

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) FI 763231 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **763231**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C02C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **11.11.1976**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **11.11.1976**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **15.05.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

14.11.1975 CH 14798/75

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Ciba-Geigy AG, Klybeckstrasse 141, 4002 Basel, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Haase, Jaroslav, Switzerland, SVEITSI, (CH)

2 • Liechti, Peter, Switzerland, SVEITSI, (CH)

3 • Wegmüller, Hans, Switzerland, SVEITSI, (CH)

4 • Wurster, Rudolf F., Switzerland, SVEITSI, (CH)

5 • Bowes, Quentin, Switzerland, SVEITSI, (CH)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

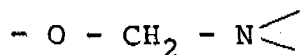
(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä teollisuusjätevesien puhdistamiseksi

Förfarande för rening av industriavloppsvatten

Menetelmä teollisuusjätevesien puhdistamiseksi -
Förfarande för rening av industriavloppsvatten

Tämä keksintö koskee menetelmää teollisuusjätevesien puhdistamiseksi, erityisesti menetelmää värin poistamiseksi tekstiili-, paperi- ja nahkateollisuudessa ja väriaine- ja kirkastusainevalmistuksessa muodostuvista jätevesistä, kuten esim. suodoksista, jäte-
kylvyistä, huuhtelu- ja pesuvesistä. Keksinnön mukainen menetelmä tunnetaan siitä, että jätevedet saatetaan kosketukseen kationisesti modifioitujen, selluloosapitoisten aineiden kanssa, joiden kationinen osa on sitoutunut selluloosaosaan ryhmittymän välityksellä, jonka yleinen kaava on



1

jolloin tyyppi kuuluu kationiosan amidiryhmään ja happi on sitoutunut selluloosaosaan.

Eräs suurimmista ympäristösuojeluun liittyvistä ongelmista teollistuneilla alueilla on jokien, järvien ja merien saastuminen. Koska myös eri teollisuuksissa muodostuu saastetta on tänä päivänä teollisuusjätevesien puhdistukselle asetettu yhä suurempi merkitys. Tämä jätevesien puhdistus on kuitenkin osoittautunut erityisen vaikeaksi, erityisesti silloin kun kysymyksessä on vesiliukoisten orgaanisten, biologisesti vaikeasti hajotettavien aineiden poistami-

nen. Näin ollen on olemassa suuri tarve väriaine-, tekstiili-, paperi- ja nahkateollisuudessa esiintyvien jätevesien värinpoisto- ja puhdistusmenetelmistä.

Sellaisten voimakkaasti värjäytyneiden ja saastuneitten jätevesien puhdistamiseksi, jollaisia syntyy esim. valmistettaessa ja käytettäessä väriaineita ja tekstiili- tai värjäysapuaaineita, on jo ehdotettu erilaisia menetelmiä. Niinpä on esimerkiksi tunnettua kerätä värjäys- tai pesuvedet suuriin altaisiin ja saostaa väriaine- ja apuainejäännökset lisäämällä sopivia höytelöimisaineita ja erottamalla ne usein pitkäaikaisella sedimentaatiolla, flotaatiolla tai suodatuksella. Tähän menetelmään liittyy kuitenkin se epäkohta että muodostuneen lietteen poistaminen on erittäin hankalaa.

Nyt on yllättävästi todettu että teollisuusjätevesiä voidaan puhdistaa nopeasti ja riittävästi saattamalla ne kosketukseen edellä mainitun tyyppisten kationisesti modifioitujen selluloosa-aineiden kanssa. Näillä selluloosa-aineilla on tunnettuihin aineisiin, esim. aktiivihilleen nähden suurempi kiinnityskyky ja -nopeus veteen liuenneisiin tai dispergoituneisiin, erityisesti anionisiin aineisiin.

Uusi menetelmä sopii ennenkaikkea sellaisten kylpyjen puhdistamiseen, jotka sisältävät orgaanisia, ionisia, ts. anionisia tai kationisia aineita, vast. niiden seoksia. Erityisesti voidaan tyydyttävällä tavalla poistaa jätevesistä anionisia tai kationisia väriaineita, kirkastajia, värjäys- tai tekstiiliapuaaineita, tensidejä, parkitusaineita ja niiden seoksia. Keksinnön mukaisesti voidaan hyvällä tuloksella puhdistaa sellaisia jätevesiä, jotka sisältävät anionisten ja/tai kationisten väriaineiden seoksia anionisten, kationisten ja/tai ei-ionogeenisten apuaineiden kanssa. Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan sekä edellämainittuja aineita pitkälti poistaa epätäydellisesti uutetuista värjäys-, kirkastus- ja käsittelykylvyistä että tyydyttävästi puhdistaa myös vastaavia ei-ionogeenisiä tekstiili- tai värjäysapuaaineita ja/tai ei-ionogeenisiä apuaaineita tai kirkastusaineita sisältävät jätekylvyt sekä huuhtelujätevesillä laimennetut kylvyt, jotka yleensä sisältävät väri- ja pesuaineiden seoksia.

Uuden adsorptioaineen laajan käyttöalan ansiosta on mahdollista saavuttaa tänä päivänä yhä tärkeämpi tuoreveden säästö kierrättämällä saatuja jäte- tai jäännöskylpyjä osittain tai kokonaan uudestaan. Tällöin tarkoitetaan laitteista riippumatta ennen kaikkea väri-, kuitu-, tekstiili-, paperi- ja nahkateollisuuden vär-

jäys-, pesu-, parkitusprosessien yhteydessä syntyviä jätevesiä. Nämä voivat, esim. värjäämön ollessa kysymyksessä, olla peräisin tavanomaisista värjäyslaitteista, jollaisia käytetään irtonaisen kuituaineen, kammattun villan, lankojen ja kudosten vast. neuleiden värjäämiseksi, sekä puhdistuslaitteista, esim. laakapesukoneesta.

Jätevesien puhdistus suoritetaan tarkoituksenmukaisesti 10-150°C:ssa. Se tapahtuu kuitenkin mieluummin 20-100°C:ssa, erityisesti 30-70°C:ssa, Haluttaessa voidaan jätevesien puhdistus suorittaa myös paineen alaisena tai tyhjiössä. Jätevesien pH-arvo voi vaihdella laajoissa rajoissa, esim. välillä 2-12. pH-säätö, esim. arvoon 2-9, erityisesti 5-8, voi kuitenkin helpottaa ja kiihdyttää puhdistusmenetelmää, aina riippuen adsorptioaineena käytetystä modifioidusta selluloosa-aineesta.

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan suorittaa epäjatkuvasti, puolijatkuvasti tai jatkuvasti. Keksinnön puitteissa ovat periaatteessa seuraavat suoritustyyli- ja suoritustapa-

a) nk. hämmennysmenetelmä, jolloin puhdistettava vesi sekoitetaan astiassa tai sarjassa astioita selluloosa-aineen kanssa ja sitten erotetaan;

b) nk. leijukerrosmenetelmä, jossa selluloosa-aine pidetään leijutilassa puhdistettavan kyllyn virtauksella;

c) nk. kiinteäkerrosmenetelmä, jossa puhdistettava kylpy syötetään suodatintapaisesti järjestetyn selluloosa-aineen läpi.

Jos näistä kolmesta menetelmämuunnoksesta käytetään kiinteäkerrosmenetelmää c), sopivat ennenkaikkea seuraavat kolme laitemuunnosta:

1. Käsittelylaite, esim. värjäyslaite, on kiinteästi yhdistetty adsorptiolaitteeseen.

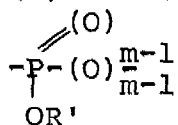
2. Adsorptiolaite on siirrettävissä ja voidaan tarpeen mukaan yhdistää mihin tahansa käsittelylaitteeseen.

3. Käsittelykylvyistä tulevat jätevedet kerätään sopivaan säiliöön ja viedään sen jälkeen yhdessä adsorptioaineen läpi.

Edulliset kationisesti modifioidut selluloosa-aineet tunnetaan siitä, että niiden kationinen osa on sitoutunut selluloosa-osaan ryhmittymisen välityksellä, jonka kaava on



Tässä kaavassa (2) tarkoittaa X kaksiarvoista siltaa -CO-, -CO-O-, -CS-, $\geq C=NH$, tai -SO₂- tai hiiliatomia, joka muo-



dostaa typpiheterosyklin osan ja sijaitsee rengastyyppiatomin vieressä. R ja R' ovat vety tai orgaaninen tähtö. m ja m' tarkoittavat kulloinkin lukua 1 tai 2.

Kaavassa (2) tarkoittaa X ensisijassa -CO-siltaa. R on mieluummin vety tai myös 1-5 hiiliatomia sisältävä alkyyli, joka mahdollisesti on substituoitu halogeenilla, syanolla, hydroksyyllillä tai alkoksilla, jossa on 1-5 hiiliatomia. Substituentti R voi myös olla typpiheterorengasosa, joka myös voi sisältää ryhmityksen -CO-, -CS- ja $>C=NH$, kuten 5-pyratsolonin, 5-aminopyratsolin, barbituurihapon tai syanuurihapon johdannaisissa. R voi mahdollisesti tarkoittaa myös ryhmitystä $-CH_2-O-(H)$, joka mahdollisesti myös on sitoutunut selluloosaan. Näistä tähteistä on R tarkoituksenmukaisesti $-CH_2O(H)$ tai mieluummin vety. R' on mieluummin 1-5 hiiliatomia sisältävä alkyyli.

Keksinnön mukaisesti käyttökelpoisten modifioitujen selluloosa-aineiden kationinen luonne perustuu läsnäoleviin emäksisiin substituentteihin. Tällaisina substituentteina, jotka ovat sitoutuneet kaavojen (1) ja (2) mukaisten ryhmityksien välityksellä, sisältävät selluloosa-aineet mieluummin aminoryhmiä, imino-, kvaternäärisiä ammonium- tai imonium-, tertiäärisiä fosfino-, kvaternäärisiä fosfonium- tai sulfoniumryhmiä, lisäksi tiuronium- tai guanidiniumryhmiä.

Edullisia kationisia substituentteja ovat aminoryhmät, esim. primääriset, sekundääriset tai ennenkaikkea tertiääriset aminoryhmät, ja kvaternääriset ammoniumryhmät. Nämä sisältävät N-substituentteina alifaattisia, sykloalifaattisia tai aralifaattisia ryhmiä, jolloin N-substituentit voivat muodostaa myös 5-8-jäsenisiä, erityisesti 6-jäsenisiä renkaita. N-substituentit ovat edullisesti kulloinkin 1-5 hiiliatomia sisältäviä alempialkyyli-ryhmiä, jotka mahdollisesti ovat substituoituneet hydroksyyllillä tai syanoryhmillä.

Aina riippuen kationisesti modifioituneen selluloosa-aineen valmistamiseksi käytetystä lähtökomponentista voi kationinen substituentti olla sitoutunut mielivaltaisen siltajäsenen välityksellä kaavan (1) tai (2) mukaiseen ryhmitykseen. Siltajäsenenä tulevat kysymykseen esim. kaksiarvoiset hiilivetytähteet, esim. alemmat suoraketjuiset tai haarautuneet alkyleenitähteet, kuten metyleeni-, 1,2-etylenei-, tai 1,2- tai 1,3-propyleeniryhmät, 1,4-sykloheksyleeniryhmä tai alemmat alkenyleenitähteet, kuten vinyleeniryhmä, lisäksi happotähteet, jotka voivat olla peräisin epäorgaanisesta

tai orgaanisesta, moniemäksisestä haposta, sekä ureido-, tioureido-, guanidiini- tai triatsoniryhmitykset.

Selluloosa-aineiden kationiseksi modifioimiseksi tarvittavat metyloliamidi- ja emäksiset ryhmitykset voivat myös olla polymeeristen yhdisteiden, kuten polykondensaattien, polymeraattien tai polyadduktien osia.

Nämä polymeeriyhdisteet voivat vastata yleistä kaavaa



3

jossa

T on emäksinen polymeerinen perusosa,

B on amidiryhmitys, erityisesti karbonihappoamidiryhmä ja

d kokonaisluku vähintään 1, esim. 1-200 000

jolloin vähintään yksi amidiryhmä on metyloloitu ja mahdollisesti myös eetteröity. Nämä polymeeriset yhdisteet voivat olla peräisin homo-, ko-, ympä- tai möhkälepolymeereistä.

Perusosassa T olevat emäksiset ryhmitykset voivat olla aminoryhmiä, kuten esim. primäärisiä, sekundäärisiä tai tertiäärisiä aminoryhmiä ja/tai oniumryhmiä, kuten esim. kvaternäärisiä ammonium-, sulfonium- tai fosfoniumryhmiä.

Metyloliryhmäpitoiset, kationiset polymeerit voidaan saada esimerkiksi saattamalla emäksiset, typpipitoiset, polymeeriset yhdisteet, jotka sisältävät metyloloitavissa olevia ryhmityksiä, kuten esim. karbonihappoamidi-, sulfonihappoamidi-, fosfonihappoamidi- tai aminotriatsiiniryhmiä, reagoimaan formaldehydin tai formaldehydiä luovuttavien aineiden, sekä myös glyoksaalin kanssa.

Emäksisinä, typpipitoisina polymeerisinä yhdisteinä sopivat periaatteessa sellaiset polymeerit, jotka sisältävät suolanmuodotukseen sopivia emäksisiä typpi-atomeja ja amidoryhmityksiä.

Sopivat polymeraatit ovat vesiliukoisia tai dispergoitavissa olevia emäksisiä aminomuoveja, kuten esim. formaldehydi-disyaanidiamidi-kondensaattituotteita. Työskennellään tarkoituksenmukaisesti kondensaattituotteilla, jotka on saatu formaldehydistä, disyaanidiamidista ja yhdestä tai useammasta seuraavista komponenteista: virtsa-aine, ammoniumkloridi ja alkyleenipolyamiini, jossa on esim. yhteensä 2-18, mieluiten 2-8 hiiliatomia ja 2-5 aminoryhmää.

Alkyleenipolyamiineja ovat esimerkiksi etyleenidiamiini, propyleenidiamiini, butyleenidiamiini, pentyleenidiamiini, heksametyleenidiamiini, dietyleenitriamiini, trietyleenitetramiini, 1,2-propyleenidiamiini, dipropyleenitriamiini, tripropyleenitetramiini, dihydroksidipropyleenitriamiini, dibutyleenitriamiini, tributylee-

nitetramiini, tetrabutyleenipentamiini, dipentyleenitriamiini, tripentyleenitetramiini, tetrapentyleenipentamiini, diheksametyleenitriamiini, triheksametyleenitetramiini ja tetraheksametyleenipentamiini.

Erityisen sopivia emäksisiä aminomuoveja ovat ennenkaikkea formaldehydi-disyaanidiamidi-, formaldehydi-disyanidiamidi-, etyleenidiamiini- tai formaldehydi-virtsaa-aine-disyaanidiamidi-kondensaatiotuotteet. Edullisia tuotteita saadaan esim. kondensoimalla formaldehydiä, disyaanidiamidia ja ammoniumkloridia, tai formaldehydiä ja disyanidiamidin ja etyleenidiamiinin reaktiotuotteen vast. vastaavan happosuolan, kuten hydrokloridin tai ammoniumkloridin kanssa, ja tällaisia on selitetty esimerkiksi julkaisuissa CH-pat.julk. 456 475, DT-hak.julk. 2 321 627 ja FR-pat.julk. 2 189 327. Muita emäksisiä aminomuoveja saadaan kondensoimalla virtsa-ainetta, disyaanidiamidia ja formaldehydiä hapon, kuten suolahapon läsnäollessa, tai kondensoimalla disyaanidiamidia formaldehydin ja trietyleenitetramiinin tetrahydrokloridin kanssa.

Emäksisinä polymeereina voidaan myös käyttää halogeenihydriinien tai dihalogeenihydriinien ja alkyleeni- tai polyalkyleenipolyamiinien tai -imiinien N-metyloliamidiryhmäpitoisia reaktiotuotteita, kuten esim. epikloorihydriinin ja dietyleenitriamiinin, dipropyleenitriamiinin tai trietyleenitetramiinin vast. polyetylenei-imiinien reaktiotuotteita. Tällaisia emäksisiä reaktiotuotteita on selitetty esimerkiksi julkaisussa DT-kuul.julk. 1 010 736. Muita emäksisiä epoksidimuoveja ovat epoksidoidut vesikondensaatit alifaattisista polyamiineista polyepoksidien kanssa, jotka on selitetty esimerkiksi julkaisussa US-pat.julk. 3 346 519.

Emäksisinä typpipitoisina polymeraatteina voidaan myös käyttää emäksisiä polyamideja, jotka valmistetaan kondensoimalla 2-10 hiiliatomia sisältäviä kaksiemäksisiä karbonihappoja, esim. adipiinihappoa tai sen funktionaalisia johdannaisia, kuten esim. estereitä, amideja tai anhydridejä, polyamiinien, erityisesti polyalkyleenipolyamiinien kanssa, kuten on selitetty esim. julkaisussa US-pat.julk. 2 882 185.

Erittäin mielenkiintoisia emäksisiä polymeraatteja ovat myös polyamidipolyamiinit, jotka saadaan saattamalla polymeroidut, mieluummin di- tai trimeroidut rasvahapot reagoimaan polyamiinien kanssa, tarkoituksenmukaisesti sellaisessa suhteessa, että muodostuneen polyamidihartsin amiiniarvo on noin 200 - 650 mg kalium-

hydroksidia g kohti polyamidipolyamiinia.

Metyloloitavissa olevat emäksiset polyamidit voivat myös olla polymeeristen rasvahappojen kondensaatiotuotteita polyamiinien kanssa, kuten on selitetty brittiläisissä patenttijulkaisuissa No. 726 570 ja No. 847 028, jolloin nämä tuotteet voidaan saattaa reagoimaan sellaista epoksidihartsien kanssa, joita muodostuu moniarvoisten fenolien reagoimassa polyfunktionaalisten halogeenihydriinien ja/tai glyseriinidikloorihydriinin kanssa ja jotka on selitetty US-patenttijulkaisuissa 2 585 115 ja 2 589 245.

Muita metyloloitavissa olevia, emäksisiä polyamidihartseja ovat esimerkiksi tuotteet, jotka saadaan saattamalla halogeenihydriineja, esim. epikloorihydriiniä reagoimaan polyalkyleeniamiinien ja 2-10 hiiliatomia sisältävien alifaattisten dikarbonihappojen aminopolyamidien kanssa, jotka on selitetty esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 3 311 594.

Sopivia polyamidihartseja, joita voidaan käyttää kationisesti modifioitujen selluloosa-aineiden valmistamiseksi, on selitetty myös esimerkiksi brittiläisissä patenttijulkaisuissa 726 570, 810 348, 811 797, 847 028, 865 656 ja 1 108 558.

Kationisesti modifioitujen selluloosa-aineiden valmistamiseksi voidaan käyttää myös emäksisiä polyamideja, jotka on saatu kondensaatiopolymeroimalla korkeissa lämpötiloissa reaktioseosta, joka sisältää polymeerisiä rasvahappoja (valmistettu brittiläisten patenttijulkaisujen 878 985 ja 841 544 mukaan), monomeerisiä rasvahappoja ja alempia polyalkyleenipolyamiineja.

Muita emäksisiä polymeerejä ovat 2-4 hiiliatomeja sisältävän alkyleeni-imiinin polymeerit, joiden keskimääräinen molekyylipaino (MG) on 500 - 200 000, mieluummin 10 000 - 40 000, ja jotka sisältävät vähintään yhden metyloliamidiryhmän. Näiden polymeerien Brookfield-viskositeetti on 20°C:ssa yleensä 500 - 20000 centipoisea (cp.). Alkyleeni-imiineinä sopivat erityisesti etyleeni-imiini, ja propyleeni-imiini, 1,2-butyleeni-imiini ja 2,3-butyleeni-imiini. Alkyleeni-imiineistä pidetään etyleeni-imiiniä parhaimpana. Metyloliamidiryhmä voidaan liittää esim. saattamalla polyalkyleeni-imiini reagoimaan klooriasetamidin kanssa ja sen jälkeen metyloloimalla.

Edullisia polymeraatteja, joita voidaan käyttää selluloosan modifioimiseksi ovat myös kationiset polymeerit, joissa on metyloloituvia tai glyksaalilla glykoloituja 2-vinyyli-1-sykloamidiini-propioniamidiryhmityksiä. Viimemainittuja on selitetty esimerkiksi

US-patenttijulkaisussa 3 772 259.

Lisäksi voidaan emäksisinä polymeereinä käyttää N-metyloli-amidiryhmäpitoisia additiopolymeerejä ja ko-polymeerejä, kuten esim. mahdollisesti kvaternoituja ko-polymeerejä emäksisesti substituoituista maleiinihappoimideistä, akryylihappoestereistä, akryyliamideista, sekä vinyylipyridiinistä ja etyleenisesti tyydyttämättömistä komonomeeristä. Esimerkkeinä sopivista komonomeereistä mainittakoon:

Akryylihapo- tai metakryylihapoalkyyliesteri, jossa on 1-12 hiiliatomia alkyyliähteessä, joka mahdollisesti voi olla edelleen substituoitu, erityisesti hydroksyyli-ryhmillä, kuten akryylihapo- tai metakryylihappometyyliesteri, -etyyliesteri, - β -hydroksietyyliesteri, -n-butyyliesteri ja -dodekyyliesteri; (met) -akryylihapo, (met)-akryyliamidi, (met)-akryliinitriili;

Alifaattisten, 1-12 hiiliatomia sisältävien karbonylhapojen ja tällaisten karbonylhapojen seosten vinyyliesterit, kuten vinyliasetatti, vinyliformiaatti, vinylibutyraatti tai 9-11 hiiliatomia sisältävän karbonylhaposeoksen vinyyliesterit; vinylibentseeni, kuten styreeni, klooristyyreeni, metyylistyyreeni; maleiinihappomonoalkyyliesterit ja -amidit.

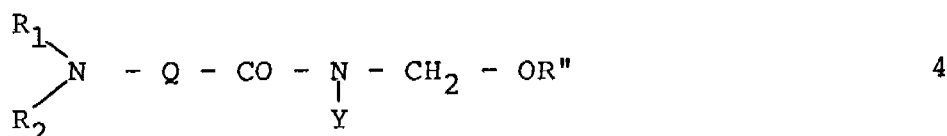
Lisäksi voidaan käyttää myös N-metyloliamidiryhmäpitoisia polymeerisiä reaktiotuotteita α,ω -dihalogeenialkaaneista tai bis-kloorimetyyliaromaateista aminoyhdisteiden, kuten esim. dialkyyliamiinien, peralkyloitujen polyamiinien, erityisesti diamiinien kanssa.

Lisäksi voidaan selluloosa-aineiden modifioimiseksi käyttää emäksisiä polymeraatteja, jotka sisältävät N-metyloituja virtsa-aine-, uretaani-, amidiini- tai guanidiiniryhmityksiä.

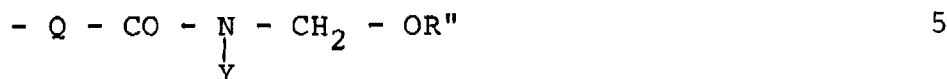
Selluloosa-aineiden kationiseksi modifioimiseksi sopivat edullisesti asykliset ja sykliset monoamiinit tai polyamiinit, monoimiinit tai polyimiinit tai näiden amiinien ja imiiniinien kvaternäariset ammoniumsuolat, jotka kulloinkin sisältävät vähintään yhden N-metyloliamidiryhmityksen. Metyloliamidiryhmä on altis reagoimaan selluloosan hydroksyyli-ryhmien kanssa jolloin emäksinen yhdiste tulee sidotuksi selluloosaosaan kaavojen (1) tai (2) mukaisen ryhmityksen välityksellä.

Erityisen edullista on modifioida selluloosa-aine kationisesti aminoyhdisteellä, joka sisältää vähintään yhden aminoryhmän ja vähintään yhden, mahdollisesti C_1 - C_4 -alkoksi-eetteröidyn N-metyloliamidi-, erityisesti N-metylolikarbonylhapoamidiryhmän. Tällaisia

aminoyhdisteitä voidaan edullisesti saada alifaattisista mono- tai polyamiineista tai hydratuista tyypiheterosykleistä, esim. pyrrolidiinista, piperidiinista, pipekoliineista, morfoliinista tai piperatsiineista, erityisesti kuitenkin monoaminoyhdisteestä joka sisältää yhden ainoan metyloliamidiryhmän. Monoaminoyhdisteinä, joissa on mahdollisesti eetteröity N-metylolikarbonihappoamidi-ryhmä ovat keksinnön mukaisesti erityisen sopivia yhdisteet, joiden yleinen kaava on



jossa R'' on C₁-C₄-alkyyli tai mieluummin vety, R₁ ja R₂ toisistaan riippumatta vety, mahdollisesti halogeenilla, hydroksyyllillä, alempialkoksilla tai syaanilla substituoitu alempialkyyli, sykloalkyyli, bentsyyli tai ryhmä, jonka kaava on

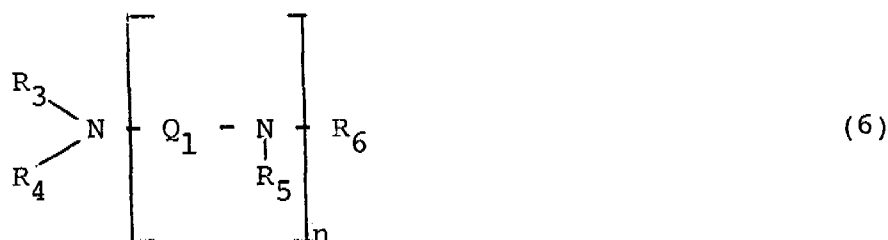


tai R₁ ja R₂ muodostavat yhdessä niitä yhdistävän tyypiatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisen heterosyklisen tähteen, kuten esim. pyrrolidinyyli-, piperidino-, morfolino- tai piperatsinyylitähteen, Q on alkyleeni- tai alkyyli-substituoitu alkyleeniketju, jossa on enintään 8 hiiliatomia, mieluummin C₁-C₃-alkyleeni, ja Y on vety, alempialkyyli tai -CH₂OR''. Erityisen edullisia ovat tällöin kaavan (4) mukaiset metyloliyhdisteet, jotka sisältävät vain yhden kaavan (5) mukaisen ryhmittymän. Näissä metyloliyhdisteissä ovat R₁ ja R₂ tarkoituksenmukaisesti molemmat alempialkyyli tai alempialkoksi-alempialkyyli tai muodostavat yhdessä yhteisen tyypiatomin kanssa morfolinotähteen. R₁ ja R₂ ovat kuitenkin mieluummin alempialkyyli. Y on mieluummin vety ja R'' on erityisesti vety.

Tällaisia kaavan (4) mukaisia metyloliyhdisteitä voidaan valmistaa saattamalla aminoyhdiste reagoimaan 1,2-tyydyttämättömän, alifaattisen karbonihapon amidin tai halogeeniasetamidin kanssa, ja metyloloimalla reaktiotuote formaldehydillä tai formaldehydiä luovuttavalla aineella, kuten esim. paraformaldehydillä tai trioksaanilla. Monoamiineina sopivat tällöin erityisesti monoalkyyli- tai 1-4 hiiliatomia kussakin alkyyliähteen sisällävät dialkyyliamiinit tai mahdollisesti alkoksiloidut C₂-C₄-alkanoliaminit, joissa on 1-4 hiiliatomia mahdollisessa alkoksitähteen, ja amideina

akryyliamidi, maleiinihappodiamidi tai klooriasetamidi.

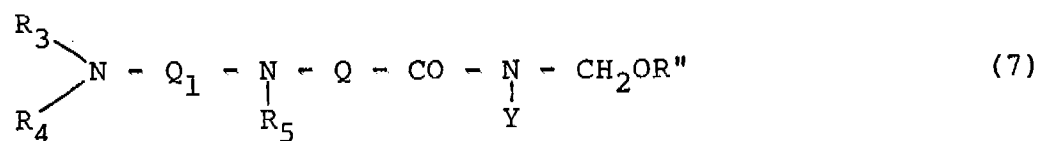
Edullisia, kationisesti modifioituja selluloosa-aineita voidaan saada suorittamalla modifiointi vähintään yhden N-metyloli-karbonihappoamidiryhmän sisältävällä polyaminoyhdisteellä, joka on peräisin esim. alkyleenipolyamiineista tai hydratuista diatsiineista, erityisesti N,N-dialkyyli-etyleenidiamiinista, N,N-dialkyyli-propyleenidiamiinista tai piperatsiineista. Erityisesti sopivat polyaminoyhdisteet, joiden yleinen kaava on



jossa

Q_1 on alkyleeni- tai alkyyli-substituoitu alkyleeniketju, jossa on enintään 8 hiiliatomia, mieluummin C_2 - C_3 -alkyleeni, R_3 , R_4 , R_5 ja R_6 ovat toisistaan riippumatta vety, mahdollisesti hydroksyyllillä, syanolla, halogeenilla tai alempialkoksilla substituoitu alempialkyyli, sykloalkyyli, bentsyyli tai kaavan (5) mukainen ryhmitys tai R_3 ja R_4 yhdessä niitä yhdistävän typpi-atomin kanssa muodostavat 5- tai 6-jäsenisen, heterosyklisen tähteen, esim. edellä ryhmille R_1 ja R_2 mainittua tyyppiä olevan tähteen, tai mikäli n on luku 1, R_4 ja R_5 muodostavat niitä yhdistävän ryhmityksen $>N-Q_1-N<$ kanssa myös kaksiarvoisen heterosyklisen tähteen, erityisesti piperatsinorenkaan, ja n on 1-1000, mieluummin 1-4 ja erityisesti 1, ja jolloin vähintään yksi ryhmistä R_3 , R_4 , R_5 ja R_6 tarkoittaa kaavan (5) mukaista ryhmää ja mikäli n on suurempi kuin 1, kukin R_5 tarkoittaa toisistaan riippumatta vetyä, mahdollisesti hydroksyyllillä, syanolla, halogeenilla tai alempialkoksilla substituoitua alempialkyyliä, sykloalkyyliä, bentsyyliä tai kaavan (5) mukaista ryhmää tai jokainen R_5 tai yksittäiset ryhmät R_5 yhdessä vieressä olevan ryhmän R_5 ja niitä yhdistävän ryhmityksen $>N-Q_1-N<$ kanssa myös kaksiarvoista heterosyklistä tähdettä, erityisesti pipertasinorengasta.

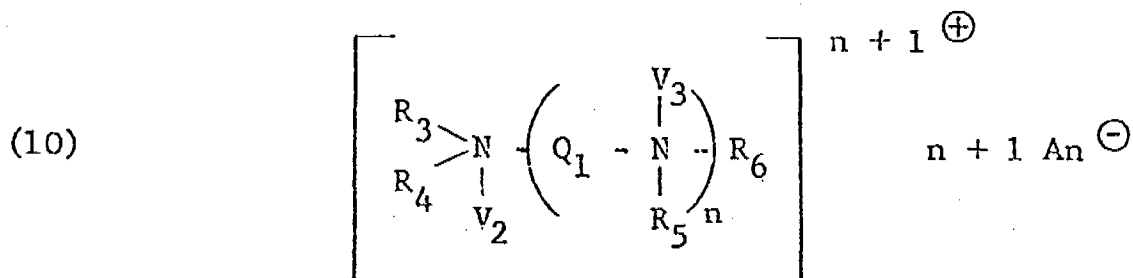
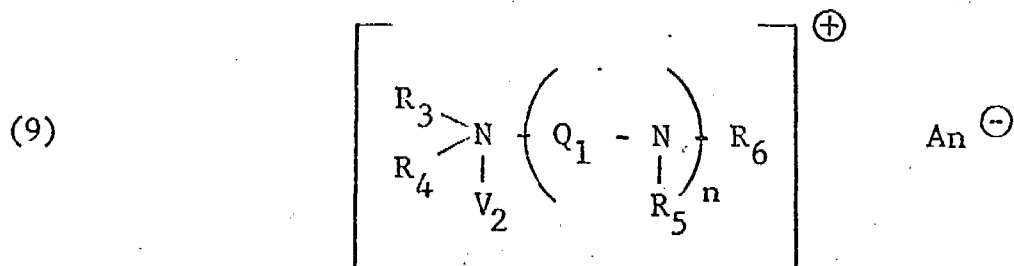
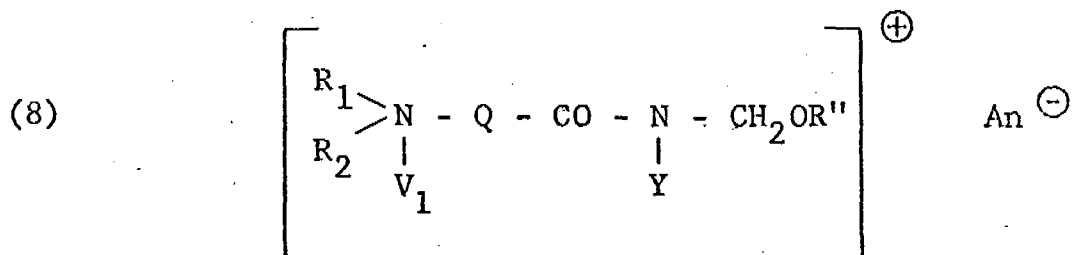
Kaavan (6) mukaisista polyaminoyhdisteistä pidetään niitä yhdisteitä parhaimpina, joissa n on 1 ja jotka vastaavat diamino-yhdisteitä, joiden kaava on



jossa R_3 , R_4 , R_5 , R'' , Q , Q_1 ja Y tarkoittavat samaa kuin edellä.

Näistä kaavan (7) mukaisista diaminoyhdisteistä ovat erityisen edullisia ne, joissa R_3 ja R_4 molemmat tarkoittavat alempi-alkyyliä ja R_5 kaavan (5) mukaista ryhmää tai R_4 ja R_5 yhdessä niitä yhdistävän ryhmittymisen $>N-Q_1-N<$ kanssa muodostavat piperatsinorenkaan ja R_3 kaavan (5) mukaista ryhmää, Q tarkoittaa C_1-C_3 -alkyleeniä, Q_1 etyleeniä tai propyleeniä ja Y vetyä.

Selluloosa-aineiden modifioimiseksi on erityisesti käytännöllistä mielenkiintoa sellaisilla metyloliaminoyhdisteillä, jotka sisältävät vähintään yhden oniumryhmän, erityisesti kvaternäärisen ammoniumryhmän. Tämän tyyppiset ammoniumsuolat vastaavat edullisesti seuraavia kaavoja (8), (9) ja (10).



joissa

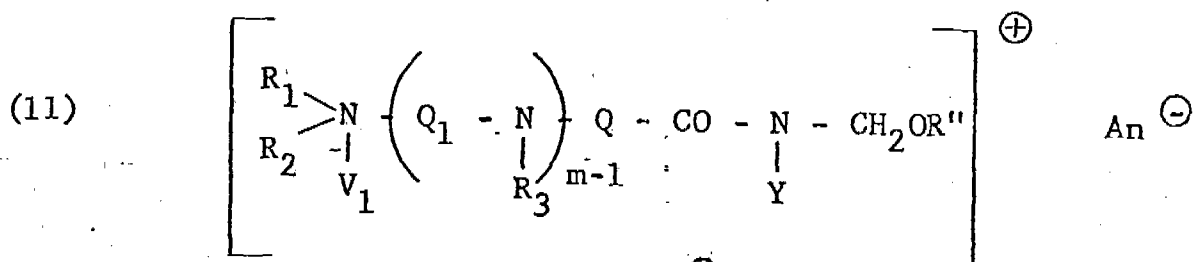
V_1 , V_2 ja V_3 toisistaan riippumatta tarkoittavat vetyä, mahdollisesti halogeenilla, syanolla, hydroksilla, alempialkoksilla substituoitua alempialkyyliä tai bentsyyliä, tai kaavan (5) mukaista ryhmää,

R_1 , R_2 ja V_1 tai R_3 , R_4 ja V_2 yhdessä niitä yhdistävän typpi-atomin kanssa mahdollisesti alempialkyyllillä substituoitua pyridiinirengasta ja

$An^{\ominus}$ orgaanisen tai epäorgaanisen hapon anionia ja

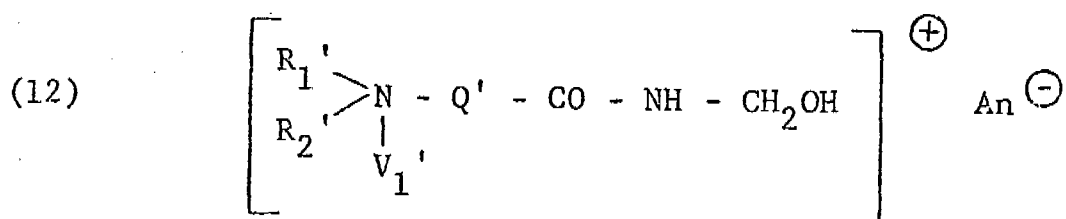
R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R'' , Q , Q_1 , Y ja n samaa kuin kaavassa (6) ja (7), jolloin vähintään yksi ryhmistä R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , V_2 ja V_3 tarkoittaa kaavan (5) mukaista ryhmää ja mikäli n on suurempi kuin 1, kukin ryhmä R_5 tai kukin V_3 toisistaan riippumatta tarkoittaa vetyä, mahdollisesti halogeenilla, syanolla, hydroksyyllillä, alempialkoksilla substituoitua alempialkyyliä, bentsyyliä, tai kaavan (5) mukaista ryhmää tai kukin R_5 tai yksittäiset R_5 yhdessä viereisen R_5 ja yhteisen ryhmityksen $>N-Q_1-N<$ kanssa tarkoittaa myös kaksiarvoista heterosyklistä tähdettä, erityisesti piperatsinorengasta. Kaavan (10) mukaiset yhdisteet voivat myös olla vain osittain kvaternoituja ryhmällä V_3 kaavan $-Q_1-N-$ mukaisissa toistuvissa yksiköissä.

Kaavojen (8), (9) ja (10) mukaisista kvaternäärisistä yhdisteistä pidetään parhaina kvaternäärisiä ammoniumsuoloja, joiden kaava on

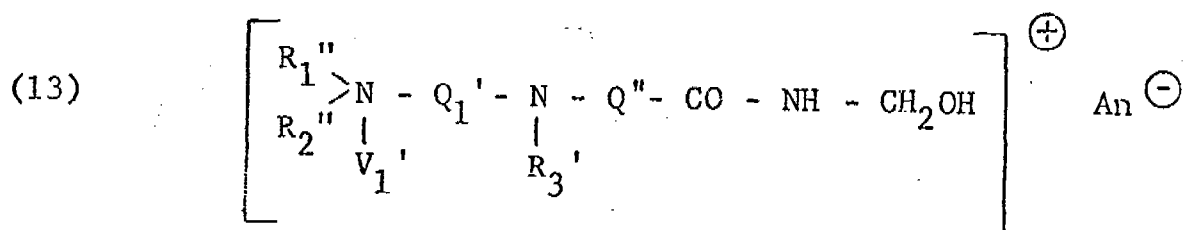


jossa R_1 , R_2 , R_3 , R'' , V_1 , Q , Q_1 , Y , $An^{\ominus}$ tarkoittavat samaa kuin edellä.

Erityisen sopivia ovat tällöin ammoniumsuolat, joiden kaava on

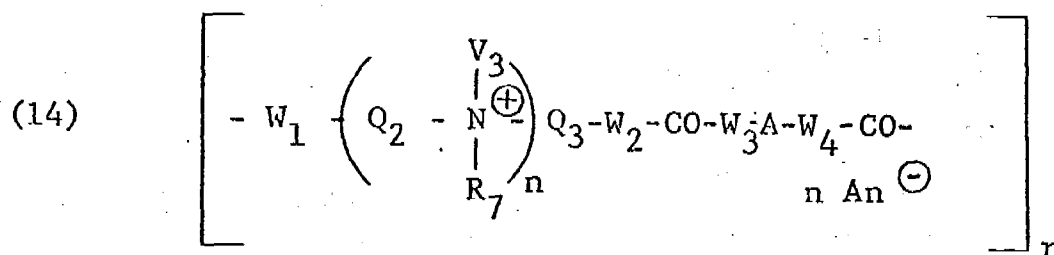


tai

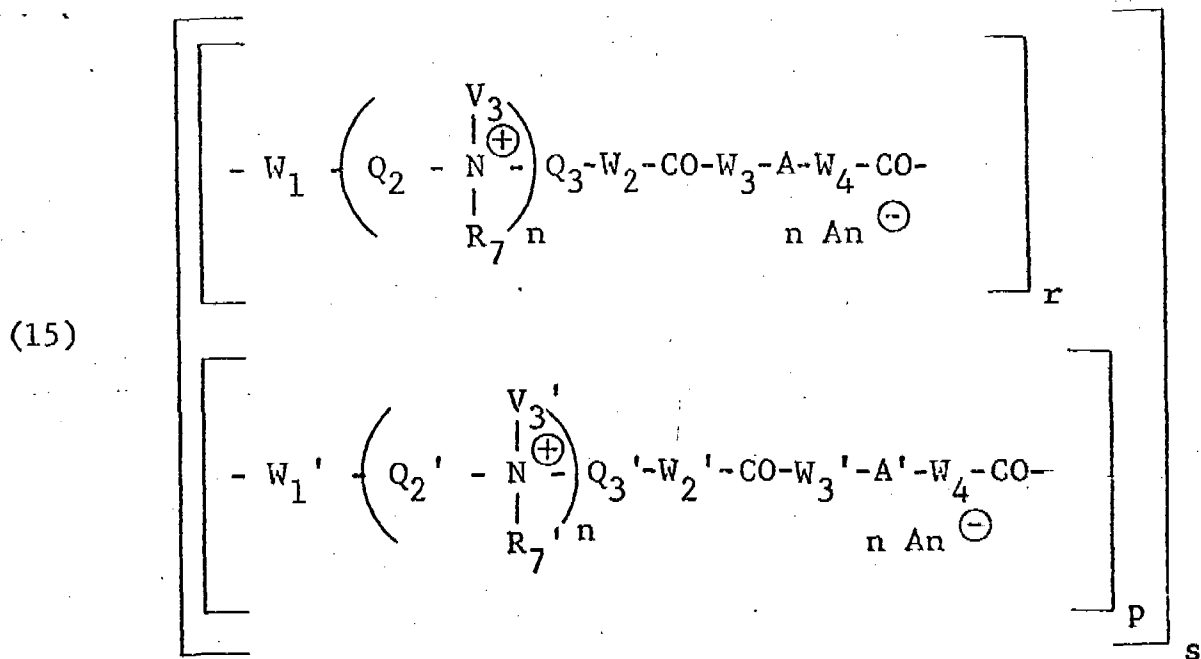


joissa R_1' , R_2' , V_1' , R_1'' ja R_2'' kukin tarkoittaa alempialkyyliä tai R_1' ja R_2' yhdessä niitä yhdistävän typpiä atomin kanssa morfolinorengasta, R_3' vetyä tai kaavan $-Q''-CO-NH-CH_2OH$ mukaista ryhmää, Q' ja Q_1' toisistaan riippumatta kumpikin metyleeniä tai propyleeniä ja Q'' C_1 - C_3 -alkyleeniä ja $An \ominus$ samaa kuin edellä.

Voidaan myös käyttää kvaternoituja polymeerisiä yhdisteitä, joiden kaavat ovat



tai möhkälekopolymeerejä, joiden kaava on



jotka myös voivat olla vain osittain kvaternoitua, selluloosa-aineiden modifioimiseksi.

Kaavoissa (14) ja (15) tarkoittavat Q_2 , Q_3 , Q_2' ja Q_3' toisistaan riippumatta 2-8 hiiliatomia, mieluiten 2-4 hiiliatomia sisältävää alkyleeni- tai alkyyli-substituoitua alkyleeniketjua, V_3 , R_7 , V_3' ja R_7' toisistaan riippumatta vetyä, mahdollisesti halogeenilla, hydroksyyllillä, syanolla tai alempialkoksilla substituoitua alempialkyyliä, bentsyyliä tai kaavan (5a) $-Q'-CO-\underset{\substack{| \\ Y}}{N}-CH_2-OR''$

mukaista ryhmää,

Q' metyleeniä tai propyleeniä,

W_1 , W_2 , W_1' ja W_2' toisistaan riippumatta kukin suoraa sidosta, happea tai ryhmää $>N-Y$;

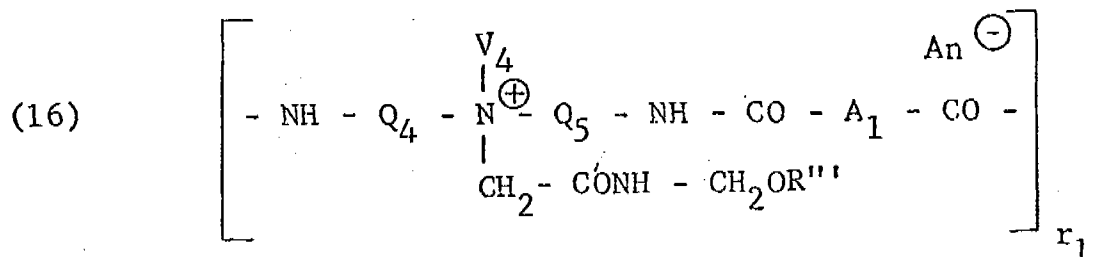
W_3 , W_4 , W_3' ja W_4' kukin suoraa sidosta tai $-NH-$;

$-CO-A-CO-$ ja $-CO-A'-CO-$ kukin moniemäksisen karbonihapon tähdettä, erityisesti tyydytetyn tai tyydyttämättömän, alifaattisen dikarbonihapon tähdettä tai aromaattisen dikarbonihapon, kuten tere- tai isoftaaliinihapon tai naftaliini-2,6-dikarbonihapon tähdettä, r ja p kukin 1-10000 ja s 1-10, ja

n , $An^{\ominus}$, R'' ja Y tarkoittavat samaa kuin edellä, jolloin vähintään yksi ryhmistä V_3 , R_7 , V_3' , R_7' ja Y tarkoittaa kaavan (5a) mukaista ryhmää ja mikäli n on suurempi kuin 1, kumpikin ryhmistä R_7 tai V_3 ja kumpikin ryhmistä R_7' tai V_3' toisistaan riippumatta tarkoittavat vetyä, mahdollisesti halogeenilla, syanolla, hydroksyyllillä,

alempialkoksilla substituotua alempialkyyliä, bentsyyliä, tai kaavan (5a) mukaista ryhmää, tai kukin tai yksittäiset R_7 ja R_7' yhdessä viereisen ryhmän R_7 vast. R_7' ja niitä yhdistävän ryhmityksen $>N-Q_2-N<$ vast. $>N-Q_2'-N<$ kanssa, tarkoittavat kaksiarvoista heterosyklistä tähdettä, erityisesti piperatsinorengasta.

Erityisen edullisia kvaternäärisiä polymeerisiä kaavan (14) mukaisia yhdisteitä ovat yhdisteet, joiden kaava on



jossa Q_4 ja Q_5 kukin tarkoittaa C_2-C_4 -alkyleeniä,

R'' vetyä tai metyyliä,

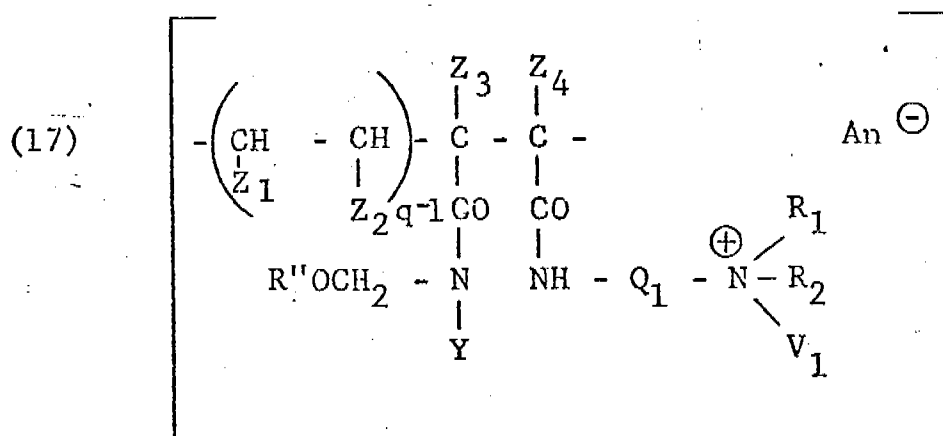
V_4 alempialkyyliä ja

A_1 alifaattisen C_2-C_4 -dikarbonihapon tähdettä, erityisesti C_2-C_4 -alkyleeniä, ja

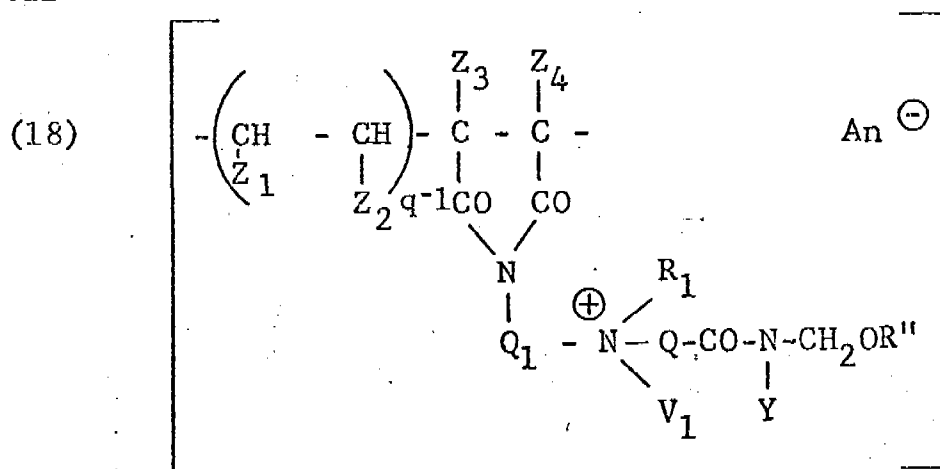
r_1 lukua 2-100 ja

$\text{An}^{\ominus}$ samaa kuin edellä.

Selluloosa-aineiden kationiseksi modifioimiseksi sopivat myös emäksisinä polymeraatteina additiopolymeraatit ja kopolymeraatit, kuten esim. mahdollisesti kvaternoidut polymeraatit N-substituoiduista maleiinihappoamideista tai maleiinihappo-imideistä tai kopolymeraatit N-substituoiduista maleiinihappoimideistä ja etyleenisestä tyydyttämättömistä monomeereistä, esim. styreenistä. Tällaisissa polymeraateissa ja kopolymeraateissa voivat molekyylit sisältää esimerkiksi toistuvia yksiköitä, joiden kaavat ovat



tai

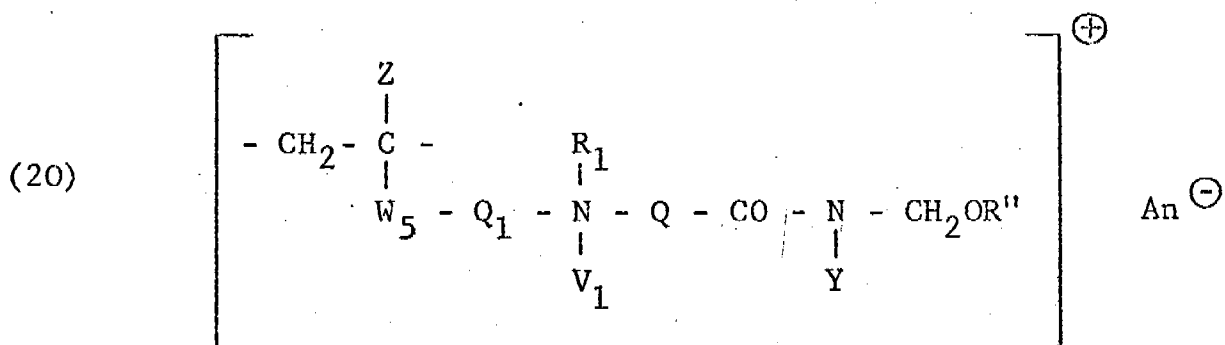
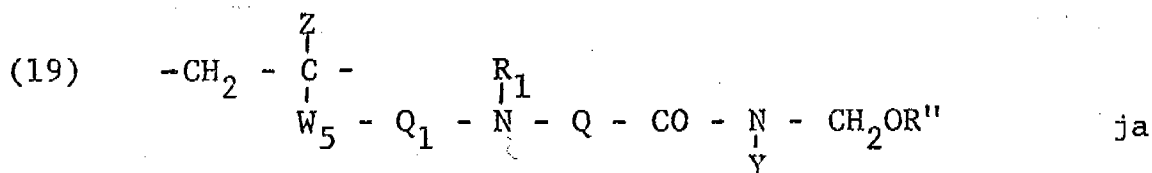


joissa ryhmistä Z_1 ja Z_2 toinen tarkoittaa vetyä, ja toinen vetyä, alempialkyyliä, syanoa, karboksyyliä tai karbamoyyliä,

Z_3 ja Z_4 toisistaan riippumatta vetyä tai alempialkyyliä, ja q lukua 1 tai mieluummin lukua 2 ja

R_1 , R_2 , R'' , V_1 , Q , Q_1 , Y ja An^- samaa kuin edellä.

Etyleenisesti tyydyttämättömien monomeerien muissa edullisissa polymeraateissa on toistuvia yksiköitä, joiden kaavat ovat



joissa

W_5 on happi, $-\text{COO}-$ tai $-\text{CON}-$ ja $\frac{1}{2}$

Z ja Z' kumpikin vety tai alempialkyyli, kuten esim. metyyli, Q , Q_1 , R_1 , R'' , V_1 , Y ja $\text{An}^\ominus$ tarkoittavat samaa kuin edellä.

Nämä kaavan (19) ja (20) mukaiset toistuvat yksiköt voivat myös sisältyä kopolymeraatteihin muiden kopolymeroitavissa olevien vinyylilyhdisteiden, esim. edellämainittujen etyleenisesti tyydyttämättömien kopolymeerien kanssa.

Alempialkyyli ja alempialkoksi tarkoittavat selluloosa-aineiden modifioimiseksi käytetyissä kaavojen (4) - (16) mukaisissa yhdisteissä ja kaavojen (17) - (20) mukaisissa toistuvissa yksiköissä esiintyvien tähteiden määritelmässä yleensä sellaisia ryhmiä, jotka sisältävät 1-5, erityisesti 1-3 hiiliatomia, kuten esim. metyyliä, etyyliä, n-propyyliä, isopropyyliä, n-butyylia, sek.butyylia tai amyyliä vast. metoksia, etoksia tai isopropoksia. Halogeeni tarkoittaa kaikissa edellämainituissa substituentteissa esimerkiksi fluoria, bromia tai mieluummin klooria.

Kationinen modifiointi tapahtuu yleensä käsittelemällä, esim. kyllästämällä selluloosa-aineet kationisella metylolilyhdisteellä tai sen muodostusseoksilla happamassa väliaineessa, esim. pH-arvossa 2-6, ja lämpökiinnittämällä käsitelty selluloosa-aine tarkoituksenmukaisesti $20-200^\circ\text{C}$:n, mieluummin $50-150^\circ\text{C}$:n lämpötilassa kunnes tuote on kuivunut. Voidaan myös käyttää emäksisten metylolilyhdisteiden seoksia selluloosan modifioimiseksi. Kiinnittämistä varten voidaan mahdollisesti käyttää myös katalysaattoria. Katalysaattoreiksi sopivat erityisesti ammoniumrodanidi, ammoniumkloridi, ammoniumvetyortofosfaatti, magnesiumkloridi, sinkkinitraatti, maleiinihappo, viinihappo tai sitruunahappo.

Kationinen metylolilyhdiste voidaan myös eetteröidä enintään 4 hiiliatomia sisältävällä alkanolilla, esim. etanolilla, propanolilla, butanolilla tai erityisesti metanolilla.

Saadut, kationisesti modifioidut selluloosa-aineet sisältävät yleensä vähintään 0,4 paino-%, mieluummin 0,7-1,5 paino-% emäksistä typpeä. Kokonaistyyppipitoisuus, joka sisältää myös amiditypen, on yleensä vähintään 0,6 paino-%, mieluummin 0,8-3 paino-%.

Reaktiopartnereina voidaan käyttää mukana mahdollisesti myös aminomuoviesikondensaatteja, jotka eivät sisällä lainkaan emäksisiä ryhmiä, kuten esim. primäärisiä, sekundäärisiä, tertiäärisiä aminoryhmiä tai kvaternäärisiä ammoniumryhmiä. Aminomuoviesikondensaatteil-

la tarkoitetaan formaldehydin liitännätuotteita metyloloitavissa olevien typpiyhdisteiden, kuten esim. virtsa-aine- tai tiovirtsa-aine-yhdisteiden, tai 1,3-5 aminotriatsiinien kanssa.

Sopivia virtsa-aine- ja tiovirtsa-aine-yhdisteitä ovat esimerkiksi virtsa-aine, tiovirtsa-aine, substituoidut virtsa-aineet, kuten alkyyli- tai aryylivirtsa-aineet, alkyleenivirtsa-aineet ja -divirtsa-aineet, kuten etyleenivirtsa-aine, propyleenivirtsa-aine, hydroksietyleenivirtsa-aine, hydroksipropyleenivirtsa-aine ja etyleenidivirtsa-aine, lisäksi disyaanidiamidi, disyaanidiamidiini, uronit ja heksahydropyrimidonit.

1,3,5-aminotriatsiineista mainittakoon esim. melamiini ja N-substituoidut melamiinit, kuten N-butyylimelamiini, N-trihalogeenimetyylimelamiini, triatsoni, ammeliini, guanamiini kuten esim. bentsoguanamiini, asetoguanamiini, diguanamiini kuten guanidiinit, jotka voidaan saattaa vesiliukoiseen muotoon muuttamalla ne vastaviksi ammoniumsuoloiksi.

Aminomuovi-esikondensaatteina tulevat kysymykseen erityisesti mainittujen virtsa-aineiden ja 1,3,5-aminotriatsiinien metyloliyhdisteet. Näistä yhdisteistä mainittakoon erityisesti N-metylolivirtsa-aineet ja N-metylolimelamiinit. Voidaan myös käyttää tällaisten metyloliyhdisteiden osittaiseettareita, esim. 1-4 hiiliatomia sisältävien alkanolien, kuten metanolin, etanolin, n-propanolin tai n-butanolin kanssa.

Kationisesti modifioitavissa olevina selluloosapitoisina aineina tulevat kysymykseen valkaistut tai valkaisemattomat kuusisulfiittiselluloosa, sulfaattiselluloosa, paperi, kartonkituotteet, tekstiili- kuten, puuvilla-, rayon-, rami-, juutti-, hamppu-, pellava-, viskoosikuidut sekä turve, puuhioke, sahapuru, puukuidut, puujauho, korkkijauho, puunkuori tai viljajätteet. Voidaan myös käyttää maku-latuuria, jonka käyttöön yleensä liittyy ongelmia. Nämä selluloosa-aineet muutetaan tarkoituksenmukaisesti käsittelyä varten metyloliyhdisteiden kanssa sopivaan muotoon, esimerkiksi kuitususpensioksi. Selluloosa voi myös olla granulaattina, suodatinpaperina, imupaperina, tai paperipuurona.

Haluttaessa voi keksinnön mukaisesti käytettävä kationisesti modifioitu selluloosa-aine sekoittaa aktiivihillen ja/tai muiden tunnettujen suodatusapuaineiden, kuten esim. turpeen, piihappogee-lin tai paimaan kanssa. Näissä tapauksissa lisätään esim. aktiivihiiltä selluloosa-aineisiin 2-95 paino-%:n, mieluiten 10-70 paino-%:n määrinä laskettuna selluloosa-aineen kokonaispainosta.

Väriaineina, jotka keksinnön mukaisesti poistetaan jätevesistä, tulevat kysymykseen sekä vesiliukoiset että myös veteen dispergoituneet, anioniset tai kationiset väriaineet tai optiset kirkastajat. Keksinnön mukainen menetelmä sopii erityisesti vesiliukoisten, erityisesti anionisten väriaineiden tai optisten kirkastaja-aineiden poistamiseksi.

Anionisina väriaineina tulevat kysymykseen väriaineet, joiden anioninen luonne johtuu pelkästään metallikompleksinmuodostuksesta ja/tai vesiliukoisuutta aikaansaavista happamista substituentteista. Tällaisina vesiliukoisuutta aikaansaavina happamina substituentteina tulevat kysymykseen karbonyyhapporyhmät, fosforihapporyhmät, asyloidut sulfonihappoimidiryhmät, kuten alkyyli- tai aryylidisulfimididivast. alkyyli- tai aryylikarbonyylisulfimidiryhmät, alkyyli- tai aryyliimidiryhmät, rikkihappoesteri- ja ennenkaikkea sulfonihapporyhmät.

Anioniset väriaineet voivat kuulua mitä erilaisimpiin väriaineluokkiin. Esimerkkeinä mainittakoon oksatsiini-, trifenyylimetaani-, ksanteeni-, nitro-, akridoni-, stilbeeni-, perinoni-, naftokinonimiini-, ftalosyaniini-, antrakiniini- ja atsoväriaineet. Viimemainitut voivat olla metallivapaita, metalletavissa olevia tai metallipitoisia mono-, dis- tai polyatsoväriaineita, myös formatsaani- väriaineita, jolloin metalliatomi muodostaa 1:1- tai 1:2-kompleksin, erityisesti 1:2-kromi- tai 1:2-kobolttikompleksin, joka sisältää kaksi samanlaista tai kaksi erilaista atsoväriainemolekyyliä kompleksisesti sitoutuneena kromi- tai kobolttiatomiin. Näiden väriaineiden molekyylissä voi myös olla nk. reaktiivisia ryhmyksiä, jotka muodostavat kovalenttisen sidoksen värjättävän kuituaineen kanssa.

Kationisina väriaineina, jotka voidaan poistaa jätevesistä selluloosa-aineen avulla, tulevat kysymykseen aivan yleisesti tunnettujen, kationisten väriaineiden käyttökelpoiset suolat ja metallihalogenidit, esimerkiksi sinkkikloridikaksoissuolat, joiden kationinen luonne on peräisin karbonium-, oksonium-, sulfonium- ja ennenkaikkea ammoniumryhmästä. Esimerkkejä tällaisista kromofoorisysteemeistä mainittakoon: metiini-, atsometiini-, atso-, hydratsoni-, atsiini-, oksatsiini-, tiatsiini-, diatsiini-, ksanteeni-, akridiini-, polyaryylimetaani- kuten difenyylimetaani- tai trifenyylimetaani- kuten myös kumariini- ja atsoväriaineet, jotka sisältävät indolinium-, pyratsolium-, triatsolium-, tetratsolium-,

oksadiatsolium-, tiodiatsolium-, oksatsolium-, tiatsolium-, pyridinium-, pyrimidinium- tai pyratsiniumrenkaan. Lisäksi voidaan käyttää aryyliatso-, ftalosyaniini- ja antrakininiväriaineita, jotka sisältävät ulkopuolisen ammoniumryhmän, esimerkiksi ulkopuolisen sykloammonium- tai alkyylimmoniumryhmän.

Modifioitu selluloosa-aine sopii sekä värin poistamiseksi väriainevalmistuksessa, tekstiili- vast. paperi-, vast. nahkavärjäämöissä muodostuvista jätekylvyistä että myös edullisesti anionisten tai kationisten optisten kirkastaja-ainetähteiden poistamiseksi pesu- ja valkaisukylvyistä. Erityisen edullisia tuloksia saadaan silloin kun poistettavalla optisella kirkastajalla on anioninen luonne.

Optiset kirkastajat voivat kuulua mihin tahansa kirkastaja-aineluokkaan. Anionisia kirkastajia ovat erityisesti stilbeenyhdisteet, pyratsoliinit, dibentsoksatsolyyli- tai dibentsimidatsolyyliyhdisteet tai naftaalihappoimidit, joiden molekyylissä on vähintään yksi hapan ryhmä, kuten karbonihappo- tai mieluummin sulfonihapporyhmä ja jotka voivat olla kuitureaktiivisia. Kationiset kirkastajat ovat ennenkaikkea metiini-, atsametiini-, bentsofuraani-, bentsimidatsolyyli-, kumariini-, naftalimidi- tai pyratsoliinisarjan optisia kirkastajia.

Modifioidun selluloosa-aineen eräs toinen etu on siinä että sen avulla voidaan väriaineiden ohella poistaa ainakin osittain ei-ionisia, anionisia ja kationisia tensidejä ja tekstiili- ja värjäämö-apuaineita sekä fosfaatteja vesipitoisista jätekylvyistä. Tällaisia apuaineita on selitetty lähemmin kirjassa "Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe" Dr. Kurt Lindner (Wissenschaftlicher Verlagsgesellschaft Stuttgart 1964). Erityistä käytännön mielenkiintoa on alkyylisulfonylhappotyyppiä olevilla anioniaktiivisilla yhdisteillä.

Modifioitua selluloosa-ainetta voidaan käyttää myös kun halutaan poistaa anionisia, synteettisiä parkitusaineita, erityisesti sellaisia parkitusaineita jotka molekyylissään sisältävät yhden tai useamman sulforyhmän. Näitä yhdisteitä on selitetty lähemmin esim. julkaisussa "Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie" nide 11; sivut 595-598. Kationisesti modifioitu selluloosa-aine toimii myös yleisenä anionin vaihtajana.

Valitsemalla selluloosa-aine sopivasti voidaan keksinnön mukaisesti liuenneet epäpuhtaudet poistaa jopa 100%:sesti jätevesistä. Tällöin voidaan saavuttaa pidätystehoja jotka ovat jopa 50 g jäteainetta, ts. väriainetta, optista kirkastajaa, apuainetta, pesu-

ainetta, parkitusainetta 100 g selluloosa-ainetta kohti. Tapauksissa joissa ei ole mahdollista poistaa jätteaineita tai värejä kokonaan käsittelemällä jätekylpyjä kerran selluloosa-aineella on edullista toistaa puhdistusmenetelmä.

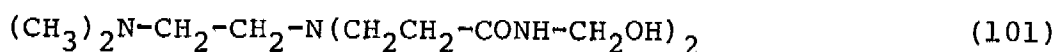
Epäpuhtauksien adsorption jälkeen voidaan kuormitetut selluloosa-aineet helposti regeneroida esim. laimennetulla vesipitoisella natriumhydroksidiliuoksella. Keksinnön mukaisen menetelmän eräs erityisen taloudellinen etu on että käytetyistä kationisesti modifioituista selluloosa-aineista voidaan niiden kyllästämisen jälkeen jätteaineilla, jätevesi helposti poistaa, ne voidaan kuivata ja sen jälkeen polttaa tai käyttää lisäaineina, esim. valmistettaessa pakkaus- ja rakennusaineita. Toinen etu on että kationisesti modifioidut selluloosa-aineet yksinkertaisella tavalla voidaan muuttaa halutuiksi käyttömuodoiksi, kuten esim. kuiduiksi, leikkeiksi, suodatuspaperiksi.

Kationisesti modifioituja selluloosa-aineita voidaan edullisesti käyttää jäteveden puhdistuksessa höytelöimisaineiden asemesta jolloin ei esiinny mitään yliannostusongelmia. Hyvien vedenpoist ominaisuuksia ansiosta välttytään lisäksi lieteongelmista. Lisäksi on kationisesti modifioituille selluloosa-aineille ominaista suuri retentiokyky anionisiin aineisiin nähden neutraalilla pH-alueella. Suurta merkitystä on erityisesti sillä että kationisesti modifioidut selluloosa-aineet sallivat suuren läpivirtauksen käytettäessä niitä sopivassa muodossa, kuten esim. leikkeinä, kiinteäkerrosmenetelmässä.

Seuraavissa valmistusohjeissa ja esimerkeissä ovat prosentit aina painoprosentteja.

Valmistusohjeita:

A. a) 115 g adduktia, joka on saatu liittämällä 2 moolia akryyliamidia 1 mooliin N,N-dimetyylietyleenidiamidia, liuotetaan 93 ml:aan vettä, ja annetaan reagoida 0-10°C:n lämpötilassa 85 ml:n kanssa 35,1% formaldehydiliuosta niin kauan kunnes vapaan formaldehydin pitoisuus on 0,7%. Saadaan 293 g dimetylolihydristeen 50%:sta vesiliuosta, jonka yhdisteen kaava on

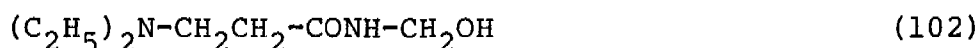


Tämä liuos laimennetaan sitten 1172 g:lla vettä ja säädetään pH-arvoon 3 väkevällä suolahapolla.

b) 9,1 g suodatinpaperia (pintapaino 100 g/m²) kostutetaan kohdan a) mukaan valmistetulla happamalla liuoksella siten, että

hapanta liuosta imeytyy paperiin 25,7 g. Kyllästetty paperi lietetään sitten 10 minuutin aikana 105-110°C:ssa ja sen jälkeen pikahämmmentimen avulla 1 litraan vettä. Sen jälkeen paperipuuro suodatetaan, pestään tislattulla vedellä ja kuivataan tyhjöissä. Tämän kuivumaisen adsorptioaineen kokonaistyyppipitoisuus on 2,15% joista 1,07 % on emäksistä tyyppiä. Yhtä hyvin adsorptioaineita saadaan kun ohjeessa A. b) suodatinpaperin asemesta käytetään samaa määrää sulfiittiselluloosamassaa, puuvillalankaa, puuvillakudosta.

B. a) 43,2 g adduktia, joka on saatu liittämällä 1 mooli dietyleeniamiinia 1 mooliin akryyliamidia, liuotetaan 35,4 g:aan vettä ja metyloloidaan lisäämällä 0,1 g natriumhydroksidia 25,8 g:n kanssa 35%:sta formaldehydiliuosta 5 tunnin aikana 50-60°C:ssa. Saadaan metylolilyhdisteen 50%:sta kellertävää liuosta, jonka kaava on

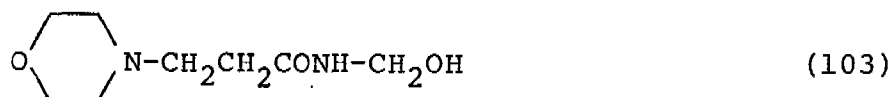


jossa vapaan formaldehydin pitoisuus on 0,77%.

Tämä liuos laimennetaan sen jälkeen 417,5 g:lla vettä ja säädetään pH-arvoon 3 väkevällä suolahapolla.

b) 9,5 g suodatinpaperia kostutetaan kohdan a) mukaan valmistetulla happamella liuoksella siten, että paperiin imeytyy 30,4 g hapanta liuosta. Kyllästetty paperi kuivataan 10 minuutin aikana 110°C:ssa ja käsitellään sen jälkeen edelleen kuten ohjeessa A. b) on selitetty. Tämän absorptioaineen kokonaistyyppipitoisuus on 2,07%, josta 1,03 % on emäksistä tyyppiä.

C. a) 63,2 g adduktia, joka on saatu liittämällä akryyliamidia morfoliiniin, lisätään suspensioon, jossa on 18 g paraformaldehydiä ja 0,2 g natriumhydroksidia 80 ml:ssa etanolia. Reaktioseosta kuumennetaan sen jälkeen 50°C:seen ja annetaan reagoida samalla hämmmentäen 5 tunnin aikana kunnes muodostuu kirkas väritön liuos. Liuos laimennetaan 550 ml:lla etanolia ja jäädytetään kuivajäällä -50°C:seen. Saadaan 29 g kiteistä metylolilyhdistettä, jonka kaava on

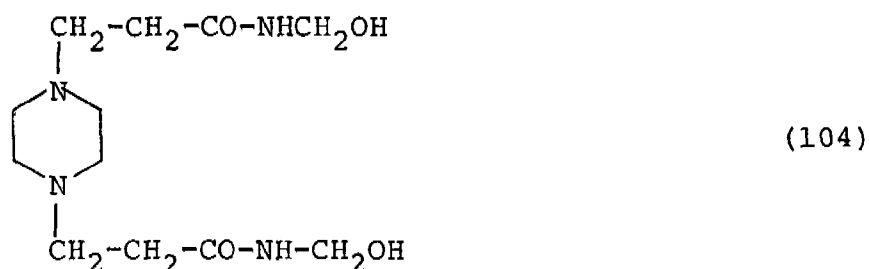


jonka sulamispiste on 92-93°C.

b) 9,3 g suodatinpaperia kostutetaan 10%:sella, pH-arvoon 3 säädetyllä kaavan (103) mukaisen metylolilyhdisteen vesiliuoksella siten, että paperiin imeytyy 33,3 g hapanta liuosta. Paperia kuivataan 10 minuutin ajan 110°C:ssa ja käsitellään edelleen kuten ohjeessa A. b) on selitetty. Tämän absorptioaineen tyyppipitoisuus

on 1,6 %, josta 0,8% on emäksistä typpeä.

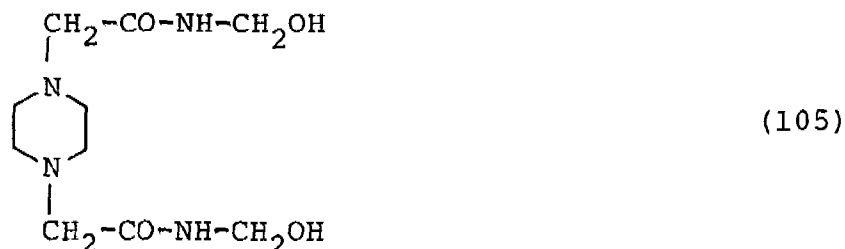
D. a) 68,5 g adduktia, joka on saatu liittämällä 2 moolia akryyliamidia 1 mooliin piperatsiinia (sul.p. 236-237°), liuotetaan 313 ml:aan vettä ja metyloloidaan lisäämällä 0,1 g natriumhydroksidia 51,3 g:n kanssa 35,1%:sta formaldehydiliuosta 5 tunnin ajan 50-60°C:ssa. Muodostuu kirkas liuos, jonka formaldehydipitoisuus on 0,09%. Tämä liuos haihdutetaan sen jälkeen täysin ja jäännös kiteytetään uudestaan etanolin ja metanolin 1:1-seoksesta. Saadaan 27 g metyloliyhdistettä, jonka kaava on



jonka sulamispiste on 151-153°C.

b) 9,6 g suodatinpaperia kostutetaan kaavan (104) mukaisen metyloliyhdisteen 10%:sella vesiliuoksella, joka on säädetty pH-arvoon 3 väkevällä suolahapolla siten, että paperiin imeytyy 34,6 g hapanta liuosta. Käsiteltyä paperia kuivataan 10 minuutin ajan 110°C:ssa ja käsitellään sen jälkeen edelleen kuten ohjeessa A. b) on selitetty. Saadun adsorptioaineen typpipitoisuus on 2,52 %, josta 1,26 % on emäksistä typpeä.

E. a) 50 g tuotetta (sul.p. 278-282°C hajoten) joka on saatu saattamalla piperatsiinia reagoimaan klooriasetamidin kanssa, liuotetaan 315 ml:aan vettä ja metyloloidaan lisäämällä 0,1 g natriumhydroksidia 42,8 g:n kanssa 35,1 %:sta formaldehydiliuosta. Saatu liuos, joka sisältää metyloliyhdistettä, jonka kaava on

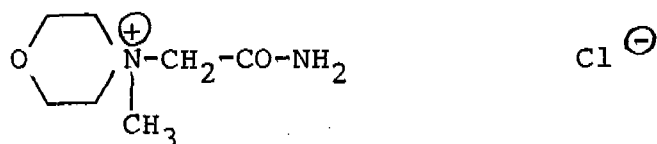


ja jonka formaldehydipitoisuus on 0,06%, laimennetaan 242 ml:lla vettä ja säädetään pH-arvoon 3 väkevällä suolahapolla.

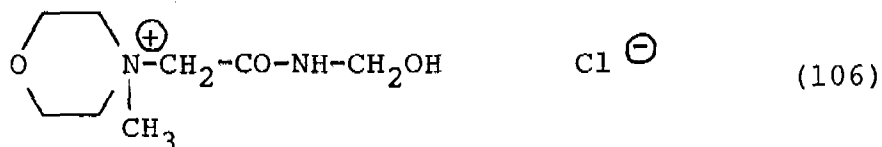
b) 9,4 g suodatinpaperia kostutetaan kohdan a) mukaan valmistetulla kaavan (105) mukaisen metyloliyhdisteen happamalla liuok-

sella siten, että paperiin imeytyy 33,7 g tätä liuosta. Kyllästettyä paperia kuivataan sitten 10 minuuttia 120°C:ssa ja käsitellään edelleen kuten ohjeessa A. b) on selitetty. Saadun adsorptioaineen typpipitoisuus on 2,5%, josta 1,25% on emäksistä tyyppiä.

F. a) 22,6 g morfoliniumyhdistettä, jonka kaava on



liuotetaan 110 ml:aan vettä ja metyloloidaan lisäämällä 0,05 g natriumhydroksidia 9,6 g:n kanssa 36,5 %:sta formaldehydiliuosta 5 tunnin ajan 50-55°C:ssa metyloliyhdisteeksi, jonka kaava on



jonka formaldehydipitoisuus on 0,04%. Saatu liuos laimennetaan sen jälkeen 118 ml:lla vettä ja säädetään pH-arvoon 3 väkevällä suolahapolla.

b) 9,4 g suodatinpaperia kostutetaan kohdan a) mukaan valmistetulla kaavan (106) mukaisen metyloliyhdisteen happamalla liuoksella siten, että paperiin imeytyy 34,9 g tätä liuosta. Kyllästettyä paperia kuivataan sen jälkeen 140°C:ssa 10 minuutin ajan ja käsitellään edelleen kuten ohjeessa A. b) on selitetty. Saadun adsorptioaineen typpipitoisuus on 0,8%, josta 0,4% on emäksistä tyyppiä.

G. a) 27,2 g adduktia, joka on saatu liittämällä 2 moolia akryyliamidia 1 mooliin N,N-dietyyliaminopropyyliamiinia, liuotetaan 150 ml:aan etanolia ja kvaternoidaan 11 g:lla etyylibromidia 5 tunnin ajan 60-70°C:ssa. Saatu liuos haihdutetaan sitten 50°C:ssa, jolloin 35,9 g osittain kvaternoitua ammoniumyhdistettä on paksujuoksuisen öljyn muodossa. Ammoniumyhdiste liuotetaan 185 ml:aan vettä ja metyloloidaan lisäämällä 0,05 g natriumhydroksidia 16,4 g:n kanssa 36,5 %:sta formaldehydiliuosta 5 tunnin ajan 50-60°C:ssa metyloliyhdisteeksi, jonka kaava on

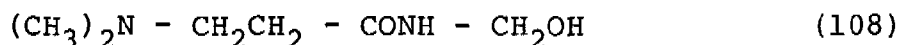


jonka formaldehydipitoisuus on 0,04 %. Metyloliyhdisteen saatu liuos laimennetaan 182 ml:lla vettä ja säädetään pH-arvoon 3

väkevällä suolahapolla.

b) 9,6 g suodatinpaperia kostutetaan kohdan a) mukaan valmistetulla happamella liuoksella siten, että paperiin imeytyy 36,2 g tätä liuosta. Kyllästettyä paperia kuivataan sitten 10 minuuttia 130°C:ssa ja käsitellään edelleen kuten ohjeessa A. b) on selitetty. Saadun absorptioaineen typpipitoisuus on 2 %, josta 1,0 % on emäksistä typpeä.

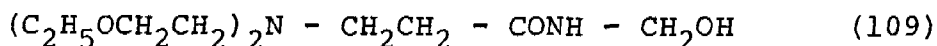
H. a) Liuokseen, jossa on 34,9 g 2-dimetyyliaminopropioniamidia 22,5 ml:ssa vettä, lisätään samalla jäähdyttäen 22,5 g 36,9 %:sta suolahappoliuosta. Sen jälkeen lisätään samalla hämmentäen huoneen lämpötilassa 30,4 g 35,1 %:sta formaldehydiliuosta ja 20 ml vettä. 2 päivän reaktioajan jälkeen 25°C:ssa on formaldehydin reaktioaste 98% teoreettisesta. Saadaan metylolihdistettä, jonka kaava on



35%:sena vesipitoisena liuoksena, joka noin 80%:sesti on hydrokloridina. 46 g tätä liuosta säädetään 18%:sella suolahapolla pH-arvoon 4 ja laimennetaan 30 ml:lla vettä.

b) Kohdan a) mukaan valmistetulla happamella liuoksella kostutetaan 7,7 g suodatinpaperia siten, että paperiin imeytyy 25,5 g hapanta liuosta. Kyllästettyä paperia lämpökiinnitetään sitten 10 minuutin ajan 140°C:ssa ja käsitellään edelleen kuten ohjeessa A. b) on selitetty. Saadaan 8,3 g absorptioainetta. Tämän adsorptioaineen typpipitoisuus on 2,0 %, josta 1 % on emäksistä typpeä.

I. a) 69,7 g liitántäätuotetta, joka on saatu bis-(2-etoksi-etyyli)-amiinista ja akryyliamidista, liuotetaan 22,5 ml:aan vettä ja samalla jäähdyttäen siihen lisätään 22,5 g 36,5%:sta suolahappoa. Sen jälkeen siihen lisätään samalla hämmentäen 25°C:ssa 15 ml vettä, 30,4 g 35,5%:sta formaldehydiliuosta, 15 ml vettä ja 30 ml 2n natriumhydroksidiliuosta. 14 vuorokauden reaktioajan jälkeen 25°C:ssa on formaldehydin reaktioaste 96% teoreettisesta. Saadaan 207 g metylolihdisteen, jonka kaava on

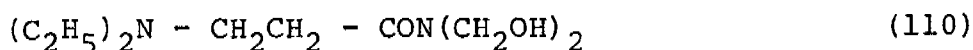


38%:sta vesipitoista liuosta, josta noin 80% on hydrokloridina. Tämä liuos säädetään laimennetulla suolahapolla pH-arvoon 4 ja laimennetaan vedellä 20%:seksi liuokseksi.

b) Kohdan a) mukaan valmistetulla happamella liuoksella kostutetaan ja lämpökiinnitetään suodatinpaperi ohjeen H. b) mukaan siten, että saadaan 8,3 g adsorptioainetta. Tämän adsorptioaineen

typpipitoisuus on 1,6%, josta 0,8% on emäksistä typpeä.

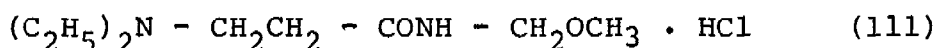
J. a) 144 g 2-dietyleeniaminopropioniamidia, 90 g paraformaldehydiä ja 0,6 g magnesiumoksidia, annetaan reagoida samalla hämmentäen 40 minuutin ajan 96-98°C:ssa, jolloin formaldehydi on reagoinut 100%:sesti teoreettisesta. Sen jälkeen reaktiotuote jäädytetään 40°C:seen ja sen jälkeen lisätään vettä. Saadaan 430 g dimetylolihdisteen



47%:sta liuosta. 33,4 g tätä liuosta säädetään 5n suolahapolla pH-arvoon 4 ja laimennetaan vedellä 80 g:aan.

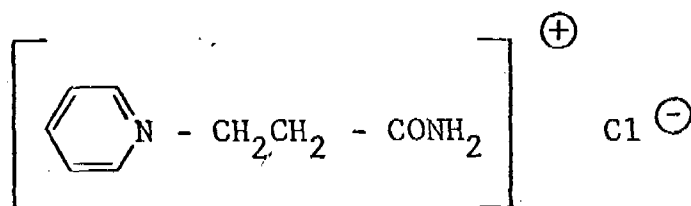
b) Kohdan a) mukaan valmistetulla happamella liuoksella kostutetaan ja lämpökiinnitetään suodatinpaperi kuten ohjeessa H. b) on selitetty siten, että saadaan 9,0 g adsorptioainetta. Tämän adsorptioaineen typpipitoisuus on 2,5 % josta 1,25% on emäksistä typpeä.

K. a) 144 g 2-dietyyliaminopropioniamidia liuotetaan 300 ml:aan bentseeniä ja siihen lisätään 31,2 g paraformaldehydiä ja 0,2 g natriummetylaattia. Seoksen annetaan reagoida samalla hämmentäen 10 tunnin ajan 45°C:ssa. Sen jälkeen lisätään huoneen lämpötilassa 91,4 g 36,9 %:sta suolahappoliuosta ja 92 g metanolia. Muodostunut emulsio kuumennetaan hitaasti kiehuvaan ja vesi tislataan pois atseotrooppisesti. Jäännös haihdutetaan, jolloin saadaan 198 g yhdistettä, jonka kaava on

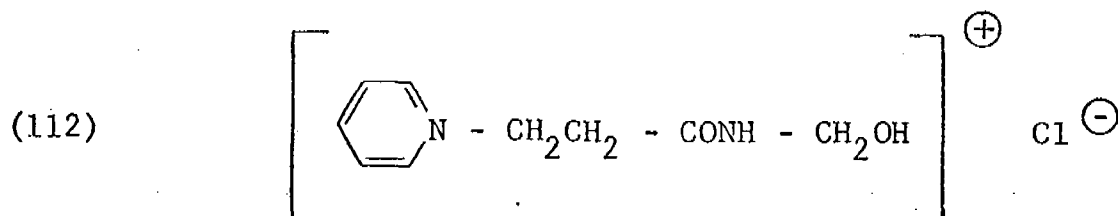


b) Suodatinpaperia kostutetaan ja lämpökiinnitetään ohjeen H. b) mukaisesti kohdan a) mukaisesti valmistetun yhdisteen 20%:sella vesiliuoksella siten, että saadaan 8,7 g adsorptioainetta. Tämän adsorptioaineen typpipitoisuus on 2,6%, josta 1,3% on emäksistä typpeä.

L. a) Liuokseen, jossa on 75,2 g 2-kloori-propioniamidia 750 ml:ssa dioksaania, lisätään samalla hämmentäen 50°C:ssa 56 g pyridiiniä. Tätä seosta hämmentetään 18 tunnin ajan 100°C:n lämpötilassa. Jäähdytettäessä muodostunut sakka suodatetaan pois ja kiteytetään uudestaan etanolista. Saadaan 65 g yhdistettä, jonka kaava on



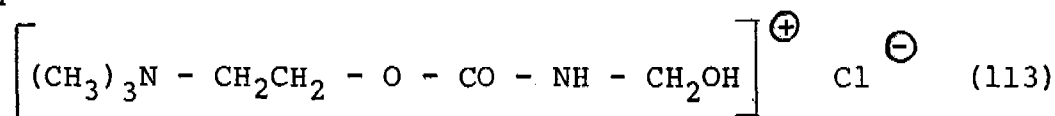
28,9 g tätä yhdistettä liuotetaan 60 ml:aan vettä, siihen lisätään 15,8 g 35,5%:sta formaldehydiliuosta ja hämmennetään huoneen lämpötilassa 14 päivää. Reaktioseoksen pH pidetään arvossa 8 lisäämällä 1n natriumhydroksidiliuosta. Formaldehydi on reagoanut 67%:sesti teoreettisesta. Saadaan 115 g metylolihydristeen,



29%:sta liuosta. Tämä liuos säädetään suolahapolla pH-arvoon 4 ja laimennetaan vedellä 10%:seksi liuokseksi.

b) Kohdan a) mukaan valmistetulla happamalla liuoksella kostutetaan ja lämpökiinnitetään suodatinpaperi ohjetta H. b) vastaavasti siten, että saadaan 9,0 g adsorptioainetta. Tämän adsorptioaineen typpipitoisuus on 1,9%, josta 0,95% on emäksistä typpeä.

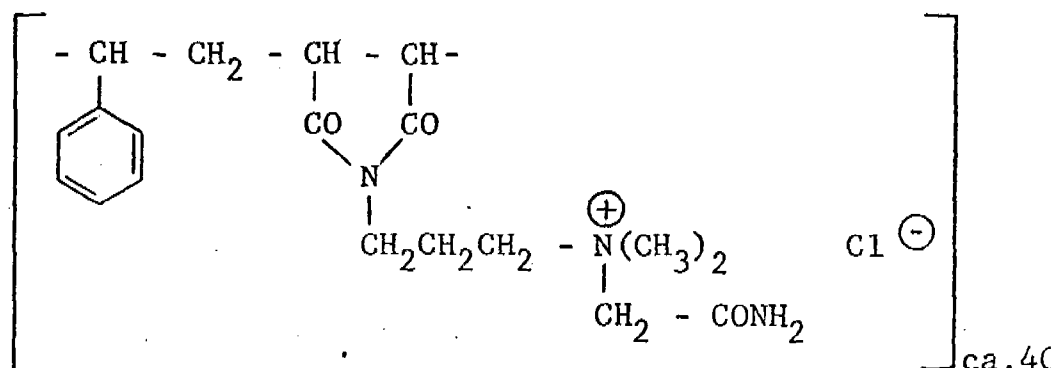
M. a) Liuokseen, jossa on 5,7 g karbamoyylikoliinikloridia 150 ml:ssa vettä, lisätään 25 g 36%:sta formaldehydiliuosta. Tätä seosta hämmennetään 3 vuorokautta 25°C:n lämpötilassa jolloin pH pidetään arvossa 8,5 lisäämällä 0,1n natriumhydroksidiliuosta, Formaldehydin reaktioaste on 95% teoreettisesta. Saadaan metylolihydristeen



24%:sta liuosta. Tämä liuos säädetään suolahapolla pH-arvoon 4 ja laimennetaan vedellä 10%:seksi liuokseksi.

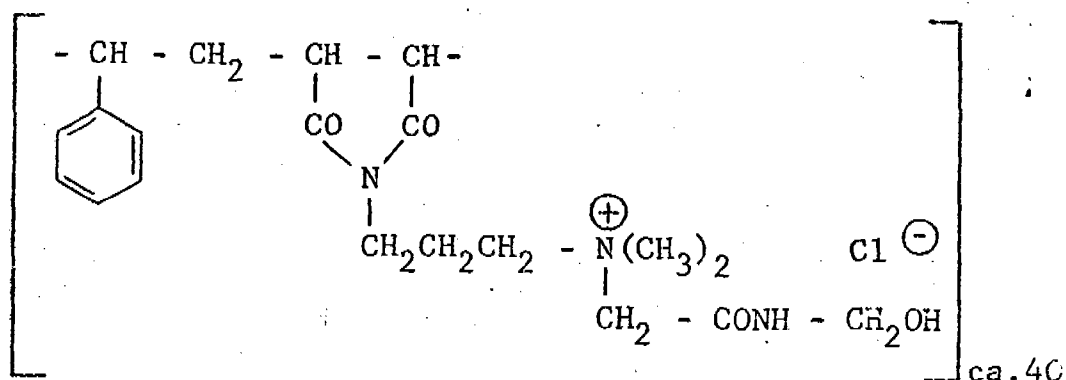
b) 7,7 g paperia kyllästetään kohdan a) mukaan valmistetulla happamalla liuoksella siten, että paperiin imeytyy 23 g liuosta. Kyllästettyä paperia kuivataan sen jälkeen 5 minuuttia 170°C:ssa ja käsitellään edelleen kuten ohjeessa A. b) on selitetty. Tämän adsorptioaineen typpipitoisuus on 0,9%, josta 0,45 % on emäksistä typpeä.

N. a) 20 g kopolymeraattia, jonka kaava on



liuotetaan 80 g:aan vettä ja siihen lisätään 8,9 g 35,5 %:sta formaldehydiliuosta. Sen jälkeen reaktioliuos kuumennetaan 55°C:seen ja pH pidetään välillä 8 ja 8,5 lisäämällä ln natriumhydroksidiliuosta. 17 tunnin reaktiaajan jälkeen on formaldehydin reaktioaste 96% teoreettisesta. Saadaan 113 g metyloloidun polymeraatin

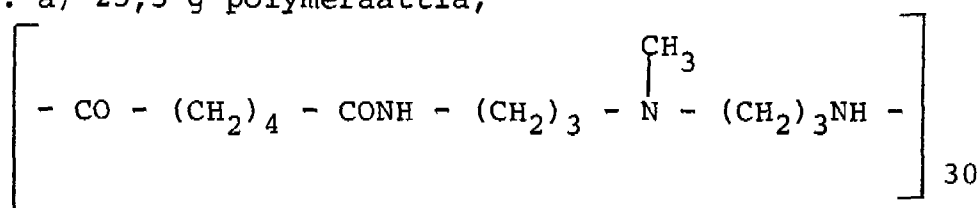
(114)



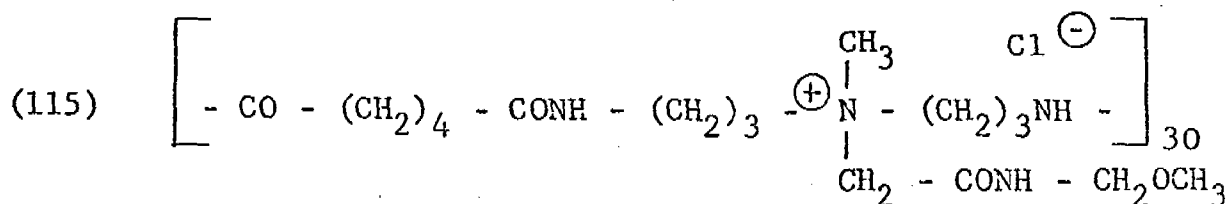
20%:sta kirkasta liuosta, Tämä liuos säädetään sen jälkeen väkevällä suolahapolla pH-arvoon 4 ja laimennetaan vedellä 10%:seksi liuokseksi.

b) 7,7 g suodatinpaperia kostutetaan ja lämpökiinnitetään kohdan a) mukaan valmistetulla happamalla liuoksella ohjeen H. b) mukaisesti siten, että saadaan 10,7 g adsorptioainetta. Tämän adsorptioaineen typpipitoisuus on 2,1 %, josta 0,7 % on emäksistä typpeä.

O. a) 25,5 g polymeraattia,



joka on saatu kondensoimalla adipiinihappodietyyliesteriä 4-atsa-4-metyyliheptametyleenidiamiinin kanssa liuotetaan 18 ml:aan dime-tyyliformamidia. Tähän liuokseen lisätään samalla hämmentäen 70°C:ssa 12,3 g N-metoksimetyyli- α -klooriasetamidia. Reaktioseosta hämmennetään sitten 18 tuntia 80-85°C:ssa ja haihdutetaan. Jäännös liuotetaan 147 ml:aan vettä. Saadaan polymeraatin



20%:sta liuosta, jolloin klooridionin reaktioaste on 88 % teoreettisesta, Tämä liuos säädetään sen jälkeen väkevällä suolahapolla pH-arvoon 4 ja laimennetaan vedellä 10%:seksi liuokseksi.

b) 7,7 g suodatinpaperia kostutetaan ja lämpökiinnitetään kohdan a) mukaan valmistetulla happamalla liuoksella ohjetta H. b) vastaavasti siten, että saadaan 8,4 g adsorptioainetta. Tämän adsorptioaineen typpipitoisuus on 1,8%, josta 0,45 % on emäksistä tyyppiä.

P. 7,7 g suodatinpaperia kostutetaan pH-arvoon 4 säädetyllä liuoksella, jonka koostumus on

20 osaa kaavan (102) mukaista metyloliiyhdistettä

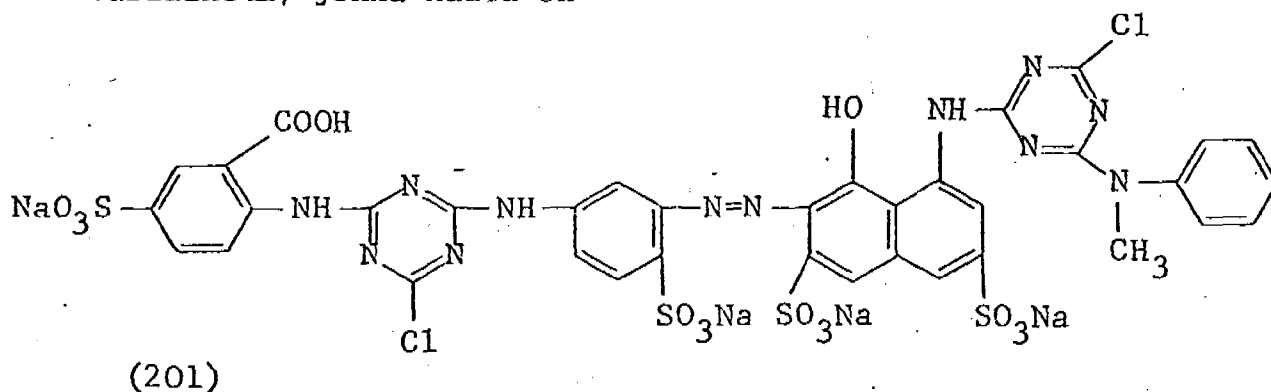
4 osaa dimetylolimelamiinia ja

76 osaa vettä/5n suolahappoa

siten, että paperiin imeytyy 24,3 g tätä liuosta. Kyllästettyä paperia kuivataan sitten 10 minuuttia 140°C:ssa ja käsitellään edelleen ohjetta A. b) vastaavasti. Saadaan 9,4 g adsorptioainetta, jonka typpipitoisuus on 6 %.

Esimerkit 1-7:

Hämmennysreaktoriin lisätään 5 litraa punaiseksi värjäytynyttä pH-arvoon 5,5 säädettyä jätekyllpyä, joka vielä sisältää 20 mg/l väriainetta, jonka kaava on



liuenneessa muodossa. Värikyllä kuumennetaan 50°C:n lämpötilaan ja siihen lisätään kulloinkin 1 g ohjeiden A-G mukaan valmistettu- ja kationisesti modifioituja selluloosa-aineita, jotka etukäteen on lietetty 100 ml:aan vettä. Kussakin kokeessa otetaan 10 ja 30 minuutin adsorptioajan jälkeen näyte, joka suodatetaan poimusuodattimen läpi, jolloin saadaan taulukossa 1 mainitut väriainekonsentraatiot suodoksessa.

Taulukko 1

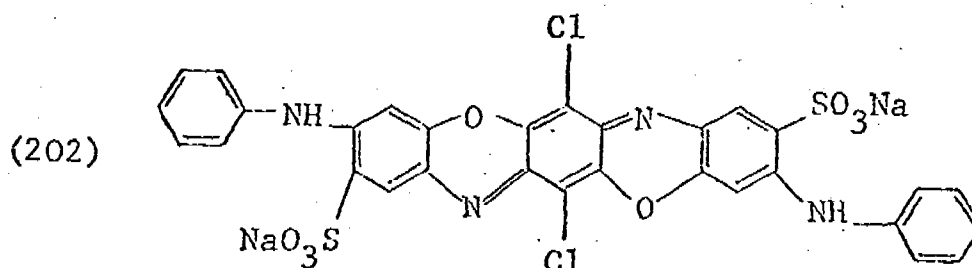
Esimerkki No.	Adsorbenssin valmistusohje	Jäännösväriainepitoisuus mg/l:na	
		10 minuutin jälkeen	30 minuutin jälkeen
1	A. b)	1,8	0,06
2	B. b)	0	0
3	C. b)	1,2	0
4	D. b)	0,6	0
5	E. b)	0,7	0
6	F. b)	7	4,8
7	G. b)	0,4	0

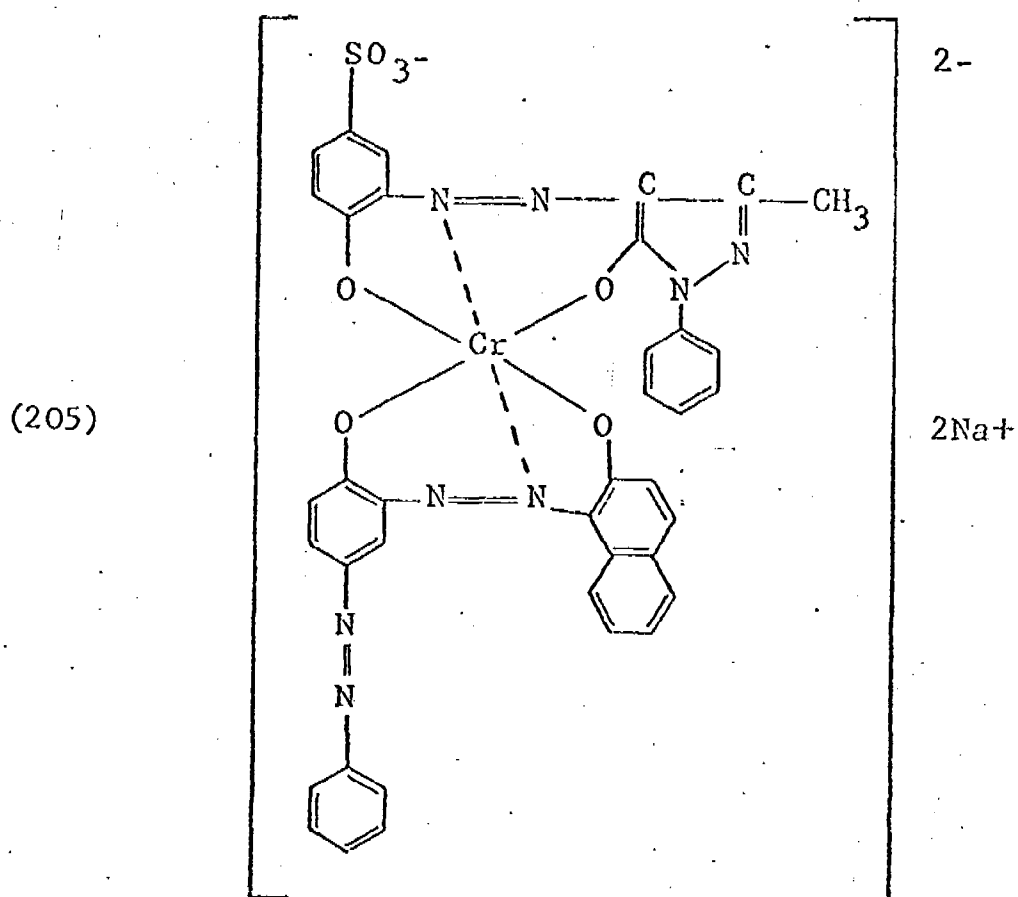
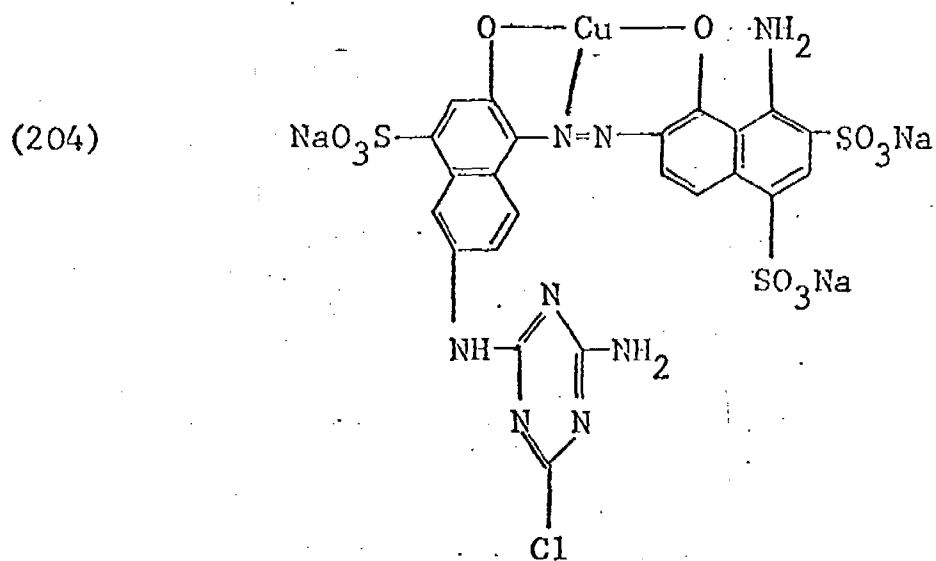
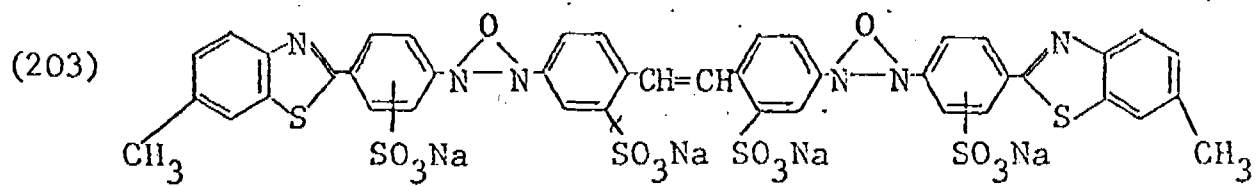
Yhtä hyviä värinpoistotehoja saadaan käyttämällä kiintokerrosmenetelmää, käyttämällä esimerkeissä 1-7 mainittuja adsorptioaineita leikemuodossa.

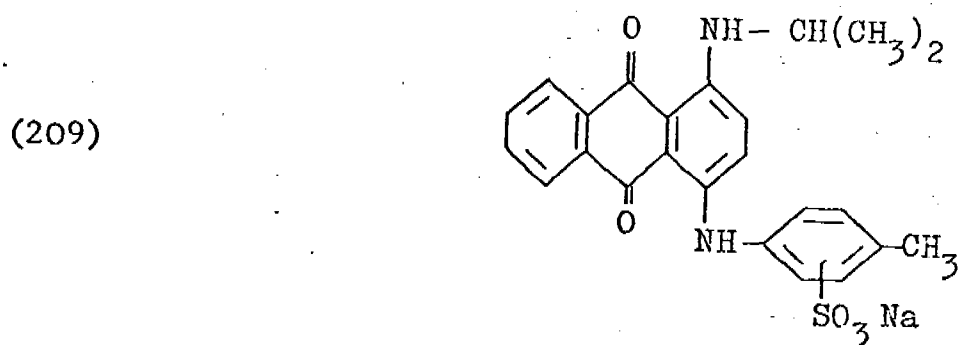
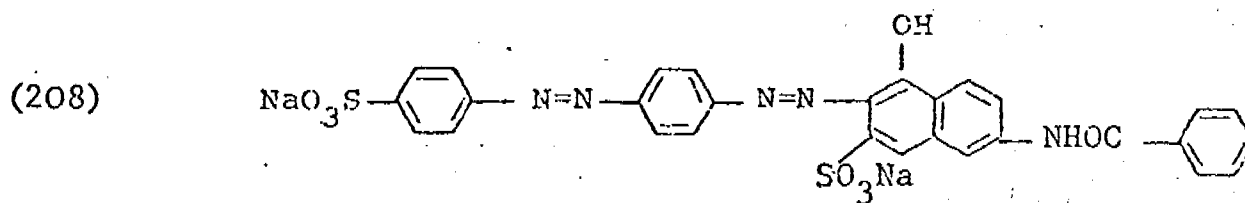
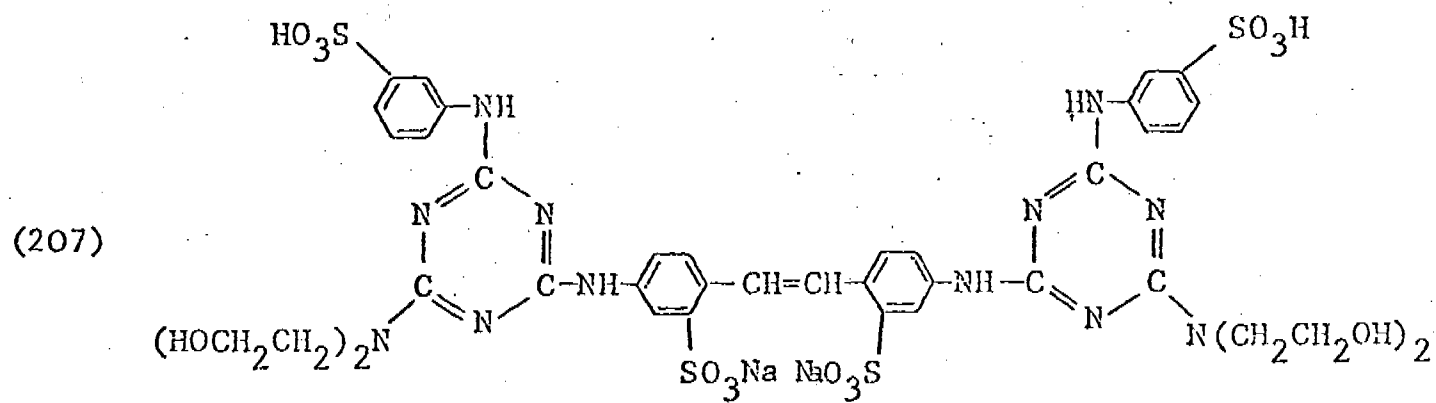
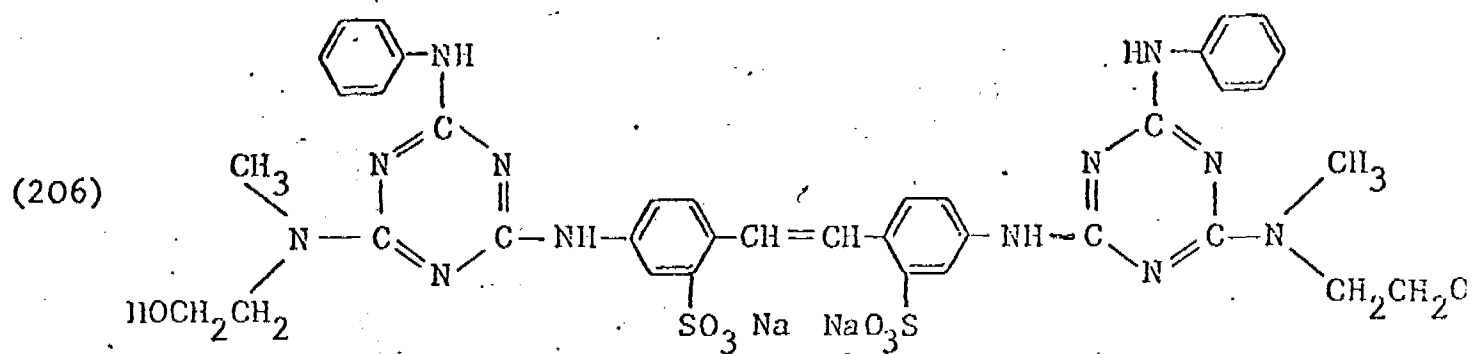
Esimerkki 8:

Jos esimerkissä 7 käytetään jätekyllä, joka on säädetty pH-arvoon 8 ja menetellään muutoin kuten esimerkissä 7 on selitetty, on 10 ja 30 minuutin adsorptioajan jälkeen otetun näytteen väriainepitoisuus vain 0,7 mg/l, vastaavasti täysin väritön.

Jos esimerkeissä 1-8 jätekyllä joka kaavan (201) mukaisen väriaineen asemesta sisältää jonkin jällempänä mainitun kaavan (202)-(209) mukaista väriainetta, ovat 10 ja 30 minuutin adsorptioajan jälkeen tutkitut näytteet käytännöllisesti katsoen värittömät.







Esimerkki 9:

50 litraa violetinväristä 48°C:ista painepesujätevettä, jonka TOC-pitoisuus on 39 mg/l, saatetaan esimerkkejä 1-8 vastaavasti kosketukseen 60 g:n kanssa adsorbenssia, joka on valmistettu ohjeiden A. b) - G. b) mukaisesti. 10 minuutin käsittelyajan jälkeen on suodatinnäyte kulloinkin täysin väritön ja sen TOC-pitoisuus on vain 8 mg/l (TOC = kokonaisorgaanihiili).

Esimerkit 10-18:

Hämmennysreaktoriin lisätään 5 litraa punaiseksi värjäytynyttä pH-arvoon 7 säädettyä jätekyllpyä, joka vielä sisältää 100 mg/l kaa-
van (201) mukaista väriainetta liuenneessa muodossa. Värikyllpy kuumennetaan 50°C:n lämpötilaan ja siihen lisätään kulloinkin 0,5 g ohjeiden H.- O. mukaan valmistettua kationisesti modifioitua selluloosa-ainetta, joka etukäteen on lietetty 50 ml:aan vettä. Kussakin kokeessa otetaan 30 minuutin adsorptioajan jälkeen näyte, joka suodatetaan poimusuodattimen läpi, jolloin saadaan taulukossa 2 :mainitut kapasiteetit käytetyille adsorbensseille.

Taulukko 2

Esimerkki No.	Adsorbenssin valmistusohje	kapasiteetti ⁺
10	H. b)	11
11	I. b)	12
12	J. b)	27
13	K. b)	31
14	L. b)	24
15	M. b)	12
16	N. b)	12
17	O. b)	10
18	P.	30

$$^+ \text{Kapasiteetti} = \frac{\text{Adsorboitunut väriainemäärä}}{\text{Adsorbenssimäärä}} : 100$$

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä teollisuusjätevesien puhdistamiseksi adsorboimalla 20-100°C:n lämpötilassa ja pH-arvossa 2-9 käyttäen selluloosasta johdettua adsorptioainetta, t u n n e t t u siitä, että puhdistusasteen nostamiseksi käytetään selluloosapitoista ainetta, joka on modifioitu kationisesti eetteröimällä selluloosa emäksisellä, mahdollisesti eetteröidyllä metyloliamidiyhdisteellä, jonka aineen emäksinen osa on sitoutunut selluloosaosaan ryhmityksen välityksellä, jonka yleinen kaava on



jolloin tyyppi kuuluu emäksisen osan amidiryhmään ja happi on sitoutunut selluloosaosaan.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä teollisuusjätevesien puhdistamiseksi, t u n -
n e t t u siitä, että jätevedet saatetaan kosketukseen kationi-
sesti modifioitujen selluloosapitoisten aineiden kanssa, joiden
kationinen osa on sitoutunut selluloosaosaan ryhmittymisen välityk-
sellä, jonka yleinen kaava on



jolloin tyyppi kuuluu kationisen osan amidiryhmään ja happi on si-
toutunut selluloosaosaan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että jätevedet ovat tekstiili-, paperi- tai nahkateollisuu-
dessa tai väri- tai kirkastinainevalmistuksessa muodostuvia jätekyl-
pyjä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että jätevedet ovat orgaanisia ionisia aineita sisäl-
täviä kylpyjä.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että jätevedet sisältävät anionisia tai kationisia väriainei-
ta, optisia kirkastajia, tekstiili- tai värjäämöapuaaineita, tensi-
dejä, parkitusaineita tai tällaisten aineiden seoksia.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että jätevedet sisältävät anionisten ja/tai ka-
tionisten väriaineiden seoksia anionisten, kationisten ja/tai ei-
ionogeenisten apuaineiden kanssa.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että jätevesien puhdistus suoritetaan 10-150°C:
ssa, mieluummin 20-100°C:ssa.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että puhdistus suoritetaan hämmennysmenetelmää
tai kintteäkerrosmenetelmää käyttäen.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että kationisesti modifioitu, selluloosapitoinen
aine on lisäksi sekoitettu aktiivihiilen kanssa.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 1-8 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että modifioitujen selluloosa-aineiden kationinen
osa on sitoutunut selluloosa-osaan ryhmittymisen välityksellä, jonka
kaava on



jossa X tarkoittaa kaksiarvoista siltaa ---CO--- , ---CO-O--- , ---CS--- ,

---C=NH , ---P(=O)(OR')_m tai $\text{---SO}_2\text{---}$ tai hiiliatomia, joka on typpi-
hetero-
syklin osa ja rengastypen vieressä,

R ja R' vetyä tai orgaanista tähdettä ja m ja m' kulloinkin 1 tai 2.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioitujen selluloosa-aineiden kationinen osa on sitoutunut selluloosaosaan kaavan (2) mukaisen ryhmittymän välityksellä, jossa R tarkoittaa vetyä tai $\text{CH}_2\text{O-(H)}$ ja R' $\text{C}_1\text{---C}_5$ -alkyyliä.

11. Patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioitujen selluloosa-aineiden kationinen osa on sitoutunut selluloosa-osaan kaavan (2) mukaisen ryhmittymän välityksellä, jossa X tarkoittaa ---CO--- -ryhmää.

12. Jonkin patenttivaatimuksen 1-11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioidut selluloosa-aineen kationisina substituentteina sisältävät aminoryhmiä ja/tai kvaternäärisiä ammoniumryhmiä.

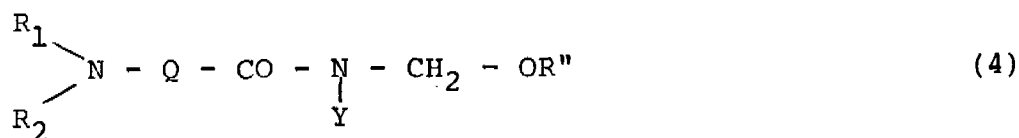
13. Jonkin patenttivaatimuksen 1-12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioitujen selluloosa-aineiden kationinen osa on peräisin aminoyhdisteistä, jotka sisältävät vähintään yhden aminoryhmän ja vähintään yhden N-metylolikarbonihappoamidiryhmän.

14. Jonkin patenttivaatimuksen 1-12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioitujen selluloosa-aineiden kationinen osa on peräisin aminoyhdisteistä, jotka sisältävät vähintään yhden aminoryhmän ja vähintään yhden $\text{C}_1\text{---C}_4$ -alkoksilla eetteröidyn N-metylolikarbonihappoamidiryhmän.

15. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioitujen selluloosa-aineiden kationinen osa on peräisin vähintään yhden N-metylolikarbonihappoamidiryhmän sisältävistä, alifaattisista monoamiineista tai polyamiineista tai hydra-
tuista typpiheterosykleistä.

16. Jonkin patenttivaatimuksen 13-15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioitujen selluloosa-aineiden kationinen osa on peräisin mahdollisesti eetteröidyistä metylooliyhdisteistä, joiden yleinen kaava on

esimerkit
-CO-
jaita
Hb -CO-O-



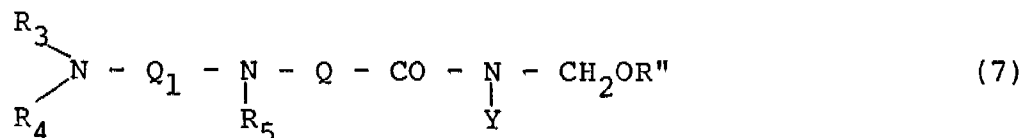
R_3 , R_4 , R_5 ja R_6 ovat toisistaan riippumatta vety, mahdollisesti hydroksyyllillä, syanolla, halogeenilla tai alempialkoksilla substituoitu alempialkyyli, sykloalkyyli, bentsyyli tai kaavan (5)

$$-Q-CO-\underset{\substack{| \\ Y}}{N}-CH_2OR''$$

mukainen ryhmitys tai R_3 ja R_4 yhdessä niitä yhdis-

tävän tyypiatomin kanssa muodostavat 5- tai 6-jäsenisen, heterosyklisen tähteen, tai mikäli n on luku 1, R_4 ja R_5 muodostavat niitä yhdistävän ryhmituksen $>N-Q_1-N<$ kanssa myös kaksiarvoisen heterosyklisen tähteen, erityisesti piperatsinorengaan, ja n on 1-1000, mieluiten 1-4 ja Q , R'' ja 4 tarkoittavat samaa kuin vaatimuksessa 16, ja jolloin vähintään yksi ryhmistä R_3 , R_4 , R_5 ja R_6 tarkoittaa kaavan (5) mukaista ryhmää ja mikäli n on suurempi kuin 1, tarkoittaa kukin R_5 toisistaan riippumatta vetyä, mahdollisesti hydroksyyllillä, syanolla, halogeenilla tai alempialkoksilla substituotua alempialkyyliä, sykloalkyyliä, bentsyyliä tai kaavan (5) mukaista ryhmää tai jokainen R_5 tai yksittäiset ryhmät R_5 yhdessä vieressä olevan ryhmän R_5 ja niitä yhdistävän ryhmituksen $>N-Q_1-N<$ kanssa myös kaksiarvoista heterosyklistä tähdettä.

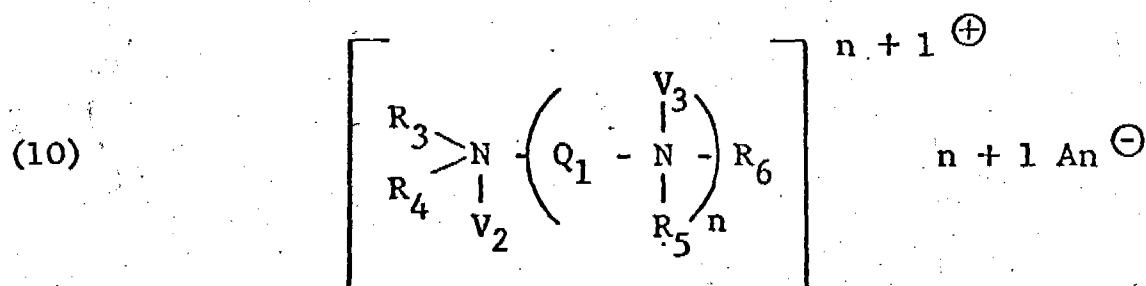
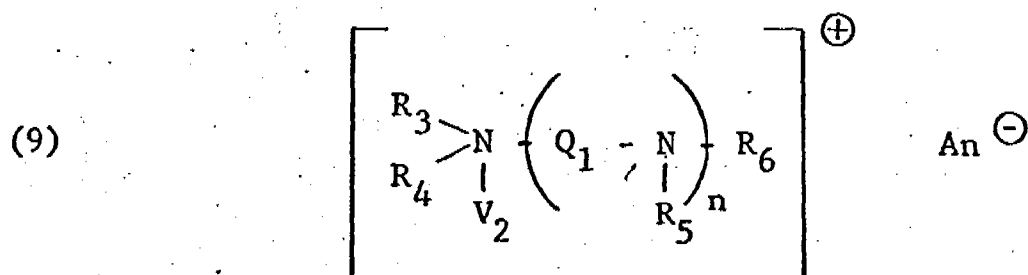
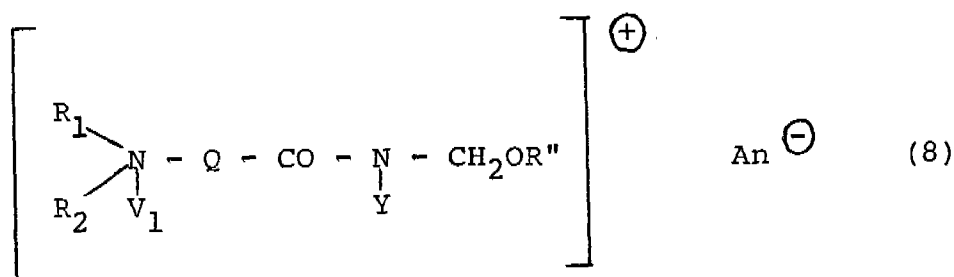
20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioitujen selluloosa-aineiden kationinen osa on peräisin diaminoyhdisteistä, joiden kaava on



jossa R_3 , R_4 , R_5 , R'' , Q , Q_1 ja Y tarkoittavat samaa kuin vaatimuksessa 19.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioitujen selluloosa-aineiden kationinen osa on peräisin kaavan (7) mukaisista diaminoyhdisteistä, joissa R_3 ja R_4 molemmat tarkoittavat alempialkyyliä ja R_5 kaavan (5) mukaisista ryhmää, tai R_4 ja R_5 yhdessä niitä yhdistävän ryhmituksen $>N-Q_1-N<$ kanssa piperatsinorengasta ja R_3 kaavan (5) mukaisista ryhmää, Q tarkoittaa C_1-C_3 -alkyleeniä, Q_1 etyleeniä tai propyleeniä ja Y vetyä.

22. Jonkin patenttivaatimuksen 1-12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioitujen selluloosa-aineiden kationinen osa on peräisin kvaternäärisistä ammoniumyhdisteistä, joiden kaava on



joissa

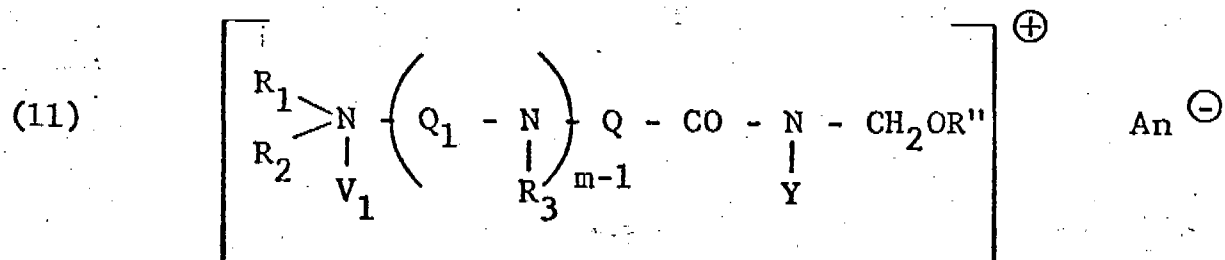
V_1 , V_2 ja V_3 toisistaan riippumatta tarkoittavat vetyä, mahdollisesti halogeenilla, syanolla, hydroksyyllillä, alempialkoksilla substituotua alempialkyyliä tai bentsyyliä, tai kaavan (5) mukaista ryhmää, $-Q-CO-N-CH_2OR''$ mukaista ryhmää,

R_1 , R_2 ja V_1 tai R_3 , R_4 ja V_2 yhdessä niitä yhdistävän typpiato-min kanssa mahdollisesti alempialkyyllillä substituotua pyridiini-rengasta, ja

$An^{\ominus}$ orgaanisen tai epäorgaanisen hapon anionia ja

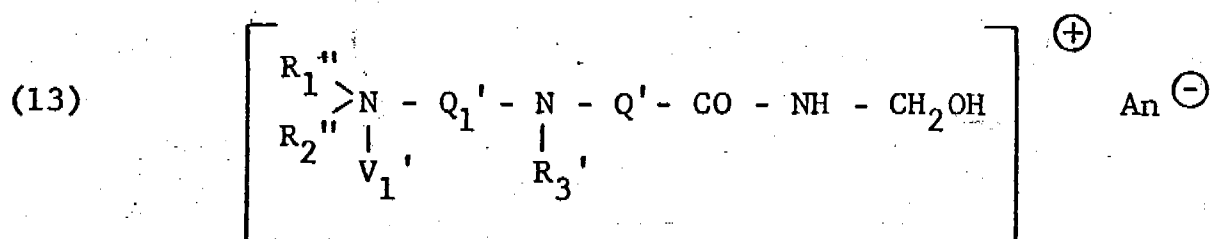
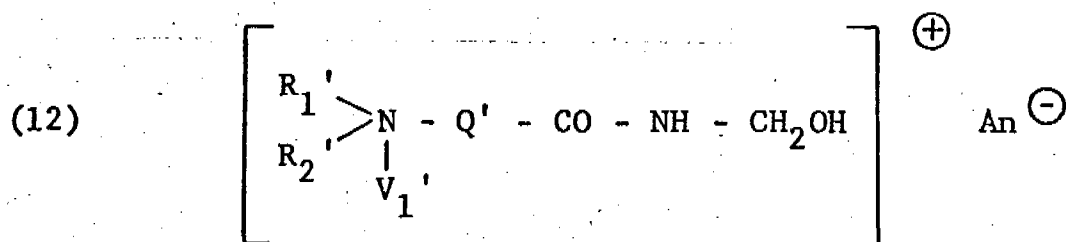
R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R'' , Q , Q_1 , Y ja n samaa kuin vaatimuksissa 16-21, jolloin vähintään yksi ryhmistä R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , V_2 ja V_3 tarkoittaa kaavan (5) mukaista ryhmää ja mikäli n on suurempi kuin 1, kukin ryhmä R_5 tai kukin V_3 toisistaan riippumatta tarkoittaa vetyä, mahdollisesti halogeenilla, syanolla, hydroksyyllillä, alempi-alkoksilla substituotua alempialkyyliä, bentsyyliä, tai kaavan (5) mukaista ryhmää tai kukin R_5 tai yksittäiset R_5 yhdessä vierei-sen R_5 ja yhteisen ryhmityksen $>N-Q_1-N<$ kanssa tarkoittaa myös kaksiarvoista heterosyklistä tähdettä, erityisesti piperatsinoren-gasta.

23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen menetelmä, t u n n e t-
t u siitä, että modifioitujen selluloosa-aineiden kationinen osa
on peräisin kvaternäärisistä ammoniumyhdisteistä, joiden kaava on



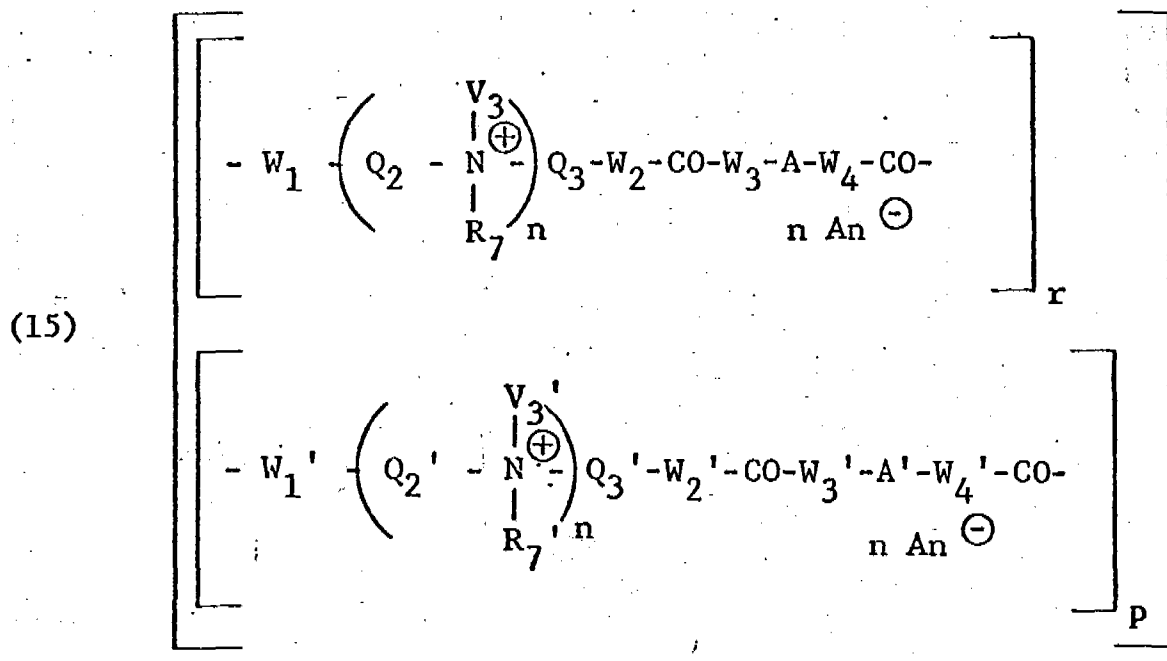
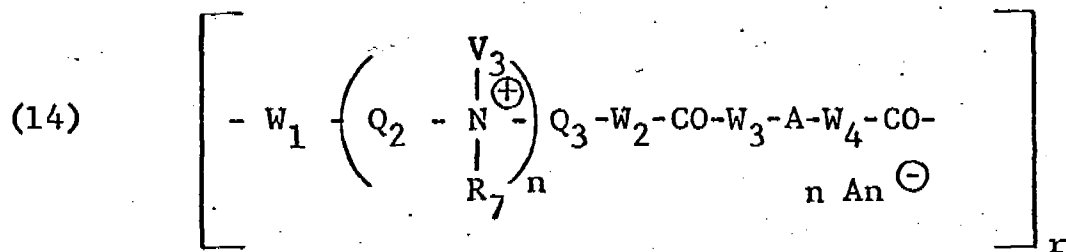
jossa R_1 , R_2 , R_3 , R'' , V_1 , Q , Q_1 , Y ja An^- tarkoittavat samaa
kuin vaatimuksessa 22 ja m on 1 tai 2.

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, t u n n e t-
t u siitä, että modifioitujen selluloosa-aineiden kationinen osa
on peräisin kvaternäärisistä ammoniumyhdisteistä, joiden kaava on



jossa R_1' , R_2' , V_1' , R_1'' ja R_2'' kukin tarkoittaa alempialkyyliä,
tai R_1' ja R_2' yhdessä niitä yhdistävän typpiä atomin kanssa morfoli-
norengasta, R_3' vetyä tai kaavan $-Q''-CO-NH-CH_2OH$ mukaista ryh-
mää ja Q' ja Q_1' toisistaan riippumatta kumpikin metyleeniä tai
propyleeniä, ja Q'' C_1 - C_3 -alkyleeniä ja An^- samaa kuin vaatimuk-
sessa 22.

25. Jonkin patenttivaatimuksen 1-12 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kationinen osa on peräisin polymeerisestä yhdisteestä, jonka yleinen kaava on



jossa

Q_2 , Q_3 , Q_2' ja Q_3' toisistaan riippumatta tarkoittavat 2-8 hiiliatomia sisältävää alkyleeni- tai alkyyli-substituoitua alkyleeniketjua,

V_3 , R_7 , V_3' ja R_7' toisistaan riippumatta vetyä, mahdollisesti halogeenilla, hydroksyyllillä, syanolla tai alempialkoksilla substituoitua alempialkyyliä, bentsyyliä tai kaavan (5a)

$-Q'-CO-N-CH_2-OR''$ mukaista ryhmää, Q' metyleeniä tai propyleeniä,

W_1 , W_2 , W_1' ja W_2' toisistaan riippumatta kukin suoraa sidosta, happea tai ryhmää $>N-Y$;

W_3 , W_4 , W_3' ja W_4' kukin suoraa sidosta tai $>-NH-$;

$-CO-A-CO-$ ja $-CO-A'-CO-$ kukin moniemäksisen karbonihapon tähdettä,

r ja p kumpikin 1-10000 ja

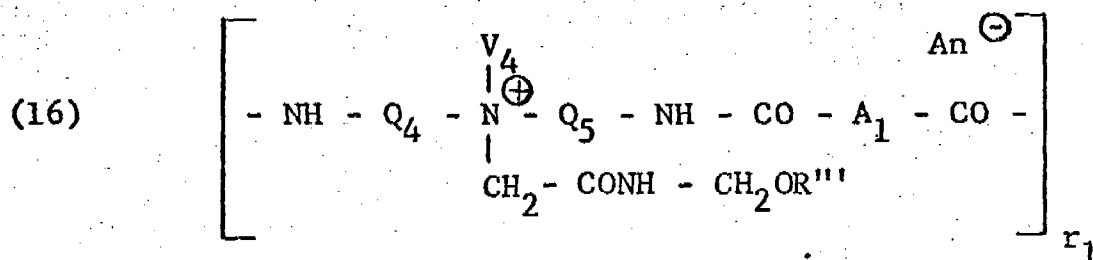
s 1-10, ja

n, $An^{\ominus}$, R'' ja Y tarkoittavat samaa kuin vaatimuksissa 15-23, jol-
loin vähintään yksi ryhmistä V_3 , R_7 , V_3' , R_7' ja Y tarkoittaa

kaavan (5a) $-Q'-CO-\underset{\substack{| \\ Y}}{N}-CH_2OR''$ mukaista ryhmää ja mikäli n on suu-

rempi kuin 1, kumpikin ryhmistä R_7 tai V_3 ja kumpikin ryhmistä R_7' tai V_3' toisistaan riippumatta tarkoittavat vetyä, mahdolli-
sesti halogeenilla, syanolla, hydroksyyllillä, alempialkoksilla subs-
tituoitua alempialkyyliä, bentsyyliä, tai kaavan (5a) mukaista ryh-
mää, tai kukin tai yksittäiset R_7 ja R_7' yhdessä viereisen R_7
vast. R_7' ja niitä yhdistävän ryhmityksen $>N-Q_2-N<$ ja $>N-Q_2'-N<$
kanssa, tarkoittavat kaksiarvoista heterosyklistä tähdettä, erityi-
sesti piperatsinorengasta.

26. Patenttivaatimuksen 25 mukainen menetelmä, t u n n e t-
t u siitä, että kationinen osa on peräisin polymeerisestä yhdis-
teestä, jonka kaava on



jossa

Q_4 ja Q_5 kukin tarkoittaa C_2-C_4 -alkyleeniä,

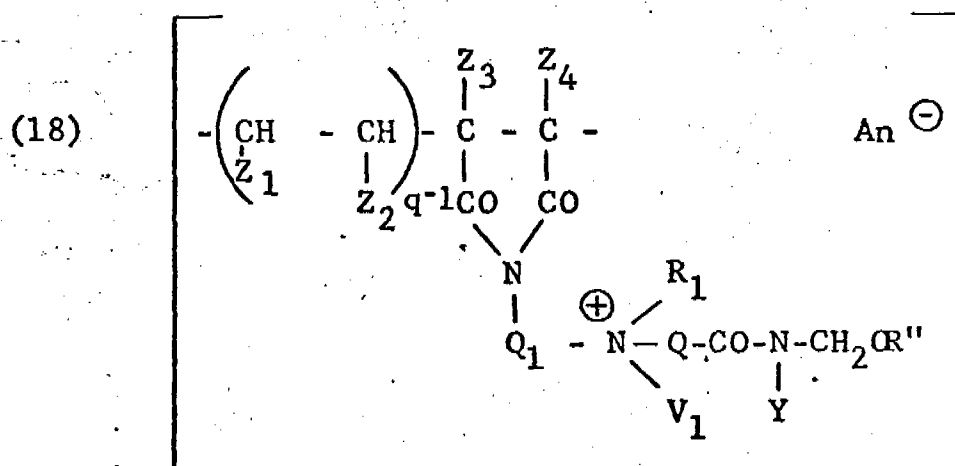
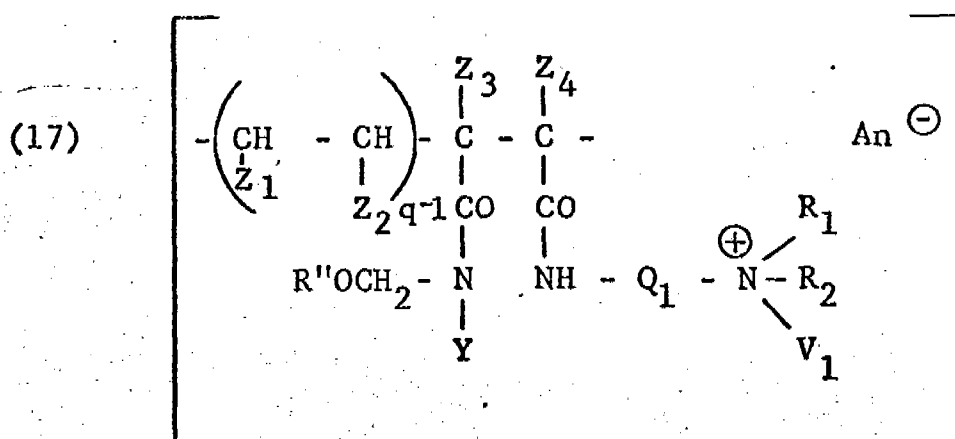
R'' vetyä tai metyyliä,

A_1 alifaattisen C_2-C_4 -dikarbonihapon tähdettä, ja

r_1 lukua 2-100 ja

$An^{\ominus}$ samaa kuin vaatimuksessa 22.

27. Jonkin patenttivaatimuksen 1-12 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että kationinen osa on peräisin polymeer-
isestä tai kopolymeerisestä yhdisteestä, jonka molekyylissä on
toistuvat yksiköt, joiden kaavat ovat

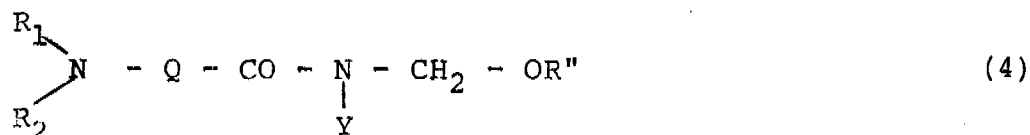


joissa ryhmistä Z_1 ja Z_2 toinen tarkoittaa vetyä, ja toinen vetyä, alempialkyyliä, fenyyliä, syanoa, karboksyyliä tai karbamoyyliä, Z_3 ja Z_4 toisistaan riippumatta vetyä tai alempialkyyliä, ja q lukua 1 tai 2, ja

R_1 , R_2 , R'' , V_1 , Q , Q_1 , Y ja An^- samaa kuin vaatimuksissa 16-23.

28. Jonkin patenttivaatimuksen 1-27 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kationisesti modifioitu selluloosa-aine on saatu käyttämällä mukana emäksisistä ryhmistä vapaata aminomuoviesikondensaattia.

29. Kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät vähintään 0,4 paino-% emäksistä tyyppiä ja niiden kationinen osa on peräisin mahdollisesti eetteröidyistä metylolihydristeistä, joiden yleinen kaava on



jossa R'' on vety tai C_1 - C_4 -alkyyli,

R_1 ja R_2 toisistaan riippumatta vety, mahdollisesti halogeenilla, hydroksyyllillä, alempialkoksilla tai syaanilla substituoitu alempi-alkyyli, sykloalkyyli, bentsyyli tai R_1 ja R_2 muodostavat yhdessä niitä yhdistävän typpiatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisen heterosykli-
sen tähteen,

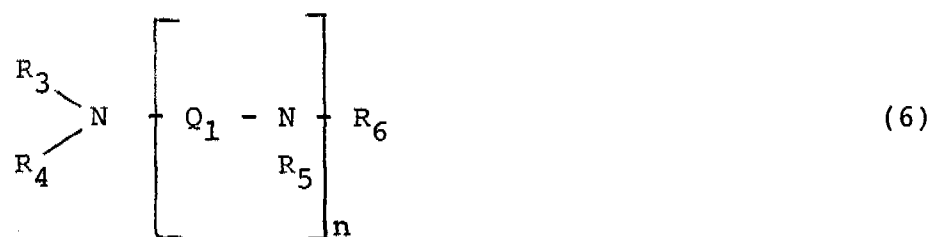
Q on alkyleeni- tai alkyyli-substituoitu alkyleeniketju, jossa on enintään 8 hiiliatomia, ja

Y on vety, alempi-alkyyli tai $-\text{CH}_2\text{OR}''$.

30. Patenttivaatimuksen 29 mukaiset kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t u t siitä, että kationinen osa on peräisin kaavan (4) mukaisista yhdisteistä, joissa R_1 ja R_2 molemmat tarkoittavat alempi-alkyyliä, tai alempialkoksi-alempi-alkyyliä tai R_1 ja R_2 yhdessä yhteisen typpiatomin kanssa tarkoittavat morfoliinitähdettä, Q on C_1 - C_3 -alkyleeni, ja Y ja R'' vety.

31. Kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t u t siitä, että niiden kationinen osa on peräisin vähintään yhden N-metylolikarbonihappoamidiryhmän sisältävistä alkyleenipolyamiineista tai hydratuista diatsiineista.

32. Patenttivaatimuksen 31 mukaisesti kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t u t siitä, että niiden kationinen osa on peräisin polyaminoyhdisteistä, joiden yleinen kaava on



jossa

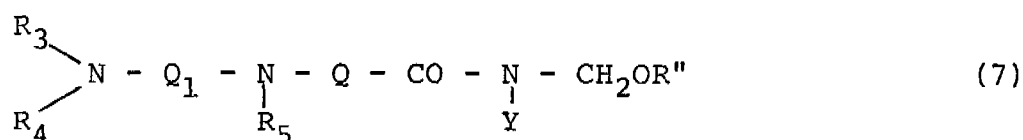
Q_1 on alkyleeni- tai alkyyli-substituoitu alkyleeniketju, jossa on enintään 8 hiiliatomia,

R_3 , R_4 , R_5 ja R_6 ovat toisistaan riippumatta vety, mahdollisesti hydroksyyllillä, syanolla, halogeenilla tai alempialkoksilla substituoitu alempi-alkyyli, sykloalkyyli, bentsyyli tai kaavan (5) $-\text{Q}-\text{CO}-\underset{\text{Y}}{\text{N}}-\text{CH}_2\text{OR}''$ mukainen ryhmitys tai R_3 ja R_4 yhdessä niitä yhdis-

tävän typpiatomin kanssa muodostavat 5- tai 6-jäsenisen heterosyklisen tähteen, tai mikäli n on luku 1, R_4 ja R_5 muodostavat niitä yhdistävän ryhmityksen $>\text{N}-\text{Q}_1-\text{N}<$ kanssa myös kaksiarvoisen hetero-

syklisen tähteen, erityisesti piperatsinorenkkaan ja n on 1-1000, mieluummin 1-4 ja R'' , Q ja Y tarkoittavat samaa kuin vaatimuksessa 29, ja jolloin vähintään yksi ryhmistä R_3 , R_4 , R_5 ja R_6 tarkoittaa kaavan (5) mukaista ryhmää ja mikäli n on suurempi kuin 1, tarkoittaa kukin R_5 toisistaan riippumatta vetyä, mahdollisesti hydroksyyllillä, syanolla, halogeenilla tai alempialkoksilla substituoitua alempialkyyliä, sykloalkyyliä, bentsyyliä tai kaavan (5) mukaista ryhmää tai jokainen R_5 tai yksittäiset ryhmät R_5 yhdessä vieressä olevan ryhmän R_5 ja niitä yhdistävän ryhmityksen $\geq N-Q_1-N \leq$ kanssa myös kaksiarvoista heterosyklistä tähdettä.

33. Patenttivaatimuksen 32 mukaisesti kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t u t siitä, että niiden kationinen osa on peräisin diaminoyhdisteistä, joiden kaava on

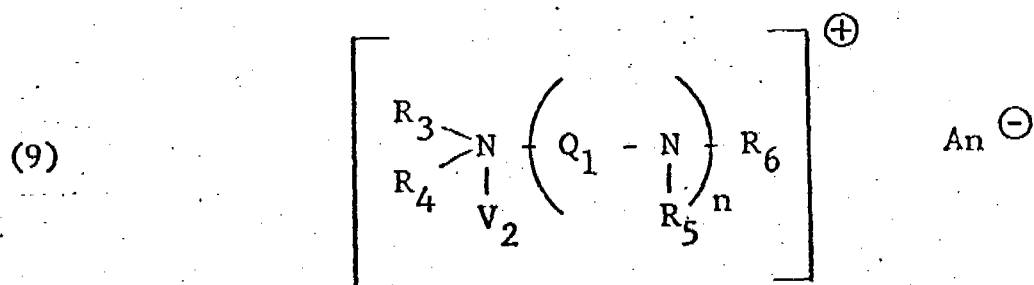
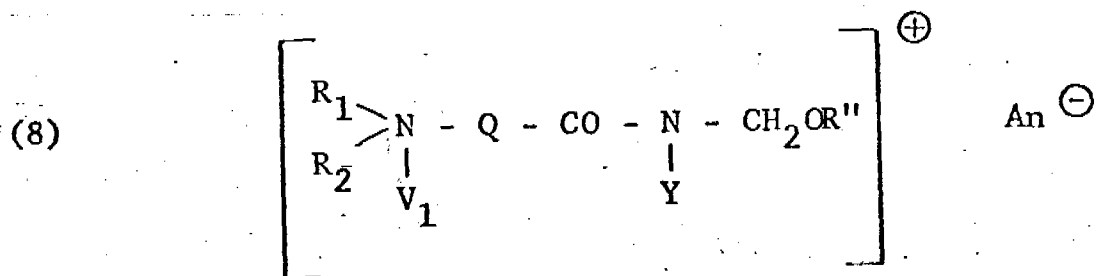


jossa R_3 , R_4 , R_5 , R'' , Q , Q_1 ja Y tarkoittavat samaa kuin vaatimuksessa 32.

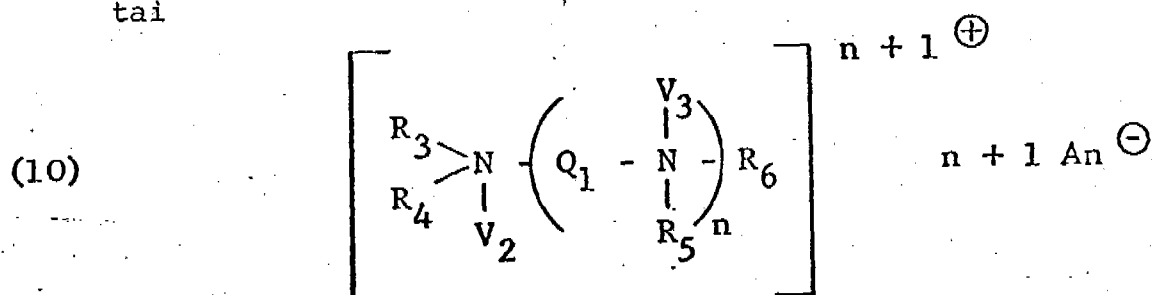
34. Patenttivaatimuksen 33 mukaiset kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t u t siitä, että kationinen osa on peräisin kaavan (7) mukaisista diaminoyhdisteistä, joissa R_3 ja R_4 molemmat tarkoittavat alempialkyyliä ja R_5 kaavan (5) $-Q-CO-\underset{\substack{| \\ Y}}{N}-CH_2OH$ mukaista ryhmää, tai R_4 ja R_5 yhdessä niitä yhdistävän ryhmityksen $\geq N-Q_1-N \leq$ kanssa, piperatsinorengasta ja R_3 kaavan (5) mukaista ryhmää, Q tarkoittaa C_1-C_3 -alkyleeniä, Q_1 etyleeniä tai propyleeniä ja Y vetyä.

35. Kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät vähintään 0,4 paino-% emäksistä typpeä ja niiden kationinen osa on peräisin metyloliamidiyhdisteestä, joka sisältää vähintään yhden oniumryhmän, erityisesti kvaternäärisen ammoniumryhmän.

36. Patenttivaatimuksen 35 mukaisesti kationisesti modifioidut selluloosa-aineet t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät vähintään 0,4 paino-% emäksistä typpeä ja niiden kationinen osa on peräisin kvaternäärisistä ammoniumyhdisteistä, joiden kaavat ovat



tai



joissa

V_1 , V_2 ja V_3 toisistaan riippumatta tarkoittavat vetyä, mahdollisesti halogeenilla, syanolla, hydroksyyllillä, alempialkoksilla substituoitua alempialkyyliä tai bentsyyliä, tai kaavan (5) $-Q-CO-N-CH_2OR''$

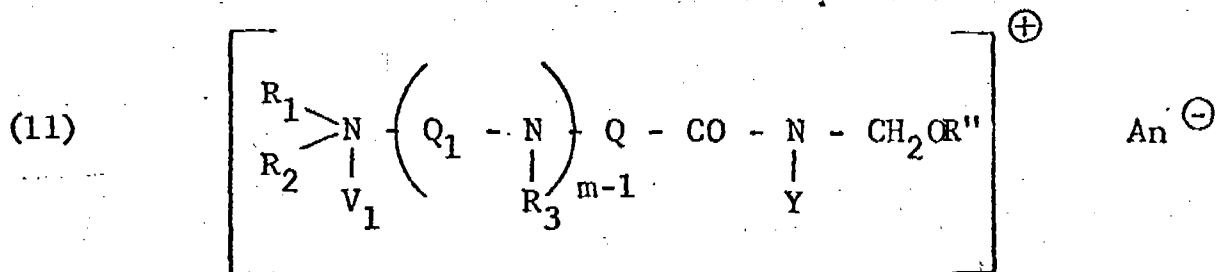
mukaista ryhmää,

R_1 , R_2 ja V_1 tai R_3 , R_4 ja V_2 yhdessä niitä yhdistävän typpi-atomin kanssa mahdollisesti alempialkyyllillä substituoitua pyridiiniren-gasta ja

$An^{\ominus}$ orgaanisen tai epäorgaanisen hapon anionia ja

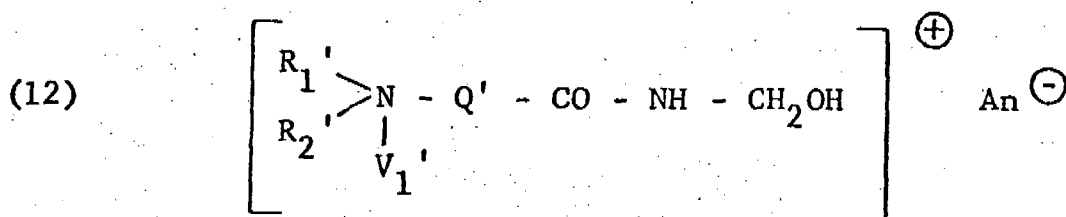
R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R'' , Q , Q_1 , Y ja n samaa kuin vaatimuksis-sa 29-34, jolloin vähintään yksi ryhmistä R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , V_2 ja V_3 tarkoittaa kaavan (5) mukaista ryhmää ja mikäli n on suurempi kuin 1, kukin ryhmä R_5 tai kukin V_3 toisistaan riippumatta tarkoittaa vetyä, mahdollisesti halogeenilla, syanolla, hydroksyyllillä, alempi-alkoksilla substituoitua alempialkyyliä, bentsyyliä tai kaavan (5) mukaista ryhmää tai kukin R_5 tai yksittäiset R_5 yhdessä viereisen R_5 ja yhteisen ryhmittymän $>N-Q_1-N<$ kanssa tarkoittaa myös kaksi-arvoista heterosyklistä tähdettä, erityisesti piperatsinorengasta.

37. Patenttivaatimuksen 36 mukaiset kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t u t siitä, että kationinen osa on peräisin kvaternäärisistä ammoniumyhdisteistä, joiden kaava on

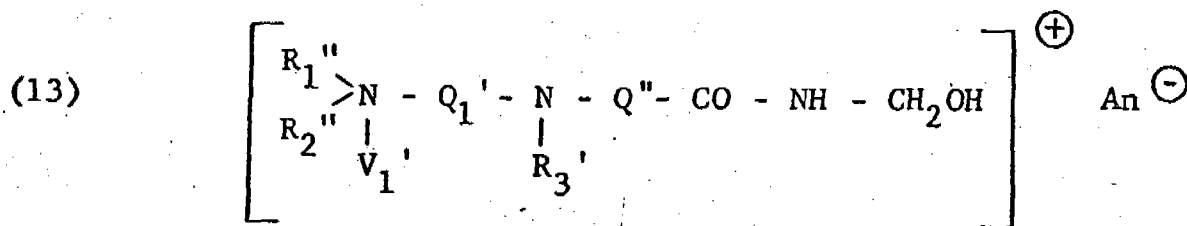


jossa R_1 , R_2 , R_3 , R'' , V_1 , Q , Q_1 , Y ja $An^{\ominus}$ tarkoittavat samaa kuin vaatimuksessa 36 ja m on 1 tai 2.

38. Patenttivaatimuksen 37 mukaiset kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t u t siitä, että kationinen osa on peräisin kvaternäärisistä ammoniumyhdisteistä, joiden kaavat ovat

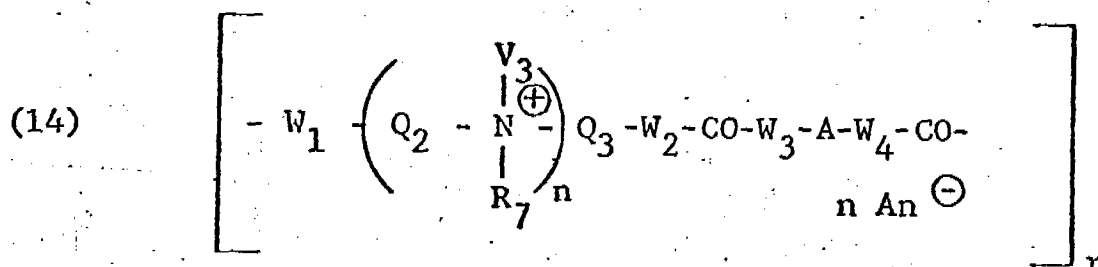


tai

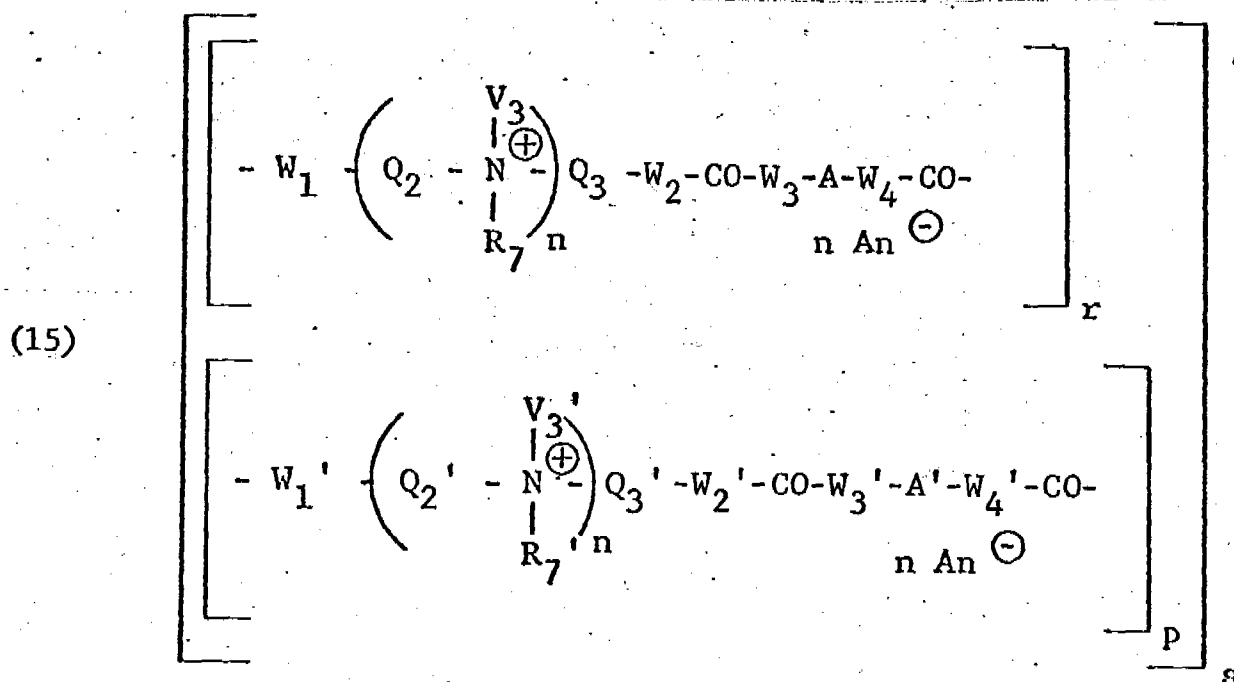


jossa R_1' , R_2' , V_1' , R_1'' ja R_2'' kukin tarkoittaa alempialkyyliä tai R_1' ja R_2' yhdessä niitä yhdistävän typpiätomia kanssa morfolinorengasta, R_3' vetyä, tai kaavan $-Q''-CO-NH-CH_2-OH$ mukaista ryhmää ja Q' ja Q_1' toisistaan riippumatta kumpikin metyleeniä tai propyleeniä ja Q'' C_1 - C_3 -alkyleeniä ja $An^{\ominus}$ samaa kuin patenttivaatimuksessa 36.

39. Kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e-
t u t siitä, että niiden kationinen osa on peräisin polymeerises-
tä yhdisteestä jonka yleinen kaava on



tai



jossa Q_2 , Q_3 , Q_2' ja Q_3' toisistaan riippumatta tarkoittavat alky-
leen- tai alkyylisubstituoitua, 2-8 hiiliatomia, sisältävää alky-
leeniketjua,

V_3 , R_7 , V_3' ja R_7' toisistaan riippumatta vetyä, mahdollisesti
halogeenilla, hydroksyyllillä, syanolla tai alempialkoksilla subs-

tituoitua alempialkyyliä, bentsyyliä tai kaavan (5a) $-Q'-CO-\underset{\substack{| \\ Y}}{N}-CH_2OR''$

mukaista ryhmää,

Q' metyleeniä tai propyleeniä,

W_1, W_2, W_1' ja W_2' toisistaan riippumatta kukin suoraa sidosta, happea tai ryhmää $>N-Y$,

W_3, W_4, W_3' ja W_4' kukin suoraa sidosta tai $-NH-$,

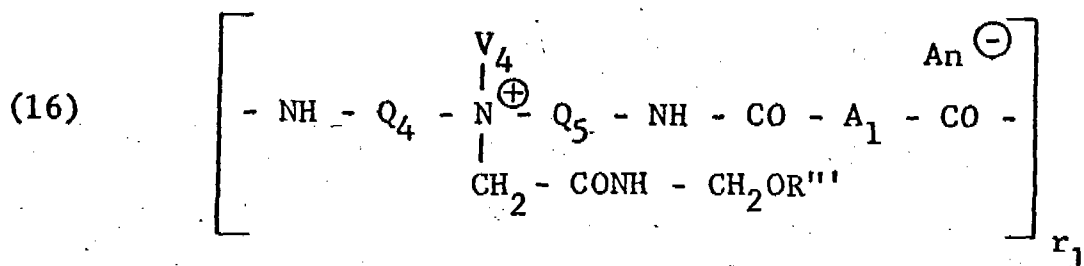
$-CO-A-CO-$ ja $-CO-A'-CO-$ kukin moniemäksisen karbonihapon tähdettä,

r ja p kumpikin 1-10000 ja s 1-10, ja

$n, An^{\ominus}, R''$ ja Y tarkoittavat samaa kuin vaatimuksissa 29-38 jolloin vähintään yksi ryhmistä V_3, R_7, V_3', R_7' ja Y tarkoittaa kaavan (5a) $-Q'-CO-\underset{\substack{| \\ Y}}{N}-CH_2-OR''$ mukaista ryhmää ja mikäli n on suurempi

kuin 1, kumpikin ryhmistä R_7 tai V_3 ja kumpikin ryhmistä R_7' tai V_3' toisistaan riippumatta tarkoittavat vetyä, mahdollisesti halogeenilla, syanolla, hydroksyyllillä, alempialkoksilla substituotua alempialkyyliä, bentsyyliä, tai kaavan (5a) mukaista ryhmää, tai kukin yksittäiset R_7 ja R_7' yhdessä viereisen R_7 vast. R_7' ja niitä yhdistävän ryhmittä $>N-Q_2-N<$ ja $>N-Q_2'-N<$ kanssa, tarkoittavat kaksiarvoista heterosyklistä tähdettä, erityisesti piperatsinorengasta.

40. Patenttivaatimuksen 39 mukaiset kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t t u siittä, että kationinen osa on peräisin polymeerisistä yhdisteistä, jonka kaava on



jossa Q_4 ja Q_5 kukin tarkoittaa C_2-C_4 -alkyleeniä, R'' vetyä tai metyyliä,

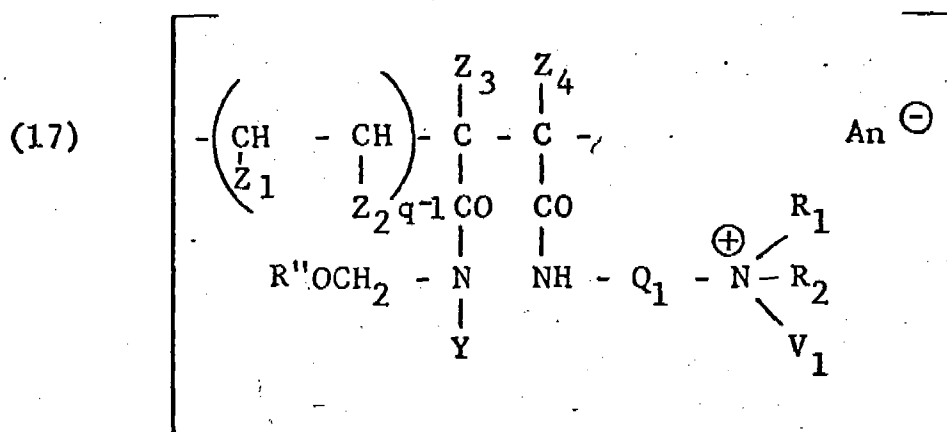
A_1 alifaattisen C_2-C_4 -dikarbonihapon tähdettä, ja

r_1 lukua 2-100 ja

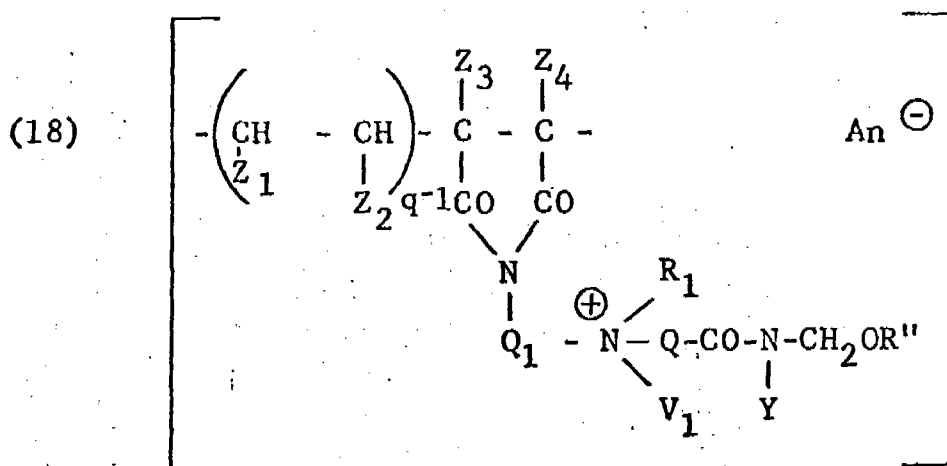
$An^{\ominus}$ samaa kuin vaatimuksessa 36.

41 Kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t t u siittä, että niiden kationinen aineosa on peräisin polymeerisistä tai kopolymeerisistä yhdisteistä jotka molekyylissään sisältävät

toistuvat yksiköt, joiden kaavat ovat



tai



joissa ryhmistä Z_1 ja Z_2 toinen tarkoittaa vetyä, ja toinen vetyä, alempialkyyliä, fenyyllisyanoa, karboksyyliä tai karbamoyyliä, Z_3 ja Z_4 toisistaan riippumatta vetyä tai alempialkyyliä, ja q lukua 1 tai 2 ja

R_1 , R_2 , V_1 , R'' , Q , Q_1 , Y ja An^- samaa kuin vaatimuksissa 29-38.

42. Jonkin patenttivaatimuksen 29-41 mukainen kationisesti modifioitu selluloosa-aine, t u n n e t t u siitä, että se on saatu käyttämällä mukana emäksisistä ryhmistä vapaata aminomuovi-esikondensaattia.

43. Patenttivaatimuksen 30 mukaiset kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t t u siitä, että kationinen osa on peräisin kaavan (4) mukaisesta yhdisteestä, jossa R_1 ja R_2 molemmat tarkoittavat metyyliä tai etyyliä, Q etyleeniä ja Y ja R'' vetyä.

44. Patenttivaatimuksen 29 mukaiset kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t t u siitä, että kationinen osa on peräisin kaavan (4) mukaisesta yhdisteestä, jossa R_1 ja R_2 molemmat tarkoittavat etyyliä, Q etyleeniä, Y vetyä ja R'' metyyliä.

45. Patenttivaatimuksen 29 mukaiset kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t u t siitä, että kationinen osa on peräisin kaavan (4) mukaisesta yhdisteestä, jossa R_1 ja R_2 molemmat tarkoittavat etyyliä, Q tarkoittaa etyleeniä, Y ryhmää $-CH_2OH$ ja R'' vetyä.

46. Patenttivaatimuksen 30 mukaiset kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t u t siitä, että kationinen osa on peräisin kaavan (4) mukaisesta yhdisteestä, jossa R_1 ja R_2 yhdessä niitä yhdistävän tyypiatomin kanssa tarkoittavat morfolinoa, Q tarkoittaa etyleeniä, Y ja R'' vetyä.

47. Patenttivaatimuksen 33 mukaiset kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t u t siitä, että kationinen osa on peräisin kaavan (7) mukaisesta yhdisteestä, jossa R_3 ja R_4 tarkoittaa metyyliä, R_5 ryhmää $-Q-CO-N-CH_2OH$, Q ja Q_1 kumpikin etyleeniä, ja Y vetyä.

48. Patenttivaatimuksen 33 mukaiset kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t u t siitä, että kationinen osa on peräisin kaavan (7) mukaisesta yhdisteestä, jossa R_3 tarkoittaa ryhmää $-Q-CO-N-CH_2OH$, R_4 ja R_5 yhdessä niitä yhdistävän ryhmityksen $\geq N-Q_1-N \leq$ piperatsinoa, Q metyleeniä tai etyleeniä ja Y vetyä.

49. Patenttivaatimuksen 38 mukaiset kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t u t siitä, että kationinen osa on peräisin kaavan (12) mukaisesta yhdisteestä, jossa R_1' , R_2' ja V_1' yhdessä niitä yhdistävän tyypiatomin kanssa tarkoittavat pyridiinirengasta, Q' tarkoittaa etyleeniä, ja $An^{\ominus}$ kloori-onia.

50. Patenttivaatimuksen 38 mukaiset kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t u t siitä, että kationinen osa on peräisin kaavan (12) mukaisesta yhdisteestä, jossa R_1' ja R_2' yhdessä niitä yhdistävän tyypiatomin kanssa tarkoittavat morfolinoa, V_1' tarkoittaa metyyliä, Q' metyleeniä ja $An^{\ominus}$ kloori-onia.

51. Patenttivaatimuksen 38 mukaiset kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e t u t siitä, että kationinen osa on peräisin kaavan (13) mukaisesta yhdisteestä, jossa R_1'' , R_2'' ja V_1' kukin tarkoittaa etyyliä, R_3' ryhmää $-Q'-CO-NH-CH_2OH$, Q' ety-

leeniä, Q'_1 propyleeniä ja $An^{\ominus}$ bromi-iona.

52. Kationisesti modifioidut selluloosa-aineet, t u n n e -
t u t siitä, että kationinen osa on peräisin kaavan
 $(CH_3)_3 N^+CH_2CH_2OCONHCH_2OH Cl^{\ominus}$ mukaisesta yhdisteestä.

53. Menetelmä patenttivaatimuksen 29-52 mukaisten kationises-
ti modifioitujen selluloosa-aineiden valmistamiseksi, t u n n e t-
t u siitä, että selluloosa-ainetta käsitellään vähintään yhden,
mahdollisesti eetteröidyn N-metyloliamidiryhmän sisältävällä pa-
tenttivaatimuksen 29-52 mukaisella emäksisellä yhdisteellä ja mah-
dollisesti emäksisistä ryhmistä vapaalla aminomuoviesikondensaatil-
la ja käsitelty selluloosa-aine lämpökiinnitetään.

54. Jonkin patenttivaatimuksen 29-52 mukaisten kationisesti
modifioitujen selluloosa-aineiden käyttö teollisuusjätevesien puh-
distamiseksi.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

H 1266/73

H 3161/74

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR

GB

P 1082 880 (108 b "/20)

NO

SE

US

P ~~108 b~~ 3652540 (108 b "/04)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

20/6-84 Aulisio *[Signature]*

Allekirjoitus