

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningssskrift nr. 128542

Int. Cl. D 21 h 3/48 Kl. 55c-2

Patentsøknad nr. 2318/69 Inngitt 4.6.1969

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 18.12.1969

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 3.12.1973

Prioritet begjært fra: 17.6.1968 USA,
nr. 737394

THE DOW CHEMICAL COMPANY, (a Corporation of Delaware),
929 East Main Street,
Midland, Mich., USA.

Oppfinner: Greene Wallace Strother, Jr., 104 Chestnut,
Lake Jackson, Brazoria, Tex., USA.

Fullmektig: Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll.

Fremgangsmåte for fremstilling av papir.

Det er kjent at høymolekylært polyetylenimin er et nyttig avvanningsmiddel ved papirfremstilling. En stor ulempe ved polyetylenimin, ved siden av den høye molekylvekt som er nødvendig for å oppnå aktivitet, er dets tendens til å gulne etter å være blitt tørket i luft.

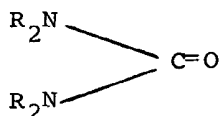
Reaksjonsproduktet av polyetylenimin og urinstoff er funnet nyttig ved beisning av sure fargestoffer i gelatinfilmer, og polyaminouretylen-epiklorhydrin-reaksjonsprodukter gir papir våtstyrke.

Fra USP 3 345 253 er det kjent å tilsette kondensasjonsprodukter av urinstoff og alkylenimin til papirmasse. Disse kondensasjonsprodukter er oligomerer som sannsynligvis omfatter dimerer,

trimerer og tetramerer av iminet. De har følgelig lav molekylvekt.

Det er nå funnet et avvanningsmiddel som har forbedret fargestabilitet og som gir betydelig våt- og tørrstyrke til det ferdige papir.

Oppfinnelsen tilveiebringer følgelig en fremgangsmåte for fremstilling av papir ved avsetning av en blanding bestående av en vandig papirmasse som inneholder papirdannende fibre og ett eller flere avvanning- eller styrke-additiver bestående av en oligomer av etylenimin kondensert med urinstoff, på en silduk, avvanning av vannfasen, tørking og ferdigbehandling av papiret, og fremgangsmåten er karakterisert ved at forbedret avvanning, våt- og tørrstyrke oppnås ved at det til preparatet tilsettes som hoved- eller eneste styrke-additiv et polyetylenimin-urinstoffaddukt, hvori polyetyleniminet har en gjennomsnittlig molekylvekt på minst 300 og hvori urinstoffet har formelen



hvor hver R-gruppe uavhengig er hydrogen eller en alkylgruppe med 1 til 6 karbonatomer.

Polyetyleniminforbindelsen som anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, fremstilles vanligvis ved polymerisasjon i nærvær av en sur katalysator. Molekylvekten til det anvendte polyetylenimin kan variere over et større område, fortrinnsvis fra 300 til 60 000.

Særlig gode resultater oppnås når polyetyleniminforbindelsen omsettes med aminet i slike mengder at man får minst en støkiometrisk ekvivalent av aminogrupper i polyetyleniminet i forhold til amidgrupper i urinstoff-forbindelsen.

Ved utførelsen av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er det ønskelig å tilsette polyetylenimin-urinstoff-adduktet til masseblandingen, fortrinnsvis ved en pH-verdi fra 3,0 til 7,5, i slike mengder at man i blandingen får 0,01-1 vekt%, regnet på papirmassens tørrstoffinnhold.

Urinstoff-forbindelsene som anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, omfatter foruten urinstoff forskjellige alkylsubstituerte urinstoff-forbindelser, f.eks. metylurinstoff,

etylurinstoff og n-heksylurinstoff; dialkyl-substituerte urin-
stoffderivater, f.eks. N,N-dimetylurinstoff, N,N'-dietylurinstoff
og N-metyl-N-etylurinstoff; trialkyl-substituerte urinstoff-
derivater, f.eks. N,N,N'-trimetylurinstoff, N,N-dietyl-N'-n-butyl-
urinstoff og N-metyl-N-etyl-N'-propylurinstoff; og tetraalkyl-
substituerte urinstoffderivater, f.eks. tetrametylurinstoff, N,N-
dimetyl-N',N'-dietylurinstoff og N,N,N'-trimetyl-N'-n-pentylurin-
stoff.

For å fremstille polyetylenimin-urinstoff-reaksjonsproduktet, blir polyetylenimin og en urinstoff-forbindelse ganske enkelt blandet sammen og oppvarmet på en egnet måte inntil produktet er fremstilt. Vanligvis er reaksjonstemperaturen mellom 100 og 140°C. Det foretrekkes vanligvis å lede nitrogen gjennom reaksjonskaret mens reaksjonen pågår for lettere å kunne fjerne biproduktene ammoniakk og amin. Det foretrekkes å benytte et molart overskudd av aminer i polyetylenimin i forhold til amidgrupper i urinstoff-forbindelsen. Det er særlig foretrukket at det molare ekvivalentforhold mellom aminer i polyetylenimin til amidgrupper i urinstoff-forbindelsen ligger mellom 10:1 og 1:1.

I henhold til oppfinnelsen tilsettes det ovenfor nevnte reaksjonsprodukt på en egnet måte til den vandige cellulosen for å gjøre avvanningen av vannfasen i massen lettere ved fremstilling av papir. Vanligvis er det bare nødvendig med en meget liten mengde av reaksjonsproduktet for å øke avvanningen. Vanligvis vil det være tilstrekkelig med en konsentrasjon av reaksjonsproduktet i massen mellom 0,01 og 1%, fortrinnsvis mellom 0,05 og 0,5, vekt-% basert på tørr cellulose.

Papircellulosen kan være en hvilken som helst papir-cellulose som normalt benyttes i papirindustrien, d.v.s. cellulose fra blöte tresorter slik som sydstats- og ponderosafuru. Det vandige medium kan selvfølgelig inneholde de vanlige tilsetningsstoffer slik som harpiks, stivelse og pigmenter. Vanligvis er det foretrukket å gjennomføre avvanningen ved en pH mellom 3,0 og 7,5, og særlig er det foretrukket å avvanne ved en pH på den sure siden, d.v.s. mellom 4 og 6.

Eksempel 1

Til en 500 ml trehalskolbe som var forsynt med kjöler, termometer, rörer og renseinnretning for nitrogen, ble tilsatt 150 g polyetylenimin (som har en midlere molekylvekt på 1800) og 42 g urinstoff. Dette representerer et mol-forhold mellom aminer i polyetyleniminforbindelsen (PEI) og amidgrupper i urinstoffet på 2,5 - 1. Temperaturen ble öket til 130-135°C, mens nitrogen ble ledet gjennom kolben for at man lettere kunne fjerne ammoniakk som ble avgitt ved reaksjonen. Ammoniakken ble titrert i en gassvasker med HCl for å bestemme forløpet av reaksjonen. Etter at 0,604 mol ammoniakk er titrert, ble temperaturen redusert, 250 g vann ble tilsatt, og reaksjonen ble fortsatt inntil det var blitt titrert en total mengde ammoniakk på 0,724 mol.

128542

5

Dette representerer 51,7 % av teoretisk mengde ammoniakk (beregnet på mulig 1,43 mol NH_3 fra urinstoff). Det ovenfor nevnte forsök og andre forsök utfört på samme måte er oppstillet i tabell 1.

128542

6

TABELL 1

Nr.	PEI, g	PEI, molvekt	Urinstoff, g	PEI/urinstoff		Temperatur °C	NH ₃ %, teoretisk
				ekv. forhold			
1	150	1800	42	2,5/1		130-135	51,7
2	150	1800	21	5/1		130	79,2
3	150	1800	21	5/1		135-140	80,6
4	150	60 000	31	1,2/1		102	*
5	150	60 000	20,6	1,8/1		102	*

* ikke beregnet

128542

7

Produktene som er betegnet med 1, 2, 4 og 5 i tabell 1 ovenfor ble prøvet som avvanningsmiddel ved hjelp av en metode hvor man anvender en beholder som har et hull i bunnen og midler for å måle overløpet fra beholderen. Dersom vannfasen renner hurtigere ned i beholderen enn hullet tillater det å slippe ut, vil det bli et overløp fra beholderen.

Papircellulosen i hvert forsøk var fra samme kok, d.v.s. ubleket sulfitt av gran, og temperaturen under forsøket var 20°C. Type reaksjonsprodukt, mengde reaksjonsprodukt i vektde-
deler pr. 2000 deler tørretenkt cellulose, pH-verdi og overløps-
mengde for en rekke forsøk fremgår av tabell 2. "-" indikerer blindprøve.

T A B E L L 2

Produkt nr. <u>fra tabell 1</u>	Produktmengde <u>vektdeleer pr.2000</u>	<u>pH</u>	<u>Overløps, ml.</u>
-	-	-	195
1	4	4,5	420
1	4	7,5	330
2	4	4,5	355
2	4	7,5	355
4	2	4,5	295
4	2	7,5	265
4	4	4,5	450
4	4	7,5	335
5	2	4,5	260
5	2	7,5	260
5	4	4,5	415
5	4	7,5	340

Produkt nr. 3 ble, som det fremgår av tabell 1, undersøkt på både tørr- og våtstyrke av ubleket kraft som var malt til 500 CSF. Polymeren ble tilsatt til cellulosen for arkdannelse, og arket ble tørket ved 120°C i 30 sek. for analysen ble utført på en sprengstyrkemåler. Mengden av polymer beregnet på tørr cellulose og sprengstyrketrykkene er angitt i tabell 3 nedenfor.

128542

T A B E L L 3

<u>Tilsatt mengde</u> <u>vektdeleer pr.2000</u>	<u>Törrstyrke</u>	<u>Våtstyrke</u>
5	70,9	8,7
10	73,6	20,3
15	72,7	21,5
20	69,4	26,7
30	69,4	28,8
Blindpröve	56,0	3,5

For å vise PEI-produktenes evne til ikke å gulne, ble det utført følgende forsök etter TAPPI T425 m-48. Et fiberglassklede ble dyppet i en 1 % vandig lösning av forskjellige produkter fremstillet i henhold til fremgangsmåten i eksempel 1. Prövene ble lufttörket og plasert i en ovn med tvungen sirkulasjon i 1 time ved 150°C. Gulningsreduksjonen ble målt som prosent refleksjon på en refleksjonsmåler ved å benytte en 610 w søkerenhet.

Molvekt av benyttet PEI, molforholdet mellom amingrupper i PEI og amidgrupper i urinstoff og prosent refleksjon fremgår av tabell 4.

T A B E L L 4

<u>PEI</u> <u>molvekt</u>	<u>Forhold</u> <u>amin/amid</u>	<u>Prosent</u> <u>refleksjon</u>
60 000	1/1	67,0
60 000	1/0,45	53,5
60 000	1/0,6	56,0
1 800	1/0,1	50,7
1 800	1/0,4	55,8
60 000 alene	-	39,7
1 800 alene	-	43,1
Blindpröve	-	69,0

I det følgende skal det bringes sammenligningstester mellom fem forskjellige urinstoffaddukter som ble vurdert med hensyn til malegrad og våtstyrketester.

Adduktene ble fremstilt som følger:

- 1a. 32,5 g etylenimin ble omsatt med 50,0 g urinstoff ved 100-112°C i 5-6 timer i nærvær av 165 g vann.
- 1b. 32,5 g etylenimin-trimer ble omsatt med 50 g urinstoff ved 100-112°C i 5-6 timer i nærvær av 165 g vann.
- 1c. På lignende måte ble et polyetylenimin med molekylvekt 60 000 omsatt med 23 g urinstoff.
- 2a. 100 g etylenimin-polymer med molekylvekt 300 ble omsatt med 55,2 g urinstoff ved 130-135°C i 4 timer uten vann.
- 2b. 100 g etylenimin-polymer med molekylvekt 600 ble omsatt med 27,6 g urinstoff ved 130-135°C uten vann i 4 timer.

Adduktene 1a og 1b representerer teknikkens stand på området, mens adduktene 1c, 2a og 2b representerer oppfinnelsen.

Amin/urinstoff-forholdene og amin/amid-forholdene er oppført i nedenstående tabell 5.

TABELL 5

Addukt nr.	<u>Vekt av reaksjonspartnere</u>			Mol amin/ mol urin- stoff	Amin/amid- forhold
	Amin	Urinstoff	Vann		
1a	32,5 g	50 g	165 g	1/1,1	0,46/1
1b	32,5 g	50 g	165 g	1/1,1	0,46/1
1c	100 g	23 g	Intet ^{x)} tilsatt	1/0,5	1/1
2a	100 g	55,2 g	--	1/0,4	1,26/1
2b	100 g	27,6 g	--	1/0,2	2,5/1

^{x)} Dette produkt er en 33% tørrstoffløsning i vann.

Produktene ble testet med hensyn på våtstyrke på ubleket kraftmasse som ble behandlet i hollender til 500 CSF (Canadian Standard Freeness). Polymeren ble tilsatt til massen før arkdannelse, og arket ble tørket ved 120°C i 30 sekunder før testing med en Mullins Burst Tester. Mengden av polymerbelastning, basert på 2000 vektdeler tørr masse, og sprengstyrketrykk er gjengitt i tabell 6 nedenunder. Det ubehandlede papir gir en våtstyrke på tilnærmet 2 psi.

128542

10

TABELL 6

Tilsatt mengde, vektdele pr. 2000	<u>Våtstyrke (psi):</u>				
	Addukt nr. 1a	1b	1c	2a	2b
10	2	2	6,3	3,1	4,0
30	2	2	11,3	5,7	7,7
50	2	2	16,7	8,0	10,9

Produktene ble også sammenlignet med hensyn til sin anvendelse som avvanningshjelpemidler. Fremgangsmåten som ble brukt var TAPPI-metode T 227. Temperaturen under testen var 20°C. Produktet, pH-verdien og overløpet er gjengitt i tabell 7 nedenunder.

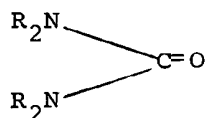
Tilsatt mengde for hvert forsøk var 4 lbs/ton polymer basert på tørr vekt av papirmasse. Blindprøven, eller ubehandlet masse, ga et overløp på ca. 170 ml.

TABELL 7

<u>Produkt</u>	<u>Overløp (ml)</u>	
	pH 4,5	pH 7,5
Addukt nr. 1a	170	170
1b	175	170
1c	285	260
2a	170	180
2b	185	195

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåte for fremstilling av papir ved avsetning av et preparat som består av en vandig papirmasse som inneholder papirdannende fibre og ett eller flere avvannings- eller styrke-additiver bestående av en oligomer av etylenimin kondensert med urinstoff, på en silduk, avvanning av vannfasen, tørking og ferdigbehandling av papiret, k a r a k t e r i s e r t ved at forbedret avvanning, våt- og tørrstyrke oppnås ved at det til preparatet tilsettes som hoved- eller eneste styrke-additiv et polyetylenimin-urinstoffaddukt, hvori polyetyleniminet har en gjennomsnittlig molekylvekt på minst 300 og hvori urinstoffet har formelen



hvor hver R-gruppe uavhengig er hydrogen eller en alkylgruppe med 1 til 6 karbonatomer.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det som polyetylenimin anvendes en etylenimin-polymer med gjennomsnittlig molekylvekt i området fra 300 til 60 000.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 2, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes et addukt hvor amingruppene i polyetyleniminet er tilstede i et forhold som er minst støkiometrisk ekvivalent med amidgruppene i urinstoffet.

4. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-3, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes et preparat med pH 3,0 til 7,5.

5. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-3, k a r a k t e r i s e r t ved at adduktet anvendes i en mengde av 0,01 til 1%, regnet på papirmassens tørrstoffinnhold, i preparatet.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 3345253

Belgisk patent nr. 622590

Kanadisk patent nr. 763506