

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.⁷
C08G 73/02

(11) 공개번호 10-2005-0114697
(43) 공개일자 2005년12월06일

(21) 출원번호	10-2005-7018010
(22) 출원일자	2005년09월26일
번역문 제출일자	2005년09월26일
(86) 국제출원번호	PCT/US2004/009205
국제출원일자	2004년03월24일
(87) 국제공개번호	WO 2004/092248
국제공개일자	2004년10월28일

(30) 우선권주장 10/404,940 2003년04월01일 미국(US)

(71) 출원인 허큘레스 인코포레이티드
미국 19894- 1 델라웨어주 월밍تون 노쓰 마켓 스트리트 1313 허큘레스 플라자

(72) 발명자 마슬랑카, 월리엄, 더블유.
미국 19350 펜실베니아주 란덴버그 사우쓰 뱅크 로드 130

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 아민 말단의 폴리아미드로부터의 고 고형분 수지의 합성

요약

본 발명은 이염기성 산/에스테르를 과량의 아민과 반응시킴으로써 형성되는 폴리아미노아미드 중합체의 형성 방법; 그로부터 수득되는 중간 중합체; 중간 중합체의 에피할로히드린과의 반응으로부터 수득되는 효과적인 고 고형분 수지의 합성 방법; 및 수득된 고 고형분 수지에 관한 것이다. 이 수지는 제지 산업에서 습윤지력 수지로 사용될 수 있다.

색인어

이염기성 산/에스테르, 아민, 폴리아미노아미드 중합체, 에피할로히드린, 고 고형분 수지, 습윤지력 수지

명세서

기술분야

본 발명은 과량의 아민을 이용하는 폴리아미노아미드 중합체의 형성 방법; 그로부터 수득되는 중간 중합체; 효과적인 고 고형분 습윤지력 수지의 합성 방법; 및 그로부터 수득되는 폴리아미노아미드 수지에 관한 것이다.

배경기술

폴리아미노아미드계 수지는 중성 및 알칼리성 조건 하에서 종이를 제조하는데 40여년간 사용되어져 왔다. 또한, 제지 산업에서 이염기성 산 및 폴리아민으로부터 제조된 폴리아미노아미드는 통상 폴리아미노아미드-에피클로로히드린(PAE) 수

지의 합성을 위한 예비중합체로서 사용된다(예컨대, H. H. Espy, *TAPPI J.*, 78, 90 (1995)). 전형적으로, 수지를 수득하기 위해, U.S. 특허 2,926,116; 2,926,154; 3,332,901; 5,644,021; 6,222,006; 및 5,668,246에 나와 있는 바와 같이, 폴리아미노아미드를 에피클로로히드린으로 처리하여 중합체 골격 내의 2차 아민과 반응하도록 하여, 자기-가교결합 및 셀룰로스계 펄프 섬유와의 반응에 필요한 포름클로로히드린, 아제티디늄 또는 에폭시드 관능기를 형성한다.

폴리아미노아미드-에피클로로히드린 수지의 제조 절차가 당업계에 공지되어 있다. 그러나, 폴리아미노아미드의 제조에 있어, 전형적인 공정은 고 분자량 및 넓은 분자량 분포를 가지고 일반적으로 이염기성 산 및 폴리아민의 1:1 몰비를 이용하여 제조되는 폴리아미노아미드를 생산한다. 폴리아미노아미드의 고 분자량은, 후에 수지로 전환되는 경우 수지가 제조되어 높은 수준의 성능을 그대로 유지하면서 저장될 수 있게 하는 고형분 수준을 제한한다. 그 결과, 수지 고형분의 농도는 수지의 약 10 중량% 내지 약 30 중량% 범위 내이나, 일반적으로 최대 약 30 중량%로 제한된다. 현재, 보다 낮은 고형분 함량을 가지는 수지와 실질적으로 동등한 성능의 수준을 유지하면서 장기 저장될 수 있는 능력을 가지는 고 고형분 수지를 제공할 것이 당 산업계에 요망된다.

최근, 고 고형분 수지의 합성 방법은 중합체 사슬의 성장 및 분자량 분포를 조절하기 위해 일염기성 산을 이용하는 말단 캡핑을 통해 폴리아미노아미드의 분자량을 감소시키는 것을 포함하였다. 그러한 폴리아미노아미드를 에피클로로히드린과의 반응을 통해 수지로 전환시킴으로써 40%로 높은 수지 고형분을 산출하였다. 그러나 이 유형의 방법들은 본 발명에 의해 필요하지 않은 기타 성분의 취급을 필요로 한다. 이에 따라, 본 발명은 당업계에 현재 사용되는 공정들보다 더 간단하고 더 효율적인 방법을 제공한다.

본 발명에 의해 제공되는 수가지 명백한 이점들이 있다. 첫째, 본 발명은 증가된 폴리아민:이염기성 산/에스테르 몰비를 통해 폴리아미노아미드의 분자량이 증가되도록 하여, 좁은 분자량 분포를 가지는 저 분자량의 중합체를 생성시킨다. 둘째, 증가된 폴리아민:이염기성 산/에스테르 몰비로부터 수득되는 부가적 아민기는 에피클로로히드린과의 반응을 위한 부가적 부위를 제공하고, 이로써 잠재적으로 보다 높은 반응성 관능기를 생성시킨다. 셋째, 저 분자량 및 좁은 분자량 분포의 조합은 양호한 저장 안정성 및 성능을 가지는 고 고형분 수지가 합성되도록 한다.

발명의 개요

본 발명은 제지에 유용한 습윤지력증강제 및 크레이핑 보조제에 관한 것이다.

본 발명은 하기 단계들을 포함하는 폴리아미노아미드 중간 중합체의 합성 방법, 및 그 중간 중합체 자체에 관한 것이다:

(a) 소정량의 이염기성 산 또는 에스테르 및 과량의 아민을 혼합함으로써, 중합 혼합물을 형성하고;

(b) 단계 (a)로부터의 중합 혼합물을 중합 완결시킴.

본 발명은 또한 하기 단계들을 포함하는 고 고형분 폴리아미노아미드 수지의 합성 방법, 및 그 고 고형분 수지 자체에 관한 것이다:

(c) 단계 (b)로부터의 혼합물을 에피클로로히드린과 반응시키고;

(d) 중간 중합체가 가교결합되는 반응을 진행시킴.

본 발명은 또한 본 발명의 고 고형분 수지를 이용하여 제조된 셀룰로스계 생성물에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 하기 단계들을 포함하는 폴리아미노아미드 중간 중합체의 합성 방법, 및 그 중간 중합체 자체에 관한 것이다:

(a) 소정량의 이염기성 산 또는 에스테르 및 과량의 아민을 혼합함으로써(여기에서, 이염기성 산/에스테르:아민 몰비는 약 1:1.125 내지 약 1:1.175의 범위 내임), 중합 혼합물을 형성하고;

(b) 단계 (a)로부터의 중합 혼합물을 중합 완결시킴.

본 발명은 또한 하기 단계들을 포함하는 고 고형분 폴리아미노아미드 수지의 합성 방법, 및 그 고 고형분 수지 자체에 관한 것이다:

(c) 단계 (b)로부터의 혼합물을 에피할로히드린과 반응시키고;

(d) 중간 중합체가 가교결합되는 반응을 진행시킴.

폴리아미노아미드 합성은, 단량체들의 혼합을 용이하게 하기 위해 약간의 물(단량체를 기준으로 하여 10 내지 20%)을 첨가하여, 중축합의 물과 함께 제거될 수 있으나, 일반적으로는 물 없이 수행된다.

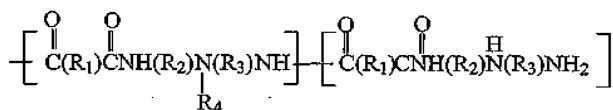
본 발명의 중합 혼합물을 형성하는데 이용되는 이염기성 산 또는 에스테르의 양 및 아민의 과량은 공단량체 비에 의해 한정된다. 이에, 공단량체는 중간 중합체의 분자량을 결정한다. 중간 중합체의 분자량은 반응 온도, 반응을 위해 사용된 특정 단량체, 그것들의 비 및 반응 시간에 따라 변화한다. 분자량 및 분포는 분자의 크기에 주로 기초하여 물질을 식별하는 기술인 크기 배제 크로마토그래피에 의해 결정된다. 특히 과량의 아민의 사용을 통한, 이염기성 산/에스테르:아민 몰비의 조절은 분자량의 조절, 및 좁은 분자량 분포를 가능하게 한다. 전형적으로 아민의 과량은 이용된 이염기성 산/에스테르의 양에 비해 약 10 내지 약 20%, 바람직하게는 약 12.5% 내지 약 17.5%의 범위 내이다. 이에 따라, 분자량 및 공단량체 비 간의 관계를 한정하는 측면에 있어, 약 1:1의 이염기성 산/에스테르:아민 몰비는 일반적으로 약 3000 내지 약 3500 달톤의 수평균 분자량(M_n)에 상응한다. 그러나, 본 발명에서 이염기성 산/에스테르:아민 몰비는 바람직하게 약 1:1.175 내지 약 1:1.125의 범위 내이고, 이는 일반적으로 낮은 수평균 분자량 및 약 1600 내지 약 2100 달톤의 좁은 분자량 분포 및 약 1.5 내지 약 2 범위 내의 다분산도(M_w/M_n)에 상응한다. 폴리아미노아미드에 대한 전조 기준의 아민가는 6.1 내지 6.7 meq/g의 범위 내이다. 부가적으로, 중합체 혼합물은 일반적으로 약 30 중량% 내지 약 70 중량%, 바람직하게 약 48 내지 50 중량% 범위 내의 중간 중합체의 고형분 함량을 가진다.

본 발명의 방법에서, 단계 (a)는 폴리아민 및 이염기성 산이 혼합될 때 염 형성으로 인한 발열 반응이고, 그러므로 반응 용기는 어떠한 단량체의 손실도 막기 위해 당업계에 공지된 임의의 적당한 수단을 통해 냉각되어야 한다. 바람직하게, 단계 a)의 이 반응 온도는 약 110°C 미만으로 유지되도록 조절되어야 한다. 첨가 속도는 반응 온도가 상기 온도 미만으로 있는 한, 임의의 속도로 수행될 수 있다. 첨가가 완료된 후, 중축합 자체를 약 169 내지 171°C에서 수행한다. 일반적으로, 단계 a)의 성분들을 혼합하기 위해 요구되는 특별한 순서는 없으나, 바람직하게 폴리아민이 먼저 충진된 후, 이염기성 산 또는 에스테르가 충진된다.

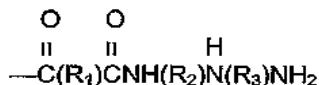
반응 시간은 부분적으로 중간 중합체의 분자량을 결정하고, 여기에서 보다 긴 반응 시간은 일반적으로 보다 큰 분자량에 상응한다. 반응 시간은 요망되는 용도에 적절한 분자량을 가지는 중간 중합체를 제공하도록 조정될 수 있다. 전형적으로, 반응의 개시 때에 중합 혼합물은 페이스트성일 수 있으나, 중합 반응이 진행됨에 따라, 반응 용기의 내용물은 더 투명해지고 점도가 증가한다. 샘플을 중합 혼합물로부터 회수하여, 점도를 측정할 수 있다. 일반적으로, 적절한 중간 중합체의 형성은 물 첨가 후에 약 135 내지 195 cps, 바람직하게는 150 내지 180 cps의 브루크필드(Brookfield) 점도를 가지는 투명한 용액이 수득되도록 한다.

수득된 중간 중합체는 감소된 분자량 및 좁은 분자량 범위 분포의 조합을 가지고, 이는 후에 에피할로히드린과 반응할 때 양호한 저장 안정성 및 양호한 습윤지력 및 크레이핑 성능을 가지는 고 고형분 수지를 제공한다. 본 발명의 중간 중합체는 또한 부가적 아민기를 가지며, 이로써 에피할로히드린과의 반응을 위한 부가적 부위를 제공한다. 예를 들어, DETA에 대해 실시예 1, 2 및 3에 나와 있는 바와 같이, 본 발명에 이용된 DETA의 과량이 증가함에 따라, 아민가도 또한 증가한다. 증가된 아민기의 수는 당업계에 공지된 기술인 아민 분석을 이용하여 나타내어질 수 있다.

본 발명에 따라, 단계 (b)로부터 수득되는 중간 중합체는 선형 또는 분지형 축중합체일 수 있다. 일반적이고 대표적인 의미로, 본 발명과 또한 관련되는 중간 중합체는 하기 화학식을 가진다:



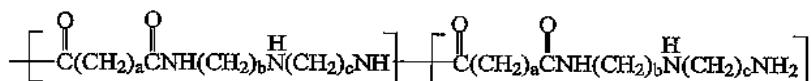
(식 중에서, R_1 은 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 의 범위 내이고; R_2 는 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 의 범위 내이며; R_3 은 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 의 범위 내이고, R_4 는



이다).

예를 들어, 아디프산 및 DETA의 반응 생성물로부터의 선형 중합체 구조는 하기와 같다:

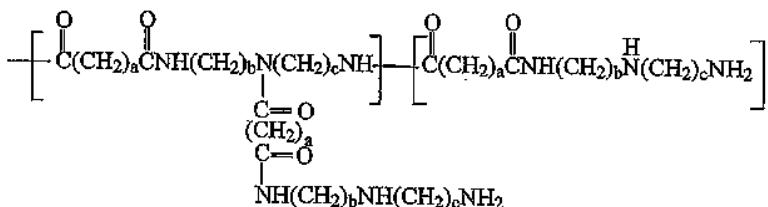
선형



(식 중에서, a는 2 내지 8의 범위 내이고, b는 2 내지 6의 범위 내이며, c는 2 내지 6의 범위 내이다). 바람직하게, a는 2 내지 6의 범위 내이고, b는 2 내지 4의 범위 내이며, c는 2 내지 4의 범위 내이며, 더욱 바람직하게는, a는 3 내지 4이고, b는 2 내지 3이며, c는 2 내지 3이다).

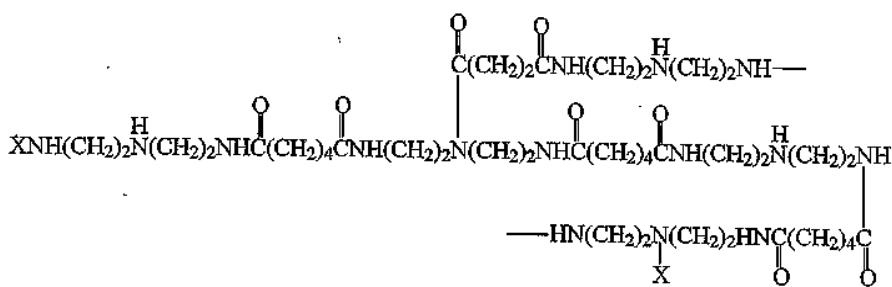
동일한 반응으로부터의 가능한 분자 구조들 중 하나는 하기와 같다:

분자형



(식 중에서, a는 2 내지 8의 범위 내이고, b는 2 내지 6의 범위 내이며, c는 2 내지 6의 범위 내이다). 바람직하게, a는 2 내지 6의 범위 내이고, b는 2 내지 4의 범위 내이며, c는 2 내지 4의 범위 내이며, 더욱 바람직하게는, a는 3 내지 4이고, b는 2 내지 3이며, c는 2 내지 3이다.

일반적으로, 말단 캡핑을 이용하는 당업계에 공지된 방법으로부터 수득되는 구조는 하기와 같다:



(식 중에서, X는 $\text{RC}=\text{O}$ 이고, R은 메틸, 에틸 등이다).

적당한 이염기성 산의 예는 비제한적으로 아디프산, 글루타르산, 숙신산, 아젤라산, 세박산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 옥살산 및 이들의 혼합물을 포함한다. 탄소수 4 내지 8의 이염기성 산이 바람직하다.

적당한 이염기성 에스테르의 예는 비제한적으로 디메틸아디페이트, 디메틸세바케이트, 디메틸이타코네이트, 디메틸아젤레이트, 디메틸옥살레이트, 디메틸글루타레이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 본 발명에 적당한 이염기성 에스테르는 당업계에 공지된 임의의 알코올, 예를 들어 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 이소프로판올, 벤질 알콜, 페놀 등 및 이들의 혼합물에 의해 제조될 수 있다.

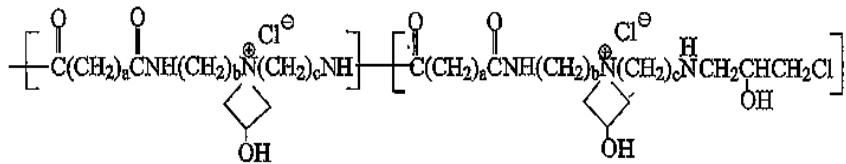
폴리아민은 폴리아미드 사슬의 성장을 조절하여 분자량을 감소시키고 분포를 좁히는 기능을 한다. 본 발명에 의해 관련된 적당한 디아민의 예는 비제한적으로 디에틸렌 트리아민(DETA) 또는 그것의 유사체, N-(3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민(디프로필렌 트리아민 또는 DPTA), 에틸렌 디아민(EDA), 1,6-헥사메틸렌디아민(HMDA), 트리에틸렌 테트라아민(TETA), 테트라에틸렌 펜타아민(TEPA), N-메틸-비스(아미노프로필)아민(MBAPA), 비스(헥사메틸렌 트리아민)(BHMT), 트리프로필렌 테트라아민, 테트라프로필렌 펜타아민, 스페르민, 스페르미딘, 1-페닐-2,4-펜탄 디아민, 2-페닐-1,3-프로판디아민, 2-메틸-1,5-펜탄 디아민 및 페닐렌 디아민, 및 이들의 조합물을 포함한다. 바람직한 디아민은 디에틸렌 트리아민(DETA), 트리에틸렌 테트라아민(TETA), 테트라에틸렌 펜타아민(TEPA) 및 이들의 조합물이다. 가장 바람직한 디아민은 디에틸렌 트리아민(DETA)이다.

본 발명은 또한 중간 중합체를 에피할로히드린, 바람직하게 에피클로로히드린과 반응시킴에 의해, 고 고형분 폴리아미드 수지를 수득하는 것에 관한 것으로서, 여기에서 중합체는 그 자체와 가교결합하거나 다른 물질, 예컨대 종이, 펄프, 울, 목재 등과 반응하는 능력을 가진다. 본 발명의 중합체를 적절한 반응 조건(즉, 실시예에 나와 있는 조건들이 바람직함) 하에서 에피클로로히드린으로 처리할 때, 수득된 수지는 수용성의 양이온성 수지이다. 수지 합성은 가장 통상적으로는 물 중에서 수행된다(최종 고형분 함량 백분율로 희석하기 전에는 고형분이 40 내지 44 중량%임). 에피클로로히드린:폴리아미노아미드 비는 중합체 내의 아민가에 기초한다(예컨대, 에피:아민 당량). 에피클로로히드린:아민 당량비는 1:1 내지 1:1.3, 바람직하게는 1:1.2 내지 1:1.25의 범위 내이다. 본 발명에 따른 고 고형분 수지는 중간 중합체 및 에피할로히드린의, 일반적으로 약 30 내지 50 중량%의 범위, 바람직하게는 약 30 내지 45 중량%의 범위, 더욱 바람직하게는 약 39 내지 41 중량%의 범위 내인 고형분 함량을 가진다.

반응 시간은 반응 온도에 따라 변화하고, 여기에서 보다 낮은 온도는 일반적으로 보다 긴 반응 시간을 필요로 한다. 반응은 바람직하게, 이용가능한 아민기의 모두 또는 실질적으로 모두가 에피할로히드린과 반응할 때까지 수행된다. 온도의 조작은 수지의 기능성을 결정하는 것을 돋고, 예를 들어 중간 중합체를 에피할로히드린과 반응시킬 때, 그것은 약 70°C 이하의 온도에서 일어날 수 있고, 여기에서 온도는 반응 전반에 걸쳐 일정하게 유지될 수 있거나, 혹은 낮은 온도가 처음에 사용되고 후속하여 승온이 사용되는 단계일 수 있다. 소정의 종결 점도에서 물을 첨가하여, 수지의 고형분 함량을 조정할 수 있고, pH는 바람직하게 황산 및 포름산의 조합을 이용하여, 약 2.7 내지 3.3, 바람직하게는 약 2.8 내지 3.0로 조정될 수 있다. 이 유형의 수지들은 제지 공정에 있어 습윤지력 수지 및/또는 크레이핑 보조제로 사용될 수 있다.

본 발명에 따라, 고 고형분 수지는 선형 또는 분지형 구조를 가질 수 있다. 일반적이고 대표적인 의미로, 본 발명과 또한 관련된 고 고형분 수지는 하기 선형 화학식을 가진다:

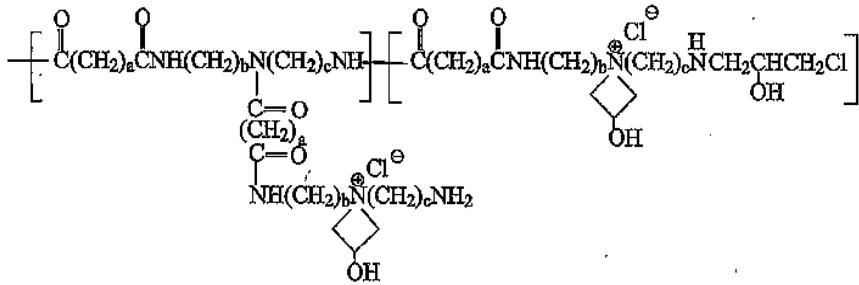
선형



(식 중에서, a는 2 내지 8의 범위 내이고, b는 2 내지 6의 범위 내이며, c는 2 내지 6의 범위 내이다). 바람직하게, a는 2 내지 6의 범위 내이고, b는 2 내지 4의 범위 내이며, c는 2 내지 4의 범위 내이며, 더욱 바람직하게는, a는 3 내지 4이고, b는 2 내지 3이며, c는 2 내지 3이다.

일반적인 분지형 구조는 하기와 같다:

분지형



(식 중에서, a는 2 내지 8의 범위 내이고, b는 2 내지 6의 범위 내이며, c는 2 내지 6의 범위 내이다). 바람직하게, a는 2 내지 6의 범위 내이고, b는 2 내지 4의 범위 내이며, c는 2 내지 4의 범위 내이며, 더욱 바람직하게는, a는 3 내지 4이고, b는 2 내지 3이며, c는 2 내지 3이다.

본 발명은 고 분자량 폴리아미노아미드를 이용하는 수지들에 비해, 보다 우수한 저장 안정성을 가지는 수지를 제공한다. 전형적으로, 약 40%의 고형분 함량을 가지고 약 25°C(77°F) 내지 약 32°C(90°F)에서 제조되는, 본 발명과 관련된 수지는 약 3 내지 약 6주 동안 젤라틴에 대해 안정하게 유지될 것이다(시각적 관찰).

본 발명은 또한 셀룰로스계 생성물, 예컨대 종이 타월, 냅킨, 필기 종이 등을 생산하는데 전형적으로 이용되는 임의의 통상적 방법에서 본 발명의 고 고형분 수지를 이용하여 생산된 셀룰로스계 생성물에 관한 것이다. 수지는 일반적으로 약 0.25% 내지 약 3% 범위의 양으로 셀룰로스계 생성물에 포함될 수 있고, 여기에서 종이의 경우, 그 양은 종이의 건조 중량을 기준으로 하여 약 0.25% 내지 약 1.5%의 범위 내이고; 냅킨의 경우, 그 양은 약 0.25% 내지 약 1.0%의 범위 내이며; 종이 타월의 경우, 그 양은 약 0.5% 내지 약 1.5%의 범위 내이다. 수성 종이 원액에 첨가되는 수지의 양은 요망되는 습윤지력 정도 및 종이 섬유에 의해 보유된 수지의 양에 의존한다. 예비형성되거나 부분 건조된 종이는, 수지에 침액시키거나 수지를 종이에 분무함으로써 함침될 수 있다. 후속하여, 종이는 약 5 내지 약 30분 동안 약 80°C 이상의 온도에서 가열되어, 수지를 완전히 경화시킬 수 있다.

본 발명의 구현예는 하기 실시예에서 더욱 특정된다. 이 실시예들은 단지 설명을 위해 제시된 것임을 이해하여야 한다. 상기 논의 및 이 실시예로부터, 당업자는 본 발명의 본질적 특징들을 확인할 수 있고, 본 발명의 취지 및 범주를 벗어나지 않는 한, 본 발명을 각종 용도 및 조건에 적응시키기 위한 변화 및 변경을 행할 수 있다. 이에 따라, 본원에 나와 있고 개시된 것들에 대해 부가적인 본 발명의 각종 변경들은 상기 기재로부터 당업자에게 명백해질 것이다. 본 발명이 특별한 수단, 물질 및 구현예를 참고로 기재되었으나, 본 발명이 개시된 특정 내용에 제한되지 않고, 청구범위의 범주 내에 포함되는 모든 동등 사항들에까지 확장되는 것으로 이해하여야 한다.

실시예

실시예 1, 2 및 3을 위한 폴리아미노아미드를 하기 설명된 바와 같이 제조하였고, 여기에서 변화 인자는 반응에 이용된 DETA의 과량이었다. 수지를 90°C에서 6주의 시간 동안 저장함으로써 저장 안정성을 시험하였다. 젤라틴이 혼합물에서 생겼는지의 여부를 평가함으로써 안정성을 결정한다(시각적 관찰 또는 25°C에서의 가드너-홀트(Gardner-Holdt) 표준물질과의 비교).

비교예 - C

비교예 (C)는 보다 낮은 고형분의 고 분자량 폴리아미노아미드에 대한 데이터를 보여주고, 여기에서 이염기성 산/에스테르:아민 비는 1:1이었다. 이 비교예를 실시예 1, 2 및 3에서와 동일한 방식으로, 단 1:1의 이염기성 산/에스테르:아민 비를 이용하여 제조하였다.

실시예 1, 2 및 3: 아디프산 및 디에틸렌트리아민(12.5%, 15% 및 17.5% 과량의 DETA)의 공중합

디에틸렌트리아민(174.2 g, 1.69 몰)을 반응 용기에 충진하였다. 온도를 110°C 미만으로 유지하면서 아디프산(219.2 g, 1.5 몰)을 조심스럽게 첨가하였다. 첨가를 완료한 후, 반응 용기의 내용물을 169 내지 170°C로 가열하였고, 중축함으로부터의 물을 중류 제거하였다. 이 온도에서의 총 유지 시간은 180분이었다. 희석수를 첨가하였고, 용해될 때까지 폴리아미노아미드를 교반하여, 요망되는 고형분 함량을 달성하였다.

총 고형분 = 48.5%

브루크필드 점도 = 211 cps

pH = 10.7

감소된 점도 = 0.102 dL/g(1 M NH₄Cl, 2%, 25°C)

Mn = 2273 달톤

Mw = 4223

Mz = 6899

Mw/Mn = 1.96

아민가 = 2.98 meq/g

산가 = 0.106 meq/g

[표 1]
아디프산 및 과량의 디에틸렌트리아민으로부터 제조된 폴리아미노아미드

실시예	몰비*	총 고형분 (%)	브루크필드 점도	pH	RV (dL/g)	아민가 (meq/g)	산가 (meq/g)	Mn	Mw	Mw/Mn
C	1:1	49.3	457 cps	10.2	0.138	2.6	0.14	3200	7260	2.27
1	1:1.125	48.0	177 cps	10.5	0.100	3.00	0.133	1915	3499	1.83
2	1:1.15	48.2	168 cps	10.5	0.096	3.24	0.15	2026	3621	1.79
3	1:1.175	48.2	169 cps	10.8	0.092	3.22	0.11	1642	2862	1.74

* 몰비는 이염기성 산/에스테르:아민의 비이다.

표 1에서의 아민가 및 산가는 "처리전(as received)"의 값으로 나와 있다. 실시예 1, 2 및 3 및 비교예 C에 대한 참 아민가는 표 1에 나와 있는 값을 표 2에 나와 있는 총 고형분 값으로 나눔으로써 결정된다.

[표 2]
조정된 아민가 및 산가 값

실시예	아민가	산가
C	5.27	0.28
1	6.25	0.28
2	6.72	0.31
3	6.68	0.23

실시예 4: 과량의 디에틸렌트리아민(12.5%)으로 제조된 폴리아미노아미드를 이용한 수지의 합성

폴리(아디프산-코-디에틸렌트리아민)(12.5 몰% 과량의 DETA)(80 g, 166.7 g, 48% 용액, 0.50 당량 아민)을 반응 용기에 충진하고, 총 중량 255.4 g으로 회석하였다. 에피클로로히드린(57.8 g, 0.625 당량)을 한 번에 첨가하였다. 온도를 68 내지 70°C 가온하였고, 점도를 모니터링하였다. 가드너-홀트 "U/V" 31 cc의 냉수를 첨가한 후, 농축 H_2SO_4 를 첨가하여 pH를 4.8로 만들었다. 이어서, 25% HCOOH를 첨가하여 pH를 3.7로 저하시켰으며, pH를 부가적 농축 H_2SO_4 를 이용하여 3.25로 조절하였다.

총 고형분 = 39.4%

브루크필드 점도 = 368 cps

GC

에피클로로히드린 = 0.029%

1,3-디클로로프로판올 = 2.48%

2,3-디클로로프로판올 = 81 ppm

3-클로로프로판디올 = 0.27%

90°F 안정성 = > 6 주

실시예 5: 과량의 디에틸렌트리아민(15%)으로 제조된 폴리아미노아미드를 이용한 수지의 합성

폴리(아디프산-코-디에틸렌트리아민)(15 몰% 과량의 DETA)(244 g, 154.3 g, 48.2% 용액, 0.5 당량 아민)을 반응 용기에 충진하였고, 총 중량 242.7 g으로 회석하였다. 에피클로로히드린(57.8 g, 0.625 당량)을 한 번에 첨가하였다. 온도를 68 내지 70°C 가온하였고, 점도를 모니터링하였다. 가드너-홀트 "U/V" 31 cc의 냉수를 첨가한 후, 농축 H_2SO_4 를 첨가하여 pH를 4.8로 만들었다. 이어서, 25% HCOOH를 첨가하여 pH를 3.7로 저하시켰으며, pH를 부가적 농축 H_2SO_4 를 이용하여 3.25로 최종적으로 조절하였다.

총 고형분 = 39.5%

브루크필드 점도 = 297 cps

GC

에피클로로히드린 = 0.006%

1,3-디클로로프로판올 = 2.64%

2,3-디클로로프로판올 = 157 ppm

3-클로로프로판디올 = 0.44%

90°F 안정성 = > 6 주

실시예 6: 과량의 디에틸렌트리아민(17.5%)으로 제조된 폴리아미노아미드를 이용한 수지의 합성

폴리(아디프산-코-디에틸렌트리아민)(17.5 몰% 과량의 DETA)(75.3g, 156.3g, 48.2% 용액, 0.5 당량 아민)을 반응 용기에 충진하였고, 총 중량 244.7 g으로 회석하였다. 에피클로로히드린(57.8 g, 0.625 당량)을 한 번에 첨가하였다. 온도를

68 내지 70°C 가온하였고, 점도를 모니터링하였다. 가드너-홀트 "U/V" 31 cc의 냉수를 첨가한 후, 농축 H_2SO_4 를 첨가하여 pH를 4.8로 만들었다. 이어서, 25% HCOOH를 첨가하여 pH를 3.77로 저하시켰으며, 최종적으로 pH를 부가적 농축 H_2SO_4 를 이용하여 3.2로 조절하였다.

총 고형분 = 40.1 %

브루크필드 점도 = 331 cps

GC

에피클로로히드린 = 0.008%

1,3-디클로로프로판올 = 2.44%

2,3-디클로로프로판올 = 0.009%

3-클로로프로판디올 = 0.028%

90°F 안정성 = > 6 주

실시예 7: 수지의 수초지 평가

실시예 4, 5, 6의 수지, 및 키멘(Kymene)® 557H 습윤지력 수지를 pH 7.5에서의 450 cc 캐나다 표준 여수도 시험에 사용 비터에서 2 내지 2.5%의 컨시스턴시로 비팅된 활엽수/침엽수 펄프의 50/50 블렌드로부터 제조된 수초지에서 평가하였다. 표 2는 수초지 평가로부터의 결과를 요약하고 있다.

수초지에 포함된 수지 백분율은 펄프 섬유를 기준으로 하여 0.5%(w/w)였다. 키멘® 557H(헤르큘레스 인코포레이티드(Hercules, Incorporated)(미국 델라웨어주 월밍턴 소재) 공급의 폴리아미도아민-에피클로로히드린 습윤지력증강제)를 대조군으로 사용하였다. 수지 백분율을 건조 펄프를 기재로 한 수지(고형분)를 첨가함으로써 결정한다(예컨대, 슬러리 중의 건조 펄프 50 g에 대한 0.5% 첨가로, 건조 중량 기준으로 0.25 g의 수지가 첨가되게 됨). 이어서, 수지를 40 lbs/연(24"x 36", 500 시이트)의 기초 중량을 가지는 수초지로 형성시켰다. 수분 함량이 약 6%가 되도록 수초지를 건조시켰다.

수초지를 30분 동안 80°C에서 경화시켰다. (2시간 동안 20°C 증류수에 침액시킨 후) 건조지력 및 습윤지력 모두에 대해 수초지를 시험하였다.

인장 건조 지력 및 인장 습윤 지력을 분당 "2 내지 3의 속도로 시험되는 넓은 종이 스트립" 하나에 인장을 인가함으로써 결정하였고, 불량일 때 최대 인장 지력을 관찰하였다(타피법(TAPPI METHOD) 494). "% 수준"은 펄프의 중량을 기준으로 하여, 이용된 수지의 양을 가리킨다.

[표 3]
수초지 평가 결과

수지	% 수준	기초 중량	인장 (lbs/인치)	
			건조 경화 80°C/30분	습윤 경화 80°C/30분
실시예 4	0.25	40	20.7	3.92
	0.50	40	23.0	4.67
	1.0	40	21.6	5.32
실시예 5	0.25	40	21.1	3.48
	0.50	40	22.3	4.30
	1.0	40	21.6	4.92

실시예 6	0.25	40	21.3	3.55
	0.50	40	22.9	4.33
	1.0	40	22.1	4.71
키멘 557H	0.25	40	22.2	3.69
	0.50	40	23.1	4.53
	1.0	40	22.4	5.33

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 소정량의 이염기성 산 또는 에스테르 및 과량의 아민을 혼합함으로써(여기에서, 이염기성 산/에스테르:아민 몰비는 약 1:1.125 내지 약 1:1.175의 범위 내임), 중합 혼합물을 형성하고;

(b) 단계 (a)로부터의 중합 혼합물을 중합 완결시키는 것을 포함하는 중간 폴리아미드 중합체의 합성 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 이염기성 에스테르가 디메틸아디페이트, 디메틸세바케이트, 디메틸이타코네이트, 디메틸아젤레이트, 디메틸옥살레이트, 디메틸글루타레이트 및 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 이염기성 산이 아디프산, 글루타르산, 옥살산, 숙신산, 아젤라산, 세박산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 및 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 아민이 디에틸렌 트리아민(DETA) 또는 그것의 유사체, N-(3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민(디프로필렌 트리아민 또는 DPTA), 에틸렌 디아민(EDA), 1,6-헥사메틸렌디아민(HMDA), 트리에틸렌 테트라아민(TETA), 테트라에틸렌 펜타아민(TEPA), N-메틸-비스(아미노프로필)아민(MBAPA), 비스(헥사메틸렌 트리아민)(BHMT), 트리프로필렌 테트라아민, 테트라프로필렌 펜타아민, 스페르민, 스페르미딘, 1-페닐-2,4-펜탄 디아민, 2-페닐-1,3-프로판디아민, 2-메틸-1,5-펜탄 디아민 및 페닐렌 디아민, 및 이들의 조합물 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 아민이 디에틸렌 트리아민(DETA), 트리에틸렌 테트라아민(TETA), 테트라에틸렌 펜타아민(TEPA) 및 이들의 조합물 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 6.

제5항에 있어서, 아민이 디에틸렌 트리아민(DETA)인 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 중간 중합체가 약 1600 내지 약 2100 범위 내인 분자량을 가지는 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 중간 중합체가 수용성 선형 축중합체인 방법.

청구항 9.

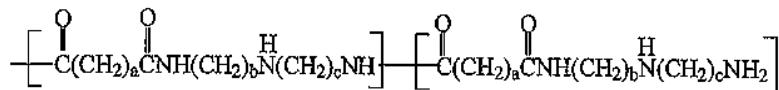
제1항에 있어서, 중간 중합체가 수용성 분지형 축중합체인 방법.

청구항 10.

제1항의 방법에 따라 생성된 중간 중합체 반응 생성물.

청구항 11.

하기를 포함하는 선형 화학식을 가지는 중간 중합체:

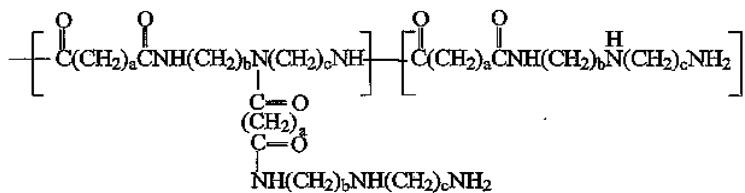


(식 중에서, a는 2 내지 8의 범위 내이고, b는 2 내지 6의 범위 내이며, c는 2 내지 6의 범위 내이다).

청구항 12.

하기를 포함하는 분지형 화학식을 가지는 중간 중합체:

분지형



(식 중에서, a는 2 내지 8의 범위 내이고, b는 2 내지 6의 범위 내이며, c는 2 내지 6의 범위 내이다).

청구항 13.

(a) 소정량의 이염기성 산 또는 에스테르 및 과량의 아민을 혼합함으로써(여기에서, 이염기성 산/에스테르:아민 몰비는 약 1:1.125 내지 약 1:1.175의 범위 내임), 중합 혼합물을 형성하고;

(b) 단계 (a)로부터의 중합 혼합물을 중합 완결시키며;

(c) 중합 혼합물을 에피 할로히드린과 반응시키고;

(d) 중간 중합체 반응 혼합물이 가교결합되는 반응을 진행시키는 것을 포함하는 고 고형분 폴리아미드 수지의 제조 방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 디에스테르가 디메틸아디페이트, 디메틸세바케이트, 디메틸이타코네이트, 디메틸아젤레이트, 디메틸옥실레이트, 디메틸글루타레이트 및 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 15.

제13항에 있어서, 이염기성 산이 아디프산, 글루타르산, 옥살산, 숙신산, 아젤라산, 세박산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 및 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 16.

제13항에 있어서, 아민이 디에틸렌 트리아민(DETA) 또는 그것의 유사체, N-(3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민(디프로필렌 트리아민 또는 DPTA), 에틸렌 디아민(EDA), 1,6-헥사메틸렌디아민(HMDA), 트리에틸렌 테트라아민(TETA), 테트라에틸렌 펜타아민(TEPA), N-메틸-비스(아미노프로필)아민(MBAPA), 비스(헥사메틸렌 트리아민)(BHMT), 트리프로필렌 테트라아민, 테트라프로필렌 펜타아민, 스페르민, 스페르미딘, 1-페닐-2,4-펜탄 디아민, 2-페닐-1,3-프로판디아민, 2-메틸-1,5-펜탄 디아민 및 페닐렌 디아민, 및 이들의 조합물 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 17.

제16항에 있어서, 아민이 디에틸렌 트리아민(DETA), 트리에틸렌 테트라아민(TETA), 테트라에틸렌 펜타아민(TEPA) 및 이들의 조합물 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 18.

제17항에 있어서, 아민이 디에틸렌 트리아민(DETA)인 방법.

청구항 19.

제13항에 있어서, 에피 할로히드린이 에피클로로히드린인 방법.

청구항 20.

제13항에 있어서, 고 고형분 수지가 약 30 내지 50 중량% 범위 내의 고형분 함량을 가지는 방법.

청구항 21.

제20항에 있어서, 고 고형분 수지가 약 30 내지 45 중량% 범위 내의 고형분 함량을 가지는 방법.

청구항 22.

제21항에 있어서, 고 고형분 수지가 약 39 내지 41 중량% 범위 내의 고형분 함량을 가지는 방법.

청구항 23.

제13항에 있어서, 단계 b)의 중간 중합체가 그 자체와 가교결합되는 방법.

청구항 24.

제13항에 있어서, 단계 b)의 중간 중합체가 또 다른 물질과 가교결합되는 방법.

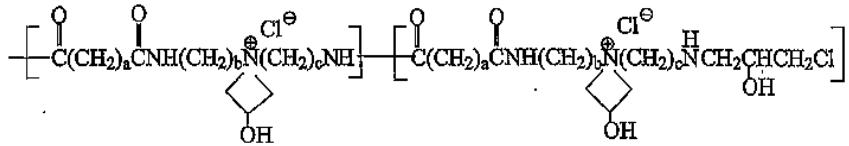
청구항 25.

제13항의 방법에 따라 생성되는 고 고형분 폴리아미드 수지.

청구항 26.

하기를 포함하는 선형 화학식을 가지는 고 고형분 폴리아미드 수지:

선형

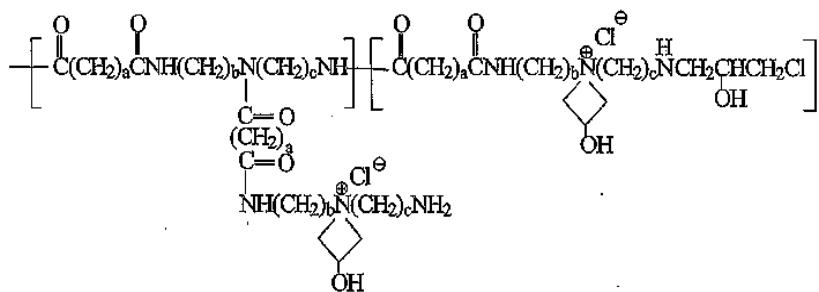


(식 중에서, a는 2 내지 8의 범위 내이고, b는 2 내지 6의 범위 내이며, c는 2 내지 6의 범위 내이다).

청구항 27.

하기를 포함하는 분지형 화학식을 가지는 고 고형분 폴리아미드 수지:

분지형



(식 중에서, a는 2 내지 8의 범위 내이고, b는 2 내지 6의 범위 내이며, c는 2 내지 6의 범위 내이다).

청구항 28.

제13항의 방법에 의해 생산되는 습윤지력증강제.

청구항 29.

제13항의 방법에 의해 생산되는 크레이핑 보조제.

청구항 30.

제26항의 수지를 포함하는 셀룰로스계 생성물.

청구항 31.

제27항의 수지를 포함하는 셀룰로스계 생성물.