



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월28일

(11) 등록번호 10-1434689

(24) 등록일자 2014년08월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 226/02 (2006.01) *C08F 220/00* (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2008-7030869
- (22) 출원일자(국제) 2007년05월18일
 심사청구일자 2012년04월18일
- (85) 번역문제출일자 2008년12월18일
- (65) 공개번호 10-2009-0029217
- (43) 공개일자 2009년03월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2007/011915
- (87) 국제공개번호 WO 2007/136756
 국제공개일자 2007년11월29일
- (30) 우선권주장
 60/801,566 2006년05월18일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

- JP2000143798 A*
- JP2004113902 A*
- JP2000001595 A
- JP2005171410 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

- (73) 특허권자
허큘레스 인코포레이티드
 미국 19808 텔라웨어주 월밍تون 허큘레스 로드 500
- (72) 발명자
구, 큐밍
 미국 19701 텔라웨어주 베어 로즈 힐 드라이브 53
스타이브, 로널드, 알.
 미국 19707 텔라웨어주 호케신 톰슨 드라이브 156
- (74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 종이 및 제지용 첨가제로서의 마이클 부가 반응 부가물

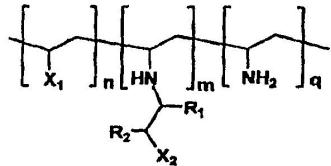
(57) 요 약

본 발명은 비닐아민과, 아미드, 에스테르 및 산을 포함하는 α, β -불포화 알킬 카르보닐 화합물, 특히 아크릴아미드의 수종의 마이클 부가 반응 부가물을 개시한다. 추가적으로, 이러한 마이클 부가 반응 부가물의 제조 방법을 설명한다. 이러한 부가물은 일반적으로 종이 제조에 유용하며, 제지기를 사용하여 페이퍼보드(paperboard) 제품을 제조하기 위한 건조 강도 강화용 첨가제로서 특히 유용하다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식의 구조를 포함하는 마이클 부가 반응(Michael addition) 부가물.



상기 식에서, X_1 은 카르복실, 카르복사미드, 히드록실, 아민, 알킬아민, 알카녹실, 알케닐, 알키닐, 니트로 및 시아노 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

X_2 는 카르복사미드, 아민, 아세톡실, 알케닐, 알키닐, 니트로 및 시아노 기로 이루어진 군으로부터 선택되거나 또는 화학식 $Y-R_3$ (여기서, Y 는 카르복사미드, 술폰아미드, 술폰이미드, 술포닐, 포스포닐 및 NH 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R_3 은 H , OH , NH_2 , SH , 단쇄 (C_1-C_5) 알킬 및 장쇄 (C_6-C_{22}) 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택됨)의 구조를 추가로 포함하는 것이며,

R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이할 수 있고, H , 알킬, 알케닐, 알키닐, 카르보닐, 카르복실 및 카르복사미드 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, m , n 및 q 는 중합체 내에 무작위로 분포된 그의 반복 단위의 수를 나타내는 양의 정수이고, $m+q$ 는 2,000 내지 20,000의 범위이고, $m/(m+q)$ 는 2/100 내지 95/100의 범위이며, n 은 0 내지 18,000 사이의 양의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, X_2 가 카르복사미드, 아민, 아세톡실, 알케닐, 알키닐, 니트로 및 시아노 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 마이클 부가 반응 부가물.

청구항 3

제1항에 있어서, X_2 가 화학식 $Y-R_3$ (여기서, Y 는 카르복사미드, 술폰아미드, 술폰이미드, 술포닐, 포스포닐 및 NH 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R_3 은 H , OH , NH_2 , SH , 단쇄 (C_1-C_5) 알킬 및 장쇄 (C_6-C_{22}) 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택됨)의 구조를 추가로 포함하는 것인 마이클 부가 반응 부가물.

청구항 4

제3항에 있어서, Y 가 $CONH$ 기이고, R_3 이 $CHOHCHO$ 또는 H 인 마이클 부가 반응 부가물.

청구항 5

제3항에 있어서, R_1 및 R_2 가 H , 메틸 및 카르복실로 이루어진 군으로부터 선택되고, Y 가 카르복사미드이며, R_3 이 H , OH 및 메틸로 이루어진 군으로부터 선택되고, $m+n$ 이 2,000 내지 10,000의 범위이고, $n/(m+n)$ 이 2/10 내지 8/10의 범위인 마이클 부가 반응 부가물.

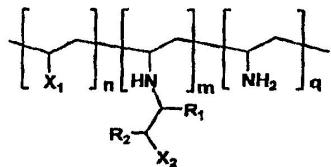
청구항 6

삭제

청구항 7

- 폴리비닐아민을 얻는 단계,
- 폴리비닐아민을 반응 매질 중에 용해시키는 단계, 및
- 용해된 폴리비닐아민을 10°C 내지 90°C의 반응 온도 및 알칼리 조건 하에서, 15분 내지 12시간 동안, 전자-

당김 기에 컨쥬케이트된 하나 이상의 불포화 결합을 가지는 화합물과 반응시켜, 하기 화학식의 구조를 포함하는 마이클 부가 반응 부가물을 생성하며, 상기 전자-당김 기에 컨쥬케이트된 불포화 결합을 가지는 화합물은 아크릴아미드, N-알킬아크릴아미드, 메타크릴아미드, 메틸 아크릴레이트, 디메틸 말레이트, N-알킬메타크릴아미드, N-(2-메틸프로판술온산)아크릴아미드, N-(글리콜산)아크릴아미드, N-[3-(프로필)트리메틸암모늄 클로라이드]아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 2-(메타크릴로일옥시)에틸]-트리메틸암모늄 클로라이드, N-[3-(디메틸아미노)프로필]메타크릴아미드, 및 N-에틸아크릴아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 단계를 포함하는, 마이클 부가 반응 부가물의 제조 방법.



상기 식에서, X_1 은 카르복실, 카르복사미드, 헤드록실, 아민, 알킬아민, 알카녹실, 알케닐, 알키닐, 니트로 및 시아노 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

X_2 는 카르복사미드, 아민, 아세톡실, 알케닐, 알키닐, 니트로 및 시아노 기로 이루어진 군으로부터 선택되거나 또는 화학식 $Y-R_3$ (여기서, Y 는 카르복사미드, 술폰아미드, 술폰이미드, 술포닐, 포스포닐 및 NH 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R_3 은 H, OH, NH₂, SH, 단쇄 (C_1-C_5) 알킬 및 장쇄 (C_6-C_{22}) 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택됨)의 구조를 추가로 포함하는 것이며,

R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이할 수 있고, H, 알킬, 알케닐, 알키닐, 카르보닐, 카르복실 및 카르복사미드 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, m , n 및 q 는 중합체 내에 무작위로 분포된 그의 반복 단위의 수를 나타내는 양의 정수이고, $m+q$ 는 2,000 내지 20,000의 범위이고, $m/(m+q)$ 는 2/100 내지 95/100의 범위이며, n 은 0 내지 18,000 사이의 양의 정수이다.

청구항 8

제7항에 있어서, 폴리비닐아민의 분자량 (M_w)이 100,000 내지 1,000,000 달톤의 범위인 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 반응 매질 중 폴리비닐아민이 1 내지 50% 고형분인 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 반응 매질이 물 또는 유기 용매를 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 용해된 폴리비닐아민을 2시간 내지 5시간 동안, 전자-당김 기에 컨쥬케이트된 하나 이상의 불포화 결합을 갖는 화합물과 반응시키는 것인 방법.

청구항 12

제7항에 있어서, 전자-당김 기에 컨쥬케이트된 불포화 결합을 갖는 화합물이 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 메틸 아크릴레이트 및 디메틸 말레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 13

제1항의 마이클 부가 반응 부가물을, 종이 제품을 위한 건조 강도 강화용 수지(dry strength resin)로 사용하는 방법.

청구항 14

제1항의 마이클 부가 반응 부가물을, 종이 제품을 위한 습윤 강도 강화용 수지(wet strength resin)로 사용하는

방법.

청구항 15

제1항의 마이클 부가 반응 부가물을, 크레이핑 접착제(creping adhesive)로 사용하는 방법.

청구항 16

제1항의 마이클 부가 반응 부가물을, 접착제로 사용하는 방법.

청구항 17

제1항의 마이클 부가 반응 부가물을, 제지용 배수 보조제(drainage aid) 또는 정착 보조제(retention aid)로 사용하는 방법.

청구항 18

제1항의 마이클 부가 반응 부가물을, 수(水) 처리용 응집제로 사용하는 방법.

청구항 19

제1항의 마이클 부가 반응 부가물을, 수(水) 처리용 응고제로 사용하는 방법.

청구항 20

제1항의 마이클 부가 반응 부가물을, 제지 공정 및 수(水) 처리용 퇴적 억제제(deposit control agent)로 사용하는 방법.

청구항 21

아크릴아미드, N-알킬아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-알킬메타크릴아미드 및 아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는, 전자-당김 기에 컨쥬케이트된 하나 이상의 불포화 결합을 가지는 단량체
와 반응시킨 폴리비닐아민의 공중합체 또는 삼원공중합체
를 포함하는 마이클 부가 반응 부가물.

청구항 22

제12항에 있어서, 전자-당김 기에 컨쥬케이트된 불포화 결합을 갖는 화합물이 아크릴아미드 및 메타크릴아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 23

제22항의 방법에 의해 제조된 마이클 부가 반응 부가물을, 건조 강도 강화용 수지; 습윤 강도 강화용 수지; 크레이핑 접착제; 제지 공정용 배수 보조제 또는 정착 보조제; 또는 제지 공정용 퇴적 억제제로 사용하는 방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 비닐아민과, 전자-당김 기(electron-withdrawing group)에 컨쥬케이트된 불포화 결합을 가지는 다양한 화합물의 마이클 부가 반응(Michael addition) 부가물, 및 비닐아민 부가물의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 폴리비닐아민과, 아미드, 에스테르 및 산을 포함하는 α , β -불포화 알킬 카르보닐 화합물의 마이클 부가 반응 부가물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 부가물의, 건조 강도 강화용 첨가제 및/또는 제지용 정착/배수 보조제로서의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

폴리비닐아민은 많은 산업적 및 제약적 적용 분야에서 사용되어 왔다. 제지 산업에서, 폴리비닐아민은 정착/배수 보조제로서 뿐만 아니라 건조 및/또는 습윤 강도 강화용 첨가제로서도 사용되어 왔다. 폴리비닐아민은 분자쇄가 없는 선형 골격 구조를 가지며, 2개의 탄소 단위마다 1개의 1차 아민기를 보유한다. 이 중합체는 수성 계

내에서 양이온성이 높으며, 고밀도의 1차 아민으로 인해 넓은 pH 범위를 갖는다. 따라서, 상기 중합체는 다양한 산업적 적용 분야에 적합한, 강한 수소 결합능을 갖는다.

[0003] 폴리비닐아민은 전형적으로, N-비닐포름아미드 단량체의 자유 라디칼 중합 후, 1차 아민을 탈보호시키고 포름산을 방출시키는 직접적인 염기- 또는 산-촉매화된 가수분해에 의해 제조되어 왔다. 미국 특허 제4,421,602호에 개시된 바와 같이, N-비닐포름아미드 단위 및 비닐아민 단위를 함유하는 N-비닐포름아미드의 부분적으로 가수분해된 수용성 호모중합체도 제조된 바 있다. 미국 특허 제2,721,140호는 높은 습윤 강도를 갖는 종이를 제조하기 위한 첨가제로서의 폴리비닐아민의 용도를 개시하고 있다. 또한, 미국 특허 제4,421,602호도, 제지 공정 중에서 응집의 효율, 미세입자의 정착(retention) 및 펄프 섬유의 배수율을 증가시키기 위한, 폴리비닐아민 및 50% 가수분해된 폴리비닐포름아미드의 용도를 개시하고 있다. 미국 특허 제5,961,782호는 가교결합가능한 크레이핑(creping) 접착제 제제를 제조하기 위한 폴리비닐아민의 용도를 개시하고 있다. 미국 특허 제6,159,340호는 종이 및 페이퍼보드(paperboard) 제조시 건조 및 습윤 강도 강화용 첨가제로서의 폴리비닐아민 및 50% 가수분해된 폴리비닐포름아미드의 제지에서의 용도를 개시하고 있다. 미국 특허 제6,616,807호 및 제6,797,785호는 종이 산업에서의 배수 보조제, 응집제 및 정착 보조제로서의 폴리비닐아민의 용도를 개시하고 있다. 폴리비닐아민 및 그의 유도체의 독특한 특성 및 넓은 적용 분야에도 불구하고, 여전히 폴리비닐아민의 다른 대안들이 요구되고 있다.

[0004] 미국 특허 제4,774,285호에 개시된 바와 같이, N-비닐포름아미드 단량체는 추가적인 비닐 단량체, 예를 들어, 비닐 아세테이트와 공중합된 뒤, 후속적인 가수분해를 통해 비닐아민 및 비닐 알콜의 수용성 공중합체를 생성할 수 있다. 이러한 수용성 공중합체는 제지용 건조 및 습윤 강도 강화용 첨가제로서 사용될 수 있다. 또한, 미국 특허 제5,630,907호는 비닐아민 단위 및 아크릴산 단위를 함유하는 공중합체 조성물 및 이들의 적용을 개시하고 있다. 미국 특허 제6,797,785호는 역 유화 중합(reverse emulsion polymerization)을 통한, 비닐아민 단위 및 디알릴디메틸암모늄 (클로라이드) ("DADMAC") 단위 또는 아크릴아미드 단위를 함유하는 공중합체 조성물, 및 이러한 공중합체의 제지 산업을 위한 응집제 및 응고제로서의 용도를 개시하고 있다. 유럽 특허 제0251182호는 제지시 사용되기 위한 비닐아민 단위 및 아크릴로니트릴 단위를 함유하는 공중합체의, 배수, 정착제, 및 종이 제품의 건조 강도 강화용 수지를 증가시키기 위한 습식 최종 첨가제로서의 용도를 개시하고 있다. 일반적으로, 이러한 공중합체 조성물은 선형으로 C-C 결합을 통해 무작위로 서로 연결된 비닐아민 단량체 및 추가적인 비닐 단위를 함유하며, 이러한 조성물은 중합체 골격 중 비닐아민 단위의 밀도를 감소시킴으로써, 폴리비닐아민에 비해 낮은 양이온 전하 밀도를 부여한다.

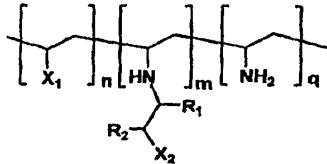
[0005] 1차 아민의 변형에 의한 폴리비닐아민의 유도체화는, 개선된 물리적 특성 및 적용 특성을 가지는 폴리비닐아민 유사체를 제조하기 위한 대안적인 접근법이다. 예를 들어, 미국 특허 제5,292,441호는 폐수 정화를 위한 응집제로서의 4차화된(quaternized) 폴리비닐아민의 용도를 개시하고 있으며, 상기 4차화된 폴리비닐아민은 메틸 클로라이드, 디메틸 솔레이트 또는 벤질 클로라이드와 같은 4차화제(quaternizing agent)와 폴리비닐아민의 반응으로부터 얻어진다. 미국 특허 제5,994,449호는 폴리(비닐아민-코-비닐 알콜) 공중합체 및 폴리아미노아미드의 혼합물과 에피할로히드린의 반응 생성물인 수지 조성물 및 이 조성물의 크레이핑 접착제로서의 용도를 개시하고 있다.

[0006] 본 발명은 마이클 부가 반응을 통한 폴리비닐아민의 변형에 관한 것이다. 마이클 부가 반응은 전자-당김 기에 컨쥬게이트된 α, β -불포화 결합, 특히, 사슬이 연장된 산물이 생성되는 α, β -불포화 카르보닐 화합물에 대한 친핵체(nucleophile)의 컨쥬게이트 부가를 포함하는 화학 반응이다. 이 부가 반응의 흥미로운 장점 중 하나는 반응에 의해 방출되는 부산물이 없다는 것이다. 그 결과, 마이클 부가 반응은 유기 합성에서 널리 이용되며, 많은 경우 중합체 화학 분야에도 적용된다.

발명의 요약

[0008] 본 발명은 비닐아민, 예컨대, 비닐아민 호모중합체 (폴리비닐아민), 비닐아민 공중합체 또는 비닐아민 삼원공중합체와, 전자-당김 기에 컨쥬게이트된 α, β -불포화 결합을 가지는 화합물, 특히, α, β -불포화 알킬 카르보닐 화합물의 마이클 부가 반응 산물에 관한 것이다. 이 조성물에서, 불포화 알킬 카르보닐 화합물은 비닐아민, 바람직하게는 폴리비닐아민의 1차 아민이 불포화 잔기로 친핵체 부가되는 것을 통해 N-C 결합을 형성하여 비닐아민 골격 상에 붙게 되고, 여기서, 불포화 이중 결합은 그후 포화된다.

[0009] 일반적으로, 본 발명은 하기 화학식을 갖는 마이클 부가 반응 부가물에 관한 것이다.



[0010] [0011] 상기 식에서, X_1 은 카르복실, 카르복사미드, 히드록실, 알킬아민, 알카녹실, 알케닐, 알키닐, 니트로 및 시아노 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, X_2 는 임의의 전자-당김 기 또는 아민을 포함하며,

[0012] R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이할 수 있고, H, 알킬, 알케닐, 알키닐, 카르보닐, 카르복실 및 카르복사미드 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0013] m , n 및 q 는 중합체 내에 무작위로 분포된 그의 반복 단위의 수를 나타내는 양의 정수이고,

[0014] $m+q$ 는 2,000 내지 20,000의 범위이고,

[0015] $m/(m+q)$ 는 2/100 내지 95/100의 범위이며,

[0016] n 은 0 내지 18,000 사이의 양의 정수이다. n 이 0인 경우, 마이클 부가 반응에 사용된 중합체는 폴리비닐아민 호모중합체이다.

[0017] 구체적으로, 아크릴아미드 또는 디메틸 말레이이트를, 첨가된 화합물 대 반복 단위를 기준으로 한 비닐아민의 다양한 몰비로, 마이클 부가 반응에 의해 비닐아민에 부가시킨다. 폴리비닐아민의 경우, 폴리비닐아민의 모든 반복 단위는 1개의 1차 아민을 갖고 분자량이 낮다. 각 반복 단위에 하나의 화합물을 추가하면 폴리비닐아민의 총 중량은 증가하지만, 수성 매질 중에서 중합체의 물리적인 크기와 분자 구조에는 거의 영향이 없다. 부가 반응 후, 폴리비닐아민 중의 전부는 아닐지라도 많은 1차 아민이, 첨가된 화합물 대 반복 단위의 몰비에 따라 2차 아민으로 전환된다. 아크릴아미드를 사용하는 경우, 3-알킬아미노-프로피온아미드 관능기가 형성되어, 중합체의 선형 골격으로부터 분지되어 나온다. 분지된 아미드기는 수성 매질 중 폴리비닐아민의 물리적 특성을 변화시키며, 분자간 및 분자내 상호작용을 강화시키고, 그의 물에 대한 결합 능력을 감소시킨다. 화학적으로, 1차 아민은 2차 아민으로 전환되며, 이는 중합체의 양이온 전하 밀도를 낮춘다. 실질적으로, 이러한 물리적 및 화학적 특성의 변화는 궁극적으로, 펠프 섬유에 대한 결합 친화성, 가교결합능, 및 다른 중합체와의 상호작용 등과 같은 적용 특성에 영향을 미친다.

[0018] 비닐아민의 마이클 부가 반응은 일반적으로 반응 매질 중에서, 전형적으로 수중에서, 비닐아민의 고형분 함량 약 10 내지 20%에서 실시한다. 부가 반응은 아민이 자유롭고 반응에 이용가능한 상태인, 알칼리 조건 하에서 실시한다. 반응은 일반적으로 승온에서 약 2 내지 5시간 동안 어떠한 촉매도 사용하지 않고 수행한다.

[0019] 비닐아민과 아크릴아미드 또는 디메틸 말레이이트의 마이클 부가 반응 부가물은 제지용 첨가제로 사용될 경우, 제지기를 이용하여 제조된 종이 제품에, 폴리비닐아민에 비해 개선되거나 동등한 건조 강도를 제공한다. 이 물질은 건조 펠프를 기준으로 약 0.01% 내지 약 0.5%의 처리 수준에서 효과적이다. 또한, 이 생성물은 펠프 섬유에 양호한 배수 및 정착 특성을 부여한다.

[0020] 본 발명의 조성물은 가장 광범위하게는, 전자-당김 기에 컨쥬게이트된 α, β -불포화 결합을 가지는 화합물을, 비닐아민, 예컨대, 비닐아민 호모중합체 (폴리비닐아민), 비닐아민 공중합체 또는 비닐아민 삼원공중합체, 바람직하게는 폴리비닐아민의 아민기에 부가하여 제조할 수 있다. 조성물은 하기 화학식 A에서,

[0021] R_1 및 R_2 는 H, 임의의 알킬, 알케닐, 알키닐, 카르보닐, 카르복실 또는 카르복사미드이고,

[0022] Y는 카르보닐, 카르복실, 카르복사미드, 술폰아미드, 술폰이미드, 술포닐 또는 포스포닐 기이고,

[0023] R_3 은 H, OH, NH₂, SH 또는 임의의 단쇄 (C_1-C_5) 및 장쇄 (C_6-C_{22}) 알킬기이고,

[0024] Z는 니트로, 시아노 또는 당업계에 알려진 다른 전자-당김 기이고,

[0025] X_1 은 상술한 바와 같고, q 및 m 은 각각 비닐아민의 반복 단위 및 반응된 비닐아민의 반복 단위를 나타내고, 전체 $q+m$ 또는 r은 약 2,000 내지 약 20,000 사이의 임의의 수이고,

- [0026] $m/(m+q)$ 은 약 2/100 내지 약 95/100이며,

[0027] n 은 0 내지 18,000 사이의 양의 정수인 구조를 갖는 반복 단위를 포함한다. $n=0$ 인 경우, 마이클 부가 반응에 사용된 중합체는 폴리비닐아민 호모중합체이다.

[0028] 그러나, 가장 바람직한 것은, 하기 화학식 A에서,

[0029] R_1 은 H, 카르복실산 또는 카르복실레이트 메틸 에스테르이고,

[0030] R_2 는 H 또는 메틸이고,

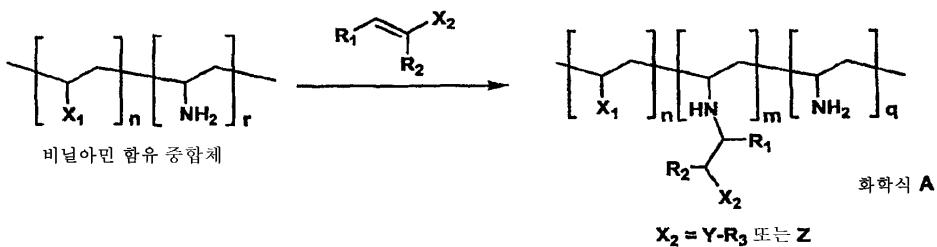
[0031] Y는 카르복실아미드 또는 카르보닐이고,

[0032] R_3 은 H, NH_2 또는 OH이고,

[0033] $m+q$ 는 약 2,000 내지 약 10,000 사이의 임의의 수이고,

[0034] $m/(m+q)$ 은 약 1/20 내지 약 95/100이고,

[0035] n 은 0인, 카르보닐 기에 컨쥬게이트된, 컨쥬게이트된 이중 결합을 갖는 화합물과 폴리비닐아민의 마이클 부가물 조성물이다.

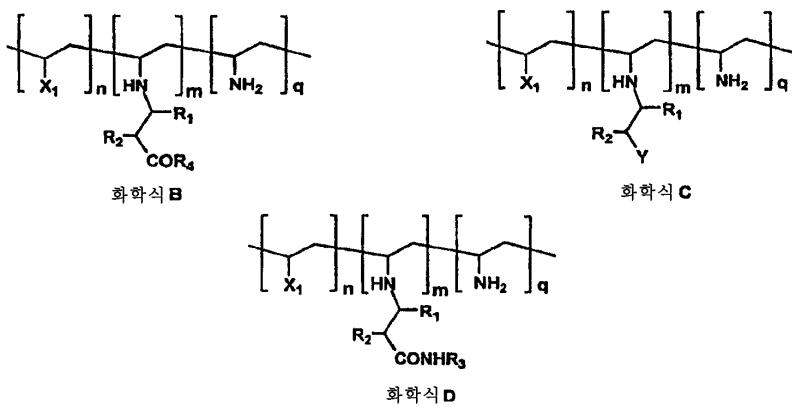


- [0036]

본 발명에 속하는 조성물의 바람직한 군에서, 부가 반응에 아크릴아미드가 사용된다. 아크릴아미드 대 비닐아민 반복 단위의 몰비는 바람직하게는 약 0.05보다 크지만 약 1보다는 작다. 몰비가 약 1이면, 비닐아민의 모든 1차 아민이 아크릴아미드와 반응하게 된다. 하나 이상의 비닐아민 반복 단위는 아크릴아미드, 또는 전자-당김기에 친수화된 α , β -불포화 기를 갖는 다른 화합물과 반응하여, 상기 화학식 A에 나타낸 바와 같은 구조를 형성한다. 더욱 바람직하게는, 아크릴아미드 대 폴리비닐아민 중 비닐아민 반복 단위의 몰비는 약 0.2보다 크고 약 0.9보다 작다. 가장 바람직하게는, 아크릴아미드 대 반복 단위의 몰비는 약 0.67이며, 이 비율에서, 신규한 조성물은 페이퍼보드 제품에 바람직한 적용 특성을 제공한다.

[0038]

때로는, 마이클 부가 반응 부가물을 추가로 반응시켜, 하기 반응식에 나타낸 바와 같이 추가적인 관능성을 가지는 폴리비닐아민 유도체를 제조하는 것이 바람직하다. 대표예로서, 화학식 B에서 R_1 이 H 또는 COOCH_3 이고, R_2 가 H 또는 메틸이고, R_4 가 OCH_3 또는 NH_2 인 마이클 부가 반응 부가물은 산 또는 염기 조건 하에서, 부분적으로 또는 완전히 추가로 가수분해되어, 하기 화학식 B에서 R_1 이 H 또는 COOH 이고, R_2 가 H 또는 메틸이고, R_4 가 OH인 양쪽 성 중합체 조성물을 생성할 수 있다.



- [0039]

[0040] 또한, 카르복사미드 기를 갖는 화합물 (예를 들어, 아크릴아미드)과 폴리비닐아민의 마이를 부가 반응은, 알칼리 조건 하에서 나트륨 과할로겐화물을 사용하여 호프만(Hoffmann) 재배열을 통해 신규한 조성물로 전환될 수 있다. 신규한 중합체는 상기 화학식 C에서, R₁은 H 또는 알킬기이고, R₂는 H 또는 메틸이고, Y는 NH₂인 구조를 갖는다. 이 접근법에서, 추가적인 1차 아미노기가 생성되어, 폴리비닐아민 골격으로부터 뻗어나온다.

[0041] 또한, 아크릴아미드와 비닐아민의 마이를 부가 반응 부가물은 알데히드 또는 디알데히드와 반응하여, 아민기로부터 분지되어 나온 N-(1-치환된 히드록실메틸렌) 프로파온아미드 기를 갖는 변형된 폴리비닐아민을 생성할 수 있다. 이러한 신규한 타입의 중합체는 상기 화학식 D에서, R₃은 H 또는 CHOHR₄이고, R₄는 CHO 또는 임의의 알킬기 또는 치환된 알킬기이고, R₂는 H 또는 메틸인 구조를 갖는다. 디알데히드 화합물, 예컨대, 글리옥살을 사용하면, 반응성 관능기가 아크릴아미드와 비닐아민의 마이를 부가물에 도입된다. 글리옥살화된 마이를 부가물은 제지 용도를 위한 일시적인 습윤 강도 강화용 재료 또는 강화된 건조 강도 강화용 첨가제로 사용될 수 있다.

[0042] 구체적으로, 아크릴아미드 또는 디메틸 말레이이트를, 첨가된 화합물 대 반복 단위를 기준으로 한 비닐아민의 다양한 몰비로, 마이를 부가 반응에 의해 비닐아민에 부가시킨다. 폴리비닐아민의 경우, 폴리비닐아민의 모든 반복 단위는 1개의 1차 아민을 갖고 문자량이 낮다. 각 반복 단위에 하나의 화합물을 추가하면 폴리비닐아민의 총 중량은 증가하지만, 수성 매질 중에서 중합체의 물리적인 크기와 문자 구조에는 거의 영향이 없다. 부가 반응 후, 폴리비닐아민 중의 전부는 아닐지라도 많은 1차 아민이, 첨가된 화합물 대 반복 단위의 몰비에 따라 2차 아민으로 전환된다. 아크릴아미드를 사용하는 경우, 3-알킬아미노-프로파온아미드 관능기가 형성되어, 중합체의 선형 골격으로부터 분지되어 나온다. 분지된 아미드기는 수성 매질 중 폴리비닐아민의 물리적 특성을 변화시키며, 문자간 및 문자내 상호작용을 강화시키고, 그의 물에 대한 결합 능력을 감소시킨다. 화학적으로, 1차 아민은 2차 아민으로 전환되며, 이는 중합체의 양이온 전하 밀도를 낮춘다. 실질적으로, 이러한 물리적 및 화학적 특성의 변화는 궁극적으로, 펠프 섬유에 대한 결합 친화성, 가교결합능, 및 다른 중합체와의 상호작용 등과 같은 적용 특성에 영향을 미친다.

[0043] 비닐아민의 마이를 부가 반응은 일반적으로 반응 매질 중에서, 전형적으로 수중에서, 비닐아민의 고형분 함량 약 10 내지 20%에서 실시한다. 부가 반응은 아민이 자유롭고 반응에 이용가능한 상태인, 알칼리 조건 하에서 실시한다. 반응은 일반적으로 승온에서 약 2 내지 5시간 동안 어떠한 촉매도 사용하지 않고 수행한다.

[0044] 비닐아민과 아크릴아미드 또는 디메틸 말레이이트의 마이를 부가 반응 부가물은 제지용 첨가제로 사용될 경우, 제지기를 이용하여 제조된 종이 제품에, 폴리비닐아민에 비해 개선되거나 동등한 건조 강도를 제공한다. 이 물질은 건조 펠프를 기준으로 약 0.01% 내지 약 0.5%의 처리 수준에서 효과적이다. 또한, 이 생성물은 펠프 섬유에 양호한 배수 및 정착 특성을 부여한다.

발명의 상세한 설명

[0045] 본 발명의 조성물은 전자-당김 기에 컨쥬게이트된 α, β-불포화 결합을 가지는 화합물을, 비닐아민, 예컨대, 비닐아민 호모중합체 (폴리비닐아민), 비닐아민 공중합체 또는 비닐아민 삼원공중합체, 바람직하게는 폴리비닐아민의 아민기에 부가하여 제조할 수 있다. 조성물은 상기 화학식 A에서,

[0046] R₁ 및 R₂는 수소 또는 임의의 알킬, 알케닐, 알키닐, 카르보닐, 카르복실 또는 카르복사미드이고,

[0047] Y는 카르보닐, 카르복실, 카르복사미드, 술폰아미드, 술폰이미드, 술포닐 또는 포스포닐 기이고,

[0048] R₃은 H, OH, NH₂, SH 또는 임의의 단쇄 (C₁-C₅) 및 장쇄 (C₆-C₂₂) 알킬기이고,

[0049] Z는 니트로, 시아노 또는 당업계에 알려진 다른 전자-당김 기이고,

[0050] m 및 n은 각각 비닐아민의 반복 단위 및 반응된 비닐아민의 반복 단위를 나타내고, 전체 n+m은 약 2,000 내지 약 20,000 사이의 임의의 수이고,

[0051] n/(m+n)은 약 2/100 내지 약 95/100인 구조를 갖는 반복 단위를 포함한다.

[0052] 그러나, 가장 바람직한 것은, 상기 화학식 A에서,

[0053] R₁은 H, 카르복실산 또는 카르복실레이트 메틸 에스테르이고,

- [0054] R₂는 H 또는 메틸이고,
- [0055] Y는 카르복실아미드 또는 카르보닐이고,
- [0056] R₃은 H, NH₂ 또는 OH이고,
- [0057] m+n은 약 2,000 내지 약 10,000 사이의 임의의 수이고,
- [0058] n/(m+n)은 약 1/20 내지 약 95/100이고,
- [0059] X₁은 상술한 바와 같고,
- [0060] n은 m/m+인, 카르보닐 기에 컨쥬게이트된, 컨쥬게이트된 이중 결합을 갖는 화합물과 폴리비닐아민의 마이클 부가물 조성물이다.
- [0061] 본 발명에 속하는 조성물의 바람직한 군에서는, 부가 반응에 아크릴아미드가 사용된다. 아크릴아미드 대 비닐 아민 반복 단위의 몰비는 바람직하게는 약 0.05보다 크지만 약 1보다는 작다. 몰비가 약 1이면, 비닐아민의 모든 1차 아민이 아크릴아미드와 반응하게 된다. 하나 이상의 비닐아민 반복 단위는 아크릴아미드, 또는 전자-당 김 기에 컨쥬게이트된 α, β-불포화 기를 갖는 다른 화합물과 반응하여, 상기 화학식 A에 나타낸 바와 같은 구조를 형성한다. 더욱 바람직하게는, 아크릴아미드 대 폴리비닐아민 중 비닐아민 반복 단위의 몰비는 약 0.2보다 크고 약 0.9보다 작다. 가장 바람직하게는, 아크릴아미드 대 반복 단위의 몰비는 약 0.67이며, 이 비율에서, 신규한 조성물은 페이퍼보드 제품에 바람직한 적용 특성을 제공한다.
- [0062] 때로는, 마이클 부가 반응 부가물을 추가로 반응시켜, 상기 반응식에 나타낸 바와 같이 추가적인 관능성을 가지는 폴리비닐아민 유도체를 제조하는 것이 바람직하다. 대표예로서, 상기 화학식 B에서, R₁이 H 또는 COOCH₃이고, R₂가 H 또는 메틸이고, R₄가 OCH₃ 또는 NH₂인 마이클 부가 반응 부가물은 산 또는 염기 조건 하에서, 부분적으로 또는 완전히 추가로 가수분해되어, 상기 화학식 B에서, R₁이 H 또는 COOH이고, R₂가 H 또는 메틸이고, R₄가 OH인 양쪽성 중합체 조성물을 생성할 수 있다.
- [0063] 또한, 카르복사미드 기를 갖는 화합물 (예를 들어, 아크릴아미드)과 폴리비닐아민의 마이클 부가 반응은, 알칼리 조건 하에서 나트륨 과할로겐화물을 사용하여 호프만(Hoffmann) 재배열을 통해 신규한 조성물로 전환될 수 있다. 이 중합체는 상기 화학식 C에서, R₁은 H 또는 알킬기이고, R₂는 H 또는 메틸이고, Y는 NH₂인 구조를 갖는다. 이 접근법에서, 추가적인 1차 아미노기가 생성되어, 폴리비닐아민 골격으로부터 뻗어나온다.
- [0064] 또한, 아크릴아미드와 비닐아민의 마이클 부가 반응 부가물은 알데히드 또는 디알데히드와 반응하여, 아민기로부터 분지되어 나온 N-(1-치환된 히드록실메틸렌) 프로피온아미드 기를 갖는 변형된 폴리비닐아민을 생성할 수 있다. 이러한 신규한 타입의 중합체는 상기 화학식 D에서, R₃은 H 또는 CHOHR₄이고, R₄는 CHO 또는 임의의 알킬기 또는 치환된 알킬기이고, R₂는 H 또는 메틸인 구조를 갖는다. 디알데히드 화합물, 예컨대, 글리옥살을 사용하면, 반응성 관능기가 아크릴아미드와 비닐아민의 마이클 부가물에 도입된다. 글리옥살화된 마이클 부가물은 제지 용도를 위한 일시적인 습윤 강도 강화용 재료 또는 강화된 건조 강도 강화용 첨가제로 사용될 수 있다.
- [0065] 아크릴아미드와 비닐아민 중합체의 마이클 부가 반응 부가물을 제조하기 위한 합성은 예를 들어, 전형적으로 수증에서 수행되지만, 유기 용매를 이용할 수도 있고, 또는 순수한 상태로(neat) 수행될 수도 있다. 부가물 생성물은 정제에 의해 또는 정제에 의하지 않고 얻을 수 있다. 일반적으로, 아크릴아미드를 비닐아민 수용액, 바람직하게는 폴리비닐아민 수용액에, 약 30 내지 50°C 및 약 9.0 내지 약 11.0의 pH에서 약 20 내지 30분에 걸쳐 점진적으로 첨가한다. 첨가 후, 반응은 바람직하게는 약 7 내지 약 14, 더욱 바람직하게는 약 9.0 내지 약 12.0, 가장 바람직하게는 약 11.0 내지 약 11.5의 범위의 pH에서, 바람직하게는 약 10 내지 약 90°C, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 약 80°C, 가장 바람직하게는 약 50 내지 약 70°C의 범위의 반응 온도에서, 반응을 완료하기에 충분한 시간 동안, 일반적으로 약 15분 내지 약 12시간, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 8시간, 가장 바람직하게는 약 3 내지 5시간 동안 실시할 수 있다. 반응은 승온에서 강화될 수 있다. 그러나, 아크릴아미드가 아민과 반응하기 전에, 강한 알칼리 조건 하 고온에서 아크릴산으로 가수분해되는 것을 막기 위해 주의를 기울여야 한다. 아크릴산의 이중 결합은 아민 친핵체에 대해 반응성이 거의 없는데, 이는 알칼리 pH 하에서 카르복실산의 이온화가 컨쥬게이트된 이중 결합을 안정화시키기 때문이다.
- [0066] 일반적으로, 비닐아민 중합체의 분자량은 마이클 부가 반응의 반응 효율에 거의 영향을 미치지 않는다. 제지

용도를 위한 마이클 부가 반응 부가물을 제조하기 위해서, 비닐아민의 분자량은 바람직하게는 약 10,000 내지 약 1,000,000 달톤의 범위, 더욱 바람직하게는 약 50,000 내지 약 500,000 달톤의 범위, 가장 바람직하게는 약 200,000 내지 약 400,000 달톤의 범위이다. 반응은 바람직하게는 수중 고형분 약 1 내지 약 50%, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 25%, 가장 바람직하게는 약 10 내지 약 20%에서 수행된다.

[0067] 본 발명의 마이클 부가 반응 부가물의 분자량은 제지시 강도 강화용 첨가제로서의 이들의 용도에 중요하다. 아크릴아미드가 부가 반응에 사용되는 본 발명에 속하는 조성물의 바람직한 군에서, 생성물의 분자량 (M_w)은 바람직하게는 약 100,000 내지 약 1,000,000 달톤의 범위, 더욱 바람직하게는 약 200,000 내지 약 600,000 달톤의 범위, 가장 바람직하게는 약 250,000 내지 약 450,000 달톤의 범위이다. 이 바람직한 범위에서, 마이클 부가 반응 부가물의 분자량은 부가물의 응집을 유발하는 분자간 브릿지(bridge)를 형성하지 않을 정도로 낮지만, 펠프 섬유를 유지할 정도로는 높다.

[0068] 전형적으로, 비닐아민의 1차 아민 상으로의 아크릴아미드의 부가는 수중에서, 비닐아민 고형분 약 12%로 실시된다. 생성물의 점도는 고형분 약 12%에서 약 2020 cps로부터, 마이클 부가 반응 후 고형분 약 15%에서 460 cps로 감소한다. 이러한 현저한 점도 감소는 마이클 부가물의 분자간 및 분자내 상호작용의 강화, 및 그에 따른, 비반응 폴리비닐아민 중 1차 아민에 비해 감소된 2차 아민의 물에 대한 결합 능력에 의해 야기된다. 부가물의 조성은 ^1H - 및 ^{13}C -NMR 분석에 의해 확인한다. 최종 생성물의 ^1H -NMR 스펙트럼은 2.3 및 2.8 ppm에서 2개의 새로운 넓은 신호를 나타내며, 이는 N-프로피온아미드의 포화된 에틸렌 양성자를 나타낸다. 5.5 내지 6.5 ppm 영역에는 양성자 신호가 전혀 관찰되지 않는데, 이는 모든 아크릴아미드가 비닐아민 중합체의 아민기에 공유적으로 부착되었음을 시사한다. ^{13}C -NMR 분석은 180 ppm에 하나의 단일 피크를 보이는데, 이는 포화된 아미드 탄소를 나타낸다. 아크릴아미드 단량체의 액체 크로마토그래피 분석은, 1 내지 5% 소듐 메타비슬파이트로 최종 생성물을 처리함으로써 완전히 분해될 수 있는 잔류 아크릴아미드 30 내지 70 ppm을 보여준다. 비반응 비닐아민의 전하 밀도는 pH 7.0에서 10.0 meq/g인 반면, pH 7.0에서 마이클 부가 반응 부가물의 전하 밀도는 4.7 meq/g이다. 이 결과 역시, 비닐아민 중 1차 아민이 변형되었음을 시사한다.

[0069] 브룩필드 점도 (BV)는 DV-II 점도계 (매사추세츠주 미들보로 소재 브룩필드 비스코시티 랩(Brookfield Viscosity Lab))를 사용하여 측정하였다. 선택한 스플.EventQueue (27번)을 30 RPM의 속도로 설정한 상기 장치에 부착한다. 반응 용액은 특정 고형분 함량으로 준비한다. 브룩필드 점도 스플.EventQueue을, 공기 거품이 들어가지 않도록 조심스럽게 용액에 삽입한 뒤, 상기 언급한 속도로 3분간 24°C에서 회전시킨다. 단위는 센티포와즈(centipoise)이다.

[0070] 본원에 설명한 마이클 부가 반응 부가물의 분자량 측정치를 얻기 위해, 겔 투과 크로마토그래피를 이용하였다. 이동상으로서 용액 혼합물 (50:50 H₂O:아세토니트릴 중 1% NaNO₃/0.1% 트리플루오로아세트산)을 1.0 mL/분의 유속으로 사용하는 워터스(Waters) 515 시리즈 크로마토그래피 장치를 이용한 겔 투과 컬럼 (CATSEC 4000 + 1000 + 300 + 100)을 이용하여 분석을 달성하였다. 검출기는 휴렛 팩커드(Hewlett Packard) 1047A 미분굴절계였다. 컬럼 온도는 40°C로 설정하였으며, 검출기 온도는 35°C로 설정하였다. 분자량 평균은 시판되는 좁은 분자량 표준인 폴리(2-비닐 피리딘)에 대하여 계산하였다. 그후, 생성물 혼합물의 수평균 분자량 (M_n) 및 중량 평균 분자량 (M_w)의 예상치를 컴퓨터로 생성하였다.

[0071] 비닐아민의 마이클 부가 반응 부가물은 전자-당김 기에 친수계이트된 불포화 결합을 가지는 광범위한 화합물을 이용하여 제조할 수 있다. 고려되는 적합하고 바람직한 화합물의 예로는 아크릴아미드, N-알킬아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-알킬메타크릴아미드, N-(2-메틸프로판술폰산)아크릴아미드, N-(글리콜산)아크릴아미드, N-[3-(프로필)트리메틸암모늄 클로라이드]아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 아크릴레이인, 메틸 아크릴레이트, 알킬 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 아릴 아크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트, [2-(메타크릴로일옥시)에틸]-트리메틸암모늄 클로라이드, N-[3-(디메틸아미노)프로필]메타크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 3-술포프로필 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 펜타플루오로페닐 아크릴레이트, 에틸렌 디아크릴레이트, 에틸렌 디메타크릴레이트, 헵타플루오로부틸 아크릴레이트, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 아크릴로일모르폴린, 3-(아크릴로일옥시)-2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 디알킬 말레이이트, 디알킬 이타코네이트, 디알킬 푸마레이트, 2-시아노에틸 아크릴레이트, 카르복시에틸 아크릴레이트, 폐닐티오에틸 아크릴레이트, 1-아다만틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노네오펜틸 아크릴레이트, 2-(4-벤조일-3-히드록시페녹시)에틸 아크릴레이트 및 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트가 포함되나, 이에 한정되지 않는다.

- [0072] 본원에서 설명한 마이를 부가 반응 부가물은 부가되는 화합물의 전자 당김 기의 특성에 따라 수많은 적용 분야에서 사용될 수 있다. 아크릴아미드로 제조된 부가물을 건조 또는 습윤 강도 강화용 수지로서 사용될 수 있는데, 이는 추가적인 아미드 기들이 분자간 또는 분자내 상호작용을 강화시키기 때문이다. 첨가된 아미드기는 카르복실기로 추가로 가수분해되거나 호프만 재배열을 통해 1차 아미드로 전환될 수 있다. 카르복실산을 함유하고 프로피온아미드 기의 가수분해를 통해 얻어진 부가물은 양쪽성 구조를 가지며, 예를 들어, 제지 산업에서 강도 강화용 첨가제 또는 정착 및 배수 보조제로서, 그리고 수(水) 처리용 응집제로서 사용될 수 있다. 에틸아민 기를 함유하고 호프만 재배열을 통해 얻어진 부가물도, 강도 강화용 첨가제, 정착/배수 보조제 및 수(水) 처리용 응집제, 그리고 다른 많은 유사한 산업적 적용에서 사용될 수 있다.
- [0073] 이관능성 또는 다관능성 α, β -불포화 카르보닐 화합물은 마이를 부가 반응을 통해 비닐아민을 가교결합하는데 사용될 수 있다. 이러한 이관능성 또는 다관능성 화합물의 예는 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 메틸렌비스아크릴아미드, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 비스페놀 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 1,10-데칸디올 디아크릴레이트, 디시클로펜테닐 아크릴레이트, 디시클로펜테닐 메타크릴레이트, 카르복시에틸 아크릴레이트, 폴리에톡시 메타크릴레이트, 페닐티오에틸 아크릴레이트, 1-아다만틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노네오펜틸 아크릴레이트, 2-(4-벤조일-3-히드록시페녹시)에틸 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 다관능성 아크릴아미드, 다관능성 아크릴레이트, 다관능성 메타크릴레이트, 다관능성 말레이이트 및 다관능성 푸마레이트이다. 가교결합된 부가물은 강도 강화용 첨가제, 제지시 정착 보조제, 또는 건설 용도를 위한 접착제, 가소화제 또는 수지 특성을 최적화하기 위한 개질제로서 사용될 수 있다.
- [0074] N-(장쇄 알킬)아크릴아미드, 또는 소수성 관능기를 가지는 임의의 α, β -불포화 카르보닐 화합물을, 마이를 부가 반응을 통해 비닐아민에 부가하여, 소수성으로 개질된 비닐아민 유도체를 생성할 수 있다. 소수성 부가물은 정착 보조제, 제지 공정에서의 퇴적 억제제, 폐수 처리시의 응집제, 가소화제, 중첩제, 및 다양한 산업적 적용을 위한 코팅재로서 사용될 수 있다.
- [0075] 상기 언급된 α, β -불포화 알킬 카르보닐 기를 갖는 화합물들은, 마이를 부가 반응을 통해 다른 단량체와 비닐아민의 공중합체 또는 삼원공중합체의 1차 아민에 부가될 수도 있다. 다른 1차 아민-함유 중합체, 예컨대, 폴리에틸렌이민 (PEI)도, α, β -불포화 알킬 카르보닐 기를 갖는 상기 언급된 화합물들을 사용하는, 본 발명에 개시된 마이를 부가 반응에 적용될 수 있다.
- [0076] 조성물의 바람직한 군에서, 아크릴아미드 및/또는 디메틸 말레이이트와 폴리비닐아민의 마이를 부가 반응 부가물은 종이 제품을 위한 건조 강도 강화용 첨가제로 사용되고, 펠프 섬유의 배수를 가속화하기 위해, 그리고 제지 공정 도중 펠프 섬유에 의한 미세 물질 및 충전재의 정착을 증가시키기 위해 사용된다.
- [0077] 본 발명의 마이를 부가 반응 부가물은 제지 용도를 포함하는 다양한 적용 분야에 효과적인 양이온 중합체가 되도록, 중합체 골격 상에 남아 있는 비반응 1차 아민을 2% 이상 (몰 기준으로) 함유하는 것이 바람직하다. 이론에 국한시킬 의도는 아니지만, 중합체 골격을 따라 고르게 분포되어 있는 비반응 1차 아민은 마이를 부가 반응에 의해 형성된 2차 아민의 균형을 맞춤으로써, 복수의 소수 결합 및 전하 상호작용을 통해 펠프 섬유와 효과적인 상호작용을 제공한다고 여겨진다.
- [0078] 본 발명의 실시태양들은 하기 실시예에 정의되어 있다. 이 실시예들은 단지 예시의 방식으로서만 제공된 것임을 이해해야 한다. 따라서, 본원에 도시하고 설명한 이러한 것들뿐만 아니라, 본 발명의 다양한 변형이 상기 설명으로부터 당업자에게 자명할 것이다. 본 발명을 특정한 수단, 재료 및 실시태양을 인용하여 설명하였으나, 본 발명은 개시된 세부사항에 한정되지 않고, 첨부된 청구범위의 범위 내의 모든 균등물로 확장됨을 이해할 수 있을 것이다. 하기 실시예에서, 모든 부 및 백분율은 달리 명시하지 않는 한 중량에 의한 것이다.

실시 예

- [0079] 실시예 1. 폴리비닐아민 아크릴아미드 마이를 부가 반응 부가물
- [0080] 폴리비닐아민 용액 (허코본드(Hercobond)[®] 6363 건조 강도 강화용 수지, 1000 g, 12% 활성 고형분, 허큘레스 인코포레이티드(Hercules Incorporated)로부터 입수가능)을 2L 반응 플라스크에 첨가하고, 50% NaOH를 사용하여 pH 11.3 내지 11.5로 조정하였다. 반응물의 온도를 점차 40 내지 45°C로 증가시키면서, 아크릴아미드 용액 (160 g, 50%)을 실온에서 20분간 적가하였다. 생성된 혼합물을 70°C에서 5시간 동안 교반하고, 반응 혼합물의 pH를 50% NaOH를 사용하여 pH 11.0 내지 11.5로 유지하였다. 그런 다음, 반응 혼합물을 25 내지 30°C로 냉각시키고, 농축된 HCl을 사용하여 pH를 8.0 내지 9.0으로 조정하였다. 생성된 용액에 소듐 메타비닐파이트 (1 g)을

첨가하였다. 혼합물을 실온에서 10분간 교반하였다. 생성된 산물은 15.2%의 고형분을 가지며, pH 8.0, 브룩필드 점도 460 cps였다. 단량체 분석을 위해 특이적으로 설계된 표준 액체 크로마토그래피법에 의해 잔류 아크릴아미드를 검출하지 않았다. 중합체의 전하 밀도는 4.7 meq/g (pH 7.0)으로 측정되었다. 구조를 ¹H 및 ¹³C-NMR 분석에 의해 확인하였으며, 비닐아민 단위 대 부가된 아크릴아미드의 몰비는 ¹H-NMR의 통합을 기초로 60 대 40으로 측정되었다. ¹H-NMR (D_2O , 300 Hz) ppm 2.50-3.10 (넓음, 3HX1.2, -CH₂-N- 및 -N-CH₂-C-COON-), 2.20-2.40 (넓음, 3HX0.66, C-N-C-CH₂-CON-), 1.20-1.85 (넓음, 2H, 골격 메틸렌 -CH₂-); ¹³C-NMR (D_2O , 75.5 Hz): ppm 180 (-CONH-), 55 (골격 -C-NH-), 48 (골격 -C-NH₂), 44 (골격 메틸렌), 37 (N-프로파온아미드의 에틸렌).

[0081] **실시예 2.** 아크릴아미드를 이용한 양쪽성 폴리비닐아민 프로파온산

[0082] 폴리비닐아민 용액 (허코본드[®] 6363 건조 강도 강화용 수지, 500 g, 12% 활성 고형분, 허클레스 인코포레이티드로부터 입수가능)을 1L 반응 플라스크에 첨가하고, 50% NaOH를 사용하여 pH 11.3 내지 11.5로 조정하였다. 반응물의 온도를 점차 40°C로 증가시키면서, 아크릴아미드 용액 (80 g, 50%)을 실온에서 20분간 적가하였다. 생성된 혼합물을 70°C에서 5시간 동안 교반하고, 반응 혼합물의 pH를 50% NaOH를 사용하여 pH 11.0 내지 11.5로 유지하였다. 반응물에 NaOH 용액 (50%, 9 g)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 75°C에서 3시간 동안 교반하고, 물을 상이한 시점에 첨가하여 물질의 점도를 낮췄다. 그후 물질을 25 내지 30°C로 냉각시키고, 농축된 HCl을 사용하여 pH를 8.0 내지 9.0으로 조정하였다. 생성물은 12.2%의 고형분을 가졌다. 구조를 ¹³C-NMR 분석에 의해 확인하였으며, 폴리비닐아민 중 비닐아민 단위 대 아크릴아미드 대 아크릴산의 비율은 60:32:8이었다. ¹³C-NMR (D_2O , 75.5 Hz): ppm 180 (-CONH-) 및 ppm 183 (-COOH-)의 통합된 비율은 4:1이었다.

[0083] **실시예 3:** 디메틸 말레이트 및 아크릴아미드를 이용한 폴리비닐아민의 마이클 부가 반응 부가물

[0084] 폴리비닐아민 용액 (허코본드[®] 6363 건조 강도 강화용 수지, 500 g, 12% 활성 고형분, 허클레스 인코포레이티드로부터 입수가능)을 1L 반응 플라스크에 첨가하고, 50% NaOH를 사용하여 pH 9.5로 조정하였다. 디메틸 말레이트 (11 g)를 실온에서 10분간 적가한 뒤, 아크릴아미드 (50%, 76 g)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 24°C에서 1시간 동안 교반하고, 반응 혼합물의 pH를 50% NaOH 25 g을 사용하여 pH 11.2 내지 11.5로 조정하였다. 생성된 혼합물을 50°C에서 3시간 동안 교반하고 70°C에서 2시간 동안 교반한 뒤, 물을 상이한 시점에 첨가하여 물질의 점도를 낮췄다. 냉각시킨 뒤, pH를 9.0으로 조정하여, 12.3%의 고형분을 갖는 생성물을 얻었다. 폴리비닐아민 중 비닐아민 단위 대 말레산 대 아크릴아미드의 비율은 50:15:35로 측정되었다.

[0085] **실시예 4:** 디메틸 말레이트 및 아크릴아미드를 이용한 폴리비닐아민의 마이클 부가 반응 부가물

[0086] 폴리비닐아민 용액 (허코본드[®] 6363, 500 g, 12% 활성 고형분)을 1L 반응 플라스크에 첨가하고, 50% NaOH를 사용하여 pH 9.5로 조정하였다. 디메틸 말레이트 (30 g)를 실온에서 10분간 적가한 뒤, 아크릴아미드 (50%, 60 g)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 24°C에서 1시간 동안 교반하고, 반응 혼합물의 pH를 50% NaOH 25 g을 첨가하여 pH 11.2 내지 11.5로 조정하였다. 생성된 혼합물을 50°C에서 3시간 동안 교반하고 70°C에서 2시간 동안 교반한 뒤, 물을 상이한 시점에 첨가하여 물질의 점도를 낮췄다. 냉각시킨 뒤, pH를 9.0으로 조정하여, 5.5%의 고형분을 갖는 생성물을 얻었다. 폴리비닐아민 중 비닐아민 단위 대 말레산 대 아크릴아미드의 비율은 50:25:25로 측정되었다.

[0087] **실시예 5:** 메틸 아크릴레이트 및 가수분해된 생성물을 이용한 폴리비닐아민의 마이클 부가 반응 부가물

[0088] 폴리비닐아민 용액 (허코본드[®] 6363 건조 강도 강화용 수지, 100 g, 12% 활성 고형분, 허클레스 인코포레이티드로부터 입수가능)을 250 mL 반응 플라스크에 첨가하고, 50% NaOH를 사용하여 pH 9.5로 조정하였다. pH를 9.0 내지 9.5로 유지하면서 메틸 아크릴레이트 (6 g)를 실온에서 20분간 적가하였다. 생성된 혼합물을 24°C, pH 9.5에서 2시간 동안 교반하고, 반응 혼합물의 pH를 50% NaOH를 사용하여 pH 11.0으로 조정하였다. 생성된 혼합물을 50°C에서 3시간 동안 교반하였다. 냉각시킨 뒤, pH를 9.0으로 조정하였다.

[0089] **실시예 6:** 부가물의 물리적 및 화학적 특성

[0090] 실시예 1 내지 4에 설명한 바와 같이 4종의 마이클 부가 반응 부가물을 합성하였다. 첫 세 경우에 (하기 표 I 참조), 부가물의 점도는 출발 폴리비닐아민에 비해 감소하였다. 그러나, 실시예 4의 부가물의 점도는 유일하게

증가하였다. 점도는 약 8 내지 11의 pH에서 30일 후에도 실질적으로 변하지 않은 채로 남아있었다. 부가물의 전하 밀도는 감소하였고, 부가된 관능기, 및 생성물이 양쪽성 또는 양이온성인지에 따라 달라졌다. 부가물의 잔류 아크릴아미드는 30 내지 70 ppm이었으나, 최종 생성물을 1% $N_2S_2O_5$ 로 처리한 후에는 검출되지 않았다.

표 I

부가물의 물리적 및 화학적 특성

	화학식 A에 기초한 구조	화학적 조성	BV(5%) (cPS)	전하 밀도 (pH = 7)	잔류 아크릴아미드 (ppm)
실시 예 1	$R_1, R_2 = H$, $X=CONH_2$	양이온성	22	4.7	32
실시 예 2	$R_1, R_2 = H$, $X=COOH$ or $CONH_2$	양쪽성	22	2.6	97
실시 예 3	$R_1=COOH$ or H , R_2 $=H$, $X=COOH$ or $CONH_2$	양쪽성	43	2.2	78
실시 예 4	$R_1=COOH$ or H , R_2 $=H$, $X=COOH$ or $CONH_2$	양쪽성	156	-0.48	143
허코본드 [®] 6363		양이온성	70	8.2	없음

[0091]

실시예 7. 제지시 적용을 위한 평가

[0092]

상기 실시예에서 제조된 폴리비닐아민의 마이를 부가 반응 부가물로부터 제조된 종이의 건조 강도를, 허클레스 인코포레이티드로부터 입수 가능한 벤치마크 제품인 허코본드[®] 6363 건조 강도 강화용 수지 (폴리비닐아민) 및 허코본드[®] 6350 건조 강도 강화용 수지 (허클레스 인코포레이티드로부터 입수 가능한, 50% N-비닐포름아미드 및 50% 폴리비닐아민을 함유하는 N-비닐포름아미드의 호모중합체)로 제조한 종이의 건조 강도와 비교하였다. 또한, 강도 첨가제를 포함하지 않는 종이 (블랭크)와도 건조 강도를 비교하였다.

[0093]

라이너보드(linerboard) 종이를 제지기를 사용하여 제조하였다. 종이 펠프는 100% 재생 매질, JSSC/JAX, 500 ppm 정도, 25 ppm 알칼리도, 2.5% GPC D15F 및 1996 uS/cm 전도성을 갖는 것이었다. 계의 pH는 7.0이었으며, 펠프 여수도(freeness)는 52°C의 스톡(stock) 온도에서 351 CSF였다. 기초 중량은 100 lbs/연(連; ream) (24 × 36, 500매)이었다. 건조 강도 강화제로서 기능하는 마이를 부가 반응 부가물을 건조 종이 펠프에 대해 0.1 중량%의 수준으로 제지기의 습윤 말단에 첨가하였다. 종이를 80°C에서 0.5 시간 동안 경화시켰다. 건조 인장 강도, 건조 신장(dry stretch), 건조 인열(dry tear), 고리 파쇄(ring crush) 및 물렌 파열(Mullen burst)을 사용하여 건조 강도 효과를 측정하였다.

[0094]

건조 강도 시험 결과를 하기 표 II에 나타냈다. 수지 조성물의 성능은 첨가제 없이 제조된 종이의 건조 강도에 대한 퍼센트 증가로 표현하였다.

표 II

실시예의 건조 강도 결과

	건조 인장	건조 신장	건조 인열	물렌 파열	고리 파쇄
실시 예 1	108	106	120	111	111
실시 예 2	101	100	106	107	103
실시 예 3	102	103	108	109	103
실시 예 4	104	110	119	113	105
허코본드 [®] 6363	107	100	111	110	108
허코본드 [®] 6350	106	103	112	120	110

[0095]

폴리비닐아민 부가물의 배수 효율 및 응집제 특성 역시, 캐나다 여수도 시험법을 이용하여 허코본드[®] 6363 및 허코본드[®] 6350 건조 강도 강화용 수지, 및 블랭크와 비교하였다. 여액의 불투명도(turbidity)도 측정하여 중합체의 응집 특성을 산출하였다. 평가 결과는 하기 표 III에 요약되어 있다.

표 III

실시예의 배수 및 응집 결과

	블루명도	여수도	블랭크 대비 배수도 (%)
블랭크	57	409	100
실시예 1	42	447	109
실시예 2	50	443	108
실시예 3	51	429	105
실시예 4	48	454	110
히코본드 [®] 6363	45	476	117
히코본드 [®] 6350	46	450	110

[0098]