



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 67327

C (45) Patentti myönnetty 11.03.1985
Patent beviljat

(51) Kv. Ik. ³/Int. Cl. ³ B 31 F 1/12

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(21) Patentihakemus — Patentansökningsdag 763594

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 14.12.76

(23) Aikupäivä — Giltighetsdag 14.12.76

(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 16.06.77

(44) Nähtävöksiäminen ja kuuljulkaisu pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 30.11.84

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 15.12.75

07.05.76 USA(US) 640664, 684427

- (71) Rohm and Haas Company, Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania, USA(US)
- (72) Joseph John Latimer, Perkiomenville, Pennsylvania, Travis Edward Stevens, Ambler, Pennsylvania, USA(US)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Menetelmä paperin rypyttämiseksi - Förfarande för kräppning av papper

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään paperin rypyttämiseksi, sellaisen paperin kuin toalettipaperin, kasvopyyhkeen ja pyyhelinakrepin aikaansaamiseksi, jotka voidaan uudestaan liettää tai hajottaa veteen, niin että aineet voidaan helposti huuhtoa alas toaleteissa, ja menetelmällä valmistettuun paperiin.

Rypyttäminen on keino lisätä paperin neliömetripainoa puristamalla sitä mekaanisesti kokoon paperikoneen suunnassa. Tavallisesti tämä suoritetaan sovittamalla kaavinterä kuivainta, kuten Yankee-konetta vastaan koneen käydessä. Tämä vaikuttaa moniin koneen suunnassa mitattuihin ominaisuuksiin. Koneen poikkisuuntaiset ominaisuuskäyrät vaikuttavat kuitenkin normaaleilta. Paperin rypytysteknologiassa käytetään useita termejä, jotka kohdistuvat itse rypypaperiin. Koska näiden riippuvuus toisistaan ei ole yksinkertaista voivat alla olevat määritelmät olla avuksi:

BW_y = neliömetripaino Yankee-kuivaimella

BW_r = neliömetripaino kelaustelalla

BW_w = neliömetripaino uudelleenrullauksessa

L_y = pituus Yankee-telalla/ BW_y

L_r = pituus kelaustelalla/ BW_y

L_w = pituus uudelleenrullauksessa/ BW_y

$$\text{Prosentuaalinen rypytys} = \frac{L_y - L_r}{L_y} \quad \text{tai} \quad \frac{L_y - L_w}{L_y} \times 100$$

(riippuen siitä onko arki rullattu ainoastaan kerran tai onko se läpikäynyt uudelleenrullaustoimituksen).

Kuten yllä olevista suhteista ilmenee on arkin neliömetripaino Yankee-telalla ennen kreppausta kaikkien laskelmien vakiotekijä ja arkin todellinen neliömetripaino (BW_y). Varsinaisessa teollisessa käytännössä prosentuaalinen rypytys lasketaan luonnollisesti Yankee-telan nopeuden ja kelaustelan nopeuden erona jaettuna Yankee-telan nopeudella. Tapauksissa, joissa arkki sen jälkeen saatetaan kulkemaan uudelleenkelaukseen läpi osa rypytyksestä oikenee ja tämä mitataan yleensä pituuserona eikä nopeuserona.

Paperinvalmistuksessa voidaan rypytyksen säätöainetta lisätä paperikoneen märkääpään tai suihkuttaa paperille tai kuivaajalle paperin tarttumisen säätämiseksi, ja siten aikaansaada paras mahdollinen rypytys alhaisilla ratamurtumilla. Tämän lisäksi rypytyksen säätöaine aikaansaa suojaavan päällystyksen kuivaajan metallipinnalle, mikä vähentää rummun pinnan kulumista ja siten tämän pinnan uusinta-kiillotusta. Useimmat märkälujuuksia lisäävät aineet säätelevät jonkin verran rypytystä, mutta ei-märkälujat kreppipaperit tarvitsevat usein rypytyksen säätöaineita.

Aikaisemmin on ehdotettu määrättyjä aineita paperin säädetyin tarttumisen aikaansaamiseksi kuivausrumpuun, niin että kun kaavinterää käytetään kuivatun paperiradan kuorimiseksi rummulta aiheuttavat aineet tarttumista rumpuun siinä määrin, että rypytystä tapahtuu, mutta ilman että rumpu turmeltuisi tai rata murtuisi. Epäkohtana useimmissa näissä tunnetuissa aineissa on, että ne lisäävät paperin märkälujuuksia ja/tai liimauslujutta ja näin ollen paperia ei voida hel-

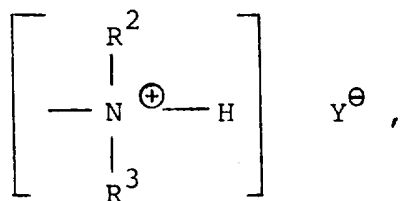
posti liettää uudelleen eikä se hajoa helposti jätevesijärjestelmissä. Eräs poikkeus on esitetty US-patenttijulkaisussa n:o 3 640 841, jossa on selostettu polyamiini-polyamidi, joka voidaan alkyloida tai kvaternisoida ja jonka on mainittu aikaansaavan kuivalujuutta vaan ei märkälujuutta. US-patenttijulkaisuissa n:ot 3 678 098, 3 694 393 ja 3 702 799 on selostettu additiopolymeerejä, joista muutamat ovat käyttökelpoisia esillä olevassa keksinnössä, jotka on valmistettu etyleenisesti tyydyttämättömistä monomeereista, joissa on amiiniyksikköjä, jolloin ainakin osa amiiniyksiköistä on kvaternisoitu epihalohydriinillä vesiliukoisten polymeerien aikaansaamiseksi ja jolloin kvaternäärisillä ammoniumryhmillä on toinen molemmista rakenteista, riippuen pH:sta kovetuksessa.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti märkälujuus ja liimaus eivät ole toivottavia. US-patenttijulkaisussa n:o 3 694 393 on maininta että käytetyn amiinin kvaternisointiastetta voidaan vaihdella, katso esim. palsta 4, rivit 49-59. Samoin on US-patenttijulkaisussa n:o 3 702 799, palstalla 6, rivit 10-19 esitetty, että käytetyn epihalohydriinin määrä on ekvivalenttinen minkä tahansa amiiniyksikköjen suhteen kanssa, joilla halutaan kvaternisoida, vaikka tätä ei ole esitetty kriittiseksi. Itse asiassa kaikissa näiden patenttien esimerkeissä on käytetty epihalohydriiniä ylimäärin siihen nähden, mitä tarvitaan kvaternisoimaan 100 % amiiniyksiköistä, mikä antaa kvaternisoiduilla aineilla käsitellylle paperille tai paperille, joka on saatu massasta, joihin näitä aineita on lisätty, märkälujuus- ja liimausominaisuuksia.

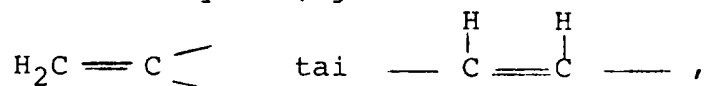
Nyt on havaittu, että määrätyt polymeerit antavat paperille hyvän tarttuvuuden kuivaajan pintaan tehokkaan rypytyksen aikaansaamiseksi ja silti paperi voidaan liettää uudelleen tai hajottaa helposti jätevesijärjestelmissä.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on näin ollen aikaansaada menetelmä paperin rypyttämiseksi sovittamalla rypyttämisaapuainetta sisältävä paperirata kuumalle kuivauspinnalle ja kaapimalla rata pinnalta kohdassa, jossa radan kosteuspitoisuus on 2-50 paino-%, jolloin tarttumisen ja kaapimisen

yhdistelmä aiheuttaa paperin rypyttymisen, ja keksinnön mukaan käsitellään paperirataa tai paperimassaa, josta sen jälkeen muodostetaan rata, 0,05-7 %:lla kuivasta kuidusta laskettuna vesiliukoista additiopolymeeriä, joka sisältää amiinisulayksikköjä, joilla on kaava

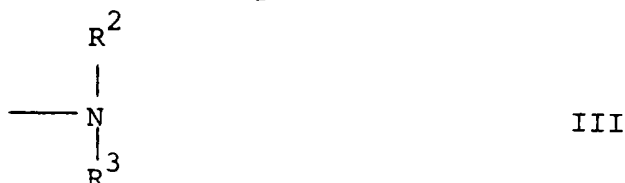


jossa R^2 ja R^3 tarkoittavat vetyä tai C_1 - C_4 -alkyyliä tai muodostavat yhdessä sykloalifaattisen tai sykloaromaattisen renkaan ja Y on anioni, ja mahdollisesti yksikköjä, jotka sisältävät kvaternäärisiä ammoniumryhmiä ja/tai yksikköjä, jotka on johdettu ainakin yhdestä muusta monoeteenisesti tyydyttämättömästä monomeeristä, joka sisältää ryhmän, jolla on kaava



jolloin polymeeri sisältää riittävästi aminosularyhmiä, jotta rypytetty paperi on uudestaan kuidutettavissa ja rata tarttuu kuivauspintaan.

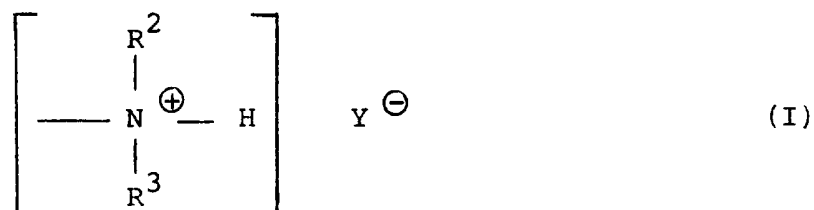
Ennen suolamuotoon muuttumista amiiniryhmillä on kaava:



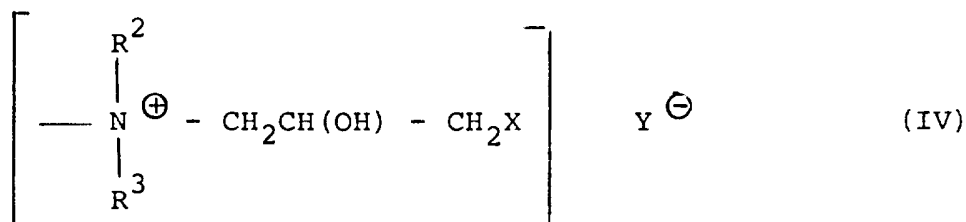
ja aikaansaadaan lisäämällä polymeroituvaa etyleenisesti tyydyttämätöntä amiinipitoista monomeeria.

Polymeereissä kvaternisointiaste, jos sitä on lainkaan, on sellainen että polymeerissä on suhteellisen suuri osa vapaita amiiniryhmiä suhteessa kvaternisoituihin amiiniryhmiin, joka on 20:0 - 1:1 ekvivalenttipohjalta. Samat suhteet pätevät amiinisulameeriyksikköihin I kvaternääristen meeriyksikköjen IV plus V suhteen alla.

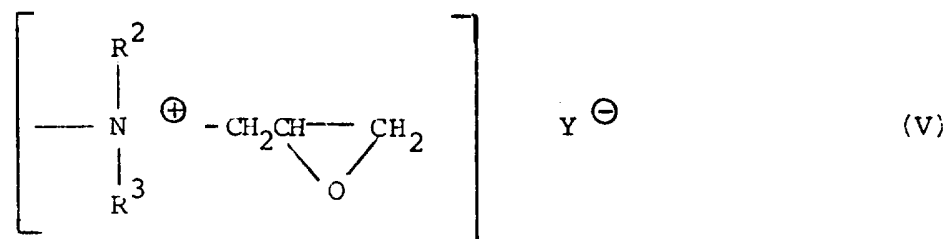
Polymeeri sisältää yksikköjä, jotka on johdettu additiopolymeroituvasta etyleenisesti tyydyttämättömästä amiinia sisältävästä monomeeristä, jotka yksiköt sisältävät ryhmiä joilla on kaava:



ja mahdollisesti (a) ryhmiä, joilla on kaava:



ja/tai



joissa R^2 ja R^3 tarkoittavat vetyä tai C_1 - C_4 -alkyyliä, joista esimerkkejä ovat metyyli ja tertiäärinen butyyli, tai yhdessä voivat muodostaa sykloalifaattisen tai sykloaromaattisen renkaan joista esimerkkejä ovat pyridyyli ja oksatsoliini, X on jodi, bromi tai kloori ja Y on anioni, ja/tai (b) yksikköjä, jotka on johdettu vähintään yhdestä monoetyleenisesti tyydyttämättömästä monomeeristä,

Sopivia amiinia sisältäviä monomeerejä, joita erikseen on nimitetty monomeereiksi VI, jotka ovat käyttökelpoisia polymeerin tekemiseksi vesiliukoiseksi ja jotka joissakin tapauksissa antavat kvaternäärisiä ryhmiä, ovat sellaiset, jotka on mainittu US-patenttijulkaisussa n:o 3 671 472. Erityisiä esimerkkejä edullisista aineista ovat dime-tyyliaminometyyli(met)akrylaatti, dietyyliaminoetyyli(met)akrylaatti, tertiäärinen butyyliaminoetyyli(met)akrylaatti, N-metyylidiallyyliamiini, vinylibensyylidimetyyliamiini, oksatsolidinyylietyyli(met)-akrylaatti ja aminoetyyli(met)akrylaatti. Muita esimerkkejä amiiniryhmiä antavista yhdisteistä ovat:

N-(3-dimetyyliamino)propyylimetakryyliamidi

N-(β -dimetyyliamino)etyyliakryyliamidi

N-(β -dimetyyliamino)etyylimetakryyliamidi

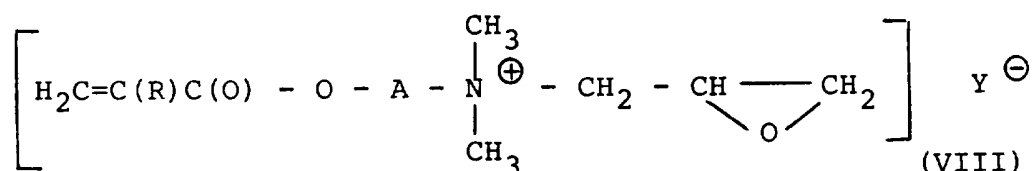
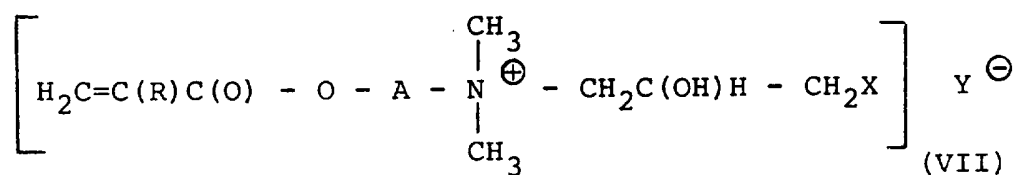
10-aminodekyylivinyylieetteri

8-amino-oktyylivinyylieetteri

dietyyliaminoheksyylietakrylaatti
dietyyliaminoetyylivinyylieetteri
5-aminopentyylivinyylieetteri
3-aminopropyylivinyylieetteri
2-aminoetyylivinyylieetteri
2-aminobutyylivinyylieetteri
4-aminobutyylivinyylieetteri
dimetyyliaminoetyylivinyylieetteri
N-(3,5,5-trimetyyliheksyyli)aminoetyylivinyylieetteri
N-sykloheksyyliaminoetyylivinyylieetteri
N-metyyliaminoetyylivinyylieetteri
N-2-etyyliheksyyliaminoetyylivinyylieetteri
vinyyli- β -dimetyyliaminopropionaatti
3-dimetyyliamino-2,2-dimetyylipropyylimetakrylaatti
N-hydroksietyyli-2,4,4-trimetyylipyrrolidiinin metakrylaatti
1-dimetyyliamino-2-propyylimetakrylaatti
 β -morfolinoetyylimetakrylaatti
4-(β -akryylioksietyyli)-pyridiini
3-(β -metykaryylioksietyyli)-pyridiini
 β -pyrrolidinoetyylivinyylieetteri
5-aminopentyylivinyylisulfidi
 β -hydroksietyyliaminoetyylivinyylieetteri
(N- β -hydroksietyyli-N-metyyli)aminoetyylivinyylieetteri
hydroksietyylidimetyyli(vinyylioksietyyli)ammoniumhydroksidi
2-vinyylipyridiini
3-vinyylipyridiini
4-vinyylipyridiini
2-metyyli-5-vinyylipyridiini
5-metyyli-2-vinyylipyridiini
4-metyyli-2-vinyylipyridiini
2-etyyli-5-vinyylipyridiini
2,3,4-trimetyyli-5-vinyylipyridiini
3,4,5,6-tetrametyyli-2-vinyylipyridiini
3-etyyli-5-vinyylipyridiini
2,6-dietyyli-4-vinyylipyridiini
2-isopropyyli-4-nonyyli-5-vinyylipyridiini
2-metyyli-5-undekyyli-3-vinyylipyridiini
3-dodekyyli-4-vinyylipyridiini
2,4-dimetyyli-5,6-dipentyyli-3-vinyylipyridiini
2-dekyyli-5-(α -metyylivinyyli)-pyridiini

3-(4-pyridyyli)-propyylimetakrylaatti
 2-(4-pyridyyli)-etyylimetakrylaatti
 2-(4-pyridyyli)-etyyliakrylaatti
 3-metakryylioksipyridiini

Eräs edullinen vesiliukoinen additiopolymeeri on johdettu edellä mainituista etyleenisesti tyydyttämättömistä additiopolymeroitavista amiinia sisältävistä monomeereistä ja joissakin tapauksissa monomeereistä, jolla on toinen tai molemmat seuraavista kaavoista:

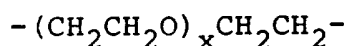


joissa

R on vety tai metyyli,

X on jodi, bromi tai kloori,

A on (C₂-C₆)-alkyleeniryhmä, jossa vähintään kaksi hiiliatomia on ketjussa toisiinsa liittyneiden O- ja N-atomin välissä tai A voi olla polyoksietyleeniryhmä, jolla on kaava:



jossa

X on 1-11, ja

Y on anioni, kuten halogeeni-ioni (kloori, bromi, tai jodi) tai jonkin muun hapon anioni, kuten nitraatti, fosfaatti, happofosfaatti, sulfaatti, bisulfiitti, metyyliisulfaatti, karboksylaatti, sulfonaatti, sulfamaatti, asetaatti, sitraatti, formiaatti, propionaatti, glukonaatti, laktaatti, glykolaatti, oksalaatti, akrylaatti ja α-metyyliakryylioksisasettaatti.

Y on edullisesti sellaisen hapon anioni, jonka ionivakio (pK_a) on 5,0 tai pienempi, so. sellainen dissosiaatio, että vetyionikonsentraatio on ainakin 10⁻⁵. Kun niitä käytetään ovat funktionaaliset ryhmät yhdisteissä VII ja VIII läsnä määrässä, joka riippu pH:sta.

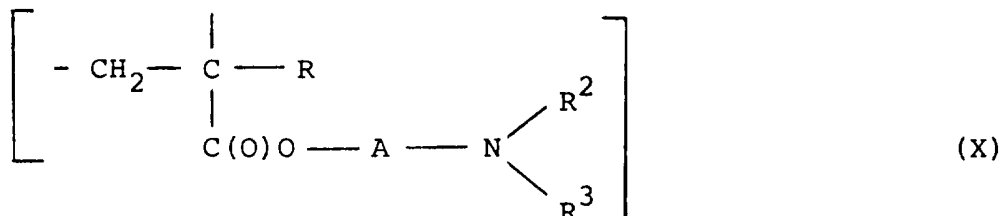
67327

Yhdisteissä VII ne ovat vallitsevina alhaisessa pH:ssa kun taas yhdisteissä VIII ne ovat vallitsevina korkeassa pH:ssa. Polymeerin täytyy sisältää aminomonomeerin (VI) yksikköjä, mahdollisesti yhdessä ainakin yhden muun monoetyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin kanssa, jossa on ryhmä, jolla on kaava:

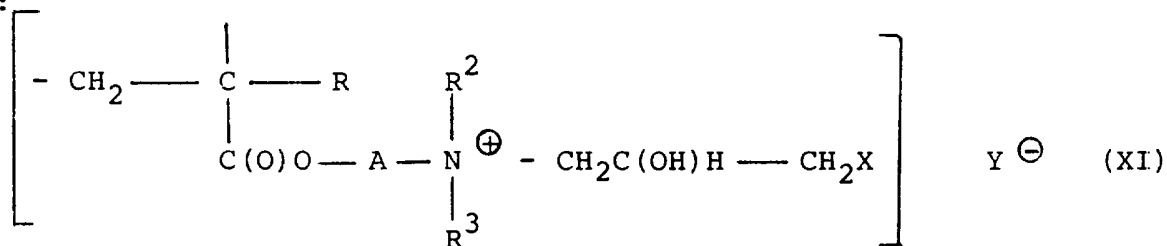


Monomeerien määrä ja suhteet ovat sellaiset, että polymeeri on vesiliukoinen, kun se muutetaan polymeerin aminoainesosan orgaaniseksi tai epäorgaaniseksi happoadditiosuolaksi, niin että paperi on uudelleen lietettävissä suolan vesiliukoisuuden ansiosta. Monomeerien VII, VIII, VI ja II suhteelliset määrät ovat vaihdeltavissa sillä edellytyksellä, että niihin on liitetty vapaita aminoryhmiä yllä mainituissa suhteissa kvaternisoituihin amiiniryhmiin. Amiinimonomeerin määrä, alla olevan monomeerisuolan IX edullisessa muodossa, on yleensä 10-100 paino-% yllä mainitulla edellytyksellä mitä tulee kvaternisoinnin laajuuteen, jos yhtään.

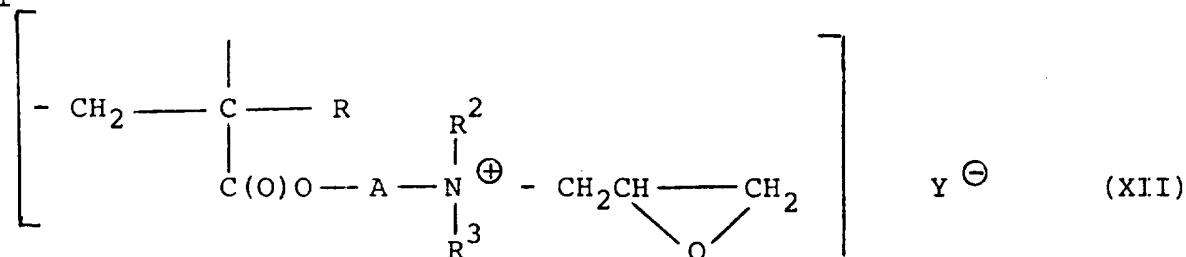
Polymeeri sisältää edullisesti yksikköjä, joilla on kaava:



mahdollisesti ja toisinaan edullisesti yksikköjen kanssa, joilla on kaava:



ja/tai



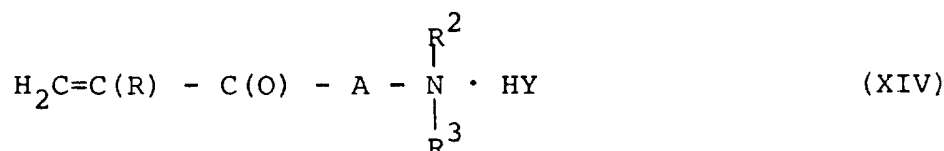
ja tavallisesti yksikköjen kanssa, jotka ovat peräisin yllä olevasta monomeeristä II, jossa symboleilla on edellä mainittu tarkoitus.

Haluttaessa voidaan kvaternisoidut ryhmät lisätä polymeeriin lukuisilla tavoilla.

Kvaternääriset ryhmät voidaan lisätä saattamalla epihalohydriini, jolla on kaava:



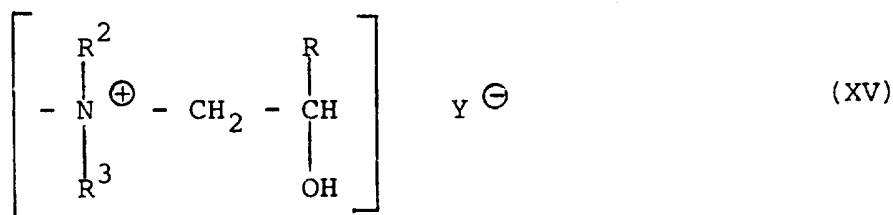
reagoimaan monomeerin kanssa, jolla on kaava:



tai polymeerin kanssa, joka sisältää sellaisen monomeerin yksikköjä, jossa A, X, Y, R, R² ja R³ tarkoittavat samaa kuin yllä.

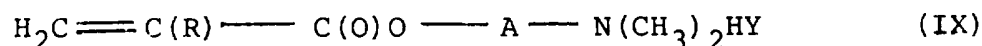
Lisää tai muita kvaternäärisiä ryhmiä voidaan lisätä saattamalla alkyleenioksidi reagoimaan yllä olevan monomeerin (XIV) tai tällaisen monomeerin polymeerin kanssa. Kun sekä epihalohydriiniä että alkyleenioksidia käytetään, saadaan jälkimmäisestä edullisesti korkeintaan 50 % kvaternäärisistä ryhmistä polymeerissä.

Reaktio alkyleenioksidin kanssa antaa polymeerille ryhmiä, joilla on kaava:

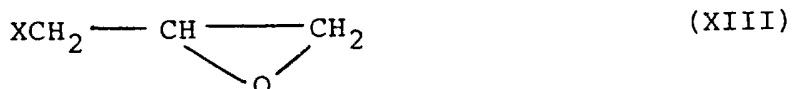


jossa R on vety tai metyyli.

Siten voidaan esimerkiksi suola tai emäksinen esteri, jolla on kaava:

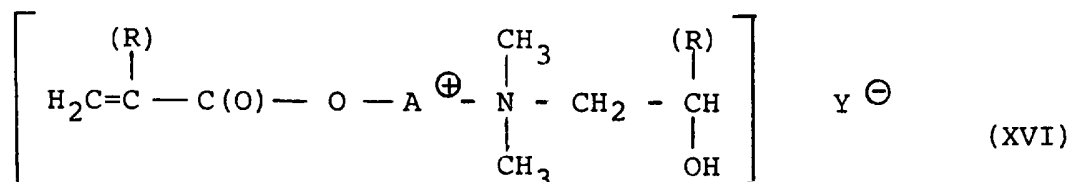


saattaa reagoimaan happamissa olosuhteissa epihalohydriinin kanssa, jolla on kaava:



jossa A, R, N, X ja Y tarkoittavat samaa kuin yllä.

Vaihtoehtoisesti voidaan kaavan IX esterisuola saattaa reagoimaan alkyleenioksidin, kuten etyleenioksidin tai propyleenioksidin kanssa sellaisen yhdisteen aikaansaamiseksi, jolla on kaava:



jossa A, R ja Y tarkoittavat samaa kuin yllä. Reaktio voidaan suorittaa lämpötilassa, joka on huoneen lämpötilan ja noin 80°C:n välillä. Yleensä prosessia tulee säätää niin, että lämpötila ei pääse ylittämään noin 80°C ja edullisesti on vältettävä lämpötiloja, jotka ylittävät 50°C. Reaktio suoritetaan sopivimmin vesipitoisissa väliaineissa, edullisesti vedessä. Lähtösuolat (IX) ja epihalohydriini (XIII) ovat riittävän vesiliukoisia, niin että vesi on täysin sopiva reaktioväliaine. Käytetyn epihalohydriinin määrä on edullisesti alle 130 % stökiometrisestä määrästä. Vesipitoinen väliaine voi sisältää veteen sekoittuvaa apuliuotinta, kun A on alkyleeniryhmä, jossa on 4 tai useampia hiiliatomeja. Reaktio ei tarvitse katalyyttiä. Siksi on olennaista, että pH pidetään happamalla puolella reaktion aikana ei-toivottujen sivureaktioiden välittämiseksi. Reaktio on nopea silloinkin kun se aloitetaan huoneen lämpötilasta. Sen loppupiste voidaan helposti määrittää seuraamalla amiinitititterin laskua (amiinipitoisuus milliekvivalentteina per gramma liuosta) kun amiiniryhmä kvaternisoituu. Yleensä epihalohydriinin tai alkyleenioksidin lisäys vesipitoiseen lähtösuolaliuokseen suoritetaan niin nopeasti kuin mahdollista säätämällä lämpötilaa reaktiojärjestelmässä. Polymerisaatioinhibiittori voi olla läsnä reaktioväliaineessa. Esimerkkejä inhibiittoreista ovat hydrokinonin monometyylieetteri, hydrokinoni ja fenotiatsiini. Inhibiittorin määrä voi olla 0,01 % - 1 % lähtösuolan (IX) painosta. Kaavan XI ryhmän A hiiliatomit voivat olla suorassa ketjussa tai haarautuneita. Yleensä on kuitenkin edullista, että ryhmän A välittömästi typpiin sitoutuneessa hiiliatomissa on ainakin yksi vetysubstituentti sen varmistamiseksi, että reaktio ei ole steerisesti estynyt. Yksi vetyatomeista yhdessä tai useammassa tai kaikissa polyoksietyleeniryhmän etyleeniryhmissä, jotka kuvaavat ryhmää A voidaan korvata metyyli-ryhmällä.

Epihalohydriini (XIII) voi olla epijodihydriini tai epibromihydriini, mutta on edullisesti epikloorihydriini. Samoin monomeerin (IX) suola voi olla mikä tahansa happoadditiosuola, kuten hydrojodidi tai hydrobromidi, mutta on edullisesti sitraatti tai sulfaatti, mikä sallii korkeita polymeerin kiintoainepitoisuuksia, ja vähemmän edullisesti asetaatti, hydrokloridi tai typpihapon kanssa muodostunut suola. Toinen tai molemmat typpiatomien metyyli-ryhmistä voidaan korvata sykloheksyyli- tai muulla alkyyli-ryhmällä, mutta kaavan IX yhdiste, jossa nämä ryhmät ovat kumpikin metyyli, reagoi niin paljon nopeammin epihalohydriinin kanssa kuin se, jossa ne ovat etyyli, että dimetyyliyhdiste on luultavasti käytännössä paras.

Saadut monomeeriset yhdisteet, joita voidaan käyttää tässä keksinnössä käytettyjen polymeerien valmistukseen, ovat yhdisteitä, joilla on kaavat VII ja VIII sekä XVI yllä. Niitä saadaan suuria saantoja (yli 90 %) vesipitoisessa reaktioväliaineessa. Reaktiotuotteet voidaan väkevöittää tai jopa erittää reaktioväliaineesta, johon ne ovat liuenneet, haihduttamalla vettä, edullisesti tyhjiössä. Niitä voidaan kuitenkin varastoida saadussa vesiliuosmuodossaan. Kaavan IX monomeerejä voidaan tietenkin polymeroida ja polymeeri sen jälkeen osittain kvaternisoida, kuten saattamalla reagoimaan epihalohydriinin ja/tai alkyleenioksidin kanssa.

Kvaternisoidut monomeerit ovat additiopolymeroitavat ja tätä tarkoitusta varten voidaan niiden vesiliuoksia käyttää suoraan. Voidaan käyttää mitä tahansa tunnettua polymerointi-initiaattoria tai vapaa radikaalityyppejä, joka on tehokas vesipitoisissa järjestelmissä. Esimerkkejä ovat tert-butyylivetyperoksidi, ammoniumpersulfaatti ja alkalimetallipersulfaatti, kuten natrium- tai kaliumpersulfaatit. Niitä käytetään tavanomaisena 0,1-2 paino-%:n annoksena monomeerin painosta laskettuna. Niitä voidaan käyttää natriumhydrosulfiitin tai muiden pelkistimien kanssa redox-järjestelmissä. Polymerointi voidaan aikaansaada säteilyllä.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettyinä ovat kaavojen VII ja VIII monomeerit suoraan käyttökelpoisia kopolymerointiin ja saatu kopolymeri voi sisältää 0,2-5 paino-% kvaternäärisiä yksikköjä.

Vaihtoehtoinen menetelmä kvaternäärisiä ryhmiä sisältävien polymeerien valmistamiseksi on saattaa epihalohydriini ja/tai alkyleeni-

oksididi reagoimaan polymeerin kanssa, joka sisältää 10-100 paino-% kaavan IX yllä mainittua amiinisuolaa. Tällainen polymeeri voidaan valmistaa polymeroimalla amiinisuola, jolla on kaava IX suoraan tai polymeroimalla vastaava amiini vapaassa emäsmuodossa ja neutraloimalla se sen jälkeen hapolla amiinipolymeerin suolan muodostamiseksi. Tunnetaan lukuisia menetelmiä kaavan IX amiinisuolojen ja vastaavien vapaassa emäsmuodossa olevien amiinien polymeroimiseksi (mukaanluetuna kopolymerointi tämän termin merkityksessä) ja mitä tahansa näistä menetelmistä voidaan käyttää. Voidaan käyttää tavanomaisia emulsio- tai suspensio-, bulkki- ja liuospolymerointimenetelmiä. Mitä tahansa yllä mainittua kaavan VII kvaternäärisen ammoniumyhdisteen kopolymerointiin käytettyä komonomeeriä voidaan käyttää kaavan IX amiinisuolojen tai vastaavan vapaassa emäsmuodossa olevan amiinin kanssa.

Epihalohydriinin ja polymeerisuolan reaktio voidaan suorittaa samalla tavoin ja samoissa olosuhteissa kuin epihalohydriinillä ja kaavan IX monomeerillä. Polymeeri voidaan liuottaa veteen tai se voi olla läsnä vesipitoisen lateksin muodossa, joka on saatu emulsiopolymeroinnilla. Epihalohydriiniä ja/tai alkyleenioksidia käytetään, jos ollenkaan, stökiometrisesti ekvivalenttisessa suhteessa polymeerissä olevien amiiniyksikköjen osan muuttamiseksi kvaternäärisimmiksi ammoniumyksiköiksi 20:1 - 1:1 asti amiinin ekvivalenttipohjalta kvaternääriseen suolaan nähden.

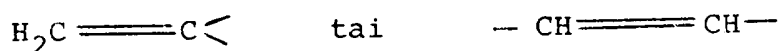
Kuten yllä on ehdotettu saadaamiinisuola polymeerin (homopolymeerin tai kopolymeerin) ja epoksiyhdisteen reaktiossa polymeeri, jossa on yllä mainittujen kaavojen XI ja XII kvaternäärisiä ammoniumryhmiä sisältäviä yksiköjä. Yhdisteiden XI ja XII suhteelliset määrät riippuvat tarkoista reaktio-olosuhteista, mutta näitä yksiköjä on tyypillisessä tapauksessa läsnä suurin piirtein XI-muodossa. pH:n alentaminen ilmeisesti vähentää yhdisteen XII suhdetta. pH-arvoissa 6 tai sen alle yhdisteen XII glysidyyli ryhmästä johtuva geeliytymistäipumus estyy (tai katoaa mahdollisesti kokonaan XII-ryhmien poissaolosta tai melkein täydellisestä poissaolosta johtuen pH-arvossa alle 3) kun taas pH:n nostaminen neutraaleihin tai emäksisiin olosuhteisiin johtaa kopolymeerin nopeaan kovettumiseen jopa huoneen lämpötilassa liukenemattomaan olotilaan, mitä korkeampi pH ja väkevyys polymeerilla on sitä nopeampi kovettuminen. Ilmeisesti ryhmät XI muuttuvat ryhmiksi XII, kun pH tehdään emäksiseksi ja glysidyyli ryhmien alkali-katalysoidut muutokset voivat aiheuttaa poly-

meerin kovettumisen ja tulemisen liukenemattomaksi. Esillä olevassa tapauksessa pH:n on oltava 6 tai alle, edullisesti 3-5.

Vesiliukoisia kopolymeerejä, jotka sisältävät kaavan XI yksikköjä riippumatta siitä, onko kaavan XII yksikköjä myös läsnä tai ei, voidaan valmistaa kopolymeroimalla monomeerejä VII, IX ja II yhdessä VIII kanssa tai ilman tai kopolymeroimalla monomeerejä IX ja II ja sen jälkeen osittain kvaternisoimalla IX. Mukaanluettuna ovat kationisen luonteen omaavat kopolymeerit, joissa on korkeintaan 25 paino-% happoa sisältäviä yksikköjä (kuten akryylihapon tai metakryylihapon yksikköjä) massaansa tai paperiin suoritettun lisäyksen aikana. Yleensä saadaan parhaimmat tulokset, kun kationinen kopolymeeri sisältää 0-5 paino-% happoa sisältäviä yksikköjä. Happamien ryhmien lisääminen polymeeriin voidaan suorittaa (1) suoralla kopolymeroinnilla tai (2) kopolymeerissa olevien esteriyksikköjen tai monomeeristen esteriyksikköjen hydrolyysillä polymeroinnin, kvaternisoinnin tai muiden tunnettujen menetelmien aikana. Vaihtoehtoisesti voidaan osa happamista ryhmistä lisätä tavalla (1) ja osittain tavalla (2). Dialkyyliaminoalkyyliakrylaatin happosuola voidaan esim. kopolymeroida sellaisen hapon kuin akryylihapon kanssa sellaisen kopolymeerin aikaansaamiseksi, jossa on korkeintaan 25 paino-% happoa ja loput aminoalkyyliakrylaattia, jolloin kopolymeeri jälkeinpäin kvaternisoidaan epihalohydriinillä.

Amiinia sisältävät monomeerit yhdessä tai ilman kvaternäärisiä ammoniumsuolamonomeereja voidaan kopolymeroida muiden polymeroituvien etyleenisesti tyydyttämättömien monomeerien kanssa, erityisesti emulsiopolymerointimenetelmillä, käyttäen äsken mainittuja initiaattoreita tai redox-järjestelmiä, haluttaessa yhdessä sopivien ei-ionista tai kationista tyyppiä olevien emulgaattorien kanssa. Emulgaattoreina voidaan käyttää tert-oktyyli- tai tert-nonyylifenoksi-polyetoksietanoleja, joissa on noin 10-50 tai enemmän oksietyleeniryhmiä, oktadekyyliamiinisulfaattia, sykloheksyyliidietyyli-(dodekyyli)amiinisulfaattia, oktadekyyli-trimetyyliammoniumbromidia, polyetoksiamiineja tai kahden tai useamman tällaisen emulgaattorin seosta.

Mitä tahansa polymeroitavan etyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin lisäystä, jossa on ryhmä



voidaan käyttää tässä kopolymeroinnissa sellaisissa olosuhteissa, että polymerointiväliaine pysyy happamassa olotilassa, edullisesti pH-arvossa, joka ei ylitä kuutta, edullisesti pH-arvossa 1-3. Esi-
merkkejä monoetyleenisesti tyydyttämättömistä monomeereistä ovat α, β -monoetyleenisesti tyydyttämättömät hapot, kuten akryylihapo, metakryylihapo, itakonihapo, metakryylioksi-propionihap, ma-
leiinihapo ja fumaarihapo; (C_1 - C_{18})alifaattisten happojen vinyyli-
esterit, kuten vinyyliasetatti, lauraatti ja stearatti; akryyli-
hapon tai metakryylihapon esterit (C_1 - C_{18})alkoholien kanssa, (C_1 - C_{18})-
alkanolit mukaanluettuna, bensyylialkoholi, sykloheksyylialkoholi ja
isobornyylialkoholi, kuten metyyliakrylaatti tai metakrylaatti, etyy-
liakrylaatti tai metakrylaatti, butyyliakrylaattit tai metakrylaat-
ti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti tai metakrylaatti, oktadekyyliakry-
laatti tai metakrylaatti, hydroksietyylimetakrylaatti, hydroksipro-
pyylimetakrylaatti, metoksietoksietyyliakrylaatti tai metakrylaatti,
etoksietoksietyyliakrylaatti tai metakrylaatti, metoksietyyliak-
rylaatti tai metakrylaatti, etoksietyyliakrylaatti tai metakrylaat-
ti; vinyyliaromaattiset hiilivedyt mukaanluettuna styreeni, isopro-
penyyliitolueeni ja erilaiset dialkyylistyreenit, akrylonitriili,
metakrylonitriili, etakrylonitriili ja fenyyliakrylonitriili, akryy-
liamidi, metakryyliamidi, etakryyliamidi, N-metyloliakryyliamidi,
N-nomoalkyyli- ja N-dialkyyliakryylimidit ja metakryyliamidit, mu-
kaanluettuna N-monometyyli, -etyyli, -propyyli, -butyyli ja N-dime-
tyyli, -etyyli, -propyyli ja -butyyli, alkaryyliamidit, mukaanluet-
tuna N-monofenyyli- ja -difenyyliakryyliamidit ja metakryyliamidit;
vinyylieetterit, kuten butyylivinyylieetteri; N-vinyylilaktoni, kuten
N-vinyylipyrrolidoni; ja olefiinit, kuten etyleeni, fluoratut viny-
liyhdisteet, kuten vinylideenifluoridi; β -hydroksietyyliakrylaatti
tai metakrylaatti tai mikä tahansa hydroksyyliä sisältävistä tai
amiinia sisältävistä monomeereistä, jotka on mainittu US-patentin
n:o 3 150 112 palstoilla 2 ja 3; vinyylikloridi ja vinylideeniklori-
di; alkyylivinyyliketonit; mukaanluettuna metyylivinyyliketoni,
etyylivinyyliketoni ja metyyli-isopropenyylketoni; itakonidieste-
rit, jotka sisältävät yhden ainoan etyleenisen ryhmittymän mukaan-
luettuna itakonihapon dimetyyli-, dietyyli-, dipropyyli-, dibutyyli-
ja muut tyydytetyt alifaattiset monohydriset alkoholidiestarit,
difenyyli-itakonaatti, dibensyyli-itakonaatti, di(fenyylietyyli)-
itakonaattit; tyydytetyn alifaattisen monokarboksyylihapon allyyli-
ja metallyyliesterit mukaanluettuna allyyli- ja metallyyliasetatit,
alkyyli- ja metallyylipropionaattit, allyyli- ja metallyylivaleraa-

tit; vinyylitiofeeni; 4-vinyylipyridiini; vinyylipyrroli; ja etyleenisesti tyydyttämättömät monomeerit, jotka sisältävät kvaternäärisen ammoniumryhmän kuten metakryylioksietyylitrimetyyliammoniumkloridia ja akryylioksietyylitrimetyyliammoniumkloridia.

Tyydyttämättömien amiinien, niiden suolojen ja mahdollisten kvaternaattien suhde (a) vapaina amineina laskettuina suhteessa (b) monomeereihin, jossa on $H_2C=C<$ tai $-CH=CH-$ rakenteita on 10-100 (a):sta yhdessä 0-90 (b):n kanssa, edullisesti 10-50 (a) yhdessä 50-90 (b) kanssa, osien ollessa paino-osia ja kokonaismäärän 100. Esimerkkinä on 30 (a) ja 70 (b). Amiinin tai sen suolan pienemmissä pitoisuuksissa voi olla tarpeen lisätä jotakin yllä mainittua hydrofiilistä monomeeria, joka on alalla hyvin tunnettu, vesiliukoisuuden aikaansaamiseksi.

Suosittuja polymeerejä ovat sellaiset, joissa (a) amiinimonomeeri, sen suola ja mahdolliset kvaternääriset monomeerit, kukin laskettuna vapaana amiinina, ja (b) monomeerit, joissa on yksi tai useampi $H_2C=C<$ ja $-CH=CH-$ rakenne ovat läsnä suhteellisina määrinä, jotka paino-osina ovat 10-90 (a) ja 10-90 (b), edullisesti 20-40 (a) ja 60-80 (b), paino-osina, summan (a) + (b) ollessa 100. On huomattava, että esimerkit osuvat edullisten rajojen sisäpuolelle.

Vielä edullisempia ovat polymeerit, joissa (a) amiini, sen suola ja mahdollisesti mukaanluettuna sen kvaternäärinen muoto on akryylihapon ja/tai metakryylihapon aminoalkyyliesteri, jolloin monomeeri (b) on α, β -etyleenisesti tyydyttämättömän karboksyylihapon esterit, amidi tai nitrili, vinyyliaromaattinen hiilivety, vinyylieetteri, vinyylilaktoni, fluorattu vinyyliyhdiste, vinyyli- ja vinylideenihalidit, alkaanihapon vinyylialkanoliesterit, tyydyttämätön ketoni ja/tai allyyliyhdiste, ja jossa (a):n ja (b):n suhteelliset määrät ovat 10-50 (a) ja 50-90 (b), paino-osina. Kaikkein edullisimmin pääosa (yli 50 paino-%) monomeeristä (b) sisältää vähintään yhtä akryylihapon ja/tai metakryylihapon esterä.

Kaavan XI ja/tai XII monomeerin kopolymeerit ovat arvokkaita valmistettaessa hyvin rypytettyä paperia, joskin, kuten muualla tässä yhteydessä on mainittu, mitään kvaternäärisiä yksikköjä ei lankaan tarvita hyvien tulosten aikaansaamiseksi. Näillä ja muilla tässä selostetuilla vesiliukoisilla lineaarisilla polymeereillä voi olla viskoosi-

keskimääräisiä molekyyylipainoja, jotka vaihtelevat 25 000:n ja 1 000 000:n välillä tai yli, edullisesti välillä 50 000 ja 600 000, ja näitä kopolymeerejä voidaan valmistaa polymeroimalla kvaternäärisiä monomeereja tai niiden suoloja suoraan. Vaihtoehtoisesti voidaan valmistaa esim. dimetyyliaminoetyyliakrylaatin tai -metakrylaatin homopolymeeriä ja tämä amiinia sisältävä polymeeri voidaan samanaikaisesti kvaternisoida epikloorihydriinin ja metyylikloridin seoksen ainesosilla kvaternäärysten yksikköjen lisäämiseksi kopolymeeriin.

Kun halutaan polymeerejä, joilla on alhainen molekyylipaino, voidaan amiinin tai sen suolan polymerointi, mahdollisesti mainittujen muiden monomeerien kanssa, suorittaa korotetuissa lämpötiloissa, esim. 40-60°C:ssa tai yli orgaanisissa liuottimissa käyttäen tavanomaisia initiaattorijärjestelmiä. Emulsiopolymeroinneissa, joissa käytetään sellaisia intiaattoreita kuten ammoniumpersulfaattia yhdessä tai ilman natriumhydrosulfiittia, antavat merkaptaanit tai muut ketjunsiiroaineet nämä alhaisemmat molekyylipainot. Molekyyliapanoltaan korkeampia polymeerejä voidaan aikaansaada alhaisissa lämpötiloissa, kuten 5-10°C:ssa, orgaanisissa liuottimissa ja käyttäen 60 %:n pitoisuuksia tai yli ja laimentaen käsittelyn mahdollistamiseksi polymeroinnin edistytessä tai, mikäli emulsiopolymeroidaan jätetään ketjunsiiroaineet pois ja käytetään alhaisia initiaattoripitoisuuksia.

Kuivauspinta, johon paperi sovitetaan, on kaikkein edullisimmin Yankee-tela. Piirustuksessa on esitetty tyypillinen Yankee-tela, joka tavallisesti on valmistettu teräksestä, kromiseoksesta tai seostetusta valuraudasta. Sen halkaisija on tavallisesti 30-60 cm ja sitä käytetään tavallisesti niin, että sen pintalämpötila on 110-180 °C ja arkin nopeus 80-1700 m/min.

Piirustuksessa märkä paperirata 1 syötetään Yankee-kuivaimen 3 rummun kuivalle pinnalle huovan 2 avulla. Kun huopa päättömän nauhan muodossa poistetaan rummulla olevalta paperilta, jää paperi tarttuneena rumpuun, kunnes se saavuttaa kohdan, jossa rypytyskaavinterä 4 poistaa sen rummulta. Lisänä on tavallisesti puhdistuskaavin 5. Polymeeriliuos voidaan lisätä märkääpäässä massaen ennen arkin muodostusta, se voidaan suihkuttaa radalle suihkuttajan, kuten suihkun 7 avulla tai se voidaan levittää Yankee-kuivaimen pinnalle suihkuttajalla 6.

Tyypillisiä massoja pyyhe- ja pyyheliinapaperin muodostamiseksi ovat sulfaattimassat lehti- ja havupuiden kuitujen seoksena suhteessa, joka on välillä 30-60 ja 60-30 painon mukaan. Massoja jauhetaan tavallisesti kevyesti Valley-holanterissa tai Jordan-raffinöörissä tai muussa raffinöörissä noin 500-660 CSF:n (Canadian Standard Freeness) jauhautumisasteeseen. Massalietteen pH on sopivasti 4,5-8,0, edullisesti 5,5 - 6,0. Voidaan myös käyttää valkaistua sulfiitti- tai hiokemassaa ja minkä tahansa näiden massojen seoksia. Käyttökelpoisia ovat myös valkaisuammat sulfaatti- ja puolikemialliset massat.

Polymeerejä käytetään paperiradan tarttumisen säätämiseksi (kylpyhuone- tai kasvopyyhettä tai imukykyistä pyyheliinaa varten) rypytyksen mahdollistamiseksi kaapimalla rata kuumalta metalliselta kuivauspinnalta, esim. Yankee-kuivaimelta. Pieni määrä, esim. 0,2-5 % tai enemmän polymeerisen yhdisteen painosta kuivien kuitujen painosta laskettuna, voidaan sekoittaa paperimassaan holanterissa tai välittömästi ennen tai sen jälkeen kun massa jättää holanterin. Näin saadussa kuivassa paperissa aikaansaatu vaikutus vaihtelee riippuen järjestelmän pH:sta. Jos massa on pH-arvossa, joka on alle 7 osoittaa saatu paperi liimausvaikutuksen. Jos massa on neutraali tai emäksinen tai tehdään emäksiseksi, kuten pH-arvossa 8-10, jossakin kohtaa ennen muodostuneen arkin kuivausta, saadaan myös lisääntynyt märkälujuus, tulos jota esillä olevan keksinnön mukaan ei haluta, erityisesti kun kvaternäärisiä yksiköjä on läsnä.

Paperin valmistamiseksi voidaan yllä määritellyjä polymeerejä lisätä paperiin tai sellurataan tähän tarkoitukseen tavallisesti käytetyillä menetelmillä, esim. päällystämällä, kastamalla, sivelemällä, suihkuttamalla tai märkäpäällisyyksellä jne. Käytetyn paperin neliömetripaino voi olla 8,13 - 162,5 g/m², edullisesti 16,25 - 48,75 g/m². Paperiin lisätyn polymeerin määrä vaihtelee edullisesti välillä noin 0,05 ja 1 %, edullisesti välillä 0,05 ja 0,5 paino-% pick-up-täysuunikuivana, riippuen käytetystä erityisestä polymeeristä ja paperin yhdistelmästä.

TAPPI-menetelmällä määritetty märkävetolujuus on keksinnön mukaan välillä 0,014 ja 0,07 kp/cm², edullisesti 0,014 - 0,04 kp/cm².

Keksinnön mukaiselle valmiille paperiarkille sovitettun 0,1 ml:n suuruisen vesimäärän absorboitumisnopeus on 30-1000 sekuntia, esimer-

kiksi 30 - 300 sekuntia, edullisesti alle 300 sekuntia, esimerkiksi alle 40 sekuntia. Kun absorptionopeus on liian alhainen, (so. aika vesipisaran absorboitumiseen on liian pitkä) määrätyllä hartsimäärällä, voidaan määrää alentaa, jos tarttuvuus vielä on tyydyttävä.

Keksintöä selostetaan alla lähemmin esimerkkien avulla, joissa kaikki osat ja prosentuaaliset määrät ovat painon mukaan, jollei toisin sanota.

Esimerkki 1

a) Amiinia sisältävän vesiliukoisen emulsiopolymeerin valmistus
Kolmen litran vetoinen pyöreäpohjainen pullo varustetaan sekoittimella, palautusjäähdyttimellä ja typensyöttöputkella. Pulloon panostetaan 1500 g deionoitua (DI) vettä ja kuplitetaan typellä tunnin ajan. Sen jälkeen 41,4 g Triton X-405 (OPE-40) (70 %) ja 35,5 g 25 %:sta natriumlauryylisulfaattia panostetaan pulloon. 15 minuutin sekoittamisen jälkeen 336 g metyyylimetakrylaattia (MMA) lisätään yhtenä annoksena ja seosta sekoitetaan 10 min. Vastayhdistettyä seosta, jossa on 4,5 g 0,1 %:sta rautasulfaattiheptahydraattia ja 6,0 g 0,1 %:sta "Versene" lisätään sen jälkeen, minkä jälkeen lisätään 144 g dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia (DMAEMA). Viisi minuuttia DMAEMA:n lisäyksen jälkeen lisätään astian lämpötilan ollessa 24°C 2,4 g isoaskorbiinihappoa 97,5 g:ssa vettä. Minuutin sisällä lisätään 3,42 g 70 %:sta t-butyylhydroperoksidia (t-BHP). Kahden minuutin sisällä lämpötila saavuttaa 30°C:n ja eksotermisen polymerointi antaa huippulämpötilan 55°C 8 minuutin sisällä. 15 minuuttia lämpötilahuipun jälkeen lisätään 0,24 g isoaskorbiinihappoa 15 ml:ssa vettä ja sen jälkeen 0,34 g t-BHP perään jäljellä olevan monomeerin eliminoimiseksi. Kolmekymmentä minuuttia t-BHP:n lisäyksen jälkeen emulsiosta otetaan näyte.

Saatu: kiintoaineita 25,2 %; pH 8,5; tiitteri 0,385 milliekvivalenttia/g pKa-arvossa 5,9 ja 0,030 milliekvivalenttia/g pKa-arvossa 9,4.

Kahdeksansadan gramman suuruinen annos polymeeriemulsiota laimennetaan 1600 g:lla vettä ja kuumennus aloitetaan. 50°C:ssa lisätään 20,25 g etikkahappoa, jolloin polymeeri tulee solubilisoiduksi.

Saatu: kiintoaineita 8,4; pH 5,3; viskositeetti 550 cP (kara 3, 60 kierr/min); tiitteri 0,277 milliekvivalenttia/g.

b) Esimerkin la polymeerin kvaternisointi

1520 g:an solubilisoitua kopolymeeriä lisätään 3,92 g epikloorihydriiniä 20°C:ssa, jossa lämpötila pidetään 3 tuntia. Hartsi jäädytetään sen jälkeen ja tunnistetaan.

Saatu: kiintoaineita 9,3; viskositeetti 850 cP; pH 5,2; tiitteri 0,249 milliekvivalenttia/g.

Amiiniekvivalenttien ja kvaternäärysten ryhmien suhde on 4/1.

Esimerkki 2

Alhaisen molekyylipainon omaavan amiinia sisältävän polymeerin ja sen kvaternäärin valmistus

Yllä selostettua menetelmää seurattiin paitsi että 4,8 g bromitrikloorimetaani-ketjunsiiirtoainetta lisätään yhdessä metyyylimetakrylaattipanoksen kanssa. Emulsiopolymeerillä on pH 8,0, kiintoainepitoisuus 25,6 %, tiitteri 0,407 milliekvivalenttia/g pKa-arvossa 5,9 ja 0,03 milliekvivalenttia/g pKa-arvossa 9,4.

Etikkahapolla suoritettun solubilisoinnin jälkeen, kuten yllä on selostettu, on polymeeriliuoksella 8,7 %:n kiintoainepitoisuus, pH 5,3, viskositeetti 230 cP ja tiitteri 0,275 milliekvivalenttia/g. Osittaisen kvaternisoinnin jälkeen epikloorihydriinillä on rypytyksen säätöhartseilla:

kiintoainepitoisuus 9,3 %; viskositeetti 250 cP; pH 5,2; tiitteri 0,245 milliekvivalenttia/g.

On myös käyttökelpoista käyttää ylimäärin katalyyttiä lopullisen polymeerin molekyylipainon alentamiseksi, kuin myös liuospolymeeroinnin suorittaminen korkeassa lämpötilassa, kuten allalla on hyvin tunnettua.

Esimerkki 3

a) Amiiniryhmiä sisältävän liuospolymeerin valmistus

Kahden litran vetoinen pyöreäpohjainen pullo varustetaan sekoittimella, palautusjäähdyttimellä, typen syöttöputkella ja lisäyssuppilolla. 600 g tolueenia panostetaan pulloon ja kuumennetaan 95°C:een. Sen jälkeen lisätään 3 tunnin aikana astian lämpötilan ollessa 95°C seosta, jossa on 630 g metyyylimetakrylaattia, 290 g dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia (93 %:nen puhtaus) ja 5,4 g atsobis-isobutyronitriiliä. Lopuksi 3,6 g atsobis-isobutyronitriiliä 300 g:ssa

tolueenia lisätään kahden tunnin aikana. Sen jälkeen polymeeriliuos jäädytetään, liuoksen kiintoainepitoisuus on 49,1 %; kokonaisamiinitititeri 0,991 milliekvivalenttia/g. Ekvivalentti etikkahappoa amiinitititeristä laskettuna lisätään ja tolueeni poistetaan tislamalla samalla kun vettä jatkuvasti lisätään kiintoainepitoisuuden alentamiseksi noin 25 %:iin (todellinen amiinitititeri on 0,42 milliekvivalenttia/g).

b) Kvaternisoidun amiinipolymeerin valmistus - 25 % amiiniekvivalentista kvaternisoitu

3000 g:an tätä vesipitoista tolueenivapaata liuosta lisätään 23,3 g epikloorihydriiniä. 24 tunnin seisomisen jälkeen huoneen lämpötilassa on amiinitititeri 0,31 milliekvivalenttia/g. Näytteen pH alennetaan 4,5:en typpihapolla, vettä lisätään ylimäärin ja kaikki jäljellä oleva epikloorihydriini poistetaan pyörivällä haihduttimella. Lopullinen hartsi sisältää 7,2 % kiintoaineita, sen pH on 5,0 ja viskositeetti alle 15 cP. Amiinin ekvivalenttisuhte kvaternäarisoihin ryhmiin on 3:1.

Esimerkki 4

Polymeeri kvaternisoidusta monomeerista

Seuraavat aineet sovitetaan 3 litran vetoiseen pulloon mainitussa järjestyksessä ja lämmitetään 40°C:een. 3000 g deionoitua vettä, 10 g Triton X-405 (70 % kokonaiskiintoainepitoisuus (T.S.)) 10 g SLS (28 % T.S.) (natriumlauryylisulfaatti, 28 %:nen vesipitoinen, 1,44 g MMA (metyylimetakrylaatti).

Seosta sekoitetaan ja emulsioon kuplitetaan typpeä 5 min, ja sen jälkeen emulsio peitetään typellä. 3,2 g kiteistä iso-askorbiinihappoa, "Versene"-FeSO₄, ja 76 g dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia (DMAEMA) lisätään nopeasti peräkkäin mainitussa järjestyksessä. Seosta sekoitetaan erittäin voimakkaasti minuutin ajan ja reaktio pannaan käyntiin 4 ml:lla t-butyylhydroperoksidia.

Polymerointi tapahtuu eksotermisesti alkulämpötilasta 40°C. Huippulämpötila on noin 45°C antaen noin 5°C:n eksotermi. Kun huippulämpötilat on saavutettu annetaan polymeroinnin jatkua vielä 20 min, sen jälkeen seuraavat aineet lisätään mainitussa järjestyksessä: etikkahappo, 30 g; metyylimetakrylaattia, 36 g; DMAEMA, joka on kvaternisoitu epikloorihydriinillä, solubilisoitu typpihapolla, 14 g

25 %:sena liuoksena, ja isoaskorbiinihappoa, 0,6 g. Seosta sekoitetaan voimakkaasti minuutin ajan, sen jälkeen lisätään 1,0 ml t-bu-tyylihydroperoksidia. Noin 2°C:n eksotermi havaitaan. Jäännösmonomeeri jälkikäsitellään 0,4 g:lla kiteistä natriumsulfoksyalaattiformaldehydiä ja 0,5 ml:lla t-BHP ja sekoitusta jatketaan noin 20 minuuttia jälkikäsitteilylisäyksen jälkeen.

Ominaisuudet: Kiintoaineita: 8-15 %, valon hajonta: 16% (kuten on).

Esimerkki 5

Keksinnön ulkopuolella olevan polymeerin valmistus

Kahden litran vetoiseen pulloon, joka on varustettu sekoittimella, palautusjäähdyttimellä, typen syöttöputkella ja kahdella lisäyssuppilolla panostetaan 476 g vesijohtovettä ja lämmitetään 75°C:een samalla kun siihen kuplitetaan typpeä. Kun lämpötila asettuu 75°C:een lisätään 3 ml 0,1 %:sta $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ vedessä. Lisäyssuppilot panostetaan (A) liuoksella, jossa on 630 g 34,8 %:sta monomeerin VII liuosta ja (B) 30 g metyyliakrylaattia, joka sisältää 1,78 g t-bu-tyylivetyperoksidia. 75°C:ssa lisätään pulloon 0,62 g "Formapon" ja molemmat lisäyssuppilot ohjelmoidaan 2 tunnin lisäystä varten. Toinen "Formapon"-panos lisätään 1 tunti monomeerisyötön jälkeen. Kun monomeerin lisäys on suoritettu loppuun pidetään reaktio lämpötilassa 75°C tunnin ajan. Jäähdytetyillä liuoksilla on pH 3,8, kiintoainepitoisuus 23,0 % ja Brookfield-viskositeetti 23 cP.

Esimerkki 6

4000 g dimetyyliaminoetyylimetakrylaatin (DMAEMA) ja metyyliakrylaatin kvaternisoimattoman kopolymeerin typpihapposuolaa valmistetaan yllä esimerkissä 5 selostetulla menetelmällä sekoitetussa 5 l:n vetoisessa pullossa. 60 g 20 %:sta natriumhydroksidia lisätään ja pH nostetaan arvoon 5,5. 55°C:ssa lisätään 191,9 g etyleenioksidia (0,95 g ekvivalenttia amiinitititteristä laskettuna) 30 minuutin aikana. Kahden tunnin jälkeen 60°C:ssa on jäljellä 0,0875 milliekvivalenttia/g amiinia (teoreettinen arvo ilman kvaternisoitnivaikutusta on 1,08 milliekvivalenttia/g). Sen jälkeen lisätään yhtenä annoksena 80 g epikloorihydriiniä (ECH) (0,20 ekvivalenttia). Vielä kahden tunnin jälkeen 60°C:ssa ei mitään amiinia voida havaita titraamalla. Liuos stripataan alennetussa paineessa jäljellä olevan epikloorihydriinin poistamiseksi ja laimeaa typpihappoa lisätään pH:n alentamiseksi arvoon 1,0. Hartsin viskositeetti on 80 cP ja kiintoainepitoisuus 35,6 %. Tämä polymeeri on myös keksinnön piirin ulkopuolella.

Esimerkki 7

3440 g:an metyyliakrylaatin ja dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti-hydronitraatin kopolymeeriä, joka on valmistettu esimerkissä 6, lisätään 47 g 20 %:sta natriumhydroksidia pH:n nostamiseksi arvoon 5,5. Sen jälkeen lisätään 55°C:ssa 47,15 g (0,13 ekvivalenttia amiinititiit-teristä) epikloorihydriiniä. Kahden tunnin jälkeen 60°C:ssa on amiinipitoisuus 0,97 milliekvivalenttia/g (teoreettisesti 1,11 milliekvivalenttia/g tai 12,5 %:nen kvaternisoitni). Laimeaa typpihappoa lisätään pH:n alentamiseksi arvoon 1,0. Lopullisen hartsin viskositeetti on 45 cP ja kiintoainepitoisuus 31,3 %.

Esimerkkien polymeerien molekyylipaino on alueella noin 25 000 - 750 000.

Esimerkki 8Rypytysmenetelmä

Valkaistun sulfaattilehtipuu- ja havupuumassan 50/50-seos kuidutetaan 3 %:n kiintoainepitoisuudella "hydropulperissa". Tämä raffinoidaan sen jälkeen Jordanilla 30 minuuttia CSF-arvoon 590 (30" Williams). Massa pumpataan varastosäiliöön, jossa se laimennetaan 1 %:n sakeuteen, jolloin pH on noin 6,6. Paperikonetta käytetään 150'/min ylöskelaus asetettuna niin, että saadaan 16 %:n kreppaus neliömetripainolla 39 g/m² tasaista arkkia. Yankee-kuivain on säädetty noin 120°C:een pinnalta mitattuna. Eri rypytyksen säätöaineet lisätään virtaussäätimen jälkeen linjassa koneen perälaatikon kanssa. Polymeerit ovat typpihapon tai etikkahapon suolan muodossa ja ne on valmistettu esimerkkien 1, 2 ja 3 menetelmällä. Polymeerit lisätään 0,15 %:n polymeerikiintoaineilla uunikuivina massakiintoaineina laskettuna. Näytteitä otetaan arvioitavaksi sekä rypytetystä että rypytämättömästä paperista. Havaintoja rypyttyvyydestä, irtoamisesta, Yankee-kuivaimen päällystyksestä ja vaahdosta tehdään 30 minuutin ajon jälkeen olosuhteiden antamiseksi tasoittua.

Laboratoriokokeet käsittävät märkävedon testattuna Scott IP-4 vetotesterillä ja absorptiokyky testataan mittaamalla aika, jonka 0,1 ml deionoitua vettä tarvitsee tullakseen absorboiduksi. Tulokset on lueteltu taulukossa I.

TAULUKKO I

Ajo	Variantti	Tarttumisen Yankeetelaan (1) (arvosteluasteikko 1-5)	Märkäveto- lujuus (2) (kp/cm ²)	Imukyky (3)	Vaahtoa- minen (4)
a.	Hartsia ei lisätty	ei yhtään	0,035	160	ei yhtään
b.	25 % kvat. * - 0,6% initiaattori	2,5	0,042	150	hieman
c.	40% kvat. - 0,6 % initiaattori	2,6	0,035	210	hieman
d.	100 % kvat. (ECH)	3,0	0,084	465	ei yhtään
e.	12,5% kvat. (ECH) 87,5 % kvat. (EO)	3,0	0,028	290	ei yhtään
f.	12,5 % kvat. (ECH)	3,0	0,035	380	hyvin vähän
g.	20% kvat. (ECH) - (korkea mol.p.)	2,6	0,035	115	hieman
h.	22% kvat. (ECH) - (kohtalainen mol.p.)	2,8	0,035	130	hieman
i.	25% kvat. (ECH) - (alhainen mol.p.)	2,5	0,035	250	hyvin vähän
j.	25% kvat. - 0,25% initiaattori (5)	2,2	0,042	290	vähän
k.	48% kvat. - 0,25% initiaattori (5)	2,3	0,0	300	vähän

* Ekvivalenttipohjalta, % kvaternisoituja aminiiryhmiä. ECH on epikloorihydriini.

EO on etyleenioksid.

(1) Tarttumisen (1-5) 1 = vähin tarttumisen.

(2) Arkkia liuotettu vedessä.

(3) Sekunteja noin 0,1 ml:n vettä imemiseksi.

(4) Havainto koneen perälaatikossa.

(5) Atsobis-isobutyronitriili.

Edellisessä taulukossa ajo d on polymeeri, jossa on 80 osaa dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia ja 20 osaa metyyliakrylaattia, kuten ajoissa e ja f. Muissa ajoissa on käytetty polymeeriä, jossa on 70 osaa metyyylimetakrylaattia ja 30 osaa dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia. Ajot d, e ja f on neutraloitu typpihapolla ja muut ajot etikkahapolla.

Ajot, b, c, j ja k on valmistettu tolueenissa ja siirretty veteen ilman emulgaattoria, jolloin tolueeni on poistettu. Ajot g, h ja i on valmistettu emulsiopolymeroimalla kuten esimerkissä 1, jolloin kahdessa jälkimmäisessä on vastaavasti 1 ja 3 % bromitrikloorimetani-ketjunsiirtoainetta reseptissä molekyyllipainon alentamiseksi.

Ajossa g käytetään samaa menetelmää kuin esimerkissä 1, mutta 4,9 g (0,25 ekvivalenttia) epikloorihydriiniä lisätään kvaternisointivaiheessa. Ajo h valmistetaan samoin kuin esimerkissä 2, mutta kvaternisointi suoritetaan 0,22 ekvivalentilla epikloorihydriiniä. Ajo i seuraa esimerkin 1 menettelytapaa, mutta 14,4 g bromitrikloorimetania lisätään yhdessä metyyylimetakrylaattipanoksen kanssa. Ajossa i käytetyn tuotteen kvaternisointi suoritetaan etikkahapposuolalla käyttäen 0,25 ekvivalenttia epikloorihydriiniä. Ajon c polymeeri valmistetaan samoin kuin esimerkissä 3, mutta käyttäen 46,6 g epikloorihydriiniä kvaternisointivaiheessa. Ajo j valmistetaan samoin kuin esimerin 3 tuote, mutta 2,3 g atsobis-isobutyronitriiliä käytetään ja kvaternisointivaiheessa käytetään 0,25 ekvivalenttia epikloorihydriiniä. Ajossa k on polymeerin valmistus kuten ajossa j, mutta käyttäen 0,48 ekvivalenttia epikloorihydriiniä.

Ajonen b, d, e, f, g ja h polymeerit valmistetaan esimerkkien 3 a), 5, 6, 7, 1 b) ja 2 menetelmillä.

Esimerkki 9

Tässä esimerkissä havainnollistetaan esivalmistettujen paperiarkkien kyllästystekniikkaa polymeeriliuoksella, niiden kuivaus ja sitä seuraava testaus kuten edellä olevassa esimerkissä. Käytettyä menetelmää on selostettu alla.

60 paino-% havupuuta ja 40 % lehtipuuta sisältävää massaa jauhetaan 2,5 %:n sakeudessa 600 ml:an C.F. Valley-laboratorio-holanterissa ja laimennetaan 1 %:n sakeuteen arkkien valmistamiseksi käsin. 2,3 litran näyte sakeudeltaan 1 %:sta suspensiota (20 g massaa) lisätään

desintegraattoriin, käsitellään hartsilla (käytettäväksi esimerkissä 10 - esimerkin 9 suspensioon ei tule hartsia) ja sekoitetaan 4 min. Lietteen pH säädetään arvoon 6,0 rikkihapolla. Sen jälkeen liete siirretään annostelijaan ja laimennetaan 0,125 %:in vedellä ja säädetään pH-arvoon 6,0.

Koearkkeja valmistetaan käsin Noble ja Wood paperinvalmistuslaitteistolla käyttäen 1,1 litran alikvootteja, niin että saadaan 30 g/m^2 :n neliömetripaino. Arkkeja puristetaan huopien välissä 2,3 kg:n puristuksella ja kuivataan sen jälkeen rumpukuivaimella 90°C :ssa 130 sekuntia ja vakioidaan yön yli 22°C :ssa ja 50 %:n suhteellisessa kosteudessa.

30 g/m^2 :n neliömetripainoisia koearkkeja valmistettiin käsin kyllästämistä varten. Laimennusveden pH on 6,0 läpi koko paperin valmistuksen. 0,2, 0,4 ja 0,6 %:n pitoiset kyllästyskylvyt sisältävät 0,1, 0,2 ja 0,3 % kiintoaineita. Kosteuden ylösotto on 200 %. Perusmassan heikkoudesta johtuen on koearkkia kannatettava polyetyleeniarkillalla, kun se ajetaan telojen läpi. Näytteitä kuivataan kuumalevyllä 90°C :ssa 130 sekuntia ja vakioidaan yön yli 22°C :ssa ja 50 %:n suhteellisessa kosteudessa.

Esimerkin 1 b) polymeri antaa seuraavat tulokset:

<u>% polymeeriä arkissa</u>	<u>Imukyky</u>
0,2 %	600 +
0,4 %	600 +
0,6 %	600 %

Käytettäessä esimerkin 1 a) kvaternisoimatonta polymeeriä saadaan seuraavat tulokset:

<u>% polymeeriä arkissa</u>	<u>Imukyky</u>
0,2 %	150
0,4 %	227
0,6 %	210

Arkilla ilman polymeeriä oli imukyky 40, "imukyvyn" ollessa kuten yllä on määritetty.

Näyttää sitlää, että käyttämällä kyllästysmenetelmää saadaan esimer-

kin 1 b) kvaternisoidulla polymeerillä huonompi imukyky kuin kvaternisoimattomalla polymeerillä. Alhaisimmilla määrillä, kuten alle noin 0,2 % saadaan kuitenkin tyydyttävä imukyky.

Esimerkki 10

Tässä esimerkissä ilmenee, että polymeeri tulee olennaisesti täydellisesti ylösotetuksi, kun käytetään polymeerin lisäämistä märkápäässä.

Massahartsin lisääystä ja arkin muodostusta on esitetty esimerkissä 9.

1,1 litran alikvootti käsiteltyä litettä (0,2 % polymeeriä kiintoaineista) lisätään muottilaatikkoon ja laimennetaan vesijohtovedellä, jonka pH on 6,0. Koearkki muodostetaan käsin ja poistettu vesi pidetään nollavesilaatikossa palautettavaksi laimennusvetenä seuraavia koearkkeja varten. Lisää vettä ei lisätä järjestelmään valmistettaessa viidentoista palautetun koearkin sarja. Kumpikin polymeeri on erinomainen märkápäässä käytettynä.

Koearkkeja puristetaan ja kuivataan tavalliseen tapaan ja vakioidaan yön yli 22°C:ssa ja 50 %:n suhteellisessa kosteudessa. Tulokset ovat seuraavat:

TAULUKKO II

Kierrätyskokeita ja vaikutukset imukykyyn

Arkki n:o	0,2 % esimerkin 1 a) polymeeriä imukyky sek/0,1 ml H ₂ O	0,2 % esimerkin 1 b) polymeeriä (kvaternisoimaton) imukyky sek/0,1 ml H ₂ O
1	60	40
2	130 (poikkeava tulos)	48
3	85	52
4	80	60
5	75	56
6	76	55
7	76	56
8	72	60
9	65	64
10	63	57
11	70	55
12	63	55
13	65	56
14	65	56
15	63	54

Esimerkki 11

Tämä esimerkki havainnollistaa useiden erilaisten solubilisointihappojen käyttöä, joiden kokoomus vaihtelee alla selostetulla tavalla.

Massa on sama kuin muissa esimerkeissä käytetty, joka jauhetaan Canadian Standard Freeness-arvoon 600 2,5 %:n sakeudessa, sen jälkeen hartsia lisätään kun massan sakeus on alennettu 1 %:in. Arkit valmistettiin esimerkissä 9 selostetulla tavalla. Hartsimäärä on 0,2 % hartsikiintoaineita massan kiintoaineista laskettuna. Käyttämällä erilaisia happoja saatiin seuraavat tulokset:

TAULUKKO III

Liuottavan hapon vaikutus polymeerin kreppausominaisuuksiin

Liuottava happo	Kreppausominaisuudet	
	Tarttumisarvo	Arkkien imukyky 0,1 ml H ₂ O (sek)
a) etikkahappo	2,2	73
b) HCl	2,0	50
c) H ₂ SO ₄	2,5	45
d) sitruunahappo	2,5	45
e) propionihappo	2,0	65
f) muurahaishappo	2,3	80
g) typpihappo	2,3	45
h) etikkahappo	2,5	70
i) etikkahappo	2,3	57

Lukuunottamatta näytettä h olivat kaikki esimerkin 1 a) kvaterni-soimatonta polymeeria. Näyte h oli sama polymeeri 20 %:sesti kvaternisoituna epikloorihydriinillä.

Esimerkki 12

Kehitettiin subjektiivinen laboratoriomenetelmä esillä olevassa keksinnössä käyttökelpoisen polymeerin tarttumisen arvostelemiseksi ja selostetaan sitä tässä esimerkissä.

Solubilisoidun polymeerin liuos valetaan, ilmakeivataan ja poistetaan valupinnalta 0,123 mm:n paksuisen kalvon aikaansaamiseksi. Kalvo sovitetaan sen jälkeen teräslevylle uunissa ja kuumennetaan 140°C:een. 10 minuutin jälkeen teräslevy poistetaan uunista ja kalvon tarttuminen levyyn mitataan subjektiivisesti. Toimenpide käsittää märän paperipyyhkeen, jolla on märkälujuutta, asettamisen kalvolle ja sen puristamisen kalvoa vasten kohtuullisella puristuksella. Sen jälkeen tartutetaan pyyhkeen reunaan ja nostetaan. Suhteelliset tarttumisarvot merkitään sen jälkeen muistiin.

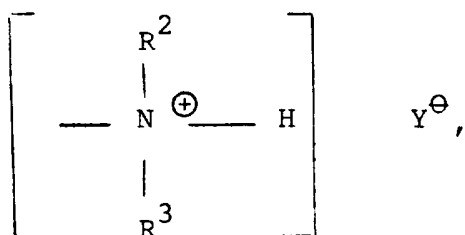
Alla olevassa taulukossa on annettu tarttumistestin tulokset:

<u>Polymeerikalvo</u>	<u>Tarttumisarvo</u>
a. Ei mitään	0
b. Esimerkin 1 b) polymeeri 20 %:sesti kvaternisoitu ECH:lla	2,5
c. Esimerkin 1 a) polymeeri, kvaternisoimaton	2,8
d. Sama polymeeri 10 %:nen ECH kvaternisointi	2,7
e. Sama polymeeri 50 %:nen ECH kvaternisointi	2,2
f. Sama polymeeri 100 %:nen ECH kvaternisointi	2,0
g. Esimerkin 4 polymeeri	2,6
h. Esimerkin 1 b) polymeeri, mutta valmistettu 1 %:lla initiaattoria	3,5
i. Esimerkin 1 a) polymeeri 15 %:sesti kvaternisoitu EO:lla	4,5

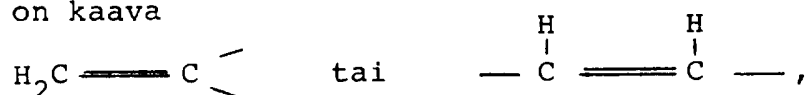
Esimerkeissä "Versene" on etyleenidiamiinitetraetikkahapon dinatriumsuola ja "Formopon" on natriumsulfoksyalaattiformaldehydi-
 $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{HCHO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä paperin rypyttämiseksi sovittamalla rypyttämisapuainetta sisältävä paperirata kuumalle kuivauspinnalle ja kaapimalla rata pinnalta kohdassa, jossa radan kosteuspitoisuus on 2-50 paino-%, jolloin tarttumisen ja kaapimisen yhdistelmä aiheuttaa paperin rypyttymisen, t u n n e t t u siitä, että käsitellään paperirataa tai paperimassaa, josta sen jälkeen muodostetaan rata, 0,05-7 %:lla kuivasta kuidusta laskettuna vesiliukoista additiopolymeeriä, joka sisältää amiinisulolayksikköjä, joilla on kaava:

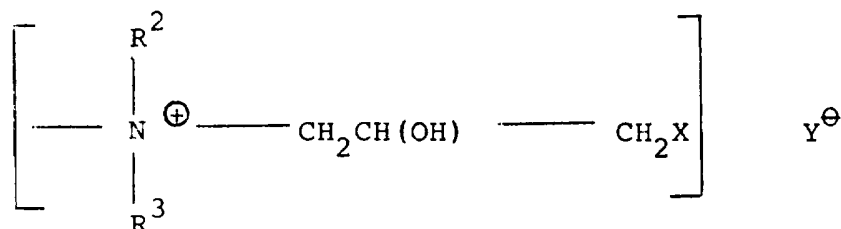


jossa R^2 ja R^3 tarkoittavat vetyä tai C_1 - C_4 -alkyyliä tai muodostavat yhdessä sykloalifaattisen tai sykloaromaattisen renkaan ja Y on anioni, ja mahdollisesti yksikköjä, jotka sisältävät kvaternäärisiä ammoniumryhmiä ja/tai yksikköjä, jotka on johdettu ainakin yhdestä muusta monoeteenisesti tyydyttämättömästä monomeeristä, joka sisältää ryhmän, jolla on kaava

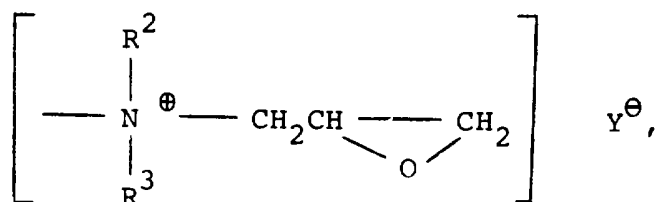


jolloin polymeeri sisältää riittävästi aminosulolaryhmiä, jotta rypytetty paperi on uudestaan kuidutettavissa ja rata tarttuu kuivauspintaan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kvaternäärisillä ryhmillä, kun niitä on läsnä, on kaava:



ja/tai

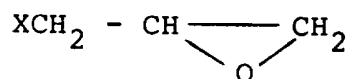


joissa R^2 ja R^3 tarkoittavat vetyä tai C_1 - C_4 -alkyyliä, tai muodostavat yhdessä sykloalifaattisen tai sykloaromaattisen renkaan, X on jodi, bromi tai kloori ja Y on anioni.

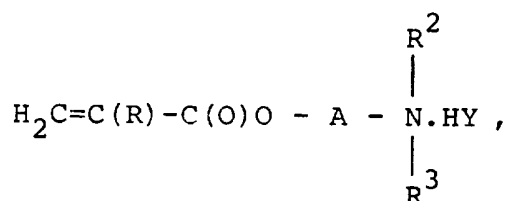
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaavitaan rata kuivauspinnasta kohdassa, jossa radan kosteuspitoisuus on 4-30 paino-%.

4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että amiinisuolaryhmien ja kvaternäärysten ryhmien suhde polymeerissä on 20:0 - 1:1.

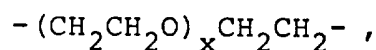
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeri sisältää yksikköjä, joissa on kvaternäärisiä ryhmiä, jotka on johdettu kaavan



mukaisen epihalohydriinin reaktiosta monomeerin kanssa, jolla on kaava:

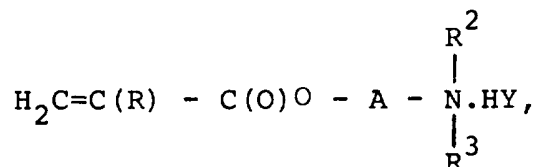


tai polymeerin kanssa, joka sisältää tällaisesta monomeerista johdettuja yksikköjä, joissa kaavoissa R^2 , R^3 ja Y tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 1, ja R on vety tai metyyli, X on jodi, bromi tai kloori ja A on C_2 - C_6 -alkyleeniryhmä, jossa on ainakin kaksi hiiliatomia ketjussa ryhmään liittyneiden O- ja N-atomin välissä, tai A on polyoksietyleeniryhmä, jolla on kaava:



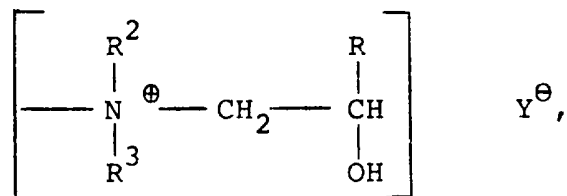
jossa x on luku 1-11.

6. Jonkin patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että polymeeri sisältää yksikköjä, joissa on kvaternäärisiä ryhmiä, jotka ovat peräisin alkyleenioksidin reaktiosta monomeerin kanssa, jolla on kaava:



tai polymeerin kanssa, joka sisältää tällaisesta monomeerista johdettuja yksiköitä, jossa kaavassa R, R², R³, A ja Y tarkoittavat samaa kuin yllä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kvaternäärisillä ryhmillä on kaava:



jossa R, R², R³ ja Y tarkoittavat samaa kuin yllä.

8. Patenttivaatimuksen 5, 6 tai 7 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että polymeeri sisältää yksikköjä, joissa on kvaternäärisiä ryhmiä, jotka ovat peräisin sekä epihalohydriinin että alkyleenioksidin reaktiosta, jolloin korkeintaan 50 % polymeerin kvaternäärisistä ryhmistä on peräisin alkyleenioksidista.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että R² ja R³ tarkoittavat metyyliä.

10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että amiinisuloryhmät ovat peräisin yksiköistä, jotka on saatu dimetyyliaminoetyyliakrylaatista tai -metakrylaatista.

11. Jonkin patenttivaatimusten 1-8 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että amiinisuloryhmät ovat peräisin yksiköistä, jotka on saatu tert-butyliaminoetyylimetakrylaatista.

12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä,

t u n n e t t u siitä, että polymeeri sisältää korkeintaan 25 paino-% vähintään yhden eteenisesti tyydyttämättömän hapon yksikköjä.

13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeri sisältää yksikköjä, jotka ovat peräisin akryylihaposta ja/tai metakryylihaposta ja/tai akryyli- ja/tai metakryylihapon esteristä C_1 - C_{18} -alkoholin kanssa.

14. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että (a) amiinisuolamonomeeriyksikköjen, kun niitä on läsnä, kvaternääristen monomeeriyksikköjen, kukin laskettuna vapaana amiinina, suhde polymeerin muihin monomeeriyksikköihin (b) on paino-osina 10-100 osaa (a) ja 0-90 osaa (b), jolloin kokonaismäärä on (a) + (b) on 100.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että amiinisuola ja, kun niitä on läsnä, kvaternääriset monomeeriyksiköt on johdettu ainakin yhdestä akryylihapon ja/tai metakryylihapon aminoalkyyliesteristä, ja (b) on johdettu yhdestä tai useammasta α, β -eteenisesti tyydyttämättömän karboksyylihapon esteristä, amidista tai nitrilistä, ainakin yhdestä vinyyliaromaattisesta hiilivedystä, ainakin yhdestä vinyylieetteristä, ainakin yhdestä vinyylilaktonista, ainakin yhdestä fluoratusta vinyyliyhdisteestä, ainakin yhdestä vinyylihalogenidista, ainakin yhdestä vinylideenihalogenidista, ainakin yhdestä alkaanihapon vinyylialkanoliesteristä, ainakin yhdestä tyydyttämättömästä ketonista tai ainakin yhdestä allyyliyhdisteestä ja (a):n ja (b):n suhteelliset määrät ovat paino-osina 10-50 osaa (a) ja 50-90 osaa (b).

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yli 50 paino-% monomeeriyksiköistä (b) on johdettu ainakin yhdestä akryylihapon ja/tai metakryylihapon esteristä, polymeerin ollessa vapaa kvaternäärisistä ryhmistä ja ainesosien (a) ja (b) suhteelliset määrät paino-osina ovat 20-40 ja 60-80.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että esteri on C_1 - C_4 -alkyyliesteri.

18. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anioni Y on halogenidi, nitraatti, fosfaatti, happofosfaatti, sulfaatti, bisulfiitti, metyyლისulfaatti, karboksylaatti, sulfonaatti, sulfamaatti, asetaatti, formiaatti, sitraatti, oksalaatti, akrylaatti ja/tai α -metakryylioksisasettaatti.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kvaternisten ryhmien, kun niitä on läsnä, anioni on kloridi.

20. Patenttivaatimuksen 18 tai 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että amiinisuolan anioni on sitraatti tai sulfaatti.

21. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuivauspinta on Yankee-telan pinta.

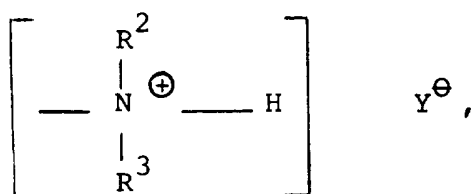
22. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se on sovellettu paperin valmistukseen, jonka märkävetolujuus on 0,014-0,07 kp/cm².

23. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se on sovellettu paperin valmistukseen, jonka imukyky on sellainen, että 0,1 ml vettä imeytyy alle 300 sekunnissa.

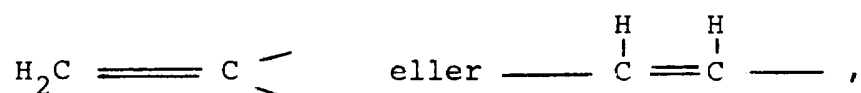
24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että imukyky on sellainen, että 0,1 ml vettä imeytyy alle 40 sekunnissa.

Patentkrav

1. Förfarande för kräppning av papper genom att applicera en kräppningshjälpmedel innehållande pappersbana på en het torkyta och avstryka banan från nämnda yta vid en punkt, där banan har en fukthalt av 2-50 vikt-%, varvid kombinationen av vidhäftning och avstrykning åstadkommer kräppning av pappret, k ä n n e t e c k n a t av att man behandlar en pappersbana, eller pappersmassa som senare formas till en bana, med från 0,05 till 7 vikt-%, räknat på torra fibrer av en vattenlöslig additionspolymer, som innehåller aminosaltgrupper med formeln:

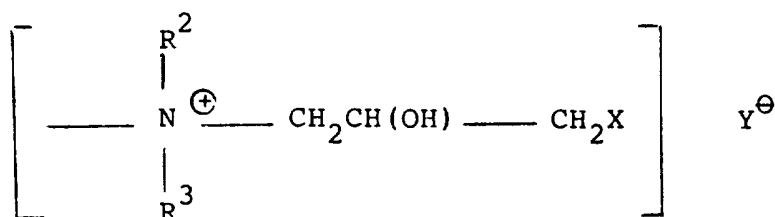


vari R^2 och R^3 är väte eller alkyl med 1-4 kolatomer eller tillsammans bildar en cykloalifatisk eller cykloaromatisk ring och Y är en anjon, och eventuellt, enheter innehållande kvaternära ammoniumgrupper och/eller enheter härledda från minst en annan monoeteniskt omättad monomer innehållande en grupp med formeln

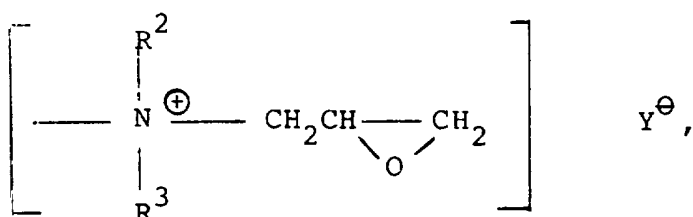


varvid polymeren innehåller en tillräcklig mängd aminosaltgrupper, så att det kräppade papperet är på nytt uppslagbart och banan häftar vid torkytan.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att de kvaternära grupperna, då de är närvarande, har formeln:



och/eller

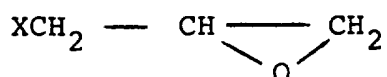


vari R^2 och R^3 är väte eller C_1 - C_4 -alkyl eller tillsammans bildar en cykloalifatisk eller cykloaromatisk ring, X är jod, brom eller klor och Y är en anjon.

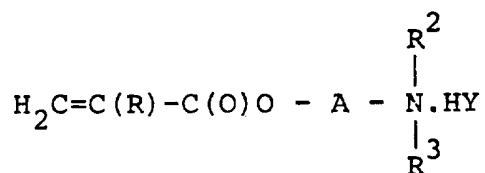
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att man avstryker banan från torkytan vid en punkt, där banan har en fukthalt av från 4 till 40 vikt-%.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e -
t e c k n a t av att förhållandet aminosaltgrupper till kvater-
nära grupper i polymeren är 20:0 - 1:1.

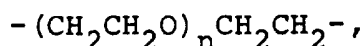
5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven,
k ä n n e t e c k n a t av att polymeren innehåller enheter med
kvaternära grupper härledda från omsättningen av en epihalohydrin
med formeln:



med en monomer med formeln:

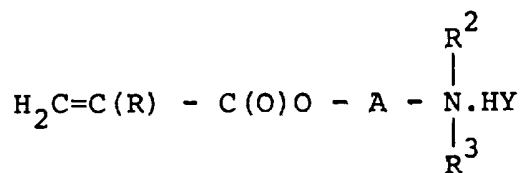


eller med en polymer innehållande enheter härledda från en sådan
monomer, i vilka formler R^2 , R^3 och Y har den i patentkravet 1 an-
givna betydelsen och R är väte eller metyl, X är jod, brom eller
klor och A är en C_2 - C_6 -alkylengrupp med minst 2 kolatomer i en
kedja mellan de till gruppen bundna O- och N-atomerna, eller A
är en polyoxietylengrupp med formeln:



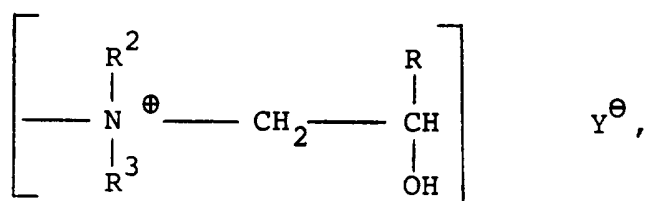
vari x är ett tal 1-11.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e -
t e c k n a t av att polymeren innehåller enheter med kvaternära
grupper härledda från omsättningen av en alkylenoxid med en monomer
med formeln:



eller med en polymer innehållande enheter härledda från en sådan
monomer, i vilken formel R, R^2 , R^3 , A och Y har ovan angivna bety-
delser.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t av att de kvaternära grupperna har formeln:



vari R, R², R³ och Y har ovan angivna betydelser.

8. Förfarande enligt patentkravet 5, 6 eller 7, k ä n n e t e c k n a t av att polymeren innehåller enheter med kvaternära grupper härledda från omsättningen av såväl epihalohydrin som alkylenoxid, varvid upp till 50 % av de kvaternära grupperna i polymeren är härledda från alkylenoxid.

9. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att R² och R³ betecknar metyl.

10. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att aminosaltgrupperna tillhandahålls av enheter härledda från dimetylaminoetylakrylat eller -metakrylat.

11. Förfarande enligt något av patentkraven 1-8, k ä n n e t e c k n a t av att aminosaltgrupperna tillhandahålls av enheter härledda från tert-butylaminoetylmetakrylat.

12. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att polymeren innehåller upp till 25 vikt-% enheter av minst en eteniskt omättad syra.

13. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att polymeren innehåller enheter härledda från akrylsyra och/eller metakrylsyra och/eller en ester av akryl- och/eller metakrylsyra med en C₁-C₁₈-alkohol.

14. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att förhållandet mellan (a) aminsaltmonomerenheterna och, då de finns närvarande, de kvaternära monomerenheterna, envar räknad som fri amin, och (b) polymerens övriga monomerenheter är uttryckt i viktdelar 10-100 delar (a) och 9-90 delar (b), varvid to-

talsumman (a) + (b) är 100.

15. Förfarande enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t av att (a) aminsaltet och, då de finns närvarande, de kvaternära monomerenheterna är härledda från minst en aminoalkylester av akrylsyra och/eller metakrylsyra, och (b) är härledd från en eller flera estrar, amider eller nitriler av en α,β -eteniskt omättad karboxylsyra, minst ett vinylaromatiskt kolväte, minst en vinyl-eter, minst en vinyllakton, minst en fluorerad vinylförening, minst en vinylhalogenid, minst en vinylidenhalogenid, minst en vinylalkanolester av en alkansyra, minst en omättad keton eller minst en allylförening, och de relativa mängderna av (a) och (b) är uttryckt i viktdelar 10-50 delar (a) och 50-90 delar (b).

16. Förfarande enligt patentkravet 15, k ä n n e t e c k n a t av att över 50 vikt-% av monomeren (b) är härledd från minst en ester av akrylsyra och/eller metakrylsyra, varvid polymeren är fri från kvaternära grupper och de relativa mängderna av komponenterna (a) och (b) är 20-40 och 60-80.

17. Förfarande enligt patentkravet 16, k ä n n e t e c k n a t av att estern är en C_1 - C_4 -alkylester.

18. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att anjonen Y är en halogenid, ett nitrat, fosfat, vätefosfat, sulfat, bisulfit, metylsulfat, karboxylat, sulfonat, sulfamat, acetat, formiat, citrat, oxalat, akrylat och/eller α -metakryloxiacetat.

19. Förfarande enligt patentkravet 18, k ä n n e t e c k n a t av att anjonen av de kvaternära grupperna, när dessa är närvarande, är klorid.

20. Förfarande enligt patentkravet 18 eller 19, k ä n n e t e c k n a t av att anjonen av aminosaltet är citrat eller sulfat.

21. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att torkytan är ytan på en Yankee-vals.

22. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att torkytan är ytan på en Yankee-vals.

n e t e c k n a t av att det tillämpas på framställning av papper med en våtdraghållfasthet av $0,014 - 0,07 \text{ kp/cm}^2$.

23. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n - n e t e c k n a t av att det tillämpas på framställning av papper med sådan absorptionsförmåga, att $0,1 \text{ ml}$ vatten absorberas på mindre än 300 sekunder.

24. Förfarande enligt patentkravet 23, k ä n n e t e c k n a t av att absorptionsförmågan är sådan, att $0,1 \text{ ml}$ vatten absorberas på mindre än 40 sekunder.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 2 964 445 (162-168), 3 507 847 (C 08 f 1/11), 3 842 054 (C 08 f 7/12).

