

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 921169 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentsökan - Patent application 921169

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08G 59/10
D21H 21/16
D21H 17:52

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 18.03.1992

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 18.03.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 26.09.1992

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

25.03.1991 US 673895 21.02.1992 US 839865

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Hercules Incorporation, Hercules Plaza, Wilmington DE 19894-0001, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Ehrhardt, Susan Merrick, Haddonfield, NJ 08033, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Gast, John C., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Lewandowski, Joseph L., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Heinänen Oy Patenttitoimisto, Airport Plaza, Äyritie 8 D, 01510 Vantaa

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

Pieniä määriä dihalopropanoleja sisältävät epihalohydrini/polyaminipolymeerit, menetelmä niiden valmistamiseksi sekä niistä valmistetut paperiliimat

Epihalohydrin/polyaminpolymer innehållande låga halter av dihalopropanol, deras framställningsmetod samt därav framställande papperslim

PIENIÄ MÄÄRIÄ DIHALOPROPANOLEJA SISÄLTÄVÄT EPIHALOHYDRIINI/POLYAMIINIPOLYMEERIT, MENETELMÄ NIIDEN VALMISTAMISEKSI JA NIISTÄ VALMISTETUT PAPERILIIMAT
EPIHALOHYDRIN/POLYAMINPOLYMER INNEHALLANDE LAGA HALTER AV DIHALOPROPANOL, DERAS FRAMSTÄLLNINGSMETOD SAMT DÄRAV FRAMSTÄLLANDE PAPPERSLIM

Tämä keksintö koskee epihalohydriinin ja polyalkyleeniamiinin polymeereja, jotka sisältävät pieniä määriä dihalopropanoleja ja muita epihalohydriini -sivutuotteita. Se koskee myös paperiliimadispersioita, jotka on stabioitu mainittujen hartsiavulla.

On tunnettu kauan kationiaktiiviset, vesiliuukoiset hartsit, jotka ovat peräisin epihalohydriinien, kuten epikloorihydriinin, ja polyalkyleenipolyamiinien, kuten etyleenidiamiinin (EDA), bis-heksametyleenitriamiinin (BHMT) ja heksametyleenidiamiinin (HMDA) reaktiosta. Ne on kuvattu patenteissa, kuten esimerkiksi US-patentissa 3 655 506, J. M. Baggett et al., ja muissa patenteissa, kuten US-patentissa 3 248 353 ja US-patentissa 2 595 935, Daniel et al., josta on peräisin mainittujen tuotteiden yleinen nimitys "Danielin hartsit".

Tyypillisesti tällaiset aineet valmistetaan kaupallisesti käyttäen epihalohydriinin, kuten epikloorihydriinin, ylimäärää polyamiinin alkyloimiseksi täydellisesti. Silloittaminen aloitetaan sitten lisäämällä ylimääräistä polyamiinia korkeassa lämpötilassa silloittumisen edistämiseksi. Epikloorihydriinin ylimäärä on yhteydessä epikloorihydriini-sivutuotteiden läsnäoloon prosessissa. Tyypillisessä prosessissa huomattava osuus epikloorihydriinistä muuttuu monomeerisiksi sivutuotteiksi, kuten diklooripropanoleiksi (DCP) (usein > 3,0 % kaupallisissa tuotteissa) ja muiksi epikloorihydriini-sivutuotteiksi. Nämä ovat kloorattuja hiilivetylajeja, joista joillakin epäillä olevan syöpää aiheuttavaa potentiaalia. Lisääntynyt huoli

ympäristöstä on luonut kysyntää tuotteista, jotka eivät sisällä tällaisia ympäristön kannalta epäterveitä sivutuotteita, kuten 1,3-dikloori-2-propanolia ja 1-kloori-2,3-propaanidiolia sekä reagoimatonta epikloorihydriiniä.

Tunnetaan fysikaalisia menetelmiä, joiden avulla puhdistetaan vesipitoisia seoksia, jotka sisältävät reaktiotuotteiden ohella myös 1,3-dikloori-2-propanolia ja 1-kloori-2,3-propaanidiolia, kuten uuttaminen veteen sekoittuvan liuottimen avulla tai adsorptio kiinteään adsorbenttiin, kuten hiileen. Kuitenkin tällaiset tunnetut menetelmät voivat saada aikaan myös reaktiotuotteen samanaikaista hävikkiä, ne voivat aiheuttaa kalliita toimenpiteitä liuottimen ja adsorbentin talteenottamiseksi ja puhdistamiseksi ja sittenkin ne voivat jättää jäljelle ongelman, kuinka saasteen kanssa lopulta menetellään.

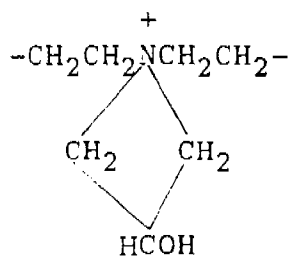
Tunnetaan myös 1,3-dikloori-2-propanolin ja 1-kloori-2,3-propaanidiolin poistaminen kemiallisin keinoin vesipitoisista seoksista, kuten käsittelemällä ne emäksellä, jolloin saadaan glyserolia. Tällainen käsittely voi kuitenkin vaikuttaa haitallisesti niihin reaktiotuotteisiin, jotka ovat herkkiä emäskäsittelylle.

Siten on toivottavaa, että epikloorihydriinin muuttuminen monomeeriseksi sivutuotteiksi eliminoidaan.

Tämän tyyppiset kationiaktiiviset vesiliukoiset hartsit ovat käyttökelpoisia höytelöittämisaineina ja retentioaineina. Anioiniaktiivisten kolloidisten aineiden, kuten massakuitujen ja yleisten mineraalitäyteaineiden, kuten saven ja kalsiumkarbonaatin, höytelöittäminen toteutetaan neutraloimalla varaukset. Tällaisesta toimenpiteestä käytetään usein termiä "liimaushöytelöittäminen" (patch flocculation) ja se on kuvattu esimerkiksi US-patenteissa 2 969 302 ja 3 577 313. Tässä sovellutusmuodossa aineilla on käyttöä veden käsittelyssä ja paperinvalmistuksessa, jolloin aine lisätään massalietteeseen ennen rainan muodostamista.

Tällaiset hartsit ovat myös käyttökelpoisia polymeerien kolloidien puhdistavana lisäaineena ja tällöin niillä on lisätarkoituksena paperinvalmistuksen retentioprosessin tai veden käsittelyn parantaminen. Tässä sovellutusmuodossa tällaiset aineet toimivat lisättyjen suurimolekyyllipainoisten höytelöittämisaineiden, kuten suurimolekyyllipainoisten polyakryyliamidien, tehon parantamiseksi, jolloin ne toimivat silloittamalla höytelöittämismekanismeja. Kahden tällaisen aineen käyttöä retention parantamiseksi kutsutaan usein kaksoispolymeeri- tai kaksoiskomponenttiretentiojärjestelmäksi.

Valmistettaessa joitakin näistä aineista epihalohydriini saatetaan renkaanmuodostusreaktioon pääketjun typen kanssa, jolloin muodostuu 4-jäseninen rengas, jota kutsutaan atsetidinium-ioniksi, jota esittää kaava



Tällaiset ryhmät ovat reaktiivisia massan karboksyylien kanssa, kuten myös jäljellä olevien sekundaaristen ja primaaristen amiinityyppiatomien kanssa, jotka voivat olla hartsin sisällä, mahdollisesti ne ovat reaktiivisia myös vähemmän tunnettujen silloitusmekanismien välityksellä. Tällaisia reaktioita joudutetaan kuumentamalla ja tällaisilla kuumassa kovettuvilla hartseilla on käyttöä paperin märkälujitteina, kuten on kuvattu esimerkiksi US-patentissa 2 595 935.

Kun tällaisia aineita käytetään yhdistelmänä reaktiivisten paperiliimojen kanssa, niiden tiedetään auttavan paperin liimauksen kehittymistä; sekä liimauksen kehittymisen nopeutta että liimauksen absoluuttista tasoa. Osan

tästä parannuksesta katsotaan usein johtuvan hartsin hyödyllisestä vaikutuksesta paperinliiman retentioon muodostetussa paperiarkissa, kun molemmat ovat läsnä massalietteessä. Liimauksen parantumista voidaan myös usein havaita näiden hartsien yhteydessä; tällaista parannusta kutsutaan liimauksen jouduttamiseksi. Tämä vaikutus on erityisen huomattava tiettyjen massalietteiden tapauksessa, esimerkiksi kun kysymyksessä ovat paljon suursaantomassaa sisältävät massalietteet tai riittävän liukoisen emäksisyyden omaavat massalietteet, joissa reaktiivinen paperiliima ei yleensä tuota hyvää liimausta heti paperikoneen jälkeen. Tässä tapauksessa ainetta voidaan käyttää erikseen tai paperiliimadispersion stabiloimisjärjestelmän aineosana liimauksen lisäämiseksi. Tällaiset aineet on kuvattu Lindströmin artikkelissa (Nordic Pulp and Paper Research Journal 2 : 39 - 45, 1986) ja US-patentissa 4 522 686.

Yhdistelmänä ei-reaktiivisten paperiliimojen kanssa, kuten luonnonhartsin, vahvistetun luonnonhartsin, terpeeni-hartsien, hiilivetyhartsien ja vastaavien kanssa, tällaiset aineet voivat lisätä hydrofobisen osuuden tehoa tietyissä olosuhteissa. Erityisesti teho laajenee korkeammalle pH-alueelle ja tällöin tarvitaan vähemmän alunaa tai hydrolysoituvia alumiinisuoloja liimauksen aikaansaamiseksi. Tällainen sovellutus voi käsittää hartsin lisäämisen paperiliimavalmistukseen, kuten on kuvattu US-patentissa 3 966 654 ja vastaavissa.

Tällaisia aineita voidaan käyttää ainoana tai primaarisena stabiloivana aineosana hydrofobisen aineen vesipitoisen dispersion muodostamiseksi. Tällaisten aineiden yleinen sovellutus on paperiliimojen dispersio, joka voi olla sekä reaktiivista että ei-reaktiivista tyyppiä. Hyvin tunnettuja ovat vahvistetun luonnonhartsin dispersiot, kuten on kuvattu US-patentissa 3 966 654 ja alkyyliketee-nidimeerin dispersiot, jotka on kuvattu US-patentissa 3 483 077 ja joissa käytetään samanlaisia kationiaktiivisia

polyamidityyppisiä hartseja; molemmat patentit liitetään kokonaisuudessaan tähän viittauksena. Monien muiden hydrofobisten aineiden dispersiot tämän tyyppisten hartsien kanssa ovat tunnettuja. Edellä mainittujen liimauksen tehon parantamisen, liimauksen edistämisen ja liimauksen retentiön suhteen saavutettujen etujen lisäksi tällaiset hartsit parantavat vesipitoisen dispersion stabiilisuutta. Ne toimivat elektrostaattisen ja steerisen tai polymeerisen stabiloinnin yhdistelmän avulla leikkaus- tai pumppausstabiilisuuden lisäämiseksi, suolankestävyyden lisäämiseksi ja koaguloitumisen ja höytelöitymisen torjumiseksi, jolloin kaikki edellä mainitut seikat parantavat tällaisten dispersioiden käsittelyominaisuuksia.

Tällaisten aineiden käytölle on tärkeää, että kaikissa edellä mainituissa sovellutuksissa tai muissa sovellutuksissa eliminoidaan reaktioprosessin ei-toivotut sivutuotteet, joilla voi olla vahingollinen vaikutus ympäristölle ja niiden henkilöiden terveydelle, jotka joutuvat tuotteen läheisyyteen.

Tämän keksinnön yhden näkökohdan mukaisesti tuotetaan menetelmä, joka vähentää merkittävästi epihalohydriinistä peräisin olevien monomeeristen sivutuotteiden syntymistä. Tulokset ovat dramaattisia ja aikaisemman kokemuksen perusteella vähenemisen suuruusluokka on odottamatonta. DCP-pitoisuuden väheneminen yli 30 000 ppm:stä DCP:tä alle 3 000 ppm:ään on saavutettu hartsissa, joka perustuu BHMT:hen. Määrien väheneminen edelleen on mahdollista. On valmistettu muita HMDA:han perustuvia hartseja, joissa on alle 1000 ppm DCP:tä, käyttäen tämän keksinnön tekniikkaa. Kaikissa tapauksissa hartsit säilyttävät tehonsa aiotussa lopullisessa käyttömuodossa.

Tämän keksinnön menetelmä käsittää polyalkyleenipolyamiinin lisäämisen epihalohydriiniin matalassa lämpötilassa. Erityisesti lämpötilan ei pitäisi ylittää noin 60 °C:tta sinä aikana, jolloin ensimmäiset 90 %:a polyalkylee-

nipolyamiinista lisätään. Edullisesti lämpötilan pitäisi olla noin 25 - 45 °C. Lämpötilan pitäminen noin 45 °C:n alapuolella lisäyksen ajan tekee mahdolliseksi lähes täydellisen alkyloitumisen ilman merkittävää muuttumista episivutuotteiksi.

Tämän keksinnön mukaisesti hartsit valmistetaan käyttämällä vain sen verran epihalohydriiniä, kuin tarvitaan kaikkien polyalkyleenipolyamiinin amiinipaikkojen alkyloimiseksi täydellisesti tertiaariseksi amiiniksi. Tarkemmin sanottuna epihalohydriini ja polyalkyleenipolyamiini yhdistetään sellaisessa suhteessa, että 50 - 100 % käytettävissä olevista amiinityypipaikoista alkyloidaan tertiaarisiksi amiineiksi. Ei pitäisi käyttää ylimäärin epihalohydriiniä, yli sen määrän, joka tarvitaan kaikkien amiinipaikkojen alkyloimiseksi täydellisesti tertiaariseksi amiiniksi. On edullista, että noin 50 - 80 % käytettävissä olevista amiinityypipaikoista alkyloidaan tertiaarisiksi amiineiksi.

Tämän keksinnön yhdessä suoritusmuodossa hartsit valmistetaan lisäämällä polyalkyleenipolyamiini epihalohydriiniin määrätyn ajanjakson kuluessa, samalla säilyttäen lämpötila-alue ja keksinnön edellisten vaatimusten mukainen aineosien suhde. Edullisesti polyalkyleenipolyamiinin lisäämiseen käytettävä aika ei saisi ylittää noin 150 minuuttia ainakaan amiinin ensimmäisten noin 90 paino-%:n osalta. Edullisemmin ainakin noin 90 % amiinista pitäisi lisätä noin 120 minuutin sisällä ja edullisimmin noin 100 minuutin sisällä. Edellä mainittujen vaihtelurajojen puitteissa lisäämiseen käytettävän ajan pitäisi olla riittävän pitkä, jotta alkyloimisreaktio amiinin ja epihalohydriinin välillä voi tapahtua täydellisesti.

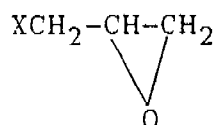
Keksinnön tämä näkökohta vaatii tehokkaan prosessilaitteiston siten, että tuloksena olevassa eksotermisessä lämpöä vapauttavassa reaktiossa, joka aiheutuu yhdistettäessä polyalkyleenipolyamiini ja epihalohydriini, lämpö

poistetaan tehokkaasti, jolloin on mahdollista valvoa reaktiolämpötilaa keksinnön kannalta vaadittavissa rajoissa. Edellytettäessä maksimaalista lisäämiseen käytettävää aikaa vältetään pitkät ajanjaksot, jolloin reagoimaton epihalohydriini joutuu alttiiksi emäksiselle ympäristölle; olosuhteille, jotka johtavat epihalohydriinin muuttumiseen ei-toivotuiksi sivutuotteiksi.

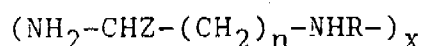
Myös tämän keksinnön mukaisesti polyalkyleenipolyamiini lisätään epihalohydriinin koko määrään tai lähes koko määrään. Keksinnön tällä näkökohdalla on se etu, että alkyloitumisreaktion pääasiallisena aikana ei ole reagoimattoman polyamiinin ylimäärää ja siten yhdistelmän pH-arvo amiinin lisäyksen aikana ei ole liian korkea eikä johda epihalohydriinin muuttumiseen sivutuotteiksi. Tällä näkökohdalla on lisäksi se etu, että vältetään erittäin reaktiivinen yhdistelmä, joka käsittää 1 moolin epihalohydriiniä ja 1 moolin polyamiinia ja joka ilmenee, kun epihalohydriini lisätään amiiniin.

Kun yhdistetään polyalkyleenipolyamiinin lisääminen epihalohydriiniin lyhyen ajan kuluessa matalassa lämpötilassa ja epihalohydriinin ja polyalkyleenipolyamiinin välisen suhteen ollessa pieni, saadaan tulokseksi tuote, jossa epihalohydriinistä peräisin olevien sivutuotteiden määrä on merkittävästi vähentynyt. Millä tahansa annetulla epihalohydriinitasolla, matala lämpötila ja polyamiinin lyhyt lisäämisaika saavat aikaan edelleen vähenemistä enemmän kuin voisi olettaa pelkän epihalohydriiniannoksen vähentämisen perusteella.

Tämän keksinnön kationiaktiiviset vesiliukoiset hartsit valmistetaan saattamalla epihalohydriini ja polyalkyleenipolyamiini reagoimaan polymeroitusreaktiossa sillä tavalla, että dihalopropanolien ja muiden epihalohydriini-sivutuotteiden määrä vähenee huomattavasti. Epihalohydriinillä on kaava:



jossa X = Cl tai Br. Polyalkyleenipolyamiini valitaan ryhmästä, joka käsittää polyalkyleenipolyamiinit, joilla on kaava:



jossa $n = 1 - 7$,

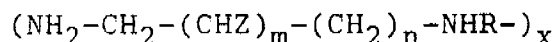
$x = 1 - 6$,

$R = \text{H}$ tai CH_2Y ,

$Z = \text{H}$ tai CH_3 , ja

$\text{Y} = \text{CH}_2\text{Z}$, H , NH_2 tai CH_3 ;

polyalkyleenipolyamiinit, joilla on kaava:



jossa $m = 1 - 6$, $n = 1 - 6$ ja $m + n = 2 - 7$,

$R = \text{H}$ tai CH_2Y ,

$Z = \text{H}$ tai CH_3 ,

ja $\text{Y} = \text{CH}_2\text{Z}$, H , NH_2 tai CH_3 ,

ja edellä mainittujen seokset.

Polyalkyleenipolyamiini lisätään epihalohydriinin vesipitoiseen seokseen siten, että sen lisäämisen aikana seoksen lämpötila ei ylitä 60 °C:tta. Alemmat lämpötilat johtavat lisäparannuksiin, vaikkakin liian matala lämpötila voi muodostaa vaarallista piilevää reaktiivisuutta järjestelmään. Edulliset lämpötilat ovat noin 25 - 60 °C. Edullisempi on lämpötila, joka on noin 30 - 45 °C.

Polyamiinin alkyloituminen tapahtuu nopeasti edeten, jolloin muodostuu sekundaarisia ja tertiaarisia amiineja riippuen epihalohydriinin ja polyamiinin suhteellisista määristä. Epihalohydriinin ja polyamiinin määrät ovat sellaisia, että noin 50 - 100 % käytettävissä olevista

amiinityypipaikoista alkyloidaan tertiaarisiksi amiineiksi. Edulliset määrät tarkoittavat noin 50 - 80 %:sta amiinityypipaikkojen alkyloitumista. Ei pitäisi käyttää epihalohydriinin ylimäärää, eli enempää kuin tarvitaan kaikkien amiinipaikkojen alkyloimiseksi tertiaariseksi amiiniksi.

Polyamiinin ja epikloorihydriinin yhdistämiseen kuluva aika pitäisi järjestää mahdollisimman lyhyeksi. Tämä on tarpeen, jotta reagoivien aineiden yhdistämiseen kuluva aika saadaan mahdollisimman lyhyeksi, jolloin tänä aikana alkyloimatonta tai osittain alkyloitua polyamiinia on merkittävä määrä yhdistämättömän epikloorihydriinin läsnäollessa. Nämä olosuhteet johtavat emäksiseen järjestelmään, jossa epihalohydriini-sivutuotteiden muodostumista joudutetaan. Kokemuksen perusteella on havaittu, että aika, jolloin vähintään noin 90 paino-%:a polyamiinista lisätään samalla pitäen reaktiolämpötila määrätyllä alueella, ei saisi ylittää 150 minuuttia, jos 1,3-DCP:n määrät aiotaan pitää maksimimäärien alapuolella. Edullisempi lisäykseen kuluva aika on 120 minuuttia tai vähemmän lisättäessä vähintään 90 %:a amiinista, edullisin lisäämiseen kuluva aika on 100 minuuttia tai vähemmän. Kun noin 90 %:a polyamiinista on lisätty, jäljellä olevan määrän lisäämiseen kuluva aika on vähemmän tärkeä. Tämä tapaus koskee erityisesti alkyloimisreaktion saattamista päätökseen polyamiinin ja epihalohydriinin välillä, jolloin käytännöllisesti kaikki epihalohydriini on kulutettu polyamiinin alkyloimisessa.

Seuraten polyamiinin koko määrän lisäämistä ja alkyloitumisen saattamista päätökseen seoksen lämpötilan annetaan nousta ja/tai seosta kuumennetaan silloittumisen aikaansaamiseksi. Silloittumisnopeus on konsentraation, lämpötilan, sekoittamisen ja polyamiinin lisäämisolosuhteiden funktio, jolloin alan ammattilainen pystyy helposti määrittämään mainitut silloittumisnopeuteen vaikuttavat tekijät. Silloittumisnopeutta voidaan kiihdyttää lisäämällä

pieniä määriä polyamiinia tai muita polyamiineja, jotka sopivat keksinnön kuvaukseen, tai lisäämällä erilaisia emäksiä silloittumislämpötilassa tai lähellä sitä.

Hartsi stabiloidaan, jotta se ei silloitu hyytelöitymiseen saakka, lisäämällä happoa, laimentamalla vedellä tai yhdistämällä edellä mainitut toimenpiteet. Yleensä riittää happamaksi tekeminen pH-arvoon $\leq 5,0$.

Valmistettaessa tämän keksinnön kationiaktiivisia vesiliukoisia hartseja epihalohydriinikomponentti saattaa käsittää epikloorihydriinin tai epibromihydriinin.

Polyalkyleenipolyamiineihin, joita voidaan yleisesti käyttää valmistettaessa tämän keksinnön hartseja, voivat sisältyä suoraketjuista tyyppiä olevat polyamiinit, kuten polyetyleenipolyamiinit, polypropyleenipolyamiinit, polybutyleenipolyamiinit ja vastaavat. Voidaan myös käyttää diamiineja, joilla on aminopääteryhymät, kuten etyleenidiamiinia, propaanidiamiinia, butaanidiamiinia, pentaanidiamiinia, heksaanidiamiinia (1,6-heksaanidiamiinia) ja vastaavia. Voidaan käyttää polyamiineja, jotka sisältävät sekundaaria tai tertiäarisia sisäisiä amiineja, kuten dietyleenitriamiinia, trietyleenitetramiinia, tetraetyleenipentamiinia, dipropyleenitriamiinia, metyyli-bis-(3-aminopropyyli)amiinia, metyyli-bis-(2-aminoetyyli)amiinia, ja niihin läheisesti liittyviä yhdisteitä. Voidaan käyttää polyamiineja, jotka sisältävät pitempiä hiilivetysegmenttejä amiiniryhmien välillä, kuten bis-heksametyleenitriamiinia ja muita samanluonteisia polyalkyleenipolyamiineja. Voidaan myös käyttää polyalkyleenipolyamiineja, jotka ovat sisäisesti haaroittuneet, kuten 2-metyyli-1,5-pentaanidiamiinia ja 4,7-dimetyylitrietyleenitetramiinia. Voidaan käyttää polyalkyleenipolyamiinien seoksia sekä kuvattua tyyppiä olevia polyamiineja, joissa on kuitenkin epäsäännölliset toistuvat yksiköt.

Tämän keksinnön menetelmä vaatii erityisesti amiinin lisäämisen astiaan, joka sisältää kaiken tai lähes kaiken

käytettävän epihalohydriinin. Se vaatii myös, että amiinilisäyksen aikana epihalohydriinin ohella läsnä on jotakin liuotinta. Vesi on edullinen liuotin, vaikkakin voidaan käyttää muita veteen sekoittuvia liuottimia. Esimerkkejä tällaisista liuottimista ovat alemmat alkyylialkoholit, kuten metanoli, etanoli, isopropanoli ja vastaavat. Hyväksyttäviin veteen sekoittuviin liuottimiin sisältyvät myös etyleeniglykoli, dipropyleeniglykoli ja muut pienempimolekyylipainoiset glykolit, dimetyyliformamidi, dioksaanit ja tetrahydrofuraani. Jotkut liuottimista voidaan lisätä myös amiinin kanssa, jos se on muoto, jossa se on saatavissa. On kuitenkin edullista, että reaktioastiassa on suuri määrä vettä epihalohydriinin ohella. Reaktiossa tulee olla kiinteitä aineita vähemmän kuin 75 % sen jälkeen kun ensimmäinen polyamiinierä on lisätty, kiinteiden aineiden edullinen määrä on 40 - 65 %. Pienemmät kiinteiden aineiden pitoisuudet saavat aikaan pitemmän silloittumisreaktioajan, kun taas hyvin suuret kiinteiden aineiden pitoisuudet saavat aikaan liian nopean reaktion ja vaikeuksia lämmönsiirrossa.

Polyamiinin lisäys pitäisi toteuttaa nopeammin kuin 150 minuutissa ja lämpötilaa ei saisi päästää nousemaan 60 °C:n yläpuolelle merkittävän pitkäksi aikaa, ennen kuin riittävästi amiinia on lisätty reagoimaan tehokkaasti alkyloitumisreaktiossa, kun kaikki epihalohydriini on läsnä. Tämä menetelmä varmistaa sen, että epihalohydriinin reaktio on olennaisesti kvantitatiivinen amiinin kanssa eikä johda epihalohydriini-sivutuotteisiin. On edullista, että lämpötila ei nouse 45 °C:n yläpuolelle hetkeksikään tänä aikana ja että aika, joka kuluu lisättäessä vähintään noin 90 %:a polyamiinista, on vähemmän kuin 120 minuuttia. Kun tämä on toteutettu, niin on mahdollista lisätä vielä amiinia epihalohydriinin/amiinin suhteen vähentämiseksi halutulle tasolle. Ylimääräinen amiinin lisäys voi tapahtua korkeammissa lämpötiloissa silloittumisvaiheen aikana.

Seuraavaa silloittumisvaihetta käytetään sitten halutun viskositeetin muodostamiseksi. Tämän vaiheen aikana lämpötilat voivat vaihdella liuottimen kiehumisolosuhteista riippuen. Lämpötila ja siten silloittumisnopeus riippuvat reaktion kiinteistä aineista, polyamiinin lisäysmenetelmästä ja epihalohydriinin ja amiinin välisestä suhteesta. Käytettäessä edullista liuotinta, vettä, ja edullista suhdetta, jotta saadaan aikaan 50 - 80 %:nen muuttuminen tertiaariseksi amiiniksi, edullinen silloittumislämpötila on noin 50 - 85 °C ja edullisin lämpötila on noin 60 - 75 °C. Ylimääräisen veden lisääminen silloittumisen aikana on yleistä silloittumisnopeuden kontrolloimiseksi, samoin kuin lämpötilan vaihtelu. Ylimääräisen polyamiinin lisääminen silloittumispaikkojen tuottamiseksi kiihdyttää silloittumista tältä osin. Samoin reaktiota kiihdyttää myös emäksen lisääminen mineraaliemästen muodossa, kuten NaOH:na, NaCO₃:na tai KOH:na tai amiiniemäksinä, kuten ammoniumhydroksidina.

Kun haluttu lopullinen viskositeetti on saavutettu, reaktio voidaan pysäyttää joko lisäämällä suuria määriä liuotinta tai lisäämällä happoa pH-arvon alentamiseksi noin arvoon 5,0. Näiden kahden toimenpiteen yhdistelmää voidaan myös käyttää. Tuote pitäisi sitten jäähdyttää mahdollisimman nopeasti tuotteen hajoamisen välttämiseksi.

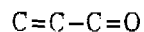
Happoihin, joita voidaan käyttää, sisältyvät yleiset kivennäishapot, kuten rikkihappo, suolahappo, bromivetyhappo, fluorivetyhappo, fosforihappo, typpihappo ja vastaavat. Yksinkertaisia orgaanisia happoja, kuten muurahaishappoa tai etikkahappoa, voidaan myös käyttää kuten myös edellä mainittujen happojen seoksia.

Käytettäessä näitä hartseja paperiliiman stabilointiaineina voidaan käyttää yleisiä dispergoituvia hydrofobisia paperiliimoja. Alalla jo yleisiin aineisiin nähden saavutettu etu on, että lopputuote sisältää huomattavasti pienempiä 1,3-DCP-pitoisuuksia ja on siten merkittävästi

turvallisempi käyttää.

Mukaan luetaan reaktiiviset paperiliimat, kuten alkyyliketeenidimeeri ja vastaavat. Alkyyliketeenidimeereihin sisältyvät yleiset tyypit, kuten paljon steariinihappoa, palmitiinihappoa ja beheeniappoa sisältävät tyypit; tyypit, jotka on valmistettu käyttäen rasvahappojen seoksia, ja tyypit, jotka on valmistettu käyttäen fenyyliiryhmiin päättyvää alkyyliketjua. Muita reaktiivisia paperiliimoja, jotka voitaisiin dispergoida, ovat happoanhydritit ja orgaaniset isosyanaatit. Käytettäessä näitä hartseja paperiliiman stabilointiaineina, hartsin käyttömäärä on noin 15 - 200 % dispersion kiinteästä fraktiosta. Esimerkkejä tämän tyyppisistä kationiaktiivisista paperiliimadispersioista, joissa käytetään samanlaisia hartseja kuin tässä, voidaan löytää US-patenteista 4 407 994, 4 478 682 ja vastaavista, jotka kaikki liitetään kokonaisuudessaan tähän viittauksena.

Ei-reaktiivisiin paperiliimoihin, jotka voidaan stabiloida näiden hartsien avulla, sisältyvät tyypilliset luonnonhartsit, jotka ovat peräisin mäntyöljystä, kumi-prosessista tai puunuuttoprosessista, vahvistetut luonnonhartsit, jotka on valmistettu saattamalla yleiset luonnonhartsit reagoimaan happamien yhdisteiden kanssa, joilla on funktionaalisuus



mukaan luettuna fumaarihappo, maleiinihappo, omenahappo, itakonihappo, akryylihappo ja vastaavat ja niiden käyttökel-poiset anhydritit. Luonnonhartsien ohella voidaan käyttää muita terpeenijä hiilivetyhartseja, joiden Ring ja Ball -pehmenemispiste on 45 - 150 °C. Ei-reaktiiviset aineet, kuten vaha ja bitumituotteet, voidaan sekoittaa mukaan dispergoidun faasin osan muodostamiseksi. Käytettäessä näitä hartseja paperiliiman stabilointiaineina, hartsin käyttömäärä on noin 4 - 30 % dispersion kiinteästä fraktiosta. Tällaiset aineet kuvataan yksityiskohtaisesti US-

patenteissa 3 941 736, 3 966 654, 4 017 431 ja 4 109 053, jotka kaikki liitetään tähän kokonaisuudessaan viittauksena.

Tämän keksinnön kationiaktiivisia paperiliimadispersioita muodostettaessa voidaan käyttää muita stabilointiaineita yhdistelmänä tässä kuvattujen hartsien kanssa. Tällaisiin aineisiin voivat sisältyä muut kationiaktiiviset hartsit, jollaiset on kuvattu esimerkiksi edellisen kappaleen patenteissa ja jotka eivät käytännöllisesti katsoen sisällä epihalohydriini-sivutuotteita. Voidaan myös käyttää eri tyyppisiä kationiaktiivisia tärkkelyksiä, pieniä pitoisuuksia anioniaktiivista tärkkelystä, kationiaktiivisia kaksi- ja kolmearvoisia aineita, kuten alunaa, ja erilaisia pienimolekyyllipainoisia pinta-aktiivisia aineita ja dispersiointiaineita. Tämän keksinnön tarkoituksia varten kiinnostavat dispersiot voivat olla dispersioita, jotka on stabiloitu suurimmaksi osaksi tässä kuvattujen hartsien avulla.

Tämän keksinnön kationiaktiivisia paperiliimadispersioita muodostettaessa voidaan käyttää erilaisia menetelmiä. Näihin voivat sisältyä kiinteän aineen sulattaminen ja sen dispergoiminen vesipitoiseen faasiin hartsin kanssa, sitten tuote homogenoidaan ja jäähdytetään. Toinen menetelmä saattaisi koskea hartsin sekoittamista aikaisemmin valmistettuun stabiiliin dispersioon, jossa ei ole huomattavia määriä dihalopropanoleja. Kolmas menetelmä voisi koskea kiinteän aineen liuottamista liuottimeen, sitten muodostetaan esiseos, joka sisältää hartsin, saatu tuote homogenoidaan, sitten liuotin tislataan pois ja dispersio jäähdytetään. Edelleen voidaan menetellä siten, että lisätään jälkeempain hartsi tai muut aineet, jotka eivät sisällä merkittäviä määriä dihalopropanoleja, jotta saadaan paperiliima, jolla on parannetut ominaisuudet.

Tämä keksintö sisältää polymeeriluokan, joka on valmistettu saattamalla epihalohydriini reagoimaan polyalkyleenipolyamiinin kanssa, jolloin lopputuote sisältää

merkitsevästi vähentyneitä määriä epihalohydriini-sivutuotteita, erityisesti 1,3-diklooripropanolia (DCP), sekä menetelmän niiden johtamiseksi. Edullisiin esimerkkeihin sisältyvät polymeerit, jotka perustuvat epikloorihydriiniin, joka on saatettu reagoimaan joko BHMT:n tai HMDA:n kanssa, ja sisältävät vähemmän kuin 0,5 % 1,3-DCP:a, kun hartsin kiinteiden aineiden määrä on yli 35 %.

Keksinnön lisänäkökohtana ovat paperiliimadispersioidet, jotka vaativat tämän tyyppistä hartsia stabiloituakseen ja liimauksen aikaansaamiseksi. Tässä kuvattujen hartsien lisääminen tuottaa tulokseksi lopullisia paperiliimadispersioita, jotka sisältävät vähemmän kuin 0,1 % 1,3-DCP:a, kun dispersioiden kiinteiden aineiden määrä on kaupallisessa käytännössä tyypillinen; 25 % tai enemmän kationiaktiivisten luonnonhartsiliimadisersioiden tapauksessa ja 10 % tai enemmän kationiaktiivisten reaktiivisten paperiliimadisersioiden tapauksessa.

Keksintöä kuvaavat lisäksi seuraavat esimerkit, jotka osoittavat keksinnön parhaiten tunnettuja suoritusmuotoja. Tulee ymmärtää selvästi, että nämä esimerkit esitetään vain asiaa valaisevassa tarkoituksessa eikä niiden tarkoitus oli rajoittaa keksintöä.

Esimerkki 1

Reaktiopulloon, joka oli varustettu sekoittimella ja lauhduttimella, lisättiin 192,5 osaa epikloorihydriiniä ja 207,5 osaa vettä. Sekoitettuun seokseen lisättiin 146,8 osaa 70 %:sta heksametyleenidiamiinin (HMDA) vesiliuosta (2,35 moolia epikloorihydriiniä/mooli HMDA:ta) siten, että lämpötila ei ylittänyt 35 °C:tta lisäyksen aikana. HMDA-liuoksen lisäämiseen käytetty aika oli 30 minuuttia. Kun HMDA:n lisääminen oli saatu päätökseen, reaktiopullon lämpötila nostettiin 80 °C:seen. Reaktion etenemistä seurattiin käyttäen Gardner-Holdt ("G-H") -vesivaakoja. Kun "G-H" osoitti lukamaa R, seokseen lisättiin 95,1 osaa vettä silloittumisnopeuden valvomisen helpottamiseksi. Sitten

reaktioseoksen "G-H" saatettiin lukemaan P, jolloin seokseen lisättiin 135,0 osaa vettä ja 7,67 osaa väkevää H_2SO_4 :a (pH-arvo 2,75) hartsin stabiloimiseksi. Hartsi jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja varastoitiin. Hartsin kiinteiden aineiden kokonaismäärä oli 39,5 % ja Brookfield-viskositeetti 142,5 cps (LVT-viskometri, no 2:n kehä, 60 rpm, huoneenlämpötila). Kaasu-neste-kromatografia-analyysi osoitti, että epikloorihydriini-sivutuotteita oli seuraavasti: < 10 ppm epikloorihydriiniä, 639 ppm 1,3-DCP:a, < 10 ppm 2,3-DCP:a ja 85 ppm 2,3-klooripropaanidiolia (CPD).

Esimerkki 2

Reaktiopulloon, joka oli varustettu sekoittimella ja lauhduttimella, lisättiin 192,5 osaa epikloorihydriiniä ja 207,5 osaa vettä. Sekoitettuun seokseen lisättiin 146,8 osaa 70 %:sta heksametyleenidiamiinin (HMDA) vesiliuosta (2,35 moolia epikloorihydriiniä/mooli HMDA:a) siten, että lämpötila ei ylittänyt 45 °C:tta lisäyksen aikana. HMDA-liuoksen lisäämiseen kulunut aika oli 27 minuuttia. Kun HMDA:n lisääminen oli saatu päätökseen, reaktiopullon lämpötila nostettiin 80 °C:seen. Reaktion etenemistä seurattiin käyttäen Gardner-Holdt ("G-H") -vesivaakoja. Kun "G-H":n lukema oli R, seokseen lisättiin 95,1 osaa vettä silloittumisnopeuden valvonnan helpottamiseksi. Sitten reaktioseos saatettiin "G-H":n lukemaan N, jolloin siihen lisättiin 135,1 osaa vettä ja 7,85 osaa väkevää H_2SO_4 :a (pH-arvo 2,75) hartsin stabiloimiseksi. Hartsi jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja varastoitiin. Hartsin kiinteiden aineiden kokonaispitoisuus oli 39,0 % ja Brookfield-viskositeetti 130 cps (LVT-viskometri, no 2:n kehä, 60 rpm, huoneenlämpötila). Epikloorihydriini-sivutuotteiden analyysissä havaittiin < 10 ppm epikloorihydriiniä, 824 ppm 1,3-DCP:tä, < 10 ppm 2,3-DCP:tä ja 109 ppm 2,3-klooripropaanidiolia (DCP).

Esimerkki 3

Reaktiopulloon, joka oli varustettu sekoittimella ja lauhduttimella, lisättiin 164,4 osaa epikloorihydriiniä ja 80,0 osaa vettä. Sekoitettuun seokseen lisättiin 290,7 osaa kaupallisesti saatavissa olevaa (amiinityypipitoisuus 7,61 %) 52,8 %:sta bis-heksametyleenitriamiinin (BHMT) vesiliuosta (3,83 moolia epikloorihydriiniä/mooli BHMT:a) siten, että lämpötila ei ylittänyt 53 °C:tta lisäämisen aikana. BHMT-liuoksen lisäämiseen kulunut aika oli 43 minuuttia. Kun BHMT-liuoksen lisääminen oli saatu päätökseen, reaktiopullon lämpötila nostettiin 70 °C:seen. Reaktion etenemistä seurattiin käyttäen Gardner-Holdt ("G-H") -vesivaakoja. Kun "G-H":n lukema oli A+, seokseen lisättiin 35,1 osaa BHMT-liuosta reaktion kiihdyttämiseksi. "G-H"-lukeman ollessa E seokseen lisättiin jälleen 17,4 osaa BHMT-liuosta. Kun "G-H":n lukema oli R, seokseen lisättiin 95,0 osaa vettä silloittumisnopeuden valvonnan helpottamiseksi. "G-H"-lukeman ollessa K, jäljellä oleva 10,1 osaa BHMT-liuosta lisättiin, jotta saavutettiin lopullinen tavoitteena ollut moolisuhde 3,0. Reaktioseos saatettiin sitten "G-H":n lukemaan R+, jolloin lisättiin 166,9 osaa vettä ja 15,1 osaa väkevää H_2SO_4 :a (pH-arvo 2,30) hartsin stabiloimiseksi. Hartsi jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja varastoitiin. Hartsin kiinteiden aineiden kokonaispitoisuus oli 37,1 % ja Brookfield-viskositeetti 230 cps (LVT-viskometri, no 2:n kehä, 60 rpm, huoneenlämpötila). Epikloorihydriini -sivutuotteiden analyysissä havaittiin < 100 ppm epikloorihydriiniä, 2 700 ppm 1,3-DCP:tä, < 100 ppm 2,3-DCP:tä ja 200 ppm 2,3-klooripropaanidolia (CPD). Tässä erityisessä esimerkissä matalampi lämpötila lisäämisen aikana olisi tuottanut jopa vielä pienemmän DCP-pitoisuuden.

Esimerkki 4

Suureen reaktioastiaan, joka oli varustettu sekoittimella ja lauhduttimella, lisättiin 3933 osaa epikloori-

hydriiniä ja 4216 osaa vettä. Sekoitettuun seokseen lisättiin 3080 osaa 69,1 %:sta heksametyleenidiamiinin (HMDA) vesiliuosta (2,32 moolia epikloorihydriiniä/mooli HMDA:a) siten, että lämpötila ei ylittänyt 53 °C:tta lisäämisen aikana. HMDA-liuoksen lisäämiseen kulunut aika oli 80 minuuttia. Kun HMDA-liuoksen lisääminen oli saatu päätökseen, reaktiopullon lämpötila nostettiin 75 °C:seen. Reaktion etenemistä seurattiin käyttäen Gardner-Holdt ("G-H") -vesivaakoja. Kun "G-H":n lukema oli P, seokseen lisättiin 1944 osaa vettä silloittumisnopeuden valvonnan helpottamiseksi. Sitten reaktioseos saatettiin "G-H":n lukemaan N, jolloin siihen lisättiin 2747 osaa vettä ja 220 osaa väkevää H_2SO_4 :a (pH-arvo 2,70) hartsin stabiloimiseksi. Hartsi jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja varastoitiin. Hartsin kiinteiden aineiden kokonaispitoisuus oli 38,8 % ja Brookfield-viskositeetti 177 cps (LVT-viskometri, no 2:n kehä, 60 rpm, huoneenlämpötila). Epikloorihydriini -sivutuotteiden analyysissä havaittiin < 10 ppm epikloorihydriiniä, 1 522 ppm 1,3-DCP:a, < 10 ppm 2,3-DCP:a ja 265 ppm 2,3-klooripropaanidiolia (CPD).

Esimerkki 5

Tässä esimerkikissä hartsi valmistettiin ottamatta huomioon lämpötilaa polyamiinin lisäämisen aikana, kuten on kuvattu US-patentissa 3 655 506. Reaktiopulloon, joka oli varustettu sekoittimella ja lauhduttimella, lisättiin 192,5 osaa epikloorihydriiniä ja 207,5 osaa vettä. Sekoitettuun seokseen lisättiin 146,8 osaa 70 %:sta heksametyleenidiamiinin (HMDA) vesiliuosta (2,35 moolia epikloorihydriiniä/mooli HMDA:a) siten, että lämpötila nousi 74 °C:seen maksimissaan ja sitä pidettiin lähellä 70 °C:tta lisäämisen aikana. HMDA-liuoksen lisäämiseen kulunut aika oli 35 minuuttia. Kun HMDA:n lisääminen oli saatu päätökseen, reaktiopullon lämpötila nostettiin 80 °C:seen. Reaktion etenemistä seurattiin käyttäen Gardner-Holdt ("G-H") -vesivaakoja. Kun "G-H":n lukema oli Q-, seokseen lisättiin

95,1 osaa vettä silloittumisnopeuden valvonnan helpottamiseksi. Sitten reaktioseos saatettiin "G-H":n lukemaan L, jolloin lisättiin 135,1 osaa vettä ja 14,85 osaa väkevää H_2SO_4 :a (pH-arvo 2,75) hartsin stabiloimiseksi. Hartsi jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja varastoitiin. Hartsin kiinteiden aineiden kokonaispitoisuus oli 38,0 % ja Brookfield-viskositeetti 190 cps (LVT-viskometri, no 2:n kehä, 60 rpm, huoneenlämpötila). Epikloorihydriini -sivutuotteiden analyysissä havaittiin < 100 ppm epikloorihydriiniä, 18 100 ppm 1,3-DCP:a, 100 ppm 2,3-DCP:a ja 900 ppm 2,3-klooripropaanidiolia (CPD).

Esimerkki 6

Reaktiopulloon, joka oli varustettu sekoittimella ja lauhduttimella, lisättiin 192,5 osaa epikloorihydriiniä ja 207,5 osaa vettä. Sekoitettuun seokseen lisättiin 146,8 osaa 70 %:sta heksametyleenidiamiinin (HMDA) vesiliuosta (2,35 moolia epikloorihydriiniä/mooli HMDA:a). HMDA-liuos lisättiin nopeasti siten, että lämpötila oli keskimäärin 50 °C, mutta nousi 75 °C:seen lisäämisen aikana. HMDA-liuoksen lisäämiseen kulunut aika oli 30 minuuttia. Kun HMDA:n lisääminen oli saatu päätökseen, reaktiopullon lämpötila nostettiin 80 °C:seen. Reaktion etenemistä seurattiin käyttäen Gardner-Holdt ("G-H") -vesivaakoja. Kun "G-H":n lukema oli R, seokseen lisättiin 95,1 osaa vettä silloittumisnopeuden valvonnan helpottamiseksi. Reaktioseos saatettiin sitten "G-H":n lukemaan M, jolloin siihen lisättiin 135,1 osaa vettä ja 7,60 osaa väkevää H_2SO_4 :a (pH-arvo 2,75) hartsin stabiloimiseksi. Hartsi jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja varastoitiin. Hartsin kiinteiden aineiden kokonaispitoisuus oli 38,8 % ja Brookfield-viskositeetti 127,5 cps (LVT-viskometri, no 2:n kehä, 60 rpm, huoneenlämpötila). Epikloorihydriini -sivutuotteiden analyysissä havaittiin < 100 ppm epikloorihydriiniä, 3 500 ppm 1,3-DCP:a, < 100 ppm 2,3-DCP:a ja < 100 ppm 2,3-klooripropaanidiolia (CPD).

Esimerkki 7

Taulukossa I on verrattu polyamiinin lisäämisen aikana vallinneen lämpötilan ja lisäämiseen käytetyn ajan vaikutusta esimerkkien 1 - 6 hartsien sisältämien, kaasuneste-kromatografian avulla määritettyjen epikloorihydriini-sivutuotteiden määrään.

Taulukko I. Amiinin lisäämisen aikana vallinneen lämpötilan vaikutus DCP-pitoisuuteen.

Hartsiesimerkki	Maksimilämpötila amiinin lisäämisen aikana (°C)	Polyamiinin lisäämiseen kulunut aika (min)	DCP (ppm)
1	35	30	639
2	45	27	824
3	53	43	2700
4	53	80	1522
5	74	35	18100
6	75	30	3500
23	41	302	12600
24	41	144	3950

Esimerkki 8

Valmistettiin hartsi käyttäen epikloorihydriinin ylimäärää, kuten on kuvattu US-patentissa 3 655 506 ja kuten yleensä kaupallisesti menetellään, mutta alennetussa lämpötilassa keksinnön mukaisesti. Reaktiopulloon, joka oli varustettu sekoittimella ja lauhduttimella, lisättiin 486,0 osaa epikloorihydriiniä ja 301,6 osaa vettä. Sekoitettuun seokseen lisättiin 567,6 osaa kaupasta saatavissa olevaa 52,8 %:sta bis-heksametyleenitriamiinin (BHMT) vesiliuosta (5,1 moolia epikloorihydriiniä/mooli BHMT:a) siten, että lämpötila ei ylittänyt 49 °C:tta lisäämisen aikana. BHMT-liuoksen lisäämiseen käytetty aika oli 30 minuuttia. Kun BHMT:n lisääminen oli saatu päätökseen, reaktiopullon lämpötila nostettiin 80 °C:seen. Reaktion

etenemistä seurattiin käyttäen Gardner-Holdt ("G-H") - vesivaakoja. Kun "G-H":n lukema oli A-, seokseen lisättiin 60 osaa BHMT-liuosta reaktion kiihdyttämiseksi. Kun "G-H":n lukema oli A+, lisättiin jälleen 20 osaa BHMT-liuosta. Kun "G-H":n lukemat olivat C ja H, lisättiin taas kummankin lukeman kohdalla 10 osaa BHMT-liuosta reaktion kiihdyttämiseksi edelleen. Tällöin saatiin lopulliseksi moolisuhteeksi 4,33. Kun "G-H":n lukema oli T+, lisättiin 240 osaa vettä silloittumisenopeuden valvonnan helpottamiseksi. Reaktioseos saatettiin sitten "G-H":n lukemaan K, jolloin lisättiin 464,4 osaa vettä ja 20,8 osaa väkevää H_2SO_4 :a (pH-arvo 2,20) hartsin stabiloimiseksi). Hartsi jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja varastoitiin. Hartsin kiinteiden aineiden kokonaispitoisuus oli 39,5 % ja Brookfield-viskositeetti 160 cps (LVT-viskometri, no 2:n kehä, 60 rpm, huoneenlämpötila). Epikloorihydriini -sivutuotteiden analyysissä havaittiin < 100 ppm epikloorihydriiniä, 28 200 ppm 1,3-DCP:a, 200 ppm 2,3-DCP:a ja 2 800 ppm 2,3-klooripropaanidiolia (CPD).

Esimerkki 9

Samalla tavoin kuin esimerkissä 8, reaktiopulloon, joka oli varustettu sekoittimella ja lauhduttimella, lisättiin 167,9 osaa epikloorihydriiniä ja 99,2 osaa vettä. Sekoitettuun seokseen lisättiin 250 osaa kaupasta saatavissa olevaa (amiinityypipitoisuus 7,61 %) 52,8 %:sta bisheksametyleenitriamiinin (BHMT) vesiliuosta (5,1 moolia epikloorihydriiniä/mooli BHMT:a) siten, että lämpötila ei ylittänyt 46 °C:tta lisäämisen aikana. BHMT-liuoksen lisäämiseen käytetty aika oli 33 minuuttia. Kun BHMT:n lisääminen oli saatu päätökseen, reaktiopullon lämpötila nostettiin 80 °C:seen. Reaktion etenemistä seurattiin käyttäen Gardner-Holdt ("G-H") -vesivaakoja. Kun "G-H":n lukema oli A-, seokseen lisättiin 24,2 osaa BHMT-liuosta reaktion kiihdyttämiseksi. Kun "G-H":n lukema oli A, seokseen lisättiin jälleen 15,0 osaa BHMT-liuosta. Kun "G-H":n lukema oli

J+, lisättiin 15,0 osaa BHMT-liuosta, jolloin lopulliseksi epikloorihydriinin/BHMT:n moolisuhteeksi saatiin 4,0. Kun "G-H":n lukema oli T+, lisättiin 99,2 osaa vettä silloittumisnopeuden valvonnan helpottamiseksi. Reaktioseos saatettiin sitten "G-H":n lukemaan N, jolloin lisättiin 166,9 osaa vettä ja 9,68 osaa väkevää H_2SO_4 :a (pH-arvo 2,30) hartsin stabiloimiseksi. Hartsi jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja varastoitiin. Hartsin kiinteiden aineiden kokonaispitoisuus oli 36,0 % ja Brookfield-viskositeetti 127 cps (LVT-viskometri, no 2:n kehä, 60 rpm, huoneenlämpötila). Epikloorihydriini -sivutuotteiden analyysissä havaittiin < 100 ppm epikloorihydriiniä, 19 300 ppm 1,3-DCP:a, < 100 ppm 2,3-DCP:a ja 900 ppm 2,3-klooripropaanidolia (CPD).

Esimerkki 10

Tämän hartsien luokan tehokkuuden määrittämiseksi reaktiivisen paperiliiman sisäisen liimauksen edistämiseksi aineet testattiin laboratoriossa käytettävän jatkuvatoimisen rainanmuodostimen avulla. Paperi valmistettiin käyttäen seosta, jossa oli suhteessa 70 : 30 valkaistua Weyerhaeuser-lehtipuukraftmassaa ja valkaistua Rayonier -havupuukraftmassaa, jotka oli jauhettu käyttäen Jones^R 12" -kaksoislevyjauhinta kanadalaiseen standardifreeness-lukuun (CSF) 425 cm³ vedessä, josta oli poistettu mineraalit. Massalietteestä muodostettiin arkkeja, joiden paino oli 18,1 kg/riisi (500 arkkiä, joiden koko oli 61 cm x 91 cm), käyttäen jatkuvaa arkinmuodostusmenetelmää. Arkki märkäpuristettiin ja kuivattiin rummussa koneessa tavanomaisella tavalla. Kuivausmenetelmässä, jossa käytettiin 7 rumpua, öljylämmitys 66 °C:n lämpötilasta 88 °C:seen tuotti arkin kosteudeksi 3,9 - 4,3 %. Sulppu kokonaisuudessaan sisälsi 15 % Klondyke^R Water Washed -täyteainesavea, joka oli lisätty konekyyppiin. Kationiaktiivinen Stalok^R 400 -tärkkelys keitettiin ja sitä lisättiin 0,75 % sakeaan sulppuun, heti tärkkelyksen jälkeen lisättiin 0,15 % reaktiivista paperi-

liimaa sakeaan sulppuun ja 0,0125 % suurimolekyyllipainoista anioniaktiivista Reten^R 1523P retentioainetta lisättiin ohueeseen sulppuun sekoituspumppussa. Laimeaa natriumhydroksidia lisättiin sakeaan sulppuun ennen tärkkelyksen lisäämistä perälaatikon pH-lukeman säätämiseksi välille 7,6 - 8,2. Kaikki lisäaineet lisättiin laimeassa muodossa. Esimerkeistä saatuja hartseja lisättiin 0,225 % suoraan laimeaan reaktiiviseen paperiliimaliuokseen ennen sen lisäämistä massalietteeseen. Kaikkien lisäaineiden määrät perustuivat sulpun kiinteiden aineiden kokonaispitoisuuteen lukuunottamatta savea, jonka määrä perustui kuidun määrään. Klondyke-savi on saatavissa yhtiöltä Englehard, Stalok 400 yhtiöltä A. E. Staley, Inc., ja Reten on saatavissa yhtiöltä Hercules, Inc. Reaktiivinen paperiliima on alkyyliketeneidimeeri, joka perustuu dispersiotyyppiin, joka on kuvattu US-patentin 3 130 118 esimerkissä 1, ja mainittu patentti liitetään tähän kokonaisuudessaan viittauksena. Tämä dispersiotyyppi kuuluu ei-joudutettuun dispersioluokkaan.

Tässä esimerkissä kuvattu paperinvalmistusjärjestelmä jäljittelee hienopaperiprosessia, joka vaatii liimauksen jouduttamista liimauksen aikaansaamiseksi heti paperikoneen jälkeen. Tärkeä erityispiirre on liukoisen emäksisyyden puuttuminen reaktiivisen paperiliiman aikaansaaman liimauksen kehittymisnopeuden lisäämiseksi. Tämän tyyppisessä järjestelmässä, jota osa paperiteollisuudesta käyttää yleisesti, ei-joudutettu reaktiivinen paperiliima ei tuota yksin liimausta heti paperikoneen jälkeen. Liimaus kehittyy vanhentamisen jälkeen tai lämpökäsittelyn avulla.

Taulukossa II verrataan esimerkeissä 2, 3 ja 9 kuvattujen hartsien vaikutusta liimauksen jouduttamisessa. Liimaus mitattiin Hercules Size Tester^R (HST) -liimauksen testauslaitteella käyttäen no 2:n koepainoväriä 80 %:n heijastuvuuteen. Vanhennettavia näytteitä pidettiin 7 päivää 21 °C:n lämpötilassa ja 50 %:n suhteellisessa kosteudessa ennen testausta. Koneesta juuri saadut näytteet

testattiin ympäröivissä olosuhteissa 10 minuutin kuluessa siitä, kun ne tulivat ulos paperikoneesta.

Taulukko II. Liimauksen jouduttamista koskeva vertailu.

Hartsiesimerkki	DCP (ppm)	Hercules -liimaustesti (s)	
		Heti koneen jälkeen	Luonnollisesti vanhentettu
2	824	140	760
3	2700	136	762
9	19300	189	912
Reaktiivinen paperiliima (kontrolli)		0	580

Esimerkki 11

Esimerkeissä 2, 3 ja 9 kuvattujen hartsien märkälujittavaa vaikutusta verrattiin käyttäen käsintehtyjä koearkkeja. Koearkit valmistettiin käyttäen seosta, jossa oli suhteessa 50 : 50 valkaistua Weyerhaeuser -lehtipuu-kraftmassaa ja valkaistua Rayonier -havupuukraftmassaa, joka oli jauhettu 500 cm³:iin Noble and Wood^R -kiertohollanterissa standardivedessä, joka sisälsi 100 ppm kovuutta CaCO₃:na ja 50 ppm emäksisyyttä CaCO₃:na. Massaliete laimennettiin 0,27 %:iin sekoittimella varustetussa annostelijassa, johon lisättiin 0,5 % hartsia. Tästä lietteestä otettiin sitten näytteet ja niistä muodostettiin 20,3 cm x 20,3 cm:n suuruiset koearkit, joiden riisipaino oli 18,1 kg, jolloin dekkelikonsentraatio oli noin 0,025 % Noble and Wood^R -koearkin valmistuslaitteessa. Laimennusveden pH-arvo oli säädetty arvoon 7,5 H₂SO₄:n avulla. Käytettiin suljettua vesijärjestelmää ensimmäisten 5 arkin aikana, jotka hylättiin vakiotilan saavuttamiseksi. Muodostetut arkit puristettiin siten, että saavutettiin 33 %:n kiinteiden aineiden pitoisuus, ja arkit kuivattiin höyryllä kuumennetussa rumpukuivaimessa, jonka lämpötila oli 116 °C.

Arkkien märkävetolujuus ja kuivavetolujuus testattiin käyttäen Thwing-Albert^R-vetolujuustestilaitetta käyttäen 1,27 cm:n levyisiksi leikattuja suikaleita ja käyttäen 15,2 cm:n jänneväliä venytysnopeuden ollessa 5,1 -7,6 cm/min. Näytteet testattiin joko sen jälkeen, kun niitä oli kovetettu uunissa 30 minuutin ajan 80 °C:n lämpötilassa, tai sen jälkeen, kun niitä oli vanhennettu luonnollisesti 14 päivän ajan 21 °C:n lämpötilassa ja 50 %:n suhteellisessa kosteudessa. Tuloksista esitetään yhteenveto taulukossa III. Tulokset ilmoitetaan märkäveto- ja kuivavetolujuuden suhteena. Hartsittoman paperin märkävetolujuus/-kuivavetolujuus oli 3,1 %, kun paperi oli kovetettu, ja 4,1 %, kun paperi oli luonnollisesti vanhennettu.

Taulukko III. Hartsien vaikutus paperin märkälujuuteen.

Hartsi- esimerkki	DCP (ppm)	Märkävetolujuus/kuivavetolujuus (%)	
		Kovetettu	Luonnollisesti vanhennettu
2	824	13,9	12,5
3	2700	14,6	12,8
9	19300	14,7	13,0

Seuraavat esimerkit esittävät näiden hartsien käyttöä paperiliimadispersion stabilointiaineina. Paperiliimadispersiot ovat kationiaktiivista tyyppiä ja luonnonhartsia ja vahvistettua luonnonhartsia koskevat tyypit on kuvattu esimerkiksi US-patentissa 3 966 654 ja alkyyliketienidimeeriä koskevat tyypit US-patentissa 3 483 077 ja siihen läheisesti liittyvissä patenteissa. Tässä kuvattu etu on dihalopropanolien ja muiden epihalohydriinisivutuotteiden merkitsevä väheneminen, jolloin aineiden käsittely saadaan turvallisemmaksi ja aineet ovat ympäristön kannalta sopivia.

Esimerkki 12

Tämä esimerkki kuvaa vahvistetun luonnonhartsin valmistamista. Formaldehydillä käsiteltyyn mäntyöljyhartsiin lisättiin 6,5 osaa fumaarihappoa 205 °C:n lämpötilas-

sa. Fumaarihappo liukeni sulatettuun mäntyöljyhartsiin ja reagoi sen kanssa tuottaen fumaarihapolla vahvistettua mäntyöljyhartsia. Kun pääasiallisesti kaikki fumaarihappo oli reagoinut mäntyöljyhartsin kanssa, vahvistettu luonnonhartsi jäädytettiin huoneenlämpötilaan. Tulokseksi saatu vahvistettu luonnonhartsi sisälsi noin 6,5 % reagoinutta fumaarihappoa.

Esimerkki 13

Valmistettiin liuos liuottamalla 325 osaa vahvistettua luonnonhartsia, kuten esimerkissä 12 on kuvattu, 217 osaan metyleenikloridia. Tämä liuos ja 76,2 osaa esimerkissä 3 valmistettua hartsia (37,1 % kiinteätä ainetta) sekoitettiin perusteellisesti. Esimerkin 3 hartsiliuos laimennettiin 608,2 osalla vettä ja sen pH-arvo säädettiin arvoon 4,2 laimealla NaOH:lla ennen tätä. Tätä esiseosta sekoitettiin 3 minuutin ajan ja sitten se homogenoitiin kahdesti 20,8 MPa:n paineessa käyttäen laboratorio-olosuhteisiin tarkoitettua Manton-Gaulin^R -homogenointilaitetta. Stabiilista emulsiosta tislattiin metyleenikloridi pois sekoittimella varustetusta astiasta ilmakehän paineessa. Tulokseksi saadun stabiilin dispersion analyysissä kiinteiden aineiden pitoisuus oli 32,7 %, Brookfield-viskositeetti 35 cps, pH 2,9 ja pääasiallinen hiukkaskoko 0,62 mikronia analysoituna NiComp^R Model HN 5-90 -hiukkaskokoanalysointilaitteella. Tuotteen hävikki oli 0,2 ml, kun 20 %:sta liuosta oli sentrifugoitu 30 minuutin ajan kierrosnopeudella 1900 rpm käyttäen Damon/IEC^R -mallin IEC HN-SII -laboratoriosentrifugia.

Esimerkki 14

Esimerkistä 13 saatuun dispersioon, jota oli 400 osaa, sekoitettiin 29,3 osaa 50 % kiinteätä ainetta sisältävää alumiinisulfaattiliuosta (alunaa). Tuotteen analyysi osoitti, että se sisälsi 32,3 % kiinteätä ainetta ja sen pH-arvo oli 2,3. Molemmat dispersiot (esimerkeistä 13 ja 14) ovat käyttökelpoisia paperin liimauksessa pH-alueella

4,0 - 7,2, kun niiden kanssa käytetään lisäaineena alunaa paperinvalmistusprosessissa.

Esimerkki 15

Liuos valmistettiin liuottamalla 325 osaa vahvistettua luonnonhartsia, joka oli valmistettu kuten esimerkissä 12 on kuvattu, 217 osaan metyleenikloridia. Tähän liuokseen sekoitettiin perusteellisesti 72,9 osaa hartsia, joka oli valmistettu esimerkissä 4 (kiinteiden aineiden pitoisuus 38,8 %). Esimerkin 4 hartsiliuos laimennettiin 611,5 osalla vettä ja liuoksen pH-arvo säädettiin arvoon 4,2 laimennalla NaOH:lla ennen tätä. Tätä esiseosta sekoitettiin 3 minuutin ajan ja sitten se homogenoitiin kahdesti 20,8 MPa:n paineessa käyttäen Manton-Gaulin^R -laboratoriohomogenointilaitetta. Stabiilista emulsiosta poistettiin metyleenikloridi tislamalla sekoittimella varustetusta astiasta ilmakehän paineessa. Tulokseksi saadun stabiilin dispersion analyysi osoitti, että kiinteiden aineiden pitoisuus oli 33,0 %, Brookfield-viskositeetti oli 13 cps, pH 3,4 ja keskimääräinen hiukkaskoko 0,51 mikronia analysoituna NiComp^R Model HN 5-90 -hiukkaskokoanalysointilaitetta. Tuotteen hävikki oli 0,2 ml, kun 20 %:sta liuosta oli sentrifugoitu 30 minuutin ajan kierrosnopeudella 1900 rpm käyttäen Damon/-IEC^R -mallin IEC HN-SII -laboratoriosentrifuugia.

Esimerkki 16

Esimerkistä 15 saatuun dispersioon, jota oli 400 osaa, sekoitettiin 29,3 osaa 50 % kiinteätä ainetta sisältävää alumiinisulfaattiliuosta (alunaa). Tuotteen analyysi osoitti, että se sisälsi 33,3 % kiinteätä ainetta ja sen pH-arvo oli 2,7. Molemmat dispersiot (esimerkeistä 15 ja 16) ovat käyttökelpoisia paperin liimauksessa pH-alueella 4,0 - 7,2, kun niiden kanssa käytetään lisäaineena alunaa paperinvalmistusprosessissa.

Esimerkki 17

Esimerkki 15 toistettiin paitsi, että hartsi, jota käytettiin oli samanlaista kuin esimerkissä 9 valmistettu

harts, mutta se oli saatu toisesta lähteestä. Alumiinisulfaatti lisättiin dispersioon, kuten esimerkissä 16. Tämä esimerkki edustaa kationiaktiivisten luonnonhartsiliimadispersioiden tyyppiä, kuten on kuvattu US-patentissa 3 966 654.

Esimerkki 18

Paperiliimat, jotka oli valmistettu kuten esimerkeissä 14, 16 ja 17 on kuvattu, arviotiin käyttäen esimerkissä 10 kuvattua paperinvalmistuslaitetta, jolla valmistettiin arkkeja, joiden riisipaino oli 18,1 kg. Massa jauhettiin hollanterissa standardivedessä, kuten esimerkissä 11 on kuvattu. Kaikki sulppu sisälsi 12 % Klondyke^R Water Washed -täyteainesavea, joka oli lisätty konekyypiin, 0,75 % alunaa, joka oli lisätty sakeaan massaansa heti tärkkelyksen jälkeen, ja 0,025 % suurimolekyyliainetta kationiaktiivista Reten^R 1232 retentioainetta, joka oli lisätty ohueeseen sulppuun sekoituspumpussa. Perälaatikon pH-arvo oli 5,0 ja sulpun lämpötila 43 °C. Kaikki lisäaineet lisättiin laimeassa muodossa. Edellä mainituista esimerkeistä saatua dispergoitua luonnonhartsiliimaa lisättiin 0,375 % sakeaan sulppuun alunan lisäyskohdan jälkeen. Kaikkien lisäaineiden määrät perustuvat sulpun kiinteiden aineiden pitoisuuteen, paitsi savi, joka perustuu kuidun määrään. Liimaus arvioitiin HST:n avulla, kuten edellä on kuvattu. Taulukossa IV esitetään yhteenveto tuloksista.

Taulukko IV. Luonnonhartsiliimadisersion vaikutus

Liimaesimerkki	HST (*) (s)
13	93
16	84
17	83

(*) luonnollisesti vanhennettu 1 viikon ajan.

Esimerkki 19

Esisekoitus valmistettiin keittämällä 21,8 osaa kationiaktiivista vahamaissitärkkelystä 4 osan kanssa Lignosol^R XD -natriumligniinisulfonaatti -dispergointi-

ainetta 700 osassa vettä. Seoksen pH-arvo säädettiin käyttäen 0,5 osaa H_2SO_4 :a ja vettä lisättiin jälleen tärkkelysliuokseen seoksen alkuperäisen painon säilyttämiseksi, jolloin seos jäähtyi 70 °C:n lämpötilaan. Keitettyyn tärkkelykseen lisättiin peräkkäin 105,9 osaa alkyyliketeeni-dimeerihiutaleita, jotka oli valmistettu palmitiini- ja steariinihapon seoksesta, kuten on kuvattu US-patentissa 3 130 118, 62,1 osaa esimerkin 4 hartsiliuosta (kiinteiden aineiden kokonaispitoisuus 38,8 %) ja 0,5 osaa biosidiä. Esiseos kuumennettiin 65 °C:n lämpötilaan dimeerin sulattamiseksi ja sitten seos homogenoitiin kerran 20,8 MPa:n paineessa. Tuote käsiteltiin 3 osalla 20 %:sta paperinvalmistajan alunaliuosta ja 105,2 osalla vettä, jotta dispersion kiinteiden aineiden pitoisuudeksi saatiin noin 15,5 %. Tuotteen analyysissä havaittiin, että kiinteiden aineiden kokonaispitoisuus oli 15,5 %, Brookfield -viskositeetti 11 cps, ja tuote säilyi stabiilina kauemmin kuin 4 viikkoa, ja sen 1,3-DCP-pitoisuus oli 80 ppm määritettynä kaasu-neste-kromatografian avulla.

Esimerkki 20

Esimerkkinä ei-joudutetusta reaktiivisesta paperiliimadispersiosta, esimerkin 19 paperiliimadisersion määrän on oltava pääasiallisesti kaksinkertainen, kun kationiaktiivista hartsia ei käytetä. Tässä tapauksessa kationiaktiivinen tärkkelys toimii dispersion stabilointiaineena.

Esimerkki 21

Vaihtoehtoisena valmistusmenetelmänä 17,0 osaa esimerkin 4 hartsia (kiinteiden aineiden kokonaismäärä 38,8 %), 70,0 osaa esimerkin 20 dispersiota ja 13,0 osaa vettä sekoitetaan. Yhdistelmä tekee paperiliiman erityisen sopivaksi liimauksen kehittämiseksi juuri paperikoneen jälkeen vahvaliimausjärjestelmissä. Epikloorihydriini - sivutuotteiden analyysissä havaittiin < 10 ppm epikloorihydriiniä, 244 ppm 1,3-DCP:a, < 10 ppm 2,3-DCP:a ja 31

ppm 2,3-klooripropaanidiolia (CFD). Samanlaisessa kaupallisesti saatavissa olevassa tuotteessa, joka oli valmistettu käyttäen epikloorihydriini/polyalkyleenipolyamiini-hartsia, havaittiin olevan < 10 ppm epikloorihydriiniä, 6268 ppm 1,3-DCP:a, 39 ppm 2,3-DCP:a ja 245 ppm 2,3-klooripropaanidiolia (CFD).

Esimerkki 22

Paperiliimat, jotka oli valmistettu kuten esimerkeissä 19, 20 ja 21 on kuvattu, arvioitiin käyttäen esimerkissä 10 käytettyä paperinvalmistuslaitteistoa 18,1 kg:n riisipainon omaavien arkkien valmistamiseksi. Massa jauhettiin hollanterissa standardivedessä, kuten esimerkissä 11 on kuvattu. Konekyypissä massalietteeseen lisättiin 15 % Albacar^R HO:ta, saostetusta kalsiumkarbonaatista koostuvaa paperin täyteainetta (PCC). Kationiaktiivinen Stalok^R 400 -tärkkelys keitettiin ja sitä lisättiin 0,75 % sakeaan sulppuun ja 0,025 % suurimolekyyliainoista Reten^R 1523P -retentioainetta lisättiin ohueeseen sulppuun sekoituspumppussa. Perälaatikon pH-arvo oli 7,6 - 8,2. Kaikki lisäaineet lisättiin laimeassa muodossa. Paperiliima lisättiin tärkkelyksen jälkeen sakeaan sulppuun, jolloin paperiliiman määrä oli 0,1 % dimeeriin perustuen. Kaikkien lisäaineiden määrät perustuivat sulpun kiinteiden aineiden kokonaismäärään paitsi PCC, jonka määrä perustui kuituun. Esimerkin 20 dispersio edustaa tyypillistä ei-joudutettua alkyyliteenidimeeridispersiota vertailun vuoksi. Liimaus arvioitiin HST-testin avulla, kuten edellä on kuvattu. Taulukossa V esitetään yhteenveto tuloksista.

Taulukko V. Reaktiivisen paperiliimadispersioiden teho

Liimaesimerkki	HST (*) (s)
19	86
21	146
20	100

(*) koneen jälkeen.

Tässä esimerkissä kuvattu paperinvalmistusjärjestelmä jäljittelee hienopaperiprosessia, joka ei vaadi paperiliiman jouduttamista liimauksen aikaansaamiseksi heti paperikoneen jälkeen. Tärkeä ominaispiirre on liukoisen emäksisyyden läsnäolo reaktiivisen paperiliiman aikaansaaman liimauksen kehittymisnopeuden lisäämiseksi. Tämän tyyppisessä järjestelmässä, jota osa paperiteollisuudesta käyttää yleisesti, ei-joudutettu reaktiivinen paperiliima saa aikaan yksinään liimauksen heti paperikoneen jälkeen. Liimausta ei enää kehity vanhennettaessa tai kuumakäsiteltäessä tuotetta.

Esimerkki 23

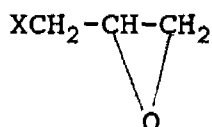
Käyttäen kaupallisen mittakaavan laitteistoa, esimerkin 2 menetelmä ja tuote toistettiin paitsi että HMDA-liuoksen lisäämiseen käytetty aika oli 302 minuuttia ja maksimilämpötila lisäämisen aikana oli 41,0 °C. Hartsin kiinteiden aineiden kokonaismäärä oli 38,2 %, Brookfield-viskositeetti 248 cps ja pH-arvo 2,61. Analyysissä havaittiin, että 1,3-DCP-pitoisuus oli 12 600 ppm.

Esimerkki 24

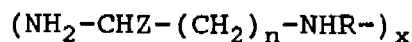
Käyttäen samaa kaupallisen mittakaavan laitteistoa esimerkin 23 menetelmä ja tuote toistettiin paitsi, että HMDA-liuoksen lisäämiseen käytetty aika oli 144 minuuttia ja maksimilämpötila lisäämisen aikana oli 41,4 °C. Hartsin kiinteiden aineiden kokonaismäärä oli 38,7 %, Brookfield-viskositeetti 197 cps ja pH-arvo 3,19. Analyysissä havaittiin, että 1,3-DCP:n pitoisuus oli 3 950 ppm.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä, jonka avulla valmistetaan epihalohydriinin ja polyalkyyliamiinipolyamiinin kondensaatiotuote, jossa epihalohydriini -sivutuotteiden pitoisuus on vähentynyt in situ, t u n n e t t u siitä, että epihalohydriini, jolla on kaava



jossa X = Cl tai Br, saatetaan reagoimaan polyalkyyliamiinipolyamiinin kanssa, että epihalohydriinin määrä ei ole enempää kuin tarvitaan mainitun polyalkyleenipolyamiinin kaikkien amiinipaikkojen alkyloimiseksi täydellisesti terti-aariseksi amiiniksi, että mainittu polyalkyleenipolyamiini lisätään mainitun epihalohydriinin liuokseen liuottimessa, että liuotin on vesi tai veteen sekoittuva liuotin ja että mainittu polyalkyleenipolyamiini valitaan ryhmästä, joka käsittää polyalkyleenipolyamiinit, joilla on kaava:



jossa

N = 1 - 7,

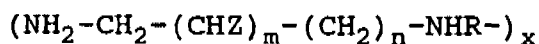
x = 1 - 6,

Z = H tai CH₃,

R = H tai CH₂Y, ja

Y = CH₂Z, H, NH₂ tai CH₃;

polyalkyleenipolyamiinit, joilla on kaava:



jossa

m = 1 - 6, n = 1 - 6 ja m + n = 2 - 7,

x = 1 - 6,

Z = H tai CH₃,

R = H tai CH₂Y ja

Y = CH₂Z, H, NH₂ tai CH₃,

ja edellä mainittujen seokset; lämpötilassa, joka ei ylitä noin 60 °C:tta, jolloin epihalohydriini -sivutuotteiden pitoisuus vähenee.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu lämpötila on noin 25 - 60 °C, edullisesti noin 30 - 45 °C.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu liuotin on vesi.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää lisäksi tulokseksi saadun kondensaatiotuotteen silloittamisen hartsin muodostamiseksi.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu kondensaatiotuote silloitetaan korkeassa lämpötilassa, edullisesti noin 50 - 85 °C, sopivimmin noin 60 - 75 °C.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää hartsin stabiloimisen, jotta se ei silloitu enempää, lisäämällä happoa, laimentamalla vedellä tai käyttäen molempia toimenpiteitä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu hartsi stabiloidaan, jotta se ei silloitu enempää, lisäämällä happoa pH-arvoon 5,0 saakka tai sitä matalampaan pH-arvoon saakka.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu happo on mineraalihappo, etikkahappo, muurahaishappo tai edellä mainittujen yhdistelmä.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että epihalohydriiniä käytetään määrä, joka alkyloi noin 50 - 100 % mainitun polyalkyleenipolyamiinin käyttä-

vissä olevista amiinityypipaikoista tertiaarisiksi amiineiksi.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitut epihalohydriini -sivutuotteet ovat 1,3-diklooripropanoli, 2,3-diklooripropanoli, 2,3-diklooripropaanidioli ja edellä mainittujen seokset.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että epihalohydriini -sivutuotteiden pitoisuus vähenee noin alle 4500 ppm:ään.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu epihalohydriini on epikloorihydriini.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu polyalkyleenipolyamiini on 1,6-heksaanidiamiini tai bis-heksametyleenitriamiini tai 2-metyyli-1,5-pentaanidiamiini.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukaisesti tuotettu tuote.

15. Patenttivaatimuksen 4 mukaisesti tuotettu hartsi.

16. Koostumus paperin liimaamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se sisältää patenttivaatimuksen 15 mukaista hartsia siinä määrin, että dispersion 1,3-diklooripropanolipitoisuus on alle 0,1 % kiinteiden aineiden pitoisuuden ollessa yli 15 %.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että vahvistetun luonnonhartsiliiman vesipitoinen kationiaktiivinen dispersio on stabiloitu noin 4 - 30 %:lla mainittua sen hartsia kiinteänä fraktionä.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen koostumus, t u n n e t -
t u siitä, että mainittu liima on vahvistettu fumaarihapol-
la.

19. Patenttivaatimuksen 17 mukainen koostumus, t u n n e t -
t u siitä, että mainittu hartsi on epihalohydriinin ja 1,6-
heksaanidiamiinin tai epihalohydriinin ja bis-heksamety-
leenitriamiinin tai epihalohydriinin ja 2-metyyli-1,5-pen-
taanidiamiinin kondensaatiotuote.

20. Patenttivaatimuksen 16 mukainen koostumus, t u n n e t -
t u siitä, että se sisältää alkyyliketeenidimeerin vesipi-
toisen kationiaktiivisen dispersion, jossa on noin 15 - 200
% mainittua hartsia sen kiinteänä fraktiona.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen koostumus, t u n n e t -
t u siitä, että mainittu hartsi on epihalohydriinin ja 1,6-
heksaanidiamiinin tai epihalohydriinin ja bis-heksametylee-
nitriamiinin tai epihalohydriinin ja 2-metyyli-1,5-pentaani-
damiinin kondensaatiotuote.

22. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että ainakin noin 90 paino-%:a mainitusta poly-
alkyleenipolyamiinista lisätään epihalohydriinin liuokseen
nopeammin kuin noin 150 minuutissa.

23. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että ainakin noin 90 paino-%:a mainitusta poly-
alkyleenipolyamiinista lisätään epihalohydriinin liuokseen
nopeammin kuin noin 120 minuutissa.

24. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että ainakin noin 90 paino-%:a mainitusta poly-
alkyleenipolyamiinista lisätään epihalohydriinin liuokseen
nopeammin kuin noin 100 minuutissa.

25. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t-
t u siitä, että sinä aikana, kun ensimmäiset noin 90 %:a
polyalkyleenipolyamiinista lisätään, lämpötila ei saa ylit-
tää noin 60 °C:tta.

26. Patenttivaatimuksen 22 mukaisen menetelmän avulla tuo-
tettu tuote.

27. Patenttivaatimuksen 23 mukaisen menetelmän avulla tuo-
tettu hartsi.

28. Patenttivaatimuksen 25 mukaisen menetelmän avulla tuo-
tettu tuote.