

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08G 73/02
C08G 69/48



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99805798.3

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1136251C

[22] 申请日 1999.5.3 [21] 申请号 99805798.3
[30] 优先权
[32] 1998. 5. 4 [33] US [31] 09/071,902
[86] 国际申请 PCT/US99/06562 1999.5.3
[87] 国际公布 WO99/57175 英 1999.11.11
[85] 进入国家阶段日期 2000.11.3
[71] 专利权人 赫尔克里士公司
地址 美国特拉华州
[72] 发明人 巴顿·K·鲍尔
审查员 侯秋霞

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 于 辉

权利要求书 3 页 说明书 31 页

[54] 发明名称 叔胺聚酰胺型胺类－表卤代醇聚合物

[57] 摘要

一种制备含少量的表卤代醇副产品的叔胺聚酰胺型胺类－表卤代醇聚合物的方法。该方法使得叔胺聚酰胺型胺类预聚物和表卤代醇反应；表卤代醇和聚酰胺型胺类预聚物中叔胺基团的摩尔比小于 1.0：1.0。反应发生的条件为 pH 值从大约 7.5 到约小于 9.0，存在非氢卤酸，以及温度不高于大约 35℃。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种制备叔胺聚酰胺型胺类-表卤代醇聚合物的方法，包括使叔胺聚酰胺型胺类预聚物和一种表氯醇在下述条件下反应：

(a) 表氯醇和聚酰胺型胺类预聚物中的叔胺基团的摩尔比为 0.7:1.0 至小于 1.0:1.0；

(b) pH 值从 7.5 到小于 9.0；

(c) 存在非氢卤酸；及

(d) 温度为 20℃—35℃，其中：

所述的叔胺聚酰胺型胺类预聚物包括下述物质的反应产物：

(I)选自饱和脂肪族二羧酸和非酰基卤化物饱和的脂肪族二羧酸衍生物的至少一种；与

(II)选自叔胺聚亚烷基多胺中的至少一种。

2、如权利要求 1 的方法，进一步包括向聚酰胺型胺类预聚物和表氯醇的反应中加入选自碱和非氢卤酸的至少一种，从而将 pH 值保持在从 7.5 到小于 9.0 的范围内。

3、权利要求 1 的方法，进一步包括向聚酰胺型胺类预聚物和表氯醇的反应中加入酸以将所有的环氧乙烷基团转化为氯醇基团，从而可终止聚酰胺型胺类预聚物和表氯醇的反应。

4、权利要求 3 的方法，其中为终止聚酰胺型胺类预聚物和表氯醇的反应而加入的酸包括非氢卤酸。

5、权利要求 1 的方法，进一步包括使聚酰胺型胺类预聚物和表氯醇在不含氢卤酸的条件下反应。

6、权利要求 5 的方法，进一步包括向聚酰胺型胺类预聚物和表氯醇的反应中加入酸以将所有反应中的环氧乙烷基团转化为氯醇基团，从而可终止聚酰胺型胺类预聚物和表氯醇的反应。

7、权利要求 6 的方法，其中为终止聚酰胺型胺类预聚物和表氯

醇的反应而加入的酸包括非氢卤酸，因而不含氢卤酸。

8、权利要求1的方法，其中表氯醇和聚酰胺型胺类预聚物中的叔胺基团的摩尔比从0.8:1到0.99:1.0。

9、权利要求8的方法，其中表氯醇和聚酰胺型胺类预聚物中的叔胺基团的摩尔比从0.85:1到0.95:1.0。

10、权利要求11的方法，其中表氯醇和聚酰胺型胺类预聚物中的叔胺基团的摩尔比为0.9:1。

11、权利要求1的方法，其中pH从8.0到8.5。

12、权利要求1的方法，其中叔胺聚酰胺型胺类预聚物包括下述物质的反应产物：

(a) 选自 C_1 - C_{12} 饱和脂肪族二羧酸和非酰基卤化物饱和的 C_1 - C_{12} 脂肪族二羧酸衍生物的至少一种；与

(b) 选自叔胺聚亚烷基多胺中的至少一种，其中至少一种叔胺基团包括至少一种表氯醇反应性胺基，以及形成酰胺的至少二种胺基包含至少二种伯胺基团。

13、权利要求12的方法，其中非氢卤酸包括选自硝酸、磷酸和硫酸的至少一种。

14、权利要求12的方法，其中叔胺聚酰胺型胺类预聚物包括下述物质的反应产物：

(a) 脲；与

(b) 选自 N,N -双(3-氨基丙基)甲胺和 N,N -双(2-氨基乙基)甲胺的至少一种叔胺聚亚烷基多胺。

15、权利要求1的方法，进一步包括使选自饱和脂肪族二羧酸和非酰基卤化物饱和的脂肪族二羧酸衍生物的至少一种与选自叔胺聚亚烷基多胺中的至少一种相互反应，从而形成叔胺聚酰胺型胺类预聚物。

16、权利要求15的方法，其中：

(a) 所述的饱和的脂肪族二羧酸包括 C_1 - C_{12} 饱和脂肪族二羧酸；

(b) 所述的非酰基卤化物饱和的脂肪族二羧酸衍生物包括非酰基卤化物饱和的 C_1 - C_{12} 脂肪族二羧酸衍生物；以及

(c) 所述的叔胺聚亚烷基多胺包括如下的叔胺聚亚烷基多胺：

(i) 至少一种叔胺基团包括至少一种表氯醇反应性胺基；和

(ii) 形成酰胺的至少两种胺基基团包括至少两个伯胺基团。

叔胺聚酰胺型胺类-表卤代醇聚合物

技术领域

本发明涉及叔胺聚酰胺型胺类-表卤代醇聚合物，以及叔胺聚酰胺型胺类-表卤代醇聚合物的制备方法。

背景技术及其它信息

由叔胺、二羧酸和/或它们的衍生物制得的预聚物和表卤代醇反应制备聚合物的方法在现有技术中是已知的。用这些聚合物作为纸的湿强剂也是已知技术。

美国专利 US4537657 和 US4501862 所公开的纸湿强树脂是由表卤代醇和叔胺聚酰胺型胺类预聚物（由草酸或它的酯和脒与甲基二氨基丙胺制得）反应而制得的。水溶性酸如盐酸被加至叔胺聚酰胺型胺类预聚物中，其加入量大体上相当于叔胺聚酰胺型胺类预聚物中的叔胺量；非氢卤酸如硫酸、磷酸和硝酸据说也是适用的。中间产品水溶液的 pH 值在加入表卤代醇之前或刚好在加入表卤代醇之后通常被调至大约 8.5 到大约 9.6 之间。这些专利还公开了在表卤代醇和叔胺聚酰胺型胺类预聚物的反应中，使用足够的表卤代醇将所有的叔胺基团转化为季铵基团；每摩尔中间产品叔胺所需的表卤代醇从约 1 摩尔到 1.5 摩尔被说明是令人满意的。反应介质的温度保持在从约 40℃ 到约 100℃，直到 25% 的固熔体在 25℃ 时的 Garder-Holdt 粘度达到约 E-F。

美国专利 US3311594 和 US3332901 公开了由表氯醇和聚酰胺反应制得的湿强树脂，其中聚酰胺是由至少含有一个叔胺基团的多胺和饱和脂肪族化合物二羧酸反应而制得。聚酰胺和表氯醇反应的

温度从约 25°C 到约 70°C，直到 20%固熔体在 25°C 时的粘度到达 Gardner-Holdt 标准的约 C 级或更高。这些专利还说明在加入表氯醇之前或刚好在加入表氯醇之后通过加入酸将 pH 值降至 8.5-9.5，但在某些实例中 pH 达到 7.5，该反应从而可以得到调节。和美国专利 US4537657 和 US4501862 公开的信息一样表氯醇的用量最好是足够多以反应掉所有的叔胺基团。该专利还说明通过控制表氯醇加入量的多少可以降低或增加反应速度，每摩尔聚酰胺所需的表氯醇从约 0.8 摩尔到 2.0 摩尔内变化都是允许的。

发明简述

本发明涉及叔胺聚酰胺型胺类-表卤代醇聚合物的制备方法，其特征在于表卤代醇副产物的含量低。在本发明的方法中，叔胺聚酰胺型胺类（PAA）预聚物和表卤代醇反应，其中表卤代醇和叔胺的摩尔比低于 1.0:1.0。在预聚物和表卤代醇的反应中，pH 值被保持在约 7.5 到小于约 9.0 之间。此外，反应至少存在一种非氢卤酸，温度应足够低以使反应在发生胶凝作用之前能够终止。反应温度优选为不高于约 35°C。

预聚物和表卤代醇的反应优选在没有氢卤酸或基本上没有氢卤酸的情况下进行。在聚酰胺型胺类预聚物和表卤代醇的反应中，作为一种优选方式，通过增加至少一种碱和/或至少一种非氢卤酸将 pH 值保持在约 7.5 到小于约 9.0 的范围。作为另一种优选方式，通过加入足够的酸将所有的或基本上所有的环氧乙烷基团转化为卤代醇基团，使得聚酰胺型胺类预聚物和表卤代醇的反应终止。

作为一种优选方式，用于终止表卤代醇和预聚物的反应的酸是一种或多种非氢卤酸。反应混合物不含或基本上不含氢卤酸，聚合物产品中的表卤代醇副产物的含量—尤其是 1,3-二卤-2-丙醇（1,3DHP）的含量—相应地降低。

叔胺聚酰胺型胺类预聚物优选为由至少一种叔胺聚亚烷基多胺同至少一种饱和脂肪族二羧酸和/或至少一种非酰基卤化物饱和的脂肪族二羧酸衍生物反应得到。对于酸和非酰基卤化物衍生物来说， C_1 - C_{12} 饱和脂肪族二羧酸是优选的。合适的非酰基卤化物衍生物包括酯和酰胺。

发明详述

本发明的聚合物是叔胺聚酰胺型胺类-表卤代醇聚合物。该聚合物通过叔胺聚酰胺型胺类预聚物和表卤代醇的反应而制得。用于该反应的叔胺聚酰胺型胺类预聚物通过二羧酸和/或非酰基卤化物二羧酸衍生物与叔胺聚亚烷基多胺的缩聚反应而制得。确切地说，本发明中一种或多种二羧酸和/或一种或多种非酰基卤化物二羧酸衍生物与一种或多种叔胺聚亚烷基多胺作用形成酰胺。

本发明的二羧酸和非酰基卤化物二羧酸衍生物包括两种酰胺形成基团。可以看出“非酰基卤化物二羧酸衍生物”是指二羧酸衍生物而不是酰基卤化物二羧酸衍生物。这里还要指出，可以使用的非酰基卤化物二羧酸衍生物包括二羧酸的酯衍生物和酰胺衍生物。另外还要指出，在和叔胺聚亚烷基多胺反应的过程中应不含或基本上不含酰基氯化物二羧酸衍生物，因为该衍生物会和叔胺聚亚烷基多胺反应生成有害的卤化物离子。

本发明中二羧酸的酰胺形成基团包括羧基基团。二羧酸是饱和脂肪族二羧酸，特别是 C_1 - C_{12} 饱和脂肪族二羧酸。所说的 C_1 - C_{12} 饱和脂肪族二羧酸包括碳酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸和二甘醇酸。

本发明的非酰基氯化物二羧酸衍生物是所说的二羧酸的非酰基氯化物二羧酸衍生物。适合的非酰基氯化物衍生物包括酯和酰胺的衍生物。

使用酯衍生物时，酰胺形成基团包括酯的基团。适宜的二羧酸的酯的衍生物包括饱和脂肪族二羧酸，特别是 C_1-C_{12} 饱和脂肪族二羧酸的 C_1-C_3 二酯。优选的二酯包括碳酸二甲酯、己二酸二甲酯、草酸二乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丁二酸二甲酯、丁二酸二乙酯和戊二酸二甲酯。

对酰胺衍生物来说，酰胺形成基团是酰胺基团，如形成伯胺的酰胺基团。所采用的一种酰胺衍生物是脲。

本发明的聚亚烷基多胺是叔胺聚亚烷基多胺，包括至少一种叔胺基团和至少两种形成酰胺的胺基团。形成酰胺的胺基团优先选自伯胺和仲胺基团；形成酰胺的胺基团优选伯胺基团。

本发明的聚亚烷基多胺包括至少一种与表卤代醇具有反应性的胺基团。特别地，至少一种叔胺基团包括至少一种具有表卤代醇反应性的胺基团。

本发明适宜的聚亚烷基多胺包括叔胺聚亚烷基多胺，其中至少一种叔胺基团包括至少一种对表卤代醇具有反应性的胺基团，另外至少两种形成酰胺的胺基团包括至少两种伯胺基团。优选的叔胺聚亚烷基多胺具有一种对表卤代醇具有反应性的胺基团，同时还具有两个伯胺基团。优选的叔胺聚亚烷基多胺包括 N,N-双(3-氨基丙基)甲胺(MBAPA)和 N,N-双(2-氨基乙基)甲胺。

本发明适宜的表卤代醇包括表氯醇、表溴醇和表碘醇。其中优选表氯醇。

关于用于制备本发明预聚物的二羧酸和/或非酰基卤化物衍生物，最好包括草酸和脲；脲和草酸的摩尔比优选为从约 60:40 到 40:60 的范围。用于制备预聚物的优选的叔胺聚亚烷基多胺是 MBAPA。

二酸和非酰基卤化物衍生物的总量相对于聚亚烷基多胺的总量的摩尔比优选在约 0.9:1 至约 1.2:1 的范围内，最好是 1:1 或约 1:1。它们中的一个相对于另一个过量可用于降低所得到的预聚物

的分子量。

在酰胺形成中，来自一种或多种二酸和/或一种或多种非酰基卤化物二酸衍生物的酰胺形成基团与一种或多种聚亚烷基多胺的酰胺形成基团反应形成酰胺官能度。就此来说，酰胺形成基团包括二酸基团和/或非酰基卤化物二酸衍生物基团及聚亚烷基多胺基团，这些基团促使酰胺的形成。

当使用二酸时，在形成酰胺官能度的过程中会释放水分。对于二酸的酯衍生物来说，会释放醇。对于二酸的酰胺衍生物来说，会释放氨。

在生成酰胺的反应中应不含或基本上不含酰基卤化物二羧酸衍生物，因为它会和叔胺聚亚烷基多胺反应生成氢卤酸，该酸的离解作用会生成卤化物离子。卤化物离子是有害的，因为它们会和表卤代醇反应生成 DHP's，下面将要讨论到。

二羧酸和/或非酰基卤化物二羧酸衍生物与聚亚烷基多胺的缩聚反应生成的预聚物包含聚合物链，该链包括交变酰胺和叔胺基团。本发明的预聚物优选为在不含或基本上不含氢卤酸的情况下制得。作为优选的实施方式，本发明的预聚物是溶于水的。

已经指出，本发明的聚亚烷基多胺是叔胺聚亚烷基多胺。因此，本发明的聚酰胺型胺类预聚物是叔胺聚酰胺型胺类预聚物。本发明的预聚物的分子量和预聚物溶液的折合比浓粘度（RSV）相联系。

在贮藏过程中，酸可被用来防止酰胺水解以及水合的聚酰胺型胺类预聚物的特性粘度的损失。为此目的，非氢卤酸是优选的。适用的非氢卤酸包括硝酸、磷酸和硫酸。

预聚物和表卤代醇反应制得本发明的叔胺聚酰胺型胺类-表卤代醇聚合物是通过以下反应条件完成的。

表卤代醇和预聚物中的叔胺基团的摩尔比低于 1.0:1.0。该摩尔比可以从约 0.7:1.0 到小于 1.0:1.0，或者从约 0.75:1.0 或

0.76:1.0 到小于 1.0:1.0。该摩尔比还可以从约 0.7:1.0 到 0.99:1.0, 或从约 0.75:1.0 或 0.76:1 到 0.99:1.0。该摩尔比还可以从 0.7:1.0 到 0.95:1.0, 或者从约 0.75:1.0 或约 0.76:1.0 到约 0.95:1.0。此外, 该摩尔比还可从 0.8:1.0 到小于 1.0:1.0, 或者从约 0.8:1.0 到约 0.95:1.0。该摩尔比优选为从约 0.8:1.0 到 0.99:1.0, 最好是从约 0.85:1 到约 0.95:1。作为一种优选的实施方式, 该摩尔比约为 0.9:1。

预聚物和表卤代醇反应时的 pH 值从约 7.5 到约小于 9.0。反应的 pH 值优选为从约 7.5 到约 8.75, 或者从约 7.5 到约 8.5, 或者从约 8.0 到约 8.5。在预聚物和表卤代醇的反应中 pH 值被保持在预定的范围。特别地, 作为一种优选的实施方式, 在表卤代醇和预聚物结合前 pH 值被保持在预定的范围, 直到达到所需的交联数量——特别是直到预聚物和表卤代醇的反应达到最后的粘度目标。固体有机物含量为 25%的最后产品在 25℃时的布鲁克菲尔德粘度 (Brookfield viscosity) 的目标值为 50-200cp, 或者从约 50cp 到约 200cp。

在预聚物和表卤代醇的反应中存在的酸是非氢卤酸。在预聚物和表卤代醇的反应中优选不含或基本上不含氢卤酸。作为一种优选的实施方式, 当加入足够的酸使预聚物和表卤代醇的反应终止时, 为此目的使用的酸应是非氢卤酸。

预聚物和表卤代醇的反应温度应足够低以在叔胺聚酰胺型胺类-表卤代醇聚合物发生胶凝作用之前终止该反应。预聚物和表卤代醇的反应优选在约 35℃或低于 35℃。反应温度的优选范围为从约 20℃到约 35℃。

表卤代醇和胺的比例小于 1.0:1.0 对于降低最后产品的表卤代醇副产品是关键的。需要这个参数以及上面所述的其他参数 (有关 pH 范围, 温度范围, 存在非氢卤酸及不含氢卤酸) 以降低表卤代醇的

副产品。

正如这里指出的，表氯醇是本发明优选的表卤代醇。因此，为方便起见，下面讨论的是有关表氯醇和表氯醇副产品。但是，需要指出的是要讨论的也涉及一般意义上的表卤代醇和表卤代醇副产品。

表氯醇副产品包括四单体表氯醇 (epi)，1,3-二氯-2-丙醇 (1,3DCP)，2,3-二氯-1-丙醇 (2,3DCP) 和 3-氯丙烷-1,2-二醇 (CPD)。DCP's 和 CPD 都是有毒的。虽然 DCP 异构体都是有害的，但是大约 99% 的 DCP's 将是 1,3DCP，所以涉及的异构体主要是 2,3DCP。

表氯醇如果不和叔胺聚酰胺型胺类-表卤代醇预聚物反应，则会转化为 DCP 或 CPD。确切地说，表氯醇和氯离子反应生成 DCP，和水反应生成 CPD。

因此，通过把和叔胺反应的表氯醇的比例增至最大，本发明所得到的叔胺聚酰胺型胺类-表氯醇聚合物的表氯醇副产品的量可以降至最低。在这方面，表氯醇和叔胺在酸性介质中反应生成季铵氯代醇，因而反应后的表氯醇不会再分别和氯离子和水反应形成 DCP's 和 CPD。

即使存在其他能够达到降低表氯醇副产品的目的的因素，但是表氯醇的用量不足以将所有的叔胺基团转化为季铵基团同样是不可缺少的，也就是有足够的叔胺以反应掉所有的表氯醇——因为如上所述缺少可用的叔胺聚酰胺型胺类-表氯醇反应活性部位的表氯醇会转化为 DCP 或 CPD。叔胺的摩尔量相对于表氯醇的摩尔量过量会使其他有利于表氯醇副产品减少的因素发生作用，如最佳的 pH 值、温度范围及非氢卤酸的使用。

然而，相对于叔胺也必须有足够的表氯醇，从而能提供足够的季铵官能度以达到一定的湿强效力。这就是本发明的方法中表氯醇

和胺的摩尔比维持在至少 0.7:1.0 的原因。

关于 pH 值的范围，反应的 pH 值小于 9.0 是为了使叔胺表氯醇加成化合物更多地以季铵表氯醇的形式存在，相应较少地以季铵甲基环氧乙烷的形式存在。在这方面，叔胺表氯醇加成化合物在季铵表氯醇和季铵甲基环氧乙烷之间保持酸/碱平衡；在平衡反应中，季铵表氯醇和 OH^- 反应生成季铵甲基环氧乙烷和 Cl^- ，相反季铵甲基环氧乙烷和 Cl^- 与 H^+ 反应生成季铵表氯醇。

可以看出，当加成化合物是季铵甲基环氧乙烷的形式时，氯离子会和表氯醇反应生成 DCP。然而，当加成化合物是季铵表氯醇的形式时，因为氯离子连在碳原子上，所以氯离子不会和表氯醇发生副反应。

这里要指出的是 DCP's 是有毒的。因而在表氯醇存在时降低反应混合物中的氯离子数量是至关重要的。

因而反应的 pH 值应该降低，以使平衡反应朝生成季铵表氯醇的方向，而背离生成季铵甲基环氧乙烷和氯离子的方向进行，从而降低氯离子和表氯醇反应生成 DCP 的可能性。具体来说，当 pH 值低于 9.0 时，平衡时少于 50% 的季铵表氯醇被碱脱氯化氢而生成季铵甲基环氧乙烷和氯离子。

然而，因为预聚物叔胺基团的酸/碱平衡反应，表卤代醇和预聚物反应混合物的 pH 值也不能太低。关于这一点，在叔胺和质子化叔胺之间存在酸/碱平衡。在平衡反应中，叔胺和 H^+ 反应生成质子化叔胺，相反质子化叔胺和 OH^- 反应生成叔胺。

由于叔胺已被质子化成季铵的形式，因而不会再和表氯醇反应。相应地剩下的表氯醇不会发生反应；这里要讨论的是，剩余的表氯醇仍然会发生一些副反应：如和水反应生成 CPD，和氯离子反应生成 DCP。因此，转化为质子化季铵的形式的叔胺越多，发生副反应的表氯醇越多，则在表氯醇和预聚物的反应中生成的表氯醇副

产品的含量也较高。

此外，由于叔胺形式已被质子化成季铵形式，同样不会和季铵甲基环氧乙烷反应。正是这个反应使预聚物链之间出现交联，其中2-羟丙基部分连在季铵的位置。

因而，pH 值不能太低，否则 H^+ 的量远多于 OH^- 的量会使平衡从叔胺向质子化季铵方向过多移动。具体来说，pH 值约为 7.5 或高于 7.5。

作为一种优选方式，表氯醇和预聚物的反应混合物的 pH 值从约 8.0 到约 8.5。选择 8.5 作为 pH 值的上限是考虑到叔胺表氯醇加成化合物的酸/碱平衡，而选择 8.0 作为 pH 值的下限是考虑到叔胺和质子化季铵的酸碱平衡——这些酸/碱平衡都要在这里讨论。

考虑到这些，当 pH 值高于 8.5 时，平衡明显地从季铵氯代醇向季铵甲基环氧乙烷和氯离子的方向移动。当还有未反应的表氯醇时存在氯离子是十分有害的，因为氯离子会和表氯醇反应生成有毒的 DCP's。因此，保持 pH 值低于 8.5 以显著降低氯离子的浓度是很重要的。此外，当 pH 低于 8.0 时，平衡明显地从叔胺形式向质子化叔胺转化。这种移动不仅增加 DCP 和 CPD 的量，还会降低交联。因此，将表氯醇和预聚物反应时的 pH 值保持在约 8.0 到约 8.5 的范围是优选的——既能减少表氯醇副产品又能保持最适宜的交联。

在表氯醇和预聚物的反应中，当需要时通过加入一定量的酸和/或碱可将 pH 值保持在适宜的范围。可供使用的碱包括氢氧化钠和氢氧化钾，可供使用的酸包括硝酸、硫酸和磷酸。

为了将 pH 值保持在所指示的上限范围之内，表氯醇和预聚物需要在酸的存在下进行反应——特别地包括反应混合物中的酸。在这方面，表氯醇和预聚物的反应消耗掉弱碱的同时会以相同的摩尔速度生成强碱——如消耗掉每摩尔弱碱则会生成 1 摩尔强碱。因而必须使用酸以降低 pH 值，相应地使平衡从叔胺表氯醇加成化合物

向季铵氯代醇的方向移动——如本文所讨论的，从而远离季铵甲基环氧乙烷和氯离子。

当交联反应的速度超过叔胺和表氯醇反应的速度时，加入碱是必要的。交联反应消耗掉 1 摩尔弱碱而使 pH 值降低。当 pH 值太低时，叔胺被质子化以致于表氯醇和叔胺的反应以及交联反应的速度降低。这些反应速度降低的结果是形成不了氨基氯代醇。表氯醇转化为 CPD，产品的氨基氯代醇官能度降低，以及纸的湿强效力降低。

在使用一种或多种非氢卤酸的条件下进行表氯醇和预聚物的反应除了具有一般地利用酸的优点外，还可以降低卤化物——如氯离子浓度，相应地降低了表氯醇转化为表氯醇副产品的量。适宜的非氢卤酸包括硝酸、硫酸和磷酸。

作为一种优选方式，表卤代醇和预聚物的反应除了在非氢卤酸的条件下进行，还可在不含或基本上不含氢卤酸的条件下进行。就此来说，避免向表卤代醇系统中加入有害的卤化物是尤其重要的，以降低表卤代醇存在时的卤化物离子数量。考虑到不想要卤化物离子和表氯醇在一起，因为它们会形成有毒的 DCP's，所以本发明的方法中不使用氢卤酸是为了避免卤化物离子。

表卤代醇和预聚物的反应温度选择在约 35°C 或更低也能减少反应混合物中的卤化物离子的浓度，相应地降低表卤代醇副产品的生成量。具体来说，在所说的温度范围内进行反应会使平衡从叔胺表卤代醇加成化合物向季铵氯代醇形式的方向移动，因而可降低卤化物离子的浓度。

此外，表卤代醇和预聚物在约 35°C 或低于 35°C 的温度下进行反应会降低叔胺和季铵甲基环氧乙烷的反应速度；如本文所指出的，这是交联反应。在季铵氯代醇与季铵甲基环氧乙烷和氯离子的平衡中由于交联反应会反应掉季铵甲基环氧乙烷，因而交联反应会增加卤化物离子的浓度。因此，降低交联反应的速度会降低反应混

合物中的卤化物离子的浓度。如本文所讨论的，降低卤化物离子的浓度会促使表卤代醇做出更好分配，使其更多地与叔胺发生预想的反应，而减少其与卤化物离子发生的不利反应。

不管怎样，降低交联反应的速度确实是有利的，因为这样能更好地控制反应过程。本发明的方法中具有高的交联速度是因为具有低的表卤代醇和叔胺的摩尔比。

特别地，由于存在交联，既要有季铵甲基环氧乙烷又要有未和表卤代醇反应的叔胺基团。因为表卤代醇和胺的摩尔比较低，相对于表卤代醇存在大量过剩的未反应的叔胺，所以过量的叔胺和季铵甲基环氧乙烷容易发生交联反应。交联反应的速度因而增加。相比之下，本领域中现有的技术常涉及过量的表卤代醇。在这些方法中，因为未和表卤代醇反应并能用于交联反应的自由的叔胺基团的数量减少了，所以交联速度降低了。

然而，如果反应温度太高，本发明的方法中叔胺和表卤代醇的反应难以控制；会出现高速的交联，结果会产生凝胶和固体产品。如果粘度增加太快，反应不能被有效地控制和在进行到最佳程度时终止。

因此，预聚物和表卤代醇的反应温度应足够低以使反应在聚合物发生胶凝作用之前终止。确切地说，保持足够低的反应温度从而以可控制的速度抑制交联反应，因而在交联的标准度（correct degree）已完成时或在适当的时间，反应可以被终止。

为达到这些客观要求，表氯醇和预聚物的反应优选在 35℃ 或更低的温度下进行。作为一种优选方式，反应进行的温度在约 20℃ 到约 35℃ 的范围。

通过加入足够数量的酸将所有的环氧化物或至少大部分环氧化物转化为卤代醇基团——如将平衡从环氧乙烷和氯离子向氨基氯代醇完全地转移。因为没有可以和叔胺反应的环氧乙烷，所以可结束

交联作用。

所说的环氧乙烷的转化使得本发明的叔胺聚酰胺型胺类-表卤代醇聚合物可以被贮存。如果仍然存在环氧乙烷，交联作用在贮藏期间会继续，粘度会增加，从而产生胶凝作用和/或凝固作用。

作为一种优选方式，向表卤代醇和预聚物的反应混合物中加入足够的酸以把 pH 值至少降低约 2.0。

使表氯醇和预聚物的反应终止的酸可以包括一种或多种氢卤酸。然而，如果采用氢卤酸，它将使任何剩余的表氯醇转化为 DCP's。另一方面，如果非氢卤酸被用于终止该反应，更多的表氯醇会转化为 CPD 而不是 DCP's。

因此，用于终止该反应的酸优选为包括一种或多种非氢卤酸。能达到此目的的非氢卤酸包括硝酸、硫酸和磷酸。作为一种优选方式，在终止表氯醇和预聚物的反应中应不含或基本上不含氢卤酸。

本发明的叔胺聚酰胺型胺类-表卤代醇聚合物适于处理纤维素或纤维状的材料，尤其是纤维素和纤维状的织物和纸浆，最适合的是纸浆和纸。本发明的方法制得的叔胺聚酰胺型胺类-表卤代醇聚合物特别适用于做纤维素或纤维状的材料湿强剂和干强剂，尤其是纤维素和纤维状的织物和纸浆，最适合的是纸浆和纸。至于所说的纸，包括较重的纸材料如纸板，以及较轻的纸材料如面巾纸、卫生纸、纸巾和餐巾纸。

此外，涉及到由本发明的方法制得的聚合物的适宜的用途，这里所讨论的聚合物的特征在于表卤代醇副产品的含量低。随着对环保的重视，低含量的表氯醇副产品相应地日益重要。例如在西欧，这些国家制定了更加严厉的环境标准，尤其是在德国，具有关于不同的有害材料可以允许的含量的很严厉的法律。

目前，相关国家制定的有害物的含量限定要求最近建立的欧洲货币的纸币符合要求。基于此，本发明的聚酰胺型胺类-表卤代

醇聚合物，其特征在于表卤代醇副产品的含量较低，因而是特别适用于做欧洲纸币的添加物。

通过将季铵卤代醇基团转化为季铵甲基环氧乙烷基团，本发明的叔胺聚酰胺型胺类-表卤代醇聚合物会被活化。通过加入和游离酸、质子化胺及卤代醇基团的总和相等或至少相等的摩尔数的碱便可完成该转化。加入碱后 15 分钟要想完全活化，聚合物的 pH 值应高于 9.5。用于聚合物活化的合适的碱包括碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、氢氧化钙和氢氧化烷基季铵。

本发明涉及的组合物（包括水合物成分）包含由本发明制得的叔胺聚酰胺型胺类-表卤代醇聚合物。包含本发明的叔胺聚酰胺型胺类-表卤代醇聚合物的成分适于处理、添加以及和纤维素或纤维状的材料相结合，尤其是适用于纤维素和纤维状的织物和纸浆，最适合的是纸浆和纸。本发明的组合物——如本发明的叔胺聚酰胺型胺类-表卤代醇聚合物的水溶液——优选为包含大量的能起特定作用的聚合物。

本发明的组合物，尤其是本发明的聚酰胺型胺类-表卤代醇聚合物的水溶液适宜用作湿强剂和干强剂——例如纤维素或纤维状的材料，尤其是纤维素和纤维状的织物和纸浆，最适合的是纸浆和纸。这些组合物包含大量的具有特定功能的聚合物（如湿强度或干强度）。

本发明适宜的水溶液包括浓度（以重量计）为 1-60% 的聚合物。为用于湿强度和干强度，聚合物的重量百分比浓度优选为 1-40%；该浓度更好地是 5-35%，最好是 10-30%。

本发明也涉及到纤维素或纤维状的材料，尤其是纤维素和纤维状的织物和纸浆，最适合的是纸浆和纸，包含本发明的叔胺聚酰胺型胺类-表卤代醇聚合物。这些材料优选为能和大量聚合物结合而产生预定功能的材料。

当用作湿强剂或干强剂时，本发明的聚合物相对于纤维材料的干重的重量百分比为 0.1-5%。聚合物的用量依赖于最终产品想要达到的湿强度和/或干强度，以及被纤维素保留的聚合物数量。

根据本领域的技术人员所熟知的标准方法，本发明的组合物和聚合物可被用作湿强剂。尤其是在应用于湿强度方面，湿强剂能在纸张形成之前的任何时候加入到研磨装置中。

本发明还涉及纸的制备方法，包括加入叔胺聚酰胺型胺类-表氯醇聚合物以提高纸的湿强度。该方法步骤包括提供纸浆，向纸浆中加入本发明的聚合物，加入聚合物之后纸浆形成片材，以及干燥片材形成纸。

因此，本发明的聚合物适宜用作纸的强度添加剂，在造纸设备中和纸浆相结合。聚合物的干重与纸浆的干重的比值优选为 0.1-5%，在这个范围内聚合物可以产生好的湿强度。

此外，本发明涉及再调浆纸的方法。该方法包括提供包含本发明的聚合物的纸，以及由水和纸浆（该纸浆从所说的纸中制备）形成的浆液。本发明还涉及到从纸浆（该纸浆从前述的再调浆方法中制备）中制备纸的方法，及由该纸浆制备的纸。

实际上，当需要再调浆时本发明的聚合物尤其适用作湿强剂。相对于由聚（甲基二烯丙基胺）（PMDAA）预聚物加工的纸，本发明的聚酰胺型胺类（PAA）预聚物的化学结构使由本发明的聚合物加工的废纸或碎屑更容易再调浆。确切地说，相对于 PMDAA 预聚物，本发明的 PAA 预聚物包含碱基-水解酰胺键，因而容易再调浆。

通过下面的程序和实施例本发明可以得到说明；提供这些是为了更好地说明本发明，而不能理解为对本发明范围的限制。在 25℃ 时在 1.0M 的 NH_4Cl 溶液中浓度为 2.00g/dL 时测定折合比浓粘度为。除非特别说明，所有的百分比、分数等都是重量计。

预聚物的合成

预聚物 A——草酸与脲的摩尔比为 60: 40, 和 MBAPA 形成共聚物。

水 (73.0g) 被加入到 MBAPA 中 (2.00mol, 290.6g), 在 1-1 树脂釜中进行搅拌。混合物的温度从 24°C 升至 49°C。冷却至 26°C 后, 在 40 分钟内加入草酸 (1.20mol, 108.1g), 伴随着温度升至 76°C。

反应混合物然后在 45 分钟内被加热至 120°C, 此时蒸馏开始。反应混合物在 3 小时内加热至 180°C, 并在 180°C 的温度下保持 2.5 小时。

温度被降到 169°C, 在 30 分钟内加入脲 (0.80mol, 48.2g)。脲反应中包含的氨在 10% 的硫酸洗涤器中被捕集。温度然后在 15 分钟内升至 190°C, 并在此温度下保持 1.5 小时。反应混合物被冷却至 130-150°C, 加入 931g 热水, 搅拌一夜。

经过一夜的搅拌之后, 加入硫酸 (98%, 102.1g), 反应得到的预聚物用 97g 水漂洗。产品的 pH 值为 6.0, 总的固体含量为 31.5% (产品在烘箱中干燥前和干燥后比较称量测得), 固体有机物 (OS) 的含量为 25.0% (由起始材料的重量减去挥发浓缩物后除以最终产品的总重量而得到), 折合比浓粘度 (RSV) 为 0.239dL/g (依据固体有机物计算得到), 以及胺的含量为 1.33meq/wet g (由 MBAPA 的摩尔数除以最终产品的总重量得到)。

预聚物 B-L

这些预聚物的制备方式和上面所说的预聚物 A 的制备方式一样, 但是组成、用量、操作条件和产品性质如表 1 所示。

表 1

PAA 预聚物	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
MBAPA(g)	290.33	290.44	290.36	290.58	290.67	290.60	290.56	290.50	303.11	302.81	302.23
水(g)	73.16	73.08	73.02	73.07	73.08	73.17	73.14	0.00	73.33	73.08	73.55
己二酸(g)	0.00	0.00	0.00	0.00	116.81	175.37	233.89	0.00	0.00	0.00	0.00
草酸(g)	108.02	108.14	72.18	100.82	0.00	0.00	0.00	0.00	108.36	108.09	108.07
脲(g)	47.94	48.09	72.13	72.07	72.01	48.06	24.23	120.14	48.50	48.49	48.54
无机酸	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	无	无
无机酸(g)	104.09	78.58	101.85	88.93	98.52	83.93	94.16	99.87	111.15	-	-
稀释水(g)	277.5	1028.0	996.1	994.8	1129.6	1230.3	1331.0	1027.1	1460.9	1217.3	720.7
PH	4.4	8.5	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	8.0	6.0	-	-
RSV	0.264	0.267	0.316	0.226	0.211	0.210	0.200	0.233	0.216	0.218	0.217
固体总量 (%)	64.5	30.4	32.2	31.6	30.8	30.5	29.9	30.2	25.0	24.2	35.0
固体有机 物(%)	49.6	25.4	24.9	26.7	25.0	25.2	25.1	23.3	19.8	24.2	35.0
胺 (meq/g)	2.64	1.35	1.37	1.36	1.22	1.14	1.05	1.36	1.07	1.29	1.86

预聚物 M-R

这些预聚物中的每一种都由一定数量的由 MBAPA 与摩尔比为 60:40 的草酸和脲合成的固体聚合物制备,并且用水稀释。一部分预聚物用盐酸酸化,而其它的则没有。酸化作用和预聚物的其它性质如表 2 所示。

表 2

PAA 预聚物	M	N	O	P	Q	R
无机酸	HCl	HCl	HCl	HCl	无	无
pH	6.0	6.0	6.0	6.0	-	-
RSV	0.171	0.180	0.200	0.190	0.205	0.146
固体总量 (%)	25.8	25.0	30.6	31.3	25.7	24.6
固体有机物 (%)	21.8	21.4	25.9	26.5	21.8	20.8
胺 (meq/g)	1.16	1.14	1.38	1.41	1.16	1.11

聚合物的合成

实施例 1

适量的预聚物 A (MBAPA 与摩尔比为 60: 40 的草酸与脲的共聚物, RSV 为 0.239dL/g, 固体有机物为 25.0%, 1.33meq/g 的胺, pH 值为 6.0, 0.266mol 的胺, 200.0g) 的 pH 值由于氢氧化钠 (6.0mol/L, 6.55g) 的加入而升至 8.0。在 25℃ 下在 20 分钟内向反应混合物中加入表氯醇 (0.239mol, 22.11g), 并不断地搅拌, 通过加入硫酸 (98%, 1.24g) 将 pH 值保持在 8.0。表氯醇与胺的摩尔比 (molar Epi:Amine) 为 0.90。反应的 OS 含量为 30.0% (用预聚物固体有机物的重量加上表氯醇的重量再除以反应混合物的重量算得)。

反应混合物在 20 分钟内被加热至 30℃, 并在 30℃ 下搅拌 11 小时, 通过加入氢氧化钠 (6.0mol/l, 10.40g) 将 pH 值保持在 7.9 和 8.1 之间。在此期间, 加德纳-霍尔特粘度 (Gardner-Holdt viscosity) 的测量采用在 25℃ 下的反应混合物的样品。在 11 小时的反应时间, 粘度增到 <L; 通过加入足够的盐酸 (38%, 3.76g) 将 pH 值降至 2 而停止交联作用。为稳定聚合物防止在贮藏期间粘度增加, 产品在 70℃ 时被加热 3.5 小时, 通过加入盐酸 (38%, 6.64g) 而将 pH 值保持在 2。

经过测定，最终产品的组成为：固体总量为 28.4%，OS 含量为 22.4%，pH 值为 1.8，布鲁克菲尔德粘度在 25℃时为 68cP，以及 1,3-二氯-2-丙醇（DCP）湿的 ppm 值为 3381 或者 15105ppm 的干的固体有机物（OS）。用碱活化后，将 1%的聚合物和纸相结合使纸硬化（如本文即将讨论的），湿的拉伸强度相对于干的拉伸强度（硬化的湿/干拉伸）的比值测得为 18.2%。

酸量的滴定和碱的活化

将氯代醇基团转化为环氧化物基团所需的碱的数量几乎等于在制备聚合物的过程中加入的酸的净量，或者说通过碱对聚合物的 pH 滴定能够测得酸的量。

对于 pH 滴定，将标准的 1N 氢氧化钠加入钠含量为 10%的聚合物中（每隔 5 分钟以 ca.5%的增量）。平衡点的 pH 值为 10.8，相对于 pH 值为 9.5-10.0 以后（pH 值为 9.5-10.0 时为平的曲线）斜度不断增加的碱曲线，该平衡点是曲线上最陡的上升点。聚合物在加入到纸浆之前，通过加入一定数量的氢氧化钠将聚合物（该聚合物被稀释到钠含量为 3%）活化以使氯代醇基团转化为环氧化物基团。

造纸

纸浆由比值为 70: 30 的 Crown Vantage Burgess 硬材和 Rayonier 漂白牛皮纸浆粕混合而成。纸浆用硬度为 50ppm 和碱度为 25ppm 的水稀释。

在琼斯 12 英寸双盘匀浆机（Jones 12 inch double disk refiner）上将纸浆搅打至 Canadian Standard 打浆度为 420cc，以及用氢氧化钠将其 pH 值调整为 7.5。加入数量相对于纸浆的干重为 1%的活化后的聚合物。纸浆在连续的实验室模型（lab former）中滚压成纸，该纸的纸张定量几乎为 40 lbs/令（令为 3000sq.ft）。

纸被湿压至 45 磅，然后在七个表面温度为 77℃ 的干燥圆筒中干燥到水蒸汽含量为 4.5-5.0%。纸在温度为 80℃ 的烘箱中硬化 30 分钟。用于测试湿强度的片材在蒸馏水中浸湿两个小时。湿强度用干强度的百分数表示。

实施例 2-19

实施例 2-19 的聚合物根据实施例 1 的方法制备，但是其组成、比值、操作条件和产品性质如表 3 所示。

表 3

实施例	2	3	4	5	6
PAA 预聚物	C	C	C	C	B
PAA 酰基前体 (摩尔比)	60:40 Ox ¹ :Ur ²	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur
PAA (g)	200.05	200.03	200.04	200.05	100.86
PAA OS (g)	50.75	50.74	50.74	50.75	50.05
PAA 胺 (摩尔)	0.270	0.270	0.270	0.270	0.266
表氯醇 (g)	24.66	22.16	22.13	22.17	22.13
表氯醇 (摩尔)	0.267	0.239	0.239	0.240	0.239
表氯醇: 胺的摩尔比	0.99	0.89	0.89	0.89	0.90
反应用浓盐酸 (g)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
反应用浓硫酸 (g)	1.39	2.05	1.47	1.73	3.20
反应用 6N NaOH (g)	15.60	18.53	21.23	9.83	27.54
反应时间 (小时)	6.05	5.15	4.02	7.25	11.95
反应温度 (degC)	29	30	29	29	30
反应 pH	8.4	8.5	8.6	8.0	8.0
反应 OS (%)	31.2	30.0	29.8	31.2	47.0
蒸馏水 (g)	0.00	0.00	66.46	67.23	165.68
骤冷浓盐酸 (g)	12.23	9.01	17.25	10.98	12.03
产品 (g)	627.03	607.98	328.58	311.99	331.44
产品的固体总量 (%)	13.5	14.4	28.5	28.4	29.3
产品 OS (%)	11.70	11.70	21.93	23.12	21.32
产品 DCP ³ (干 OS ppm)	19571	16561	17689	14024	13200
产品 CPD (干 OS ppm)	9547	8493	6900	7988	8486
产品粘度 (cP)	16	20	95	75	178
产品 pH	2.02	1.98	1.89	1.86	1.87
硬化的湿/干拉伸 (%)	21.0	23.1	22.7	20.3	21.9

表 3 (续 1)

实施例	7	8	9	10	11
PAA 预聚物	B	A	A	D	E
PAA 酰基前体 (摩尔比)	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur	40:60 Ox:Ur	40:60 Ox:Ur
PAA (g)	473.46	200.02	200.03	200.06	192.84
PAA OS (g)	234.94	49.96	49.97	49.90	51.40
PAA 胺 (摩尔)	1.251	0.266	0.266	0.274	0.261
表氯醇 (g)	104.13	22.11	19.69	19.66	19.74
表氯醇 (摩尔)	1.125	0.239	0.213	0.212	0.213
表氯醇: 胺的摩尔比	0.90	0.90	0.80	0.78	0.82
反应用浓盐酸 (g)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
反应用浓硫酸 (g)	0.81	0.69	0.32	1.19	0.00
反应用 6N NaOH (g)	90.33	10.92	17.55	12.64	15.20
反应时间 (小时)	5.47	21.67	9.30	9.15	9.28
反应温度 (degC)	30	29	30	30	30
反应 pH	8.0	7.5	8.1	8.0	8.0
反应 OS (%)	29.9	30.8	29.3	29.8	31.2
蒸馏水 (g)	465.88	67.06	59.20	57.07	50.25
骤冷浓盐酸 (g)	52.47	9.33	8.72	9.21	9.38
产品 (g)	1189.02	310.13	305.51	299.83	287.41
产品的固体总量 (%)	36.5	28.6	29.5	29.1	29.9
产品 OS (%)	27.64	22.92	22.44	22.43	24.41
产品 DCP ³ (干 OS ppm)	23965	13324	8529	19233	8209
产品 CPD (干 OS ppm)	7831	15304	7631	15207	5775
产品粘度 (cP)	243	62	79	76	79
产品 pH	2.06	1.78	1.86	1.84	1.99
硬化的湿/干拉伸 (%)		19.8	18.3	19.6	20.4

表 3 (续 2)

实施例	12	13	14	15	16
PAA 预聚物	F	F	G	G	H
PAA 酰基前体 (摩尔比)	40:60 Ad ^d :Ur	40:60 Ad:Ur	60:40 Ad:Ur	60:40 Ad:Ur	80:20 Ad:Ur
PAA (g)	233.36	227.43	198.55	233.97	253.34
PAA OS (g)	58.39	56.91	50.10	59.04	63.56
PAA 胺 (摩尔)	0.285	0.278	0.226	0.267	0.267
表氯醇 (g)	24.65	19.69	19.72	22.27	22.10
表氯醇 (摩尔)	0.266	0.213	0.213	0.241	0.239
表氯醇: 胺的摩尔比	0.93	0.77	0.94	0.90	0.90
反应用浓盐酸 (g)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
反应用浓硫酸 (g)	0.00	0.00	0.46	0.54	0.00
反应用 6N NaOH (g)	27.69	17.68	15.62	25.57	28.79
反应时间 (小时)	5.83	10.22	16.83	6.18	5.88
反应温度 (degC)	32	34	30	30	33
反应 pH	8.5	8.0	8.0	8.5	8.5
反应 OS (%)	29.1	28.9	29.8	28.8	28.2
蒸馏水 (g)	50.84	50.14	56.67	50.12	50.31
骤冷浓盐酸 (g)	20.01	12.03	9.54	18.08	19.05
产品 (g)	356.55	326.97	300.46	350.55	373.59
产品的固体总量 (%)	29.8	29.2	27.5	28.9	29.0
产品 OS (%)	22.67	23.06	22.79	22.70	22.49
产品 DCP ³ (干 OS ppm)	20398	8212	10328	14645	14204
产品 CPD (干 OS ppm)	7079	7600	9313	7345	5494
产品粘度 (cP)	140	115	75	114	112
产品 pH	1.94	1.96	1.98	1.97	1.97
硬化的湿/干拉伸 (%)	22.3	19.0	21.0	21.2	21.6

表 3 (续 3)

实施例	17	18	19
PAA 预聚物	I	I	I
PAA 酰基前体 (摩尔比)	脲	脲	脲
PAA (g)	195.62	195.63	195.78
PAA OS (g)	45.60	45.60	45.63
PAA 胺 (摩尔)	0.266	0.267	0.267
表氯醇 (g)	22.19	19.69	19.73
表氯醇 (摩尔)	0.240	0.213	0.213
表氯醇: 胺的摩尔比	0.90	0.80	0.80
反应用浓盐酸 (g)	0.00	0.00	0.00
反应用浓硫酸 (g)	0.00	0.00	0.00
反应用 6N NaOH (g)	15.14	7.99	13.06
反应时间 (小时)	4.68	3.57	9.65
反应温度 (degC)	30	30	33
反应 pH	8.6	8.5	8.0
反应 OS (%)	29.1	29.2	28.6
蒸馏水 (g)	49.98	50.2	50.2
骤冷浓盐酸 (g)	13.99	3.59	9.73
产品 (g)	296.92	277.10	288.50
产品的固体总量 (%)	29.3	28.9	28.7
产品 OS (%)	22.12	23.26	22.20
产品 DCP ³ (干 OS ppm)	22397	7926	10646
产品 CPD (干 OS ppm)	9839	4894	9785
产品粘度 (cP)	98	95	98
产品 pH	1.93	1.97	1.93
硬化的湿/干拉伸 (%)	20.8	21.0	19.3

对比实施例 20-46

对比实施例 20-46 的聚合物也根据实施例 1 的方法制备，但是其组成、比值、操作条件和产品性质如表 4 所示

表 4

实施例	20	21	22	23	24
PAA 预聚物	Q	Q	Q	R	K
PAA 酰基前体 (摩尔比)	60:40 Ox ¹ :Ur ²	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur
PAA (g)	197.72	200.04	197.73	200.05	200.08
PAA OS (g)	43.06	43.57	43.06	41.71	48.42
PAA 胺 (摩尔)	0.229	0.232	0.229	0.222	0.257
表氯醇 (g)	32.58	32.52	32.48	29.48	32.54
表氯醇 (摩尔)	0.352	0.351	0.351	0.319	0.352
表氯醇: 胺的摩尔比	1.54	1.52	1.53	1.44	1.37
反应用浓盐酸 (g)	9.01	27.71	16.16	20.85	23.95
反应用浓硫酸 (g)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
反应用 6N NaOH (g)	0.00	26.46	0.00	17.87	17.65
反应时间 (小时)	1.22	13.25	5.53	5.78	7.85
反应温度 (degC)	21	21	21	29	30
反应 pH	9.0	8.5	8.0	8.5	8.5
反应 OS (%)	31.6	17.5	30.7	26.5	29.5
蒸馏水 (g)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
骤冷浓盐酸 (g)	-	-	-	-	-
产品 (g)	239.31	286.73	246.37	268.25	274.22
产品的固体总量 (%)	-	-	-	-	-
产品 OS (%)	28.51	25.65	26.86	25.89	28.68
产品 DCP ³ (干 OS ppm)	194295	93318	156431	45442	53363
产品 CPD (干 OS ppm)	17819	12494	10078	5392	5483
产品粘度 (cP)	Gel	Gel	Gel	Gel	Gel
产品 pH	-	-	-	-	-
硬化的湿/干拉伸 (%)	-	-	-	-	-

表 4 (续 1)

实施例	25	26	27	28	29
PAA 预聚物	L	R	R	R	M
PAA 酰基前体 (摩尔比)	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur
PAA (g)	200.08	200.05	200.04	200.05	200.07
PAA OS (g)	70.03	41.71	41.70	41.71	43.57
PAA 胺 (摩尔)	0.372	0.222	0.222	0.222	0.232
表氯醇 (g)	44.80	27.11	24.61	24.67	24.68
表氯醇 (摩尔)	0.484	0.293	0.266	0.267	0.267
表氯醇: 胺的摩尔比	1.30	1.32	1.20	1.20	1.15
反应用浓盐酸 (g)	14.84	19.41	19.14	19.08	9.78
反应用浓硫酸 (g)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
反应用 6N NaOH (g)	0.00	17.40	17.21	15.74	46.78
反应时间 (小时)	9.75	4.70	3.95	4.22	2.33
反应温度 (degC)	21	29	30	30	30
反应 pH	8.9	8.5	8.6	8.5	9.0
反应 OS (%)	33.8	26.1	25.4	25.6	24.3
蒸馏水 (g)	0.00	0.00	212.10	225.60	351.00
骤冷浓盐酸 (g)	-	-	7.19	6.89	7.22
产品 (g)	339.77	263.97	480.29	492.03	639.53
产品的固体总量 (%)	-	-	-	-	-
产品 OS (%)	31.32	25.60	13.42	13.10	9.99
产品 DCP ³ (干 OS ppm)	70175	34350	27652	26593	60331
产品 CPD (干 OS ppm)	5968	4134	3277	3219	8145
产品粘度 (cP)	Gel	Gel	Gel	Gel	Gel
产品 pH	-	-	-	-	-
硬化的湿/干拉伸 (%)	-	-	-	-	-

表 4 (续 2)

实施例	30	31	32	33	34
PAA 预聚物	N	N	M	M	M
PAA 酰基前体 (摩尔比)	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur
PAA (g)	200.03	200.03	200.06	200.03	200.03
PAA OS (g)	42.73	42.73	43.57	43.56	43.56
PAA 胺 (摩尔)	0.227	0.227	0.232	0.232	0.232
表氯醇 (g)	24.65	24.66	24.68	24.59	24.63
表氯醇 (摩尔)	0.266	0.267	0.267	0.266	0.266
表氯醇: 胺的摩尔比	1.17	1.17	1.15	1.15	1.15
反应用浓盐酸 (g)	3.68	5.52	7.34	10.28	4.09
反应用浓硫酸 (g)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
反应用 6N NaOH (g)	33.91	32.78	16.90	36.12	33.62
反应时间 (小时)	7.87	7.73	4.83	5.62	10.10
反应温度 (degC)	30	29	30	30	29
反应 pH	8.5	8.5	8.5	8.6	8.1
反应 OS (%)	25.7	25.6	27.4	25.1	26.0
蒸馏水 (g)	351.02	330.16	350.61	351.07	349.92
骤冷浓盐酸 (g)	14.24	14.39	5.73	18.47	2.59
产品 (g)	627.53	607.54	605.32	640.56	614.88
产品的固体总量 (%)	13.5	13.0	-	12.8	-
产品 OS (%)	10.01	10.34	10.62	9.95	10.22
产品 DCP ³ (干 OS ppm)	65496	64689	54922	63064	79923
产品 CPD (干 OS ppm)	7121	8450	6700	6054	5597
产品粘度 (cP)	38	47	Gel	40	Gel
产品 pH	2.02	2.04	-	1.90	-
硬化的湿/干拉伸 (%)	23.8	22.1	-	21.3	-

表 4 (续 3)

实施例	35	36	37	38	39
PAA 预聚物	0	0	P	P	J
PAA 酰基前体 (摩尔比)	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur	60:40 Ox:Ur
PAA (g)	194.52	194.54	188.68	188.68	246.32
PAA OS (g)	50.44	50.45	50.05	50.05	48.87
PAA 胺 (摩尔)	0.268	0.268	0.266	0.266	0.262
表氯醇 (g)	22.05	22.18	22.13	22.15	24.66
表氯醇 (摩尔)	0.238	0.240	0.239	0.239	0.267
表氯醇: 胺的摩尔比	0.89	0.89	0.90	0.90	1.02
反应用浓盐酸 (g)	5.07	4.37	1.01	5.53	0.00
反应用浓硫酸 (g)	0.00	0.00	0.00	0.00	1.42
反应用 6N NaOH (g)	28.05	26.14	27.13	25.45	31.65
反应时间 (小时)	4.45	4.15	3.77	6.38	6.02
反应温度 (degC)	29	29	29	25	30
反应 pH	8.6	8.6	8.5	8.6	8.6
反应 OS (%)	29.0	29.4	30.2	29.9	24.2
蒸馏水 (g)	360.81	71.97	78.08	77.83	418.80
骤冷浓盐酸 (g)	12.49	13.08	12.15	11.61	15.66
产品 (g)	622.99	332.28	329.18	331.25	738.51
产品的固体总量 (%)	14.2	26.9	24.7	26.1	13.4
产品 OS (%)	11.15	21.37	21.50	21.34	9.70
产品 DCP ³ (干 OS ppm)	40145	42276	39298	41877	17497
产品 CPD (干 OS ppm)	3338	2800	3509	2851	9011
产品粘度 (cP)	29	101	268	211	35
产品 pH	1.95	1.97	1.92	1.86	1.68
硬化的湿/干拉伸 (%)	20.7	26.8	21.4	20.5	24.4

表 4 (续 4)

实施例	40	41	42	43	44
PAA 预聚物	C	F	H	H	H
PAA 酰基前体 (摩尔比)	60:40 Ox:Ur	40:60 Ad ¹ :Ur	80:20 Ad:Ur	80:20 Ad:Ur	80:20 Ad:Ur
PAA (g)	200.02	233.31	253.32	253.34	263.40
PAA OS (g)	50.74	58.38	63.55	63.56	66.08
PAA 胺 (摩尔)	0.270	0.285	0.267	0.267	0.277
表氯醇 (g)	22.14	24.59	24.66	24.63	19.71
表氯醇 (摩尔)	0.239	0.266	0.267	0.266	0.213
表氯醇: 胺的摩尔比	0.89	0.93	1.00	1.00	0.77
反应用浓盐酸 (g)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
反应用浓硫酸 (g)	3.15	0.00	1.07	0.00	0.00
反应用 6N NaOH (g)	21.72	31.05	36.89	33.39	22.30
反应时间 (小时)	1.87	2.27	3.27	6.13	7.68
反应温度 (degC)	29	29	29	35	35
反应 pH	9.1	9.0	9.1	8.5	7.9
反应 OS (%)	29.5	28.7	27.9	28.3	28.1
蒸馏水 (g)	66.96	50.91	50.18	50.16	50.51
骤冷浓盐酸 (g)	18.13	20.36	21.85	21.69	17.15
产品 (g)	332.12	360.22	387.97	383.21	373.07
产品的固体总量 (%)	27.3	29.3	29.0	29.2	28.6
产品 OS (%)	21.65	22.23	21.97	22.36	22.64
产品 DCP ¹ (干 OS ppm)	19052	29566	28785	22425	8721
产品 CPD (干 OS ppm)	8999	6400	6204	6907	7297
产品粘度 (cP)	105	128	133	144	88
产品 pH	1.87	1.98	1.97	1.98	1.79
硬化的湿/干拉伸 (%)	22.0	22.3	20.7	22.6	18.9

表 4 (续 5)

实施例	45	46
PAA 预聚物	I	I
PAA 酰基前体 (摩尔比)	脲	脲
PAA (g)	195.62	195.64
PAA OS (g)	45.60	45.60
PAA 胺 (摩尔)	0.266	0.267
表氯醇 (g)	24.64	24.63
表氯醇 (摩尔)	0.266	0.266
表氯醇: 胺的摩尔比	1.00	1.00
反应用浓盐酸 (g)	0.00	0.00
反应用浓硫酸 (g)	0.00	0.00
反应用 6N NaOH (g)	22.24	17.81
反应时间 (小时)	1.77	5.22
反应温度 (degC)	29	30
反应 pH	9.0	8.5
反应 OS (%)	29.0	29.5
蒸馏水 (g)	50.34	50.66
骤冷浓盐酸 (g)	17.12	13.06
产品 (g)	309.96	301.80
产品的固体总量 (%)	29.5	29.8
产品 OS (%)	21.52	22.29
产品 DCP ³ (干 OS ppm)	42914	33303
产品 CPD (干 OS ppm)	10240	10651
产品粘度 (cP)	120	118
产品 pH	1.89	2.03
硬化的湿/干拉伸 (%)	22.8	22.7

表 3 和表 4 的脚注:

¹Ox—oxaloyl (来自草酸)

²Ur—羰基 (来自脲)

³1.3DCP

⁴Ad—己二酰 (来自己二酸)

最后，虽然本发明已经对优选方式、材料和实施例做出描述，但是本发明并不限于公开的特定内容，在权利要求的范围之内可延伸到所有同等的内容。