



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101636431 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 06

(21) 申请号 200880008994. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 01. 18

C08G 73/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

D21H 21/14 (2006. 01)

60/881, 315 2007. 01. 19 US

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日

CA 2615002 A1, 2007. 01. 18, 全文 .

2009. 09. 18

US 2926116 A, 1960. 02. 23, 全文 .

(86) PCT申请的申请数据

CN 1355822 A, 2002. 06. 26, 实施例 24 和 34.

PCT/US2008/051456 2008. 01. 18

CN 1826370 A, 2006. 08. 30, 全文 .

(87) PCT申请的公布数据

WO 9711223 A2, 1997. 03. 27, 权利要求和实

W02008/089419 EN 2008. 07. 24

施例 .

审查员 吴进高

(73) 专利权人 赫尔克里士公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 A · J · 艾伦

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 过晓东

权利要求书 1 页 说明书 29 页 附图 1 页

(54) 发明名称

由胺端基聚酰胺胺制成的起皱粘合剂

(57) 摘要

本发明涉及用过量胺制成的聚酰胺胺与特定量的双官能交联剂反应制备的聚酰胺胺 (PAE) 树脂。所用双官能交联剂的量基于聚酰胺胺的胺值和增比比浓粘度 (RSV)。PAE 树脂通过如下过程来制备：首先用多元胺和多元羧酸或多元羧酸衍生物合成聚酰胺胺，其中多元胺以摩尔过量存在，所述摩尔过量为约 1.02–2.00，而后将聚酰胺胺与双官能交联剂反应，其中双官能交联剂对聚酰胺胺的固体的重量% 不高于约 [0.308(胺值 / RSV)–9.18] 或 [0.385(胺值 / RSV)–5.20]，其中胺值表示为每克聚酰胺胺固体中胺的毫当量，RSV 是在 1M NH₄Cl 中 2% 浓度下测量的增比比浓粘度，以分升每克表示。依据本方法制备的 PAE 树脂可以用于起皱粘合剂，所述起皱粘合剂用于制造各种纸制品，如化妆纸、卫生纸、吸水纸、毛巾纸、餐巾纸、滤纸和咖啡过滤器。

B

101636431 在 1M NH₄Cl 中 2% 浓度下测量的增比比浓粘度，以分升每克表示。依据本方法制备的 PAE 树脂可以用于起皱粘合剂，所述起皱粘合剂用于制造各种纸制品，如化妆纸、卫生纸、吸水纸、毛巾纸、餐巾纸、滤纸和咖啡过滤器。

CN

1. 制备包含聚酰胺胺 - 表氯醇树脂的起皱粘合剂的方法, 其中所述聚酰胺胺 - 表氯醇树脂通过包括如下的步骤来制备 :

(1) 将多元羧酸或多元羧酸衍生物与过量的多元胺反应形成聚酰胺胺, 其中所述多元羧酸衍生物选自己二酸二甲酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯、戊二酸二乙酯、丁二酸酐、马来酸酐、N,N,N',N' - 乙二胺四乙酸二酐、邻苯二甲酸酐、苯六甲酸酐、均苯四酸酐、己二酰二氯、戊二酰二氯、癸二酰二氯、以及其混合物, 和

(2) 将 (1) 的聚酰胺胺与表氯醇反应形成聚酰胺胺 - 表氯醇树脂; 其中

所述表氯醇对聚酰胺胺的胺基的摩尔比为 0.05-0.50, 其特征在于,

所述多元胺对所述多元羧酸或多元羧酸衍生物的摩尔比为 1.02 : 1-1.48 : 1; 和

所述表氯醇的摩尔数对聚酰胺胺中存在的胺官能团的摩尔数的百分比例为 60-100% 的 [0.385(胺值 / RSV)-5.20], 其中所述胺值由聚酰胺胺的理论胺当量重量来计算, 表示为每克聚酰胺胺固体中胺的毫当量, 所述 RSV 是在 25°C 下, 在 1M NH₄Cl 中 2% 浓度下测量的增比比浓粘度, 以分升每克表示。

2. 权利要求 1 的方法, 其中 (2) 在水性介质中进行。

3. 权利要求 1 的方法, 其中所述多元羧酸选自丙二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、柠檬酸、丙三甲酸 (1,2,3-丙三羧酸)、1,2,3,4-丁四羧酸、次氨基三乙酸、N,N,N',N' - 乙二胺四乙酸、1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,2,4-苯三甲酸 (偏苯三酸) 和 1,2,4,5-苯四甲酸 (均苯四酸)、以及其混合物。

4. 权利要求 1 的方法, 其中所述多元胺选自多亚乙基多胺、多亚丙基多胺、多亚丁基多胺、多亚戊基多胺、多亚己基多胺、以及其混合物。

5. 权利要求 1 的方法, 其中所述多元胺选自二亚乙基三胺 (DETA)、三亚乙基四胺 (TETA)、四亚乙基五胺 (TEPA)、二亚丙基三胺 (DPTA)、双六亚甲基三胺 (BHMT)、N- 甲基二 (氨丙基) 胺 (MBAPA)、氨基哌嗪 (AEP)、以及其混合物。

6. 权利要求 1 的方法, 其中所述多元羧酸衍生物是己二酸或戊二酸二甲酯, 而所述多元胺是二亚乙基三胺 (DETA)。

7. 用权利要求 1 的方法制备的起皱粘合剂。

8. 包含权利要求 7 的起皱粘合剂的制品, 其中所述制品选自化妆纸、卫生纸、吸水纸、毛巾纸、餐巾纸、滤纸和咖啡过滤器。

由胺端基聚酰胺胺制成的起皱粘合剂

技术领域

[0001] 本发明一般而言涉及制备聚酰胺胺 (PAE) 树脂的方法，依据本发明的方法制备的 PAE 树脂，包含依据本发明的方法制备的 PAE 树脂的起皱粘合剂，以及包含所述起皱粘合剂和 PAE 树脂的制品。

背景技术

[0002] 聚酰胺胺树脂 (PAE 树脂) 在制造具有高水平的湿强度的纸张中用作添加剂。例如参见美国专利 2,926,116 和 2,926,154。PAE 树脂还被用作生产棉纸和纸巾产品的起皱过程中的粘合剂。例如参见美国专利 5,338,807 和加拿大专利 979,579。大量其它聚合物和聚合物的组合被用作棉纸和毛巾纸级别的纸张的起皱过程中的粘合剂。

[0003] 已经公开了与多官能醛交联的阳离子聚酰胺胺。例如参见美国专利 5,382,323。还公开了基于 PAE 树脂的混合物的起皱粘合剂，以及具有高分子量的高度文化 PAE 树脂和制造所述树脂的过程。例如参见美国专利 5,382,323、5,786,429 和 5,902,862。

[0004] 通常通过两步法制造 PAE 树脂。在第一步中，通过近似等摩尔量的二元酸和多元胺（例如己二酸和二亚乙基三胺 (DETA)）的缩聚来合成聚酰胺胺。在第二步中，在水溶液中所述聚酰胺胺与双官能交联剂如表氯醇反应。当生产湿强树脂时，表氯醇对聚酰胺胺的氨基的比例接近等摩尔。通常以表氯醇 / 胺比例小于 1.00，通常为 0.05–0.50 来制造起皱粘合剂。

[0005] 由聚酰胺胺制备 PAE 湿强树脂也已公开，所述聚酰胺胺用过量的多亚烷基多胺制备。例如参见美国专利 4,287,110、4,336,835 和 5,017,642。由聚酰胺胺制备的高固体 PAE 湿强树脂也已公开，所述聚酰胺胺用过量的多亚烷基多胺制备。例如参见美国专利 6,908,983，其还公开了由聚酰胺胺制备的 PAE 起皱粘合剂，所述聚酰胺胺用过量胺制备。

[0006] 尽管起皱应用中已经开发了广泛的化学范围，仍然需要改进用于起皱方法的粘合剂产品以及制造所述产品的方法。特别是，在高温和 / 或低纸页水分的条件下提供良好起皱性能的粘合剂是非常期望的。令人惊奇的是，已经发现，依据本发明的方法制备的起皱粘合剂与其它起皱粘合剂相比，提供出众的高温性能。

发明内容

[0007] 本发明的一个实施方案是制备聚酰胺胺树脂的方法，其包括 (1) 将多元羧酸或多元羧酸衍生物与过量的多元胺反应形成聚酰胺胺，和 (2) 将 (1) 的聚酰胺胺与双官能交联剂反应形成聚酰胺胺树脂，其中所述多元胺对所述多元羧酸的摩尔比为 1.02 : 1–2.0 : 1，所述双官能交联剂对所述聚酰胺胺的固体的重量比不高于约 [0.308(胺值 / RSV)–9.18] 或 [0.385(胺值 / RSV)–5.20]，其中所述胺值表示为每克聚酰胺胺固体中胺的毫当量，所述 RSV 是在 1M NH₄Cl 中 2% 浓度下测量的增比比浓粘度，以分升每克表示。

[0008] 本发明的另一个实施方案是上述方法，其中 (2) 在水性介质中进行。

[0009] 本发明的另一个实施方案是上述方法，其中所述双官能交联剂是表氯醇。

[0010] 本发明的另一个实施方案是上述方法，其中所述多元羧酸选自丙二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、柠檬酸、丙三甲酸（1,2,3-丙三羧酸）、1,2,3,4-丁四羧酸、次氨基三乙酸、N,N',N'-乙二胺四乙酸、1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,2,4-苯三甲酸（偏苯三酸）和1,2,4,5-苯四甲酸（均苯四酸）、以及其混合物。

[0011] 本发明的另一个实施方案是上述方法，其中所述多元羧酸衍生物选自己二酸二甲酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯、戊二酸二乙酯、丁二酸酐、马来酸酐、N,N',N'-乙二胺四乙酸二酐、邻苯二甲酸酐、苯六甲酸酐、均苯四酸酐、己二酰二氯、戊二酰二氯、癸二酰二氯、以及其混合物。

[0012] 本发明的另一个实施方案是上述方法，其中所述多元胺选自多亚乙基多胺、多亚丙基多胺、多亚丁基多胺、多亚戊基多胺、多亚己基多胺、和其混合物。

[0013] 本发明的另一个实施方案是上述方法，其中所述多元胺选自二亚乙基三胺（DETA）、三亚乙基四胺（TETA）、四亚乙基五胺（TEPA）、二亚丙基三胺（DPTA）、双六亚甲基三胺（BHMT）、N-甲基二（氨丙基）胺（MBAPA）、氨基哌嗪（AEP）和其混合物。

[0014] 本发明的另一个实施方案是上述方法，其中所述表氯醇对所述聚酰胺胺的固体的重量比为约60-100%的[0.308(胺值/RSV)-9.18]或[0.385(胺值/RSV)-5.20]。

[0015] 本发明的另一个实施方案是上述方法，其中所述多元羧酸衍生物为己二酸或戊二酸二甲酯，和所述多元胺是二亚乙基三胺（DETA）。

[0016] 本发明的另一个实施方案是上述方法，其中所述多元胺对所述多元羧酸或多元羧酸衍生物的摩尔比为1.02：1-1.48：1。

[0017] 本发明的另一个实施方案是用上述方法制备的聚酰胺胺-表氯醇树脂。

[0018] 本发明的另一个实施方案是起皱粘合剂，其包含用上述方法制备的聚酰胺胺-表氯醇树脂。

[0019] 本发明的另一个实施方案是一种包含起皱粘合剂的制品，所述起皱粘合剂包含用上述方法制备的聚酰胺胺-表氯醇树脂，其中所述制品选自化妆纸、卫生纸、吸水纸、毛巾纸、餐巾纸、滤纸和咖啡过滤器。

[0020] 本发明的另一个实施方案是一种包含由上述方法制备的聚酰胺胺-表氯醇树脂的制品，其中所述制品选自化妆纸、卫生纸、吸水纸、毛巾纸、餐巾纸、滤纸和咖啡过滤器。

附图说明

[0021] 结合附图可以更好地理解前述实施方案，以及随后本发明的详细说明。

[0022] 在附图中：

[0023] 图1为对于用各种胺过量的聚酰胺胺制成的22PAE树脂，表氯醇对胺的最佳比例作为胺值对RSV的比例的函数图；

[0024] 图2为对于用各种胺过量的聚酰胺胺制成的22PAE树脂，表氯醇对PAA固体水平的最佳比例作为胺值对RSV的比例的函数图。

具体实施方式

[0025] 在此使用的单数“一种”可与“一种或多种”和“至少一种”来互换使用，除非语言

和 / 或上下文另外明确地表示。因此,例如,在此或在所附权利要求中提到的“一种多元胺”可表示一种多元胺或超过一种多元胺。

[0026] 本发明一般而言涉及制备聚酰胺胺 (PAE) 树脂的方法,依据本发明的方法制备的 PAE 树脂,包含依据本发明的方法制备的 PAE 树脂的起皱粘合剂,以及包含所述起皱粘合剂和 PAE 树脂的制品。本发明的一个方面是制备 PAE 树脂的方法,其包括 (1) 将多元羧酸或多元羧酸衍生物与过量的多元胺反应形成聚酰胺胺,和 (2) 将 (1) 的聚酰胺胺与双官能交联剂如表氯醇反应形成聚酰胺胺树脂,其中所述多元胺对多元羧酸的摩尔比为 1.02 : 1-2.0 : 1,所述双官能交联剂对所述聚酰胺胺的固体的重量比不高于约 [0.308(胺值 / RSV)-9.18] 或 [0.385(胺值 / RSV)-5.20],其中所述胺值表示为每克聚酰胺胺固体中胺的毫当量,RSV 是在 1M NH₄Cl 中 2% 浓度下测量的增比比浓粘度,以分升每克表示。

[0027] 用本发明的方法制备的 PAE 树脂提供出众的起皱粘合剂性能。得到高的粘附力值,并且在高温条件下仍保持该粘附力值。另外,粘附力不随温度上升而显著改变。

[0028] 在本发明的方法中使用过量多元胺导致聚酰胺胺几乎只具有胺端基。多元胺过量可以为约 1.02 : 1 摩尔比 - 约 2.0 : 1 摩尔比,优选约 1.02 : 1 摩尔比 - 约 1.48 : 1 摩尔比。胺过量是指在反应混合物中存在的胺基总数对羧酸或羧酸衍生物基团的总数的比例。改变试剂的化学计量有利于过量多元胺得到比在相同条件下用等摩尔混合物反应得到的分子量更低的聚酰胺胺。

[0029] 在本发明的方法中使用过量的胺提供了一种控制得到的聚酰胺胺聚合物的分子量的方式,也控制其胺含量。DP_n 定义为数均聚合度或在聚合物链中平均单体单元数。等式 1 用组分的摩尔比确定了 DP_n,假设所有官能团完全反应:

$$[0030] DP_n = (1+r)/(1-r) \quad \text{等式 (1)}$$

[0031] 其中 r 定义为单体单元的比例,并依照下式计算:

$$[0032] r = A/B \quad \text{等式 (2)}$$

[0033] 单体单元 A 和 B 的比例 (r) 将始终小于 1。在本发明的情况下, A 表示羧酸官能团,而 B 表示过量存在的胺基官能团。

[0034] 由本发明的方法制备的聚酰胺胺的 DP_n 为约 3-100,更优选为约 3-50,和最优选为约 3-30。

[0035] 依据本发明的方法制备的聚酰胺胺通常通过将多元羧酸或多元羧酸衍生物与多元胺在大气压下在 125-200°C 下加热 1-10 小时,同时收集反应中产生的冷凝水而制备。通常使反应进行直到从反应中收集到理论量的水馏分。当使用减压时,可以使用更低的温度,如 75°C -150°C。在反应结束时,将得到的产品溶解在水中,浓度为约 20-80 重量% 聚合物总固体,更通常为约 30-70%,和最通常为约 40-60%。

[0036] 依据本发明的方法,可以使用任何多元羧酸和 / 或其衍生物来制备聚酰胺胺。通常使用二元羧酸和 / 或其衍生物制备聚酰胺胺,虽然也可以使用具有多于两个羧基的多元羧酸和 / 或其衍生物。适合的多元羧酸包括,但不限于,丙二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、柠檬酸、丙三甲酸 (1,2,3-丙三羧酸)、1,2,3,4-丁四羧酸、次氨基三乙酸、N,N,N',N'-乙二胺四乙酸、1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,2,4-苯三甲酸 (偏苯三酸) 和 1,2,4,5-苯四甲酸 (均苯四酸)、

以及其混合物。

[0037] 依据本发明的方法也可以用于制备聚酰胺胺的适合的多元羧酸衍生物包括,但不限于,羧酸酯、酰卤和酸酐。这些衍生物通常比相应的羧酸对胺的反应性更高,因而用羧酸衍生物制备聚酰胺胺的反应条件通常比用多元羧酸和多元胺制备聚酰胺胺的条件更温和。

[0038] 当依据本发明的方法用二酯制备聚酰胺胺时,聚合可以在更低的温度,优选约100–175°C下,在大气压下进行。在这种情况下,副产物可以是醇,醇的类型取决于所用的二酯。例如,当使用二甲酯时,醇副产物为甲醇,而由二乙酯得到的副产物是乙醇。当使用减压时,可以使用更低的温度,例如75°C–150°C。

[0039] 依据本发明的方法,可以使用任何酯制备聚酰胺胺。当依据本发明的方法使用多元羧酸的酯制备聚酰胺胺时,通常使用甲酯或乙酯。适合的多元羧酸的酯包括,但不限于,己二酸二甲酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯和戊二酸二乙酯。在此情况下,在合成中蒸馏出醇副产物(甲醇或乙醇),合成可以在比使用相应的羧酸更低的温度下进行。在用多元羧酸酯和多元胺合成聚酰胺胺中,可以使用强碱催化剂,如甲醇钠。

[0040] 依据本发明的方法,可以使用任何酸酐来制备聚酰胺胺。可以依据本发明的方法用于制备聚酰胺胺的适合的酸酐包括,但不限于,丁二酸酐、马来酸酐、N,N,N',N'–乙二胺四乙酸二酐、邻苯二甲酸酐、苯六甲酸酐、均苯四酸酐、以及其混合物。

[0041] 依据本发明的方法,可以用任何酰卤制备聚酰胺胺。可以依据本发明的方法用于制备聚酰胺胺的适合的酰卤包括,但不限于,多元羧酸酰氯。在该情况下,与多元胺的反应可以在非常低的温度下进行。适当的多元羧酸酰氯可以通过多元羧酸与亚硫酰二氯或三氯化磷反应来制备。实例包括,但不限于,己二酰二氯、戊二酰二氯、癸二酰二氯及其混合物。

[0042] 依据本发明的方法,可使用单种多元羧酸或其衍生物来制备聚酰胺胺,也可以使用多元羧酸的混合物。另外,多元羧酸和多元羧酸的衍生物的混合物也适用于本发明的方法。

[0043] 依据本发明的方法,任何多元胺都可用于制备聚酰胺胺。适合的多元胺包括普通类型的多亚烷基多胺,这包括多亚乙基多胺、多亚丙基多胺、多亚丁基多胺、多亚戊基多胺、多亚己基多胺和其混合物。可以用于本发明的方法的多亚烷基多胺可以表示为多胺,其中氮原子通过式 $-C_nH_{2n}-$ 的基团连接在一起,其中n是比1大的小整数,分子中所述基团的数量为2到约8。氮原子可以与 $-C_nH_{2n}-$ 中相邻的碳原子或离得更远的碳原子相连,而不是与同一个碳原子相连。

[0044] 可以用于本发明的方法的适合的多元胺包括,但不限于,二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺和二亚丙基三胺,其可以相当纯的形式得到,也可以使用混合物和各种粗多胺材料。例如,通过氨与1,2-二氯乙烷反应得到的多亚乙基多胺的混合物,仅仅精制到除去氯化物、水、过量氨和乙二胺的程度,即为满意的起始原料。在此使用的术语“多亚烷基多胺”包括任何上述多亚烷基多胺,或所述多亚烷基多胺及其衍生物的混合物。

[0045] 依据本发明的方法适用于制备聚酰胺胺的其它多元胺包括,但不限于,双六亚甲基三胺(BHMT)、N-甲基二(氨丙基)胺(MBAPA)、氨乙基哌嗪(AEP)和其它多亚烷基多胺(例如精胺、亚精胺)。优选使用的多元胺为二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基四胺(TETA)、四亚乙基五胺(TEPA)和二亚丙基三胺(DPTA)。

[0046] 依据本发明的方法,二胺也可以用于制备聚酰胺胺。二胺对胺官能度不起作用,除非仅一个胺基反应,留下另一个胺基作为端基。当用二胺代替一部分多元胺时,聚酰胺胺总的胺官能度下降(即,胺当量重量上升)。这能通过用二胺如乙二胺、丙二胺、六亚甲基二胺等取代一部分多亚烷基多胺而达到。为此,在本发明的方法中,至多约80%的多亚烷基多胺可以被分子当量的二胺代替。通常,用二胺替代约50%或更少的多亚烷基多胺是足够的。

[0047] 类似于在聚酰胺胺合成中添加二胺,氨基羧酸或内酰胺在不对聚合物贡献任何胺官能度的情况下增加了胺官能团之间的间距,而不是作为端基。适合的含有至少三个碳原子的氨基羧酸或其内酰胺也适用于本发明的方法中以增加间距。例如,6-氨基己酸和己内酰胺是适合于此目的的添加剂。

[0048] 依据本发明的方法,任何双官能交联剂可以用于制备PAE树脂。适合的双官能交联剂包括表卤醇,即表氯醇、表氟醇、表溴醇和表碘醇;以及烷基取代的表卤醇。其它适合的双官能交联剂包括1-溴-3,4-环氧丁烷、氯代环氧己烷和碘代环氧异丁烷。双环氧化物如乙二醇二缩水甘油醚(EGDGE)和1,4-丁二醇二缩水甘油醚(BDDGE)也可用作交联剂。其它适合的双环氧化物交联剂包括1,2,7,8-二环氧辛烷、3-(双(缩水甘油氧基甲基)-甲氧基)-1,2-丙二醇、1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚、4-乙烯基-1环己烯二环氧化物、1,2,5,6-二环氧环辛烷和双酚A二缩水甘油醚。

[0049] 其它适合的双官能交联剂包括二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯、二丙烯酰胺和二甲基丙烯酰胺,其通过迈克尔加成反应与聚酰胺胺的胺基反应。这样的交联剂的实例包括乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、二缩三丙二醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N,N'-亚甲基双甲基丙烯酰胺、N,N'-(1,2-二羟基亚乙基)双丙烯酰胺和N,N'-(1,2-二羟基亚乙基)双甲基丙烯酰胺。

[0050] 依据本发明的方法,优选使用表氯醇作为双官能交联剂制备PAE树脂。

[0051] 由胺过量的聚酰胺胺合成PAE树脂是通过聚酰胺胺与双官能交联剂如表氯醇,优选在水性介质中反应而实现的。聚酰胺胺与表氯醇的反应使得分子量增加,并以氨基氯乙醇和氮杂环丁二烯(azetidinium)官能团的形式赋予聚酰胺胺反应官能性。

[0052] 聚酰胺胺与表氯醇在水溶液中的反应在总固体浓度为10-75%,更优选15-40%,和最优选20-35%下进行。温度可以是15-95°C,更优选30-80°C,和最优选40-70°C。

[0053] 该反应可以单步进行,或者可以实施一系列步骤。对于单步法,将聚酰胺胺、稀释水和表氯醇添加至反应容器中,加热混合物至期望的反应温度,同时监测粘度增加。通常用购自BYK-Gardner USA, Columbia, MD的BYK-Gardner气泡粘度管监控粘度增加。粘度检测是通过移取反应混合物样品,冷却至25°C,置于标准BYK-Gardner粘度管中,并比较反应样品中与25°C下的标准BYK-Gardner气泡粘度管的气泡上升速率来进行。当粘度达到适合的Gardner管值时,停止加热,可任选向反应混合物中添加稀释水以调节固含量。终点的BYK-Gardner粘度通常在D-T的范围内,更优选在G-Q的范围内,和最优选在I-O的范围内。

[0054] 对于多步法,应用与单步法相同的程序,除了当达到粘度终点时,添加稀释水,同时保持加热反应混合物,使反应在较低的固含量下继续。而后进行反应直到达到粘度终点。重复该程序任意次,直到在给定固含量下达到期望的终点粘度。典型的多步反应法可

以在 20–50% 固含量下进行首次加热处理，在 15–45% 固含量进行第二次加热处理，和在 10–40% 固含量下进行第三次加热处理。在不同步骤中的粘度终点和反应温度可以不同。通常期望在首次加热处理步骤中使用较低的温度，随着反应稀释而升高温度以帮助完成反应。

[0055] 在反应终点可以任选用酸进行稳定。适合用于稳定的酸包括，但不限于，无机酸，如硫酸、磷酸、亚磷酸、次磷酸、硝酸、亚硝酸、盐酸、氢溴酸和氢碘酸。适合的有机羧酸包括，但不限于，甲酸、乙酸、丙酸、丁酸，或者也可以使用苯甲酸。磺酸，包括甲磺酸或苯磺酸也适用于稳定产物。可使用单种酸进行稳定，或者使用不同酸的混合物。当用酸稳定时，调节 pH 至 2.0–7.0，更优选 2.5–6.0，和最优选 3.0–5.0。

[0056] 并不是总是必须稳定产物至酸性 pH，在某些情况下，优选保持产物在其未调节的碱性 pH 下。

[0057] PAE 树脂产物可以具有的总固含量为约 5%–60%，更优选约 10%–40%，和最优选约 15%–约 30%。

[0058] 在 PAE 树脂起皱粘合剂的合成中，期望使树脂的分子量最大化，同时避免反应混合物胶凝。这通常可能是难以控制的过程。这对树脂展现出良好的保存期限性能也是有利和有益的，也就是说保持其流动性而不固化或胶凝，直到其用于终端应用时。依据本发明的方法制备的 PAE 树脂具有高分子量，但避免了在其制备和随后的储存期间胶凝。

[0059] 在本发明的方法中使用的表氯醇的量可以用两种不同方式来计算。首先是作为表氯醇对胺的比例。该值是存在于聚酰胺胺中的表氯醇的摩尔数对胺官能度的摩尔数的比例。这个计算需要知道聚酰胺胺的胺当量重量。一种惯例是用聚合物的理论胺当量重量。通过首先用在聚酰胺胺合成中使用的起始材料的质量减去理论蒸馏物的质量来计算理论胺当量重量。而后将该值除以聚合物中存在的理论胺基数。例如：用 1.2DETA/DMG 质量比例制备的 DETA/DMG 聚酰胺胺，起始原料的总质量为 123.80g(1.2 摩尔 DETA) 加 160.17g(1.0 摩尔 DMG)，共 283.97。在缩聚中形成两摩尔的甲醇，理论蒸馏物质量为 64.08g。所述总质量减去所述理论蒸馏物质量等于 219.89g。存在的胺基的理论数值等于 DETA 的总摩尔数加上过量存在的 DETA 的摩尔数。在此情况下，过量胺的摩尔数为 (1.2 摩尔 DETA)+(1.2 摩尔 DETA–1.0 摩尔 DMG) = 1.4。因此，理论胺当量重量为 219.89g/1.4mol 胺 = 157.06g/mol。

[0060] 另一个计算表氯醇量的方式是采用表氯醇对聚酰胺胺固体的重量比。表氯醇的量表示为在反应中使用的聚酰胺胺固体的重量百分比。

[0061] 在本发明的方法中使用的表氯醇的期望量与由胺端基聚酰胺胺生产大量起皱粘合剂之后聚酰胺胺（固体基）的胺值对增比比浓粘度 (RSV) 的比例相关。由此得出结论表氯醇的量应与该比例相关，因为胺值给出了测量聚合物中存在的活性胺基数的方式，而 RSV 与聚合物分子量相关。因此，较高水平的胺官能度需要较多的表氯醇反应，而较高分子量的聚合物（通过 RSV 测量）需要较少量的表氯醇反应，从而建立 PAE 树脂的期望分子量。最佳的表氯醇量将导致反应建立 PAE 树脂分子量并提供稳定的产物。本发明的方法确定了可用于制备具有满意的分子量的稳定产物的表氯醇最大量。使用比所确定的最大量更高的表氯醇量可能导致在树脂合成中极快的粘度上升，通常导致反应混合物胶凝。使用比所确定的最大量更高的表氯醇水平还可能导致得到的 PAE 树脂在储存条件下差的稳定性。如果期望较低分子量的产物，可在合成中使用比所确定的最佳最大量低的表氯醇量。

[0062] 图 1 显示对于用各种胺过量聚酰胺胺制成的 22PAE 树脂, 最佳表氯醇对胺的比例作为胺值对 RSV 的比例的函数图。结果全部落在直线上, 其相关系数为 0.975。因此, 这种关系可以用于确定恰当的表氯醇对胺的比例。

[0063] 用于计算依据本发明的方法制备 PAE 树脂的最大的最佳表氯醇对胺的比例 (E/A) 的关系表示如下 :

$$[0064] E/A = 0.385 (\text{胺值} / \text{RSV}) - 5.20 \quad \text{等式 (3)}$$

[0065] 其中表氯醇 / 胺比例是表氯醇对聚酰胺胺中胺基的摩尔比。聚酰胺胺中存在的胺基数用聚酰胺胺的理论胺当量重量计算。

[0066] 表氯醇的量还可以基于表氯醇对聚酰胺胺 (PAA) 固含量的比例。用此方式计算的最佳表氯醇量作为胺值对 RSV 比例的函数图绘制于图 2。该图还显示出对直线的良好吻合。在此情况下, 在 PAE 合成中使用的最佳的最大表氯醇量的关系给出如下 :

$$[0067] \text{Wt\% Epi/PAA 固体} = 0.308 (\text{胺值} / \text{RSV}) - 9.18 \quad \text{等式 (4)}$$

[0068] 等式 3 或者等式 4 都可用于计算本发明的方法中的表氯醇用量。两个等式给出大致相等的结果。当 PAE 树脂不用酸稳定时, 优选的表氯醇对胺的比例或表氯醇对 PAA 固体的比例将小于用等式 3 和 4 计算的量, 以确保产品的稳定性。

[0069] 期望的表氯醇量优选在大约由等式 3 和 4 确定的最大量到由等式 3 和 4 确定的量的约 60% 的范围, 更优选大约由等式 3 和 4 确定的最大量到由等式 3 和 4 确定的量的约 70% 的范围, 和最优选大约由等式 3 和 4 确定的最大量到由等式 3 和 4 确定的量的约 80% 的范围。

[0070] 使用基于聚酰胺胺的胺值对 RSV 的比例计算的表氯醇对胺的比例可以生产具有高分子量和最小量的活性官能度的起皱粘合剂。以这种方式确定表氯醇 / 胺的比例也为所述产品的商业生产带来益处, 因为使用所述关系可以通过补偿分子量的正常偏差和起始聚酰胺胺的胺含量的正常偏差来稳定地生产具有良好性能的产品。这还有助于防止生产过程中出现凝胶批, 这对于制造商是非常高代价和破坏性的事情。

[0071] 本发明的另一方面是依据上述方法制备的 PAE 树脂。本发明的另一方面是包含依据上述方法制备的 PAE 树脂的起皱粘合剂。依据本发明的方法制备的 PAE 树脂可以用作造纸过程中的起皱粘合剂。起皱过程通常在制造棉纸和毛巾纸级别的纸张中实施。该过程包括通过使用起皱刮刀从烘缸 (杨克烘缸) 上刮下干燥的纸幅。起皱作用赋予纸页精细、波皱纹理, 并增加纸页的厚度, 导致柔软度和吸收性得到改善。粘合剂配方通常用于控制纸页对杨克烘缸的粘附力。起皱过程典型地包括通常以水溶液或水分散体的形式将起皱粘合剂施涂在纸幅的干燥表面上。优选, 该表面是旋转加热起皱缸, 例如被称为杨克烘缸的设备的表面。而后将纸幅粘附在指定表面上。随后用起皱装置 - 优选刮刀将其从表面上剥离。起皱装置对纸幅的冲击使纸幅中的一些纤维 - 纤维键断裂, 导致纸幅起皱或起褶。在这点上, 传统上对纤维网, 特别是纸幅, 实施起皱过程, 以赋予其期望的纹理特征, 如柔软度和厚度。众所周知, 使用所述粘合剂配方可以改善产品质量和更好地控制造纸过程的更好控制。

[0072] 包含依据本发明的方法制备的 PAE 树脂的起皱粘合剂可以是溶液或分散体的形式, 还可以包含一种或多种组分, 所述组分通常为水溶性聚合物, 如其它多胺表氯醇树脂、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乙烯胺、聚乙烯亚胺、聚甲基丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸羟乙酯、聚甲基丙烯酸羟乙酯、聚 (n- 乙烯吡咯烷酮)、聚环氧乙烷、羟乙基纤维

素、羟丙基纤维素、瓜尔胶、淀粉、琼脂、壳聚糖、褐藻酸、羧甲基纤维素、多支链聚酰胺胺和硅烷化聚酰胺胺。当在起皱粘合剂配方中与其它水溶性聚合物混合时，依据本发明的方法制备的 PAE 树脂对其它水溶性聚合物的重量比可以为 0.01 : 0.99–0.99 : 0.01。

[0073] 包含依据本发明的方法制备的 PAE 树脂的起皱粘合剂配方还可以包含一种或多种脱模剂，以及其它可以影响起皱过程的添加剂。这被称为起皱粘合剂组合。例如，在美国专利 5,660,687 和 5,833,806 中公开了适合的起皱脱模剂，所述公开内容在此全部并入作为参考。除了粘合剂组分和脱模剂添加剂外，起皱粘合剂配方还可以包含表面活性剂、分散剂、调节水硬度的盐、调节起皱粘合剂组合物的 pH 的酸或碱、改性剂或其它有用的添加剂。适合的改性剂包括，但不限于，美国专利 6,133,405 中的增粘树脂、或美国专利 6,280,571 中的稳定剂，所述公开内容在此全部并入作为参考。

[0074] 依据本发明的方法制备的 PAE 树脂可以单独施涂或者与起皱粘合剂组合中的其它组分混合施涂在用于使纤维网起皱的装置上，并用所述装置使网起皱。另外在这点上，本发明的起皱方法可以包括如下步骤，将 PAE 树脂单独或者与起皱粘合剂组合一起施涂在用于纤维网的烘干表面上，提供纤维网，将纤维网压在所述烘干表面上以将网粘附在表面上，并用起皱装置将纤维网从烘干表面上剥离以使纤维网起皱。

[0075] 本发明的起皱粘合剂的施涂可以本领域内已知的任何方式进行，其形式包括水性、固体、分散体或气溶胶。一个优选的施涂模式是在转移纸幅前，先经过正对干燥表面的喷杆。在与表面接触之前，起皱粘合剂还可以添加在造纸机的湿部，或可以施涂在湿纸幅上。起皱粘合剂的喷雾施涂可以依据本领域内已知的任何传统方法，或任何期望的施涂程序的组合来进行。

[0076] 本发明的另一方面是包含依据上述方法制备的聚酰胺胺 – 表氯醇树脂或含有依据上述方法制备的聚酰胺胺 – 表氯醇树脂的起皱粘合剂的制品。所述制品的实例包括，但不限于，化妆纸、卫生纸、吸水纸、毛巾纸、餐巾纸、滤纸和咖啡过滤器。

[0077] 本发明将参考下列非限制性实施例进一步详细说明。

[0078] 实施例

[0079] 实施例 1 : 用己二酸和过量 DETA 制备聚酰胺胺

[0080] 仪器：配有机械锚式搅拌器、热电偶、加热套和蒸馏收集器的一升树脂锅。反应容器中加入 355.94g DETA (99+%)。在 15 分钟内搅拌加入 438.42g 己二酸 (99+%)。在该添加期间，混合物的温度升至 117.4°C。反应温度升至 125°C，并在此保持 20 分钟。在 125°C 下保持 20 分钟后，反应温度升至 150°C，并在此保持 20 分钟。在该 20 分钟结束时，反应设定值升至 170°C。保持在 170°C 下 220 分钟，同时收集蒸馏物。从反应中总共得到 99ml 蒸馏物（理论量 = 108.12ml）。在 170°C 下进行 220 分钟的蒸煮后，停止加热，将 680g 温水 (50–60°C) 加入到反应混合物中。冷却产物至室温，转移至瓶中。产物的总固含量为 49.37%，pH 为 10.59，用 LVF 型 Brookfield 粘度计，用 2 号转子以 60rpm 测定的 brookfield 粘度为 195cPs。基于干燥产物固体，聚酰胺胺产物的胺含量为 6.725meq/g。在 1M NH₄Cl 中 2.0% 固含量下测定的产物的增比比浓粘度 (RSV) 为 0.0929dL/g。胺值和 RSV 如下确定。

[0081] 用于确定聚酰胺胺的总胺含量的方法包括在 1 : 1 的乙二醇 – 异丙醇混合物中溶解产物，而后用 1N 盐酸（也在 1 : 1 的 EG-EPA 中），使用组合 pH 电极对所得溶液进行电位滴定。

[0082] 设备

- [0083] (1) 天平,能精确称量至 0.0001g。
- [0084] (2) 自动滴定仪,配有 20mL 滴定管和搅拌器——购自 Brinkmann Instruments, Model Metrohm Titrino 794/798, 或等价物。
- [0085] (3) 组合 pH 电极 —— 购自 Brinkmann Instruments, Metrohm Part No. 6.0233.100。应当至少每周用 pH 缓冲液检查一次电极性能。
- [0086] (4) 磁力搅拌器——购自 VWR Scientific Co.。
- [0087] (5) 搅拌磁子,1-1/2" 长。
- [0088] (6) 烧杯,150mL。
- [0089] (7) 瓶,用于储存试剂。
- [0090] (8) 容量瓶,定容,1升。
- [0091] (9) 注射器,一次性的,10mL,用于样品称重。

[0092] 试剂

- [0093] (1) 浓盐酸,试剂级,购自 VWR Scientific, 目录号 VW3110, 或等价物。
- [0094] (2) 乙二醇,实验室级,购自 VWR Scientific, 目录号 JTL715, 或 Fisher Scientific, 目录号 E178, 或等价物。
- [0095] (3) 异丙醇(2-丙醇),鉴定 ACS 级,购自 VWR Scientific, 目录号 VW3250, 或 Fisher Scientific, 目录号 A464-4 或 A416, 或等价物。
- [0096] (4) 乙二醇 - 异丙醇混合物,1 : 1 —— 在试剂储存瓶中将 1 升乙二醇,试剂 2, 与 1 升异丙醇,试剂 3 混合,并彻底混匀。
- [0097] (5) 盐酸滴定剂,1N —— 将约 400mL 的 1 : 1 乙二醇 - 异丙醇,试剂 4, 添加至 1 升容量瓶中。用量筒添加 86mL 浓盐酸,试剂 1, 并彻底混匀。将溶液冷却至室温。用 1 : 1 乙二醇 - 异丙醇,试剂 4 稀释至体积。用三羟甲基氨基甲烷 (THAM) 作为一级标准物标定所述溶液。使用 ~ 1.7g THAM 将 THAM 标准物溶于无 CO₂ 蒸馏水或去离子水中,并用 HCl 溶液滴定至电位等当点或甲基紫终点。而后计算 HCl 的当量浓度。
- [0098] (6) 溴酚蓝指示剂溶液——见 050-16。

[0099] 样品

[0100] 充分混合样品,以确保均匀。即使样品浑浊,也可以充分分散以得到代表性样品。

[0101] 程序

- [0102] (1) 在两个 150mL 烧杯中分别称入一份样品(完全相同的),精确至 0.0001g, 每个足以给出约 12-15mL 滴定。见等式 5。推荐用一次性注射器减差称重。注:称重前,样品应当为 ~ 25°C。
- [0103] (2) 添加乙二醇 - 异丙醇混合物,覆盖电极 (~ 80mL)。
- [0104] (3) 将含有样品的烧瓶置于磁力搅拌器上,并搅拌至少 10 分钟或直到溶液澄清。加热应该是不必要的。如果特别难以溶解,只要温热样品即可。
- [0105] (4) 将电极插入溶液中,依据制造商的说明书设置滴定仪进行 mV 滴定。或者,添加 0.1-0.2mL 溴酚蓝指示液并充分混合。(优选电位滴定。)
- [0106] (5) 用标定的 1N HCl 溶液,试剂 5, 滴定样品溶液。保持良好搅拌,但避免样品溅在烧杯壁上。指示剂终点为由蓝,通过绿,变为黄。黄色为终点。

[0107] (6) 确定等当点处消耗的滴定剂的体积, 所述等当点为主拐点的中点。

[0108] (7) 立即从滴定溶液中移出电极, 并用蒸馏水或去离子水冲洗电极。在每次滴定之间保持电极湿润; 或将电极浸在电极储存溶液中直到下次使用。

[0109] 用等式 6 计算样品中的胺浓度, 单位 meq/g。用等式 7 转换成干基。

[0110] 计算

$$[0111] \frac{14}{Aw} = \text{样品重量, g} \text{ 或 } \frac{14 \times 100}{Ad \times TS} = \text{样品重量, g} \text{ 等式 (5)}$$

[0112] 其中:

[0113] 14 = 期望的滴定体积, mL

[0114] Aw = 预期的湿基总胺, meq/g

[0115] TS = 样品重量% 总固体

[0116] Ad = 预期的干基总胺, mwq/g

$$[0117] \frac{V2 \times N}{W2} = A \text{ meq/g 总胺, 湿基} \text{ 等式 (6)}$$

[0118] 其中:

[0119] V2 = 样品消耗的滴定剂体积, mL

[0120] N = 滴定剂(试剂 5)的当量浓度

[0121] W2 = 样品重量, g

$$[0122] \frac{A \times 100}{TS} = \text{meq/g 总胺, 干基} \text{ 等式 (7)}$$

[0123] 其中:

[0124] A = 由等式 2 得到的 meq/g 总胺

[0125] TS = 样品% 总固体

[0126] 增比比浓粘度(RSV)的测定: 在 25.0°C 下, 用 Cannon 自动毛细管粘度仪测定 1N 氯化铵中的 2% 聚合物溶液的增比粘度。测量 2% 聚合物溶液和纯溶剂的流动时间, 计算相对粘度(Nrel)。用相对粘度计算增比粘度。

[0127] 设备

[0128] (1) Cannon Polyvisc 自动毛细管粘度计, 配有热电冷却, 购自 Cannon Instrument Co., State College, PA。

[0129] (2) 粘度计管, No. 0.3-30, 平头, 顶尖角, 粘度计常数 C = 0.01——同前, 目录号 P65. 2116。

[0130] (3) 计算机, 满足特定仪器的需求, 配有打印机。

[0131] (4) 具有增比粘度报告能力的仪器软件。

[0132] (5) 小瓶, Kimble Glass#60958A-4——购自 Fisher Scientific Co., 目录号 03-339-5A, VWR Scientific, 目录号 66014-301, 或相当尺寸的塑料小瓶或玻璃小瓶。

[0133] (6) 具有 1 个孔的盖, Kimble Glass#73804-24400——同前, 目录号 03-340-7K, 66010-887, 或等价物。

[0134] (7) 无孔盖——同前, 目录号 03-340-14A, 16198-915, 或等价物。

[0135] (8) 铝箔, 薄的, 便宜的(商店品牌)。

[0136] (9) 容量瓶, 50mL, A 级。

[0137] (10) 过滤器或不锈钢筛, 约 100 目。

[0138] (11) 恒温浴, 25°C。

[0139] 试剂

[0140] (1) 氯化铵, 颗粒。ACS 试剂级。

[0141] (2) 溶剂 (1N 氯化铵)。将 53.5±0.1g 的 NH₄Cl 添加至 1 升容量瓶中, 用蒸馏水稀释至体积, 混匀。

[0142] (3) 清洗液, 浓缩 Chromerge (H₂SO₄-K₂Cr₂O₇) 或 No-Chromix (不含铬)。不稀释。仅当水 / IPA 和丙酮不适用时才使用。

[0143] (4) 丙酮, 试剂级。

[0144] (5) 蒸馏水或去离子水。

[0145] (6) 异丙醇 / 水, 以 50 : 50 混合, 用作清洗溶剂。

[0146] 仪器设置

[0147] (1) 在进行测量之前开启仪器和计算机系统约 1 小时。启动仪器软件。注: 测量前, 粘度计管应当是清洁和干燥的。如果必要, 启动清洗循环。

[0148] (2) 从上拉菜单中, 选择设置、Provisc、仪器设定, 并检验仪器参数设定正确。

[0149] 注: 气流和真空设定是自动设定的, 但如果必要可以调整。

[0150] 程序

[0151] 样品制备

[0152] (1) 测定聚合物样品的总固含量。

[0153] (2) 用等式 8 计算 1.000±0.020g 固体需要的聚合物的量。

[0154] (3) 将步骤 2 中计算的适量样品称入到 50mL 容量瓶中, 精确至 0.0001g。或者, 可以将样品称入到小烧杯中, 并用氯化铵溶液冲洗 4-5 次定量转移至 50mL 容量瓶中。

[0155] (4) 将 20-25mL 的 1N 氯化铵添加至容量瓶中, 小心旋转直到样品完全溶解。而后添加氯化铵溶液至 1/4" 刻度内。

[0156] (5) 将所述容量瓶和内容物置于 25°C 恒温浴中, 使温度平衡至少 15 分钟。

[0157] (6) 用更多溶剂缓慢补充至体积刻度, 最后混合得到完全均匀性。这样得到 2.000±0.040% 溶液。用等式 2 计算聚合物溶液的准确浓度, 精确至 0.0001g/100mL。

[0158] (7) 通过 100 目不锈钢筛或相当孔径的过滤器过滤溶液至烧杯中, 而后转移至样品小瓶中至约 2/3 满。用薄铝箔覆盖小瓶, 并用 1 孔盖盖上小瓶。

[0159] 样品分析

[0160] (1) 通过 100 目筛过滤器将氯化铵溶剂过滤到烧杯中, 而后转移至样品小瓶中至约 2/3 满。用铝箔将其覆盖, 并用 1 孔盖盖上小瓶。

[0161] (2) 登录软件。

[0162] (3) 将氯化铵溶剂小瓶和样品小瓶置于自动取样器盘中。氯化铵溶剂必须总是首先进样。注: 当运行样品时, 氯化铵流动时间应当每天测量至少一次。该值用于 RV 计算。

[0163] (4) 将样品信息输入计算机:

[0164] (a) 在顶部窗口 (仪器视窗) 上选择第一个样品 (溶剂) 的位置。

[0165] (b) 按下 F5 功能键或在选择位置上右击。

- [0166] (c) 选择“2 测定空白”(溶剂粘度)。
- [0167] (d) 确保密度设定为 1.0000g/mL 并单击“Ok”。
- [0168] (e) 按下 F2 功能键或左击选择位置输入溶剂空白的 ID 名。键入溶剂 ID 名并按下“Enter”。
- [0169] (f) 选择第一个样品溶液的位置,按下 F2 功能键或左击选择位置。键入样品 ID 名并按下“Enter”。
- [0170] (g) 将弹出一个窗口,写有“聚合物样品测量选项 (Polymer Sample Measurement Options)”。浓度为 2.0000g/dL。输入实际样品浓度(等式 9)。
- [0171] (h) 确保密度设定为 1.0000g/mL。
- [0172] (i) 选择或输入用于 RV 计算的空白样品 ID。
- [0173] (j) 单击“Ok”。
- [0174] (k) 对于剩余的样品,重复步骤 (f)-(j)。
- [0175] (5) 单击“仪器视窗”中的 RUN 按钮。PolyVisc 将在热平衡循环中启动(10 分钟)。
- [0176] (6) 选择下部分析结果窗口,选择上部左菜单栏上的主菜单 (Main),以及打印,打印出结果。

[0177] 计算

$$\frac{100}{TS} = Ws \text{ 等式 (8)}$$

[0179] 其中 :

[0180] TS = % 聚合物的总固体

[0181] Ws = 1.000 ± 0.020g 固体需要的样品重量

$$\frac{Ws \times TS}{50} = Cp \text{ 等式 (9)}$$

[0183] 其中 :

[0184] Ws = 聚合物样品的实际重量

[0185] TS = % 聚合物的总固体

[0186] 50 = 稀释的聚合物溶液的 mL

[0187] Cp = 聚合物溶液的浓度, g/100mL

$$\frac{ts}{to} = Nrel \text{ 等式 (10)}$$

[0189] 其中 :

[0190] ts = 在 25℃ 下, 2% 样品溶液的平均流动时间, sec

[0191] to = 在 25℃ 下, 溶剂的平均流动时间, sec

[0192] Nrel = 相对粘度

$$\frac{Nrel - 1}{Cp} = Nred \text{ 等式 (11)}$$

[0194] 其中 :

[0195] Nrel = 相对粘度

[0196] Cp = 聚合物溶液的浓度, 以每 100mL 溶液聚合物固体的 g 计

[0197] $N_{red} = \text{增比比浓粘度 (RSV)}$

[0198] 报告增比比浓粘度 (RSV), 精确至 0.0001 单位。

[0199] 实施例 2-11: 由己二酸和过量 DETA 制成的聚酰胺胺

[0200] 表 1A/1B 列出若干种用过量多亚烷基多胺制备的聚酰胺胺的反应条件和性能。实施例 1-11 由过量的二亚乙基三胺 (DETA) 与己二酸反应制备。

[0201] 实施例 2-11 的聚酰胺胺全部以类似实施例 1 中所述的方式制备。用实施例 1 中所述的方法得到胺值和 RSV 值。

[0202] 表 1A/1B——用过量 DETA 制成的聚酰胺胺

[0203] 表 1A

[0204]

实施例	聚酰胺胺进料 (1)	理论 DPn (2)	蒸煮时间 / 温度	理论胺当量重量
1	1.15DETA/AA	14.3	3.67/170	174.36
2	1.10DETA/AA	21.0	3.67/170	186.11
3	1.20DETA/AA	11.0	3.67/170	166.67
4	1.05DETA/AA	41.0	3.67/170	196.97
5	1.15DETA/AA	14.3	3.67/170	174.36
6	1.05DETA/AA	41.0	3.67/170	196.97
7	1.67DETA/AA	4.0	3.67/170	119.66
8	1.50DETA/AA	5.0	3.67/170	131.67
9	1.33DETA/AA	7.0	3.67/170	152.08
10	1.05DETA/AA	41.0	3.67/170	196.97
11	1.05DETA/AA	41.0	3.00/170	196.97
12	1.10DETA/DMG	21.0	3.00/175	174.65
13	1.15DETA/DMG	14.3	3.00/175	165.18
14	1.10DETA/DMG	21.0	3.00/175	174.65
15	1.20DETA/DMG	11.0	3.00/175	157.07
16	1.25DETA/DMG	9.0	3.00/175	150.04
17	1.30DETA/DMG	7.7	3.00/175	143.88

18	1. 35DETA/DMG	6. 7	3. 00/170	138. 45
19	1. 40DETA/DMG	6. 0	3. 00/170	133. 63
20	1. 45DETA/DMG	5. 4	3. 00/170	129. 31
21	1. 50DETA/DMG	5. 0	3. 00/170	125. 42
22	1. 10DETA/DMG	21. 0	3. 00/170	174. 65
23	1. 10DETA/DMG	21. 0	3. 00/170	174. 65
24	1. 075DETA/0. 5 DMG+0. 5AA	27. 7	3. 00/170	186. 07
25	1. 2MBAPA/DMG	11. 0	3. 00/175	193. 14
26	1. 3MBAPA/DMG	7. 7	3. 00/175	178. 07
27	1. 1MBAPA/DMG	21. 0	3. 00/175	213. 22
28	1. 4MBAPA/DMG	6. 0	3. 00/175	166. 36
29	1. 25MBAPA/DMG	9. 0	3. 00/170	185. 10
30	1. 1MBAPA/AA	21. 0	3. 00/170	224. 93
31	1. 2DPTA/AA	11. 0	3. 00/170	191. 12
32	1. 1DPTA/AA	21. 0	3. 00/170	212. 04

[0205] 表 1B

[0206]

实施例	pH	总固体	Brookfield 粘度 (cPs)	RSV dL/g	胺值 (meq/g)	胺值 /RSV (meq/dL)
1	10. 59	49. 37	195	0. 0929	6. 725	72. 41
2	10. 57	50. 38	240	0. 0982	6. 312	64. 28
3	10. 88	48. 35	160	0. 0842	7. 342	87. 18
4	10. 71	50. 79	363	0. 1047	5. 749	54. 91
5	10. 85	49. 67	170	0. 0898	6. 750	75. 18

6	10.03	49.64	300	0.1162	5.800	49.91
7	11.25	42.14	65	0.0685	12.480	182.30
8	11.00	45.54	85	0.0741	10.580	142.78
9	10.68	46.80	100	0.0760	8.846	116.39
10	10.56	47.79	308	0.1205	5.775	47.93
11	10.31	49.68	468	0.1130	5.707	50.50
12	10.22	50.99	510	0.1333	6.207	46.56
13	11.17	49.76	245	0.1084	6.873	63.40
14	10.65	48.59	378	0.1275	6.514	51.09
15	10.77	50.01	180	0.0944	7.389	78.28
16	11.08	49.52	145	0.0848	7.805	92.07
17	10.51	49.11	109	0.0795	8.338	104.85
18	10.88	46.35	107	0.0817	9.672	118.38
19	10.91	45.90	93	0.0793	####	132.21
20	9.42	45.20	77	0.0748	####	147.07
21	11.16	44.90	73	0.0733	####	156.67
22	10.68	49.50	295	0.1315	6.567	49.94
23	10.44	49.37	310	0.1321	6.390	48.37
24	10.39	48.35	285	0.1146	6.267	54.69
25	10.90	51.55	515	0.1306	5.005	38.32
26	11.22	49.48	211	0.0941	7.084	75.28
27	10.91	50.51	542	0.1402	5.276	37.63
28	11.84	48.38	150	0.0837	7.751	92.60
29	12.73	49.34	117	0.0721	5.786	80.22

30	10.26	50.28	342	0.1159	5.609	48.40
31	11.63	47.41	113	0.0845	5.948	70.37
32	11.28	48.14	144	0.0878	5.120	58.31

[0207] (1) DETA = 二亚乙基三胺 ;AA = 己二酸 ;DMG = 戊二酸二甲酯 ;MBAPA = N- 甲基双(氨丙基) 胺 ;DPTA = 二亚丙基三胺

[0208] (2) 由进料的化学计量计算的理论聚合度

[0209] 实施例 12 :由戊二酸二甲酯和过量 DETA 制成的聚酰胺胺

[0210] 设备 :配有机械锚式搅拌器、热电偶、加热套和蒸馏收集器的 1 升树脂锅。反应容器中加入 340.46g DETA (99%)。搅拌下,通过压力平衡加料漏斗在 5 分钟内加入 480.51g 戊二酸二甲酯 (98%)。在这个添加过程中,混合物的温度由 21.6 °C 降至 16.8 °C。当温度升至 125 °C 时,设定设备回流。当温度达到 125 °C 时,观察到强烈回流。在回流时将反应温度保持在 125 °C 以下一个小时。在一小时后,回流混合物的温度已经降至 106.1 °C。此时,重新设置设备以去除甲醇蒸馏物。保持反应设定点在 125 °C 下收集蒸馏物。23 分钟后,收集到 110mL 甲醇蒸馏物。33 分钟时,收集到 130mL 甲醇蒸馏物,蒸馏物的产生速率已经显著减慢。而后改变温度设定点至 175 °C。反应温度在 22 分钟内达到 175 °C,并总共收集到 155mL 甲醇蒸馏物。保持反应温度在 175 °C 下 3 小时,同时收集蒸馏物。在 175 °C 下 3 小时后,共收集到 160mL 蒸馏物。该反应的甲醇蒸馏物的理论体积为 152.1mL。此时,停止加热反应,搅拌下向产物中加入 620g 温稀释水。产物的总固含量为 50.99%, pH 为 10.22, 用 LVF 型 Brookfield 粘度计 2 号转子在 60rpm 下测量的 Brookfield 粘度为 510cPs。聚酰胺胺产物的胺含量以干燥产物固体基为 6.207meq/g。在 1M NH₄Cl 中 2.0% 固含量下测得产物的增比比浓粘度 (RSV) 为 0.1333dL/g。胺值和 RSV 如实施例 1 所述来确定。

[0211] 实施例 13-23 :由戊二酸二甲酯 (DMG) 和过量 DETA 制成的聚酰胺胺

[0212] 若干种由戊二酸二甲酯 (DMG) 和过量 DETA 反应制备的聚酰胺胺的反应条件和性能见表 1。实施例 12-23 是以所述方式制备的聚酰胺胺。实施例 13-23 的聚酰胺胺全部以类似于实施例 12 中所述的方式制备。用实施例 1 中所述的方法得到胺值和 RSV。

[0213] 实施例 14 :由己二酸和戊二酸二甲酯 (DMG) 的混合物与过量 DETA 制成的聚酰胺胺

[0214] 设备 :配有机械锚式搅拌器、热电偶、加热套和蒸馏收集器的 1 升树脂锅。反应容器中加入 332.72g DETA (99%)。搅拌下,通过压力平衡加料漏斗在 3 分钟内加入 240.26g 戊二酸二甲酯 (98%)。在这个添加过程中,混合物的温度由 21.4 °C 降至 17.8 °C。而后在 15 分钟内向搅拌下的反应混合物中添加 219.21g 己二酸。在这个添加过程中,混合物的温度由 17.8 °C 升至 35.6 °C。设置设备进行回流,设定温度为 125 °C。当温度达到 125 °C 时,观察到强烈回流,并且温度迅速升至 151.1 °C。移去加热套,使温度降至约 120 °C。保持反应混合物在回流条件下一个小时,期间温度稳定在约 97 °C。在一小时的回流时间后,重新设置设备以去除甲醇蒸馏物。保持反应设定点在 125 °C 下收集蒸馏物。19 分钟后,收集到 80mL 蒸馏物。由于使用己二酸和戊二酸二甲酯的混合物作为起始原料,本反应的蒸馏物为水和甲醇的混合物。31 分钟时,收集到 90mL 蒸馏物,蒸馏物的产生速率已经显著减慢。而后改

变温度设定点至 170°C。反应温度在 32 分钟内达到 169.3°C，并总共收集到 127mL 蒸馏物。而后保持反应温度在 170°C 下 3 小时，同时收集蒸馏物。在 170°C 下 3 个小时后，共收集到 155mL 蒸馏物。本反应的蒸馏物的理论体积为 169.3mL。此时，停止加热反应，搅拌下向产物中加入 640g 温稀释水。产物的总固含量为 48.35%，pH 为 10.39，用 LVF 型 Brookfield 粘度计 2 号转子在 60rpm 下测量的 Brookfield 粘度为 285cPs。聚酰胺产品的胺含量以干燥产物固体基为 6.267meq/g。以 1M NH₄Cl 中 2.0% 固含量下测得的产物的增比比浓粘度 (RSV) 为 0.1146dL/g。胺值和 RSV 根据实施例 1 所述来确定。

[0215] 实施例 25-30：由过量 MBAPA 与己二酸或 DMG 制成的聚酰胺胺

[0216] 表 1 中实施例 25-30 所列的是关于由过量 N- 甲基双（氨丙基）胺 (MBAPA) 制成的聚酰胺胺。实施例 25-29 用戊二酸二甲酯制成，以类似于实施例 12 中所述的方式制备。实施例 30 用己二酸制备，如实施例 1 中所述合成。这些实施例的胺值和 RSV 都根据实施例 1 中所述来确定。实施例 31 和 32：用过量 DPTA 和己二酸制成的聚酰胺胺

[0217] 表 1 中实施例 31 和 32 所列的是关于由过量二亚丙基三胺 (DPTA) 和己二酸制成的聚酰胺胺。这些聚酰胺胺如实施例 1 中所述合成。这些实施例的胺值和 RSV 都根据实施例 1 中所述来确定。

[0218] 实施例 33：用实施例 10 的己二酸 - 过量 DETA 聚酰胺胺制成的 PAE 树脂

[0219] 设备：3000mL 圆底 4 颈烧瓶，配有冷凝器、热电偶和加热器、pH 探针和高架机械搅拌器。在烧瓶中加入 727.13g 实施例 10 的聚酰胺胺与 492g 稀释水。向搅拌下的反应混合物中加入 25.91g 表氯醇。对反应混合物在室温下搅拌 30 分钟。而后设定反应温度为 50°C。当温度达到 50°C 时，用 BKY-Gardner 气泡粘度管监控粘度。在 50°C 下 142 分钟后，BKY-Gardner 粘度达到 M- 值。此时，向反应混合物中加入 822g 稀释水，在 50°C 下保持加热。在 50°C 下另外 75 分钟之后，获得的 BKY-Gardner 粘度值为 M+。停止加热，向反应混合物中加入 837g 冷稀释水和 1.61g 山梨酸钾防腐剂。用 95.18g 浓磷酸 (85%) 调节 pH 至 6.00，而后用 34.91g 浓硫酸 (98%) 调节至 3.99。产物的总固含量为 17.30%，用 LVF 型 Brookfield 粘度计 2 号转子在 60rpm 下测量的 Brookfield 粘度为 220cPs。如实施例 1 所述，在 1M NH₄Cl 中 2.0% 固含量下测得的产物的增比比浓粘度 (RSV) 为 0.9729dL/g。

[0220] 实施例 34-80：由胺过量聚酰胺胺制成的 PAE 树脂

[0221] 表 2A/2B 显示了用表 1 所列的聚酰胺胺制成的许多 PAE 树脂的合成条件和性能。如实施例 33 中所述，通过聚酰胺胺与表氯醇在水溶液中反应制备 PAE 树脂。在一些情况下，升高温度以驱动反应。有时在反应期间添加额外的表氯醇以达到期望的粘度。所列的表氯醇对胺的值和 wt% 表氯醇对聚酰胺胺的值考虑了反应过程中添加的全部表氯醇。在一些情况下，用浓硫酸或浓磷酸或二者的组合调节产物的 pH 至 3.0-4.0。在另一些情况下，产物不经 pH 调节而储存。

[0222] 表 2A/2B——由胺过量聚酰胺胺制备的 PAE 树脂

[0223] 表 2A

[0224]

实施例	PAA实施例	Wt % Epi/PAA	% Epi/胺	蒸煮 固体	蒸煮 温度 (°C)	蒸煮 时间 (min.)	最终 BKY-G 粘度
33	10	7.46	16.00	30/20	50/50	142/75	M-/M+
34A	1	9.85	19.84	30/20	50-65/ 55-65	361/75	M/D
34B	1	9.85	19.84	30/20	50-65/ 55-65	361/75	M/D
35A	2	13.01	24.75	30/20	60/60- 75	161/82	M/D-
35B	2	13.01	24.75	30/20	60/60- 75	161/82	M/D-
36A	2	14.20	27.00	30/20	50- 55/55	199/151	M- N/M
36B	2	14.20	27.00	30/20	50- 55/55	199/151	M- N/M
37	1	11.17	22.50	30/20	55/55	102/48	M/M
38	3	14.50	28.30	30	50-70	450	M
39	3	16.20	29.24	30	50-65	342	M
40	4	9.44	20.25	30/20	50/50	103/23	M- N/M
41A	5	13.15	25.01	30/20	60/60	153/80	N
41B	5	13.15	25.01	30/20	60/60	153/80	N/M- N
41C	5	13.15	25.01	30/20	60/60	153/60	N/M- N
42A	6	6.29	13.51	30	50-75	346	-C
42B	6	6.29	13.51	30	50-75	346	-C
42C	6	6.29	13.51	30	50-75	346	-C

43A	6	7.34	15.76	30/20	50	120/105	M-N/M
43B	6	7.34	15.76	30/20	50	120/105	M-N/M
43C	6	7.34	15.76	30/20	50	120/105	M-N/M
44A	7	44.54	62.44	30/20	50-60/60	471/60	M/E-F
44B	7	44.54	62.44	30/20	50-60/60	471/60	M/E-F
44C	7	44.54	62.44	30/20	50-60/60	471/60	M/E-F
45A	7	47.35	67.00	35/20	60/60-75	258/173	M+/M
45B	7	47.35	67.00	35/20	60/60-75	258/173	M+/M
45C	7	47.35	67.00	35/20	60/60-75	258/173	M+/M
46A	8	39.49	51.60	35/20	60/60-65	187/299	M+/M
46B	8	39.49	51.60	35/20	60/60-65	187/299	M+/M
46C	8	39.49	51.60	35/20	60/60-65	187/299	M+/M
47A	12	4.76	8.99	30/20	50/50-75	220/189	M/B-C
47B	12	4.76	8.99	30/20	50/50-75	220/189	M/B-C
47C	12	4.76	8.99	30/20	50/50-75	220/189	M/B-C
48A	12	6.62	12.50	30/20	50/50	105/55	N/M-N
48B	12	6.62	12.50	30/20	50/50	105/55	N/M-N
48C	12	6.62	12.50	30/20	50/50	105/55	N/M-N
49	14	6.36	12.00	30/20	50/50	80/105	M-/M
50	15	16.55	28.10	30/20	50/50	138/74	M/Gel
51A	15	14.03	23.80	30/20	50/60	213/157	M/M
51B	15	14.03	23.80	30/20	50/60	213/157	M/M
52A	16	17.84	28.90	30/20	60/65	194/171	M/J-K
52B	16	17.84	28.90	30/20	60/65	194/171	M/J-K
53A	17	22.52	35.01	30/20	75/60	360/120	M/E
53B	17	22.52	35.01	30/20	65/75	360/120	M/E
54	17	23.57	36.60	30/20	55/60	135/20	M-N/M
55A	17	22.51	35.50	30/20	55/60	191/74	N/M
55B	17	22.51	35.50	30/20	55/60	191/74	N/M
56A	18	26.87	40.20	30/20	65/65	355/155	M/F-
56B	18	26.87	40.20	30/20	65/65	355/155	M/F-
57	19	31.99	46.20	30/20	60/60	162/53	M/S-T
58	20	38.41	53.68	30/20	60/60	235/35	M/R
59A	21	41.77	56.62	30/20	65/65	280/165	M/N
59B	21	41.77	56.62	30/20	65/65	280/165	M/N

[0225]

60A	20	37.13	51.90	30/20	65/60	213/82	M/M
60B	20	37.13	51.90	30/20	65/60	213/82	M/M
61A	21	41.10	55.71	30/20	65/65	203/132	M/M
61B	21	41.10	55.71	30/20	65/65	203/132	M/M
							M/M-N
62A	16	18.03	30.40	30/20	60/65	180/160	M/M-N
62B	16	18.03	30.40	30/20	60/65	180/160	M/M-N
63A	18	26.97	40.35	30/20	65/60	172/148	M/M-N
63B	18	26.97	40.35	30/20	65/60	172/148	M/M-N
64A	19	31.94	46.13	30/20	65/60	170/190	M/N
64B	19	31.94	46.13	30/20	65/60	170/190	M/N
65A	19	30.47	44.00	30/20	65/65	260/75	M/D
65B	19	30.47	44.00	30/20	65/65	260/75	M/D
66A	20	35.78	50.00	30/20	65/65	215/155	M/M
66B	20	35.78	50.00	30/20	65/65	215/155	M/M
67A	24	7.40	15.10	30/20	65/75	100/180	M/E-F
67B	24	7.40	15.10	30/20	65/76	100/180	M/E-F
68A	24	8.10	16.50	30/20	55/70	220/145	M/E
68B	24	8.10	16.50	30/20	55/71	220/145	M/E
69A	24	8.35	17.00	30/20	55/60	160/190	M/M
69B	24	8.35	17.00	30/20	55/61	160/190	M/M
70A	25	4.31	9.00	30/20	50/65	28/124	M/C
70B	25	4.31	9.00	30/20	50/66	26/124	M/C
71A	25	4.95	10.30	30/20	50/50	60/80	M/M
71B	25	4.95	10.30	30/20	50/50	60/80	M/M
72A	25	4.95	10.30	30/20	40/50	105/118	M/M
72B	25	4.95	10.30	30/20	40/50	105/118	M/M
73A	26	10.39	20.00	30/20	40/50	100/155	M/B-C
73B	26	10.39	20.00	30/20	40/50	100/155	M/B-C
74	28	13.91	25.00	30/20	40/40	40/15	S/T
75A	27	3.85	8.87	30/20	65/65	220/155	M/B-C
75B	27	3.85	8.87	30/20	65/65	220/155	M/B-C
76A	28	12.24	22.00	30/20	40/60	73/142	M/D
76B	28	12.24	22.00	30/20	40/60	73/142	M/D
77A	27	4.34	10.00	30/20	50/60	40/125	M/D
77B	27	4.34	10.00	30/20	50/60	40/125	M/D
78A	27	4.56	10.50	30/20	50/65	30/150	L-M/E
78B	27	4.56	10.50	30/20	50/65	30/150	L-M/E
79A	26	10.39	20.00	30/20	50/60	30/120	M/D-E
79B	26	10.39	20.00	30/20	50/60	30/120	M/D-E
80A	28	13.07	23.50	30/20	40/50	45/75	M/M
80B	28	13.07	23.50	30/20	40/50	45/75	M/M

[0226]

表 2B

[0228]

实施例	PAA实施例	添加的酸	pH	总固体	树脂 RSV (dL/g)	Brookfield 粘度 (cPs)	90° F 下的 周稳定性	109° F 下的 周稳定性
33	10	磷酸 / 硫酸	3.99	17.30	0.9729	220	> 12	> 12
34A	1	硫酸	4.42	14.22	0.4111	30	> 12	> 12
34B	1	磷酸	4.53	15.09	0.3655	33	> 12	> 12
35A	2	硫酸	4.51	15.14	0.4546	37	> 12	> 12
35B	2	磷酸	4.54	16.43	0.3949	47	> 12	> 12
36A	2	硫酸	4.51	9.06	-	163	> 12	> 12
36B	2	磷酸	4.49	16.01	-	150	1	< 1
37	1	无	8.87	12.30	0.8870	85	< 1	< 1
38	3	硫酸	4.43	13.82	0.3523	25	> 12	> 12
39	3	硫酸	4.44	13.56	0.3570	23	> 12	> 12
40	4	无	8.65	12.46	0.9168	83	< 1	< 1
41A	5	硫酸	4.39	15.65	1.0910	215	> 12	> 12
41B	5	磷酸	4.47	17.23	0.8079	260	> 12	> 12
41C	5	无	8.10	12.98	1.1070	163	< 1	< 1
42A	6	硫酸	3.52	13.68	0.2314	15	> 12	> 12
42B	6	磷酸	3.58	15.38	0.1985	17	> 12	> 12
42C	6	无	8.53	11.06	0.2419	13	> 12	> 12
43A	6	硫酸	3.46	15.00	-	125	> 12	> 12
43B	6	磷酸	3.57	16.83	-	160	> 12	> 12
43C	6	无	8.88	12.39	-	95	< 1	< 1
44A	7	硫酸	3.52	13.44	0.3900	25	> 12	> 12
44B	7	磷酸	3.51	17.05	0.3358	35	> 12	> 12
44C	7	无	7.58	15.58	0.3809	30	< 1	< 1

45A	7	硫酸	3.57	15.61	0.7013	105	> 12	> 12
45B	7	磷酸	3.47	17.33	0.8641	155	> 12	> 12
45C	7	无	7.33	13.82	0.8643	260	< 1	< 1

[0229]

46A	8	硫酸	3.56	15.53	0.8643	147	> 12	> 12
46B	8	磷酸	3.41	17.53	0.7127	180	> 12	> 12
46C	8	无	7.40	13.71	0.8666	313	< 1	< 1
47A	12	硫酸	4.42	14.88	0.3197	20	> 12	> 12
47B	12	磷酸	4.46	16.93	0.2778	25	> 12	> 12
47C	12	无	8.76	11.91	0.3586	17	> 12	> 12
48A	12	硫酸	3.53	15.11	1.3300	275	> 12	> 12
48B	12	磷酸	3.43	18.49	0.9496	197	> 12	> 12
48C	12	无	9.10	12.50	-	257	< 1	< 1
49	14	磷酸 / 硫酸	3.85	19.31	0.9238	220	> 12	> 12
50	15	磷酸 / 硫酸	2.60	17.00	0.7995	178	> 12	> 12
51A	15	无	8.44	12.23	1.1170	398	> 12	> 12
51B	15	磷酸 / 硫酸	4.80	15.37	0.8173	210	> 12	> 12
52A	16	无	8.41	11.99	0.9496	74	> 12	> 12
52B	16	磷酸 / 硫酸	4.66	14.94	0.8886	108	> 12	> 12
53A	17	无	8.19	11.83	0.5145	36	> 12	> 12
53B	17	磷酸 / 硫酸	4.01	15.04	0.4657	24	> 12	> 12
54	17	磷酸 / 硫酸	3.97	15.05	1.2350	600	> 12	> 12
55A	17	无	7.64	11.53	1.2000	500	> 12	> 12
55B	17	磷酸 / 硫酸	3.93	14.56	1.0960	72	> 12	> 12
56A	18	无	7.87	12.00	0.6924	41	> 12	> 12
56B	18	磷酸 / 硫酸	4.02	14.88	0.6289	55	> 12	> 12

57	19	磷酸 / 硫酸	4.02	14.93	0.7445	779	> 12	> 12
58	20	磷酸 / 硫酸	3.00	15.56	0.8978	199	> 12	> 12
59A	21	无	7.43	11.95	0.8506	2150	3	> 12
59B	21	磷酸 / 硫酸	3.73	15.18	0.9511	193	> 12	> 12
60A	20	无	7.66	11.81	0.6943	1248	2	> 12
60B	20	磷酸 / 硫酸	3.96	14.30	0.8883	116	> 12	> 12
61A	21	无	7.45	12.21	0.9472	99	> 12	> 12

[0230]

61B	21	磷酸 / 硫酸	3.72	14.72	0.8382	111	> 12	> 12
62A	16	无	8.21	11.51	-	780	> 12	> 12
62B	16	磷酸 / 硫酸	3.98	14.42	0.9583	141	> 12	> 12
63A	18	无	7.69	12.48	0.8119	81	> 12	> 12
63B	18	磷酸 / 硫酸	4.00	14.93	0.8286	102	> 12	> 12
64A	19	无	7.47	12.72	0.9917	277	1	< 1
64B	19	磷酸 / 硫酸	4.00	15.17	0.7739	133	> 12	> 12
65A	19	无	7.98	12.32	0.3768	17	> 12	> 12
65B	19	磷酸 / 硫酸	3.99	15.22	0.3426	23	> 12	> 12
66A	20	无	7.83	12.4	0.8987	84	> 12	> 12
66B	20	磷酸 / 硫酸	3.95	15.23	0.7752	106	> 12	> 12
67A	24	无	8.58	11.92	0.4317	18	> 12	> 12
67B	24	磷酸 / 硫酸	3.92	17.61	0.3046	28	> 12	> 12
68A	24	无	8.57	11.72	0.4970	22	> 12	> 12
68B	24	磷酸 / 硫酸	3.78	15.29	0.3588	35	> 12	> 12
69A	24	无	9.72	11.91	0.8501	47	> 12	> 12
69B	24	磷酸 / 硫酸	4.01	22.59	0.7995	70	> 12	> 12
70A	25	无	10.06	13.52	0.4154	20	> 12	> 12

70B	25	磷酸 / 硫酸	3.96	19.09	0.2661	26	> 12	> 12
71A	25	无	11.72	13.17	1.1130	50	> 12	> 12
71B	25	磷酸 / 硫酸	3.88	17.22	0.7470	107	> 12	> 12
72A	25	无	10.39	13.02	1.0960	48	> 12	> 12
72B	25	磷酸 / 硫酸	3.98	25.41	0.0707	20	> 12	> 12
73A	26	无	11.01	14.23	0.3969	19	> 12	> 12
73B	26	磷酸 / 硫酸	3.67	19.32	0.2791	27	> 12	> 12
74	28	磷酸 / 硫酸	3.90	18.54	0.7504	364	> 12	> 12
75A	27	无	10.90	13.82	0.3627	16	> 12	> 12
75B	27	磷酸 / 硫酸	2.20	17.58	0.2802	21	> 12	> 12
76A	28	无	10.31	13.50	0.5231	25	> 12	> 12

[0231]

76B	28	磷酸 / 硫酸	3.90	17.78	0.3926	35	> 12	> 12
77A	27	无	11.16	13.38	0.5523	27	> 12	> 12
77B	27	磷酸 / 硫酸	3.98	16.92	0.4331	39	> 12	> 12
78A	27	无	10.65	13.59	0.6028	31	> 12	> 12
78B	27	磷酸 / 硫酸	4.00	22.00	0.2267	33	> 12	> 12
79A	26	无	11.70	13.98	0.5259	27	> 12	> 12
79B	26	磷酸 / 硫酸	3.85	22.08	0.3181	38	> 12	> 12
80A	28	无	10.40	13.41	1.0870	261	> 12	> 12
80B	28	磷酸 / 硫酸	3.99	17.89	0.7476	147	> 12	> 12

[0232] (1) DETA = 二亚乙基三胺 ;AA = 己二酸 ;DMG = 戊二酸二甲酯 ;MBAPA = N- 甲基二 (氨丙基) 胺 ;DPTA = 二亚丙基三胺

[0233] 表 3A/3B 列出若干胺端基预聚物的最佳配方，并显示了这些预聚物的 RSV 、胺值和胺值 /RSV 比例。

[0234] 表 3A/3B——由胺过量聚酰胺胺制备的 PAE 树脂的最佳配方

[0235] 表 3A

[0236]

实施例 实例	PAA 实施例	wt% Epi/PAA	% Epi / 胺	最终 G-H 粘度	添加的酸	pH	树脂 RSV (dL/g)
33	10	7.46	16.00	M-/M+	磷酸 / 硫酸	3.99	0.9729
34A	1	9.85	19.84	M/D	硫酸	4.42	0.4111
35A	2	13.01	24.75	M/D-	硫酸	4.51	0.4546
39	3	16.20	29.24	M	硫酸	4.44	0.3570
41A	5	13.15	25.01	N/M-N	硫酸	3.39	1.0910
43A	6	7.34	15.76	M-N/N	硫酸	3.46	-
45A	7	47.35	67.00	M+/M	硫酸	3.57	0.7013
46A	8	39.49	51.60	M+/N	硫酸	3.56	0.8643
47A	12	4.76	8.99	M/B-C	硫酸	4.42	0.3197
49	14	6.36	12.00	M-/M	磷酸 / 硫酸	3.85	0.9238
50	15	16.55	28.10	M/Gel	磷酸 / 硫酸	2.60	0.7995
52A	16	17.84	28.90	M/J-K	无	8.41	0.9496
55B	17	22.51	35.50	N/M	磷酸 / 硫酸	3.93	1.0960
61A	21	41.10	55.71	M/M	无	7.45	0.9472
63A	18	26.97	40.35	M/M-N	无	7.69	0.8119
65A	19	30.47	44.00	M/D	无	7.98	0.3768
66A	20	35.78	50.00	M/M	无	7.83	0.8987
69A	24	8.35	17.00	M/M	无	9.72	0.8501
72A	25	4.95	10.30	M/M	无	10.39	1.0960
74	28	13.91	25.00	S/T	磷酸 / 硫酸	3.90	0.7504
78A	27	4.56	10.50	L-M/E	无	10.65	0.6028
79A	26	10.39	20.00	M/D-E	无	11.70	0.5259

[0237] 表 3B

[0238]

实施例	PAA 实施例	Brookfield 粘度 (cPs)	90° F 下的周稳定性	109° F 下的周稳定性	PAA RSV dL/g	PAA 胺值 (meq/g)	胺值 /RSV (meq/dL)
33	10	220	> 12	> 12	0.1205	5.775	47.93
34A	1	30	> 12	> 12	0.0929	6.725	72.41
35A	2	37	> 12	> 12	0.0982	6.312	64.28
39	3	23	> 12	> 12	0.0842	7.342	87.18
41A	5	215	> 12	> 12	0.0898	6.750	75.18
43A	6	125	> 12	> 12	0.1162	5.800	49.91
45A	7	105	> 12	> 12	0.0685	12.480	182.30
46A	8	147	> 12	> 12	0.0741	10.580	142.78
47	12	20	> 12	> 12	0.1333	6.207	46.65
49	14	220	> 12	> 12	0.1275	6.514	51.09
50	15	178	> 12	> 12	0.0944	7.389	78.28
52A	16	74	> 12	> 12	0.0848	7.805	92.07
55B	17	72	> 12	> 12	0.0795	8.338	104.85
61A	21	99	> 12	> 12	0.0733	####	156.67
63A	18	81	> 12	> 12	0.0817	9.672	118.38
65A	19	17	> 12	> 12	0.0793	####	132.21
66A	20	84	> 12	> 12	0.0748	####	147.07
69A	24	47	> 12	> 12	0.1146	6.267	54.69
72A	25	48	> 12	> 12	0.1306	5.005	38.32

74	28	364	> 12	> 12	0.0837	7.751	92.60
78A	27	31	> 12	> 12	0.1402	5.276	37.63
79A	26	27	> 12	> 12	0.0941	7.084	75.28

[0239] (1) DETA = 二亚乙基三胺 ;AA = 己二酸 ;DMG = 戊二酸二甲酯 ;MBAPA = N- 甲基二(氨丙基) 胺 ;DPTA = 二亚丙基三胺

[0240] 图 1 显示最佳 epi / 胺比例作为胺值 / RSV 比例的函数图。关系给出相关系数为 0.975 的直线。最佳表氯醇对 PAA 固体水平的比例作为胺值对 RSV 的比例的函数图绘制在图 2 中。该图给出相关系数为 0.970 的直线。这两个关系可以用于快速建立适当的 epi / 胺比例用在由胺端基聚酰胺制备 PAE 树脂的合成中。对于新合成的聚酰胺，这避免了对长期试验以建立适合的 epi / 胺比例的需求。

[0241] 粘附力测试

[0242] 为了测量本发明的 PAE 树脂的性能，建立了一个用于评估潜在起皱粘合剂的粘附性的装置。所述装置由可加热铸铁台作为下部压盘安装在由 MTS Co., Minneapolis, MN 制造的 MTS™ Test Star™ 材料测试仪的传送装置上构成。所述测试仪具有与仪器的测压元件连接的固定的上部压盘。用购自 MacDermid Inc., Denver CO 的具有 0.057–0.058 英寸 Flex Cushion 的双面胶带将纸样附在上部压盘上，双面胶带粘附在纸样和测压元件之间。在该程序中使用的纸张是用 70/30 硬木 / 软木漂白牛皮纸配料制成的 40 号定量纸。

[0243] 将下部压盘加热至 120°C，喷洒要被测试的粘合剂的水溶液。使用已知量的粘合剂浓度已知的粘合剂溶液。用配有定容喷瓶的喷雾器提供已知量的具有已知浓度的溶液；所用的喷雾器是 Paasche Airbrush Company, Harwood Heights, IL 制造的 Paasche V 喷雾器。定容喷瓶可以准确测量施涂在加热台上的溶液的体积。在这些测试中，使用具有 4.0% 固体浓度的 1.2mL 溶液。

[0244] 当将粘合剂溶液喷洒在加热台上后，升高传动装置以使加热台与纸样以 10kg 力接触。而后降低传动装置，测定将下部压盘拉离纸张所必须的力；测量该力，作为被测粘合剂的粘附力值。

[0245] 由于施加的力不总是严格的 10kg，对得到的粘附力值进行标准化来说明施加的力上的轻微偏差。所述标准化通过用 [10 / (kg 施加的力)] 乘以测量的粘附力值来实现。

[0246] 用若干 PAE 起皱粘合剂进行上述粘附力测试。测试的结果见表 4。

[0247] 表 4. PAE 树脂的粘附力测试

[0248]

样品	测试温度	pH	粘附力 (kg)
Crepetrol A3025	120°C	3.93	24.1
34A	120°C	4.52	23.5

34B	120°C	4. 64	29. 0
35A	120°C	4. 68	27. 0
35B	120°C	4. 65	30. 8
46A	120°C	3. 78	25. 0
46B	120°C	4. 16	30. 7
42A	120°C	2. 66	24. 6
42B	120°C	3. 44	27. 0
42C	120°C	9. 05	32. 7
47A	120°C	4. 65	22. 3
47B	120°C	4. 67	26. 2
47C	120°C	9. 79	25. 5
48A	120°C	3. 33	21. 9
48B	120°C	2. 75	27. 5
44A	120°C	3. 16	26. 6
44B	120°C	3. 19	30. 1
44C	120°C	7. 46	30. 7

[0249] 本发明的PAE树脂与Hercules Incorporated, Wilmington DE销售的商用PAE起皱粘合剂Crepetrol A3025进行了比较。本发明的粘合剂给出的粘附力值类似于或显著大于Crepetrol A3025的粘附力值。

[0250] 在若干温度下进行其它粘附力测试实验,以评价高温下的粘合剂性能。所述结果见表5。

[0251] 表5. 不同温度下起皱粘合剂样品的粘附力测试

[0252]

样品	测试温度	pH	粘附力 (kg)
Crepetrol 5318	120°C	4. 59	28. 1

47B	120°C	4.67	26.2
48B	120°C	3.75	27.5
42B	120°C	3.44	27.0
Crepetrol 5318	135°C	4.59	23.4
47B	135°C	4.67	26.3
48B	135°C	3.75	26.3
42B	135°C	3.44	26.5
Crepetrol 5318	150°C	4.59	21.4
47B	150°C	4.67	25.3
48B	150°C	3.75	25.9
42B	150°C	3.44	25.3

[0253] 使用 Hercules Incorporated, Wilmington DE 销售的商用 PAE 起皱粘合剂 Crepetrol 5318 作为对比。尽管在 120°C 下 Crepetrol 5318 显示比本发明的粘合剂更高的粘附力，但是随着测试温度升至 135°C 和 150°C，Crepetrol 5318 的粘附力下降，而本发明的粘合剂随测试温度升高在粘附力上仅显示出轻微的降低。这表明所述材料在高温条件下具有改善的性能。

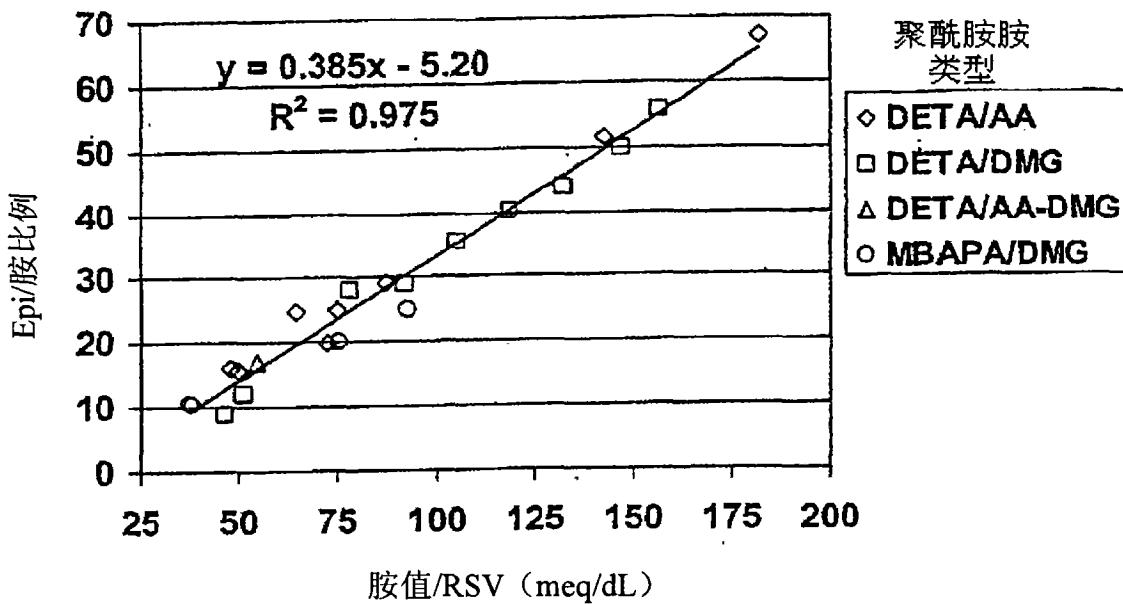


图 1 最大 Epi / 胺比例作为胺值 / RSV 的函数

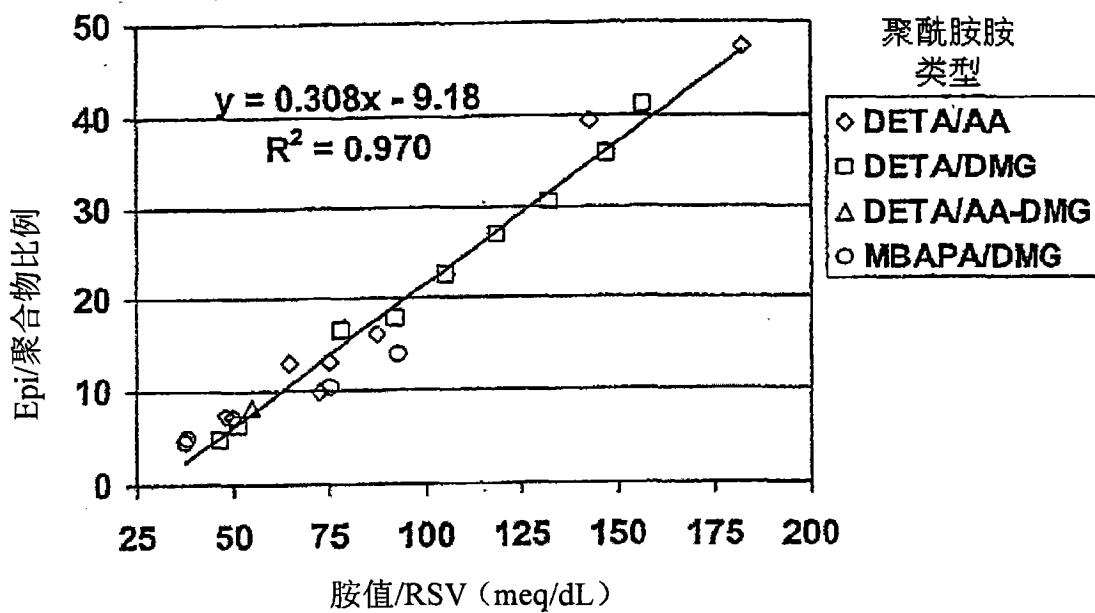


图 2 最大 Wt. % Epi / 聚合物比例作为胺值 / RSV 的函数