

# (19)대한민국특허청(KR)

## (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.<sup>7</sup> (11) 공개번호 10-2005-0114697  
C08G 73/02 (43) 공개일자 2005년12월06일

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

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

(71) 출원인 허큘레스 인코포레이티드  
미국 19894- 1 델라웨어주 윌밍톤 노쓰 마케트 스트리트 1313 허큘레스 플라자

(72) 발명자 마슬랑카, 윌리엄, 더블유.  
미국 19350 펜실베이니아주 란덴버그 사우쓰 बैं크 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, *TAPPIJ.*, 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-에피클로히드린 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 에피클로히드린과의 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. 첫 째, 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 에피클로히드린과의 반응을 위한 부가적 부위를 제공하고, 이로써 잠재적으로 보다 높은 반응성 관능기를 생성시킨다. 셋 째, 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 에피클로히드린과 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.

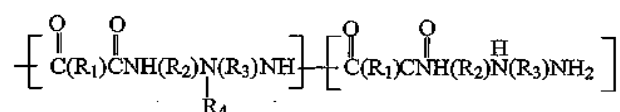
본 발명의 중합 혼합물을 형성하는데 이용되는 이염기성 산 또는 에스테르의 양 및 아민의 과량은 공단량체 비에 의해 한정된다. 이에, 공단량체는 중간 중합체의 분자량을 결정한다. 중간 중합체의 분자량은 반응 온도, 반응을 위해 사용된 특정 단량체, 그것들의 비 및 반응 시간에 따라 변화한다. 분자량 및 분포는 분자의 크기에 주로 기초하여 물질을 식별하는 기술인 크기 배제 크로마토그래피에 의해 결정된다. 특히 과량의 아민의 사용을 통한, 이염기성 산/에스테르:아민 몰비의 조절은 분자량의 조절, 및 좁은 분자량 분포를 가능하게 한다. 전형적으로 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 수 평균 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 수 평균 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 건조 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 충전된 후, 이염기성 산 또는 에스테르가 충전된다.

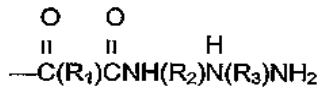
반응 시간은 부분적으로 중간 중합체의 분자량을 결정하고, 여기에서 보다 긴 반응 시간은 일반적으로 보다 큰 분자량에 상응한다. 반응 시간은 요망되는 용도에 적절한 분자량을 가지는 중간 중합체를 제공하도록 조정될 수 있다. 전형적으로, 반응의 개시 때에 중합 혼합물은 페이스트성일 수 있으나, 중합 반응이 진행됨에 따라, 반응 용기의 내용물은 더 투명해지고 점도가 증가한다. 샘플을 중합 혼합물로부터 회수하여, 점도를 측정할 수 있다. 일반적으로, 적절한 중간 중합체의 형성은 물 첨가 후에 약 135 내지 195 cps, 바람직하게는 150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



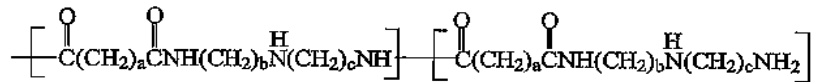
(식 중에서,  $\text{R}_1$ 은  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ 의 범위 내이고;  $\text{R}_2$ 는  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ 의 범위 내이며;  $\text{R}_3$ 은  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ 의 범위 내이고,  $\text{R}_4$ 는



이다).

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

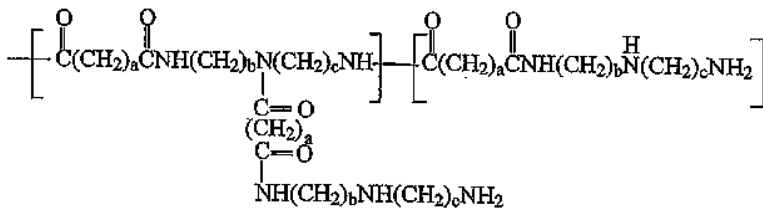
선형



(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).

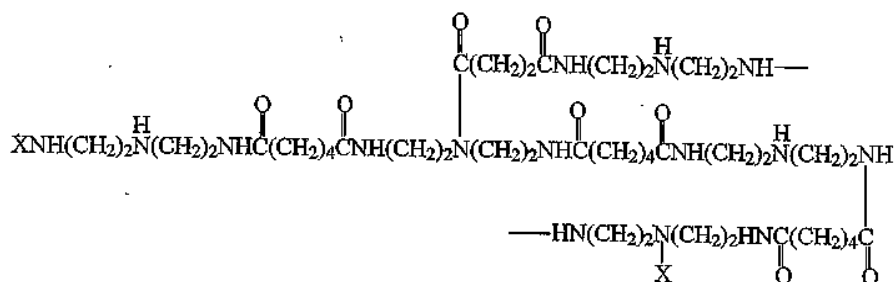
동일한 반응으로부터의 가능한 분지 구조들 중 하나는 하기와 같다:

## 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.

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



O  
||  
RC—

(식 중에서, X는 RC—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 당 업계에 공지된 임의의 알코올, 예를 들어 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 이소프로판올, 벤질 알콜, 페놀 등 및 이들의 혼합물에 의해 제조될 수 있다.

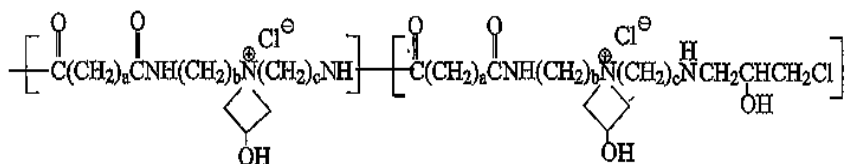
폴리아민은 폴리아미드 사슬의 성장을 조절하여 분자량을 감소시키고 분포를 좁히는 기능을 한다. 본 발명에 의해 관련된 적당한 디아민의 예는 비제한적으로 디에틸렌 트리아민(DETA) 또는 그것의 유사체, N-(3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민(디프로필렌 트리아민 또는 DPTA), 에틸렌 디아민(EDA), 1,6-헥사메틸렌디아민(HMDA), 트리에틸렌 테트라아민(TETA), 테트라에틸렌 펜타아민(TEPA), N-메틸-비스(아미노프로필)아민(MBAPA), 비스(헥사메틸렌 트리아민)(BHMT), 트리프로필렌 테트라아민, 테트라프로필렌 펜타아민, 스펜트민, 스펜트미딘, 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 획득하는 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:폴리아미드 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 조정은 수지의 기능성을 결정하는 것을 돕고, 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 다단계일 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:

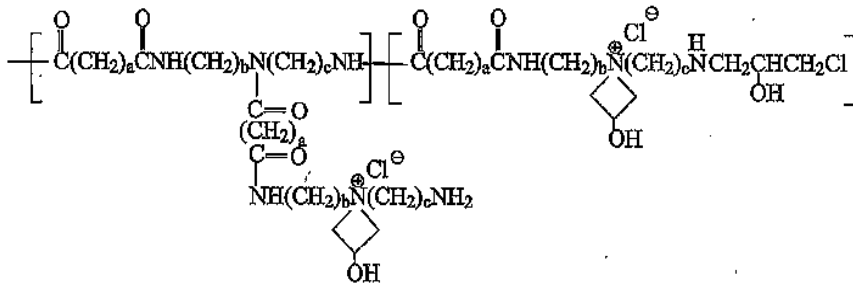
선형



(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℃(77°F) 내지 약 32℃(90°F)에서 제조되는, 본 발명과 관련된 수지는 약 3 내지 약 6주 동안 젤라틴에 대해 안정하게 유지될 것이다(시각적 관찰).

본 발명은 또한 셀룰로스에 생성물, 예컨대 종이 타월, 냅킨, 필기 종이 등을 생산하는데 전형적으로 이용되는 임의의 통상적 방법에서 본 발명의 고 고형분 수지를 이용하여 생산된 셀룰로스에 생성물에 관한 것이다. 수지는 일반적으로 약 0.25% 내지 약 3% 범위의 양으로 셀룰로스에 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℃ 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℃에서 6주의 시간 동안 저장함으로써 저장 안정성을 시험하였다. 젤라틴이 혼합물에서 생겼는지의 여부를 평가함으로써 안정성을 결정한다(시각적 관찰 또는 25℃에서의 가드너-홀트(Gardner-Holdt) 표준물 질과의 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 충전하였다. 온도를 110℃ 미만으로 유지하면서 아디프산(219.2 g, 1.5 몰)을 조심스럽게 첨가하였다. 첨가를 완료한 후, 반응 용기의 내용물을 169 내지 170℃로 가열하였고, 중축합으로부터의 물을 증류 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 NH<sub>4</sub>Cl, 2%, 25℃)

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 충전하고, 총 중량 255.4 g으로 희석하였다. 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가하여 pH를 4.8로 만들었다. 이어서, 25% HCOOH를 첨가하여 pH를 3.7로 저하시켰으며, pH를 부가적 농축 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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

#### 실시에 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 충전하였고, 총 중량 242.7 g으로 희석하였다. 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가하여 pH를 4.8로 만들었다. 이어서, 25% HCOOH를 첨가하여 pH를 3.7로 저하시켰으며, pH를 부가적 농축 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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

#### 실시에 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 충전하였고, 총 중량 244.7 g으로 희석하였다. 에피클로로히드린(57.8 g, 0.625 당량)을 한 번에 첨가하였다. 온도를



68 내지 70℃ 가온하였고, 점도를 모니터링하였다. 가드너-홀트 "U/V" 31 cc의 냉수를 첨가한 후, 농축 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가하여 pH를 4.8로 만들었다. 이어서, 25% HCOOH를 첨가하여 pH를 3.77로 저하시켰으며, 최종적으로 pH를 부가적 농축 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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)<sup>®</sup> 557H 습윤지력 수지를 pH 7.5에서의 450 cc 캐나다 표준 여수도 시험에 사이클 비터에서 2 내지 2.5%의 컨시스턴스로 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<sup>®</sup> 557H(헤르쿨레스 인코포레이티드(Hercules, Incorporated)(미국 델라웨어주 윌밍턴 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℃에서 경화시켰다. (2시간 동안 20℃ 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℃/30분	습윤 경화 80℃/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 달톤의 범위 내인 분자량을 가지는 방법.

### 청구항 8.

제1항에 있어서, 중간 중합체가 수용성 선형 축중합체인 방법.

### 청구항 9.

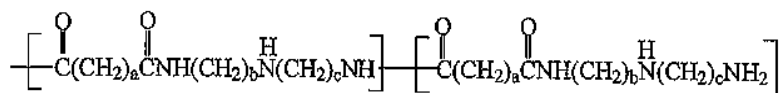
제1항에 있어서, 중간 중합체가 수용성 분지형 축중합체인 방법.

### 청구항 10.

제1항의 방법에 따라 생성된 중간 중합체 반응 생성물.

### 청구항 11.

하기를 포함하는 선형 화학식을 가지는 중간 중합체:

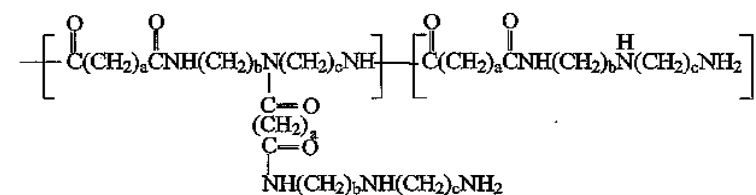


(식 중에서, a는 2 내지 8의 범위 내이고, b는 2 내지 6의 범위 내이며, c는 2 내지 6의 범위 내이다).

### 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 에피할로히드린과 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, 디메틸옥살레이트, 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, 스펜트민, 스펜트미딘, 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, 에피할로히드린이 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.

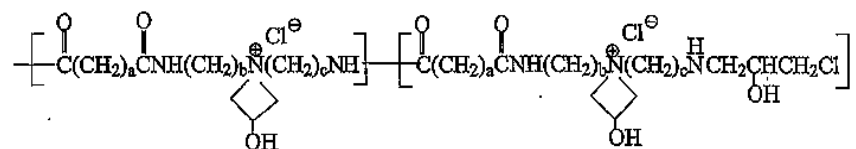
## 청구항 25.

제13항의 방법에 따라 생성되는 고 고형분 폴리아미드 수지.

## 청구항 26.

하기를 포함하는 선형 화학식을 가지는 고 고형분 폴리아미드 수지:

선형

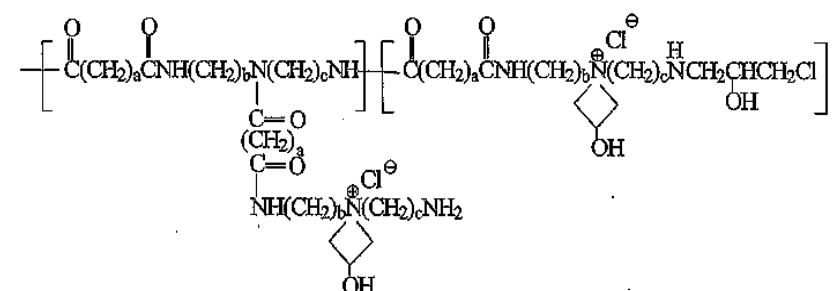


(식 중에서, a는 2 내지 8의 범위 내이고, b는 2 내지 6의 범위 내이며, c는 2 내지 6의 범위 내이다).

## 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 셀룰로스가 생성물.

**청구항 31.**

제27항의 수지를 포함하는 셀룰로스가 생성물.