



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 70740**

**C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat CC 10 1008**

(51) Kv.Ik.⁴/Int.Cl.⁴ D 21 H 3/80 // C 09 B 67/00,
D 06 P 1/44

(21) Patenttihakemus — Patentansökning 820653

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 25.02.82

(23) Alkuperäpäivä — Giltighetsdag 25.02.82

(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 26.09.82

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 26.06.86

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 25.03.81

Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken

Tyskland(DE) P 3111712.0

Toteennäytetty-Styrkt

(71) BASF Aktiengesellschaft, 6700 Ludwigshafen, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(72) Hans-Juergen Degen, Lorsch, Wolf Guender, Neustadt, Guenter Frey, Dannstadt-Schauernheim, Werner Streit, Bobenheim, Rolf Fikentscher, Ludwigshafen, Klaus Wulz, Lamsheim, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä paperin värjäämiseksi - Förfarande för färgande av papper

(57) Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu menetelmään paperin värjäämiseksi happamilla väriaineilla ja/tai suoraväriaineilla vesipitoisessa väliaineessa vesiliukoisten reaktiotuotteiden läsnäollessa, joita saadaan aromaattisen substituentin sisältävien alkylointiaineiden reaktiosta kationisten polyelektrolyyttien kanssa.

Tällä tavalla voidaan värjätä papereita, joiden värivoimakkuus on suuri ja jolloin suurimmaksi osaksi vältetään värityksen sylinterikaksipuolisuudelta.

(57) Sammandrag

Uppfinningen hänför sig till ett förfarande för färgande av papper med sura färgämnen och/eller direktfärgämnen i vattenhaltigt medium i närvaro av vattenlösliga omsättningsprodukter, vilka erhålls genom reaktion av alkyleringsmedel, vilka uppvisar en aromatisk substituent, med katjoniska polyelektrolyter. Papperen kan på detta sätt färgas med hög färgstyrka och under vittgående undvikning av cylindertvåsidigheten hos färgningen.

Menetelmä paperin värjäämiseksi

DE-hakemusjulkaisusta 24 58 443 tunnetaan menetelmä väritetyn paperin valmistamiseksi, jolloin väriaineena käytetään reaktiiviväriainetta ja apuaineena polyalkyleeni-imiiniä, joka mahdollisesti voi olla kvaternisoitu. Värjäys voidaan suorittaa sekä massassa että myös arkinmuodostuksen jälkeen.

Täyteainepitoisten, kationisilla väriaineilla massana värjättyjen papereiden värillisen kaksipuolisuuden pienentämiseksi tai poistamiseksi tunnetaan DE-hakemusjulkaisusta 20 12 217 värjäyksen suorittaminen kationisten polymeeristen yhdisteiden läsnäollessa ja kationisten väriaineiden lisääminen vasta kationisten polymeeristen yhdisteiden lisäyksen jälkeen aineeseen. Happamia väriaineita tai suoraväriaineita käytettäessä on paperin värjäysmenetelmässä käytettyjen tunnettujen apuaineiden tehokkuus kuitenkin riittämätön.

Keksinnön tehtävänä on antaa käytettäväksi tehokas apuaine paperin värjäysmenetelmää varten käytettäessä happamia väriaineita ja/tai suoraväriaineita vesipitoisessa väliaineessa, joka sallii paperin värjäämisen suureen värivoimakkuuteen välttämättä huomattavassa määrässä värityksen sylinterikaksipuolisuuden.

Tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaan siten, että kationisina apuaineina käytetään vesiliukoisia reaktiotuotteita, joita saadaan aromaattisen substituentin sisältävien alkylointiaineiden reaktion avulla kationisten polyelektrolyyttien kanssa. Erikoisen tehokkaita apuaineita keksinnön mukaista menetelmää varten saadaan, jos aromaattisen substituentin sisältävistä alkylointiaineista ja kationisista polyelektrolyyteistä saadut vesiliukoiset reaktiotuotteet modifioidaan toisessa vaiheessa reaktion avulla syanamidin ja/tai disyandiamidin kanssa.

Väriaineina keksinnönmukaista menetelmää varten tule-

vatkyseeseen happamat väriaineet tai suoraväriaineet sekä myös molempien mainittujen väriluokkien seokset. Mainittujen luokkien väriaineita voidaan valita Color-Index luettelosta. Happamia väriaineita on esitetty esimerkiksi

5 Color-Index'in osassa 1, 3. painos, "The Society of Dyers and Colorists and American Association of Chemists and Colorists", sivuilla 1003-1560. Eräitä tyypillisiä happamia väriaineita, jotka soveltuvat erikoisesti paperin värjäämiseen, ovat esimerkiksi happamat keltaväriaineet

10 CI 13 065 ja 46 035. Oranssiväriaineet CI 13 090, CI 15 575 ja CI 15 510 sekä punaiset happamat väriaineet CI 45 380 ja CI 15 620. Suoraväriaineita on esitetty Color-Index'in osassa 2 sivuilla 2006-2477. Tyypillisiä suoraväriaineita, joita tavallisesti käytetään paperin värjäämiseen, ovat

15 esimerkiksi keltaiset suoraväriaineet CI 29 000, CI 24 895, CI 13 950, CI 29 025, CI 40 000, CI 40 001 ja CI 24 890, oranssiset suoraväriaineet CI 40 215, CI 40 265 ja 29 156, punaiset suoraväriaineet CI 29 175, CI 28 160, CI 22 120 ja CI 25 410, siniset suoraväriaineet CI 23 155 ja CI 24 340

20 sekä violetti suoraväriaine CI 25 410.

Kationiset apuaineet, joita käytetään keksinnön mukaista menetelmää varten ovat veteen liukenevia ja valmistetaan niitä aromaattisen substituentin sisältävien alkylointiaineiden reaktion avulla kationisten polyelektrolyyttien

25 kanssa. Sopivia alkylointiaineita ovat esimerkiksi bentsyylihalogenidit, kuten bentsyylikloridi, bentsyylibromidi ja bentsyylijodidi, styreenioksidi, kloorimetyylibifenylit ja bis-kloorimetyylibifenylit esimerkiksi 4-kloorimetyylibifenyyli ja 4,4'-bis-kloorimetyylibifenyyli ja 4,4'-bis-kloorimetyylibifenyyli ja 4,4'-bis-kloorimetyylibifenyyli ja α -

30 tai β -halogeenimetyyлинаftaliinit, esimerkiksi α -kloorimetyyлинаftaliini, β -kloorimetyyлинаftaliini, α -bromimetyyлинаftaliini ja β -bromimetyyлинаftaliini. Aromaattiset substituentit alkylointiaineissa voivat mainittujen ryhmitysten lisäksi sisältää myös muita substituentteja, esimer-

35

kiksi C_1 - C_{12} -alkyyli-ryhmiä, klooria, bromia, fenyyliä, p-kloorimetyyli-fenyyliä, hydroksimetyyliä ja kloorimetyyliä. Edullisesti käytetään alkylointiaineena bentsyylikloridia.

Toisena aineosana valmistettaessa kationisia apu-
5 aineita voidaan periaatteessa käyttää kaikkia kationisia polyelektrolyyttejä. Edullisesti kationiset polyelektrolyytit sisältävät aminoalkyyli-ryhmiä. Esimerkkejä kationisista polyelektrolyyteistä ovat vähintään 5 aminoalkyyli-ryhmää sisältävät polyetyleni-imiinit, polyvinyyliamiinit ja ammo-
10 niakin tai amiinien, erikoisesti diamiinien tai oligoamiinien ristiliitostuotteet 1,2-dikloorietaanin, epikloori-hydriinin, dikloorihydriinieetterien tai vähintään kaksiarvoisten alkoholien kloorihydriinieetterien kanssa. Dikloorihydriinieettereitä saadaan esimerkiksi antamalla 2 moolin epi-
15 kloorihydriiniä reagoida yhden moolin kanssa vettä. Vähintään kaksiarvoisten alkoholien kloorihydriinieetterit voidaan johtaa glykoleista tai polyoleista, joiden molekyylipaino on korkeintaan 300 ja saadaan niitä antamalla 1-3 moolin epikloorihydriiniä reagoida yhtä moolia kohti OH-ryhmiä moni-
20 arvoisessa alkoholissa esimerkiksi polyglykolissa happokatalyyttiä (esimerkiksi H_2SO_4 tai BF_3) käyttäen. Sopivia diamiineja ovat esimerkiksi etyleenidiamiini, propyleenidiamiini, dietyleenitriamiini, dipropyleenitriamiini, trietyleenitetramiini, bis-aminopropyylietyleenidiamiini, tetraetyleenipen-
25 tamiini, piperatsiini, aminoetyylipiperatsiini, aminopropyyli-piperatsiini, diaminoetyylipiperatsiini ja diaminopropyyli-piperatsiini. Ammoniakin ja diamiinien tai oligoamiinien ristiliitostuotteiden viskositeetti on 40-prosenttisessa vesiliuoksessa korkeintaan 40 000 mPas.

30 Polyvinyyliamiineja valmistetaan esimerkiksi polymeroimalla vinyyliformamidia radikaalisesti ja saippuoimalla polymerisaatti happamassa väliaineessa.

Muita kationisia polyelektrolyyttejä ovat karbonamidiryhmiä sisältävät kondensaatiotuotteet, joihin on liitetty
35 alkyleeni-imiini-yksiköitä. Tässä aineluokassa on kyseessä ensisijassa polyamidoamiineista, joita saadaan antamalla 4-10 hiiliatomia sisältävien dikarbonihappojen reagoida poly-

alkyleenipolyamiinien kanssa, joissa on 3-10 emäksistä
typpiatomia molekyylissä. Sopivia dikarbonihappoja ovat
esimerkiksi meripihkahappo, maleiinihappo, adipiinihappo,
glutaarihappo, korkkihappo, sebasiinihappo tai tereftaali-
5 happo. Polyamidien valmistamiseksi on myös mahdollista käyt-
tää dikarbonihappojen seoksia, esimerkiksi adipiinihapon ja
glutaarihapon tai maleiinihapon ja adipiinihapon seoksia.
Edullisesti käytetään adipiinihappoa. Näitä karbonihappoja
kondensoidaan polyalkyleenipolyamiinien tai niiden seosten
10 kanssa, jotka sisältävät 3-10 emäksistä typpiatomia molekyylis-
sä esimerkiksi dietyleenitriamiinin, trietyleenitetramiini-
nin, tetraetyleenipentamiinin, dipropyleenitriamiinin, tri-
propyleenitetramiinin tai diheksametyleenitriamiinin kanssa.
Amiinit voivat haluttaessa sisältää 10 painoprosenttiin asti
15 diamiinia, kuten etyleenidiamiinia tai heksametyleenidiamiini-
ä. Dikarbonihappojen kondensointi polyalkyleenipolyamiinien
kanssa suoritetaan edullisesti sellaisenaan, kuitenkin voi-
daan se suorittaa näiden aineiden suhteen inerteissä liuotti-
missa. Kondensaatio tapahtuu lämpötila-alueella 80-200°C. Re-
20 aktiossa muodostuva vesi poistetaan järjestelmästä tislaa-
malla. Kondensaatio voidaan suorittaa myös 5-12 hiiliatomia
sisältävien karbonihappojen laktonien tai laktaamien läsnä-
ollessa. Näitä tuotteita liitetään polyamidoamiiniin. Moo-
lia kohti dikarbonihappoa käytetään 0,8-1,5 moolia polyalky-
25 leenipolyamiinia.

Karbonamidiryhmiä sisältäviä kondensaatiotuotteita
saadaan myös antamalla (met)akryyliesterin reagoida diamiini-
nin, kuten etyleenidiamiinin ja heksametyleenidiamiinin tai
oligoamiinien kanssa, näiden yhdisteiden seuraava valmistus-
30 mahdollisuus perustuu karbamidin kondensoimiseen bis-amino-
etyylimetyyliamiinin kanssa.

Mainitut karbonamidiryhmiä sisältävät vesiliukoiset
kondensaatiotuotteet modifioidaan kationisesti liittämällä
niihin alkyleeni-imiini-yksiköitä. Tämä tapahtuu yksinker-
35 taisimmin esimerkiksi siten, että kondensaatiotuotteisiin
ympätään Lewis-happojen, esimerkiksi booritrifluoriditeraa-

tin tai rikkihapon läsnäollessa alkyleeni-imiiniä, erikoiden sesti etyleeni-imiiniä. Ympäysreaktiossa käytetään 100 paino-osaa kohti karbonamidiryhmiä sisältävää kondensaattia 20-400, edullisesti 50-300 paino-osaa etyleeni-imiiniä.

5 Tämän tyyppisiä tuotteita tunnetaan esimerkiksi DE-kuulutusjulkaisusta 24 34 816.

Alkyleeni-imiiniryhmiä voidaan valmistaa myös aminoalkyyli-rikkihappopuoliesterien reaktion avulla karbonamidiryhmiä sisältävien kondensaattien kanssa alkaalisella pH-
10 alueella. Karbonamidiryhmiä sisältävien kondensaattien aminoetylointi on esimerkiksi mahdollista antamalla näiden tuotteiden reagoida β -aminoetyyli-rikkihappopuoliesterien kanssa.

Kationisten polyelektrolyyttien annetaan reagoida
15 täydellisesti tai vain osittain alkylointiaineiden kanssa, jotka sisältävät aromaattisen substituentin. Vähintään 10 % kationisten polyelektrolyyttien aminoalkyyli-ryhmistä täytyy antaa reagoida aromaattisen substituentin sisältävien alkylointiaineiden kanssa. Erikoisesti piperatsiineista ja
20 epikloorihydriinistä saaduissa reaktiotuotteissa on kationisten polyelektrolyyttien osittaisen kvaternisoinnin jälkeen kationisten tyypiatomien osuus polyelektrolyyteissä edullisesti 30-60 %.

Erikoisen tehokkaita apuaineita saadaan, jos aromaattisen substituentin sisältävistä alkylointiaineista ja kationisista polyelektrolyyteistä saatuja reaktiotuotteita modifioidaan toisessa vaiheessa syanamidin tai disyandiamidin tai syanamidin ja disyandiamiinin seosten kanssa. 100 paino-osaa kohti osittain alkyloitua kationista polyelektrolyyttiä
30 käytetään 1-100, edullisesti 5-20 paino-osaa syanamidia ja/tai disyanamidia. Reaktio suoritetaan vesiliuoksessa alueella 70-100°C olevassa lämpötilassa.

Keksinnön mukaisen menetelmän mukaan värjätään paperi edelläesitetyn kationisen apuaineen läsnäollessa. Edullisesti
35 ti suoritetaan värjäys tällöin massassa, so. paperin valmis-

tuksen aikana. Tätä varten lisätään paperimateriaaliin happamia väriaineita, suoraväriaineita tai molempien mainittujen luokkien väriaineiden seosta ja kationista apuainetta ja poistetaan vesi paperista tavanomaisella tavalla paperikoneessa. Tällöin saadaan suoraan värjättyä paperia. Yhdessä tämän menetelmävaiheen kanssa on myös mahdollista suorittaa paperin liimaus lisäämällä paperimateriaaliin vielä massan liimausainetta. Väriaineiden tai kationisten apuaineiden lisäysjärjestyksellä paperimateriaaliin ei värityksen tuloksen suhteen ole merkitystä. Siten voidaan lisätä sekä kyseeseen tulevien väriaineiden ja kationisen apuaineen seosta paperimateriaaliin että myös ensin väriaineet ja sitten kationinen apuaine materiaaliin tai ensin apuaine ja sitten väriaineet. Paperin väritymiseksi massana tarvitaan yleensä 0,1-10 % väriainetta laskettuna kuivattujen paperikuitujen painosta. Kationista apuainetta lisätään 10-300 painoprosentin, edullisesti 30-150 painoprosentin suuruinen määrä väriaineesta laskettuna. Värjäysmenettely voidaan suorittaa laajalla lämpötila-alueella, esimerkiksi huoneenlämpötilasta noin 60°C:seen asti, edullisesti välillä 20-50°C.

Paperi voidaan keksinnön mukaisesti värjätä myös arkinmuodostuksen jälkeen levittämällä kationista apuainetta ja yhtä tai useampaa kyseeseen tulevaa väriainetta peräkkäin paperin pinnalle, esimerkiksi ruiskuttamalla apuainetta ja levittämällä väriaine sitten liimauspuristimessa. Myös on mahdollista muodostaa ensin paperi massaksi yhdessä kationisen apuaineen kanssa ja levittää sitten väriaineen liuosta vedessä liimauspuristimessa. Väriaine voidaan lisätä myös massaan ja levittää kationinen apuaine liimauspuristimessa. Tällöin on tärkeää vain se, että värjäys tapahtuu yhdistettynä kationisen väriaineen kanssa. Kuivattaessa happamilla väriaineilla värjättyjä papereita esiintyy käytännössä usein vaikeutena värillinen kaksipuolisuus (sylinterikaksipuolisuus). Tällä ymmärretään sitä tosiasiaa, että valmistetun värjätyin paperin yläpinta ja alapinta eroavat toisistaan vä-

rin voimakkuuden tai värisävyn tai värin voimakkuuden ja värisävyn suhteen. Tästä värillisestä kaksipuolisuudesta aiheutuu säännöllisesti laadun merkittävä aleneminen. Keksinnönmukaisen menetelmän avulla saadaan suuren värivoimak-

5 kuuden omaavia värityksiä, jolloin saadun paperin ylä- ja alapinnan väritykset ovat käytännöllisesti katsoen samantaiset. Seuraava etu tunnettuihin menetelmiin verrattuna on, että keksinnön mukaisen menetelmän avulla, erikoisesti happamalla väriaineilla, saavutetaan väriaineen huomattavasti parempi pidätys kuin tunnetuissa menetelmissä. Paperikoneen poistovesi sisältää noin puolet tai vähemmän käyttämätöntä väriainetta verrattuna paperikoneen jätevesiin saatuihin värjäysmenetelmistä, joissa on käytetty tunnettuja apuaineita. Lisäksi keksinnön mukaisella menetelmällä värjättyillä papereilla on hyvä värinkesto, ts. ne eivät juuri haalistu ollessaan

15 kosketuksessa muiden aineiden kuten paperien, elintarvikkeiden tai tekstiilien kanssa kostuttavan nesteen kuten veden, maidon, vesipitoisen alkoholin tai saippualliuosten läsnäollessa.

Keksintöä esitellään seuraavassa tarkemmin. Esimer-

20 keissä esitetyt osat ovat paino-osia ja prosenttiluvut on laskettu aineiden painosta. Sylinterikaksipuolisuuden arvioinnissa käytetyt arvot esimerkeissä määritettiin seuraavan laboratoriomenetelmän avulla.

Laboratorioarkinmuodostajassa valmistettiin värjättyjä

25 paperiarkkeja, jolloin ennen kostean, värjätyn paperin kuivausta 90°C lämpötilaan kuumennetulla sylinterillä, joka oli varustettu kiristyspuovalla, kostean paperiarkin huovan puoleiselle pinnalle oli sijoitettu vesihöyrytiivis muovikalvo. Muovikalvo toimi kuivauksen aikana vesihöyryn estokerroksena

30 niin, että vesihöyryn täytyi haihtumalla poistua sivuilta. Koska sylinterikaksipuolisuus aiheutuu väriaineen siirtymisestä paperiarkilta poistuvan vesihöyryn kanssa, on tämä ilmiö havaittavissa erittäin hyvin esitetyssä koejärjestelyssä. Värityksen sylinterikaksipuolisuudessa poistuu väriaine

35 paperista muovikalvon alapuolelta osittain tai kokonaan. Kaksipuolisuus arvioitiin seuraavasti: muovikalvon peittämän

alueen värivoimakkuutta verrattiin mittaamalla paperiarkin muun osan värivoimakkuuteen.

	Sylinterikaksi- puolisuuden arviointi	Värihäviö peittämättömän alueen suhteen
5	Erittäin voimakas	50-100 %
	Voimakas	30-50 %
	Selvästi ilmenevä	15-30 %
	Ilmenevä	5-15 %
10	Ei ilmene	0-5 %

Arviointi "ei ilmene" värihäviön suhteen välillä 0-5 % vastaa sitä tosiasiaa, että tämän suuruusluokan värieroja ihmisen silmä havaitsee erittäin vaikeasti eikä niillä siten käytännössä ole merkitystä.

15 Kationisen apuaineen valmistus

Apuaine 1

Yhden litran vetoiseen nelikaulaiseen keittopulloon, joka oli varustettu sekoittajalla, palautusjäähdyttäjällä, lämpömittarilla ja tiputussuppilolla, pantiin 259 g molekyyli-
 20 kyllipainon 1500 omaavan polyetyleenimiinin 49,9-prosenttista vesiliuosta ja kuumennettiin 80-85°C lämpötilaan. Kuumennushaude poistettiin sitten ja pulloon tiputettiin 30 minuutin aikana 114 g bentsyylikloridia, jolloin havaittiin reaktioseoksen lämpötilan nousevan arvoon 92°C. Sit-
 25 ten lisättiin yhdellä kertaa liuos, joka sisälsi 38 g syanamidia 38 grammassa vettä. Reaktioseosta pidettiin 5 tuntia 90°C lämpötilassa. Tämän jälkeen annettiin seoksen jäähtyä ja lisättiin 101 g tislattua vettä. Saatiin 562 g osittain bentsyloidun ja syanamidilla modifioitua polyetyleenimiini-
 30 nin vesiliuosta, jonka kiinteäainepitoisuus oli 51,1 %.

Apuaine 2

Sekoittajalla, palautusjäähdyttäjällä, lämpömittarilla ja tiputussuppilolla varustettiin 1 litran vetoiseen nelikaulaiseen keittoastiaan pantiin 259 g molekyyli-
 35 omaavan polyetyleenimiinin 49,9-prosenttista vesiliuosta ja lämmitettiin 85°C lämpötilaan. Lisättiin tiputtamalla

- 30 minuutin aikana 114 g bentsyylikloridia, jolloin lämpötila nousi arvoon 93°C . Bentsyylikloridin lisäyksen päätyttyä lämmitettiin liuosta vielä 1/2 tuntia 90°C lämpötilassa ja laimennettiin 113 grammalla tislattua vettä.
- 5 Saatiin 486 g osittain bentsyloidun polyetyleenimiinin 50,3-prosenttista vesiliuosta.

Apuaine 3

- Sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä, lämpömittarilla ja tiputussuppilolla varustettuun 1 litran vetoiseen
- 10 nelikaulaiseen keittopulloon pantiin 128 g teknillistä piperatsiinia ja 65 ml tislattua vettä ja lämmitettiin 80°C lämpötilaan. Tähän lisättiin tiputtaen jäähdyttäen pulloa jäähäuteessa yhden tunnin aikana 88 g epikloorihydriiniä ja lämpötila pidettiin jäähdyttäen arvossa 80°C . Konden-
- 15 sointiaika oli 3-4 tuntia. Saatiin vesipitoinen liuos, jonka viskositeetti oli 4500 mPas.

- Tähän liuokseen lisättiin sitten 183 g tislattua vettä ja 80 g 50-prosenttista natriumhydroksidin vesiliuosta. Reaktioseokseen lisättiin tipoittain 70°C lämpötilassa
- 20 1 tunnin aikana 126 g bentsyylikloridia ja sitä sekoitettiin vielä 2 tuntia 80°C lämpötilassa, jäähdytettiin ja lisättiin sekoittaen 133 g tislattua vettä ja 200 g 100-prosenttista muurahaishappoa. Saatiin 999 g piperatsiinihartsin 20-prosenttista vesiliuosta, jonka viskositeetti oli
- 25 33 mPas. Kloriditiitteri oli 1,45 mval/g, pH-arvo 1,8.

Apuaine 4

- Ensin valmistettiin polyamidoamiinia sekoittamalla keskenään 1044 osaa vettä ja 2150 osaa dietyleenitriamiinia typpi-atmosfäärissä huoneenlämpötilassa ja lisäämällä sitten
- 30 jäähdyttäen 2800 osaa adipiinihappoa. Reaktioseosta kuumennettiin siten, että alunperin lisätty ja kondensoinnissa muodostunut vesi poistui tislautuen. Viiden tunnin aikana saavutettiin poistaen vettä jatkuvasti tislaamalla jäännökseen 170°C lämpötila. Tätä lämpötilaa ylläpidettiin niin
- 35 kauan, että hartsin happoluku oli pienempi kuin 10 (noin 10 tuntia 170°C :ssa). Hartsi jäähdytettiin ja - välittömästi

130°C lämpötilan saavuttamisen jälkeen - lisättiin 3100 osaa vettä. Saatiin vesiliuos, jonka kiinteäainepitoisuus oli 61,4 %.

5 Täten saatu polyamidoamiini ympätettiin etyleeni-imiinillä. Tätä varten lisättiin 326 osaa 61,4-prosenttista hartsia 4,5 osan kanssa väkevöityä rikkihappoa 70 osaan vettä ja lämmitettiin 80°C:seen. Viiden tunnin aikana lisättiin huolellisesti sekoittaen 200 osaa etyleeni-imiinin 50-prosenttista vesiliuosta ja reaktioseoksen lämpötila pidettiin
10 sitten vielä 2-3 tunnin ajan alueella 80-90°C. Reaktio on vasta silloin päättynyt, kun p-nitrobentsyyliipyridiinin avulla ei voida osoittaa enää etyleeni-imiiniä. Tällä tavalla saadaan etyleeni-imiinillä ympätyn polyamidoamiinin 50-prosenttinen vesiliuos.

15 Etyleeni-imiinillä modifioitu polyamidoamiini bentsyloitettiin lisäämällä 192 osaa hartsin 50,8-prosenttista vesiliuosta 311 osaan vettä, lämmittämällä 80°C:seen ja lisäämällä puolen tunnin aikana 76 osaa bentsyylikloridia alueella 80-90°C olevassa lämpötilassa. Bentsyylikloridin lisäyksen päätyttyä lämmitettiin seosta vielä 1 tunti 90°C:ssa ja
20 jäähdytettiin sitten. Saatiin bentsyloidun, etyyli-imiinillä ympätyn polyamidoamiinin 30,1-prosenttinen vesiliuos.

Apuaine 5

25 Sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä, lämpömittarilla ja tiputussuppilolla varustettuun, yhden litran vetoiseen nelikaulaiseen keittopulloon pantiin 256 g molekyylipainon 430 omaavan polyetylenei-imiinin 50,4-prosenttista vesiliuosta ja lämmitettiin 85°C lämpötilaan. Lämmityshauheen poistamisen jälkeen lisättiin keräysastiaan tipoittain
30 114 g bentsyylikloridia, jolloin lämpötila nousi arvoon 93°C. Bentsyylikloridin lisäyksen päätyttyä sekoitettiin reaktioseosta vielä puoli tuntia 90°C lämpötilassa ja laimennettiin sitten lisäämällä 116 g tislattua vettä ja jäähdytettiin. Saatiin 485 g osittain bentsyloitua polyetylenei-imiiniä, jonka
35 ka kiinteäainepitoisuus oli 50,1 %.

Apuaine 6

Apuaineen 5 yhteydessä esitetyn ohjeen mukaan kvaternisoitiin 259 g molekyylipainon 1500 omaavan polyetyleenimiinin 49,9-prosenttista vesiliuosta 228 gramman kanssa
5 bentsyylikloridia. Kvaternisointireaktion päätyttyä lisättiin reaktioseokseen 227 g tislattua vettä, jolloin saatiin 713 g osittain bentsyloitua polyetyleenimiiniä kiinteä-
ainepitoisuuden ollessa 49,6 %.

Apuaine 7

10 Sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä, lämpömittarilla ja tiputussuppilolla varustettuun yhden litran vetoiseen nelikaulaiseen keittopulloon pantiin 151 g molekyylipainon 258 omaavan polyetyleenimiinin 52,1-prosenttista vesiliuosta ja lämmitettiin 90°C lämpötilaan. Lämmityshaude
15 poistettiin sitten ja reaktioseokseen lisättiin 20 minuutin aikana 84 g bentsyylikloridia, jolloin lämpötila pysyi ekso-
termisen reaktion vaikutuksesta arvossa 90°C. Bentsyylikloridin lisäyksen päätyttyä kuumennettiin reaktioliuosta vielä puoli tuntia 90°C lämpötilassa. Liuokseen lisättiin sit-
20 ten 21 g syanamidia 21 grammassa tislattua vettä yhdellä kertaa ja seosta sekoitettiin 5 tuntia 90°C lämpötilassa. Sitten laimennettiin vesipitoista liuosta 89 grammalla tislattua vettä ja saatiin 366 g bentsyylikloridilla ja syanamidilla modifioidun polyetyleenimiinin 50-prosenttista vesiliuosta.
25

Apuaine 8

Sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä, lämpömittarilla ja tiputussuppilolla varustettuun 2 litran vetoiseen nelikaulaiseen keittopulloon pantiin 507 g molekyylipainon 860 omaavan polyetyleenimiinin 42,4-prosenttista vesiliuosta ja lämmitettiin 90°C lämpötilaan. Kun esiastia oli lämmennyt 90°C lämpötilaan, lisättiin 3 tunnin aikana 300 g styreenioksidia huolellisesti sekoittaen. Reaktioseosta kuumennettiin styreenioksidin lisäyksen jälkeen vielä tunnin ajan 90°C lämpötilassa, sitten jäähdytettiin ja lisättiin 223 g tislattua vettä.
35

Saatiin 1028 g styreenioksidilla modifioidun polyetyleenimiinin 50,2-prosenttista vesiliuosta.

Apuaine 9

(Tekniikan tason mukainen)

5 Sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä, lämpömittarilla ja kaasunsyöttöputkella varustettuun 1 litran vetoiseen nelikaulaiseen keittopulloon pantiin 267 g molekyylipainon 860 omaavan polyetyleenimiinin 48,3-prosenttista vesiliuosta ja lämmitettiin 85°C lämpötilaan. Sitten johdettiin 53 g etyleenioksidia liuokseen 85°C lämpötilassa
10 4 tunnin aikana ja seosta sekoitettiin etyleenioksidin lisäyksen päätyttyä vielä tunnin ajan 85°C lämpötilassa. Liuos laimennettiin lisäämällä 44 g tislattua vettä. Saatiin 364 g etyleenioksidilla osittain modifioidun polyetyleenimiinin
15 50-prosenttista vesiliuosta.

Apuaine 10

(Tekniikan tason mukainen)

 Sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä, lämpömittarilla ja tiputussuppilolla varustettuun 1 litran vetoiseen
20 nelikaulaiseen keittopulloon pantiin 259 g molekyylipainon 1500 omaavan polyetyleenimiinin 49,9-prosenttista vesiliuosta ja lämmitettiin 30°C lämpötilaan. Tämän lämpötilan saavuttamisen jälkeen lisättiin 2 tunnin aikana tipoitain
378 g dimetyylisulfaattia niin, että 50°C lämpötilaa ei ylitetty.
25 Dimetyylisulfaatin lisäyksen päätyttyä sekoitettiin reaktioseosta vielä 1 tunti 50°C lämpötilassa ja kuumentettiin sitten vielä puolen tunnin ajaksi 80°C lämpötilaan. Saatiin 630 g dimetyylisulfaatilla modifioidun polyetyleenimiinin vesiliuosta.

30 Apuaine 11

(Tekniikan tason mukainen)

 Sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä, lämpömittarilla ja tiputussuppilolla varustettuun 2 litran vetoiseen nelikaulaiseen keittopulloon pantiin 202 g molekyylipainon 1500
35 omaavan polyetyleenimiinin 49,9-prosenttista vesiliuosta

ja lämmitettiin sekoittaen 45°C lämpötilaan. Kahden tunnin aikana lisättiin sekoittaen 266 g dimetyylisulfaattia ti-
poittain osaksi jäähdyttären niin, että reaktiolämpötila oli
välillä 45-50°C. Seos neutraloitiin sitten lisäämällä ti-
5 poittain 174 g 48,5-prosenttista natriumhydroksidin vesi-
liuosta. Reaktioseos lämmitettiin 90°C lämpötilaan ja täs-
sä lämpötilassa lisättiin 324 g dimetyylisulfaattia edellä
esitettyissä olosuhteissa. Ylimääräinen dimetyylisulfaatti
neutraloitiin 19 grammalla 48,5-prosenttista natriumhydrok-
10 sidin vesiliuosta. Seosta lämmitettiin sitten edelleen 3 tun-
tia 90°C lämpötilassa. Saatiin 984 g dimetyylisulfaatilla kva-
ternisoidun polyetyleenimiinin vesiliuosta.

Apuaine 12

Sekoittajalla, palautusjäähdyttäjällä, lämpömitta-
15 rilla ja tiputussuppilolla varustettuun 4 litran vetoiseen,
nelikaulaiseen keittopulloon pantiin 623 g aminoetyylipipe-
ratsiinia ja 718 g tislattua vettä ja kuumennettiin 80°C
lämpötilaan. Tässä lämpötilassa lisättiin tipoittain jääh-
dyttären 3 tunnin aikana 444 g epikloorihydriiniä ja reak-
20 tiolämpötila pidettiin vielä 4 tunnin aikana alueella 80-85°C,
kunnes kloriditiitteri oli 2,68 mval/g.

369 grammaan aminoalkyyli-piperatsiini-epikloorihydrii-
ni-hartsia (43,9 % vaikutusainetta) lisättiin 201 g tis-
lattua vettä ja 80 g 50-prosenttista natriumhydroksidin ve-
25 siliuosta. Sitten lisättiin tipoittain 1 tunnin aikana 80°C
lämpötilassa 126 g bentsyylikloridia ja reaktioseosta sekoi-
tettiin tämän jälkeen vielä 2 tuntia 90°C lämpötilassa. Klo-
riditiitteri oli 2,77 mval/g. Reaktioseokseen lisättiin 437 g
tislattua vettä ja 420 g 100-prosenttista muurahaishappoa.
30 Seoksen pH-arvo oli 2,66 ja sisälsi se 20 % vaikutusainetta.

Apuaine 13

Sekoittajalla, palautusjäähdyttäjällä, lämpömittaril-
la ja tiputussuppilolla varustettuun 2 litran vetoiseen neli-
kaulaiseen keittopulloon pantiin 349 g N,N'-bis-(3-amino-
35 propyyli)-etyleenidiamiinia ja 497 g tislattua vettä ja läm-

mitettiin 80°C lämpötilaan. Tunnin aikana lisättiin tipoittain 148 g epikloorihydriiniä ja reaktiolämpötila pidettiin jäähdyttäen keittopulloa alueella 80-85°C. Kloriditiitteri oli 1,66 mval/g. Tähän liuokseen lisättiin tipoittain tunnin aikana 508 g bentsyylikloridia 80°C lämpötilassa jäähdyttäen ja seoksen annettiin reagoida edelleen 2 tuntia 80°C:ssa. Saatiin 1502 g hartsin vesiliuosta, jonka vaikutusaineepitoisuus oli 66,7 %. Kloriditiitteri oli 3,77 mval/g.

Apuaine 14

750 gramman 66,7-prosenttista apuainetta 13 annettiin reagoida 1 litran nelikaulaisessa keittopullossa 90°C lämpötilassa liuoksen kanssa, joka sisälsi 50 g syanamidia 50 grammassa tislattua vettä. Reaktio oli päättynyt 5 tunnin kuluttua 90°C:ssa. Lisättiin 218 g tislattua vettä ja saatiin 1068 g syanamidilla modifioidun, bentsyloidun amiini-epikloorihydriinihartsin 49,9-prosenttista vesiliuosta.

Apuaine 15

Sekoittajalla, palautusjäähdyttäjällä, lämpömittarilla ja tiputus-suppilolla varustettuun 2 litran vetoiseen nelikaulaiseen keittopulloon pantiin 378 g tetraetyleenipentamiinia ja 581 g tislattua vettä ja lämmitettiin 80°C lämpötilaan. Tässä lämpötilassa lisättiin tipoittain puolen tunnin aikana 203 g dikloorihydriinieetteriä jäähdyttäen ja seoksen annettiin reagoida edelleen 13 tunnin ajan 80°C lämpötilassa. Kloriditiitteri oli 1,76 mval/g. Tähän liuokseen lisättiin tipoittain 1 tunnin aikana jäähdyttäen 630 g bentsyylikloridia ja reaktiolämpötila pidettiin vielä 6 tunnin ajan 80°C:na. Kloriditiitteri oli reaktion päätyttyä 3,92 mval/g. Saatiin 1790 g kationisen apuaineen 15 66,1-prosenttista vesiliuosta.

Apuaine 16

Sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä, lämpömittarilla ja tiputus-suppilolla varustetussa 2 litran vetoisessa nelikaulaisessa keittopullossa lämmitettiin 896 g kationista apuainetta 15 90°C lämpötilaan ja lisättiin yhdellä kertaa

liuos, joka sisälsi 63 g syanamidia 63 grammassa tislattua vettä. Reaktioseosta lämmitettiin 5 tuntia 90°C lämpötilassa ja sitten lisättiin 327 g tislattua vettä. Saatiin 1349 g kationisen apuaineen 50-prosenttista vesiliuosta.

5 Esimerkki 1

70 grammasta valkaistua sulfaattiselluloosaa (mänty) ja 30 grammasta valkaistua sulfiittiselluloosaa (pyökki), joiden molempien jauhatustasteet olivat 35°SR, muodostettiin 0,5-prosenttinen ainesuspensio. Tähän suspensioon lisättiin 10 1,0 g hapanta oranssiväriainetta CI 15 510 1-prosenttisena vesiliuoksena. Väriaineen homogenisoinnin jälkeen suspensioon lisättiin 10 minuutin kuluttua 0,33 g apuainetta 1 ja suspensiota sekoitettiin edelleen 10 minuuttia. Tästä suspensiosta muodostettiin laboratorioarkinmuodostajassa (T:mi 15 Frank'in laboratorioarkinmuodostaja) arkkeja, joiden pintalapaino oli 80 g/m² ja poisvirtaavasta vedestä otettiin näytteitä. Kuitumaisten ja hienojakoisten aineiden poistamisen jälkeen linkoamalla tutkittiin poisvirtaavasta vedestä väriaineen pitoisuus. Se sisälsi 14 % lisäystä väri- 20 aineesta.

Värjätyn paperin sylinterikaksipuolisuuden määrittämiseksi kuivatettiin kostea paperi kahden imukykyisen paperin välissä 90°C lämpötilaan kuumennetulla sylinterillä 10 minuutin aikana kääntämättä jännitettyä huopaa käyttäen. Koste 25 tean paperin huopaa vastassa olevalle pinnalle sijoitettiin ennen kuivausta 5 cm läpimittainen muovikalvo. Paperiarkkien värjäyksessä saatiin rauhallinen värikuva ilman sylinterikaksipuolisuutta.

Vertailuesimerkki 1

30 Esimerkki 1 toistettiin paitsi, että ei käytetty kationista apuainetta. Poisvirtaavassa vedessä havaittiin 95 % lisäystä väriaineesta. Paperin värjäytyminen oli erittäin heikko, värikuva oli rauhaton ja sylinterikaksipuolisuus oli erittäin voimakas.

35 Vertailuesimerkki 2

Esimerkki 1 toistettiin sillä poikkeuksella, että

apuaaineen 1 asemesta käytettiin molekyylipainon 1500 omaavaa polyetyleenimiiniä, joka ei ollut reagoinut bentsoylikloridin kanssa. Poisvirtaavassa vedessä oli 32 % käytetystä väriaineesta. Paperin värikuva oli rauhallinen, paperin kaksipuolisuus oli kuitenkin selvästi ilmenevä.

Esimerkki 2

100 grammasta puuhioketta (mänty), jonka jauhatusteaste oli 50^oSR, muodostettiin 0,5-prosenttinen vesisuspensio ja lisättiin hapanta oranssiväriainetta CI 15 510 1-prosenttisena vesiliuoksena. Sitten lisättiin 0,33 g apuainetta 1 ja lisäksi paperin liimaukseen 0,6 % hartsiliimaa ja 3 % alunaa kuivasta paperimateriaalista laskettuna. Laboratorioarkinmuodostajassa muodostettiin sitten paperiarkkeja, joiden pinta-alapaino oli 80 g/m². Poisvirtaavassa vedessä oli 6 % lisätystä väriaineesta. Paperiarkkien värjäyksen värikuva oli rauhallinen eikä havaittu sylinterikaksipuolisuutta.

Vertailuesimerkki 3

Esimerkki 2 toistettiin sillä poikkeuksella, että apuainetta 1 ei käytetty. Poisvirtaavassa vedessä oli 33 % lisätystä väriaineesta. Värikuva oli rauhallinen, kuitenkin sylinterikaksipuolisuus oli ilmeinen.

Esimerkki 3

70 grammasta valkaistua sulfaattiselluloosaa (mänty) ja 30 grammasta valkaistua sulfiittiselluloosaa (pyökki), joiden jauhatusteasteet olivat 35^oSR, muodostettiin 0,5-prosenttinen ainesuspensio. Tähän suspensioon lisättiin 1 g punaista väriainetta CI 28 160 1-prosenttisena vesiliuoksena. Väriaineen homogenisoinnin jälkeen lisättiin 0,7 g apuainetta 1. Suspensiota sekoitettiin sitten vielä 10 minuuttia ja siitä valmistettiin esimerkin 1 mukaisesti paperiarkkeja laboratorioarkinmuodostajassa. Poisvirtaavassa vedessä oli 3 % lisätystä väriaineesta. Värjätyin paperin värinpitokyvyn tutkimuksessa DIN 53 991, lehti 1 mukaan saatiin seuraavat arvot:

Tislattu vesi	4-5
1,5-prosenttinen etikkahappo	4
0,5-prosenttinen soodaliuos	3-4

Vertailuesimerkki 4

- 5 Esimerkki 3 toistettiin paitsi, että apuainetta 1 ei käytetty. Poisvirtaavassa vedessä oli 18 % lisätystä väriaineesta. Värinpitokyvyn määrittämisessä DIN 53 991 lehden 1 mukaan saatiin seuraavat arvot:

	Tislattu vesi	2
10	1,5-prosenttinen etikkahappo	2
	0,5-prosenttinen soodaliuos	1

Esimerkki 4

- 70 grammasta valkaistua sulfaattiselluloosaa (mänty) ja 30 grammasta valkaistua sulfiittiselluloosaa (pyökki),
 15 joiden jauhatusasteet olivat molempien 35⁰SR, muodostettiin 0,5-prosenttinen ainesuspensio. Tähän suspensioon lisättiin 0,33 g apuainetta 1 ja suspensiota homogenisoitiin 10 minuuttia. Sitten lisättiin 1,0 g oranssinväristä happo-
 väriainetta CI 15 510 1-prosenttisena vesiliuoksena ja seos-
 20 ta homogenisoitiin 10 minuuttia. Tämän jälkeen valmistettiin paperiarkkeja laboratorioarkinmuodostajassa. Suunnilleen samoilla pidätysarvoilla kuin esimerkissä 1 saatiin tässä tapauksessa noin 15 % voimakkaamman värin omaava värittyminen. Poisvirtaava vesi sisälsi vähemmän kuin 14 % lisä-
 25 tystä väriaineesta.

Esimerkki 5

- Esimerkki 1 toistettiin useita kertoja, jolloin kuitenkin 0,33 gramman asemesta apuainetta 1 käytettiin taulukossa 1 esitetyt määrät apuainetta sekä myös taulukossa 1
 30 esitettyjä muita apuaineita mainittuina määrinä. Taulukossa 1 on esitetty lisäksi poistoveden väriainepitoisuus lisätystä väriaineesta laskettuna.

Taulukko 1

Apuaine nro	Apuainetta lisätystä väriaineesta laskettuna		Väriainetta poistovedessä
	%		%
5	1	25	40
	1	50	16
	1	100	11
	1	175	6
10	2	25	38
	2	50	23
	2	100	10
	2	175	4
15	3	25	39
	3	50	15
	3	100	6
	3	175	4
20	4	25	45
	4	50	21
	4	100	11
	4	175	5
25	5	50	24
	6	50	26
	7	50	23
	8	50	28
30	12	50	29
	13	50	27
	14	50	28
	15	50	24
	16	50	26

Vertailuesimerkki 5

Esimerkki 1 toistettiin sillä poikkeuksella, että apuainetta 1 ei käytetty, vaan sen asemesta käytettiin molekyylipainon 1500 ja 860 omaavaa polyetylenei-imiiniä

5 apuaineina, jolloin poistoveden väriainepitoisuus kaksinkertaistui verrattuna taulukossa 1 käytettyihin apuaineisiin. Keksinnön mukaisesti käytettävistä apuaineista poiketen ei polyetylenei-imiineillä saavuteta merkittävää parannusta väriaineen pidätykseen edes käytettäessä näitä

10 tuotteita suurehkoja määriä.

Taulukko 2

Apuaine	Apuainetta lisätystä väriaineesta laskettuna (%)	Väriainetta poistovedessä (%)
15 Polyetylenei-imiini, mp. 1500	25	69
"-	50	40
"-	100	23
"-	175	19
20 Polyetylenei-imiini, mp. 860	25	59
"-	50	30
"-	100	18
"-	175	16

Esimerkki 6

25 Esimerkki 1 toistettiin sillä poikkeuksella, että käytettiin taulukossa 3 mainittuja apuaineita siinä esitettyinä määrinä. Tämä esimerkki osoittaa, että keksinnön mukaan lisättäviä apuaineita käytettäessä saavutetaan määrätty värivoimakkuus paperiarkkeihin nopeammin kuin tunnettuja apuaineita käytettäessä. Värjättyjen papereiden

30 värivoimakkuus määritettiin niiden remissiokäyrän avulla. Keksinnön mukaisilla apuaineilla käytettäessä niitä määrättyinä pitoisuuksina lisätystä kuituaineesta laskettuna saadut värivoimakkuudet on kulloinkin esitetty arvolla 100 ja niitä on verrattu värivoimakkuuksiin, jotka saavutettiin

35 käytettäessä kulloinkin vastaavaa, kuitenkin bentsyyliklo-

ridin kanssa reagoittamatonta keksinnön mukaisen apuaineen esivaihetta.

Taulukko 4

5	Apuaine nro	Apuainetta väriaineesta laskettuna	Paperiarkin suhteellinen värivoimakkuus
		%	%
	1	50	100
	Polyetyyleeni-imiini, mp. 1500	50	70
10	2	50	100
	Polyetyyleeni-imiini, mp. 860	50	60
	3	50	100
15	(reaktiotuote piperatsii- nista ja epikloorihydrii- nistä)	50	65

Vertailuesimerkki 6

Jos toistetaan esimerkki 1 sillä poikkeuksella, että keksinnön mukaisen apuaineen 1 asemesta käytetään apuaineita 9-11, joiden valmistuksessa käytettiin alky-
20 lointiaineita, joissa ei esiinny aromaattisia ryhmiä, havaitaan, että laboratorioarkinmuodostajan poistovedessä esiintyy selvästi suurempia väriaineen pitoisuuksia kuin keksinnön mukaisia apuaineita käytettäessä. Tämä havai-
taan selvästi verrattaessa taulukon 1 tuloksia taulukon
25 5 tuloksiin.

Taulukko 5

30	Keksinnönmukainen apuaine, nro	Apuainetta laskettuna lisätystä väriaineesta	Väriainetta poisto- vedessä lisätystä väriaineesta las- kettuna, %
		%	
	9	50	42
	9	100	26
	10	50	27
	10	100	31
	11	50	44
	11	100	28

Esimerkki 7

35 Jos apuaineen 4 valmistuksessa käytetään 0,6 mo-
lin asemesta bentsyylikloridia yhtä valia kohti tyyppiä

a) 0,1 moolia bentsyylikloridia yhtä valia kohti
 typeä (apuaaine 4a),

b) 0,2 moolia bentsyylikloridia yhtä valia kohti
 typeä (apuaaine 4b),

5 c) 0,3 moolia bentsyylikloridia yhtä valia kohti
 typeä (apuaaine 4c),

reaktiossa ja nämä apuaineet testataan esimerkin 1 mukai-
 sesti apuaineen 1 asemesta, saadaan seuraavat arvot:

Taulukko 6

10	Apuaaine nro	Apuainetta lisätystä väriaineesta lasket- tuna, %	Väriainetta poisto- vedessä lisätystä väriaineesta las- kettuna, %
	4a	100	24
	4b	100	15
15	4c	100	10

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä paperin värjäämiseksi happamilla väri-
aineilla ja/tai suoraväriaineilla vesipitoisessa väliainees-
sa kationisten apuaineiden läsnäollessa, t u n n e t t u
5 siitä, että kationisina apuaineina käytetään vesiliukoisia
reaktiotuotteita, joita saadaan alkylointiaineiden, jotka
sisältävät aromaattisen substituentin, reaktiossa kationis-
ten polyelektrolyyttien kanssa, jotka sisältävät aminoalkyy-
liryhmiä, jolloin polyelektrolyytti voi olla polyetylenei-
10 imini, polyvinyyliamiini tai ammoniakkin tai amiinin reaktio-
tuote 1,2-dikloorietaanin, epikloorihydriinin, dikloorihyd-
riinieetterin tai vähintään kaksiarvoisen alkoholin kloori-
hydriinieetterin kanssa, jolloin vähintään 10 % kationisen
15 polyelektrolyytin aminoalkyylliryhmistä on reagoinut alkyloin-
tiaineen kanssa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että kationisina apuaineina käytetään ve-
siliukoisia reaktiotuotteita, joita saadaan bentsyyliklori-
20 din tai styreenioksidin reaktiosta polyetylenei-imiinien,
polyvinyyliamiinien tai ammoniakkin tai amiinien ja 1,2-di-
kloorietaanin, epikloorihydriinin, dikloorihydriinieetterien
tai vähintään kaksiarvoisten alkoholien kloorihydriinieette-
rien reaktiotuotteiden kanssa.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä,
25 t u n n e t t u siitä, että aromaattisen substituentin si-
sältävien alkylointiaineiden ja kationisten polyelektrolyyt-
tien vesiliukoiset reaktiotuotteet modifioidaan toisessa vai-
heessa reaktion avulla syanamidin ja/tai disyandiamidin kans-
30 sa.

4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että paperi värjätään massana ennen arkin-
muodostusta.

5. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, t u n -
35 n e t t u siitä, että paperi värjätään arkinmuodostuksen

jälkeen.

6. Patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että kationista apuainetta lisätään
10-300 painoprosentin suuruinen määrä väriaineista lasket-
5 tuna.

Patentkrav

1. Förfarande för färgning av papper med sura färg-
ämnen och/eller direktfärgämnen i vattenhaltigt medium i när-
5 varo av katjoniska hjälpmedel, k ä n n e t e c k n a t där-
av, att man som katjoniska hjälpmedel använder vattenlösliga
omsättningsprodukter, vilka erhålls genom reaktion av alky-
leringsmedel, vilka innehåller en aromatisk substituent, med
katjoniska polyelektrolyter, vilka innehåller aminoalkyl-
10 grupper, varvid polyelektrolyten kan vara en polyetylenimin,
polyvinylamin eller en omsättningsprodukt av ammoniak eller
en amin och 1,2-dikloretan, epiklorhydrin, diklorhydrineter
eller klorhydrineter av en åtminstone tvåvärd alkohol, var-
vid åtminstone 10 % av aminoalkylgrupperna i den katjoniska
15 polyelektrolyten har omsatts med alkyleringsmedlet.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att man som katjoniska hjälpmedel an-
vänder vattenlösliga omsättningsprodukter, som är erhållbara
genom reaktion av bensylklorid eller styrenoxid med polyety-
20 leniminer, polyvinylaminer eller omsättningsprodukter av
ammoniak eller aminer och 1,2-dikloretan, epiklorhydrin,
diklorhydrinetrar eller klorhydrinetrar av åtminstone två-
värda alkoholer.

3. Förfarande enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e -
25 t e c k n a t därav, att man modifierar de vattenlösliga
omsättningsprodukterna av alkyleringsmedel, vilka innehåller
en aromatisk substituent, och de katjoniska polyelektro-
lyterna i ett andra steg genom omsättning med cyanamid och/
eller dicyandiamid.

30 4. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att papperet färgas i massan före ark-
bildningen.

5. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att papperet färgas efter arkbild-
35 ningen.

6. Förfarande enligt patentkraven 1-5, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att det katjoniska hjälpmedlet tillsätts
i en mängd av 10-300 viktprocent, beräknat på färgämnen.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 049 468 (162-162), 3 926 553
(D 06 P 5/04), 4 243 390 (C 09 B 67/00).