量の２．０重量％硫酸ナトリウム水溶液（硫酸でｐＨ３に酸性化、５００ｐｐｍのソルビン酸カリウム含有）を上記１６．３５％固形分の濃縮物に加えた。Ｖ－ＳＥＰ装置を始動させ、流量を０．５ｇａｌ／分に調整した。運転圧力はポンプスピードと背圧弁の調整によって３００ｐ．ｓ．ｉ．にセットした。温度は１５～２５℃に維持された。透過物の重量と速度をモニターした。透過物は、透過物の重量が添加した２％硫酸ナトリウム水溶液の重量と等しくなるまで除去された。濃縮物と透過物のサンプルを回収して分析した（表１及び３参照）。サイクルＡはあと４回繰り返された。これらの工程中にＤＣＰとＣＰＤも除去された。クリーニングプロセスを平均２サイクルごとに開始した。クリーニング前のサイクルは透過物の流量と運転スケジュール次第であった。

【０１１４】

クリーニングプロセス：生成物の濃縮物を供給タンクから取り出した。硫酸でｐＨ３に酸性化され、５００ｐｐｍのソルビン酸カリウムを含有する水溶液を供給タンクに加えた。この水溶液は、所望のプロセス工程によって２．０重量％の硫酸ナトリウムを含有していてもよかった。Ｖ－ＳＥＰ装置を始動させ、流量を０．５ｇａｌ／分に調整した。運転圧力はポンプスピードと背圧弁の調整によって３００ｐｓｉにセットした。５～２０分間運転の後、装置を停止した。この濃縮物は、システムの生成物損失を最小限にするために取って置き、次のサイクルの希釈液として使用した。４重量％クエン酸水溶液を供給タンクに加えた。Ｖ－ＳＥＰ装置を始動させ、流量を０．５ｇａｌ／分に調整した。運転圧力はポンプスピードと背圧弁の調整によって３００ｐｓｉにセットした。温度は上昇するに任せた（典型的には約２５℃～約３５℃）。約１０分～約３０分間運転の後、装置を停止し、クエン酸濃縮物を廃棄した。クエン酸は２サイクルの酸性化水を用いて（典型的には５Ｋｇずつ）システムから除去した。このクリーニング手順の後、生成物の濃縮物を供給タンクに戻した。

塩の除去工程（サイクルＢ）：

濃縮物に、硫酸でｐＨ３に酸性化され、５００ｐｐｍのソルビン酸カリウムを含有する水を加えた。この溶液の重量は前のサイクルから除去された透過物の重量と等しかった。透過物の重量と流量はモニターされた。透過物は添加された溶液の重量と等しくなるように除去された。濃縮物と透過物のサンプルを回収して分析した（表２及び４参照）。サイクルＢはあと４回繰り返された。ただし、最後のサイクルで７％多くの透過物を除去することによって濃縮物を濃縮した。前のサイクルからの透過物を秤量し、等量の水（硫酸でｐＨ３に酸性化、５００ｐｐｍのソルビン酸カリウム含有）を前のサイクルからの濃縮物に加えた。Ｖ－ＳＥＰ装置を始動させ、流量を０．５ｇａｌ／分に調整した。運転圧力はポンプスピードと背圧弁の調整によって３００ｐ．ｓ．ｉ．にセットした。温度は１５～２５℃に維持された。透過物の重量と流量をモニターした。透過物は、透過物の重量が添加された酸性化水の重量と等しくなるまで除去された。濃縮物と透過物のサンプルを回収して分析した（表２及び４参照）。これらの工程中にＤＣＰ及びＣＰＤも除去された。クリーニングプロセスを平均２サイクルごとに開始した。クリーニング前のサイクルは透過物の流量と運転スケジュール次第であった。

【０１１５】

【表１】

表１

濃縮物	比較例１	S	２％硫酸ナトリウム水溶液サイクル 1	2	3	4	5
全固形分％	21.87	16.35	16.50	16.88	17.45	18.50	19.88
DCP (ppm)	963	342	176	82	39	22	5.0
CPD (ppm)	645	246	119	55	27	14	3.7
ナトリウム(wt%)	1.22	0.98	0.97	0.99	1.10	1.09	1.23
塩化物(wt%)	1.72	0.76	0.46	0.27	0.09	0.11	0.06
硫酸塩(wt%)	3.02	2.91	3.25	3.60	3.93	4.15	4.61

【０１１６】

【表２】

表２

濃縮物	酸性化水サイクル 1	2	3	4	5
全固形分％	19.04	18.27	17.59	17.62	20.37
DCP (ppm)	2.0	0.9	0.4	0.2	0.1
CPD (ppm)	1.4	0.6	0.3	0.1	0.1
ナトリウム(wt%)	0.57	0.25	0.11	0.05	0.02
塩化物(wt%)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05
硫酸塩(wt%)	3.61	2.93	2.70	2.63	2.96

【０１１７】

【表３】

表３

透過物	S	２％硫酸ナトリウム水溶液サイクル 1	2	3	4	5
全固形分％	2.08	2.10	1.80	1.66	1.78	1.68
DCP (ppm)	364	176	90	37	22	5.4
CPD (ppm)	260	130	65	27	14	4.1
ナトリウム(wt%)	0.70	0.71	0.61	0.56	0.60	0.56
塩化物(wt%)	0.51	0.32	0.19	0.11	0.06	0.03
硫酸塩(wt%)	0.78	1.02	0.97	1.01	1.12	1.11
活性成分(TS-Na-Cl-SO_4)	0.09	0.05	0.03	-0.02	0.00	-0.02
活性成分の損失％	1.34	0.77	0.41	-0.33	0.07	-0.33

【０１１８】

【表４】

表４

透過物	酸性化水サイクル 1	2	3	4	5
全固形分％	0.94	0.52	0.26	0.14	0.08
DCP (ppm)	2.1	1.0	0.4	0.2	0.1
CPD (ppm)	1.5	0.6	0.2	0.1	0.1
ナトリウム(wt%)	0.31	0.16	0.08	0.03	0.02
塩化物(wt%)	0.02	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
硫酸塩(wt%)	0.63	0.37	0.19	0.14	0.09
活性成分(TS-Na-Cl-SO_4)	-0.02	-0.02	-0.01	-0.03	-0.03
活性成分の損失％	-0.21	-0.34	-0.12	-0.47	-0.36

【０１１９】

ＤＣＰ、ＣＰＤ、及び無機塩化物は、所望の任意の量、例えば活性成分の損失を最小限に抑えた非常に低い量にまで削減できる。塩は除去でき、塩化物塩は硫酸塩と交換できる。ポリマーはカチオン性なので、アニオン性の対イオンが必要である。

【０１２０】

最初の４回の２％硫酸ナトリウム水溶液サイクルについては、ＤＣＰ及びＣＰＤの分析

にＦＩＤ検出器を使用したことに注意する。５０ｐｐｍを下回る含量では通常ＸＳＤ検出器のほうがより正確なデータを提供する。従って、４回目から５回目の２％硫酸ナトリウム水溶液サイクルに予測されるより大きい降下があるのは、おそらく検出器の精度の差によるものである。

実施例２：

実験は実施例１に類似したプロセスを用いて実施した。ただし、硫酸ナトリウム水溶液のサイクルはなく、樹脂としてＫｙｍｅｎｅ（登録商標）２１７ＬＸの代わりにＰＰＤ Ｄ－１２８２（全固形分１６．１重量％、Ｈｅｒｃｕｌｅｓ Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄから入手）を使用した。ＰＰＤ Ｄ－１２８２を水で１：１に希釈し、ＸＮ－４５膜を用いて不連続式ダイアフィルトレーション法で元の出発体積に濃縮した。この希釈－濃縮プロセスを６回繰り返した。結果を以下の表５及び６に示す。ＤＣＰ及びＣＰＤは回ごとに約半減した。塩含有量の削減はこの膜に部分保持されるために半分未満であった。

【０１２１】

【表５】

表５

詳細	H_2Oの体積	%全固形分	1,3-DCP (ppm)	3-CPD (ppm)	重量% Na	重量% Cl
PPD D-1282 供給材料	0	16.1	37	145	1.314	1.280
濃縮物	1	13.9	18	66	0.769	0.790
濃縮物	2	13.2	10	40	0.375	0.550
濃縮物	3	12.9	5	19	0.222	0.420
濃縮物	4	13.0	<3	10	0.118	0.350
濃縮物	5	13.0	ND	5	0.063	0.290
濃縮物	6	14.9	ND	<3	0.032	0.290
透過物	1	1.81	18	75	0.540	0.500
透過物	2	1.03	10	40	0.321	0.280
透過物	3	0.56	6	21	0.200	0.160
透過物	4	0.33	<3	11	0.120	0.100
透過物	5	0.13	ND	5	0.065	0.061
透過物	6	0.075	ND	<3	0.034	0.038

【０１２２】

【表６】

表６

詳細	重量% 硫酸塩	%活性[1]	%損失 活性[2]	%活性[3]	%損失 活性[4]
PPD D-1282 供給材料	2.70	12.50	—	—	—
濃縮物	2.16	10.61	—	—	—
濃縮物	1.86	10.38	—	—	—
濃縮物	1.72	10.46	—	—	—
濃縮物	1.67	11.56	—	—	—
濃縮物	1.64	10.53	—	—	—
濃縮物	1.85	12.26	—	—	—
透過物	0.57	0.17	3.11	0.20	3.77
透過物	0.34	0.09	1.98	0.09	2.02
透過物	0.21	0.06	1.45	-0.01	-0.23
透過物	0.13	0.04	0.85	-0.02	-0.41
透過物	0.063	0.16	3.36	-0.06	-1.21
透過物	0.032	0.16	3.12	-0.03	-0.56

【０１２３】

１．測定された％窒素から計算、ＰＰＤ Ｄ－１２８２供給材料を１２．５％活性と仮定。

２．逐次半分希釈及びサンプルの％活性[1]を考慮し、供給材料の％活性[1]から計算。
３．全固形分から測定されたすべての塩を差し引くことによって計算。
４．逐次半分希釈及びサンプルの％活性[1]を考慮し、％活性[3]から計算。
実施例３：
実験は実施例２に類似したプロセスを用いて実施した。ただし、３種類の異なる膜を使用した。ＰＰＤ　Ｄ－１２８２を水で１：１に希釈した。結果を以下の表７に示す。ＤＣＰ及びＣＰＤは約半減した。塩は部分的に保持され、活性成分は最小限の損失であった。活性成分の損失は膜の種類によって影響を受けた。
【０１２４】
【表７】

表７

詳細	% 全固形分	Wt % Na	1,3-DCP (ppm)	3-CPD (ppm)	Wt % 塩化物	Wt % 硫酸塩	% 活性[1]	%損失 活性[2]
PPD D-1282	16.20	1.20	40	153	1.25	2.77	---	---
Se 1 R0 濃縮物	15.05	0.66	22	89	0.84	2.21	---	---
SR2 濃縮物	15.33	0.789	20	76	0.80	2.52	---	---
SR3 濃縮物	15.08	0.946	18	77	0.90	2.55	---	---
Se 1 R0 透過物	1.80	0.539	17	70	0.44	0.63	0.19	3.06
SR2 透過物	1.49	0.475	21	86	0.54	0.37	0.11	1.68
SR3 透過物	0.74	0.262	20	77	0.34	0.15	-0.01	-0.19

【０１２５】
１．全固形分から測定されたすべての塩を差し引くことによって計算。
２．ＰＰＤ　Ｄ－１２８２供給材料が半分に希釈されたことを考慮し、％活性[1]から計算。
実施例４：
実施例２の濃縮物Ｄ－１２８２、５体積の水（表５及び６参照）を用いた紙力性能を、二つの製品、Ｋｙｍｅｎｅ（登録商標）Ｇ３－Ｘ湿潤紙力増強樹脂及びＫｙｍｅｎｅ（登録商標）５５７Ｈ（Ｈｅｒｃｕｌｅｓ　Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄより入手）を用いたものと比較した。表８は、膜分離が添加剤の紙力性能に悪影響を及ぼさなかったことを示している。
製紙及び試験の手順：
実験パラメーター：
パルプ：７０％／３０％のＥＣＦ漂白硬材（Ｃｅｌｂｉ　ＰＰ）／軟材（Ｌａｐｐｏｎｉａ　Ｐｉｎｅ）
プロセス水：
硬度：　１００ｐｐｍ　$CaCO_3$
アルカリ度：　５０ｐｐｍ　$CaCO_3$
ｐＨ：　７．２
温度：　３８℃
リファイニング：　Ｐｉｌａｏシングルディスクリファイナー
時間＆エネルギー：　３５Ａで１３分間
ろ水度：　３１°ＳＲ
稠度：　１．８％
紙はＢａｒｎｅｖｅｌｄ　Ｐｉｌｏｔ　Ｐａｐｅｒ　Ｍａｃｈｉｎｅ（ＢＰＭ）で製造した。
【０１２６】
坪量：　６５ｇ／m^2
速度：　５．０ｍ／分

圧力ウェットプレス：　２．４バール
プレス後の乾燥分：　４０．０％
乾燥用シリンダーの温度：　５５、７５、９５、１０５、２０、２０℃
紙の水分含有量：　３．２％
紙の試験：
坪量
サンプルを１００ｃｍ^{2}の面積でダイカットした。これらのサンプルを化学てんびんで測定した。
【０１２７】
キャリパー（ミクロン）
キャリパー（厚さ）はＭｅｓｓｍｅｒ　Ｂｕｃｈｅｌ　ＭｉｃｒｏｍｅｔｅｒモデルＭ３７２２００を用いて測定した。
【０１２８】
引張強さ（ｋＮ／ｍ）
引張強さは、Ｚｗｉｃｋ引張試験機、クロスヘッド速度２０ｍｍ／分、１５ｍｍ幅の一重の紙を用いて測定した。湿潤引張の場合、紙を脱塩水中に２時間浸漬した。乾燥引張は流れ方向（ＭＤ）と幅方向（ＣＤ）で測定した。サンプルは８０℃のオーブン中で３０分間オーブン硬化（ＯＣ）した。
【０１２９】
【表８】

表８　実施例２を用いた場合の紙の性質及び紙力性能

実験 #	添加剤	添加レベル % 乾燥ベース	坪量 lab g/m²	キャリパー µm	密度 kg/m3	引張強さ (kN/m) OC（30' @ 80°C） 乾燥 (MD)	湿潤 (MD)	w/d %	乾燥 (CD)
1	ブランク	—	71.3	126	566	3.76	0.03	0.73	2.08
2	Kymene G3-X	0.25	69.5	120	581	4.34	0.51	11.76	2.54
3	Kymene G3-X	0.50	71.0	122	581	4.55	0.69	15.08	2.66
4	Kymene G3-X	0.75	69.2	119	580	4.67	0.85	18.19	2.79
5	Kymene G3-X	1.00	67.7	119	569	4.59	0.93	20.22	2.71
6	実施例２	0.25	68.1	117	584	4.33	0.54	12.41	2.53
7	実施例２	0.50	70.1	120	585	4.58	0.74	16.20	2.76
8	実施例２	0.75	70.0	120	582	4.90	0.91	18.63	2.89
9	実施例２	1.00	70.8	120	592	5.33	1.06	19.96	3.02
14	Kymene 557H	0.25	68.6	114	600	4.93	0.67	13.51	2.73
15	Kymene 557H	0.50	69.2	118	587	5.15	0.98	19.01	2.88
16	Kymene 557H	0.75	68.1	116	585	5.26	1.10	20.97	3.03
17	Kymene 557H	1.00	67.9	116	586	5.18	1.20	23.19	2.93
18	ブランク	—	67.4	115	588	4.21	0.03	0.81	2.41

【０１３０】
実施例５：
数社の製造業者の膜をＶ－ＳＥＰシリーズ　Ｍｏｄｅｌ　Ｌ　試験装置（カリフォルニア州エメリービルのＮｅｗ　Ｌｏｇｉｃ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌより入手）で試験した。この装置に関する詳細な手順はＮｅｗ　Ｌｏｇｉｃ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ提供の操作マニュアルに記載されている。Ｋｙｍｅｎｅ（登録商標）２１７ＬＸを二つの含量、すなわちＡ（全固形分約５．５％）及びＢ（全固形分約１６％）に希釈した。透過

物及び濃縮物は供給材料の濃度が変化しないようにリサイクルされた。供給材料は膜に２５℃及び２５バールで送り込まれた。８時間にわたって収集したデータは汚染が最小限であることを示していた。表９のデータは、すべての膜が塩化物選択的であったことを示している。一部の膜は他の膜より塩化物の除去に一段と有効であった。ＤＣＰ及びＣＰＤのレベルは、Ｋｙｍｅｎｅ（登録商標）２１７ＬＸの希釈度と一致していた。

【０１３１】

【表９】

表９

サンプル	膜の種類	% 全 固形分	ｵｰﾌﾞﾝ % 灰分	電気 % 灰分	DCP (ppm)	CPD (ppm)	重量パーセント				
							Na	Cl	SO_4	全塩	Cl/So_4 比率
濃縮物Ａ	N/A	7.02	0.97	1.2	215	145	0.359	0.570	0.955	1.884	0.60
透過物Ａ	Filmtec	0.5	0.29	0.5	195	115	0.185	0.275	0.100	0.560	2.75
透過物Ａ	Filmtec B	0.39	0.29	0.4	180	110	0.144	0.240	0.080	0.464	3.00
透過物Ａ	Osmonics	0.63	0.33	0.6	205	145	0.240	0.365	0.140	0.745	2.61
透過物Ａ	SR3 Koch	0.62	0.39	0.5	210	120	0.216	0.300	0.125	0.641	2.40
濃縮物Ｂ	N/A	17.63	2.38	2.8	540	370	0.977	1.330	2.280	4.587	0.58
透過物Ｂ	Filmtec	1.81	1.43	1.8	520	385	0.681	0.825	0.280	1.786	2.95
透過物Ｂ	Filmtec B	1.56	0.94	1.6	530	370	0.588	0.845	0.110	1.543	7.68
透過物Ｂ	Osmonics	2.56	2.15	2.6	525	410	0.915	1.095	0.460	2.470	2.38
透過物Ｂ	SR3 Koch	1.94	1.63	2	550	420	0.732	0.975	0.225	1.932	4.33
供給材料Ａ	N/A	19.72	2.25	2.8	600	435	1.060	1.495	2.465	5.020	0.61
透過物	Osmonics	2.79	2.35	2.90	595	450	1.000	1.215	0.565	2.780	2.15
透過物	Seahan 70	2.79	2.38	2.70	530	390	0.846	0.790	0.720	2.356	1.10
供給材料Ａ	N/A	6.55	0.92	1.10	220	145	0.361	0.575	0.895	1.831	0.64
透過物	Seahan 70	0.71	0.37	0.70	210	120	0.235	0.275	0.235	0.745	1.17

【０１３２】

実施例６及び７：

Ｋｙｍｅｎｅ（登録商標）Ｇ３１４０（ＰＰＤ　Ｄ－１２８２）及びＫｙｍｅｎｅ（登録商標）６２１を、２４０ｆｔ^{2}の膜面積を有するパイロット装置でＫｏｃｈ　Ｍｅｍｂｒａｎｅ　Ｓｙｓｔｅｍｓのナノろ過膜を用いて処理した。３０回のプロセス運転を実施した。パイロット膜試験から以下の結果が得られた。

【０１３３】

１．ＤＣＰ及びＣＰＤ除去能が示された。

２．塩除去特性が確定された。

３．広い濃度範囲にわたって適切な膜流を生ずる能力が観察された。

【０１３４】

４．連続及び変形バッチを含む様々な運転モードが容認可能であることがわかった。

５．高固形分の供給材料を処理する能力が示された。

６．膜の性能を維持するには膜のクリーニングが重要であった。クリーニングプロトコルは商業的運転に受け入れ可能であることがわかった。

【０１３５】

７．収率損失は最小限で、一般的に０．３重量パーセント未満であることがわかった。

実施例６では、１１０ｐｐｍのＣＰＤを有するＫｙｍｅｎｅ（登録商標）Ｇ３１４０湿潤紙力増強樹脂（ＰＰＤ　Ｄ－１２８２）を水で希釈して４２ｐｐｍのＣＰＤにした。希釈されたＫｙｍｅｎｅ（登録商標）Ｇ３１４０は、Ｋｏｃｈ　ＳＲ３　ナノろ過膜で濃縮し戻されて供給材料と同じ活性ポリマーになった。塩化物含有量は約４７％削減された。結果を以下の表１０、１１、及び１２に示す。

【０１３６】

実施例７では、固形分２１％のＫｙｍｅｎｅ（登録商標）６２１をナノろ過膜で変形バッチモードで処理した。ＤＣＰは１０５００ｐｐｍから９２５ｐｐｍに削減され、ＣＰＤは２３００ｐｐｍから１９０ｐｐｍに削減された。塩化物は１４％減少した。溶媒として硫酸ナトリウム水溶液を用いてプロセスを繰り返すと、塩化物含有量は７７％減少した。表１３の結果は、残留物及び塩化物の含量を所望の標的含量にまで削減できることを示している。

【０１３７】

【表１０】

詳細	%全固形分	pH	V	1,3-DCP (ppm)	3-CPD (ppm)
反応器 PPD D-1282	17.03	2.19	41.4	16	110
タンク PPD D-1282	16.66	2.19	39.3	17	110
希釈 PPD D-1282	6.09	2.40	10.3	7	44
最終透過物	1.58	2.33	——	6	44
最終濃縮物	14.89	2.60	37.8	6	43
最終透過物	1.31	2.38	——	6	43
最終濃縮物	15.74	2.64	39.5	7	41
最終透過物	1.30	2.37	——	6	43
最終濃縮物	12.23	2.64	21.6	6	43
最終透過物	1.13	2.34	——	6	42
最終濃縮物	12.33	2.62	21.5	6	41
最終透過物	1.19	2.38	——	6	44
最終濃縮物	15.29	2.68	32.3	6	44
最終透過物	0.88	2.55	——	4	29
最終濃縮物	14.86	2.88	32.6	4	27
最終透過物	0.91	2.50	——	5	30
最終濃縮物	13.76	2.80	27.8	5	30
最終透過物	0.95	2.49	——	4	29
最終濃縮物	18.58	2.87	57.2	5	27

【０１３８】

【表１１】
表１１

詳細	重量パーセント			1	2	Cl/SO_4
	Na	Cl	SO_4			
反応器 PPD D-1282	1.30	1.350	3.27	—		0.41
タンク PPD D-1282	1.27	1.310	3.13	—		0.42
希釈 PPD D-1282	0.507	0.480	1.18	—		0.41
最終透過物	0.615	0.410	0.60	-0.04	-1.00	0.68
最終濃縮物	0.763	0.690	2.46	—		0.28
				—		0.26
最終透過物	0.533	0.380	0.49	-0.08	-1.86	0.82
最終濃縮物	0.637	0.700	2.60	—		0.28
				—		0.27
最終透過物	0.444	0.38	0.47	-0.05	-1.07	0.92
最終濃縮物	0.637	0.68	2.10	—		0.31
最終透過物	0.406	0.37	0.40	-0.05	-1.02	0.93
最終濃縮物	0.674	0.69	2.14	—		0.32
最終透過物	0.404	0.36	0.42	0.01	0.13	0.86
最終濃縮物	0.605	0.77	2.49	—		0.31
最終透過物	0.294	0.250	0.33	0.01	0.13	0.76
最終濃縮物	0.45	0.580	2.31	—		0.25
最終透過物	0.314	0.260	0.35	-0.01	-0.31	0.74
最終濃縮物	0.496	0.570	2.19	—		0.26
最終透過物	0.310	0.270	0.35	0.02	0.44	0.77
最終濃縮物	0.436	0.620	2.74	—		0.23

V＝ブルックフィールド粘度（ｃｐｓ）
1＝％活性成分（ＴＳ＋Ｎａ＋Ｃｌ＋$ＳＯ_4$）
2＝％損失活性

【０１３９】
【表１２】
表１２

詳細	%全固形分	pH	V	1,3-DCP (ppm)	3-CPD (ppm)	重量パーセント			Mw (ドルトン)
						Na	Cl	SO_4	
タンクPPD D-1282	16.65	2.33	70.6	33	117	1.32	1.330	3.15	247350
最終透過物	0.68	2.26	——	6	27	0.231	0.240	0.22	
最終濃縮物	13.31	2.68	36.5	6	32	0.611	0.590	2.29	272711
最終透過物	0.84	2.42	——	8	34	0.293	0.260	0.29	
最終濃縮物	13.78	2.82	39	7	36	0.606	0.590	2.33	
最終透過物	0.63	2.36	——	6	30	0.229	0.230	0.20	
最終濃縮物	13.60	2.82	32.5	7	33	0.644	0.590	2.36	271243
最終透過物	0.63	2.35	——	6	29	0.236	0.240	0.23	
最終濃縮物	13.61	2.81	32.7	7	34	0.628	0.610	2.30	274877
タンクPPD D-1282	16.36	2.30	34.3	29	119	1.36	1.290	3.07	189442
タンクPPD D-1282	16.32	2.27	36.8	30	118	1.38	1.280	3.04	239916
最終透過物	0.76	2.37	——	9	36	0.30	0.250	0.28	
最終濃縮物	15.06	2.78	35.3	9	35	0.66	0.600	2.53	198038
最終透過物	0.60	2.32	——	8	29	0.24	0.210	0.19	
最終濃縮物	15.55	2.77	37.5	9	32	0.71	0.670	2.80	197586

【０１４０】
【表１３】
表１３

詳細	% 全固形分	pH	V	1,3-DCP (ppm)	3-CPD (ppm)	重量パーセント		
						Na	Cl	SO_4
Kymene 621 H41207K03N	21.04	3.12	155.0	10027	2248	<0.001	1.690	0.71
希釈 Kymene 621	5.64	3.08	16.2	2715	648	0.048	0.470	0.30
最終濃縮物 変形バッチ	19.31	4.18	105.0	645	107	9 ppm	1.540	0.69
最終濃縮物 変形バッチ 硫酸ナトリウム ダイアフィルト レーション水に 添加	18.79	3.74	59.8	925	191	0.602	0.410	3.16

【０１４１】
実施例８：
ＰＰＤ　Ｄ－１４２８（Ｈｅｒｃｕｌｅｓ　Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄから入手できるポリアミノポリアミド－エピクロロヒドリン樹脂）を、ＧｅａＦｉｌｔｒａｔｉｏｎの３段階ナノろ過膜システムで処理した。全固形分１９．８％、ＤＣＰ含有量４２４０ｐｐｍ及びＣＰＤ含有量５７０ｐｐｍの供給材料を水で希釈して固形分２．９％にした。希釈された供給材料を、運転圧力２５バール及び運転温度２６℃でシングルパスの連続３段階プロセスでナノろ過膜を用いて濃縮した。各段階からの透過物は廃棄したが、濃縮物は一つの段階から次の段階へ順番に流した。濃縮物の体積流量対供給材料の体積流量の比率は、所望の濃縮物パーセント固形分が得られるように調整された。最終濃縮物の濃度は、固形分１９．７％、ＤＣＰ含有量５３０ｐｐｍ及びＣＰＤ含有量８０ｐｐｍであった。この実施例は、残留物を高アゼチジニウム“第１世代”樹脂の非常に高い量から所望の標的量に効率的に低減できる一方、標的固形分も達成していることを示している。
実施例９：
ＰＰＤ　Ｄ－１４３０（Ｈｅｒｃｕｌｅｓ　Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄから入手できる苛性処理されたポリアミノポリアミド－エピクロロヒドリン樹脂、米国特許第７，０８１，５１２号に記載の技術を用いて製造されたもの）を、ＧｅａＦｉｌｔｒａｔｉｏｎの３段階ナノろ過膜システムで処理した。全固形分２４．７％、ＤＣＰ含有量１３００ｐｐｍ及びＣＰＤ含有量９９０ｐｐｍの供給材料を希釈して固形分１４．６％にした。希釈された供給材料を、ナノろ過膜を用い、運転圧力平均２５バール及び運転温度２７℃でシングルパスの連続３段階プロセスで濃縮した。各段階からの透過物は廃棄したが、濃縮物は一つの段階から次の段階へ順番に流した。濃縮物の体積流量対供給材料の体積流量の比率は、所望の濃縮物パーセント固形分が得られるように調整された。最終濃縮物の濃度は、固形分２４．２％、ＤＣＰ含有量６３０ｐｐｍ及びＣＰＤ含有量３３５ｐｐｍであった。この実施例は、バッチプロセスで１，３－ＤＣＰ、３－ＣＰＤ、及び塩化物残留物の所望の削減が達成できることを示している。
実施例１０：
ＰＰＤ　Ｄ－１４３０（Ｈｅｒｃｕｌｅｓ　Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄから入手できる苛性処理されたポリアミノポリアミド－エピクロロヒドリン樹脂、米国特許第７，０８１，５１２号に記載の技術を用いて製造されたもの）を、ＧｅａＦｉｌｔｒａｔｉｏｎの１段階ナノろ過膜システムで処理した。ＰＰＤ　Ｄ－１４３０を希釈して全固形分１９．８％、ＤＣＰ含有量９３０ｐｐｍの供給材料を用意し、０．５５体積の水を用いてダイアフ

ィルトレーションした後、ナノろ過膜を用い、平均運転圧力２０．５バール及び運転温度２６℃でバッチモードで濃縮した。濃縮物は、濃縮物中に所望のＤＣＰ含量が達成されるまでリサイクルして膜供給材料及びダイアフィルトレーション水と合わせた。ダイアフィルトレーション後、濃縮物は、所望の活性ポリマー固形分が達成されるまで、濃縮物をダイアフィルトレーション水を加えずに供給タンクにリサイクルすることによって濃縮された。最終濃縮物濃度は固形分２４．８％、ＤＣＰ含有量５４０ｐｐｍであった。この最終濃縮物を希釈して全固形分２２．６５％にし、ｐＨを硫酸及びギ酸で調整した。表１４は、希釈濃縮物のアゼチジニウム（Ａｚｅ）含量は出発のＰＰＤ　Ｄ－１４３０よりわずかに低下したものの、ダイアフィルトレーション法を用いることによって１，３－ＤＣＰ、３－ＣＰＤ、及び塩化物残留物の所望の削減が達成されたことを示している。

【０１４２】
【表１４】

表１４

名称	詳細	% 全固形分	pH	Visc. (cps)	1,3-DCP (ppm)	3-CPD (ppm)	重量パーセント			Cl/SO4	Aze (CNMR)
							Na	Cl	SO_4		
X34143-70-3	PPD D-1430	24.16	2.62	96.8	1176	963	1.68	2.21	3.87	0.57	60.7
X34143-70-5	希釈濃縮物	22.65	2.85	93.4	559	430	0.94	1.13	3.24	0.35	59.6

【０１４３】
実施例１１：

ＰＰＤ　Ｄ－１４３０（Ｈｅｒｃｕｌｅｓ　Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄから入手できる苛性処理されたポリアミノポリアミド－エピクロロヒドリン樹脂、米国特許第７，０８１，５１２号に記載の技術を用いて製造されたもの）を、ＧｅａＦｉｌｔｒａｔｉｏｎの１段階ナノろ過膜システムで処理した。全固形分１９．３％で３．７％の塩及び１５．６％の活性ポリマー固形分、ＤＣＰ含有量９３０ｐｐｍを含有する供給材料を、５．８体積の水を用いてダイアフィルトレーションし、次いでナノろ過膜を用い、平均運転圧力２１．５バール及び運転温度２５℃でバッチモードで濃縮した。ダイアフィルトレーション水を連続的に供給タンクに加え、一定体積を維持した。濃縮物は、濃縮物中に所望のＤＣＰ含量が達成されるまでリサイクルして膜供給材料及びダイアフィルトレーション水と合わせた。ダイアフィルトレーション後、濃縮物は、所望の活性ポリマー固形分が達成されるまで、濃縮物をダイアフィルトレーション水を加えずに供給タンクにリサイクルすることによって濃縮された。最終濃縮物は固形分１９．７％で、検出し得る量のナトリウムを含有せず、ＤＣＰ含有量３．２ｐｐｍであった。この実施例は、本発明が連続ダイアフィルトレーション法を用いて極めて低含量の残留物を達成できることを示している。

【手続補正書】
【提出日】平成21年5月19日(2009.5.19)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】請求項１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【請求項１】
削減された残留物量を有するポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の製造法であって、
（ａ）ナノろ過膜分離装置に少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を装入し；そして
（ｂ）前記水性組成物を前記膜分離装置のナノろ過膜に通すことによって前記水性組成物を透過物と濃縮物に分離することを含み、
前記濃縮物は、等しい活性成分基準で（ａ）の水性組成物よりも低い残留物量を有する

少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂を含む水性組成物を含み、
前記透過物は（ａ）の水性組成物から除去された残留物及び前記少なくとも一種のポリアミン－エピハロヒドリン樹脂の活性成分の５重量％未満を含み、
前記ナノろ過膜は１０００ドルトン未満の公称分子量カットオフを有する方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/020153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G73/00 C08G73/02 D21H17/00 D21H17/56 D21H21/00
D21H21/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 876 579 A (GORZYNSKI MAREK [DE]) 2 March 1999 (1999-03-02) column 1, line 7 - column 11, line 64; claims 1-21; examples 1-5	1-18
X	WO 00/34358 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; BIGORRA LLOSAS JOAQUIN [ES]; PINILLA JOS) 15 June 2000 (2000-06-15) page 1 - page 7; claims 1-7; examples	1-18
X	EP 0 666 242 A (EKA NOBEL AB [SE]) 9 August 1995 (1995-08-09) page 2, line 1 - page 9, line 29; claims 1-14; examples 1-5	1-18

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 December 2007	07/01/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kiebooms, Rafaël

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/020153

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 056 967 A (STEUERLE ULRICH [DE] ET AL) 2 May 2000 (2000-05-02) column 1, line 8 - column 15, line 43; claims 1-11; examples	1-18
X	US 2001/034406 A1 (YAMAMOTO SATOSHI [JP] ET AL) 25 October 2001 (2001-10-25) paragraphs [0001] - [0090]; claims 1-16; examples	1-18
X	US 5 009 789 A (HELMER ULLA K E [SE] ET AL) 23 April 1991 (1991-04-23) column 1, line 5 - column 5, line 55; claims 1-16; examples 1-8	1-18

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2007/020153

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5876579 A	02-03-1999	NONE	
WO 0034358 A	15-06-2000	AT 233291 T	15-03-2003
		DE 19856212 A1	08-06-2000
		EP 1135427 A1	26-09-2001
		JP 2002531653 T	24-09-2002
EP 0666242 A	09-08-1995	AT 136011 T	15-04-1996
		AU 685203 B2	15-01-1998
		AU 1145895 A	10-08-1995
		BR 9500398 A	31-10-1995
		CA 2141368 A1	04-08-1995
		CN 1112455 A	29-11-1995
		CZ 9500209 A3	18-10-1995
		DE 69500001 D1	02-05-1996
		DE 69500001 T2	19-09-1996
		DK 666242 T3	08-07-1996
		ES 2085188 T3	16-05-1996
		FI 950440 A	04-08-1995
		GR 3019889 T3	31-08-1996
		HU 72035 A2	28-03-1996
		JP 3426771 B2	14-07-2003
		JP 7213870 A	15-08-1995
		NO 950369 A	04-08-1995
		NZ 270417 A	26-03-1996
		PL 307010 A1	07-08-1995
		RU 2142476 C1	10-12-1999
		SE 502632 C2	27-11-1995
		SE 9400353 A	04-08-1995
		SK 12095 A3	06-03-1996
		US 5643430 A	01-07-1997
US 6056967 A	02-05-2000	AT 186932 T	15-12-1999
		AU 711553 B2	14-10-1999
		AU 1309497 A	01-08-1997
		BR 9706970 A	06-04-1999
		CN 1212713 A	31-03-1999
		WO 9725367 A1	17-07-1997
		EP 0873371 A1	28-10-1998
		ES 2140954 T3	01-03-2000
		JP 2000505124 T	25-04-2000
		NO 983128 A	07-09-1998
		NZ 325851 A	29-06-1999
		PT 873371 T	31-05-2000
US 2001034406 A1	25-10-2001	CA 2328842 A1	21-06-2001
		CN 1300793 A	27-06-2001
		DE 10063601 A1	19-07-2001
		FI 20002789 A	22-06-2001
		ID 28668 A	21-06-2001
		KR 20010057574 A	04-07-2001
US 5009789 A	23-04-1991	AT 107937 T	15-07-1994
		CA 1326637 C	01-02-1994
		DE 3750168 D1	04-08-1994
		DE 3750168 T2	20-10-1994
		EP 0442866 A1	28-08-1991
		ES 2005758 A6	16-03-1989

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2007/020153

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5009789 A		FI 893453 A	17-07-1989
		JP 7074257 B	09-08-1995
		SE 456244 B	19-09-1988
		SE 8700187 A	20-07-1988
		WO 8805444 A1	28-07-1988

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100080137
弁理士 千葉 昭男
(74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
(74)代理人 100104374
弁理士 野矢 宏彰
(72)発明者 リール, リチャード・ジェイ
アメリカ合衆国デラウェア州１９８０７, ウィルミントン, ディーア・ラン・ドライブ ２
(72)発明者 ヴィンチゲラ, スティーヴン
アメリカ合衆国ペンシルバニア州１９３９０, ウエスト・グローヴ, ノッティンガム・ドライブ １３

Ｆターム(参考) 4J001 DA10 DB03 DB10 DC06 DC24 EE24A EE43A EE65A GA01 GA13 GE11 HA10 JA18 JB45
4J040 BA152 BA232 EG021 EG051 GA03 GA05 GA11 GA13 JB02 MA05 MA08 MA09 MB02 QA01
4J043 PA02 PB11 PC066 QC17 RA01 RA09 UB212 WA15 XA11 YA01 YA30 ZA02 ZA04 ZB01 ZB33
4L055 AG77 AG87 AG99 AH16 AH17 AH37 EA30 FA13 FA20 FA22 FA30 GA05 GA06 GA29 GA30