

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 155219 B

(21) Patentansøgning nr.: 4072/74

(51) Int.Cl.⁴ C 08 L 93/04

(22) Indleveringsdag: 30 jul 1974

D 21 H 3/34

(41) Alm. tilgængelig: 07 feb 1975

(44) Fremlagt: 06 mar 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 06 aug 1973 US 386135

(71) Ansøger: *HERCULES INCORPORATED; 910 Market Street; Wilmington; Delaware 19899, US

(72) Opfinder: Paul Harwood *Aldrich; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Vandig dispersion af forstærket kolofoniumharpiks til anvendelse ved limning af papir

(56) Fremdragne publikationer

DE freml. skrift nr. 1131348
US pat. nr. 3565755

DK 155219 B

Den foreliggende opfindelse angår en vandig dispersion af forstærket kolofoniumharpiks til anvendelse ved limning af papir bestående i det væsentlige af følgende efter vægt: (A) fra 5% til 50% forstærket kolofoniumharpiks, (B) fra 0,5% til 10% dispergeringsmiddel, og (C) vand til 100%, idet den forstærkede kolofoniumharpiks eventuelt er iblandet kolofoniumharpiks og strækkemiddel.

Indre limning af papir med kolofoniumharpiks er diskuteret af Casey, Pulp and Paper, anden udgave, bind II: Papermaking, Chapter XIII, side 1043-1066, hvortil der hermed henvises.

På side 1048 diskuterer forfatteren forstærket kolofoniumharpikslim og angiver, at forstærket kolofoniumharpikslim fremstilles ved at bringe maleinsyreanhydrid eller andre dienofile til at reagere med kolofoniumharpiks for at forøge antallet af karboksylsyregrupper.

5 Forfatteren anfører også, at en typisk forstærket lim kan indeholde ca. 1-30% maleopimarinsyreanhydrid.

På side 1047 under overskriften "Free Rosin Size" anfører forfatteren, at de relative fordele ved lim med højt indhold af fri kolofoniumharpiks og lim med lavt indhold af fri kolofoniumharpiks har været et stridsspørgsmål i mange år, men at det nu ret almindeligt

10 anerkendes, at lim med højt indhold af fri kolofoniumharpiks resulterer i bedre limning og bruger mindre alun.

På side 1050 under overskriften "Protected Rosin Size" anfører forfatteren, at ved at anvende et beskyttelseskolloid er det muligt at fremstille højstabil lim indeholdende så meget som 90% fri kolofoniumharpiks. På side 1051 diskuteres Bewoid-fremgangsmåden til fremstilling af lim med højt indhold af fri kolofoniumharpiks, og det

15 anføres, at Bewoid-lim, således som den i reglen fremstilles, indeholder ca. 90% fri kolofoniumharpiks dispergeret i en ringe mængde kolofoniumharpikssæbe og stabiliseret af tilstedeværelsen af ca. 2% kasein eller andet protein. Kaseinen anvendes som beskyttelseskolloid for at forhindre vækst af kolofoniumharpikspartikler og holder

20 dem derved i en findelt tilstand.

På side 1051 og 1052 diskuterer forfatteren Prosize-fremgangsmåden til fremstilling af beskyttet lim indeholdende et højt indhold af fri kolofoniumharpiks. Kolofoniumharpikspartiklerne forhindres i

25 at vokse til større aggregater af tilstedeværelsen af et overfladeaktivt protein såsom sojabønneprotein.

Tysk patent nr. 1.131.348 angiver, at lim med fri kolofoniumharpiks er dispersioner af uforsæbede harpikssyrer med en vis procentmængde kolofoniumharpikssæbe. Det anføres også, at dispersionerne frem-

35 stilles ved en særlig fremgangsmåde, at de mest anvendes med et indhold af fri kolofoniumharpiks på 60-95% og foruden kolofoniumharpiks indeholder hjælpeemulgeringsmidler og stabiliseringsmidler såsom stearater, triætanolamin, kasein og voksarter.

Tysk patent nr. 1.131.348 anfører endvidere, at hidtil har de forstærkede kolofoniumharpikser ikke været egnede til fremstilling af dispersioner, fordi de for det meste har haft for høje smeltepunkter, har en tendens til krystallisation eller under dispergering danner fine skorper, som fører til sedimentationsfænomener. Tysk patent
5 nr. 1.131.348 beskriver en papirlim og en fremgangsmåde til fremstilling af en papirlim i form af en vandig dispersion med et højt indhold af fri kolofoniumharpiks af forstærket kolofoniumharpiks, som er ejendommelig ved, at den forstærkede kolofoniumharpiks blandes med fedtsyrer, fedtsyreblandinger og/eller naftensyrer ved forhøjede temperaturer, og at dispersionen udføres på kendt måde.
10

Amerikansk patent nr. 3.565.755 beskriver en i hovedsagen homogen stabil vandig suspension af materiale på kolofoniumharpiksbasis i en findelt tilstand. Materialet på kolofoniumharpiksbasis kan være
15 helt igennem forstærket kolofoniumharpiks eller kan være en blanding af kolofoniumharpiks og forstærket kolofoniumharpiks. En meget lille mængde af materialet på kolofoniumharpiksbasis forsæbes og virker som et dispergeringsmiddel for partiklerne på kolofoniumharpiksbasis. Dette middel, som består i det væsentlige af materialet
20 på kolofoniumharpiksbasis, den forsæbede kolofoniumharpiks og vand, anvendes til limning af papir. Limen ifølge U.S.A. patent nr. 3.565.755 er en lim med højt indhold af fri kolofoniumharpiks, idet den kun indeholder en meget ringe mængde forsæbet materiale på kolofoniumharpiksbasis. Endvidere har den god stabilitet (god lager-
25 holdbarhed) i længere tid og kræver ikke anvendelse af de hidtil anvendte stabiliseringsmidler til fremstilling af stabil lim med højt indhold af fri kolofoniumharpiks, såsom kasein og sojabønneprotein.

De hidtil kendte forstærkede kolofoniumharpikser har ikke været
30 egnede til fremstilling af dispersioner, fordi de har for høje smeltepunkter og en tendens til krystallisation.

Dispersionen ifølge den foreliggende opfindelse er ejendommelig, ved at komponent (B) er valgt af gruppen bestående af (1) en vandopløselig polyaminopolyamid-epiklorhydrinharpiks, (2) en vandopløselig alkylenpolyamin-epiklorhydrinharpiks og (3) en vandopløselig poly(diallylamin)-epiklorhydrinharpiks. De vandige dispersioner ifølge opfindelsen har god stabilitet og kræver ikke tilstedeværel-

35

se af kolofoniumharpikssæbe eller forstærket kolofoniumharpikssæbe. Desuden kræver de vandige dispersioner ifølge opfindelsen ikke brugen af stabiliseringsmidler, som hidtil har været anvendt til fremstilling af lim med højt indhold af fri kolofoniumharpiks.

5

Hvis det ønskes, kan den forstærkede kolofoniumharpiks strækkes med kendte strækkemidler hertil, såsom voksarter (især paraffinvoks og mikrokrystallinsk voks), kulbrinteharpikser, herunder de der er afledt af petroleumskulbrinter og terpener, og lignende. Dette opnås ved at blande den forstærkede kolofoniumharpiks med fra 10 til 100 Vægt% beregnet på vægten af forstærket kolofoniumharpiks af strækkemidlet for den forstærkede kolofoniumharpiks.

10

Også blandinger af forstærket kolofoniumharpiks og kolofoniumharpiks og blandinger af forstærket kolofoniumharpiks, kolofoniumharpiks og kolofoniumharpiksstrækkemiddel kan anvendes.

15

Blandinger af forstærket kolofoniumharpiks og kolofoniumharpiks vil indeholde 25-95% forstærket kolofoniumharpiks og 75-5% kolofoniumharpiks. Blandinger af forstærket kolofoniumharpiks, kolofoniumharpiks og kolofoniumharpiksstrækkemiddel indeholder 25-45% forstærket kolofoniumharpiks, 5-50% kolofoniumharpiks og 5-50% kolofoniumharpiksstrækkemiddel.

20

Ved fremstilling af vandige forstærkede kolofoniumharpiksdispersioner ifølge opfindelsen bliver den forstærkede kolofoniumharpiks (inklusive strækkemidlet eller kolofoniumharpiks eller begge dele, hvis disse anvendes) først opløst i et med vand ublandbart, organisk opløsningsmiddel som f.eks. benzol, xylol, kloroform og 1,2-diklorpropan. Blandinger af to eller flere opløsningsmidler kan anvendes, hvis det ønskes. Det valgte opløsningsmiddel er også ureaktionsdygtigt overfor komponenterne af den vandige dispersion, som bagefter skal fremstilles.

30

Opløsningen af organisk opløsningsmiddel og forstærket kolofoniumharpiks blandes så med en vandig opløsning af kationisk harpiksdispergeringsmiddel til dannelselse af en emulsion, som er i det væsentlige

35

ustabil, og hvori opløsningen af organisk opløsningsmiddel og forstærket kolofoniumharpiks danner den disperse fase. Den i det væsentlige ustabile vandige emulsion underkastes så meget høje forskydningskræfter til dannelse af en i det væsentlige stabil vandig emulsion. Meget høje forskydningskræfter opnås bekvemt ved hjælp af en homogenisator. Ved at lede den ustabile vandige emulsion mindst én gang gennem en homogenisator under et tryk af størrelsesordenen fra ca. 70 - 560 kg/cm² fås der en i det væsentlige stabil emulsion. Derpå fjernes det organiske opløsningsmiddel fra emulsionen, og der fås en i det væsentlige stabil vandig dispersion af forstærkede kolofoniumharpikspartikler.

De vandige forstærkede kolofoniumharpiksdispersjoner ifølge opfindelsen kan fremstilles ved den omvendingsproces, der er vist i eksempel 16. Opløsningen af forstærket kolofoniumharpiks og organisk opløsningsmiddel blandes med en vandig opløsning af kationisk harpiksdispergeringsmiddel i en mængde, der giver en stabil vand-i-olie-emulsion, som derpå omvendes til en stabil olie-i-vand-emulsion ved hurtig tilsætning af vand under kraftig omrøring. Det organiske opløsningsmiddel fjernes derpå f.eks. ved destillation under reduceret tryk.

Kolofoniumharpiksen, der anvendes til at fremstille den forstærkede kolofoniumharpiks, der anvendes ifølge opfindelsen, kan være enhver af de industrielt tilgængelige typer kolofoniumharpiks, såsom trækolofoniumharpiks, gummikolofoniumharpiks, talloliekolofoniumharpiks og blandinger af to eller flere i deres rå eller raffinerede tilstand Delvis eller i hovedsagen fuldstændigt hydrogenerede kolofoniumharpikser og polymeriserede kolofoniumharpikser samt kolofoniumharpikser, der er blevet behandlet for at hindre krystallisation, såsom ved varmebehandling eller reaktion med formaldehyd, kan anvendes.

Den anvendte forstærkede kolofoniumharpiks er additionsreaktionsproduktet af kolofoniumharpiks og en sur forbindelse indeholdende gruppen >C=C-C=O og fås ved at bringe kolofoniumharpiks og den sure forbindelse til at reagere ved forhøjede temperaturer fra ca. 150 til ca. 210°C.

Den anvendte mængde sur forbindelse er den mængde, som giver forstærket kolofoniumharpiks indeholdende fra ca. 1 til ca. 12 vægt% adduktet sur forbindelse på basis af vægten af den forstærkede kolofoniumharpiks. Fremgangsmåder til fremstilling af forstærket kolofoniumharpiks er beskrevet i de amerikanske patenter nr. 2.628.918 og 2.684.300, som der hermed henvises til.

Eksempler på sure forbindelser indeholdende gruppen $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, der kan anvendes til at fremstille den forstærkede kolofoniumharpiks, er α, β -umættede organiske syrer og deres tilgængelige anhydrider, og særlige eksempler herpå er fumarsyre, maleinsyre, akrylsyre, maleinsyreanhydrid, itakonsyre, itakonsyreanhydrid, citrakonsyre og citrakonsyreanhydrid. Blandinger af syrer kan anvendes til at fremstille den forstærkede kolofoniumharpiks, hvis det ønskes. Der kan også anvendes blandinger af forskellige forstærkede kolofoniumharpikser, hvis det ønskes. En blanding af akrylsyreadditionsproduktet af kolofoniumharpiks og fumarsyreadditionsproduktet kan f.eks. anvendes til at fremstille de hidtil ukendte dispersioner ifølge opfindelsen. Også forstærket kolofoniumharpiks, der er blevet i hovedsagen fuldstændigt hydrogenet efter additionsdannelsen, kan anvendes.

Hvis kolofoniumharpiks (d.v.s. ikke-forstærket kolofoniumharpiks) anvendes i kombination med forstærket kolofoniumharpiks, kan det være enhver af de industrielt tilgængelige typer kolofoniumharpiks, såsom trækolofoniumharpiks, gummikolofoniumharpiks, talloliekolofoniumharpiks og blandinger af to eller flere af disse i deres rå eller raffinerede tilstand. Delvis eller i hovedsagen fuldstændigt hydrogenerede kolofoniumharpikser og polymeriserede kolofoniumharpikser samt kolofoniumharpikser, der er blevet behandlet for at hindre krystallisation, såsom ved varmebehandling eller reaktion med formaldehyd, kan anvendes.

Dispergeringsmidlerne, der anvendes til at fremstille de i hovedsagen stabile vandige dispersioner ifølge opfindelsen, er kationiske polymere harpiksagtige materialer, som er vandopløselige.

Særligt egnede dispergeringsmidler er de kationiske, termohærdende, vandopløselige aminopolyamid-epiklorhydrinharpikser, der er beskrevet i de amerikanske patenter nr. 2.926.116 og 2.926.154. Harpikser-

ne er vandopløselige polymere reaktionsprodukter af epiklorhydrin og et aminopolyamid. Aminopolyamidet er afledt ved reaktion af en dikarboksylsyre og en polyalkylenpolyamin i et molforhold mellem polyalkylenpolyamin og dikarboksylsyre fra ca. 0,8:1 til ca. 1,4:1.

5 Særligt egnede dikarboksylsyrer er diglykolsyre og mættede alifatiske dikarboksylsyrer indeholdende fra 3 til 10 kulstofatomer, såsom malonsyre, ravsyre, glutarsyre, adipinsyre, pimelinsyre, korksyre, azelainsyre og sebacinsyre.

10 Andre egnede dikarboksylsyrer indbefatter tereftalsyre, isoftalsyre, ftalsyre, maleinsyre, fumarsyre, itakonsyre, glutakonsyre, citrakonsyre og mesakonsyre.

15 De tilgængelige anhydrider af ovenstående syrer kan anvendes til fremstilling af det vandopløselige aminopolyamid ligesom esterne af syrerne. Blandinger af to eller flere dikarboksylsyrer, deres anhydrider og deres estere kan anvendes til fremstilling af de vandopløselige aminopolyamider, hvis det ønskes.

20 Der kan anvendes flere forskellige polyalkylenpolyaminer, herunder polyætylenpolyaminer, polypropylenpolyaminer, polybutylenpolyaminer og lignende. Polyalkylenpolyaminer kan repræsenteres som polyaminer, hvori nitrogenatomerne er sammenbundne med grupper af formlen $-C_nH_{2n}-$ hvor n er et lille helt tal større end 1, og antallet af disse grupper i molekylet ligger fra 2 op til ca. 8. Nitrogenatomerne kan være
25 bundet til nabokulstofatomer i gruppen $-C_nH_{2n}-$ eller til kulstofatomer, der ligger længere fra hinanden, men ikke til samme kulstofatom. Polyaminer, såsom diætylentrinamin, triætylentetramin, tetraætylenpentamin og dipropylentrinamin, som kan fås i rimelig ren form, er
30 egnede til fremstilling af vandopløselige aminopolyamider. Andre polyalkylenpolyaminer, der kan anvendes, indbefatter metyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, metyl-bis-(2-aminoethyl)-amin og 4,7-dimetyltriætylentetramin. Blandinger af polyalkylenpolyaminer kan anvendes, hvis det ønskes.

35 Afstanden mellem aminogrupperne på aminopolyamidet kan forøges, hvis det ønskes. Dette kan opnås ved at benytte en diamin, såsom diætylendiamin, propylendiamin, heksametylendiamin og lignende, i stedet

for en del af polyalkylenpolyaminen. Til dette formål kan op til ca. 80% af polyalkylenpolyaminen erstattes med en molekulært ækvi-
valent mængde diamin. I reglen er erstatning af ca. 50% eller mindre tilstrækkelig.

;

Temperaturerne, der anvendes til at udføre reaktionen mellem dikarb-
oksylsyren og polyalkylenpolyaminen, kan variere fra ca. 110°C til
ca. 250°C eller højere ved atmosfæretryk. Til de fleste formål fo-
retrækkes temperaturer mellem ca. 160°C og 210°C. Reaktions tiden
vil i reglen variere fra ca. 1/2 til 2 timer. Reaktions tiden vari-
erer omvendt med den anvendte reaktionstemperatur.

.0

Ved udførelse af reaktionen foretrækkes det at anvende en mængde
dikarboksylsyre, der er tilstrækkelig til at reagere i hovedsagen
fuldstændigt med de primære amingrupper på polyalkylenpolyaminen,
men utilstrækkelig til at reagere med de sekundære amingrupper og/
eller tertiære amingrupper i væsentligt omfang. Dette kræver i reg-
len et molforhold mellem polyalkylenpolyamin og dikarboksylsyre fra
ca. 0,9:1 til ca. 1,2:1. Molforhold fra ca. 0,8:1 til ca. 1,4:1
kan dog anvendes. Aminopolyamidet afledt som ovenfor beskrevet
bringes til at reagere med epiklorhydrin ved en temperatur fra ca.
45°C til ca. 100°C og fortrinsvis mellem ca. 45°C og 70°C, indtil
viskositeten af en opløsning med 20% faste stoffer i vand ved 25°C
har nået ca. C eller mere på Gardner-Holdt-skalaen. Denne reaktion
udføres fortrinsvis i vandig opløsning for at moderere reaktionen.
pH-indstilling er i reglen ikke nødvendig. Da pH-værdien falder un-
der reaktionens polymerisationsfase, kan det dog være ønskeligt i
nogle tilfælde at tilsætte alkali til at gå i forbindelse med i det
mindste noget af den dannede syre. Når den ønskede viskositet er
nået, kan der tilsættes vand for at indstille indholdet af fast stof
i harpiksopløsningen til en ønsket mængde, i reglen fra ca. 2 til
ca. 50%.

0

5

0

5

Ved reaktionen mellem aminopolyamid og epiklorhydrin kan tilfreds-
stillende resultater fås ved anvendelse af fra ca. 0,1 mol til ca.
2 mol epiklorhydrin for hver sekundær eller tertiær amingruppe i
aminopolyamidet, og fortrinsvis fra ca. 1 mol til ca. 1,5 mol epi-
klorhydrin.

Et monofunktionelt alkyleringsmiddel kan anvendes som yderligere reaktionsdeltager ved udførelse af ovenstående reaktion, hvis det ønskes. Et monofunktionelt alkyleringsmiddel kan først bringes til at reagere med aminopolyamidet efterfulgt af reaktion af det dannede reaktionsprodukt med epiklorhydrin, eller alkyleringsmidlet kan bringes til at reagere med reaktionsproduktet af aminopolyamid og epiklorhydrin. Således kan f.eks. epiklorhydrin sættes til en vandig opløsning af aminopolyamidet ved en temperatur fra ca. 45 til ca. 55°C. Reaktionsblandingen opvarmes så til en temperatur fra ca. 50 til 100°C og fortrinsvis fra ca. 60 til 80°C, afhængende af den ønskede reaktionshastighed. Efter en passende tid ved denne temperatur, d.v.s. fra ca. 10 til 100 minutter, og fortrinsvis indtil viskositeten af en opløsning med ca. 25% faste stoffer af reaktionsblandingen ved 25°C er fra A til B på Gardner-Holdt-skalaen, på hvilket tidspunkt de fleste af epoksygrupperne i epiklorhydrinet har reageret med aminogrupperne i aminopolyamidet, tilsættes et monofunktionelt alkyleringsmiddel, og reaktionsblandingen opvarmes fortrinsvis til en temperatur fra ca. 60°C til ca. 80°C, indtil viskositeten af en opløsning med ca. 25% faste stoffer ved 25°C er mindst A og fortrinsvis mindst B til C på Gardner-Holdt-skalaen. Forholdet mellem faste stoffer og viskositet kan fås ved direkte reaktion ved 25%-niveauet efterfulgt af fortynding til 25% faste stoffer eller reaktion på et lavere niveau efterfulgt af koncentration ved mindre end 40°C og under reduceret tryk til 25% faste stoffer. Lavere alkylestere af mineralsyrer, såsom halogeniderne, sulfaterne og fosfaterne, substituerede alkylhalogenider og lignende, er egnede monofunktionelle alkyleringsmidler. Eksempler på de forbindelser, der kan anvendes, er dimetyl, dietyl og dipropylsulfat, metylklorid, metyljodid, ætyljodid, metylbromid, propylbromid og mono-, di- eller trimetyl, ætyl og propylfosfat. Visse aromatiske forbindelser såsom benzylklorid og metyl-t-toluolsulfonat kan anvendes. Der kan anvendes fra ca. 0,1 mol til ca. 0,9 mol monofunktionelt alkyleringsmiddel for hver amingruppe.

I de følgende eksempler er alle dele og procenter efter vægt, medmindre andet er anført. Limningsresultater er angivet i nogle af eksemplerne. Limningsresultaterne er bestemt på Hercules Sizing Tester. Limningsprøven bestemmer modstanden af et limet papirark mod gennemtrængning af nr. 2 prøveopløsning (en vandig opløsning af 1,0 vægt%

myresyre og 1,25 vægt% naftolgrønt B). Den tid, der er nødvendig til blækgennemtrængning til reduktion af lysreflektansen enten 80% eller 85% (som angivet i eksemplerne) af arkets oprindelige værdi, anvendes til at repræsentere limningsgraden.

De følgende eksempler A-C og F-J illustrerer fremstilling af aminopolyamidepiklorhydrinharpiks, alkylenpolyaminoepiklorhydrinharpiks og poly(diallylamin)epiklorhydrinharpiks egnet som kationisk harpiksdispergeringsmiddel til brug ifølge opfindelsen, eksempel D og E belyser fremstilling af en forstærket kolofoniumharpiks, medens eksemplerne 1-21 belyser dispersionen ifølge opfindelsen.

Eksempel A

Der dannes et aminopolyamid ved at sætte 219,3 dele adipinsyre langsomt under omrøring til 151,3 dele diætylentiain i en kolbe udstyret med omrører og kondensator til opsamling af destilleret vand. Reaktionsblandingen omrøres og opvarmes til 170-180°C under et nitrogentæppe, indtil amiddannelsen er fuldendt. Efter luftkøling til ca. 140°C tilsættes varmt vand under omrøring til dannelse af en opløsning med 50% faste stoffer af polyamidharpiks med et grænseviskositetstælpå 0,140 målt ved at anvende en 2% opløsning i 1N NH₄Cl. Et epiklorhydrinderivat af aminopolyamidet fremstilles ved at sætte ca. 110,25 dele vand til ca. 50 dele af opløsningen med 50% faste stoffer og derpå tilsætte 14,0 dele (0,157 mol) epiklorhydrin. Reaktionsblandingen opvarmes til 70°C under omrøring og tilbagesvaling, indtil Gardner-Holdt-viskositeten når en værdi fra E til F. Reaktionsblandingen fortyndes med vand til et indhold af faste stoffer på ca. 12,5%.

Andre egnede dispergeringsmidler, der kan anvendes ifølge opfindelsen, er de vandopløselige alkylenpolyamin-epiklorhydrinharpikser, som er vandopløselige polymere reaktionsprodukter af epiklorhydrin og en alkylenpolyamin.

Alkylenpolyaminer, der kan bringes til at reagere med epiklorhydrin, har formlen $H_2N(C_nH_{2n}NH)_xH$, hvor n er et helt tal fra 2 til 8, og x er et helt tal på 1 eller mere, fortrinsvis 1-6. Eksempler på sådanne alkylenpolyaminer er alkylendiaminer såsom ætylendiamin, propylendiamin-1,2, propylendiamin-1,3, tetrametylendiamin og heksametylendiamin. Polyalkylenpolyaminerne såsom polyætylenpolyaminer, polypropylenpolyaminer, polybutylenpolyaminer og lignende er eksempler på alkylenpolyaminer, der kan anvendes. Specielle eksempler på

disse er polyalkylenpolyaminer, herunder diætylentriamin, triætylen-
tetramin, tetraætylenpentamin og dipropylentriamin. Andre polyalky-
lenpolyaminer, der kan anvendes, indbefatter metyl-bis(3-aminopro-
pyl)amin, metyl-bis(2-aminoætyl)amin og 4,7-dimetyltriætylentetramin.
5 Blandinger af alkylenpolyaminer kan anvendes, hvis det ønskes.

De relative mængder af alkylenpolyamin og epiklorhydrin, som anven-
des, kan varieres afhængende af den særligt anvendte alkylenpolyamin.
I almindelighed foretrækkes det, at molforholdet mellem epiklorhy-
10 drin og alkylenpolyamid er over 1:1 og mindre end 2:1. Ved fremstil-
ling af en vandopløselig harpiks af epiklorhydrin og tetraætylenpent-
amin fås der gode resultater med molforhold fra ca. 1,4:1 til 1,94:1.
Reaktionstemperaturen er fortrinsvis i intervallet fra ca. 40°C til
ca. 60°C.

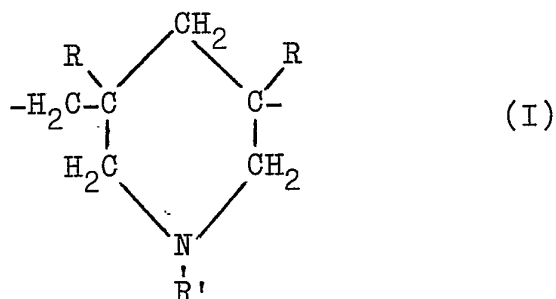
15 Det følgende eksempel illustrerer fremstilling af et dispergerings-
middel af ovennævnte type.

Eksempel B

20 Til en blanding af 29,2 dele triætylentetramin og 70 dele vand sæt-
tes 44,4 dele epiklorhydrin i løbet af ca. 12 minutter under perio-
disk afkøling. Efter endt tilsætning af epiklorhydrin opvarmes re-
aktionsblandingen til 75°C og holdes ved en temperatur fra ca. 70°C
25 til ca. 77°C i ca. 33 minutter, på hvilket tidspunkt Gardner-Holdt-
viskositeten nåede en værdi på ca. I. Den fremkomne masse fortyndes
med 592 dele vand til dannelse af en vandig opløsning, der har et
indhold af fast stof på ca. 11,7% og en pH-værdi på ca. 6,3.

30 Et andet egnet dispergeringsmiddel til brug ifølge opfindelsen er
en poly(diallylamin)-epihalogenhydrinharpiks. Harpikser af denne
type kan fremstilles på den måde, der er beskrevet i U.S.A. patent
nr. 3.700.623, som der hermed henvises til.

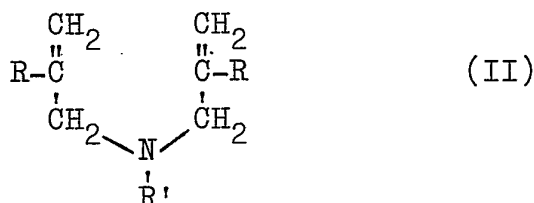
35 En poly(diallylamin)-epihalogenhydrinharpiks er det harpiksagtige
reaktionsprodukt af (A) en lineær polymer, der har enheder af form-
len



hvor R er hydrogen eller lavere alkyl, og R' er hydrogen, alkyl eller en substitueret alkylgruppe, og (B) en epihalogenhydrin.

I ovenstående formel kan hvert R være den samme eller forskellig og kan som anført være hydrogen eller lavere alkyl. Alkylgrupperne indeholder fra 1 til 6 kulstofatomer og er fortrinsvis metyl, ætyl, isopropyl eller n-butyl. R' i formelen repræsenterer hydrogen, alkyl eller substituerede alkylgrupper. R' alkylgrupper indeholder fra 1 til 18 kulstofatomer (fortrinsvis fra 1 til 6 kulstofatomer) såsom metyl, ætyl, propyl, isopropyl, butyl, tertiær butyl, heksyl, oktyl, decyl, dodecyl, tetradecyl og oktadecyl. R' kan også være en substitueret alkylgruppe. Egnede substituenten indbefatter i almindelighed enhver gruppe, som ikke generer polymerisationen gennem en vinyldobbeltbinding. Typisk kan substituenterne være karboksylat, cyano, æter, amino (primær, sekundær eller tertiær), amid, hydrazid og hydroksyl.

Polymere, der har enheder af ovenstående formel, kan fremstilles ved at polymerisere hydrohalogenidsaltet af en diallylamin



hvor R og R' er som ovenfor anført, enten alene eller som en blanding med andre copolymeriserbare bestanddele i nærværelse af en fri radikal katalysator og derpå neutralisere saltet til dannelse af den polymere som fri base.

Specielle hydrohalogenidsalte af diallylaminerne, som kan polymeriseres til dannelse af de polymere enheder ifølge opfindelsen, er diallylaminhydroklorid, N-metyldiallylaminhydroklorid, N-metyldiallylaminhydrobromid, 2,2'-dimetyl-N-metyldiallylaminhydroklorid, N-ætyldiallylaminhydrobromid, N-isopropyldiallylaminhydroklorid, N-n-butyldiallylaminhydrobromid, N-tert-butyldiallylaminhydroklorid, N-n-heksyldiallylaminhydroklorid, N-oktadecyldiallylaminhydroklorid, N-acetamidodiallylaminhydroklorid, N-cyanometyldiallylaminhydroklorid, N-β-propionamidodiallylaminhydrobromid, N-karboætoksymetyldiallylaminhydroklorid, N-β-metoksyætyldiallylaminhydrobromid, N-β-aminoætyldiallylaminhydroklorid, N-hydroksyætyldiallylaminhydrobromid og N-acetohydrazid-substitueret-diallylaminhydroklorid.

Diallylaminerne og N-alkyldiallylaminerne, der anvendes til at fremstille de polymere, som benyttes ifølge opfindelsen, kan fremstilles ved reaktion af ammoniak eller en primær amin med et allylhalogenid under anvendelse som katalysator til reaktionen af en katalysator, som fremmer ioniseringen af halogenidet som f.eks. natriumjodid, zinkjodid, ammoniumjodid, kupribromid, ferriklorid, ferribromid, zinkklorid, merkurijodid, merkurinitrat, merkuribromid, merkuriklorid og blandinger af to eller flere. Således kan f.eks. N-metyldiallylamin fremstilles ved reaktion af 2 mol af et allylhalogenid såsom allylchlorid med 1 mol metylamin i nærværelse af en ioniseringskatalysator såsom en af de ovennævnte.

Ved fremstilling af de homopolymere og copolymere kan reaktionen igangsættes af et katalytisk redoxsystem. I et redoxsystem aktiveres katalysatoren ved hjælp af et reduktionsmiddel, som frembringer frie radikaler uden anvendelse af varme. Reduktionsmidler, der almindeligvis anvendes, er natriummetabisulfit og kaliummetabisulfit. Andre reduktionsmidler indbefatter vandopløselige tiosulfater og bisulfiter, hydrosulfiter og reducerende salte såsom sulfatet af et metal, der er i stand til at eksistere i mere end én valenstilstand, såsom kobolt, jern, mangan og kobber. Et specielt eksempel på et sådant sulfat er ferrosulfat. Brugen af et redox-igangsættersystem har flere fordele, hvoraf den vigtigste er effektiv polymerisation ved lavere temperaturer. Sædvanlige peroksydkatalysatorer såsom tertiær butylhydroperoksyd, kaliumpersulfat, brintoverilte og ammoniumpersulfat anvendt sammen med ovennævnte reduktionsmidler eller

metalaktivatorer kan anvendes.

Som ovenfor nævnt kan de lineære polymere af diallylaminer, som bringes til at reagere med et epihalogenhydrin, indeholde forskellige enheder af formlen I og/eller indeholde enheder af en eller flere andre copolymeriserbare monomere. Typisk er den comonomere en anden diallylamin, en monoætylenisk umættet forbindelse indeholdende en enkelt vinylgruppe eller vinylidengruppe eller svovldioksyd og findes i en mængde, der ligger fra 0 til 95 mol% af den polymere. De polymere af diallylamin er således lineære polymere, hvori fra 5 til 100% af de gentagne enheder har formlen I, og fra 0 til 95% af de gentagne enheder er monomere enheder afledt af (1) en vinylidenmonomer og/eller (2) svovldioksyd. Foretrukne comonomere indbefatter akrylsyre, metakrylsyre, metyl og andre alkylakrylater og metakrylater, akrylamid, metakrylamid, akrylnitril, metakrylnitril, vinylacetat, vinylætere såsom alkylvinylæterne, vinylketoner såsom metylvinylketon og ætylvinylketon, vinylsulfonamid, svovldioksyd eller en anden diallylamin omfattet af ovennævnte formel II.

Specielle copolymere, der kan bringes til at reagere med et epihalogenhydrin, indbefatter copolymere af N-metyldiallylamin og svovldioksyd, copolymere af N-metyldiallylamin og diallylamin, copolymere af diallylamin og akrylamid, copolymere af diallylamin og akrylsyre, copolymere af N-metyldiallylamin og metylakrylat, copolymere af diallylamin og akrylnitril, copolymere af N-metyldiallylamin og vinylacetat, copolymere af diallylamin og metylvinylæter, copolymere af N-metyldiallylamin og vinylsulfonamid, copolymere af N-metyldiallylamin og metylvinylketon, terpolymere af diallylamin, svovldioksyd og akrylamid og terpolymere af N-metyldiallylamin, akrylsyre og akrylamid.

Epihalogenhydrinet, der bringes til at reagere med den polymere af diallylamin, kan være ethvert epihalogenhydrin, d.v.s. epiklorhydrin, epibromhydrin, epifluorhydrin eller epijodhydrin, og er fortrinsvis epiklorhydrin. I almindelighed anvendes epihalogenhydrinet i en mængde, der ligger fra ca. 0,5 mol til ca. 1,5 mol og fortrinsvis ca. 1 mol til ca. 1,5 mol per mol sekundær plus tertiær amin, der findes i den polymere.

Poly(diallylamin)-epihalogenhydrinharpiksen kan fremstilles ved at bringe en homopolymer eller copolymer af en diallylamin som ovenfor anført til at reagere med et epihalogenhydrin ved en temperatur fra ca. 30°C til ca. 80°C og fortrinsvis fra ca. 40°C til ca. 60°C, indtil viskositeten målt på en opløsning indeholdende 20-30% faste stoffer ved 25°C har nået et interval fra A til E og fortrinsvis ca. C til D på Gardner-Holdt-skalaen. Reaktionen udføres fortrinsvis i vandig opløsning for at moderere reaktionen og ved en pH-værdi fra ca. 7 til ca. 9,5.

Når den ønskede viskositet er nået, tilsættes tilstrækkelig meget vand til at indstille indholdet af fast stof af harpiksopløsningen på ca. 15% eller mindre, og produktet afkøles til stuetemperatur (ca. 25°C).

Poly(diallylamin)-epihalogenhydrinharpiksen kan stabiliseres mod gelering ved tilsætning til den vandige opløsning deraf af tilstrækkelig vandopløselig syre (såsom saltsyre og svovlsyre) til at opnå og vedligeholde en pH-værdi på ca. 2.

Følgende eksempel illustrerer fremstillingen af en poly(diallylamin)-epiklorhydrinharpiks.

Eksempel C

En opløsning af 69,1 dele metyldiallylamin og 197 dele 20° Be saltsyre i 111,7 dele demineraliseret vand skylles med nitrogen for at fjerne luft og behandles så med 0,55 dele tertiær butylhydroperoksyd og en opløsning af 0,0036 dele ferrosulfat i 0,5 dele vand.

Den fremkomne opløsning får lov at polymerisere ved 60-69°C i 24 timer til dannelse af en polymer opløsning indeholdende ca. 52,1% faste stoffer med en specifik viskositetsbrøk på 0,22. 122 dele af ovenstående opløsning indstilles på pH 8,5 ved tilsætning af 95 dele 3,8% natriumhydroksyd og fortyndes så med 211 dele vand og forenes med 60 dele epiklorhydrin. Blandingen opvarmes til 45-55°C i 135 timer, indtil Gardner-Holdt-viskositeten af en prøve afkølet til 25°C når B+. Den fremkomne opløsning syrnes med 25 dele 20° Be saltsyre og opvarmes til 60°C, indtil pH-værdien bliver konstant 2,0. Den fremkomne harpiksopløsning har et indhold af fast stof på 20,8% og en Brookfield-

viskositet = 77 cp (målt under anvendelse af et Brookfield-viskometer model LVF, nr. 1 spindel ved 60 omdrejninger pr. min. med skærmplade).

5 Eksempel D

Dette eksempel illustrerer fremstillingen af kolofoniumharpiks forstærket med fumarsyre. 6,5 dele fumarsyre adderes ved en temperatur på ca. 205°C til 93,5 dele talloliekolofoniumharpiks behandlet med formaldehyd. Fumarsyren opløses i den smeltede talloliekolofoniumharpiks og reagerer dermed til dannelselse af talloliekolofoniumharpiks forstærket med fumarsyre. Efter at i hovedsagen al fumarsyren har reageret med talloliekolofoniumharpiksen afkøles den forstærkede kolofoniumharpiks til stuetemperatur (ca. 23°C). Den forstærkede kolofoniumharpiks indeholder 6,5% fumarsyre, hvoraf i hovedsagen det hele er i kemisk forbindelse eller adderet form.

Eksempel 1

Der fremstilles en opløsning ved at opløse 300 dele af en forstærket kolofoniumharpiks, som fremstillet i eksempel D, i 300 dele benzen. Denne opløsning blandes grundigt med 400 dele (50 dele fast stof) af en opløsning af aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks fremstillet som i eksempel A, fortyndet med 350 dele vand, således at der fås en forblanding, der homogeniseres to gange ved 140 kg/cm². Det fremkomne produkt er en stabil olie-i-vand-emulsion. I hovedsagen al benzenen fjernes fra emulsionen ved destillation under reduceret tryk med beholdertemperaturen på ca. 40°C. Indholdet af fast stof af den fremkomne dispersion er ca. 35%. Af det faste stof er ca. 30% forstærket kolofoniumharpiks, og ca. 5% er epiklorhydrin aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks. Dispersionen er stabil i en periode på ca. 6 måneder.

Eksempel 2

Eksempel 1 gentages under anvendelse af 200 dele forstærket kolofoniumharpiks fremstillet som i eksempel D, opløst i 200 dele benzen med 150 dele aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks (18,8 dele fast stof) blandet med 550 dele vand. Indholdet af fast stof i den fremkomne vandige dispersion er ca. 24%. Af indholdet af fast stof er ca. 22%

forstærket kolofoniumharpiks og ca. 2% aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks. Dispersionen har god stabilitet.

Eksempel 3

5 Eksempel 1 gentages under anvendelse af 750 dele aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks (93,8 dele fast stof) med 750 dele vand. Indholdet af fast stof i den fremkomne vandige dispersion er ca. 22%. Af indholdet af fast stof er ca. 17% forstærket kolofoniumharpiks, og ca. 5% er aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks. Dispersionen har god stabilitet.
10

Eksempel 4

15 Eksempel 1 gentages under anvendelse af 500 dele aminoamid-epiklorhydrinharpiks (62,5 dele fast stof) med 250 dele vand. Indholdet af fast stof i den fremkomne vandige dispersion er ca. 35%. Af indholdet af fast stof er ca. 29% forstærket kolofoniumharpiks, og ca. 6% er aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks. Dispersionen har god stabilitet.
20

Eksempel 5

25 Eksempel 1 gentages under anvendelse af kun 150 dele benzol til at opløse den forstærkede kolofoniumharpiks og kun 250 dele vand til at fortynde aminopolyamid-epiklorhydrinharpiksen. Det samlede indhold af fast stof i den fremkomne vandige dispersion er ca. 37,5%. Af indholdet af fast stof er ca. 32% forstærket kolofoniumharpiks, og ca. 5,5% er aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks. Dispersionen har god stabilitet.
30

Eksempel 6

35 Eksempel 1 gentages under anvendelse af 600 dele benzol til at opløse den forstærkede kolofoniumharpiks. Det samlede indhold af fast stof i den fremkomne vandige dispersion er ca. 35%. Af indholdet af fast stof er ca. 30% forstærket kolofoniumharpiks, og ca. 5% er aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks. Dispersionen har god stabilitet.

Eksempel E

Dette eksempel illustrerer fremstillingen af kolofoniumharpiks forstærket med fumarsyre. 14 dele fumarsyre adderes ved en temperatur på ca. 205°C til 86 dele talloliekolofoniumharpiks behandlet med formaldehyd. Fumarsyren opløses i den smeltede talloliekolofoniumharpiks og reagerer dermed til dannelsen af talloliekolofoniumharpiks forstærket med fumarsyre. Efter at i hovedsagen al fumarsyren har reageret med talloliekolofoniumharpiksen afkøles den forstærkede kolofoniumharpiks til stuetemperatur (ca. 23°C). Den forstærkede kolofoniumharpiks indeholder 14% fumarsyre, hvoraf i hovedsagen alt er i kemisk forbindelse eller adderet form.

Eksempel 7

Der fremstilles en opløsning ved at opløse 128,5 dele forstærket kolofoniumharpiks, som fremstillet i eksempel E, 21,5 dele talloliekolofoniumharpiks behandlet med formaldehyd og 150 dele af en copolymer af vinyltoluol og α -metylstyrol, som har en molekulvægt på ca. 1400, et blødgøringspunkt målt med kugle og ring på ca. 120°C og et syretal mindre end 1, i 300 dele benzen. Denne opløsning blandes grundigt med 400 dele (50 dele fast stof) af en aminopolyamid-epiklorhydrinopløsning fremstillet som i eksempel A, fortyndet med 350 dele vand, som giver en forblanding, der homogeniseres to gange ved 210 kg/cm^2 . Det fremkomne produkt er en stabil olie-i-vand-emulsion, hvorfra i hovedsagen al benzenen derpå fjernes ved destillation under reduceret tryk med beholdertemperaturen på ca. 40°C . Dispersionens indhold af fast stof er ca. 33%. Af indholdet af fast stof er ca. 14,2% copolymer af vinyltoluol og α -metylstyrol, ca. 4,8% er aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks, og ca. 1,9% er bundet fumarsyre.

Eksempel 8

Eksempel 7 gentages under anvendelse af 134 dele talloliekolofoniumharpiks behandlet med formaldehyd og 37,5 dele copolymer af vinyltoluol og α -metylstyrol. Indholdet af fast stof af den fremkomne dispersion er ca. 34%. Af indholdet af fast stof er ca. 3,6% copolymer, ca. 4,8% er aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks, og ca. 1,9% er bundet fumarsyre. Dispersionen har god stabilitet.

Eksempel 9

Der fremstilles en opløsning ved at opløse 128,5 dele forstærket kolofoniumharpiks, som fremstillet i eksempel E, 21,5 dele tallolie-kolofoniumharpiks behandlet med formaldehyd og 150 dele af en fuldt raffineret paraffinvoks (smeltepunkt ca. 63°C) i 300 dele benzen ved
5 blanding og opvarmning til ca. 60°C for at opløse paraffinvoksen. Denne opløsning blandes grundigt med 400 dele (50 dele fast stof) af en aminopolyamid-epiklorhydrinharpiksopløsning, fremstillet som i eksempel A, fortyndet med 350 dele vand. Før blanding af de to opløsninger opvarmes den fortyndede aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks til ca. 60°C . Den varme forblanding homogeniseres to gange ved
10 280 kg/cm^2 i en homogenisator, som er forvarmet til ca. 60°C . Det fremkomne produkt er en stabil olie-i-vand-emulsion, hvorfra i hovedsagen al benzenen fjernes ved destillation under reduceret tryk med beholdertemperaturen på $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$. Det samlede indhold af fast
15 stof af den vandige dispersion er ca. 31%. Af indholdet af fast stof er ca. 13,8% voks, ca. 4,4% er aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks, og ca. 1,8% er bundet fumarsyre. Dispersionen har god stabilitet.

20 Eksempel 10

Eksempel 9 gentages under anvendelse af 14,5 dele talloliekolofoniumharpiks behandlet med formaldehyd og 30 dele fuldt raffineret paraffinvoks. Det samlede indhold af fast stof i den fremkomne vandige dispersion er ca. 36%. Af de faste stoffer er ca. 3,1% voks,
25 ca. 5,2% er aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks, og ca. 2% er bundet fumarsyre. Dispersionen har god stabilitet.

Eksempel F

30 En reaktionskedel udstyret med et dampstrålevakuumsystem fyldes med 704 dele vand og 476 dele epiklorhydrin. Dampstrålevakuumsystemet igangsættes for at udtømme dampe gennem en kondensator og forhindre dem i at undvige gennem det åbne mandehul. 420 dele af en amin, der forhandles af Hercules Incorporated under betegnelsen "amin 248", tilsættes under omrøring
35 på 35 minutter, medens temperaturen får lov at stige til 70°C . Der kræves kølevand for at begrænse temperaturen til 70°C . Efter endt amintilsætning har den fremkomne blanding en pH-værdi på 7,8 og en viskositet på A efter Gardner-Holdt.

Der tilsættes 6 dele 20% NaOH for at fremskynde reaktionen. Efter 2 timer og 40 minutter ved ca. 70°C nåede viskositeten en U+ værdi, og harpiksopløsningen fortyndes med 640 dele vand, som reducerer viskositeten til ca. C-. Ialt 44 dele 20% NaOH tilsættes i fire separate portioner gennem en periode på 1 3/4 time for at fremskynde reaktionen. En viskositet på S nås efter 3 timer og 35 minutter, og reaktionen standses, og der fortyndes med 26 dele koncentreret svovlsyre i 1345 dele vand. Dette giver en vandig opløsning med et indhold af fast stof på 23,3%, en viskositet på D og en pH-værdi på 4,4.

Yderligere H₂SO₄ og vand tilsættes for at give en opløsning med en pH-værdi på 4 og et indhold af fast stof på 22,5%. Harpiksopløsningen filtreres gennem 100 µ filterpatroner, hvorved fås ialt 3336 dele produkt. Amin 248 er en industrielt tilgængelig flydende blanding af langkædede alifatiske polyaminer. Mindst 75% af amin 248 består af bis-(heksametylen)-triamin og højere homologe. Resten består af lavmolekulære aminer, nitriler og laktamer.

Eksempel 11

Der fremstilles en opløsning ved at opløse 300 dele forstærket kolofoniumharpiks, som fremstillet i eksempel D, i 300 dele benzen. Denne opløsning blandes grundigt med 217,4 dele (50 dele fast stof) af reaktionsproduktet af epiklorhydrin og polyamin fremstillet som i eksempel F og fortyndet med 533 dele vand til dannelsen af en forblanding, som homogeniseres to gange ved 2000 psi. Det fremkomne produkt er en stabil olie-i-vand-emulsion, hvorfra i hovedsagen al benzenen derpå fjernes ved destillation under reduceret tryk ved ca. 40°C. Indholdet af fast stof af den fremkomne dispersion er ca. 35%. Af indholdet af fast stof er ca. 30% forstærket kolofoniumharpiks, og ca. 5% er reaktionsprodukt af epiklorhydrin og polyamin. Dispersionen har god stabilitet.

Eksempel 12

Der fremstilles en opløsning ved at opløse 128,5 dele forstærket kolofoniumharpiks, fremstillet som i eksempel E, 141,5 dele talloliekolofoniumharpiks og 30 dele fuldt raffineret paraffinvoks i 300 dele benzen ved blanding og opvarmning til 60°C for at opløse paraffinvoksen. Denne opløsning blandes grundigt med 217,4 dele (50 g fast stof) af reaktionsproduktet af epiklorhydrin og polyamin fremstillet

som i eksempel F og fortyndet med 533 dele vand. Før blanding af de to opløsninger opvarmes det fortyndede reaktionsprodukt af epiklorhydrin og polyamin til ca. 60°C. Den varme forblanding homogeniseres to gange ved 2000 psi i en homogenisator forvarmet til ca. 60°C. Det fremkomne produkt er en stabil olie-i-vand-emulsion, hvorfra i hovedsagen al benzolen derpå fjernes ved destillation ved atmosfæretryk, hvorunder produktets temperatur stiger fra ca. 75°C til ca. 100°C. Indholdet af fast stof af den fremkomne dispersion er ca. 36,0%. Af indholdet af fast stof er ca. 3,1% paraffinvoks, ca. 5,2% er reaktionsprodukt af epiklorhydrin og polyamin, og ca. 2% er bundet fumarsyre. Dispersionen har god stabilitet.

Eksempel G

Til en opløsning af 26,2 dele iminobis(propylamin), også kaldet bis(3-aminopropyl)amin, i 82 dele vand sættes 55,6 dele epiklorhydrin i én portion. Den fremkomne blanding holdes mellem ca. 43°C og ca. 58°C ved ydre afkøling i ca. 0,7 time, indtil den eksoterme fase af reaktionen er forbi. Blandingen opvarmes så til ca. 70°C i ca. 0,8 time, hvorunder blandingsens viskositet stiger til en Gardner-Holdt-værdi over J. Blandingen fortyndes så med 364 dele vand og indstilles til pH 4,5 med svovlsyre. Den fremkomne harpiksopløsning indeholder ca. 16,5% fast stof og har en Brookfield-viskositet på 10 centipoise (spindel 1, 60 omdrejninger pr. min.).

Eksempel 13

Eksempel 1 gentages under anvendelse af 301 dele (50 dele fast stof) af et reaktionsprodukt af epiklorhydrin og polyamin fremstillet som i eksempel G med 300 dele vand som den vandige fase. Forblandingen homogeniseres to gange ved 210 Kg/cm². Det samlede indhold af fast stof af den fremkomne vandige dispersionsuspension er ca. 39%. Af det samlede indhold af fast stof er ca. 5,6% reaktionsprodukt af epiklorhydrin og polyamin, og ca. 33% er forstærket kolofoniumharpiks. Dispersionen har god stabilitet.

Eksempel H

74 dele epiklorhydrin sættes til en opløsning af 37,8 dele tetraætylenpentamin i 112 dele vand i løbet af 15 minutter. Temperaturen

stiger til ca. 55°C. Blandingen opvarmes så udefra og holdes ved ca. 60°C i 1/2 time, derpå ved 70°C i ca. 3 timer, hvorunder Gardner-Holdt-viskositeten stiger til B. Den fremkomne harpiksopløsning afkøles så til stuetemperatur (ca. 25°C) og ældes i 11 dage, hvorunder harpiksopløsningen når en Gardner-Holdt-viskositet på Z. Harpiksopløsningen fortyndes så med 524 dele vand. Den fremkomne opløsning indeholder ca. 15,3% ikke flygtige, faste stoffer og har en Brookfield-viskositet på 23 centipoise (model LVF viskometer, nr. 1 spindel, 60 omdrejninger pr. minut, 25°).

Eksempel 14

Eksempel 13 gentages under anvendelse af 327 dele (50 dele fast stof) reaktionsprodukt af epiklorhydrin og polyamin fremstillet som i eksempel H og 327 dele vand som vandfase. Det fremkomne produkts samlede indhold af fast stof er ca. 37%. Af de samlede faste stoffer er ca. 5,4% reaktionsprodukt af epiklorhydrin og polyamin, og ca. 32% er forstærket kolofoniumharpiks.

Eksempel J

Til 250 dele metyldiallylamin sættes langsomt 230 dele 37% saltsyre i ca. 240 dele demineraliseret vand. Blandingen afkøles efter behov for at forhindre forflygtigelse af materialer på grund af reaktionsvarmen. Den fremkomne blandings pH-værdi indstilles så på 3,1 ved tilsætning af yderligere (19 dele) metyldiallylamin. Efter at oxygenet i reaktionsbeholderen er fortrængt med nitrogen tilsættes 2,2 dele t-butylhydroperoksyd. Dette efterfølges af 0,0014 dele ferro-sulfatheptahydrat i 1,1 del demineraliseret vand. Når reaktionsblandingen opvarmes til 60°C, sker der en mild eksoterm reaktion, som kortvarigt fører reaktionstemperaturen op til ca. 66-70°C. I resten af den 24 timers reaktionstid holdes temperaturen på ca. 60°C. Efter afkøling til 25-30°C er det samlede indhold af fast stof i produktet ca. 48,4%, og RSV er 0,21 cp. Til 220 dele af ovennævnte polymeropløsning sættes tilstrækkelig meget (ca. 160 dele) natriumhydroksydopløsning (10 dele natriumhydroksyd i 376 dele vand) for at indstille pH-værdien på ca. 8,5. Den neutraliserede polymeropløsning fortyndes med 366 dele demineraliseret vand og opvarmes så til ca. 40°C. Til den varme opløsning sættes 106 dele epiklorhydrin, og reaktionen opvarmes yderligere for at reagere epiklorhydrinet ved ca.

50-55°C. Reaktionen fortsættes, indtil reaktionsblandingen når en Gardner-viskositet på ca. B+ (ca. 1,7 time). På dette tidspunkt afkøles reaktionen ved hurtig tilsætning af ca. 35 dele 37% saltsyre, således at der fås en endelig pH-værdi på ca. 2. Der fås 859 dele af et produkt indeholdende ca. 20,7% fast stof. Der udføres en række forsøg omtrent som beskrevet, således at der fås ialt ca. 7395 dele produkt med ca. 20,4% fast stof.

Eksempel 15

Eksempel 13 gentages under anvendelse af 245 dele (50 dele fast stof) af en med epiklorhydrin modificeret tertiær aminopolymer fremstillet som i eksempel J, fortyndet med 505 dele vand som den vandige fase. Det samlede indhold af fast stof af den fremkomne stabile vandige suspension er ca. 33%. Af de samlede faste stoffer er ca. 4,7% tertiær aminopolymer, og ca. 28% er forstærket kolofoniumharpiks.

Eksempel 16

Der fremstilles en opløsning ved at opløse 300 dele forstærket kolofoniumharpiks fremstillet som i eksempel D i 200 dele benzol i en egnet beholder udstyret med udmærkede midler til omrøring ved hjælp af en luftmotordrevet omrører af propeltypen. Til denne godt omrørte opløsning sættes 400 dele (50 dele fast stof) aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks fremstillet som i eksempel A. Dette resulterer i en stabil vand-i-olie-emulsion, som omvendes ved hurtig tilsætning af 350 dele koldt (ca. 20°C) vand under stadig kraftig omrøring. Efter endt tilsætning af vand fortsættes omrøringen i ca. 23 minutter for at sikre fuldstændig omvending til en stabil olie-i-vand-emulsion, hvorfra i hovedsagen al benzolen derpå fjernes ved destillation under reduceret tryk med en beholdertemperatur på ca. 40°C. Det samlede indhold af fast stof i den fremkomne stabile vandige suspension er ca. 34%. Af de samlede faste stoffer er ca. 4,8% aminopolyamid-epiklorhydrinharpiks, og ca. 29% er forstærket kolofoniumharpiks.

Eksempel 17

For at bestemme limningseffektiviteten af den vandige dispersion fra eksempel 1 fremstilles håndgjorte ark under anvendelse af dispersionen som eneste limningsmiddel. Til fremstilling af de håndgjorte ark

bliver en 50:50 blanding af Rayonier bleget nåletræskraftpulp og Weyerhaeuser bleget løvtræskraftpulp suspenderet i standardhårdt vand og slået til 500 canadisk standardfrihed i en Noble and Wood hollænder. En 2-liter portion af hollænderopslæmningen, som er blevet fortyndet til 2,5% fast stof efter vægt, behandles med tilstrækkelig meget alun til at give en pH-værdi på ca. 4,5. Opslæmningen fortyndes så til en konsistens på 0,27% i proportioneringsapparatet under anvendelse af surt alunvand til fortynding.

Fortyndingsvandet fremstilles ved at nedsætte pH-værdien af vand af moderat hårdhed til 5,0 med svovlsyre og derpå tilsætte tilstrækkelig meget alun til at give 5 dele opløseligt aluminium pr. million dele. Portioner på 1 liter af proportioneringsapparatets pulpopslæmning behandles med tilstrækkelig meget af limen fra eksempel 1 til at give 0,4% lim beregnet på pulpens tørre vægt. De fortyndes yderligere med surt alunvand til en bøttekonsistens på 0,025% til dannelse af et håndgjort ark med en grundvægt på 18 kg (60 x 90 cm, 500 ark ris) under anvendelse af et Noble and Wood papirfremstillingsapparat. Der anvendes et lukket vandsystem. De dannede ark vådpresses til et indhold af 33% fast stof og tørres så ved 116°C på en damptromletørrer. Alle håndgjorte ark konditioneres i mindst 7 dage ved 22°C og 50% relativ fugtighed og afprøves under disse omgivelser med henblik på limningsegenskaber ved anvendelse af Hercules limningsprøve. Under anvendelse af en nr.2 prøveopløsning til 80% reflektans er prøvetiden ca. 139 sekunder.

Eksempel 18

For at bestemme limningsvirkningsgraden af den vandige dispersion fra eksempel 1 ved pH 6,5 gentages fremstillingen af håndgjorte ark fra eksempel 17, idet der kun anvendes 0,4% alun, og pH-værdien af systemet indstilles til pH 6,5 efter behov. Resultaterne af Hercules limningsprøve i dette tilfælde er 82 sekunder.

Eksempel 19

For at bestemme limningsvirkningsgraden af den vandige suspension fra eksemplerne 2, 3, 4, 5, 13, 14 og 15 foretages overfladelimningsforsøg under anvendelse af bleget kraftpapir (18 kg pr. 500 ark af 60 x 90 cm) fremstillet ved pH 6,5 med 0,5% tilsat alun. Arkene be-

handles under anvendelse af en lille horisontal laboratorielimnings-
 presse ved at sætte prøver af de vandige suspensioner fortyndet til
 ca. 0,54% til klemstedet i limningspressen og føre arkene gennem op-
 løsningen, før de klemmes af valserne i limningspressen. Under dis-
 se betingelser optager arkene ca. 70% af deres vægt af limpresseop-
 løsning, således at der fås ca. 0,38% lim på arket. De limede ark
 tørres ca. 18 sekunder på en laboratorietromletørrer med overflade-
 temperaturen på ca. 93°C. Arkene ældes i 4 dage og afprøves så un-
 der anvendelse af nr. 2 prøveopløsning med Hercules limningsprøve
 til 85% reflektans. Følgende tabel opsummerer resultaterne.

	<u>Lim fra eksempel</u>	Hercules limningsprøve <u>Resultater i sekunder</u>
15	2	280
	3	366
	4	372
	5	411
	13	339
20	14	305
	15	245

Eksempel 20

For at bestemme limningsvirkningsgraden af de vandige suspensioner
 fra eksempel 7, 8, 9, 10, 11 og 12 foretages der overfladelimning
 som i eksempel 19 med undtagelse af, at limopløsningerne kun er ca.
 0,45%, således at der kun påføres ca. 0,32% af hver lim.

	<u>Lim fra eksempel</u>	Hercules limningsprøve til 85% reflektans <u>Resultater i sekunder</u>
30	7	183
	8	311
35	9	239
	10	217
	11	216
	12	140

Eksempel 21

Ved en anden demonstration af limningsvirkningsgraden af den vandige suspension fremstillet som i eksempel 1 bliver ca. 0,4% af de faste stoffer i denne suspension og ca. 0,4% alun påført i ca. 4,5% Penford gummi 280 (ætoksyleret majsstivelse) på overfladen af et 18 kg bleget kraftpapirark fremstillet ved pH-værdi på ca. 7,5. I dette tilfælde giver nr. 2 prøveopløsning anvendt i Hercules limningsprøven til 80% reflektans 252 sekunder.

P a t e n t k r a v

- - - - -

1. Vandig dispersion af forstærket kolofoniumharpiks til anvendelse ved limning af papir bestående i det væsentlige af følgende efter vægt: (A) fra 5% til 50% forstærket kolofoniumharpiks, (B) fra 0,5% til 10% dispergeringsmiddel, og (C) vand til 100%, idet den forstærkede kolofoniumharpiks eventuelt er iblandet kolofoniumharpiks og strækkemiddel, k e n d e t e g n e t ved, at komponent (B) er valgt af gruppen bestående af (1) en vandopløselig polyaminopolyamid - epiklorhydrinharpiks, (2) en vandopløselig alkylenpolyamin - epiklorhydrinharpiks og (3) en vandopløselig poly(diallylamin) - epiklorhydrinharpiks.

2. Vandig dispersion af forstærket kolofoniumharpiks ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at (A) udgør fra 10% til 40%, og B fra 1% til 8%.

3. Vandig dispersion ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at polyaminopolyamiddelen i komponent (B) er afledt af adipinsyre og diætylentriamin.

4. Vandig dispersion ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at den forstærkede kolofoniumharpiks er strakt med et strækkemiddel i en mængde fra 10% til 100 vægt% beregnet på vægten af forstærket kolofoniumharpiks.

5. Vandig dispersion ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at komponenten (A) er en blanding af forstærket kolofoniumharpiks

og kolofoniumharpiks med 25% til 95% forstærket kolofoniumharpiks og 75% til 5% kolofoniumharpiks.

- 5 6. Vandig dispersion ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at komponenten (A) er en blanding af forstærket kolofoniumharpiks, kolofoniumharpiks og strækkemiddel, hvilken blanding omfatter 25% til 45% forstærket kolofoniumharpiks, 5% til 50% kolofoniumharpiks og 5% til 50% strækkemiddel.