(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0068561
(43) 공개일자 2017년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21H 17/09 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08L 39/02 (2006.01) *D21H 17/10* (2006.01)
D21H 17/37 (2006.01) *D21H 17/55* (2006.01)
D21H 17/56 (2006.01) *D21H 21/20* (2006.01)
D21H 23/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D21H 17/09 (2013.01)
C08K 5/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7012953
(22) 출원일자(국제) 2015년08월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년05월12일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/068725
(87) 국제공개번호 WO 2016/058730
국제공개일자 2016년04월21일
(30) 우선권주장
14188666.3 2014년10월13일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
바스프 에스이
독일 데-67056 루드빅샤펜
(72) 발명자
핸레 한스-요아힘
독일 67435 노이스타트 뵐렉커스트라쎄 27
하머스 크리스토프
독일 67105 쉬퍼스타트 에른스트-발라흐-스트라쎄 6
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **종이 및 카드보드용의 고화 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 (a) 1.5 meq/g 중합체 이상의 총 함량으로 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체, 및 (b) 상기 중합체의 1 차 아미노기와 아미딘기의 총량을 기준으로 0.01 내지 50 몰%의 1,4-사이클로헥산다이온(b)을 포함하며, pH가 6 이하인, 수성 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 또한 이의 고화제로서의 용도, 종이 및 보드의 제조 방법, 상기 수성 조성물의 용도 및 또한 그렇게 하여 수득된 종이 및 보드에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08L 39/02 (2013.01)
D21H 17/10 (2013.01)
D21H 17/37 (2013.01)
D21H 17/55 (2013.01)
D21H 17/56 (2013.01)
D21H 21/20 (2013.01)
D21H 23/04 (2013.01)
(72) 발명자
에써 안톤
독일 67117 림부르거호프 브룬크스트라쎄 56
스판게 스테판
독일 07768 오르라뮌데 하우스베르크 29
트롬러 카탸
독일 09117 켐니츠 하르트베크 221
뷔르펠 헨드릭
독일 09117 켐니츠 뮐러스트라쎄 1
사이페르트 수잔
독일 09130 켐니츠 울란드스트라쎄 31
발터 티나
독일 09130 켐니츠 쿠투소브스트라쎄 18

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 1.5 meq/g 중합체 이상의 총 함량으로 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체, 및

(b) 상기 중합체의 1 차 아미노기와 아미딘기의 총량을 기준으로 0.01 내지 50 몰%의 1,4-사이클로헥산다이온(b)

을 포함하며, pH가 6 이하인, 수성 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

수성 조성물을 기준으로 50 중량% 이상의 물을 포함하는 수성 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

수성 조성물의 pH가 2 내지 6 범위인, 수성 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체가, N-바이닐카복스아마이드의 가수분해된 단독 중합체, N-바이닐카복스아마이드와 추가의 중성 모노에틸렌형 불포화 단량체의 가수분해된 공중합체, N-바이닐카복스아마이드와 음이온성 모노에틸렌형 불포화 단량체의 가수분해된 공중합체, N-바이닐카복스아마이드와 양이온성 모노에틸렌형 불포화 단량체의 가수분해된 공중합체, 중합체-유사 방식으로 전환된 N-바이닐카복스아마이드의 가수분해된 단독중합체, (메트)아크릴아마이드의 단독- 또는 공중합체의 호프만(Hofmann) 분해 산물, 및 에틸렌이민 단위를 포함하는 중합체로부터 선택되는, 수성 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

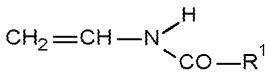
상기 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체가, N-바이닐카복스아마이드와 추가의 중성 모노에틸렌형 불포화 단량체의 가수분해된 공중합체, N-바이닐카복스아마이드와 음이온성 모노에틸렌형 불포화 단량체의 가수분해된 공중합체, N-바이닐카복스아마이드와 양이온성 모노에틸렌형 불포화 단량체의 가수분해된 공중합체로부터 선택되고, 이의 가수분해도가 10 몰% 이상인, 수성 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체가, 전체 단량체 조성물을 기준으로

30 내지 99 몰%의, 하나 이상의 하기 화학식 (I)의 단량체



(I)

(상기 식에서, R^1은 H 또는 C_1 내지 C_6 알킬임),

0 내지 70 몰%의, 하나 이상의 추가의 중성 모노에틸렌형 불포화 단량체(iia),

0 내지 70 몰%의, 모노에틸렌형 불포화 술폰산, 모노에틸렌형 불포화 포스폰산, 인산의 단일불포화 에스테르,

분자 내에 3 개 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 모노에틸렌형 불포화 카복실산 및/또는 이들의 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 암모늄염으로부터 선택된 하나 이상의 단량체(iib),

0 내지 70 몰%의, 양성자화가능한 2 차 또는 3 차 아미노기를 갖는 모노에틸렌형 불포화 단량체 및 4차화된(quaternized) 모노에틸렌형 불포화 단량체로부터 선택된 하나 이상의 단량체(iic), 및

선택적으로, 분자 내에 2 개 이상의 에틸렌형 불포화 이중 결합을 갖는 화합물

을 중합하고(단, 상기 단량체 (iia), (iib) 및 (iic)의 분율의 총 합은 1 내지 70 몰% 범위임), 후속적으로 아미노기를 형성하기 위해 중합체 중 단량체 (I)의 중합된 단위를 부분적으로 또는 완전히 가수분해함으로써 수득 가능한, 부분적으로 또는 완전히 가수분해된 공중합체인, 수성 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체가, N-바이닐카복스아마이드와 추가의 중성, 음이온성 및/또는 양이온성 모노에틸렌형 불포화 단량체의 부분적으로 또는 완전히 가수분해된 공중합체이며, 상기 단량체가 아크릴로나이트릴, 바이닐 아세테이트, 소듐 아크릴레이트, 다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드, [3-(다이메틸아미노)프로필]아크릴아마이드, N-[3-(다이메틸아미노)프로필]메타크릴아마이드, [3-(트라이메틸아미노)프로필]아크릴아마이드 클로라이드 및 N-[3-(트라이메틸아미노)프로필]메타크릴아마이드 클로라이드로부터 선택된, 수성 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체가, N-바이닐카복스아마이드와 소듐 아크릴레이트의 부분적으로 또는 완전히 가수분해된 공중합체이며, 가수분해도가 30 몰% 이상인, 수성 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체가, N-바이닐카복스아마이드의 부분적으로 또는 완전히 가수분해된 단독 중합체이며, 가수분해도가 30 몰% 이상인, 수성 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수성 조성물이

(a) 수성 조성물을 기준으로, 1.5 meq/g 중합체 이상의 총 함량으로 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체 5 내지 40 중량%, 및

(b) 상기 중합체의 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기의 총량을 기준으로 1,4-사이클로헥산다이온(b) 0.1 내지 30 몰%

를 포함하는, 수성 조성물.

청구항 11

종이 및 보드를 제조하는 방법에서, pH를 1 이상 상승시킴으로써, 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 수성 조성물을 강도 증강제로서 사용하는 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 수성 조성물을 6 내지 8 범위의 pH를 갖는 종이 스톡(paper stock)에 첨가하고, 이후 상기 종이 스톡을 시트 형성에 의해 탈수시키고 건조하는 단계를 포함하는, 종이 또는 보드의 제조 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

수성 조성물이, 섬유상 물질을 기준으로 0.01 내지 6 중량%의 상기 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체를 포함하는 양으로 첨가되는, 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 섬유상 물질로서 폐지를 사용하는, 제조 방법.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

종이를 기준으로 20 내지 30 중량%의 충전제를 사용하는, 제조 방법.

청구항 16

제 12 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항의 방법에 따라 수득되는 종이 또는 보드.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은

[0002] (a) 1.5 meq/g 중합체 이상의 총 함량으로 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체, 및

[0003] (b) 상기 중합체의 1 차 아미노기와 아미딘기의 총량을 기준으로 0.01 내지 50 몰%의 1,4-사이클로헥산다이온(b)

[0004] 을 포함하며, pH가 6 이하인, 수성 조성물에 관한 것이다.

[0005] 본 발명은 또한 이의 강도 증강제로서의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 출원은 종이 및 보드의 제조 방법, 상기 수성 조성물의 용도 및 그렇게 하여 수득된 종이 및 보드에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0006] 현재의 제지 공정은 자원을 보다 잘 사용함으로써 자원을 보존하는 것에 집중된다. 이러한 전반적인 목표에서 진행중인 특정 개발은 보다 짧은 섬유를 사용하고, 평량을 줄이고, 보다 높은 충전제 함량을 사용하는 것이다. 이러한 혁신은 모두 결국 종이의 강도, 특히 건조 강도에 역효과를 미치므로, 이러한 방향에서 새로운 강도 증강제를 연구해야 한다. 폴리바이닐아민, 폴리에틸렌이민 및 폴리아크릴아마이드가 기존의 강도 증강제로 언급될 수 있다.

[0007] WO 2008/022905는, 폴리바이닐아민과 폴리에테르 아세틸아세테이트의 조합물을 함께 포함하는 셀룰로오스 섬유 또는 시트형 구조물을 처리하는 방법을 기술한다.

[0008] EP 2059539는, 글라이옥살로 폴리아크릴아마이드를 변형시키면 중합체의 펜던트 알데하이드기가 셀룰로오스의 하이드록실기와 반응하여 궁극적으로 가교를 발생시키며 이로써 제지 공정에서 강도를 강화킨다는 것을 기술한다. 그러나, 글라이옥실화된 폴리아크릴아마이드는 저장 수명이 짧고, 유일한 대책은 고 희석이다.

[0009] WO 03/066716은, 폴리바이닐아민 및 가교제로부터 수분-흡수성 염기성 중합체를 포함하는 폼(foam)의 제조를 기술한다. 1,4-사이클로헥산다이온이 가능한 가교제로서 언급된다. 실시예에서, 폴리바이닐아민, 가교 결합제로서의 에틸렌다이글라이시딜 에테르, 및 계면 활성제를 포함하는 수성 혼합물을 발포시킨 후, 발포된 혼합물을 평평한 베이스에 부어 70 ℃에서 건조시켰다. 이로써 수득된 염기성 폼은 기저귀와 같은 위생 용품에서 하이드로겔로서 사용된다.

발명의 내용

[0010] 따라서, 본 발명은 상기 수성 조성물 및 이의 강도 증강제로서의 용도, 특히 종이 및 보드의 제조 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 본 발명의 수성 조성물을 사용한 종이 및 보드의 제조 방법 및 이로써 수득된 종이 및 보드를 제공한다.

[0011] 본 발명자들은 본 발명의 수성 조성물이 제지 공정에 첨가될 때 종이 강도 증강을 유도한다는 것을 발견했다. 섬유의 강도 증강에 대한 하나의 가능한 설명은, 상기 조성물이 중합체의 1 차 아미노기 및 임의의 아미딘기와 1,4-사이클로헥산다이온과의 가교 반응을 유도한다는 것이다. 이러한 유형의 가교 반응은 pH-의존성 평형 반응이며, 종이 스톡(paper stock)(일반적으로 7 내지 8 범위의 pH를 갖는다)에 혼합 시 가교된 구조 쪽으로 이동된다. 종이가 건조됨에 따라 평형이 완전히 오른쪽으로 이동된다. 산성 조건 하에서 수성 조성물의 평형은 전적으로 출발 물질 쪽에 있으며, 따라서 상기 조성물은 산성 조건 하에서 특히 안정하다.

[0012] 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기의 총 함량은, 중합체(고체) g 당 meq 단위로, 이들 기의 몰 분율의 총 합을 의미한다.

[0013] 본원에서 "1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체(고체)"에 대한 임의의 언급은 상대-이온이 없는 중합체의 양을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 상기 정의는, 하전된 형태로 잠재적으로 전하를 띠는 구조 단위, 즉 예를 들어 양성자화된 형태의 아미노기 및 탈양성자화된 형태의 산기를 포함한다. Na, 클로라이드, 포스페이트, 포메이트, 아세테이트 등과 같은 하전된 구조 단위의 상대-이온은 포함되지 않는다. 상대-이온이 없는 중합체의 기본적 분자량의 측정은 실시예와 관련하여 하기에서 기술한다.

[0014] 1.5 meq/g 중합체 이상의 총 함량으로 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체, 및 중합체(고체)의 1 차 아미노기와 아미딘기의 총량을 기준으로 1,4-사이클로헥산다이온(b) 0.01 내지 50 몰% 및 수성 조성물을 기준으로 물 50 중량% 이상을 포함하는 수성 조성물이 바람직하다. 수성 조성물을 기준으로 물을 60 내지 98 중량%, 특히 70 내지 95 중량%으로 포함하는 수성 조성물이 특히 바람직하다.

[0015] 상기 조성물의 pH는 본 발명에 따르면 6 이하이다. 따라서, 상기 조성물은 산성 pH를 갖는다. 상기 조성물은 바람직하게는 2 내지 6 범위의 pH를 갖는다. 상기 pH는 25 ℃ 및 표준 압력에서 수성 조성물의 시료에 대해 pH 전극으로 결정한다.

[0016] 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체

[0017] 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체는 1 차 아미노기 및 선택적으로 아미딘기를 갖는 중합체이다. 이들은 통상적으로 10,000 내지 10,000,000 달톤 범위, 바람직하게는 20,000 내지 5,000,000 달톤 범위, 보다 바람직하게는 40,000 내지 3,000,000 달톤 범위의 평균 분자량 M_w(정적 광 산란에 의해 결정됨)을 갖는다. 평균 분자량의 상한이 2,000,000 달톤인 것이 매우 특히 바람직하다.

[0018] 평균 분자량 M_w은 이하에서 질량-평균 분자량을 의미한다.

[0019] 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체는 예를 들어 인용된 선행 기술 문헌 DE 35 06 832 A1 및 DE 10 2004 056 551 A1에 공지되어 있다.

[0020] 단독 중합체, 즉 하나의 단량체로부터 형성된 중합체뿐만 아니라 공중합체가 이하에서 언급된다. 상기 용어 "공중합체"는 2 개의 단량체로부터 형성된 중합체뿐만 아니라 2 개 초과의 단량체로부터 형성된 중합체, 예를 들어 3원 공중합체로 이해된다.

[0021] 단량체의 열거에 뒤따르는 "~의 중합에 의해 수득될 수 있는" 공중합체에 대한 이하의 임의의 언급은, 상기 단량체 조성물이 주성분으로서 이들 단량체를 포함하는 것을 의미하는 것으로서 이해되어야 한다. 바람직하게는, 상기 단량체 조성물이 95 중량% 이상, 특히 100 중량% 범위의 이들 단량체로 이루어진다.

[0022] 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체는 바람직하게는 하기로 이루어진 중합체 부류의 군으로부터 선택된다:

[0023] (A) N-바이닐 카복스아마이드의 가수분해된 단독중합체

[0024] (B) N-바이닐 카복스아마이드와 추가의 중성 모노에틸렌형 불포화 단량체의 가수분해된 공중합체

[0025] (C) N-바이닐 카복스아마이드와 음이온성 모노에틸렌형 불포화 단량체의 가수분해된 공중합체

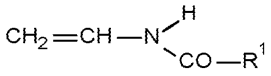
[0026] (D) N-바이닐 카복스아마이드와 양이온성 모노에틸렌형 불포화 단량체의 가수분해된 공중합체

[0027] (E) 중합체-유사 방식으로 전환된 N-바이닐 카복스아마이드의 가수분해된 단독중합체

[0028] (F) (메트)아크릴아마이드의 단독- 또는 공중합체의 호프만 분해 산물

[0029] (G) 에틸렌이민 단위를 포함하는 중합체.

[0030] (A) 부분적으로 및 완전히 가수분해된 N-바이닐카복스아마이드의 단독중합체는, 하나 이상의 하기 화학식 (I)의 N-바이닐카복스아마이드, 및 선택적으로, 분자 내에 2 개 이상의 에틸렌형 불포화 이중 결합을 갖는 화합물 (iii)을 중합하고, 후속적으로, 상기 중합체 중 단량체 (I)의 중합된 단위를 부분적으로 또는 완전히 가수분해시켜 아미노기를 형성함으로써 수득가능하다:

[0031]  (I)

[0032] (상기 식에서, R^1은 H 또는 C_1 내지 C_6 알킬이고, 바람직하게는 R^1은 H이다).

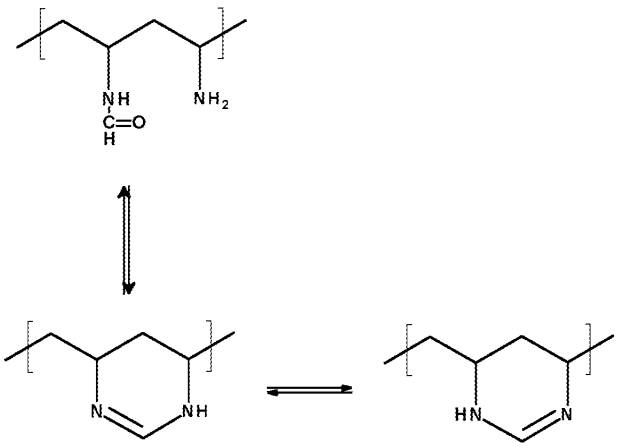
[0033] 단량체 (I)의 중합된 단위의 카복스아마이드 잔기를 가수분해하면 $-NH-CO-R^1$ 기가 $-NH_2$ 기로 전환된다. N-바이닐카복스아마이드의 가수분해된 단독중합체는 통상적으로 폴리바이닐아민으로 지칭되며, 이는 가수분해도로 특성이 규명된다.

[0034] 10 몰% 이상, 바람직하게는 20 몰% 이상, 특히 30 몰% 이상의 가수분해도를 갖는 부분적으로 또는 완전히 가수분해된 단독중합체가 바람직하다. 이들의 가수분해도는, 본래 존재하는 N-바이닐카복스아마이드 단위의 백분율로서, 몰 단위로 표시될 때 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기의 중합체의 총 함량과 동의어이다.

[0035] 가수분해도는 가수분해 과정에서 방출되는 폼산을 분석함으로써 정량화될 수 있다. 후자는 예를 들어 베링거 만하임(Boehringer Mannheim)의 테스트 키트를 사용하여 효소에 의해 달성된다. 부분적으로/완전히 가수분해된 바이닐폼아마이드 단독중합체의 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기의 총 함량은, 분석적으로 정량화된 가수분해도 및 ^{13}C NMR 분광법을 사용하여 정량화된 아미딘/1 차 아미노기 비율로부터 통상적인 방식으로 계산된다.

[0036] 공중합체 또는 중합체-유사하게 전환된 중합체의 경우, 반응 말기에 존재하는 중합체의 구조 단위의 몰 조성은 단량체의 사용량, 정량화된 가수분해도, 아미딘 대 1 차 아미노기의 비율 및 적용 가능한 경우 중합체-유사하게 전환된 비율로부터 결정된다. 개별 구조 단위의 몰 질량을 알면, 상기 몰 조성을 사용하여 중합체 1 g에 존재하는 1 차 아미노기 및/또는 아미딘 단위의 몰 비율을 meq로 계산할 수 있다.

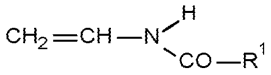
[0037] 아미딘기는, 통상적인 일반 지식처럼, 바이닐폼아마이드의 부분적으로 가수분해된 단독- 및 공중합체에서 형성될 수 있다. 인접한 아미노 및 폼아마이드기는 고리 폐쇄 및 이로 인한 아미딘 형성에서 결합할 수 있다. 결과는 아미딘 구조의 6-원 고리이다:

[0038]  .

[0039] 아미딘 단위는 인접한 바이닐아민 및 바이닐폼아마이드 단위와 동적(dynamic) 평형을 이루고 마찬가지로 1,4-사이클로헥산다이온과 반응하기 때문에, 이는 또한 본 발명의 조성물에서 효율적이다. 가수분해도의 정량화는 1 차 아미노기의 형성뿐만 아니라 아미딘 단위의 형성을 동등하게 포착하는데, 이는 두 경우 모두에서 폼산 한 분자가 방출되기 때문이다.

[0040] (B) N-바이닐카복스아마이드와 추가의 중성 모노에틸렌형 불포화 단량체의 가수분해된 공중합체는

[0041] (i) 하나 이상의 하기 화학식 (I)의 단량체

[0042]  (I)

[0043] (상기 식에서, R^1은 H 또는 C_1 내지 C_6 알킬임),

[0044] (iia) 하나 이상의 추가의 중성 모노에틸렌형 불포화 단량체, 및

[0045] (iii) 선택적으로, 분자 내에 2 개 이상의 에틸렌형 불포화 이중 결합을 갖는 화합물

[0046] 을 중합하고, 후속적으로 중합체 중 단량체 (I)의 중합된 단위를 부분적으로 또는 완전히 가수분해시켜 아미노기를 형성함으로써 수득가능하다.

[0047] 중합체 (B)는 바람직하게는

[0048] (i) N-바이닐폼아마이드 및

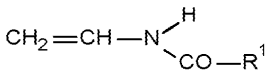
[0049] (ii) 아크릴로나이트릴 및/또는 바이닐 아세테이트

[0050] 를 공중합하고, 후속적으로 상기 공중합체 중의 중합된 바이닐폼아마이드 단위로부터 포밀기를 제거하여 아미노기를 남김으로써 수득가능한 반응 생성물이다.

[0051] 바이닐 아세테이트를 갖는 공중합체에 관련된 경우, 가수분해 조건은 일반적으로 바이닐 알코올 단위의 형성과 함께 에스테르기가 알코올로 가수분해될 것이다. 또한, 이하에 기술되는 공중합체 (C) 및 (D)에 대해서도 마찬가지이다.

[0052] (C) N-바이닐카복스아마이드와 음이온성 모노에틸렌형 불포화 단량체의 가수분해된 공중합체는

[0053] (i) 하나 이상의 하기 화학식 (I)의 단량체

[0054]  (I)

[0055] (상기 식에서, R^1은 H 또는 C_1 내지 C_6 알킬임),

[0056] (iib) 모노에틸렌형 불포화 술폰산, 모노에틸렌형 불포화 포스폰산, 인산의 모노불포화 에스테르, 분자 내에 3 개 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 모노에틸렌형 불포화 카복실산 및/또는 이들의 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 암모늄염으로부터 선택된 하나 이상의 단량체, 및

[0057] (ii,a) 선택적으로, 하나 이상의 추가의 중성 모노에틸렌형 불포화 단량체,

[0058] (iii) 선택적으로, 분자 내에 2 개 이상의 에틸렌형 불포화 이중 결합을 갖는 화합물

[0059] 을 중합하고, 후속적으로 상기 중합체 내 단량체 (I)의 중합된 단위를 부분적으로 또는 완전히 가수분해시켜 아미노기를 형성함으로써 수득가능하다.

[0060] 바람직하게는, 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 양쪽성 중합체(C)는

[0061] (i) N-바이닐폼아마이드,

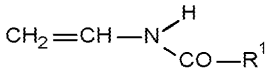
[0062] (ii,b) 아크릴산, 메타크릴산 및/또는 이들의 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 암모늄염, 및 선택적으로

[0063] (ii,a) 아크릴로나이트릴 및/또는 메타크릴로나이트릴

[0064] 를 중합하고, 후속적으로 중합체 중의 중합된 N-바이닐폼아마이드로부터 포밀기를 부분적으로 또는 완전히 제거하는 것에 의해 수득가능하다.

[0065] (D) N-바이닐카복스아마이드와 양이온성 모노에틸렌형 불포화 단량체의 가수분해된 공중합체는

[0066] (i) 하나 이상의 하기 화학식 (I)의 단량체

[0067]  (I)

[0068] (상기 식에서, R^1은 H 또는 C_1 내지 C_6 알킬임),

[0069] (iic) 선택적으로, 양성자화가능한 2 차 또는 3 차 아미노기를 갖는 모노에틸렌형 불포화 단량체 및 4차화된 모노에틸렌형 불포화 단량체로부터 선택된 하나 이상의 단량체

[0070] (iia) 선택적으로, 하나 이상의 추가의 중성 모노에틸렌형 불포화 단량체, 및

[0071] (iii) 선택적으로, 분자 내에 2 개 이상의 에틸렌형 불포화 이중 결합을 갖는 화합물

[0072] 을 중합하고, 후속적으로 중합체 중 단량체 (I)의 중합된 단위를 부분적으로 또는 완전히 가수분해시켜 아미노기를 형성함으로써 수득가능하다.

[0073] 화학식 (I)의 단량체의 예로는 N-바이닐폼아마이드, N-바이닐아세트아마이드, N-바이닐프로피온아마이드 및 N-바이닐부티르아마이드를 포함한다. 그룹 (i)의 단량체는 단독으로 또는 다른 그룹의 단량체와의 공중합에서 혼합물로 사용할 수 있다. N-바이닐폼아마이드는 바람직하게 사용되는 상기 그룹의 단량체이다.

[0074] N-바이닐카복스아마이드(i)를 하나 이상의 다른 모노에틸렌형 불포화 단량체(ii)와 공중합시킨 후, 공중합체를 가수분해하여 아미노기를 형성하는 것은 공중합체 (B), (C) 및 (D)에 도달하는 방법이다.

[0075] "추가의 단량체(iia)"는 화학식 (I)의 단량체 이외의 단량체를 의미한다. 이들은 또한 중성(비하전)이며(즉 양이온 또는 음이온 잔기를 가지지 않음), 이에 따라 그룹 (iib) 및 (iic)의 단량체와 상이하다.

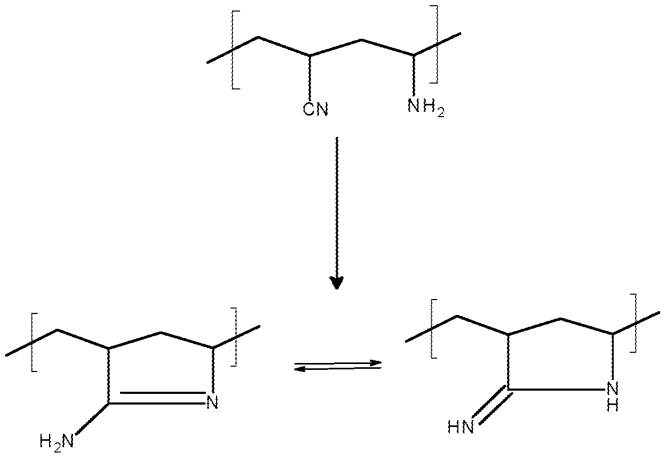
[0076] 그룹 (iia)의 중성 단량체의 예는, C_1 내지 C_{30} 알칸올의 모노에스테르, C_2 내지 C_{30} 알칸다이올, α,β-에틸렌형 불포화 모노카복실산의 아마이드 및 이들의 N-알킬 및 N,N-다이알킬 유도체, α,β-에틸렌형 불포화 모노- 및 다이카복실산의 나이트릴, C_1 내지 C_{30} 모노카복실산과 바이닐 알코올 및 알릴 알코올의 에스테르, N-바이닐락탐, α,β-에틸렌형 불포화 이중 결합을 갖는 비질소계 헤테로사이클, 바이닐방향족, 바이닐 할라이드, 바이닐리덴 할라이드, C_2 내지 C_8 모노올레핀 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0077] 적합한 대표예는 예를 들어, 메틸 (메트)아크릴레이트(이 표기는 본원에서 "아크릴레이트" 및 "메타크릴레이트" 둘 다를 의미한다), 메틸 에타크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 에타크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 아이소부틸 (메트)아크릴레이트, 3차-부틸 (메트)아크릴레이트, 3차-부틸 에타크릴레이트, n-옥틸 (메트)아크릴레이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 (메트)아크릴레이트, 에틸헥실 (메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0078] 그룹 (iia)의 유용한 단량체는 추가로 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 에타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 3-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 6-하이드록시헥실 (메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0079] 그룹 (iia)의 적합한 추가의 단량체는 아크릴아마이드, 메타크릴아마이드, N-메틸(메트)아크릴아마이드, N,N-다이메틸(메트)아크릴아마이드, N-아이소프로필(메트)아크릴아마이드, N-에틸(메트)아크릴아마이드, n-프로필(메트)아크릴아마이드, N-(n-부틸)(메트)아크릴아마이드, 3차-부틸(메트)아크릴아마이드, n-옥틸(메트)아크릴아마이드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸(메트)아크릴아마이드, 에틸헥실(메트)아크릴아마이드 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0080] 그룹 (iia)의 단량의 예로는 추가로 α,β-에틸렌형 불포화 모노- 및 다이카복실산의 나이트릴, 예를 들어 아크릴로나이트릴 및 메타크릴로나이트릴을 포함한다. 가수분해 동안 및/또는 후에 공중합체 중에 이들 단량체 단위가 존재하는 것은 아미딘 단위의 추가적인 유형을 포함할 수 있는 생성물을 유도한다(예를 들어 EP-A 0,528,409 또는 DE-A 43,28,975 참조). 이는 2 차 반응에서, N-바이닐카복스아마이드 중합체의 가수분해가, 중합체 내 바이닐아민 단위가 인접한 니이트릴기와 반응한 결과로서, 5원 고리 아미딘 단위를 생성하기 때문이다.

[0081] 

[0082] 이 5원 고리 아미딘은 또한 1,4-사이클로헥산다이온과의 반응성에 기여한다. 마찬가지로 5원 고리 아미딘의 형성은 정확하게 1 분자의 폼산을 발생시키기 때문에, 또한 가수분해도의 정량화에서 및 이에 따른 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기의 총 분율의 계산에서 공동-포착된다.

[0083] 그룹 (iia)의 적합한 단량체는 추가로, 예를 들어 하나 이상의 C_1 내지 C_6 알킬 치환기(상기 정의된 바와 같음)를 가질 수 있는 N-바이닐락탐 및 이의 유도체를 포함한다. 이들은 N-바이닐피롤리돈, N-바이닐피페리돈, N-바이닐카프로락탐, N-바이닐-5-메틸-2-피롤리돈, N-바이닐-5-에틸-2-피롤리돈, N-바이닐-6-메틸-2-피페리돈, N-바이닐-6-에틸-2-피페리돈, N-바이닐-7-메틸-2-카프로락탐, N-바이닐-7-에틸-2-카프로락탐 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0084] 그룹 (iia)의 적합한 단량체는 추가로, 에틸렌, 프로필렌, 아이소부틸렌, 부타다이엔, 스티렌, α-메틸스티렌, 바이닐 포메이트, 바이닐 아세테이트, 바이닐 프로피오네이트, 바이닐 클로라이드, 바이닐리덴 클로라이드, 바이닐 플루오라이드, 바이닐리덴 플루오라이드 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0085] 아크릴로나이트릴 및 바이닐 아세테이트가 그룹(iia)의 단량체로서 사용하기에 특히 바람직하다.

[0086] 전술한 단량체(iia)는 단독으로 또는 임의의 바람직한 혼합물로서 사용할 수 있다. 이들은 통상적으로 전체 단량체 조성물을 기준으로 1 내지 90 몰%, 바람직하게는 10 내지 80 몰%, 보다 바람직하게는 10 내지 60 몰%의 양으로 사용된다.

[0087] 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체는 또한, 단량체(iib)로 지칭되는, 음이온성 단량체인 그룹(ii)의 모노에틸렌형 불포화 단량체를 사용하여 수득가능하다. 이는, 선택적으로, 전술한 중성 단량체(iia) 및/또는 양이온성 단량체(iic)와 공중합될 수 있다.

[0088] 음이온성 단량체는, 산 기를 포함하는 단량체로부터 양성자의 제거에 의해 형성된다. 그룹(iib)의 음이온성 단량체의 예는, 에틸렌형 불포화 C_3 내지 C_8 카복실산, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 다이메타크릴산, 에타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 메사콘산, 시트라콘산, 알릴아세트산, 바이닐아세트산 및 크로톤산을 포함한다. 상기 그룹의 유용한 단량체는 추가로, 술포-함유 단량체, 예를 들어 바이닐 술폰산, 아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산, 알릴- 및 메탈릴설폰산 및 스티렌술폰산, 포스포노-함유 단량체, 예를 들어 바이닐포스폰산 및 또한 모노알킬 포스페이트기를 포함한다. 상기 그룹의 단량체는 공중합 시에 단독으로 또는 서로 혼합되어, 부분적으로 또는 완전히 중화된 형태로 사용될 수 있다. 유용한 중화제는 예를 들어, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염기, 암모니아, 아민 및/또는 알칸올아민을 포함한다. 이들의 예로는 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 중탄산나트륨, 산화마그네슘, 수산화칼슘, 산화칼슘, 트라이에탄올아민, 에탄올아민, 모폴린, 다이에틸렌트라이아민 또는 테트라에틸렌펜타민 등이 있다.

[0089] 그룹(iib)의 단량체로서 사용하기에 특히 바람직한 것은 아크릴산, 메타크릴산, 바이닐술폰산, 바이닐포스폰산 및 아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산이다.

[0090] 양이온성 단량체는 염기성 기를 포함하며, 4차화를 통해 양이온성이거나 또는 양성자의 첨가를 통해 양이온화가능하다.

[0091] 공중합가능한 적합한 양이온성 단량체(iic)는 α,β-에틸렌형 불포화 모노- 및 다이카복실산과 아미노알콜, 바

람직하게는 C_2 내지 C_{12} 아미노알코올의 에스테르를 포함한다. 이들은 아민 질소에서 C_1 내지 C_8의 모노알킬화 또는 다이알킬화될 수 있다. 이들 에스테르에 유용한 산 성분은 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 말레산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산 무수물, 모노부틸 말리에이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 아크릴산, 메타크릴산 및 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0092] 바람직한 단량체는, 다이알킬아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 다이알킬아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 다이알킬아미노에틸(메트)아크릴아마이드, 다이알킬아미노프로필(메트)아크릴아마이드, 다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드, 바이닐이미다졸, 알킬바이닐이미다졸, 및 또한 무기산으로 중화되고/되거나 4차화된 양이온성 단량체이다.

[0093] α,β-에틸렌형 불포화 모노- 및 다이카복실산과 아미노알코올의 에스테르의 개별적인 예는, N-메틸아미노메틸 (메트)아크릴레이트, N-메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-다이메틸아미노메틸 (메트)아크릴레이트, N,N-다이메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-다이에틸 아미노프로필 (메트)아크릴레이트, N,N-다이메틸아미노사이클로헥실 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0094] α,β-에틸렌형 불포화 모노- 및 다이카복실산과 다이아민의 다이알킬화된 아마이드의 유용한 예는, 예를 들어 다이알킬아미노에틸 (메트)아크릴아마이드, 다이알킬아미노프로필 (메트)아크릴아마이드, N-[2-(다이메틸아미노)에틸]아크릴아마이드, N-[2-(다이메틸아미노)에틸]메타크릴아마이드, N-[3-(다이메틸아미노)프로필]아크릴아마이드, N-[3-(다이메틸아미노)프로필]메타크릴아마이드, N-[4-(다이메틸아미노)부틸]아크릴아마이드, N-[4-(다이메틸아미노)부틸]메타크릴아마이드, N-[2-(다이에틸아미노)에틸]아크릴아마이드, N-[2-(다이에틸아미노)에틸]메타크릴아마이드를 포함한다.

[0095] 메틸바이닐이미다졸의 예는 1-바이닐-2-메틸이미다졸, 3-바이닐이미다졸 N-옥사이드, 2- 및 4-바이닐피리딘 N-옥사이드 및 또한 이들 단량체의 베타인 유도체를 포함한다.

[0096] 다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드(DADMAC)가 단량체 그룹(iic)으로서 사용하기에 특히 바람직하다.

[0097] 양이온성 단량체의 중화/4차화는, 완전히 또는 단지 부분적으로, 예를 들어 각각의 경우 1 내지 99 % 범위에서 일어날 수 있다. 메틸 클로라이드가, 양이온성 단량체에 바람직하게 사용되는 4차화된화제이다. 그러나, 상기 단량체는 또한 다이메틸 설페이트, 다이에틸 설페이트 또는 다른 알킬 할라이드, 예를 들어 에틸 클로라이드 또는 벤질 클로라이드로 4차화될 수도 있다.

[0098] 공중합체의 추가의 변형은, 분자 내에 2 개 이상의 이중 결합을 포함하는 그룹(iii)의 단량체, 예를 들어 트라이알릴아민, 메틸렌비스아크릴아마이드, 글라이콜 다이아크릴레이트, 글라이콜 다이메타크릴레이트, 글리세롤 트라이아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트라이알릴 에테르, N,N-테트라알릴암모늄 클로라이드, 적어도 다이-아크릴레이트화된 및/또는 -메타크릴레이트화된 폴리알킬렌 글라이콜 또는 폴리올, 예를 들어 펜타에리스리톨, 소르비톨 및 글루코스로 공중합함으로써 가능하다. 그룹(iii)의 단량체는 가교제로서 작용한다. 따라서 DADMAC 단량체는 상기 그룹이 아닌 양이온성 단량체에 속하는 것으로 간주된다. 상기 그룹의 하나 이상의 단량체가 중합에 사용되는 경우, 사용되는 양은 2 몰% 이하, 예를 들어 0.001 내지 1 몰%의 범위이다.

[0099] 중합체를 변형시키기 위해 상기 가교제의 사용과 쇄 전달제의 첨가를 조합하는 것이 더 합리적일 수 있다. 통상적으로, 전체 단량체 조성물을 기준으로 0.001 내지 5 몰%가 사용된다. 문헌에 공지된 임의의 쇄 전달제, 예를 들어 머캅토에탄올, 2-에틸헥실 싸이오글리콜레이트, 싸이오글리콜산 및 도데실 머캅탄과 같은 황 화합물 및 또한 소듐 하이포포스파이트, 폼산 또는 트라이브로모클로로메탄이 유용하다.

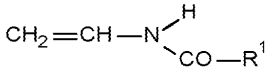
[0100] 부류 (A), (B), (C) 및 (D)의 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 전술한 중합체는 용액, 침전, 현탁 또는 유화 중합에 의해 수득가능하다. 수성 매질에서의 용액 중합이 바람직할 수 있다. 적합한 수성 매질은 물 및 물과 하나 이상의 수-혼화성 용매, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-프로판올 또는 이소프로판올과 같은 알코올의 혼합물이다.

[0101] 상기 공중합체는 산 또는 염기의 존재 하에서 또는 그 외 효소적으로 가수분해될 수 있다. 산이 가수분해에 사용되는 경우, 바이닐카복스아마이드 단위로부터 형성된 아미노기는 염 형태이다. 바이닐카복스아마이드 공중합체의 가수분해는 EP-A 0,438,744, 8 페이지 20 행 내지 10 페이지 3 행에 기술되어있다. 여기에서의 관측이, 본 발명에 따라 사용될 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체의 제조에 준용된다. 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체는 또한 유리 염기의 형태로 본 발명의 방법에서 사용할 수 있다. 상기 유형의 중합체는 예를 들어, 바이닐카복실산 단위를 포함하는 중합체가 염기로 가수분해될 때 생성된다.

[0102] 10 몰% 이상, 바람직하게는 20 몰% 이상, 특히 30 몰% 이상의 가수분해도를 갖는 (B), (C) 및 (D)의 부분적으로 및 완전히 가수분해된 공중합체가 바람직하다.

[0103] 바람직하게는 (B), (C) 및 (D)의 부분적으로 및 완전히 가수분해된 공중합체가,

[0104] 30 내지 99 몰%의, 하나 이상의 하기 화학식 (Ⅰ)의 단량체

[0105]  (Ⅰ)

[0106] (상기 식에서, R^1은 H 또는 C_1 내지 C_6 알킬임),

[0107] 0 내지 70 몰%의, 하나 이상의 추가의 중성 모노에틸렌형 불포화 단량체(iia),

[0108] 0 내지 70 몰%의, 모노에틸렌형 불포화 술폰산, 모노에틸렌형 불포화 포스폰산, 인산의 단일불포화 에스테르, 분자 내에 3 개 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 모노에틸렌형 불포화 카복실산 및/또는 이들의 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 암모늄염으로부터 선택된 하나 이상의 단량체(iib),

[0109] 0 내지 70 몰%의, 양성자화가능한 2 차 또는 3 차 아미노기 및 4차화된 모노에틸렌형 불포화 단량체를 갖는 모노에틸렌형 불포화 단량체로부터 선택된 하나 이상의 단량체(iic)

[0110] (이들 모두 전체 단량체 조성물을 기준으로 하며, 단, 단량체 (iia), (iib) 및 (iic)의 분율에 대한 총 합은 모두 1 내지 70 몰% 범위이다),

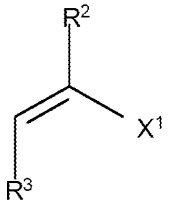
[0111] 선택적으로, 분자 내에 2 개 이상의 에틸렌형 불포화 이중 결합을 갖는 화합물

[0112] 을 중합하고, 후속적으로 중합체 중 단량체 (I)의 중합된 단위를 부분적으로 또는 완전히 가수분해시켜 아미노기를 형성함으로써 수득가능하다. 30 몰% 이상의 가수분해도를 갖는 상기 유형의 공중합체가 특히 바람직하다.

[0113] 특히 바람직하게는 N-바이닐 카복스아마이드와 추가의 중성, 음이온성 및/또는 양이온성 모노에틸렌형 불포화 단량체와의 부분적으로 및 완전히 가수분해된 공중합체이며, 이 때 상기 단량체는 아크릴로나이트릴, 바이닐 아세테이트, 소듐 아크릴레이트, DADMAC, N-[3-(다이메틸아미노)프로필]아크릴아마이드, N-[3-(다이메틸아미노)프로필]메타크릴아마이드, 및 [3-(다이메틸아미노)프로필]아크릴아마이드 및 N-[3-(다이메틸아미노)프로필]메타크릴아마이드의 4차화된 화합물(각각의 화합물과 메틸 클로라이드의 반응에 의해 수득가능함)로부터 선택된다. 가수분해도가 30 몰% 이상인 것이 특히 바람직하다. N-바이닐 카복스아마이드와 소듐 아크릴레이트의 부분적으로 또는 완전히 가수분해된 공중합체 및 30 몰% 이상의 가수분해도가 매우 바람직하다.

[0114] E) 중합체-유사 방식으로 전환된 N-바이닐카복스아마이드의 가수분해된 단독중합체

[0115] 반응 생성물이 본 발명에 필수적인 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기와 관련된 총 함량을 갖는다면, 부류 A)의 중합체-유사하게 전환된 중합체, 즉 중합체-유사하게 전환된 폴리바이닐아민이 또한 적합하다. 적합한 중합체-유사 전환은 WO 2007/136756에 기술된 바와 같은 마이클 시스템에 의한 전환이다. 마이클 시스템은, 전자-흡인(withdrawing)기에 컨쥬게이트된 불포화 이중 결합을 갖는 화합물이다. 적합한 마이클 시스템은 하기 화학식 (Ⅱ)에 포함된다:

[0116]  (Ⅱ)

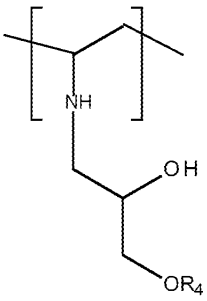
[0117] (상기 식에서, R^2 및 R^3은 각각 독립적으로 H, 알킬, 알케닐, 카보닐, 카복실 또는 카복스아마이드이고, X^1은 전자-흡인기 또는 아미노기이다).

[0118] 마이클 시스템의 예는 아크릴아마이드, N-알킬아크릴아마이드, 메타크릴아마이드, N,N-다이메틸아크릴아마이드, N-알킬메타크릴아마이드, N-(2-메틸프로판술폰산)아크릴아마이드, N-(글라이콜산)아크릴아마이드, N-[3-(프로필)트라이메틸암모늄클로라이드]아크릴아마이드, 아크릴로나이트릴, 메타크릴로나이트릴,

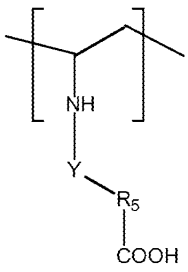
아크롤레인, 메틸 아크릴레이트, 알킬 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 아릴 아크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트, [2-(메타크릴로일옥시)에틸]트라이메틸암모늄 클로라이드, N-[3-(다이메틸아미노)프로필]메타크릴아마이드, N-에틸아크릴아마이드, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 3-술포프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 글라이시딜 메타크릴레이트, 펜타플루오로페닐 아크릴레이트, 에틸렌 다이아크릴레이트, 에틸렌 다이메타크릴레이트, 헵타플루오로부틸 아크릴레이트, 폴리(메타크릴레이트), 아크릴로일모폴린, 3-(아크릴로일)-2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 다이알킬 말리에이트, 다이알킬 이타코네이트, 다이알킬 푸마레이트, 2-시아노에틸 아크릴레이트, 카복시에틸 아크릴레이트, 페닐싸이오에틸 아크릴레이트, 1-아다만틸 메타크릴레이트, 다이메틸아미노네오 펜틸 아크릴레이트, 2-(4-벤조일-3-하이드록시페녹시)에틸아크릴레이트 및 다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트를 포함한다.

[0119] 아크릴아마이드가 바람직한 마이클 시스템이다. 마이클 시스템은 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 기준으로 1 내지 75 몰%의 양으로 사용된다. 상기 전환의 반응 조건은 WO 2007/136756에 기술되어 있으며, 그 개시 내용을 본원에 참조로 인용한다.

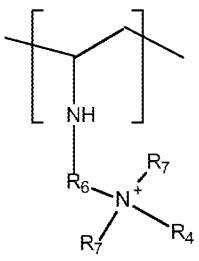
[0120] 중합체 A)의 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기의 중합체-유사 전환(E)이 마찬가지로 바람직하다. 전환 생성물은 바람직하게는 하기 중합체 단위 (Ⅲ), (Ⅳ), (Ⅴ), (Ⅵ) 및 (Ⅶ)의 군으로부터 선택된 구조 단위를 포함한다.



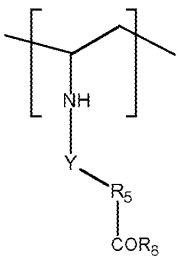
(Ⅲ),



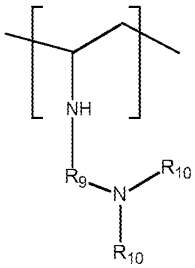
(Ⅳ),



(Ⅴ),



(Ⅵ),



(Ⅶ)

[0121]

[0122] 상기 식에서,

[0123] X^- 는 음이온, 바람직하게는 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드이고;

[0124] Y 는 카보닐 또는 메틸렌 또는 단일 결합이고;

[0125] R_4 는 수소 또는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{22} 알킬이고;

[0126] R_5 는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{15} 알킬렌 또는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{15} 알케닐렌이고;

[0127] R_6 은, 선택적으로 하이드록실로 치환된, 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{12} 알킬 렌, 바람직하게는 $CH_2CH(OH)CH_2$- 또는 에틸렌이고;

[0128] R_7 은 수소 또는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{22} 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고;

[0129] R_8 은 수소, 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{22} 알킬, 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{22} 알콕시, 아미노, 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{22} 알킬아미노 또는 선형 또는 분 지형 C_1 내지 C_{22} 다이알킬아미노, 바람직하게는 아미노이고;

[0130] R_9 는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{12} 알킬렌, 바람직하게는 에틸렌이고;

[0131] R_{10} 은 수소, 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{22} 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이다.

[0132] 상기 전환의 반응 조건은 WO 2009/017781에 기술되어 있으며, 그 개시 내용을 본원에 참조로 인용한다.

[0133] 화학식 (Ⅲ)의 단위를 포함하는 전환 생성물은, 폴리바이닐아민(중합체 A)의 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 알킬화제로 중합체-유사 전환하여 수득가능하다. 알킬화는 추가로 알킬 글라이시딜 에테르, 글라이시돌 (2,3-에폭시-1-프로판올) 또는 클로로프로판다이올에 의해 수행될 수 있다. 바람직한 알킬 글라이시딜 에테르는 부틸 글라이시딜 에테르, 2-에틸헥실 글라이시딜 에테르, 헥사데실 글라이시딜 에테르 및 C_{12}/C_{14} 글라이시딜 에테르이다. 알킬 글라이시딜 에테르에 의한 전환은 일반적으로 물에서 수행되지만, 물/유기 용매 혼합물 중에서 수행될 수도 있다.

[0134] 화학식 (Ⅳ) 및 (Ⅵ)의 단위를 포함하는 전환 생성물은, 폴리바이닐아민(중합체 A)의 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 알킬화제 또는 아실화제로 중합체-유사 전환하여 수득가능하다.

[0135] 이러한 유형의 아실화제는 숙신산 무수물, 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{18} 알킬 또는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{18} 알케닐 치환기를 갖는 치환된 숙신산 무수물, 말레산 무수물, 글루타르산 무수물, 3-메틸글루타르산 무수물, 2,2-다이메틸숙신산 무수물, 사이클릭 알킬 카복실산 무수물, 사이클릭 알케닐 카복실산 무수물, 알케닐숙신산 무수물(ASA), 클로로아세트산, 클로로아세트산의 염, 브로모아세트산, 브로모아세트산의 염, 할로겐-치환된 알칸산 아크릴아마이드 및 할로겐-치환된 알켄산 아크릴아마이드로부터 선택된다.

[0136] 이러한 유형의 알킬화제는, 3-클로로-2-하이드록시프로필트라이메틸암모늄 클로라이드, 2-(다이에틸아미노)에틸 클로라이드 하이드로클로라이드, (다이알킬아미노)알킬 클로라이드, 예를 들어 2-(다이메틸아미노)에틸 클로라이드, 3-클로로-2-하이드록시프로필알킬다이메틸암모늄 클로라이드, 3-클로로-2-하이드록시프로필라우릴다이메틸암모늄 클로라이드, 3-클로로-2-하이드록시프로필-코코알킬다이메틸암모늄 클로라이드, 3-클로로-2-하이드록시프로필스테아릴다이메틸암모늄 클로라이드, (할로알킬임)트라이메틸암모늄 클로라이드, 예를 들어 (4-클로로부틸)트라이메틸암모늄 클로라이드, (6-클로로헥실)트라이메틸암모늄 클로라이드, (8-클로로옥틸)트라이메틸암모늄 클로라이드 및 (글라이시딜프로필)트라이메틸암모늄 클로라이드로부터 선택된다.

[0137] (F) (메트)아크릴아마이드의 단독- 또는 공중합체의 호프만 분해 산물

[0138] 1 차 아미노기를 갖는 중합체는 또한, 수산화나트륨 및 차아염소산 나트륨의 존재 하에 수성 매질에서 아크릴아마이드 또는 메타크릴아마이드의 단독- 또는 공중합체의 호프만 분해, 및 후속적으로 산의 존재 하에 전환 생성물의 카바메이트기의 탈카복실화에 의해 수득가능한 반응 생성물일 수 있다. 상기 유형의 중합체는 예를 들어 EP-A 0 377 313 및 WO 2006/075115에 공지되어 있다. 바이닐아민기를 포함하는 중합체의 제조는 예를 들어 WO 2006/075115, 제 4 페이지 25 행 내지 제 10 페이지 22 행 및 제 13 및 14 페이지의 실시예에서 자세히 다루고 있다. 이의 내용을, 바이닐아민 단위를 포함하고 호프만 분해에 의해 제조된 중합체의 특성규명에 적용한다. 상기 유형의 중합체의 상대 이온 및 아미노기 함량이 없는 중합체 함량은 중합체 전해질 적정 및 NMR 측정에 의한 통상적인 방법으로 정량화된다.

[0139] 출발 중합체는 아크릴아마이드 및/또는 메타크릴아마이드 단위를 포함한다. 이들은 아크릴아마이드 및 메타크릴아마이드의 단독- 및/또는 공중합체이다. 유용한 공단량체는 예를 들어 다이알킬아미노알킬 (메트)아크릴아마이드, 다이알릴아민, 메틸다이알릴아민, 및 또한 상기 아민의 염, 및 4차화된 아민을 포함한다. 유용한 공단량체로는 또한, 다이메틸다이알릴암모늄 염, 아크릴아미도프로필트라이메틸암모늄 클로라이드 및/또는 메타크릴아미도프로필트라이메틸암모늄 클로라이드, N-바이닐폼아마이드, N-바이닐아세트아마이드, 바이닐 아세테이트 및 아크릴 및 메타크릴 에스테르를 포함한다. 유용한 공단량체는, 선택적으로 또한, 음이온성 단량체, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 무수물, 말레산, 이타콘산, 아크릴아미도메틸프로판술폰산, 메타알릴술폰산 및 바이닐술폰산, 및 또한, 언급된 산성 단량체의 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 암모늄염을 포함한다. 상기 중합에서 수-불용성 단량체의 양은, 형성된 중합체가 수용성이 되도록 선택한다.

[0140] 유용한 공단량체는, 선택적으로, 가교제, 예를 들어 분자 내에 두 개 이상의 이중 결합을 포함하는 에틸렌형 불포화 단량체, 예를 들어 트라이알릴아민, 메틸렌비스아크릴아마이드, 에틸렌 글라이콜 다이아크릴레이트, 에틸렌 글라이콜 다이메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글라이콜, 다이메타크릴레이트, 트라이알릴아민 및 트라이메틸올트라이메타크릴레이트를 추가로 포함한다. 가교제가 사용되는 경우, 사용되는 양은 예를 들어 5 내지 5000 ppm

범위이다. 상기 단량체는, 임의의 공지된 방법에 따라, 예를 들어 자유-라디칼 개시된 용액, 침전 또는 현탁 중합에 의해 중합될 수 있다. 중합 동안 통상적인 쇄 전달제의 존재는 선택적이다.

[0141] 호프만 분해는, 예를 들어 20 내지 40 중량%의 아크릴아마이드 및/또는 메타크릴아마이드 단위를 포함하는 하나 이상의 중합체 수용액으로부터 진행된다. 중합체 중의 알칼리 금속 하이포클로라이트 대 (메트)아크릴아마이드 단위의 비율은 중합체 중의 아민기의 결과적 정도에 따라 결정된다. 알칼리 금속 하이드록사이드 대 알칼리 금속 하이포클로라이트의 몰 비율은 예를 들어 2 내지 6, 바람직하게는 2 내지 5 범위이다. 중합체를 분해하는데 필요한 알칼리 금속 하이드록사이드의 양은 분해되는 중합체 중 특정 아민기 수준을 기반으로 계산한다.

[0142] 중합체의 호프만 분해는, 예를 들어, 0 내지 45 ℃, 바람직하게는 10 내지 20 ℃ 온도 범위에서, 안정화제로서 4차화된 암모늄 염의 존재 하에 실행하여, 생성된 아미노기와 출발 중합체의 아마이드기의 2 차 반응을 방지한다. 알칼리 금속 수산화물 용액/알칼리 금속 차아염소산염에 의한 전환이 종료된 후, 수성 반응 용액을, 산의 초기 투입물을 함유한 반응기로 보내 전환 생성물을 탈카복실화시킨다. 바이닐아민 단위를 포함하는 반응 생성물의 pH는 2 내지 7 범위의 값으로 조정된다. 바이닐아민 단위를 포함하는 분해 생성물의 농도는 예를 들어 3.5 중량% 초과, 보통 4.5 중량% 초과이다. 수성 중합체 용액은 예를 들어 한외 여과에 의해 농축될 수 있다.

[0143] 1 차 아미노기를 갖는 중합체로서 에틸렌이민 단위를 포함하는 중합체(G)가 추가로 유용하다. 이들은 통상적으로 1 차, 2 차 및 3 차 아미노기의 혼합물을 갖는다. 에틸렌이민 단위를 포함하는 중합체의 아미노기의 함량, 및 1 차, 2 차 및 3 차 아미노기 간의 아미노기의 배분은, NMR을 통해 통상적인 방법으로 정량화된다.

[0144] 에틸렌이민 단위를 포함하는 중합체는, 산, 루이스산 또는 할로알칸의 존재 하에 에틸렌이민의 중합으로 수득가능한 임의의 중합체, 예를 들어 에틸렌이민의 단독중합체 또는 에틸렌이민의 그래프트 중합체(미국 특허 제 2,182,306 호 또는 미국 특허 제 3,203,910 호 참조)를 포함한다. 이들 중합체는, 선택적으로, 후속적인 가교로 처리될 수 있다. 유용한 가교제는 다관능성 에폭사이드, 예를 들어 올리고- 또는 폴리에틸렌 옥사이드의 비스글라이시딜 에테르, 또는 글리세롤 또는 당과 같은 다른 다관능성 알코올, 다관능성 카복실산 에스테르, 다관능성 이소시아네이트, 다관능성 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르, 다관능성 아크릴 또는 메타크릴 아마이드, 에피클로로하이드린, 다관능성 아실 할라이드, 다관능성 나이트릴, 올리고- 또는 폴리에틸렌 옥사이드의 α,ω-클로로하이드린 에테르 또는 글리세롤 및 당과 같은 다관능성 알코올의 α,ω-클로로하이드린 에테르, 다이바이닐 술폰, 말레산 무수물 또는 ω-할로카보닐 클로라이드, 다관능성 할로알칸, 특히 α,ω-다이클로로알칸을 포함한다. 추가의 가교제는 WO 97/25367의 8 내지 16 페이지에 기술되어있다.

[0145] 에틸렌이민 단위를 포함하는 중합체는 예를 들어 EP-A-0411400, DE 2434816 및 US 4,066,494에 공지되어있다. 1 차 아미노기의 수준은, 에틸렌이민을 포함하는 기술된 중합체 중 통상 10 내지 40 몰%이다.

[0146] 에틸렌이민 단위를 포함하는 중합체(b)를 사용하여, 본 발명의 방법은 예를 들어, 하기로 이루어진 군으로부터 하나 이상의 수용성 양이온성 중합체를 사용한다:

[0147] - 에틸렌이민의 단독중합체,

[0148] - 이관능성 이상의 가교제에 의해 전환된 폴리에틸렌이민,

[0149] - 이관능성 이상의 가교제에 의해 전환된 에틸렌이민-그래프트된 폴리아미도아민,

[0150] - 아미드화된 폴리에틸렌이민을 형성하기 위한 폴리에틸렌이민과 일염기성 카복실산의 전환 생성물,

[0151] - 에틸렌형 불포화 산, 모노에틸렌형 불포화 카복실산의 염, 에스테르, 아마이드 또는 나이트릴에 대한 폴리에틸렌이민의 마이클 부가 생성물,

[0152] - 포스포노메틸화된 폴리에틸렌이민,

[0153] - 카복실화된 폴리에틸렌이민, 및

[0154] - 알콕시화된 폴리에틸렌이민.

[0155] 에틸렌이민 단위를 포함하는 바람직한 화합물 중 하나는, 먼저 하나 이상의 폴리카복실산을 하나 이상의 폴리아민으로 축합하여 폴리아미도아민을 형성시킨 후 에틸렌이민과 그래프트시키고, 후속적으로 상기 전환 생성물을 전술한 화합물 중 하나와 가교시켜 수득한 중합체이다. 상기 화합물을 제조하는 방법은 예를 들어 DE-A-2434816에 기술되어 있으며, 올리고- 또는 폴리에틸렌 옥사이드의 α,ω-클로로하이드린 에테르가 가교제로서 사용된다.

[0156] 상기 유형의 한외 여과된 생성물은 WO 00/67884 및 WO 97/25367에 자세히 기술되어있다.

[0157] 폴리에틸렌이민과 일염기성 카복실산의 아미드화된 폴리에틸렌이민으로의 전환 생성물은 WO 94/12560에 공지되어있다. 에틸렌형 불포화 산, 모노에틸렌형 불포화 카복실산의 염, 에스테르, 아마이드 또는 나이트릴에 대한 폴리에틸렌이민의 마이클 부가 생성물은 WO 94/14873의 주제의 부분을 형성한다. 포스포노메틸화된 폴리에틸렌이민은 WO 97/25367에 자세히 기술되어있다. 카복실화된 폴리에틸렌이민은, 예를 들어, 포름알데하이드 및 암모니아/시안화수소와 폴리에틸렌이민의 전환 및 전환 생성물의 가수분해에 의한 스트래커(Strecker) 합성으로 수득가능하다. 알콕시화된 폴리에틸렌이민은, 폴리에틸렌이민을 알킬렌 옥사이드, 예를 들어 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드와 반응시킴으로써 수득가능하다.

[0158] 에틸렌이민 단위를 포함하는 중합체의 몰 질량은 예를 들어 10,000 내지 3,000,000 범위이다. 에틸렌이민 단위를 포함하는 중합체의 양이온 전하는 예를 들어 4 meq/g 이상이다. 양이온 전하는 통상 8 내지 20 meq/g 범위이다.

[0159] 1 차 아미노기 및/또는 아미딘 단위를 갖는 중합체는 또한, 예를 들어 폴리알킬렌 글라이콜, 폴리바이닐 아세테이트, 폴리바이닐 알코올, 폴리바이닐폼아마이드, 전분과 같은 폴리사카라이드, 올리고사카라이드 또는 모노사카라이드 상의 N-바이닐폼아마이드의 가수분해된 그래프트 중합체를 포함한다. 상기 그래프트 중합체는, 예를 들어 수성 매질에서 하나 이상의 기재된 그래프팅 염기 존재 하에, 선택적으로, 공중합가능한 다른 단량체와 함께, N-바이닐폼아마이드를 자유-라디칼 중합시킨 후, 상기 그래프트된 바이닐폼아마이드 단위를 공지된 방식으로 가수분해하여 수득가능하다. 상기 유형의 그래프트 중합체는 DE-A-19515943, DE-A-4127733, DE-A-10041211에 기술되어있다.

[0160] 1 차 아미노기를 갖는 유용한 중합체는 추가로, DE 10233930 및 10305807에 기술된 바와 같은 폴리메틸렌아민을 포함한다.

[0161] 마찬가지로, 1 차 아미노기를 갖는 중축합물, 예를 들어 1 차 아미노기를 갖는 폴리라이신, 폴리알릴아민 또는 폴리사카라이드, 예를 들어 1 차 아미노기를 갖는 중합체로서 키토산을 사용하는 것도 가능하다.

[0162] 본 발명의 수성 조성물은 개별 성분을 조합하여 제조된다. 일반적으로, 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체의 수용액을 초기 충전물로서 도입하고, pH 6 이하로 조정하고(이 때 가교는 아직 현저한 정도로 일어나지 않음), 1,4-사이클로헥산다이온을 고체 물질로서 혼합한다. 대안적으로, 1,4-사이클로헥산다이온은 또한 수용액 형태로 혼합될 수 있다. 가능한 추가의 실시양태에서는, 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체의 pH 6 이하의 용액을 1,4-사이클로헥산다이온에 혼합한다. 그러나, 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체의 용액에 1,4-사이클로헥산다이온을 혼합하는 것이 바람직하다.

[0163] 상기 혼합물은 바람직하게는 실온에서 제조되지만, 선택적으로 또한 0 ℃ 이하의 저온에서도 제조될 수 있다. 유사하게, 상기 혼합물은 또한 100 ℃ 이하의 고온에서 제조될 수도 있다. 실온에서의 혼합이 바람직하다.

[0164] 상기 중합체 용액의 점도를 다룰 수 있는 임의의 상업적으로 이용가능한 혼합 장치가 사용 가능하다.

[0165] 혼합은 균일한 수성 조성물이 될 때까지 최소로 진행되어야 한다. 1,4-사이클로헥산다이온을 고체 물질의 형태로 사용하는 경우, 1,4-사이클로헥산다이온이 완전히 용해될 때까지 혼합을 계속해야 한다. 최소 1 시간 동안 교반하는 것이 유리하지만 필수적인 것은 아니다. 유사하게, 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체 용액에 인라인으로 1,4-사이클로헥산다이온 수용액을 혼합할 수도 있다.

[0166] 상기 수성 조성물은, 1.5 meq/g 중합체 이상의 총 함량으로 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체를 포함한다. 3 내지 32 meq/g 중합체 범위, 특히 5 내지 23 meq/g 중합체 범위의 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기의 총 함량이 바람직하다.

[0167] 사용된 1,4-사이클로헥산다이온의 양은, 중합체의 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기의 총량을 기준으로, 0.01 내지 50 몰%, 바람직하게는 0.1 내지 30 몰%, 특히 0.2 내지 15 몰%이다.

[0168] 본 발명의 수성 조성물은 바람직하게는

[0169] (a) 수성 조성물을 기준으로, 1.5 meq/g 중합체 이상의 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기의 총 함량으로 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체 5 내지 40 중량 %, 및

[0170] (b) 상기 중합체의 1 차 아미노기 및 아미딘기의 총량을 기준으로, 1,4-사이클로헥산다이온(b) 0.1 내지 30 몰%

[0171] 를 포함한다.

[0172] 본 발명의 수성 조성물은 바람직하게는

[0173] (a) 수성 조성물을 기준으로, 1.5 meq/g 중합체 이상의 총 함량으로 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체 5 내지 40 중량%,

[0174] (b) 상기 중합체의 1 차 아미노기 및 아미딘기의 총량을 기준으로 1,4-사이클로헥산다이온(b) 0.1 내지 30 몰%

[0175] 및 물

[0176] 로 95 중량% 이상, 특히 100 중량%으로 이루어진다.

[0177] 본 발명은 또한, 종이 및 보드를 제조하는 방법에서, pH를 1 이상 상승시킴으로써, 본 발명에 따른 수성 조성물을 강도 증강제로서 사용하는 방법을 제공한다.

[0178] 본 발명의 수성 조성물은 바람직하게는, 습식으로 강도 증강제로서 사용된다. 충전제 또는 섬유상 물질 또는 종이 스톡에 혼합될 수 있다. 종이 스톡에의 첨가는 바람직하게는 시트 형성 전에 수행한다.

[0179] 본 발명은 또한, pH가 6 내지 8 범위인 종이 스톡에 본 발명에 따른 수성 혼합물을 첨가한 후 시트 형성에 의해 종이 스톡을 탈수시키고 건조함으로써 종이 또는 보드를 제조하는 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 상기 방법으로 수득한 종이와 보드를 제공한다. 시험 라이너(test liner) 및 우드-프리(wood-free) 종이의 제조 방법이 특히 바람직하다.

[0180] 섬유상 물질로 이루어진 성형품의 명명법은 상기 성형품의 단위 면적 당 질량(당해 분야에서 기본 중량으로도 공지되어있다)에 따라 달라진다. 하기에서, 종이와 보드는 각각 7 g/㎡ 내지 225 g/㎡, 및 225 g/㎡ 이상의 단위 면적 당 질량을 나타낸다.

[0181] 종이 스톡(또한 퍼니시(furnish)로도 공지됨)은 이하에서, 하나 이상의 종으로부터 제조된 섬유상 물질 및 다양한 보조 물질로 이루어지며, 물에 현탁되고, 시트 형성 이전 단계에 있는 원료의 혼합물을 지칭한다. 제지 공정의 단계에 따라, 종이 스톡은, 본 발명의 조성물, 선택적으로 충전제 및 선택적으로 종이 보조제를 추가로 포함한다. 건조 종이 스톡은, 물이 없는 전체 종이 스톡(종이 스톡 고체)(섬유상 물질, 본 발명에 따라 사용되는 조성물, 선택적으로 충전제 및 선택적으로 종이 보조제)을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0182] 유용한 충전제는, 종이 산업에서 통상적으로 사용 가능하고 금속 산화물, 실리케이트 및/또는 카보네이트를 기초로 한 임의의 안료, 특히 탄산 칼슘(분쇄 탄산 칼슘(GCC), 분필, 대리석 또는 침강 탄산 칼슘(PCC)이 사용될 수 있음), 활석, 카올린, 벤토나이트, 새틴 화이트, 황산 칼슘, 황산 바륨 및 이산화 티타늄으로 이루어진 군으로부터의 안료를 포함한다. 둘 이상의 안료의 혼합물도 사용할 수 있다.

[0183] 본 발명의 방식으로 종이 및 보드를 제조하는 방법은 충전제-함유 종이 스톡을 탈수시키는 단계를 포함한다. 종이/보드의 충전제 함량은 종이/보드를 기준으로 5 내지 40 중량%의 범위일 수 있다.

[0184] 바람직한 실시양태에서, 충전제 함량이 20 내지 30 중량% 범위인 종이를 제조하는 방법이 바람직하다. 상기 유형의 종이는 예를 들어 우드-프리 종이이다.

[0185] 추가의 바람직한 실시양태에서, 충전제 함량이 5 내지 20 중량% 범위인 종이를 제조하는 방법이 바람직하다. 상기 유형의 종이는 특히 포장 종이에 사용된다.

[0186] 추가의 바람직한 실시양태에서, 충전제 함량이 5 내지 15 중량% 범위인 종이를 제조하는 방법이 바람직하다. 상기 유형의 종이는 특히 신문지 용지에 사용된다.

[0187] 추가의 바람직한 실시양태에서, 충전제 함량이 25 내지 40 중량% 범위인 종이, 예를 들어 SC 종이의 제조 방법이 바람직하다

[0188] 본 발명에 따라 사용된 섬유상 물질은 버진(virgin) 및/또는 회수된 섬유를 포함할 수 있다. 종이 산업에서 통상적으로 사용되는 연질 목재 섬유 또는 경질 목재가 사용될 수 있으며, 예로는 기계 펄프, 표백 및 미표백 화학 펄프뿐만 아니라 임의의 일년생 식물의 섬유상 물질이 있다. 기계 펄프로는 예를 들어 쇄목(ground wood), 열기계 펄프(TMP), 화학열기계 펄프(CTMP), 압력 쇄목, 반화학 펄프, 고-수율 펄프 및 정제기 기계 펄프(RMP)가 포함된다. 예를 들어 황산염, 아황산염 및 소다 화학 펄프가 사용될 수 있다. 미표백 크라프트 펄프(unbleached kraft pulp)로도 공지된 미표백 화학 펄프를 사용하는 것이 바람직하다. 섬유상 물질을 제조하기

에 적합한 일년생 식물에는 예를 들어, 쌀, 밀, 사탕 수수 및 케나프가 포함된다. 퍼니시는 또한, 단독으로 또는 다른 섬유상 물질과 혼합되는 폐지를 사용하여 제조될 수도 있다. 폐지는 예를 들어 잉크 제거 공정에서 나올 수 있다. 그러나, 사용될 폐지가 상기 공정을 거칠 필요는 없다. 또한 1 차 물질과 재생 코팅된 브로크(broke)의 섬유상 혼합물로부터 진행하는 것이 가능하다.

[0189] 표백 또는 미표백 화학 펄프의 경우, 20 내지 30 SR의 자유도(freeness)를 갖는 섬유상 물질을 사용할 수 있다. 일반적으로는 약 30 SR의 자유도를 갖는 섬유상 물질을 사용하며, 이는 퍼니시 제조 중 제어된다. 자유도가 30 SR 이하인 섬유상 물질을 사용하는 것이 바람직하다.

[0190] 본 발명의 수성 조성물로 섬유상 물질을 처리하는 것은 수성 현탁액 중에서 실행된다. 내부 양이온성 전분을 제외하고, 섬유상 물질의 처리는 바람직하게는, 제지에서 통상적으로 사용되는 다른 공정 화학 물질의 부재 하에 수행된다. 상기 처리는, 제지 공정 중에 본 발명의 수성 조성물을 바람직하게는 20 내지 40 g/l의 섬유상 농도로 수성 종이 스톡에 첨가함으로써 수행된다. 특히 바람직한 양태에서, 본 발명의 수성 조성물은 충전제가 혼합되기 전에 수성 종이 스톡에 첨가된다.

[0191] 추가의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 수성 조성물은 묽은 재료에, 즉 5 내지 15 g/l의 섬유 농도에서 혼합된다.

[0192] 본 발명의 수성 조성물은 바람직하게는, 섬유상 물질(고체)을 기준으로 상기 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체(고체)를 0.01 내지 6 중량%으로 포함하는 양으로 첨가된다. 상기 수성 조성물은 보다 바람직하게는, 섬유상 물질(고체)을 기준으로 상기 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체(고체) 0.05 내지 5 중량%의 양에 해당하는 섬유상 물질에 대한 비율로 사용된다.

[0193] 종이 및 섬유상 물질에 대해 사용된 "건조 함량"은, 정의된 조건 하에서 (105±2) ℃의 온도에서 일정 질량으로 건조된 시료의 질량 대 건조하기 전 시료의 질량의 비율을 의미하는 것으로 이해된다. 건조 함량은 통상적으로 질량 백분율로 표시한다. 건조 함량은 DIN EN ISO 638 DE의 열 캐비닛 방법을 사용하여 정량화한다. 섬유상 물질에 대한 건조 함량을 사용하여 섬유상 물질(고체)의 양을 결정할 수 있다.

[0194] 본 발명에 따른 수성 조성물의 통상적인 적용 비율은 상기 중합체와 관련하여 특정되며, 예를 들어 건조 섬유상 물질의 미터 톤 당 적어도 상기 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체 0.2 내지 50 kg, 바람직하게는 0.3 내지 10 kg, 특히 0.5 내지 50 kg 범위이다. 상기 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체를 기준으로 한 본 발명에 따른 수성 조성물의 사용량은, 건조 섬유상 물질의 미터 톤 당 바람직하게는 0.4 내지 3 kg, 바람직하게는 0.6 내지 3 kg의 중합체(고체)이다.

[0195] 본 발명의 수성 조성물이, 첨가 시간에서 시트 형성 시간까지, 순수한 섬유상/종이 스톡에 작용하는 시간은, 예를 들어 0.5 초 내지 2 시간 범위, 바람직하게는 1.0 초 내지 15 분 범위, 보다 바람직하게는 2 내지 20 초 범위이다.

[0196] 본 발명은, 평균 입자 크기(부피 평균)가 10 ㎛ 이하, 바람직하게는 0.3 내지 5 ㎛ 범위, 특히 0.5 내지 2 ㎛ 범위인 충전제를 사용한다. 평균 입자 크기(부피 평균)는 일반적으로 본원에서는 충전제 및 또한 분말 조성물의 입자에 대하여 예를 들어 맬버른 인스트루먼츠 리미티드(Malvern Instruments Ltd.)의 마스터사이저(Mastersizer) 2000을 사용하여 준-탄성 광산란 법(DIN-ISO 13320-1)으로 정량화된다.

[0197] 충전제는 바람직하게는 본 발명의 수성 조성물이 혼합된 후에 첨가된다. 바람직한 일 실시양태에서, 혼합은 섬유상 물질이 이미 묽은 재료(즉 5 내지 15 g/l의 섬유 농도)의 형태로 존재하는 단계에서 수행된다.

[0198] 추가의 바람직한 실시양태에서, 충전제는 묽은 재료뿐만 아니라 진한 재료에 첨가되며, 두 혼합물(진한 재료 혼합물/묽은 재료 혼합물)의 비율은 바람직하게는 5/1 내지 1/5의 범위이다.

[0199] 본 발명의 수성 조성물에 추가하여, 선택적으로, 통상적인 종이 보조제가 5 내지 15 g/l의 섬유 농도로 종이 스톡에 혼합될 수 있다. 통상적인 종이 보조제는 예를 들어, 사이징제, 습윤 강도 증강제, 합성 중합체에 기초한 양이온성 또는 음이온 보유 보조제 및 이중 시스템, 배수 보조제, 다른 건조 강도 증강제, 광학 표백제, 소포제, 살생제 및 종이 염료를 포함한다. 이러한 통상적인 종이 첨가제는 통상적인 양으로 사용할 수 있다.

[0200] 유용한 사이징제로는 알킬 케톤 다이머(AKD), 알케닐숙신산 무수물(ASA) 및 로진 사이즈(rosin size)가 있다.

[0201] 유용한 보유 보조제로는 예를 들어 양이온성 폴리아크릴아마이드, 양이온성 전분, 양이온성 폴리에틸렌이민 또는 양이온성 폴리바이닐아민이 포함된다. 고 충전제 보유를 위해서는 예를 들어 진한 재료뿐만 아니라 묽은 재

료에도 혼합될 수 있는 보유 보조제를 혼합하는 것을 권장한다.

[0202] 건조 강도 증강제는, 폴리바이닐아민, 폴리에틸렌이민, 글라이옥실화된 폴리아크릴아마이드(PAM)와 같은 합성 건식 강도 증강제, 또는 산화 또는 효소 분해를 겪는 유도체화된 전분(양이온) 또는 천연 전분을 기초로 한 전분과 같은 천연 건조 강도 증강제이다. 건조 강도 증강제의 높은 효과를 달성하기 위해서는, 바람직하게 진한 재료에 혼합될 뿐만 아니라 묽은 재료에도 혼합될 수 있는 합성 건조 강도 증강제를 혼합하는 것이 권장된다.

[0203] 본 발명의 수성 조성물로 수득되는 종이는 매우 우수한 성능 특성을 갖는다. 본 발명의 수성 조성물을 혼합하는 것은 뛰어난 강도, 특히 건조 강도를 유도한다. 이는, 동일한 평량(grammage) 및 바람직한 강도에 대해 보다 적은 양의 보조제를 사용할 수 있게 하고/하거나 동일한 강도에 대해 낮은 평량의 종이 제조 및 이에 따른 기본 중량 감소를 가능하게 한다. 비교적 높은 강도-증강 효과는, 더 적은 비용의 섬유의 사용(예를 들어, 세미-펄프 크래프트 라이너에서 폐지 분율 증가, 또는 접이식 및/또는 식품 상자에서 화학적 펄프의 비율 증가), 포장지 및 또한 그래픽 용지에서 충전제 분율의 증가를 가능하게 한다.

[0204] 시험 라이너를 제조하기 위하여, 상기 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체가 바람직하게는 30 몰% 이상의 가수분해도로 가수분해된 N-바이닐카복실아마이드 단독중합체인, 수성 조성물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0205] 마찬가지로 바람직한 실시양태에서, N-바이닐카복스아마이드의 가수분해된 단독중합체, N-바이닐카복스아마이드와 추가의 중성 모노에틸렌형 불포화 단량체의 가수분해된 공중합체, N-바이닐카복스아마이드와 음이온성 모노에틸렌형 불포화 단량체, N-바이닐카복스아마이드와 양이온성 모노에틸렌형 불포화 단량체의 가수분해된 공중합체로부터 선택된 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체를 포함하는 수성 조성물이 우드-프리 종이를 제조하는데 사용된다.

[0206] 우드-프리 종이를 제조하는 경우, 상기 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체가, N-바이닐카복스아마이드와 추가의 중성, 음이온성 및/또는 양이온성 모노에틸렌형 불포화 단량체의 부분적으로 또는 완전히 가수분해된 공중합체인, 수성 조성물을 사용하는 것이 특히 바람직하며, 이 때 상기 단량체는 아크릴로나이트릴, 바이닐 아세테이트, 소듐 아크릴레이트, 다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드, [3-(다이메틸아미노)프로필]아크릴아마이드, N-[3-(다이메틸아미노)프로필]메타크릴아마이드, [3-(다이메틸아미노)프로필]아크릴아마이드 클로라이드 및 N-[3-(다이메틸아미노)프로필]메타크릴아마이드 클로라이드로부터 선택된다.

[0207] 우드-프리 종이를 제조하는 경우, N-바이닐카복스아마이드와 소듐 아크릴레이트의 부분적으로 또는 완전히 가수분해된 공중합체이고 30 몰% 이상의 가수분해도를 갖는 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체를 포함하는 본 발명의 수성 조성물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0208] 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기 + 사이클로헥산다이온을 갖는 중합체와 이들 두 물질로부터 형성되는 가교 생성물 사이의 기본 평형은 pH 6 이상에서 가교 생성물 쪽으로 이동되는 것으로 믿어지나, 상기 이론에 제한되길 바라지는 않는다. 상기 이론에 따르면, pH가 6 이상일 때 제지 중 수반되는 섬유상 물질의 존재 시 그러한 평형의 이동은 강도-증강 효과를 가질 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0209] **실시예**

[0210] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 설명한다. 달리 명시하지 않는 한, 실시예에서 백분율은 중량%이다.

[0211] 이하에서 하기 약어가 사용된다:

[0212] VFA: 바이닐폼아마이드

[0213] NaAS: 소듐 아크릴레이트

[0214] VAc: 바이닐 아세테이트

[0215] AN: 아크릴로나이트릴

[0216] DADMAC: 다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드

[0217] PVFA: 폴리바이닐폼아마이드

[0218] Copo VFA/NaAS: 바이닐폼아마이드와 소듐 아크릴레이트의 공중합체

[0219] Copo VFA/VAc: 바이닐폼아마이드와 바이닐 아세테이트의 공중합체

[0220] Copo VFA/AN/Na-Itaconat: 바이닐폼아마이드, 아크릴로나이트릴, 소듐 이타코네이트의 공중합체

[0221] Copo VFA/NaAS/AN: 바이닐폼아마이드, 소듐 아크릴레이트 및 아크릴로나이트릴의 공중합체

[0222] Copo VFA/DADMAC: 바이닐폼아마이드와 DADMAC의 공중합체

[0223] K 값은 특정된 조건 하에서 문헌 [H. Fikentscher, Cellulosechemie, volume 13, 48-64 and 71-74]에 기술된 바에 따라 측정하였다. 괄호 안에 있는 것은 중합체 용액과 용매의 농도를 나타낸다.

[0224] 실시예에서 백분율은 달리 언급하지 않는 한 중량%이다.

[0225] 중합체의 고체 함량은, 중합체 용액 0.5 내지 1.5 g을 직경 4 cm의 주석 리드(lid)에 분포시킨 후 순환 공기 건조 캐비닛에서 140 ℃에서 2 시간 동안 건조시켜 정량화하였다. 상기 조건 하에서 건조한 후의 시료 질량 대 시료을 취할 때의 질량의 비가 중합체의 고체 함량이다.

[0226] 실시예에서 사용된 물은 완전히 이온 제거되었다.

[0227] 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체의 제조

[0228] 제조는 하기의 2 또는 3 단계로 실행되었다:

[0229] 1) 중합

[0230] 2) 중합체의 가수분해, 및 선택적으로

[0231] 3) 중합체-유사 반응

[0232] 1) 중합

[0233] [표 1] 중합의 개요

	단량체 조성(몰%)						K 값	고체 함량
실시예	VFA	소듐 아크릴레이트	바이닐 아세테이트	아크릴로 나이트릴	DADMAC	소듐 이타코네이트		중량%
P1	100	-	-	-	-	-	45[3)]	36.4
P2	100	-	-	-	-	-	90[3)]	19.7
P3	100	-	-	-	-	-	120	12.6
P4	80	20	-	-	-	-	86	21.5
P5	70	30	-	-	-	-	55	24.0
P6	70	30	-	-	-	-	85	16.0
P7	70	30	-	-	-	-	90	23.8
P8	70	30	-	-	-	-	122	15.9
P9	60	40	-	-	-	-	92	25.0
P10	70	-	30	-	-	-	84[1)]	15.5
P11	60	-	40	-	-	-	74[1)]	15.7
P12	50	-	50	-	-	-	68[1)]	16.5
P13	49.5	-	-	49.5	-	1	175[2)]	16.3
P14	50	30	-	20	-	-	90	25.6
P15	70	-	-	-	30	-	80	20.0

[0234]

[0235] [1)] 폼아마이드에서 정량화된 K 값

[0236] [2)] DMSO에서 정량화된 K 값

[0237] [3)] 물에서 정량화된 K 값

[0238] 실시예 P1 (VFA 단독중합체, K 45)

[0239] 공급물 1은 N-바이닐폼아마이드(바스프) 423.1 g을 제공함으로써 제공하였다.

[0240] 공급물 2는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드(와코(Wako) 9.7 g을 실온에서 물 112.0 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0241] 앵커 교반기, 하강(descending) 응축기, 내부 온도계 및 질소 주입 튜브가 장착된 2 ℓ의 유리 장치에 처음에 585.2 g의 물 및 4.6 g의 75 중량% 인산을 충전하였다. 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 약 8.2 g을 100 rpm의 속도로 혼합하여 pH 6.6을 달성하였다. 초기 충전물을 80 ℃로 가열하고 장치 내의 압력을 반응 혼합물이 80 ℃에서 끓기 시작하기에 충분하도록 감소시켰다(약 460 mbar). 이어서, 공급물 1 및 2를 동시에 공급하기 시작하고, 일정한 80 ℃에서 3 시간에 걸쳐 동시에 혼합하였다. 혼합이 완료되면, 반응 혼합물을 80 ℃에서 3 시간 동안 후중합시켰다. 전체 중합 및 후중합 동안, 약 100 g의 물을 증류 제거하였다. 이어서 배취를 대기압 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0242] 수득된 생성물은 36.4 중량%의 고체 함량을 갖는 약간 황색의 점성 용액이었다. 중합체의 K 값은 45(물 중 1.0 중량%)이었다.

[0243] 실시예 P2 (VFA 단독중합체, K 90)

[0244] 공급물 1은 N-바이닐폼아마이드 234 g을 제공함으로써 제공하였다.

[0245] 공급물 2는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 1.2 g을 실온에서 물 56.8 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0246] 앵커 교반기, 하강 응축기, 내부 온도계 및 질소 주입 튜브가 장착된 2 ℓ의 유리 장치에 처음에 1080.0 g의 물 및 2.5 g의 75 중량% 인산을 충전하였다. 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 약 2.1 g을 100 rpm의 속도로 혼합하여 pH 6.6을 달성하였다. 초기 충전물을 73 ℃로 가열하고 장치 내의 압력을 반응 혼합물이 73 ℃에서 끓기 시작하기에 충분하도록 감소시켰다(약 350 mbar). 이어서, 공급물 1 및 2를 동시에 공급하기 시작하였다. 일정한 73 ℃에서 공급물 1 및 2를 각각 1 시간 15분 및 2 시간에 걸쳐 첨가하였다. 공급물 2의 혼합이 완료되면, 반응 혼합물을 73 ℃에서 추가 3 시간 동안 후중합시켰다. 전체 중합 및 후중합 동안, 약 190 g의 물을 증류 제거하였다. 이어서 배취를 대기압 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0247] 수득된 생성물은 19.7 중량%의 고체 함량을 갖는 약간 황색의 점성 용액이었다. 중합체의 K 값은 90(물 중 0.5 중량%)이었다.

[0248] 실시예 P3 (VFA 단독중합체, K 120)

[0249] 공급물 1은 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 1.1 g을 실온에서 물 108.9 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0250] 앵커 교반기, 하강 응축기, 내부 온도계 및 질소 주입 튜브가 장착된 2 ℓ의 유리 장치에 처음에 961.0 g의 물 및 2.4 g의 75 중량% 인산을 충전하였다. 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 약 3.7 g을 100 rpm의 속도로 혼합하여 pH 6.6을 달성하였다. 초기 충전물을 62 ℃로 가열하고 장치 내의 압력을 반응 혼합물이 62 ℃에서 끓기 시작하기에 충분하도록 감소시켰다(약 220 mbar). 공급물 1을 일정한 62 ℃에서 4 시간에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 62 ℃에서 2 시간 동안 후중합시켰다. 전체 중합 및 후중합 동안, 약 200 g의 물을 증류 제거하였다. 이어서 배취를 물 670 g으로 희석하고 대기압 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0251] 수득된 생성물은 12.6 중량%의 고체 함량을 갖는 약간 황색의 점성 용액이었다. 중합체의 K 값은 120(5 중량% NaCl 수용액 중 0.1 중량%)이었다.

[0252] 실시예 P4 (VFA/Na 아크릴레이트 공중합체 80 몰%/20 몰%, K 86)

[0253] 공급물 1은 물 293.7 g, pH 6.4로 조정된 32 중량% 소듐 아크릴레이트 수용액 242.96 g 및 N-바이닐폼아마이드

237.2 g의 혼합물을 제공함으로써 제공하였다.

[0254] 공급물 2는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 2.2 g을 실온에서 물 203.6 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0255] 앵커 교반기, 하강 응축기, 내부 온도계 및 질소 주입 튜브가 장착된 2ℓ의 유리 장치에 처음에 659.4 g의 물 및 3.5 g의 75 중량%의 인산을 충전하였다. 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 6.0 g을 100 rpm의 속도로 혼합하여 pH 6.6을 달성하였다. 초기 충전물을 80 ℃로 가열하고 장치 내의 압력을 반응 혼합물이 80 ℃에서 끓기 시작하기에 충분하도록 감소시켰다(약 460 mbar). 이어서, 공급물 1 및 2를 동시에 공급하기 시작하였다. 일정한 80 ℃에서, 공급물 1 및 2를 각각 2 시간 및 2.5 시간에 걸쳐 첨가하였다. 공급물 2의 혼합이 완료되면, 반응 혼합물을 80 ℃에서 추가로 2.5 시간 동안 후중합시켰다. 전체 중합 및 후중합 동안, 약 170 g의 물을 증류 제거하였다. 이어서 배취를 대기압 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0256] 수득된 생성물은 21.5 중량%의 고체 함량을 갖는 약간 황색의 점성 용액이었다. 공중합체의 K 값은 86(5중량 % NaCl 수용액 중 0.5 중량%)이었다.

[0257] 실시예 P5 (VFA/Na 아크릴레이트 공중합체 = 70 몰%/30 몰%, K 55)

[0258] 공급물 1은 물 147.3 g, pH 6.4로 조정된 32 중량% 소듐 아크릴레이트 수용액 317.6 g 및 N-바이닐폼아마이드 181.0 g의 혼합물을 제공함으로써 제공하였다.

[0259] 공급물 2는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 5.1 g을 실온에서 물 165.9 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0260] 앵커 교반기, 하강 응축기, 내부 온도계 및 질소 주입 튜브가 장착된 2 ℓ의 유리 장치에 처음에 573.4 g의 물 및 3.0 g의 75 중량%의 인산을 충전하였다. 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 5.2 g을 100 rpm의 속도로 혼합하여 pH 6.6을 달성하였다. 초기 충전물을 80 ℃로 가열하고 장치 내의 압력을 반응 혼합물이 80 ℃에서 끓기 시작하기에 충분하도록 감소시켰다(약 460 mbar). 이어서, 공급물 1 및 2를 동시에 공급하기 시작하였다. 일정한 80 ℃에서, 공급물 1 및 2를 각각 2 시간 및 2.5 시간에 걸쳐 첨가하였다. 공급물 2의 혼합이 완료되면, 반응 혼합물을 80 ℃에서 추가로 2.5 시간 동안 후중합시켰다. 전체 중합 및 후중합 동안, 약 170 g의 물을 증류 제거하였다. 이어서 배취를 대기압 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0261] 수득된 생성물은 24.0 중량%의 고체 함량을 갖는 약간 황색의 점성 용액이었다. 공중합체의 K 값은 55(5중량 % NaCl 수용액 중 0.5 중량%)이었다.

[0262] 실시예 P6 (VFA/Na 아크릴레이트 공중합체 = 70 몰%/30 몰%)

[0263] 공급물 1은 물 340.0 g, pH 6.4로 조정된 32 중량% 소듐 아크릴레이트 수용액 176.5 g 및 N-바이닐폼아마이드 100.6 g의 혼합물을 제공함으로써 제공 하였다.

[0264] 공급물 2는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 5.8 g을 실온에서 물 164.2 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0265] 공급물 3은 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 5.8 g을 실온에서 물 164.2 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0266] 앵커 교반기, 하강 응축기, 내부 온도계 및 질소 주입 튜브가 장착된 2 ℓ의 유리 장치에 처음에 380 g의 물 및 1.2 g의 85 중량%의 인산을 충전하였다. 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 4.2 g을 100 rpm의 속도로 혼합하여 pH 6.6을 달성하였다. 초기 충전물을 80 ℃로 가열하고 장치 내의 압력을 반응 혼합물이 80 ℃에서 끓기 시작하기에 충분하도록 감소시켰다(약 450 mbar). 이어서, 공급물 1 및 2를 동시에 공급하기 시작하고 2 시간에 걸쳐 동시에 첨가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 80 ℃에서 추가로 1 시간 동안 후중합시켰다. 이어서, 공급물 3을 5 분에 걸쳐 혼합한 다음, 80 ℃에서 추가로 2 시간 동안 후중합시켰다. 전체 중합 및 후중합 동안, 약 100 g의 물을 증류 제거하였다. 이어서 배취를 대기압 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0267] 수득된 생성물은 16.0 중량%의 고체 함량을 갖는 약간 황색의 점성 용액이었다. 공중합체의 K 값은 85(5중량 % NaCl 수용액 중 0.5 중량%)이었다.

[0268] 실시예 P7 (VFA/Na 아크릴레이트 공중합체 = 70 몰%/30 몰%, K 90)

[0269] 공급물 1은 물 100.0 g, pH 6.4로 조정된 32 중량% 소듐 아크릴레이트 수용액 224.6 g 및 N-바이닐폼아마이드

128.0 g의 혼합물을 제공함으로써 제공하였다.

[0270] 공급물 2는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 0.9 g을 실온에서 물 125.8 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0271] 앵커 교반기, 하강 응축기, 내부 온도계 및 질소 주입 튜브가 장착된 2 ℓ의 유리 장치에 처음에 407 g의 물 및 1.9 g의 85 중량%의 인산을 충전하였다. 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 3.7 g을 100 rpm의 속도로 혼합하여 pH 6.6을 달성하였다. 초기 충전물을 80 ℃로 가열하고 장치 내의 압력을 반응 혼합물이 80 ℃에서 끓기 시작하기에 충분하도록 감소시켰다(약 450 mbar). 이어서, 공급물 1 및 2를 동시에 공급하기 시작하였다. 일정한 80 ℃에서, 공급물 1 및 2를 각각 1.5 시간 및 2.5 시간에 걸쳐 첨가하였다. 공급물 2의 혼합이 완료되면, 반응 혼합물을 80 ℃에서 추가로 2.5 시간 동안 후중합시켰다. 전체 중합 및 후중합 동안, 약 143 g의 물을 증류 제거하였다. 이어서 배취를 대기압 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0272] 수득된 생성물은 23.8 중량%의 고체 함량을 갖는 약간 황색의 점성 용액이었다. 공중합체의 K 값은 90(5중량 % NaCl 수용액 중 0.5 중량%)이었다.

[0273] 실시예 P8 (VFA/Na 아크릴레이트 공중합체 = 70 몰%/30 몰%)

[0274] 공급물 1은 물 330.0 g, pH 6.4로 조정된 32 중량% 소듐 아크릴레이트 수용액 217.8 g 및 N-바이닐폼아마이드 124.2 g의 혼합물을 제공함으로써 제공하였다.

[0275] 공급물 2는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 0.3 g을 실온에서 물 66.8 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0276] 공급물 3은 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 0.2 g을 실온에서 물 17.4 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0277] 앵커 교반기, 하강 응축기, 내부 온도계 및 질소 주입 튜브가 장착된 2 ℓ의 유리 장치에 처음에 668.3 g의 물 및 1.9 g의 75 중량%의 인산을 충전하였다. 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 3.1 g을 100 rpm의 속도로 혼합하여 pH 6.6을 달성하였다. 초기 충전물을 73 ℃로 가열하고 장치 내의 압력을 반응 혼합물이 73 ℃에서 끓기 시작하기에 충분하도록 감소시켰다(약 340 mbar). 일정한 3 ℃에서, 공급물 1 및 2를 각각 2 시간 및 3 시간에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 73 ℃에서 추가로 2.5 시간 동안 후중합시켰다. 이어서, 공급물 3을 5 분에 걸쳐 혼합한 다음, 73 ℃에서 추가로 2 시간 동안 후중합시켰다. 전체 중합 및 후중합 동안, 약 190 g의 물을 증류 제거하였다. 이어서 배취를 대기압 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0278] 수득된 생성물은 15.9 중량%의 고체 함량을 갖는 약간 황색의 점성 용액이었다. 공중합체의 K 값은 122(5중량 % NaCl 수용액 중 0.1 중량%)이었다.

[0279] 실시예 P9 (VFA/Na 아크릴레이트 공중합체 = 60 몰%/40 몰%, K 92)

[0280] 공급물 1은 pH 6.4로 조정된 32 중량% 소듐 아크릴레이트 수용액 423.5 g 및 N-바이닐폼아마이드 155.1 g의 혼합물을 제공함으로써 제공하였다.

[0281] 공급물 2는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 2.1 g을 실온에서 물 227.9 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0282] 앵커 교반기, 하강 응축기, 내부 온도계 및 질소 주입 튜브가 장착된 2 ℓ의 유리 장치에 처음에 573.4 g의 물 및 3.0 g의 85 중량%의 인산을 충전하였다. 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 5.2 g을 100 rpm의 속도로 혼합하여 pH 6.6을 달성하였다. 초기 충전물을 77 ℃로 가열하고 장치 내의 압력을 반응 혼합물이 77 ℃에서 끓기 시작하기에 충분하도록 감소시켰다(약 450 mbar). 이어서, 공급물 1 및 2를 동시에 공급하기 시작하였다. 일정한 77 ℃에서, 공급물 1 및 2를 각각 1.5 시간 및 2.5 시간에 걸쳐 첨가하였다. 공급물 2의 혼합이 완료되면, 반응 혼합물을 80 ℃에서 추가로 2.5 시간 동안 후중합시켰다. 전체 중합 및 후중합 동안, 약 200 g의 물을 증류 제거하였다. 이어서 배취를 대기압 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0283] 수득된 생성물은 25.0 중량%의 고체 함량을 갖는 약간 황색의 점성 용액이었다. 공중합체의 K 값은 92(5중량 % NaCl 수용액 중 0.5 중량%)이었다.

[0284] 실시예 P10 (VFA/VAc 공중합체 = 70 몰%/30 몰%, K 84)

[0285] 공급물 1은 바이닐 아세테이트 76.5 g을 제공함으로써 제공하였다.

[0286] 공급물 2는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 0.4 g을 실온에서 물 98.2 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0287] 공급물 3은 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 0.1 g을 실온에서 물 44.7 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0288] 공급물 4는 물 750 g을 제공함으로써 제공하였다.

[0289] 앵커 교반기, 환류 응축기, 내부 온도계 및 질소 주입 튜브가 장착된 2 ℓ의 유리 장치에 처음에 352.5 g의 물, 2.2 g의 85 중량%의 인산 및 22.4 g의 10 중량% 모위올(Mowiol) 44-88 수용액을 충전하였다. 25 중량% 수산화나트륨 수용액 4.0 g을 100 rpm의 속도로 혼합하여 pH 6.5를 달성하였다. 초기 충전물을 N-바이닐폼아마이드 149.0 g과 혼합하고 30 분 동안 질소를 3 l/h로 도입하여 존재하는 산소를 제거하였다. 그 동안, 초기 충전물을 65 ℃로 가열하였다. 이어서, 공급물 1은 5 분에 걸쳐 혼합하고, 공급물 2는 5 시간에 걸쳐 혼합하였다. 공급물 2가 공급 개시되고 1.0 시간 후에, 공급물 4를 추가로 공급 개시하고 2.5 시간에 걸쳐 혼합하였다. 공급물 2의 혼합이 완료되면, 반응 혼합물을 65 ℃에서 1 시간 동안 후중합시킨 다음, 5 분에 걸쳐 공급물 3과 혼합하고 70 ℃로 가열하였다. 후중합을 70 ℃에서 추가로 2 시간 동안 계속하였다. 이후, 환류 응축기를 하강 응축기로 대체하였다. 장치 내의 압력을 580 mbar로 감소시키고 약 68 g의 물을 80 ℃에서 증류 제거하였다. 생성물을 대기압 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0290] 수득된 생성물은 15.5 중량%의 고체 함량을 갖는 미세하게 분할된 백색 현탁액이었다. 공중합체의 K 값은 84 (폼아마이드 중 0.5 중량%)이었다.

[0291] 실시예 P11 (VFA/VAc 공중합체 = 60 몰%/40 몰%, K 74)

[0292] 공급물 1은 바이닐 아세테이트 100.1 g을 제공함으로써 제공하였다.

[0293] 공급물 2는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 0.4 g을 실온에서 물 98.2 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0294] 공급물 3은 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 0.1 g을 실온에서 물 44.7 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0295] 공급물 4는 물 750 g을 제공함으로써 제공하였다.

[0296] 앵커 교반기, 환류 응축기, 내부 온도계 및 질소 주입 튜브가 장착된 2 ℓ의 유리 장치에 처음에 352.8 g의 물, 2.2 g의 85 중량%의 인산 및 22.4 g의 10 중량% 모위올(Mowiol) 44-88 수용액을 충전하였다. 25 중량% 수산화나트륨 수용액 4.0 g을 100 rpm의 속도로 혼합하여 pH 6.5를 달성하였다. 초기 충전물을 N-바이닐폼아마이드 125.2 g과 혼합하고, 30 분 동안 질소를 3 l/h로 도입하여 존재하는 산소를 제거하였다. 그 동안, 초기 충전물을 65 ℃로 가열하였다. 이어서, 공급물 1은 5 분에 걸쳐 혼합하고, 공급물 2는 5 시간에 걸쳐 혼합하였다. 공급물 2가 공급 개시되고 1.5 시간 후에, 공급물 4를 추가로 공급 개시하고 2.5 시간에 걸쳐 혼합하였다. 공급물 2의 혼합이 완료되면, 반응 혼합물을 65 ℃에서 1 시간 동안 후중합시킨 다음, 5 분에 걸쳐 공급물 3과 혼합하고 70 ℃로 가열하였다. 후중합을 70 ℃에서 추가로 2 시간 동안 계속하였다. 이후, 환류 응축기를 하강 응축기로 대체하였다. 장치 내의 압력을 540 mbar로 감소시키고 약 102 g의 물을 80 ℃에서 증류 제거하였다. 생성물을 대기압 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0297] 수득된 생성물은 15.7 중량%의 고체 함량을 갖는 미세하게 분할된 백색 현탁액이었다. 공중합체의 K 값은 74 (폼아마이드 중 0.5 중량%)이었다.

[0298] 실시예 P12 (VFA/VAc 공중합체 = 50 몰%/50 몰%, K 68)

[0299] 공급물 1은 바이닐 아세테이트 127.3 g을 제공함으로써 제공하였다.

[0300] 공급물 2는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 0.5 g을 실온에서 물 101.8 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0301] 공급물 3은 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 0.1 g을 실온에서 물 46.4 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0302] 공급물 4는 물 750 g을 제공함으로써 제공하였다.

[0303] 앵커 교반기, 환류 응축기, 내부 온도계 및 질소 주입 튜브가 장착된 2 ℓ의 유리 장치에 처음에 338.4 g의 물, 2.2 g의 85 중량%의 인산 및 23.2 g의 10 중량% 모위올 44-88 수용액을 충전하였다. 25 중량% 수산화나트륨 수용액 4.0 g을 100 rpm의 속도로 혼합하여 pH 6.5를 달성하였다. 초기 충전물을 N-바이닐폼아마이드 106.2 g과 혼합하고, 30 분 동안 질소를 3 l/h로 도입하여 존재하는 산소를 제거하였다. 그 동안, 초기 충전물을 65 ℃로 가열하였다. 이어서, 공급물 1은 5 분에 걸쳐 혼합하고, 공급물 2는 5 시간에 걸쳐 혼합하였다. 공급물 2가 공급 개시되고 2 시간 후에, 공급물 4를 추가로 공급 개시하고 2.5 시간에 걸쳐 혼합하였다. 공급물 2의 혼합이 완료되면, 반응 혼합물을 65 ℃에서 1 시간 동안 후중합시킨 다음, 5 분에 걸쳐 공급물 3과 혼합하고 70 ℃로 가열하였다. 후중합을 70 ℃에서 추가로 2 시간 동안 계속하였다. 이후, 환류 응축기를 하강 응축기로 대체하였다. 장치 내의 압력을 540 mbar로 감소시키고 약 200 g의 물을 80 ℃에서 증류 제거하였다. 생성물을 대기압 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0304] 수득된 생성물은 16.5 중량%의 고체 함량을 갖는 미세하게 분할된 백색 현탁액이었다. 공중합체의 K 값은 68(폼아마이드 중 0.5 중량%)이었다.

[0305] 실시예 P13 (VFA/AN/Na 이타코네이트 공중합체 = 49.5 몰%/49.5 몰%/1.0 몰%, K 175)

[0306] 공급물 1은 아크릴로나이트릴 221.3 g을 제공함으로써 제공하였다.

[0307] 공급물 2는 N-바이닐폼아마이드 299.3 g을 제공함으로써 제공하였다.

[0308] 공급물 3은 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 0.7 g을 실온에서 물 128.8 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0309] 앵커 교반기, 환류 응축기, 내부 온도계 및 질소 주입 튜브가 장착된 2 ℓ의 유리 장치에 처음에 1600.0 g의 물, 5.2 g의 75 중량%의 인산, 26.0 g의 루비스콜(Luviskol) K90 폴리바이닐피롤리돈(바스프) 및 154.7 g의 7 중량%의 이타콘산 수용액을 충전하였다. 25 중량% 수산화나트륨 수용액 37.4 g을 100 rpm의 속도로 혼합하여 pH 6.8를 달성하였다. 초기 충전물에 30 분 동안 질소를 10 l/h로 도입하여 존재하는 산소를 제거하였다. 그 동안, 초기 충전물을 60 ℃로 가열하였다. 이어서, 공급물 1 내지 3을 동시에 공급하기 시작하였다. 일정한 60 ℃에서 첨가는 공급물 1의 경우 3.5 시간, 공급물 2의 경우 3 시간, 공급물 3의 경우 4 시간이 소요되었다. 이어서, 반응 혼합물을 60 ℃에서 추가로 2.5 시간 동안 후중합시켰다.

[0310] 이어서, 물 546 g을 혼합하고, 환류 응축기를 하강 응축기로 대체하였다. 장치 내의 압력을 220 mbar로 감소시키고 552 g의 물을 64 ℃에서 증류 제거하였다. 생성물을 대기압 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0311] 수득된 생성물은 16.3 중량%의 고체 함량을 갖는 미세하게 분할된 백색 현탁액이었다. 공중합체의 K 값은 175(DMSO 중 0.1 중량%)이었다.

[0312] 실시예 P14 (VFA/Na 아크릴레이트/AN 공중합체 = 50 몰%/30 몰%/20 몰%, K 90)

[0313] 공급물 1은 32 중량% 소듐 아크릴레이트 수용액 342.7 g을 제공함으로써 제공하였다.

[0314] 공급물 2는 N-바이닐폼아마이드 139.5 g을 제공함으로써 제공하였다.

[0315] 공급물 3은 아크릴로나이트릴 41.2 g을 제공함으로써 제공하였다.

[0316] 공급물 4는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 1.0 g을 실온에서 물 114.8 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0317] 앵커 교반기, 환류 응축기, 내부 온도계 및 질소 주입 튜브가 장착된 2 ℓ의 유리 장치에 처음에 540.0 g의 물 및 2.7 g의 75 중량%의 인산을 충전하였다. 25 중량% 수산화나트륨 수용액 4.0 g을 100 rpm의 속도로 혼합하여 pH 6.7을 달성하였다. 초기 충전물에 30 분 동안 질소를 10 l/h로 도입하여 존재하는 산소를 제거하였다. 그 동안, 초기 충전물을 72 ℃로 가열하였다. 이어서, 공급물 1 내지 4를 동시에 공급하기 시작하였다. 일정한 72 ℃에서 첨가는 공급물 1의 경우 2 시간, 공급물 2의 경우 1.3 시간, 공급물 3의 경우 2.0 시간, 공급물 4의 경우 3 시간이 소요되었다. 이어서, 반응 혼합물을 72 ℃에서 추가로 2.5 시간 동안 후중합시켰다.

[0318] 이어서, 물 121 g을 혼합하고, 환류 응축기를 하강 응축기로 대체하였다. 장치 내의 압력을 320 mbar로 감소시키고 121 g의 물을 72 ℃에서 증류 제거하였다. 생성물을 대기압 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0319] 수득된 생성물은 25.6 중량%의 고체 함량을 갖는 약간 탁한 점성 용액이었다. 공중합체의 K 값은 90(5 중량% NaCl 수용액 중 0.5 중량%)이었다.

[0320] 실시예 P15 (VFA/DADMAC 공중합체 = 70 몰%/30 몰%, K 80)

[0321] 공급물 1은 N-바이닐폼아마이드 119.1 g을 제공함으로써 제공하였다.

[0322] 공급물 2는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 다이하이드로클로라이드 2.1 g을 실온에서 물 88.2 g에 용해시킴으로써 제공하였다.

[0323] 앵커 교반기, 하강 응축기, 내부 온도계 및 질소 주입 튜브가 장착된 2 ℓ의 유리 장치에 처음에 202.2 g의 물 및 2.2 g의 85 중량%의 인산을 충전하였다. 25 중량% 수산화나트륨 수용액 3.0 g을 100 rpm의 속도로 혼합하여 pH 6.5를 달성하였다. 이어서, 다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드(Aldrich)의 65 중량% 수용액 176.8 g을 혼합하였다. 초기 충전물에 30 분 동안 질소를 10 l/h로 도입하여 존재하는 산소를 제거하였다. 그 동안, 초기 충전물을 66 ℃로 가열하였다. 장치 내의 압력은 약 240 mbar로 감소되었으며, 따라서 반응 혼합물은 66 ℃에서 끓기 시작하였다. 이어서, 공급물 1 및 2를 동시에 공급하기 시작하였다.

[0324] 일정한 66 ℃에서의 첨가는 공급물 1의 경우 2 시간, 공급물 2의 경우 4 시간이 소요되었다. 공급물 2의 첨가가 완료되면, 반응 혼합물을 66 ℃에서 추가로 1 시간 동안 후중합시켰다. 이어서, 압력 및 내부 온도를 각각 360 mbar 및 75 ℃로 상승시키고 혼합물을 74 ℃에서 추가로 2 시간 동안 후중합시켰다. 반응 혼합물은 상기 조건 하에서 여전히 끓고 있었다. 전체 중합 및 후중합 동안 약 90 g의 물을 증류 제거하였다. 이어서, 690 g의 물을 혼합하고 배취를 대기압 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0325] 수득된 생성물은 고체 함량이 20 %인 약간 황색의 점성 용액이었다. 공중합체의 K 값은 80(5 중량% NaCl 수용액 중 1 중량%)이었다.

[0326] 2. 가수분해

[0327] 실시예 H1 내지 H24에서 후술되는 가수분해는 표 2에 정리하였다.

[0328] [표 2] 가수분해에 사용된 반응 조건 및 중합체

실시예	출발 중합체	가수분해제	양 [5] [몰%]	가수분해도 [몰%]	PG [중량%]	1 차 아민+ 아미딘의 함량 [meq/g][6]	코멘트
H1	P1	NaOH	75	70	11.4	13.4	
H2	P2	NaOH	120	100	7.8	22.7	
H3	P2	NaOH	73	70	9.5	13.4	
H4	P2	NaOH	50	50	11.8	8.7	
H5	P2	NaOH	40	40	10.3	6.6	
H6	P2	NaOH	36	35	10.6	5.7	
H7	P3	NaOH	50	48	7.9	8.3	
H8	P4	NaOH	50	52	13.1	7.0	
H9	P4	NaOH	110	100	9.8	16.2	
H10	P5	NaOH	120	100	10.9	12.4	
H11	P5	NaOH	50	52	14.5	6.0	
H12	P6	NaOH	120	100		13.4	
H13	P7	NaOH	110	100	10.1	13.4	
H14	P7	NaOH	45	50	10.9	5.7	
H15	P8	HCl	43	50	10.6	5.7	[2]
H16	P8	NaOH	110	100	5.9	13.4	
H17	P8	NaOH	51	50	7.0	5.7	
H18	P9	NaOH	110	100	12.6	11.0	
H19	P10	NaOH	120	100[1]	6.4	15.9	[3]
H20	P11	NaOH	120	100[1]	6.4	13.6	[3]
H21	P12	NaOH	120	100[1]	6.6	11.4	[3]
H22	P13	HCl	100	98	5.6	9.8	[4]
H23	P14	HCl	120	100	13.9	9.3	[2]
H24	P15	NaOH	100	99	11.0	10.3	

[0329]

[0330] PG: 상대-이온이 없는 중합체 함량

[0331] [1] 바이닐 아세테이트의 가수분해도는 95 % 초과였다.

[0332] [2] 필요한 산의 양은, 중합체 중의 소듐 아크릴레이트 단위가 추가적으로 양성자화되도록 선택하였다.

[0333] [3] 필요한 수산화나트륨 수용액의 양은, 분자 내의 바이닐 아세테이트 단위가 완전히 가수분해되도록 선택하였다.

[0334] [4] 필요한 산의 양은, 중합체 중의 소듐 이타코네이트 단위가 추가적으로 양성자화되도록 선택하였다.

[0335] [5] 출발 중합체에 사용된 바이닐폼아마이드의 몰 량을 기준으로 한 가수분해제의 양(몰%).

[0336] [6] 상대-이온이 없는 중합체 1 g 중 1 차 아미노기 및/또는 아미딘 단위의 총 함량.

[0337] 가수분해도는, 중합체에 본래 존재하는 VFA 단위를 기준으로 한 가수분해된 VFA 단위의 몰% 분율이다.

[0338] N-바이닐폼아마이드의 가수분해된 단독중합체/공중합체의 가수분해도는, 가수분해 시에 방출된 포메이트/폼산의 효소적 분석(베링거 만하임의 시험 키트)에 의해 정량화하였다.

[0339] 바이닐 아세테이트 단위를 갖는 가수분해된 중합체의 가수분해도는, 방출된 아세트산/아세테이트에 대해 베링거 만하임의 유사한 시험 키트를 사용하여 유사한 방식으로 정량화하였다.

[0340] 상대-이온이 없는 중합체 함량은, 상대-이온을 포함하지 않는, 수용액 중 중합체의 중량%를 나타낸다. 상대-이온이 없는 중합체 함량은, 용액 100 g 중에 존재하는 중합체의 모든 구조 단위의 비례 중량부(g 단위)의 총 합을 나타낸다. 상대-이온이 없는 중합체 함량은 산술적으로 결정하였다. 잠재적으로 전하를 갖는 구조 단위는 하전된 형태, 즉 예를 들어 양성자화된 형태의 아미노기 및 탈양성자화된 형태의 산성기로 포함된다. Na, 클로라이드, 포스페이트, 포메이트, 아세테이트 등과 같은 하전된 구조 단위에 대한 상대-이온은 포함되지 않는다. 단량체의 사용량, 가수분해도 및 중합체-유사 방식으로 전환된 임의 분율을 사용하여 임의의 하나의 배취에 대해 계산을 수행함으로써, 반응 말기에 존재하는 중합체의 구조 단위의 몰량을 결정할 수 있고, 구조 단위의 몰 질량에 의해 산술적으로 비례 중량부로 전환시킬 수 있다. 비례 중량부의 총합은 상기 배취 내의 중합체 총량을 나타낸다. 상대-이온이 없는 중합체 함량은 배취의 전체 질량에 대한 중합체의 전체 양의 비율에 따른다.

[0341] 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기의 총 함량은 중합체 함량에 대해 전술된 절차와 유사한 방식으로 수득가능하다. 단량체의 사용량, 분석적으로 정량화된 가수분해도, ^{13}C NMR 분광법에 의해 정량화된 아미딘기 대 1 차 아미노기의 비율, 및 경우에 따라, 중합체-유사 방식으로 전환된 분율을 사용하여 반응 말기에 존재하는 중합체의 구조 단위의 몰 조성을 결정한다. 개별 구조 단위의 몰 질량을 사용하여 중합체 1 g 중에 존재하는 1 차 아미노기 및/또는 아미딘 단위의 몰 분율(meq 단위)을 계산할 수 있다.

[0342] 실시예 H1

[0343] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 500 ml의 4 구 플라스크에 P1에 의해 수득된 중합체 용액 250.0 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 6.4 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 147.8 g을 혼합하였다. 혼합물을 3 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시키고, 37 중량% 염산 163.1 g으로 pH 2.0으로 조정하였다.

[0344] 약간 황색의 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 70 몰%이었다.

[0345] 실시예 H2

[0346] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 1 l의 4 구 플라스크에 P2에 의해 수득된 중합체 용액 300.0 g을 넣고, 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 157.3 g을 혼합하였다. 혼합물을 3 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시켰다.

[0347] 약간 황색의 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 100 몰%이었다.

[0348] 실시예 H3

[0349] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 2 l의 4 구 플라스크에 P2에 의해 수득된 중합체 용액 700.0 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 9.8 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 219.3 g을 혼합하였다. 혼합물을 3 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시키고, 37 중량% 염산 102.1 g으로 pH 7.0으로 조정하였다.

[0350] 약간 황색의 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 70 몰%이었다.

[0351] 실시예 H4

[0352] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 1 l의 4 구 플라스크에 P2에 의해 수득된 중합체 용액 400.0 g을 넣고, 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 87.4 g을 혼합하였다. 혼합물을 3 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시키고, 37 중량% 염산 39.8 g으로 pH 7.0으로 조정하였다.

[0353] 약간 황색의 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 50 몰%이었다.

[0354] 실시예 H5

[0355] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 500 ml의 4 구 플라스크에 P2에 의해 수득된 중합체 용액 136.1 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 1.9 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 23.8 g을 혼합하였다. 혼합물을 4 시

간 동안 80 ℃에서 유지시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시키고, 37 중량% 염산 24.7 g으로 pH 3.0으로 조정하였다.

[0356] 약간 황색의 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 40 몰%이었다.

[0357] 실시예 H6

[0358] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 1 l의 4 구 플라스크에 P2에 의해 수득된 중합체 용액 603.3 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 8.6 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 94.9 g을 혼합하였다. 혼합물을 4 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시키고, 37 중량% 염산 31.7 g으로 pH 3.0으로 조정하였다.

[0359] 약간 황색의 중합체 용액이 수득되었다. 중합된 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 35 몰%이었다.

[0360] 실시예 H7

[0361] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 500 ml의 4 구 플라스크에 P3에 의해 수득된 중합체 용액 250.0 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 2.3 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 34.7 g을 혼합하였다. 혼합물을 3 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시키고, 37 중량% 염산 31.7 g으로 pH 3.0으로 조정하였다.

[0362] 약간 황색의 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 48 몰%이었다.

[0363] 실시예 H8

[0364] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 500 ml의 4 구 플라스크에 P4에 의해 수득된 중합체 용액 300.0 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 3.5 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 53.6 g을 혼합하였다. 혼합물을 3 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시키고, 37 중량% 염산 24.1 g으로 pH 7.5로 조정하였다.

[0365] 약간 황색의 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 52 몰%이었다.

[0366] 실시예 H9

[0367] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 2 l의 4 구 플라스크에 P4에 의해 수득된 중합체 용액 1006.0 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 11.7 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 395.4 g을 혼합하였다. 혼합물을 7 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시켰다.

[0368] 약간 황색의 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 100 몰%이었다.

[0369] 실시예 H10

[0370] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 500 ml의 4 구 플라스크에 P5에 의해 수득된 중합체 용액 300.0 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 3.3 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 120.4 g을 혼합하였다. 혼합물을 3 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시켰다.

[0371] 약간 황색의 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 100 몰%이었다.

[0372] 실시예 H11

[0373] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 500 ml의 4 구 플라스크에 P5에 의해 수득된 중합체 용액 300.0 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 3.3 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 50.2 g을 혼합하였다. 혼합물을 3 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시키고, 37 중량% 염산 22.6 g으로 pH 7.5로 조정하였다.

[0374] 약간 황색의 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 52 몰%이었다.

[0375] 실시예 H12

[0376] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 2 l의 4 구 플라스크에 P6에 의해 수득된 중합체 용액 600.0 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 4.5 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 150.0 g을 혼합하였다. 혼합물을 7 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시켰다.

[0377] 약간 황색의 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 100 몰%이었다.

[0378] 실시예 H13

[0379] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 2 l의 4 구 플라스크에 P7에 의해 수득된 중합체 용액 847.2 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 9.3 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 313.7 g을 혼합하였다. 혼합물을 7 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시키고, 37 중량% 염산 117.0 kg으로 pH 8.5로 조정하였다.

[0380] 약간 황색의 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 100 몰%이었다.

[0381] 실시예 H14

[0382] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 2 l의 4 구 플라스크에 P7에 의해 수득된 중합체 용액 846.5 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 9.3 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 128.3 g을 혼합하였다. 혼합물을 5 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시키고, 37 중량% 염산 52.0 kg으로 pH 8.3으로 조정하였다.

[0383] 약간 황색의 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 50 몰%이었다.

[0384] 실시예 H15

[0385] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 500 ml의 4 구 플라스크에 P8에 의해 수득된 중합체 용액 360.0 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 2.5 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 37 중량% 염산 41.3 g을 혼합하였다. 혼합물을 3 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시켰다.

[0386] 약간 황색의 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 50 몰%이었다.

[0387] 실시예 H16

[0388] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 1 l의 4 구 플라스크에 P8에 의해 수득된 중합체 용액 638.4 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 4.7 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 158.3 g을 혼합하였다. 혼합물을 6 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시켰다.

[0389] 약간 황색의 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 100 몰%이었다.

[0390] 실시예 H17

[0391] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 2 l의 4 구 플라스크에 P8에 의해 수득된 중합체 용액 1224.3 g을 넣고, 완전한 이온-프리 물 704.4 g 및 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 8.9 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 140.4 g을 혼합하였다. 혼합물을 5 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시켰다.

[0392] 약간 황색의 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 50 몰%이었다.

[0393] 실시예 H18

[0394] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 4 구 플라스크에 P9에 의해 수득된 중합체 용액 1102.9 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 10.5 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 355.6 g을 혼합하였다. 혼합물을 7 시간 동안

80 ℃에서 유지시킨 후 실온으로 냉각시켰다.

[0395] 약간 탁한 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 100 몰%이었다.

[0396] 실시예 H19

[0397] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 500 ml의 4 구 플라스크에 P10에 의해 수득된 중합체 용액 200.0 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 1.5 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 73.4 g을 혼합하였다. 혼합물을 3 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰으며, 현탁액은 용액을 형성하였다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시켰다.

[0398] 약간 탁한 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위 및 바이닐 아세테이트의 가수분해도는 두 경우 모두 100 몰%이었다.

[0399] 실시예 H20

[0400] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 500 ml의 4 구 플라스크에 P10에 의해 수득된 중합체 용액 200.0 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 1.3 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 72.0 g을 혼합하였다. 혼합물을 3 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰으며, 현탁액은 용액을 형성하였다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시켰다.

[0401] 약간 탁한 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위 및 바이닐 아세테이트의 가수분해도는 두 경우 모두 100 몰%이었다.

[0402] 실시예 H21

[0403] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 500 ml의 4 구 플라스크에 P12에 의해 수득된 중합체 용액 200.0 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 1.1 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 80 ℃로 가열하였다. 이어서, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 72.8 g을 혼합하였다. 혼합물을 3 시간 동안 80 ℃에서 유지시켰으며, 현탁액은 용액을 형성하였다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시켰다.

[0404] 약간 탁한 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위 및 바이닐 아세테이트의 가수분해도는 두 경우 모두 100 몰%이었다.

[0405] 실시예 H22

[0406] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 1 l의 4 구 플라스크에 P13에 의해 수득된 중합체 용액 450.0 g을 넣고, 물 450 g 및 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 2.8 g, 및 이후, 37 % 염산 54.6 g과 80 rpm의 교반기 속도에서 혼합하였다. 혼합물을 끓도록 가열하고 4 시간 동안 환류시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시켰다.

[0407] 8.6 중량%의 고체 함량을 갖는 황색 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 98 몰%이었다.

[0408] 실시예 H23

[0409] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 500 ml의 4 구 플라스크에 P14에 의해 수득된 중합체 용액 180.0 g을 넣고, 40 중량% 소듐 바이설파이트 수용액 1.5 g을 혼합한 다음 80 rpm의 교반기 속도에서 가열하여 환류시켰다. 혼합물을 37 중량% 염산 53.9 g을 혼합하고 8 시간 동안 환류시켰다. 수득된 생성물을 실온으로 냉각시켰다.

[0410] 22.5 중량%의 고체 함량을 갖는 점성의 약간 탁한 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분해도는 100 몰%이었다.

[0411] 실시예 H24

[0412] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 500 ml의 4 구 플라스크에 P15에 의해 수득된 중합체 용액 200.0 g을 넣고, 80 rpm의 교반기 속도에서 가열하였다. 일단 80 ℃에 도달하면, 먼저 25 중량% 소듐 바이설페이트 수용액 1.4 g 및 이후 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 44.6 g을 첨가하여 이들이 효율적으로 혼합되도록 하였다. 반응 혼합물을 3 시간 동안 80 ℃에서 유지시킨 후, 실온으로 냉각시켰다.

[0413] 22.7 중량%의 고체 함량을 갖는 점성의 약간 황색 중합체 용액이 수득되었다. 바이닐폼아마이드 단위의 가수분

해도는 99 몰%이었다.

[0414] 3. 중합체-유사 전환

[0415] 이하 상세한 중합체-유사 반응은 표 3에 요약하였다. 중합체-유사 반응은 출발 중합체 H2, 즉 완전히 가수분해된 바이닐폼아마이드의 단독중합체(가수분해도가 100 %인 폴리바이닐아민)로 모두 실행되었다.

[0416] [표 3] 중합체-유사 전환

실시예	출발 중합체	시약	시약[2] [몰%]	전환 [몰%]	PG [중량%]	1 차 아민+아미딘의 함량 [meq/g][3]
PA1	H2	아크릴아마이드	40	>99	5.4	8.3
PA2	H2	아크릴아마이드	66	>99	13.3	3.7
PA3	H2	벤질 클로라이드	10	>99	8.2	17.0
PA4	H2	아크릴로나이트릴	30	>99	5.3	11.7
PA5	H2	아크릴로나이트릴	60	>98	6.6	5.3
PA6	H2	QUAB 432[1]	1	>99	4.5	21.2

[0417]

[0418] [1] QUAB 342 알킬화제(SKW, 독일)

[0419] [2] 1 차 아미노기를 기준으로 한 시약의 사용량[몰%]

[0420] [3] 상대-이온이 없는 중합체 1 g 중 1 차 아미노기 및/또는 아미딘 단위의 총 함량

[0421] PG: 상대-이온이 없는 중합체 함량

[0422] 이하 반응에서 전환도는 최종 생성물의 잔류 시약 함량을 정량화함으로써 정량화하였다. 사용된 방법은 각 실시예에 명시되어 있다.

[0423] 실시예 PA 1

[0424] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 500 ml의 4 구 플라스크에 처음에, H2에 의해 수득된 중합체 용액 250 g을 충전하였다. 교반(교반기 속도 80 rpm)하에, 상기 용액을 250 g의 물로 희석시키고, 37 중량% 염산 약 17 g을 혼합하여 pH 10으로 조정하였다. 50 중량%의 아크릴아마이드 수용액 18.9 g을 실온에서 적가하고, 수득된 용액을 70 ℃로 서서히 가열하였다. 상기 용액을 70 ℃에서 6 시간 동안 놓아두고, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액을 혼합하여 설정된 pH를 유지시켰다. 이어서, 상기 용액을 실온으로 냉각시키고, 37 중량% 염산 10.2 g을 혼합하여 pH 8.3으로 조정하였다.

[0425] 수득된 점성 용액은 잔류 아크릴아마이드 함량 20 ppm(HPLC) 및 상대-이온없는 중합체 함량 5.4 중량%을 가졌다.

[0426] 실시예 PA 2

[0427] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 1 l의 4 구 플라스크에 처음에 H2에 의해 수득된 중합체 용액 850 g을 충전하였다. 교반(교반기 속도 80 rpm)하에, 상기 용액을 37 중량% 염산 약 79 g을 혼합하여 pH 9로 조정하였다. 50 중량%의 아크릴아마이드 수용액 148.9 g을 실온에서 적가하고, 수득된 용액을 70 ℃로 서서히 가열하였다. 상기 용액을 70 ℃에서 6 시간 동안 놓아두고, 이어서 상기 용액을 실온으로 냉각시켰다. 이어서, 37 중량% 염산 3.7 g을 혼합하여 pH 8.4로 조정하였다.

[0428] 수득된 점성 용액은 잔류 아크릴아마이드 함량 40 ppm(HPLC) 및 상대-이온없는 중합체 함량 13.3 중량%을 가졌다.

[0429] 실시예 PA 3

[0430] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 500 ml의 4 구 플라스크에 처음에, H2에 의해 수득된 중합체 용액 200.0 g을 충전하였다. 교반(교반기 속도 80 rpm)하에, 벤질 클로라이드 4.6 g을 혼합하였다. 수득된 분산액을 65 ℃로 가열하고 그 온도에서 3 시간 동안 유지하여 상대-이온이 없는 중합체 함량이 8.2 중량%인 투명한 점성 용액을 형성하였다. 잔류 벤질 클로라이드 함량은 검출 한계인 10 ppm 미만(HPLC)이었다.

[0431] 실시예 PA 4

[0432] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 500 ml의 3 구 플라스크에 처음에, H2에 의해 수득된 중합체 용액 200.0 g을 충전하였다. 교반(교반기 속도 80 rpm)하에, 물 200 g을 먼저 혼합하였다. 37 중량% 염산 12.6 g을 사용하여 pH를 10으로 조정하였고, 이어서 아크릴로나이트릴 5.9 g을 혼합하였다. 수득된 분산액을 75 ℃로 가열하고 그 온도에서 5 시간 동안 유지한 후 실온으로 냉각시켰다. 수득된 점성 용액은 잔류 아크릴로나이트릴 함량(헤드스페이스 GC)이 130 ppm이었다. 상대-이온이 없는 중합체 함량은 5.3 중량%이었다.

[0433] 실시예 PA 5

[0434] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 500 ml의 4 구 플라스크에 처음에, H2에 의해 수득된 중합체 용액 200.0 g을 충전하였다. 교반(교반기 속도 80 rpm)하에, 물 200 g을 먼저 혼합하였다. 37 중량% 염산 12.6 g을 사용하여 pH를 10으로 조정하였고, 이어서 아크릴로나이트릴 11.8 g을 혼합하였다. 수득된 용액을 75 ℃로 가열하고 그 온도에서 5 시간 동안 유지한 후 실온으로 냉각시켰다. 수득된 점성 용액은 잔류 아크릴로나이트릴 함량(헤드스페이스(headspace) GC)이 300 ppm이었다. 상대-이온이 없는 중합체 함량은 6.6 중량%이었다.

[0435] 실시예 PA 6

[0436] 블레이드 교반기, 내부 온도계, 적하 깔대기 및 환류 응축기가 장착된 500 ml의 4 구 플라스크에 처음에, H2에 의해 수득된 중합체 용액 200.0 g을 충전하였다. 교반(교반기 속도 80 rpm)하에, 물 120 g을 먼저 혼합한 후, QUAB 342(3-클로로-2-하이드록시프로필라우릴다이메틸암모늄 클로라이드, 독일 SKW의 알킬화제) 3.2 g을 첨가하였다. 수득된 용액을 66 ℃로 가열하고 실온에서 5 시간 동안 유지하였다. 상기 반응 시간 이후, 알킬화제의 완전한 전환은 프로이스만(Preußmann) 시험을 사용하여 검출되었다. 이어서 실온으로 냉각시켰다. 수득된 점성 용액은 상대-이온 없는 중합체 함량이 4.5 중량%였다.

[0437] 프로이스만 시험 절차에 대한 설명은 예를 들어 EP 1651699 4 페이지 50 행 내지 5 페이지 20 행에 기술되어 있다.

[0438] 실시예 SP 1

[0439] 사용된 중합체는 WO 2006/075115의 13 페이지의 표에서 C8 베타 2로 지칭되는 호프만 분해 생성물과 동일하였다. 1:1의 몰 비율의 폴리아크릴아마이드와 소듐 하이포클로라이트, 및 수산화 나트륨 수용액(이 때, 수산화 나트륨 대 소듐 하이포클로라이트의 몰 비율은 2:1임)을 반응시켜 제조하였다.

[0440] 상대-이온 없는 중합체 함량은 4.5 %이었고 1차 아미노기 함량은 9.8 meq/g이었다.

[0441] 본 발명의 수성 조성물의 제조

[0442] 실시예 EF1 내지 EF44

[0443] 이에 대한 일반적인 절차는 하기와 같다:

[0444] 블레이드 교반기, pH 전극 및 적하 깔대기가 장착된 500 ml의 3 구 플라스크에 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체에 대해 수득한 특정 용액 250 g을 실온에서 처음에 충전하였다(표 4 참조). 이어서, 37 중량% 염산 또는 25 중량% 수산화 나트륨 용액의 혼합에 의해 표에 보고된 pH를 설정하였다. 1,4-사이클로헥산다이온(알드리치(Aldrich))을 고체 형태로 혼합하였다. 사용된 사이클로헥산다이온의 양은 표 4에 나타내었다. 혼합물을 실온에서 2 시간 동안 교반하여 사이클로헥산다이온을 완전히 용해시켰다. 이렇게 수득된 용액을 성능 시험에 사용하였다.

[0445] [표 4] 본 발명의 조성물의 실시예

실시예	출발 중합체		pH	1,4-CHD[3] [몰%]	PG[4] [중량%]
EF1	H1	PVFA, K 45; HG 70%	2.0	15	13.3
EF2	H2	PVFA, K 90; HG >95%	1.0	8	6.2
EF3	H2	PVFA, K 90; HG >95%	1.0	5	6.0
EF4	H3	PVFA, K 90; HG70%	1.0	8	8.9
EF5	H4	PVFA, K 90; HG50%	3.0	2	10.0
EF6	H4	PVFA, K 90; HG50%	3.0	5	5.5
EF7	H4	PVFA, K 90; HG50%	3.0	8	9.8
EF8	H5	PVFA, K 90; HG40%	3.0	8	10.8
EF9	H6	PVFA, K 90; HG35%	3.0	8	11.1
EF10	H7	PVFA, K 120; HG50%	3.0	8	8.1
EF11	H8	Copo VFA/NaAS=80/20, K 90, HG 50%	3.0	8	12.5
EF12	H9	Copo VFA/NaAS=80/20, K 90, HG >95%	1.4	5	7.9
EF13	H10	Copo VFA/NaAS=70/30, K 55, HG >95%	3.0	15	9.9
EF14	H11	Copo VFA/NaAS=70/30, K 55, HG 52%	3.0	15	15.5
EF15	H12	Copo VFA/NaAS=70/30, K 85, HG >95%	3.0	5	11.5
EF16	H13	Copo VFA/NaAS=70/30, K 90, HG >95%	2.0	2	8.4
EF17	H13	Copo VFA/NaAS=70/30, K 90, HG >95%	2.0	5	8.4
EF18	H13	Copo VFA/NaAS=70/30, K 90, HG >95%	2.0	8	8.5
EF19	H14	Copo VFA/NaAS=70/30, K 90, HG 50%	4	1	10.5
EF20	H14	Copo VFA/NaAS=70/30, K 90, HG 50%	4	2	10.6
EF21	H14	Copo VFA/NaAS=70/30, K 90, HG 50%	4	5	10.7
EF22	H14	Copo VFA/NaAS=70/30, K 90, HG 50%	4	8	11.0
EF23[1]	H15	Copo VFA/NaAS=70/30, K 120, HG 50%	4	5	10.2
EF24	H16	Copo VFA/NaAS=70/30, K 122, HG >95%	2.5	2	5.5
EF25	H16	Copo VFA/NaAS=70/30, K 122, HG >95%	2.5	5	5.6
EF26	H16	Copo VFA/NaAS=70/30, K 122, HG >95%	2.5	8	5.7

[0446]

실시예	출발 중합체		pH	1,4-CHD[3] [몰%]	PG[4] [중량%]
EF27	H17	Copo VFA/NaAS=70/30, K 122, HG 50%	3	2	6.7
EF28	H17	Copo VFA/NaAS=70/30, K 122, HG 50%	3	5	6.7
EF29	H17	Copo VFA/NaAS=70/30, K 122, HG 50%	3	8	6.8
EF30	H18	Copo VFA/NaAS=60/40, K 90, HG >95%	2.3	5	10.1
EF31 [2]	H19	Copo VFA/VAc=70/30, K 84, HG >95%	1.0	5	5.4
EF32 [2]	H20	Copo VFA/VAc=60/40, K 74, HG >95%	1.0	5	5.4
EF33 [2]	H21	Copo VFA/VAc=50/50, K 684, HG >95%	1.0	5	5.4
EF34 [1]	H22	Copo VFA/AN/Na itaconate = 49.5/49.5/1.0, K 174, HG >95%	1.5	5	5.6
EF35 [1]	H22	Copo VFA/AN/Na itaconate = 49.5/49.5/1.0, K 174, HG >95%	1.5	8	5.8
EF36 [1]	H23	Copo VFA/NaAS/AN = 50/30/20, K 90, HG >95%	1.5	5	11.9
EF37	H24	Copo VFA/DADMAC=70/30, K 80, HG >95%	2	5	9.8
EF38	PA1		2	5	9.6
EF39	PA2		2	5	10.1
EF40	PA3		2	5	8.2
EF41	PA4		2	5	4.1
EF42	PA5		2	5	4.2
EF43	PA6		2	5	3.2
EF44	SP1	호프만 분해 생성물	1	5	2.3

[0447]

[0448] HG: 가수분해도

[0449] [1] HCl 가수분해

[0450] [2] 완전히 가수분해된 VAc

[0451] [3] 1,4-CHD: 중합체의 1 차 아미노기 및 아미딘기의 총량을 기준으로 한 혼합된 1,4-사이클로헥산다이온의 양(몰%)

[0452] [4] PG: 상대-이온 없는 중합체 함량

[0453] 성능 실시예

[0454] 우드-프리 종이 제조의 일반적인 절차

[0455] 표백된 자작 나무(birch) 설페이트 및 표백된 가문비 나무(spruce) 설파이트의 70/30 혼합물을 섬유 다발이 없어질 때까지 4 %의 고형물 농도로 실험실 펄프화기(pulper)에서 휘젓고 30 내지 35의 자유도를 수득하였다. 이어서, 휘저은 펄프를 광학 표백제(블랑코퍼(Blankophor)® PSG, 바이엘(Bayer AG)) 및 양이온성 전분(하이캣(HiCat)® 5163A)과 혼합하였다. 양이온성 전분을 130 ℃ 및 1 분 체류 시간에 제트 쿠커(jet cooker)에서 10 중량% 전분 슬러리로 분해하였다. 광학 표백제는 시판 제품을 종이 스톡 현탁액의 건조 함량을 기준으로 0.5 중량%의 양으로 첨가하였다. 양이온성 전분은 종이 스톡 현탁액의 건조 함량을 기준으로 전분 0.5 중량%로 첨

가하였다. 스톡의 pH는 7 내지 8 범위였다. 이어서, 휘저은 스톡을 물로 0.35 중량%의 고체 농도로 희석시켰다. 다음 단계에서, 실시예 EF11 내지 EF33 및 EF36의 수성 조성물을 종이 스톡에 첨가하였다. 혼합된 양은 실시예에 따라 다양하였다.

[0456] 이어서, 500 ml의 특정 처리된 종이 스톡 현탁액을 침강 칼슘 카보네이트(PCC)로 이루어진 15 중량% 충전제 슬러리와 혼합하였다. 최종적으로 양이온 보유 보조제(폴리민(Polymin)® KE 540, 바스프 에스이)도 종이 스톡에 첨가하였다. 첨가된 보유 보조제의 양은 전체 종이 스톡 현탁액의 건조 함량을 기준으로 각 경우 0.01 중량%의 중합체(고체)였다.

[0457] 이와 같이하여 수득된 종이 스톡 현탁액을 사용하여 라피드-쾨텐(Rapid-Kothen) 시트-제조기에서 ISO 5269/2로 80 g/m^2의 종이를 제작하였다. 촉촉한 종이 시트를 후속적으로 90 ℃에서 7 분 동안 건조시켰다. 충전제를, 처리된 섬유상 물질과 혼합하고, 이에 따라 특정 슬러리 양을 조절하기 위해 다양한 충전제 양을 시도함으로써, 모든 실시예 및 참조예에 대해 약 25 중량%의 충전제 함량을 설정할 수 있다.

[0458] 참조예

[0459] 비교를 위해, 수성 조성물을 첨가하지 않고 우드-프리 종이를 제조하기 위한 일반적인 절차를 수행하여 종이 스톡 현탁액(및 이로부터의 종이 시트)을 제조하였다. 유사하게, 참조 시트의 충전제 함량은 25 중량%로 설정되었다.

[0460] 실시예 1 내지 24

[0461] 실시예 EF11 내지 EF33 및 EF36의 본 발명의 수성 조성물을 사용하여 우드-프리 종이를 제조하기 위한 절차에 따라 종이 시트를 제조하였다. 수성 조성물은, 섬유상 물질(고체)을 기준으로, 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체(고체) 0.12 중량%로 혼합되었다.

[0462] 비교예 1

[0463] 우드-프리 종이의 일반적인 제조 절차에 따라 종이 시트를 제조하였으나 단, H17(50 % 가수분해도 및 가수분해되지 않은 중합체에 대하여 122 K 값을 갖는 70/30 VFA/NaAS 공중합체)의 7 중량% 수성 용액을 본 발명의 수성 조성물 대신에 사용하였다. 수성 조성물은, 섬유상 물질(고체)을 기준으로, 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체(고체) 0.12 중량%로 혼합되었다.

[0464] 실시예 25 내지 48

[0465] 실시예 EF11 내지 EF33 및 EF36의 본 발명의 수성 조성물을 사용하여 우드-프리 종이를 제조하기 위한 절차에 따라 종이 시트를 제조하였다. 수성 조성물은, 섬유상 물질(고체)을 기준으로, 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체(고체) 0.24 중량%로 혼합되었다.

[0466] 비교예 2

[0467] 우드-프리 종이의 일반적인 제조 절차에 따라 종이 시트를 제조하였으나 단, H17(50 % 가수분해도 및 가수분해되지 않은 중합체에 대하여 122 K 값을 갖는 70/30 VFA/NaAS 공중합체)의 7 중량% 수성 용액을 본 발명의 수성 조성물 대신에 사용하였다. 수성 조성물은, 섬유상 물질(고체)을 기준으로, 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체(고체) 0.24 중량%로 혼합되었다.

[0468] 우드-프리 종이 시트의 시험

[0469] 일정한 23 ℃ 및 50 % 상대 습도로 컨디셔닝 챔버에서 12 시간 동안 보관한 후, 시트를 DIN 54540으로 건조 절단 길이에 대해, DIN 54516으로 내부 강도에 대해, DIN 53121으로 굴곡 강성에 대해 시험하였다. 그 결과를 표 5(0.12 % 혼합) 및 표 6(0.24 % 혼합)에 나타내었다.

[0470] [표 5] 섬유상 물질(고체)을 기준으로, 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체(고체) 0.12 중량%의 수성 조성물과 혼합된 우드-프리 종이 시트의 시험

실시예	수성 조성물	충전제 함량[%]	건조 절단 길이 [m]	내측(inner) 강도 [N]	굴곡 강성 [mN]
참조예	-	24.5	3614	127	47.2
비교예 1	-	24.5	4481	195	58.7
1	EF11	24.9	4698	232	59.1
2	EF12	25.1	4892	245	65.2
3	EF13	25.5	4256	188	56.9
4	EF14	24.8	4434	202	56.4
5	EF15	25.5	5187	288	69.2
6	EF16	24.9	4998	274	66.5
7	EF17	25.3	4912	281	67.3
8	EF18	24.7	4745	264	63.7
9	EF19	25.4	4691	231	59.3
10	EF20	25.3	4812	256	58.2
11	EF21	24.8	4790	261	60.1
12	EF22	25.1	4412	239	55.7
13	EF23	24.8	4789	258	56.9
14	EF24	24.7	5378	306	71.4
15	EF25	25.4	5511	339	70.1
16	EF26	25.1	5088	299	68.6
17	EF27	25.3	5290	311	72.3
18	EF28	25.5	5589	341	74.9
19	EF29	24.9	5134	302	68.4
20	EF30	24.5	4734	265	62.9
21	EF31	24.8	4911	287	65.3
22	EF32	24.7	4845	288	67.1
23	EF33	25.3	4723	276	65.9
24	EF36	25.0	4845	267	74.3

[0471]

[0472] 상기 성능 시험 데이터는, 각각의 경우, 중합체 H17 및 1,4-사이클로헥산다이온을 포함하는 본 발명의 조성물 EF27, EF28 또는 EF29(실시예 17, 18 및 19)의 사용이, 중합체 H17만을 사용하여 수득된 종이(비교예 1)에 비해, 종이에 대해 명백하게 향상된 강도를 유도한다는 것을 나타낸다.

[0473] [표 6] 섬유상 물질(고체)을 기준으로, 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체(고체) 0.24 중량%의 수성 조성물과 혼합된 우드-프리 종이 시트의 시험

실시예	수성 조성물	충전제 함량[%]	건조 절단 길이 [m]	내측 강도 [N]	굴곡 강성 [mN]
참조예	–	25.1	3614	127	47.2
비교예 2		25.3	4255	161	54.1
25	EF11	24.7	4378	188	55.4
26	EF12	25.4	4456	185	56.9
27	EF13	25.1	4199	164	57.4
28	EF14	25.2	4244	178	52.5
29	EF15	25.4	4819	212	59.6
30	EF16	24.6	4765	204	56.8
31	EF17	24.8	4734	209	58.4
32	EF18	24.8	4512	194	58.9
33	EF19	25.2	4434	181	55.8
34	EF20	25.0	4687	193	56.6
35	EF21	25.3	4538	206	58.6
36	EF22	24.6	4227	189	53.2
37	EF23	24.7	4511	211	54.4
38	EF24	25.1	5017	234	64.2
39	EF25	25.3	4945	241	63.2
40	EF26	24.5	4845	229	61.9
41	EF27	25.4	5023	214	68.2
42	EF28	25.3	5123	281	69.9
43	EF29	24.7	4840	254	65.6
44	EF30	24.5	4478	223	58.9
45	EF31	24.6	4411	221	61.7
46	EF32	24.9	4528	218	63.7
47	EF33	25.1	4498	244	62.9
48	EF36	25.2	4634	217	69.6

[0474]

[0475] 상기 성능 시험 데이터는, 각각의 경우, 중합체 H17 및 1,4-사이클로헥산다이온을 포함하는 본 발명의 조성물 EF27, EF28 또는 EF29(실시예 41, 42 및 43)의 사용이, 중합체 H17만을 사용하여 수득된 종이(비교예 2)에 비해, 종이에 대해 명백하게 향상된 강도를 유도한다는 것을 나타낸다.

[0476] 시험 라이너 실시예 A1 내지 A44를 제조하기 위한 일반적인 절차

[0477] 보조제로 사용되는 추가 화합물:

[0478] 보유 보조제: 고체 함량 43 %, 양이온성 전하 밀도 1.7 밀리몰/100 g 및 K 값 240을 갖는 퍼콜(Percol) 540 폴리아크릴아마이드 에멀젼.

[0479] 종이 스톡의 전처리:

[0480] 100 % 폐지 스톡(품종(variety) 1.02, 1.04, 4.01의 혼합물)을 섬유 다발이 없어질 때까지 4 중량%의 농도로 펄프화기에서 수돗물로 휘젓고 40 ° SR의 자유도로 정제기에서 분쇄하였다. 이 재료를 후속적으로 수돗물로 희석하여 0.8 중량%의 농도가 되도록 하였다.

[0481] 상기 종이 스톡은 배수(drainage) 테스트에서 SR 40의 쇼퍼-리글러(Schopper-Riegler) 값을 나타냈다.

[0482] 이와 같이 전처리된 폐지-기반 종이 스톡을 실시예 EF1 내지 EF44의 표 7의 본 발명 조성물과 교반 하에 혼합하였다. 수성 조성물은, 섬유상 폐지 물질(고체)을 기준으로 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체(고체) 0.3 중량%로 혼합되었다.

[0483] 이어서 보유 보조제(퍼콜 540)를 1 중량% 수용액의 형태로 종이 스톡에 첨가하였고, 이는 섬유질 폐지 물질(고체)을 기준으로 중합체(고체) 0.04 중량%가 사용되었다는 것을 의미한다. 종이 스톡의 pH는 일정한 pH 7로 유지되었다(5 중량% 황산에 의함).

[0484] 이어서 프랑스의 테크 팝(Tech Pap)의 동적 시트-형성기를 사용하여 시험 종이를 제조하였다. 후속적으로, 접촉 건조기를 사용하여 5 중량%의 종이 수분 함량으로 상기 종이를 건조시켰다.

[0485] 참조예(본 발명에 따르지 않음)

[0486] 참조를 위해, 본 발명의 수성 조성물을 첨가하지 않고, 시험 라이너를 제조하기 위한 일반적인 절차를 수행하여, 종이 스톡 현탁액 및 이로부터 종이 시트를 제조하였다.

[0487] 비교예 A1(본 발명에 따르지 않음)

[0488] 비교를 위해, 본 발명의 조성물 대신 중합체 H4를 사용하여, 시험 라이너를 제조하기 위한 일반적인 절차를 수행하여, 종이 스톡 현탁액 및 이로부터 종이 시트를 제조하였다. 혼합된 중합체 H4의 양은, 섬유상 폐지(고체)를 기준으로 1 차 아미노기를 갖는 중합체 0.3 중량%이 사용되도록 선택되었다.

[0489] 배수 시험

[0490] 전술한 종이 스톡 1 리터를 각 실시예에서 사용하고, 각각의 경우에, 표에 특정된 특정 수성 조성물을 교반 하에 연속적으로 혼합한 후, 쇼퍼-리글러 배수 시험기를 사용하여 600 ml의 양(여액)이 통과되는 시간(초)을 측정함으로써 배수시켰다. 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체(고체)의 농도는 각 경우 1 중량%이었다. 측정 결과를 표에 보고하였다.

[0491] 표 7에 정리된 종이가 후속적으로 제조되었다.

[0492] 시험 종이의 성능 시험

[0493] 종이를 50 % 상대 습도에서 24 시간 동안 컨디셔닝한 후 하기의 강도 시험을 수행하였다:

[0494] - DIN ISO 2758(최대 600 kPa) 및 DIN ISO 2759(600 kPa 이상)에 따른 파열 압력

[0495] - DIN 54518에 따른 SCT 단기간 압축 시험(스트립 내압쇄성의 정량화)

[0496] - DIN EN 23035에 따른 CMT 코로나(corona) 중간 시험(편평한 내압쇄성의 정량화)

[0497] 표 7의 결과로부터 명백한 바와 같이, 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체 및 1,4-사이클로헥산다이온을 포함하는 본 발명의 수성 조성물의 사용으로 종이 강도가 현저히 증가하였다.

[0498] [표 7] 성능 시험 결과

실시예	수성 조성물	중량부 (고체)[1)]	기본 중량 [g/m²]	배수 시간 [초]	CMT [N*m²/g]	CMT [%]	SCT [kN*m²/g]	SCT [%]	버스트 [kPa* m²/g]	버스트 [%]
참조예	---	---	120	60	1.61	0	1.24	0	2.56	0
비교예 A1	중합체 H4	0.3	121	40	1.77	10	1.38	12	2.86	12
A 1	EF1	0.3	121	70	1.93	20	1.50	21	3.04	19
A 2	EF2	0.3	120	35	1.96	22	1.47	19	3.09	21
A 3	EF3	0.3	121	38	1.91	19	1.51	22	3.09	21
A 4	EF4	0.3	122	37	1.93	20	1.47	19	3.04	19
A 5	EF5	0.3	121	35	1.99	24	1.51	22	3.17	24
A 6	EF6	0.3	120	35	1.93	20	1.50	21	3.04	19
A 7	EF7	0.3	121	35	1.96	22	1.47	19	3.16	23
A 8	EF8	0.3	120	34	1.97	23	1.45	18	3.0	17
A 9	EF9	0.3	120	39	1.78	11	1.38	12	2.85	11
A 10	EF10	0.3	121	28	1.97	23	1.47	19	3.06	20
A 11	EF11	0.3	121	45	1.99	24	1.51	22	3.16	23
A 12	EF12	0.3	120	41	1.93	20	1.47	19	3.09	21
A 13	EF13	0.3	120	42	1.95	22	1.50	21	3.05	20
A 14	EF14	0.3	120	45	1.90	18	1.46	19	3.01	17
A 16	EF16	0.3	120	44	1.97	23	1.47	19	3.01	17
A 17	EF17	0.3	120	47	1.91	19	1.51	22	3.0	17
A 18	EF18	0.3	120	41	1.93	20	1.47	19	3.17	24
A 24	EF24	0.3	121	44	1.93	20	1.50	20	3.02	18
A 25	EF25	0.3	120	49	1.89	17	1.45	18	3.09	21
A 26	EF26	0.3	121	45	1.93	20	1.50	21	3.15	23
A 27	EF27	0.3	120	41	1.95	22	1.45	18	3.0	17
A 28	EF28	0.3	120	41	2.01	25	1.51	22	3.16	23
A 31	EF31	0.3	120	32	1.81	13	1.42	15	2.89	13
A 32	EF32	0.3	121	41	1.83	14	1.40	13	2.91	14
A 33	EF33	0.3	120	41	1.8	12	1.40	13	2.89	13
A 34	EF34	0.3	120	43	2.01	25	1.50	20	3.16	23
A 35	EF35	0.3	120	45	2.0	24	1.5	20	2.14	22
A 37	EF37	0.3	121	50	1.77	10	1.36	11	2.84	11
A 39	EF39	0.3	120	47	1.95	21	1.50	21	3.04	19
A 40	EF40	0.3	120	41	1.78	10	1.38	12	2.85	12

[0499]

A 41	EF41	0.3	120	43	2.0	24	1.5	20	3.12	22
A 42	EF42	0.3	121	45	1.96	22	1.51	22	3.07	20
A 43	EF43	0.3	120	48	1.78	11	1.36	11	2.86	12
A 44	EF44	0.3	120	80	1.93	20	1.50	20	3.02	18

[0500]

[0501] [1)] 본 발명의 수성 조성물의 형태로 사용되는 1 차 아미노기 및/또는 아미딘기를 갖는 중합체(고체)의 양.

[0502] CMT, SCT 및 버스트(Burst)의 %는 각각의 경우 참조예 대비 % 증가율을 나타낸다.

[0503] 상기 성능 시험 데이터는, 각 경우, 중합체 H4 및 1,4-사이클로헥산다이온을 각각 포함하는 본 발명의 조성물 EF5, EF6 또는 EF7(실시예 EF5, EF6 또는 EF7)의 사용으로, 중합체 H4만을 사용하여 수득한 종이(비교예 A1)에 비해, 종이에 대해 명백하게 향상된 강도가 유도된다는 것을 나타내었다.