

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 762459 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 762459

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification (IPC<sup>1</sup>)  
C08L

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 26.08.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 26.08.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 01.03.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

28.08.1975 DE 2538281

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 • BASF Aktiengesellschaft**, 67056 Ludwigshafen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 • Melzer, Jaroslav**, BRD, SAKSA, (DE)

**2 • Schenk, Hans-Owe**, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Kolster Oy Ab**, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

**Polyakryyliamideihin perustuva pidätys- ja höytelöimisaine**

**Kvarhållnings- och flockningsmedel på basen av polyakrylamier**

BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Länsi-Saksi

Polyakryyliamideihin perustuva pidätys- ja höytelöimisaine -  
Kvarhållnings- och flockningsmedel på basen av polyakrylamider

Keksinnön kohteena on suurimolekyyllisiin polyakryyliamideihin perustuva pidätys- ja höytelöimisaine.

On ennestään tunnettua käyttää pidätys- ja höytelöimisaineena suurimolekyyllisiä polyakryyliamideja ja akryyliamidin sekapolymeeraatteja akryylihapon tai emäksisten sekamonomeerien, esim. dietyyliaminoetyyliakrylaatin kanssa. Polymeraatteja käytetään pääasiallisesti vesiliuoksina. Jo polymeeraattien pienet konsentraatiot antavat erittäin viskoosisia vesiliuoksia. Patenttijulkaisusta DP-PS 1.089.173 on tunnettua valmistaa vesi-öljydispersioita, jotka sisältävät akryyliamidin polymeeraatteja, polymeroimalla polymerointikatalysaattoreiden avulla akryyliamidin vesiliuos, joka mahdollisesti sisältää muita vesiliukoisia etyleenisesti reagoituneita monomeerejä. Tämän patenttijulkaisun mukaan valmistetaan joko kationisia tai anionisia vesi-öljydispersioita. Kaupan saatavat öljy-dispersiot sisältävät noin 20 - 40 paino-% polymeeraattia.

Yhdistettäessä suurimolekyyllisten polyelektrolyyttien anionisia ja kationisia vesiliuoksia muodostuu vastakkaismerkkisesti varautuneiden polyelektrolyyttien välisiä ionisidoksia. Tämän seurauksena tällaiset liuokset geeliöytyvät.

Keksinnön tarkoituksena on osoittaa paremman vaikutuksen omaava, suurimolekyyllisiin polyakryyliamideihin perustuva pidätys- ja höytelöimisaine.

Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaan siten, että muodostetaan vesi-öljy-polymeraattidispersio, joka dispergoituneessa faasissa sisältää

a) 99,99 - 95 paino-% kationista polyakryyliamidia ja 0,01 - 5 paino-% anionista polyakryyliamidia, tai

b) 99,99 - 95 paino-% anionista polyakryyliamidia ja 0,01 - 5 paino-% kationista polyakryyliamidia, laskettuna dispergoituneen faasin koko polymeraattimäärästä.

Kationisten ja anionisten polymeraattien seosten vesiliuosten vastakohtana ovat vastakkaisnapaisesti varautuneiden polymeraattien keksinnön mukaiset seokset vesi-öljy-dispersioina stabiileja.

Kationisten ja anionisten polyakryyliamidien vesi-öljy-dispersioita valmistetaan erikseen tavanomaiseen tapaan, kuten on selitetty esim. patenttijulkaisuissa DT-PS 1.089.173 tai DT-OS 2.226.143.

Kationisilla polyakryyliamideilla tarkoitetaan akryyliamidin sekapolymeraatteja, joissa on 10 - 90 paino-% kationista, etyleenisesti tyydyttämätöntä, akryyliamidin kanssa sekapolymeroituvissa olevaa monomeeriä. Kationisia monomeerejä ovat esim. aminoalkoholien ja  $C_3 - C_5$ -etyleenisesti tyydyttämättömien karbonihappojen esterit, diamiineista johdetut mainittujen karbonihappojen amidit, vinyylimidatsoli ja vinyylipyridiini. Esimerkkeinä luetellaan seuraavassa eräitä kationisia monomeerejä: dimetyyliaminoetyyliakrylaatti, dietyyliaminoetyyliakrylaatti, dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti, dibutyyliaminoetyylimetakrylaatti, dimetyyliaminometyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, ja dietyyliaminopropyliakrylaatti ja -metakrylaatti. Mainittuja monomeereja voidaan neutraloituina tai kvaternärisinä muotoina sekapolymeroida akryyliamidin kanssa.

Anionisia polyakryyliamideja ovat keksinnön mielessä akryyliamidin sellaiset sekapolymeraatit, jotka sisältävät mukaan polymeroituneena 10 - 90 paino-% anionista etyleenisesti tyydyttämätöntä monomeeriä mukaan polymeroituneena. Anionisia sekamonomeerejä ovat esim.  $C_3 - C_5$ -etyleenisesti tyydyttämättömät karbonihapot, kuten

akryylihapo, metakryylihapo, ja dikarbonihapot, kuten maleiinihapo ja fumaarihapo, akryyliamidopropaanisulfonihapto, vinyylisulfonihapto, vinyylimaitohapto, etyleenisesti tyydyttämättömien dikarbonihaptojen puoliesterit sekä mainittujen karbonihaptojen alkali- ja/tai ammoniumsuolat.

Mainittujen vesiliukoisten etyleenisesti tyydyttämättömien yhdisteiden lisäksi voivat sekä anioniset että myös kationiset polyakryyliamidit vielä sisältää jopa 20 paino-% sellaisia monomeerejä, jotka vain rajoittuneesti ovat vesiliukoisia, esim. metyyliakrylaattia, metyylietakrylaattia, butyyliakrylaattia, maleiinihappodimetyyliesteriä, akryylinitriiliä ja metakryylinitriiliä.

Anionisten ja kationisten polyakryyliamidien molekyylipainot voivat vaihdella laajoissa rajoissa, esim.  $10,000 - 25 \times 10^6$ . Edullisesti käytetään sellaisia polymeraatteja, joiden molekyylipaino on yli 1 miljoona.

Keksinnön mukaisia vesi-öljydispersioiden seoksia saadaan sekoittamalla polyakryyliamidin kationinen vesi-öljydispersio polyakryyliamidin anionisen vesi-öljydispersion kanssa edellä mainituissa suhteissa, toisin sanoen sekoitetaan anionisen polyakryyliamidin vesi-öljydispersio kationisen polyakryyliamidin vesi-öljydispersion kanssa.

Polyakryyliamidien vesi-öljydispersioiden keksinnön mukaisilla seoksilla on lukuisia käyttömahdollisuuksia. Niinpä niitä käytetään höytelöimisapaineena vesijärjestelmien selkeyttämiseksi, paperinvalmistuksessa, kunnallisten ja teollisuus-jätevesien käsittelyssä, porauslietteiden dispergoimisaineena ja suojakolloidina, ja apuaineena maaöljyä vesivirrassa sekundäärisesti kuljetettaessa. Käytetyt polymeraattimäärät ovat 0,002 - 0,1 paino-% kiinteiden aineiden määrästä laskettuna.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä lähemmin. Esimerkeissä mainitut osat tarkoittavat paino-osia, ja prosenttilmaiset perustuvat aineiden painoon. Polymeraattien K-arvot laskettiin tavalla, jonka on selittänyt H. Fikentscher, Cellulosechemie 13, 58 - 64 ja 71 - 74 (1932) 0,1 painoprosenttisena konsentraationa keittosuola 5-prosenttisessä vesiliuoksessa ja  $25^{\circ}\text{C}$ :ssa, jolloin  $K = k \times 10^3$ .

#### Kationisen vesi-öljypolyakryyliamididispersion valmistus (dispersio A).

Sekoittimella, lämpömittarilla ja typpikaasun tulo- ja lähtöjohdolla varustetussa säiliössä sekoitetaan seuraavia komponentteja: 347 osaa seosta, jossa on 84 % tyydyttyneitä alifaattisia hiilivetjiä ja 16 % nafteenisia hiilivetjiä (seoksen kiehumapiste  $192 -$

254°C), 53,5 osaa sorbitaanimono-oleaattia ja 20 osaa etoksiloitua nonyylifenolia (etoksiloitumisaste 8 - 12).

Tämän jälkeen lisätään liuos, jossa on 137,5 osaa akryyliamidia ja 60,5 osaa dietyyliaminoetyyliakrylaattia 384,5 osassa vettä, ja jonka pH on säädetty arvoon 4,0 käyttämällä 17,5 osa rikkihappoa. Orgaaninen faasi sekoitetaan perusteellisesti sekoitetaan vesiliuokseen, niin että saadaan vesi-öljyemulsio. Emulsion ylitse johdetaan 30 minuutin aikana typpeä, minkä jälkeen 15 minuutin kuluessa lämmitetään 60°C:een. Tässä lämpötilassa lisätään liuos, jossa on 0,212 osaa 2,2'-atso-bis-isobutyronitriiliä pienessä määrässä asetonia, ja seoksen lämpötila pidetään 3 tuntia 60°C:ssa. Tuloksena saadaan koagulaatteja sisältämätön, laskeutumiseen nähden stabiili dispersio, jossa polymeraatti sisältää 65 % akryyliamidia ja 35 % dietyyliaminoetyyliakrylaattia (sulfaattina), ja jonka K-arvo on 196,9.

#### Anionisen vesi-öljypolyakryyliamidi-dispersio valmistus (dispersio B)

Menetellään kuten dispersio A valmistuksen yhteydessä on selitetty ja liuotetaan 20 osaa etoksiloitua nonyylifenolia (etoksiloitumisaste 8 - 12) ja 53,3 osaa sorbitaanimono-oleaattia 347 osaan seosta, jossa on 84 % tyydyttyneitä alifaattisia hiilivetyjä ja 16 % nafteenisia hiilivetyjä (seoksen kiehumis-alue 192 - 254°C). Tämän jälkeen lisätään liuos, jossa on 133,6 osaa akryyliamidia ja 59 osaa akryylihappoa 389,4 osassa vettä, ja jonka pH on säädetty arvoon 8,0 lisäämällä 18 osaa natriumhydroksidia, minkä jälkeen vesiliuos emulgoidaan hiilivetyöljyyn. Typpikaasua johdetaan 30 minuuttia seoksen ylitse, minkä jälkeen 15 minuutin kuluessa lämmitetään 60°C:een. Tässä lämpötilassa lisätään liuos, jossa on 0,212 osaa 2,2'-atso-bis-isobutyronitriiliä pienessä määrässä asetonia. Polymeroituminen on päättynyt sen jälkeen, kun on sekoitettu 3 tuntia 60°C:ssa. Saadaan koagulaatteja sisältämätön, laskeutumiseen nähden stabiili 35 % akryyliamidia ja 65 % natriumakrylaattia sisältävän sekapolymeraatin dispersio. Polymeraatin K-arvo on 247,5.

Seuraavissa käyttöesimerkeissä selitetyt vesi-öljydispersiio-seokset valmistettiin yksinkertaisesti sekoittamalla yhteen dispersiota A ja dispersiota B.

#### Esimerkki 1

Tämä esimerkki kuvaa eri dispersioiden A ja B vaikutusta (vertailuesimerkki), sekä dispersioiden A ja B seosten vaikutusta täyteaineiden pidähtymisen ja jauhatusasteen alenemisen parantami-

seksi paperin valmistuksessa.

Käyttämällä standardoitua selluloosaliettä (80 % valkaistua sulfiittia, 20 % tuotetta "China Clay" X 1) määritettiin, kahta eri määrää lisättyä alunaa käyttäen, tuotteiden pidätysvaikutus dispersion B määräsuhteen funktiona gravimetrinen tuhkanmäärityksen avulla, jolloin käytettiin lehdenmuodostamislaitteessa valmistettua paperilehteä. Tuotetta lisättiin tällöin siten, että lisättiin 0,015 % polymeraattia, selluloosakuiduista laskettuna. Polymeraatti lisättiin vesiliuoksena, jolloin tämä liuos oli valmistettu käyttämällä vesi-öljydispersioiden seoksia.

Edelleen tutkittiin 100 % jätepaperia sisältävää materiaalia käyttäen pH-arvossa 7 (ilman alunaa) ja pH-arvossa 4,8 (1,5 % alunaa) veden poistumisen nopeutumista, joka lausuttiin Schopper-Riegler (<sup>o</sup>S.R.) jauhatusasteen muuttumisena, dispersion A ja dispersion B määräsuhteen funktiona, kun lisätty määrä oli 0,04 %.

Tulokset on yhteenvetona esitetty taulukossa I.

Taulukko I

| Määräsuhte<br>Dispersiota Dispersiota<br>A B |       | Pidätyskoe (tuhkaa %) |                       | Veden poistamiskoe,<br>jauhatusasteen (OSR)<br>alenneminen |                          |
|----------------------------------------------|-------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------|
| (kationista) (anionista)                     |       | 0,5 % alunaa (pH 6)   | 1,5 % alunaa (pH 4,8) | ilman<br>alunaa (pH 7)                                     | 1,5 %<br>alunaa (pH 4,8) |
| ilman apuainetta                             |       | 0                     |                       | 0                                                          |                          |
| 100,0                                        | 0,0   | 8,3                   | 10,3                  | 5                                                          | 15                       |
| 99,8                                         | 0,2   | 10,8                  | 12,6                  | 12                                                         | 19                       |
| 99,6                                         | 0,4   | 9,7                   | 12,1                  | 12                                                         | 18                       |
| 99,4                                         | 0,6   | 10,0                  | 12,3                  | 11                                                         | 18                       |
| 99,2                                         | 0,8   | 9,2                   | 11,3                  | 11                                                         | 18                       |
| 99,0                                         | 1,0   | 10,1                  | 11,9                  | 11                                                         | 18                       |
| 98,8                                         | 1,2   | 9,7                   | 11,3                  | 10                                                         | 19                       |
| 98,6                                         | 1,4   | 10,2                  | 10,5                  | 8                                                          | 17                       |
| 98,4                                         | 1,6   | 9,7                   | 11,2                  | 10                                                         | 19                       |
| 98,2                                         | 1,8   | 8,3                   | 11,7                  | 10                                                         | 17                       |
| 98,0                                         | 2,0   | 8,7                   | 10,7                  | 9                                                          | 17                       |
| 95,0                                         | 5,0   | 8,3                   | 9,5                   | 6                                                          | 11                       |
| 90,0                                         | 10,0  | 6,1                   | 6,8                   | 2                                                          | 6                        |
| 0                                            | 100,0 | 7,9                   | 5,8                   | - 11                                                       | 7                        |

Paperitekniikassa sovellettuja tutkimusmenetelmiä vastaavissa koe-olosuhteissa osoittavat keksinnön mukaiset seokset, jotka sisältävät kationisia ja vähän anionisia vesi-öljy-polyakryyliamidi-dispersioita alueella, jossa enintään 5 paino-% anionista dispersiota sekoitetaan kationiseen dispersioon, selvää synergististä vaikutusta, mikä ei ollut odotettavissa seoksen lähtökomponenttien vaikutuksesta.

### Esimerkki 2

Tämä esimerkki havainnollistaa polymeraattidispersioiden A ja B keksinnön mukaisten seosten synergististä vaikutusta verrattuna erillisiin dispersioihin A ja B, kun niitä käytetään apuaineena selluloosakuitujen laskeutumisen parantamiseksi. Polymeraattidispersioiden vesiliuokset valmistettiin kulloinkin laimentamalla vesi-öljydispersiota vedellä ja lisäämällä 2 paino-% etoksiloitua nonyylifenolia (etoksiloitumisaste 8 - 12), ja soveltamalla julkaisussa DT-AS 2.154.081 selitettyä menetelmää.

1000 ml:aan 0,125-prosenttista selluloosa-vesisuspensiota (jätepaperia, 80 % kuvalehtiä, 20 % sanomalehtiä, perusteellisesti jauhettua) lisättiin kahta eri pH-arvoa käyttäen 0,08 % polymeraattia, selluloosakuiduista laskettuna, 1000 ml:n mittaus sylinterissä. Polymeraatti lisättiin vesiliuoksena, joka valmistettiin käyttämällä vesi-öljydispersioiden seoksia.

Tämän jälkeen saatettiin polymeraatti ravistamalla jakautumaan perusteellisesti, minkä jälkeen selluloosakuitujen annettiin laskeutua. Laskeutuneen faasin ja sen päällä olevan kirkkaan faasin välisen rajan korkeus luettiin 6 minuutin kuluttua. Lisäksi mitattiin "Elko III"-laitteen avulla päällä olevan kirkkaan faasin prosenttimääräinen valonläpäisykyky, verrattuna puhtaaseen veteen. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa II.



Taulukko II

| Määräsuhte     |                | Laskeutuma   |             | laskeutuneen faasin<br>ja kirkkaan faasin<br>välisen rajan kor-<br>keus prosentteina<br>lähtöarvosta |      | Kirkkaan faasin<br>valonläpäisevyys<br>prosentteina 100 %<br>puhtaasta vedestä |      |
|----------------|----------------|--------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------|------|
| dispersio<br>A | dispersio<br>B | (kationinen) | (anioninen) | pH 6                                                                                                 | pH 7 | pH 6                                                                           | pH 7 |
| 0,0            | 100,0          |              |             | 98                                                                                                   | 98   | 7                                                                              | 6    |
| 0,2            | 99,8           |              |             | 69                                                                                                   | 75   | 28                                                                             | 55   |
| 0,4            | 99,6           |              |             | 50                                                                                                   | 70   | 41,5                                                                           | 60,5 |
| 0,6            | 99,4           |              |             | 56                                                                                                   | 61   | 37                                                                             | 58   |
| 0,8            | 99,2           |              |             | 50                                                                                                   | 60   | 36                                                                             | 62   |
| 1,0            | 99,0           |              |             | 55                                                                                                   | 54   | 41                                                                             | 59   |
| 1,2            | 98,8           |              |             | 51                                                                                                   | 53   | 39,5                                                                           | 58   |
| 1,4            | 98,6           |              |             | 54                                                                                                   | 54   | 36,5                                                                           | 58,5 |
| 1,6            | 98,4           |              |             | 52                                                                                                   | 59   | 43                                                                             | 59   |
| 1,8            | 98,2           |              |             | 50                                                                                                   | 65   | 40                                                                             | 59   |
| 2,0            | 98,0           |              |             | 50                                                                                                   | 59   | 40                                                                             | 60,5 |
| 100,0          | 0              |              |             | 58                                                                                                   | 58   | 36                                                                             | 59   |
|                |                |              |             | 93                                                                                                   | 95   | 23,5                                                                           | 25,5 |

Taulukon II tulokset osoittavat sitä ylivoimaista synergististä vaikutusta, joka kohdistuu selluloosakuitujen laskeutumisnopeuteen, kun seoksena käytetään anionista ja hiukan kationista vesi-öljy-polyakryyliamidi-dispersiota. Selluloosakuitujen suuri laskeutumisnopeus on tärkeää paperitehtaiden jätevesiä selkeytettäessä. Taulukosta nähdään lisäksi, että laskeutumisen yhteydessä muodostuneen kirkkaan faasin valonläpäisevyys on parantunut, kun käytetään keksinnön mukaisia dispersioiden A ja B seoksia, verrattuna erillisten dispersioiden A ja B käyttöön.

## Patenttivaatimukset:

1. Suurimolekyylisiin polyakryyliamideihin perustuva pidätys- ja höytälöimisaine, t u n n e t t u siitä, että se on vesi-öljy-polymeraattidispersio, joka dispergoituneessa faasissa sisältää

a) 99,99 - 95 paino-% kationista polyakryyliamidia ja 0,01 - 5 paino-% anionista polyakryyliamidia, tai

b) 99,99 - 95 paino-% anionista polyakryyliamidia ja 0,01 - 5 paino-% kationista polyakryyliamidia, laskettuna dispergoituneen faasin koko polymeraattimäärästä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aine, t u n n e t t u siitä, että kationinen polyakryyliamidi on akryyliamidin sekapolymeraattia, joka sisältää 10 - 90 paino-% aminoalkoholien ja akryylihapon tai metakryylihapon esterä, diamiinien ja akryylihapon tai metakryylihapon amideja, jolloin sekamonomeerit esiintyvät neutraloituneessa tai kvaternäärisessä muodossa.

3. Patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukainen aine, t u n n e t t u siitä, että anioninen polyakryyliamidi on akryyliamidin sekapolymeraatti, jossa on 10 - 90 paino-% akryylihappoa ja/tai metakryylihappoa tai näiden ammonium- tai alkalisuoloja.

## Patentkrav:

1. Kvarhållnings- och flockningsmedel på basen av högmolekylära polyakrylamider, k ä n n e t e c k n a t därav, att en vatten-olja-polymerat-dispersion, som i dispergrad fas innehåller

a) 99,99...95 vikt-% av en katjonisk polyakrylamid och 0,01...5 vikt-% av en anjonisk polyakrylamid, eller

b) 99,99...95 vikt-% av en anjonisk polyakrylamid och 0,01...5 vikt-% av en katjonisk polyakrylamid, räknat på den totala polymeratmängden i den dispergarade fasen.

2. Medel enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den katjoniska polyakrylamiden är ett kopolymerat av akrylamid, som innehåller 10...90 vikt-% av en ester av aminoalkoholer med akrylsyra eller metakrylsyra, amider av diaminer och akrylsyra eller metakrylsyra, varvid komonomererna föreligger i neutraliserad eller kvaternär form.

3. Medel enligt patentkrav 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att den anjoniska polyakrylamiden är ett kopolymerat av akrylamid med 10...90-vikt-% akrylsyra och eller metakrylsyra eller ammonium- eller alkalisalter.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patent-  
ansökningar: \_\_\_\_\_

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja - Ansökningspublikationer,  
utläggings- och patenskrifter: \_\_\_\_\_

Suomi - Finland \_\_\_\_\_

Iso-Britannia - Storbritannien \_\_\_\_\_

Norja - Norge \_\_\_\_\_

Ranska - Frankrike \_\_\_\_\_

Ruotsi - Sverige K 349 078 (D21H 3/36)

Saksa - BRD - Tyskland K 1767749 (B01d 21/01)

Sveitsi - Schweiz \_\_\_\_\_

Tanska - Danmark \_\_\_\_\_

USA \_\_\_\_\_

Muita julkaisuja: - Andra publikationer: \_\_\_\_\_

1.8.81 Erkki Kainto

Allekirjoitus

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