



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134466

(51) Int. Cl.² C 08 G 59/10, C 08 G 83/00,
D 21 H 3/48

(21) Patentsøknad nr. 743881

(22) Inngitt 28.10.74

(23) Løpedag 25.01.71

(62) Avdelt fra søknad nr. 259/71
(Patent nr. 132102)

(41) Alment tilgjengelig fra 27.07.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 05.07.76

(30) Prioritet begjært 26.01.70, 22.04.70, USA, nr. 5956, 30986

(54) Oppfinnelsens benevnelse Syrestabilisert, i baser reaktiverbar harpiks for
anvendelse for å gi forbedret våt- og tørrstyrke til
papir og papirlignende produkter.

(71)(73) Søker/Patenthaver HERCULES INCORPORATED,
910 Market Street,
Wilmington, Del.,
USA.

(72) Oppfinner GERALD INMAN KEIM,
West Grove, Pa.,
USA.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Britisk patent nr. 1156516

Oppfinnelsen angår syrestabiliserte, i baser reaktiverbare, vannoppløselige, alkalisk herdende harpikser, og mer spesielt syre- og stabiliserte harpiksreaksjonsprodukter av en lineær homopolymer, copolymer eller terpolymer av et N-substituert diallylamin og et epihalogenhydrin. De anvendes for liming av papir og papirlignende produkter og gir disse forbedrede våtstyrkeegenskaper og gode tørrstyrkeegenskaper.

Det er kjent at hydrogenhalogenidsalter av N-alkyldiallylaminer, og også diallylaminer, kan homopolymeriseres eller copolymeriseres ved anvendelse av frie radikalkatalysatorer for å gi vannoppløselige, lineære polymersalter, som ved nøytralisering gir de frie baser eller frie aminopolymerer.

Det er også kjent fra US patent nr. 2926154 og US patent nr. 3240664 at vannoppløselige, i alkalisk miljø herdende harpikser kan fremstilles ved å omsette epiklorhydrin under alkaliske betingelser med langkjedede polyamider inneholdende sekundære amino-grupper, eller med polyaminoureylenner inneholdende tertiære amino-grupper. Når disse harpikser anvendes som våtstyrkemidler for papir, er disse raskt herdende på papirmaskinen og krever ikke en aldringsperiode eller behandling ved forhøyet temperatur for å oppnå en betydelig våtstyrkeutvikling.

Fra US patent nr. 2849411 er det kjent at våtstyrkeharpikser for papir kan erholdes ved å omsette diaminer og polyaminer med epiklorhydrin. Ytterligere er det fra britisk patentskrift nr. 1156516 kjent vannoppløselige produkter erholdt ved omsetning av et polyalkylenimin med eksempelvis epiklorhydrin. Som et spesielt velegnet polyalkylenimin er i dette patentskrift nevnt polyethylenimin. Reaksjonsproduktene av polyethylenimin og epiklorhydrin ifølge det britiske patentskrift er angitt å virke som retensjonsmiddel for fyllstoff og fibre, flokkuleringsmiddel for gjenvinning av fibre, samt som middel for å fremme avvanning. I det britiske

134466

2

patentskrift er det ikke angitt at reaksjonsproduktet av polyethylenimin og epiklorhydrin gir en forbedret våtstyrke for papir.

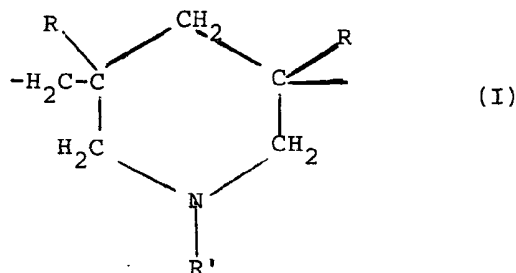
Ifølge norsk patentskrift nr. 132102, hvorfra den foreliggende oppfinnelse er avdelt, er det funnet at hurtigherdende, effektive, vannoppløselige, kationiske, varmtherdnende harpikser erholdes ved å omsette et epihalogenhydrin, mer spesielt epiklorhydrin, med polymerer av visse aminer, og at derved erholdte harpikser gir alle de fordeler som erholdes i henhold til de tidligere kjente harpikser, og ytterligere bibringer papiret utmerkede tørrstyrkeegenskaper.

Tørrstyrken av papir limt med disse harpikser forbedres med så meget som 40% eller mer når harpiksen er tilstede i papiret i relativt små mengder, dvs. mengder på 0,01% eller mer, regnet på papirets tørrvekt.

Foreliggende oppfinnelse vedrører således en syrestabilisert, i baser reaktiverbar harpiks for anvendelse for å gi forbedret våt- og tørrstyrke til papir og papirlignende produkter, og harpiksen er særpreget ved at den er erholdt ved:

1) omsetning i vandig oppløsning av

(a) en lineær polymer inneholdende enheter av den generelle formel



hvor R er hydrogen eller en lavere alkylgruppe og R' er en alkylgruppe eller en alkylgruppe substituert med en carboxylat-, cyano-, ether-, amino-, amid-, hydrazid- eller hydroxylgruppe, idet den lineære polymer er: i) en homopolymer av et N-substituert diallylamin eller en copolymer av et N-substituert diallylamin med et annet N-substituert diallylamin eller med diallylamin, ii) en copolymer med enheter av formel (I) og enheter erholdt fra acrylsyre, methacrylsyre, eller disse syrers lavere alkylestere, amider eller nitriler, eller svoveldioxyd, eller iii) en terpolymer av et N-substituert diallylamin, acrylamid og acrylsyre eller svoveldioxyd, med

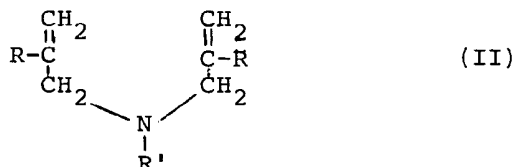
(b) 0,5-1,5 mol av et epihalogenhydrin pr. mol av tilstedeværende amin i polymeren, ved en temperatur i området 30-80°C og ved en pH i området 7-9,5 under dannelsen av et vannoppløselig harpiks-

reaksjonsprodukt inneholdende epoxydgrupper, og derefter ved

2) omsetning av det harpiksholdige reaksjonsprodukt i vandig oppløsning med 0,3-1,2 ekvivalenter av en vannoppløselig syre pr. ekvivalent epihalogenhydrin inntil epoxydgruppene er i det vesentlige omdannet til de tilsvarende halogenhydringrupper under erholdelse av en syrestabilisert harpiksoppløsning, eventuelt fulgt av tørking av denne under erholdelse av den syrestabiliserte harpiks i tørket form.

Hver R' kan egnet være like eller forskjellige C₁-C₁₈, fortrinnsvis C₁-C₆, alkylgrupper eventuelt substituert med en carboxylat-, cyano-, ether-, amino-, amid-,hydrazid- eller hydroxylgruppe, og hver R kan egnet være like eller forskjellige C₁-C₆ alkylgrupper, fortrinnsvis methyl, ethyl, isopropyl eller n-butyl.

Polymerer inneholdende enheter av den ovenfor gitte generelle formel kan fremstilles ved polymerisering av hydrogenhalogensaltet av et diallylamin



hvor R og R' er som definert ovenfor, enten alene eller i blanding med andre copolymeriserbare bestanddeler, i nærvær av en fri radikal-katalysator, og derefter nøytralisere det erholdte salt for å erholde den polymere frie base.

Spesifikke hydrogenhalogensalter av diallylaminer, som kan polymeriseres for å gi polymere enheter ifølge foreliggende oppfinnelse, omfatter

N-methyldiallylaminohydrobromid
 2,2'-dimethyl-N-methyldiallylaminohydroklorid
 N-ethyldiallylaminohydrobromid
 N-isopropyldiallylaminohydroklorid
 N-n-butyldiallylaminohydrobromid
 N-tert-butyldiallylaminohydroklorid
 N-n-hexyldiallylaminohydroklorid
 N-octadecyldiallylaminohydroklorid
 N-acetamidodiallylaminohydroklorid
 N-cyanomethyldiallylaminohydroklorid
 N-β-propionamidodiallylaminohydrobromid
 N-eddiksyreethylester-substituert-diallylaminohydroklorid
 N-ethylmethylether-substituert-diallylaminohydrobromid
 N-β-ethylaminodiallylaminohydroklorid
 N-hydroxyethyldiallylaminohydrobromid og
 N-acetohydrazid-substituert-diallylaminohydroklorid

N-alkyldiallylaminer som anvendes ved fremstilling av polymerene ifølge foreliggende oppfinnelse, kan fremstilles ved omsetning av et amin med et allylhalogenid under anvendelse av en katalysator for reaksjonen, en katalysator som

fremmer ioniseringen av halogenet, f.eks. natriumjodid, sinkjodid, ammoniumjodid, cuprinsyrebromid, ferriklorid, ferribromid, sinklorid, kvikksølvjodid, kvikksølvnitrat, kvikksølvbromid, kvikksølvklorid og blandinger av to eller flere av disse. Således kan f.eks. N-methyldiallylamin fremstilles med godt utbytte ved å omsette to mol av et allylhalogenid, som allylklorid, med et mol methylamin i nærvær av en ioniseringsfremmende katalysator, slik som en av dem som er angitt ovenfor.

Ved fremstilling av homopolymerer og copolymerer kan reaksjonen initieres ved hjelp av et redoxkatalysatorsystem. I et redoxsystem aktiveres katalysatoren ved hjelp av et reduksjonsmiddel som produserer frie radikaler uten anvendelse av varme. Vanlig brukte reduksjonsmidler er natriummetabisulfit og kaliummetabisulfit. Andre reduksjonsmidler omfatter vannoppløselige thiosulfater og bisulfiter, hydrosulfiter og reduserende salter, som sulfatet av et metall som er istand til å eksistere i mer enn valenstilstand, som kobolt, jern, mangan og kobber. Et spesifikt eksempel på et slikt sulfat er ferrosulfat. Anvendelse av et slikt redoxinitiatorsystem byr på mange fordeler. Den viktigste er at det oppnås effektiv polymerisering ved lave temperaturer. Konvensjonelle peroxydkatalysatorer, som tertiært butylhydrogenperoxyd, kaliumpersulfat, hydrogenperoxyd og ammoniumpersulfat, anvendt i forbindelse med de ovenfor angitte reduksjonsmidler eller metallaktivatorer, kan anvendes.

Som angitt ovenfor kan de lineære polymerer av N-substituerte diallylaminer som omsettes med et epihalogenhydrin, inneholde forskjellige enheter av formel (I) og/eller inneholde enheter av én eller flere andre copolymeriserbare monomerer. Typisk kan comonomer være et annet diallylamin, en monoethylenisk umettet forbindelse, inneholdende en enkelt vinylidengruppe eller svoveldioxyd, og være tilstede i en mengde i området 0-95 mol% av polymerene. Polymerene av N-substituert diallylamin er lineære polymerer hvor 5-100% av den gjentakende enhet har formel (I) og fra 0 til 95% av den gjentakende enhet er monomere enheter avledet fra (1) en vinylidenmonomer og/eller (2) svoveldioxyd. Comonomerene innbefatter acrylsyre, methacrylsyre, methyl- og andre lavere alkylacrylater og lavere alkyl-methacrylater, acrylamid, methacrylamid, acrylonitril, methacrylonitril eller svoveldioxyd.

Spesifikke copolymerer som kan omsettes med et epihalogenhydrin, omfatter copolymerer av N-methyldiallylamin og svovel-

dioxyd, copolymerer av N-methyldiallylamin og diallylamin, copolymerer av N-methyldiallylamin og acrylamid, copolymerer av N-methyldiallylamin og acrylsyre, copolymerer av N-methyldiallylamin og methylacrylat, copolymerer av N-methyldiallylamin og acrylonitril, terpolymerer av N-lavere alkyl substituert-diallylamin, svoveldioxyd og acrylamid og terpolymerer av N-methyldiallylamin, acrylsyre og acrylamid.

Epihalogenhydrinet som omsettes med en polymer av N-substituert diallylamin kan være et hvilket som helst epihalogenhydrin, f.eks. epiklorhydrin, epibromhydrin, epifluorhydrin eller epijodhydrin, og er fortrinnsvis epiklorhydrin. Epihalogenhydrinet anvendes i en mengde på 0,5-1,5 mol, og fortrinnsvis 1-1,5 mol pr. mol av amin i polymeren.

De syrestabiliserte harpikser ifølge foreliggende oppfinnelse fremstilles ved å omsette en homopolymer, copolymer eller terpolymer av et N-substituert diallylamin med et epihalogenhydrin ved en temperatur på 30-80°C, fortrinnsvis ved 40-60°C, fortrinnsvis inntil viskositeten målt på en oppløsning inneholder 20-30% faststoff ved 25°C i området A til E, helst C til D, ifølge Gardner-Holdt-skalaen. Reaksjonen utføres i en vandig oppløsning for å moderere reaksjonen, og ved en pH på 7-9,5, hvorefter harpiksmellomproduktet omsettes som angitt i hovedkravets trinn 2).

Fordi harpiksmellomproduktet erholdt etter trinn 1 (b) ifølge oppfinnelsen inneholder epoxydgrupper, er det ønskelig å stabilisere den vandige oppløsning av harpiksen ved at denne tilsettes en vannoppløselig syre, fortrinnsvis en hydrogenhalogenidsyre, slik som saltsyre, i mengder tilstrekkelige til å omdanne de

tertiære aminogrupper til de tilsvarende aminosalter, og for å forårsake at halogenionene reagerer ved epoxygruppene og danner halogenhydrinenheter. Vannoppløselige syrer andre enn hydrogenhalogenidsyrer kan anvendes hvis halogenionkonsentrasjonen av reaksjonsblandingen er tilstrekkelig høy, f.eks. minst 0,1 N, og

reaktiviteten eller nucleofiliteten av syreionet er tilstrekkelig lav slik at epoxydgruppene i det vesentlige fullstendig omdannes til halogenhydrinet. Eksempler på egnede hydrogenhalogenidsyrer er saltsyre, hydrobromsyre, flussyre og hydrogenjodsyre. Eksempler på andre vannoppløselige syrer som kan anvendes, omfatter svovelsyre, salpetersyre, fosforsyre, maursyre og eddiksyre. All syre kan tilsettes på én gang, eller den tilsettes i porsjoner eller kontinuerlig over en tidsperiode på f.eks. 5-120 minutter, under oppvarming til temperaturer fra 40°C til 80°C, eller over

en tidsperiode på flere dager til flere uker ved romtemperatur. Når harpiksen effektivt er blitt stabilisert, kan pH justeres til området 2-7 med en base for å forhindre en irreversibel hydrolyse av den polymere grunnenhet. Tilstrekkelig vann tilsettes deretter for å justere tørrstoffinnholdet av den vandige harpiksoppløsning til det ønskede nivå.

Den nødvendige mengde syre vil tilnærmet være den stœkiometriske ekvivalens av mengden av anvendt epihalogenhydrin som benyttes ved fremstilling av harpiksen. Imidlertid erholdes også tilfredsstillende resultater hvis forholdet mellom syreekvivalenter til ekvivalentene (mol) av epihalogenhydrin er fra 0,3 til 1,2.

De syrestabiliserte harpikser fremstilt fra polymerer av N-substituerte diallylaminer er enestående ved at de kan tørkes på konvensjonell måte, som sprøytetørking, frysetørking, valsetørking, ovnstørking eller ved vakuumtørketeknikker.

Hvis de stabiliserte harpikser anvendes i tørket form, må de før bruk oppløses i vann og oppløsningen justeres til det ønskede tørrstoffinnhold. Oppløsningene aktiveres for bruk ved tilsetning av en tilstrekkelig mengde av en base, enten i form av faststoff eller som en oppløsning, til å omdanne halogenhydrin-gruppene til epoxyder. Dette vil vanligvis kreve en mengde av basen som noenlunde tilsvarer den kjemiske ekvivalente mengde av tilstedeværende stabiliserende syre. Imidlertid kan fra 0,25 til 2,5 ganger denne mengde anvendes. Både organiske og uorganiske baser kan anvendes for aktivering. Typiske baser som kan anvendes er alkalimetallhydroxyder, -carbonater og -bicarbonater, kalsiumhydroxyd, pyridin, benzyltrimethylammoniumhydroxyd, tetramethylammoniumhydroxyd, tetraethylammoniumhydroxyd, eller blandinger derav.

Den vandige harpiksoppløsning kan påføres på papir eller annet feltet cellulosemateriale ved limpressepåføring eller ved sprøyting, hvis ønsket. Således kan f.eks. dannet og delvis eller fullstendig tørket papir impregneres ved neddykking i, eller sprøyting med, en vandig oppløsning av harpiksen, hvorefter papiret kan oppvarmes i 0,5-30 minutter ved en temperatur på 90-100°C eller høyere for å tørke og omdanne harpiksen til en vannuoppløselig tilstand. Det derved erholdte papir har en vesentlig forøket våt- og tørrstyrke, og derfor er denne metode vel egnet for impregnering av papir, slik som innpakningspapir, sekkepapir og lignende for å bibringe både våt- og tørrstyrkeegenskaper til papiret.

Imidlertid er den foretrukne metode for innføring av disse harpikser i papiret liming av papirmassen før arkdannelse, hvorved det trekkes fordel av harpiksenes affinitet til hydratiserte cellulosefibre. Ved anvendelse av denne metode blir en vandig oppløsning av harpiksen i dens uherdede og hydrofile tilstand tilsatt en vandig suspensjon av papirmasse, enten i et maleapparat, massekar, "Jordan"-mølle, blandepumpe, innløpskasse eller annet egnet sted før arkdannelsen. Arket formes derefter og tørkes på vanlig måte.

Våtstyrken av papiret som kommer fra papirmaskinen vil være tilfredsstillende for de fleste formål. Ytterligere våtstyrke kan oppnås ved å underkaste papiret en varmebehandling. Passende temperaturer vil være av størrelsesordenen 105-150°C, med en varmebehandlingstid i området 60-12 minutter.

Selv om reaksjonsproduktene som her er beskrevet, bibringer vesentlig våtstyrke til det behandlede papir, vil de også forbedre tørrstyrken av papiret med så meget som 40% eller mer når de er tilstede i papiret i relativt små mengder, dvs. mengder på 0,01% eller mer, beregnet på papirets tørrvekt. Generelt er det ønskelig å benytte 0,1-3 vekt%, beregnet på papirets tørrvekt. Imidlertid kan det anvendes opp til 5 vekt% eller mer, beregnet på papirets tørrvekt, hvis ønsket.

For undersøkelse av syrestabiliserte harpikser ifølge oppfinnelsen for å fastslå deres våtstyrkeegenskaper for bleket sulfatmasse anvendes en med base reaktivert oppløsning av harpiksen. Denne oppløsningen av reaktivert harpiks kan ha en pH på 5,0 - 7,0 eller 10. Fremgangsmåten ved denne undersøkelse er som følger:

Bleket sulfatmasse males ved 2,5% konsentrasjon i et syklusmaleapparat til en malegrad på 840 ml Schopper-Riegler. Massen fortynnes til en konsentrasjon på 0,28% i fordeleren for en standard laboratoriearkmaskin av typen "Nobel & Wood". Produktene som skal undersøkes, tilsettes til fordeleren i form av 2%-ige oppløsninger i en tilstrekkelig mengde til å gi 1,0 vekt%, beregnet på massen. Papirmassen omdannes derefter til laboratorieark med en flatevekt på 65 g/m², og arkene tørkes på en trommeltørker til et fuktighetsinnhold på ca. 5%. En del av de erholdte laboratorieark gis en ytterligere herding ved oppvarming i 1 time ved 105°C. Arkene som skal undersøkes for å fastslå deres våtstyrke, bløtes i destillert vann i 2 timer ved 25°C før undersøkelsen.

I de nedenstående eksempler er alle prosenter basert på

vekt dersom intent annet er angitt.

Eksempel 1

Del 1 - En copolymer av N-methyldiallylaminohydroklorid og svoveldioxyd fremstilles på følgende måte:- Inn i en reaksjonsflaske utstyrt med kjøleanordning innføres en oppløsning av 30,3g N-methyldiallylamin i 156 g aceton og en forkjølet oppløsning av 13,5 g svoveldioxyd i 90 g aceton. Blandingen av monomerene avkjøles til ca. 20°C, hvorefter 0,85 g tert-butylhydrogenperoxyd-katalysator i form av en 5%-ig oppløsning i aceton tilsettes dråpevis til monomerblandingen i løpet av en periode på 2 timer, og det anvendes kjøling for å bibeholde temperaturen på 20-25°C. Det hvite bunnfall som dannes, separeres fra reaksjonsmediet, vaskes omhyggelig med aceton og tørkes derefter i en vakuumovn ved 50°C over natten. Det erholdte produkt (46g) er vannoppløselig og har en RSV på 0,47 (bestemt for en 0,1%-ig oppløsning i en vandig oppløsning av 0,1 molar natriumklorid ved 25°C). En elementæranalyse indikerte at copolymeren er en 1:1 molar copolymer.

Del 2 - En N-methyldiallylaminosvoveldioxyd-copolymerepiklorhydrinpolymer fremstilles på følgende måte: 22,45 g (tilsvarende 1,05 mol av diallylaminomonomerenhetene) av copolymeren fremstilt i del 1 av dette eksempel, oppløses i 50 g vann i en reaksjonsflaske, og det erholdes en lysegul oppløsning med pH på 1,2. Etter innstilling av pH av oppløsningen på 7,1 med en 1 molar vandig natriumhydroxydoppløsning, tilsettes 14,6 g (1,58 mol) epiklorhydrin og derefter 32 g vann til å gi en oppløsning inneholdende 25% av reaksjonsfaststoff. Innholdet av flasken oppvarmes til 40°C, og reaksjonen følges ved å bestemme viskositeten for en 25%-ig oppløsning ved 25°C ved anvendelse av Gardner-Holdt-viskositetsrør. I løpet av 15 minutter har viskositeten nådd ca. D på Gardner-Holdt-skalaen, og reaksjonen stoppes i det vesentlige ved tilsetning av 4 g av 1 molar saltsyreoppløsning og 412 g vann, under avkjøling. Den erholdte harpiksopløsning inneholder 5,2% tørrstoff og har en pH på 3,7. En ytterligere mengde av 1 molar saltsyre tilsettes for å innstille pH på 3,0.

Eksempel 2

Del 1 - En 1:1 molar copolymer av N-methyldiallylamin og N-dimethyldiallylammmoniumklorid fremstilles på følgende måte: Inn i en flaske utstyrt med magnetisk rører og inneholdende en blanding av 35 g N-methyldiallylaminohydroklorid og 35 g N-dimethyldiallyl-

ammoniumklorid injiseres 125 g dimethylsulfoxyd. Flasken med innhold avkjøles på isbad, og 5,85 g ammoniumpersulfat i form av en 33%-ig oppløsning i dimethylsulfoxyd innføres i flasken. Flasken evakueres og fylles med nitrogen fem ganger, hvorefter temperaturen for flaskens innhold får stige til værelsetemperatur. Flasken neddykkes derefter i et bad med en temperatur på 30°C og holdes ved denne temperatur i 96 timer, hvorefter flasken fjernes fra badet og luftes. Innholdet helles over i et stort volum aceton, og det erholdes et lysebrunt hygroskopisk faststoff. Det erholdte faste stoff skilles fra acetonet ved sentrifugering, vaskes med aceton, filtreres og tørkes under vakuum ved 50°C. Copolymeren (30 g) er vannoppløselig, har en RSV på 0,21 (bestemt for en 0,1%-ig oppløsning i en vandig 0,1 molar natriumkloridoppløsning ved 25°C) og inneholder ifølge analyse 50 mol% kvaternære aminogruupper og 50 mol% tertiære aminogruupper.

Del 2 - En N-methyldiallylamino-N-dimethyldiallylammoniumklorid-copolymer epiklorhydrinpolymer fremstilles på følgende måte: 26,65 g av copolymeren (tilsvarende 0,086 mol diallylamino-monomere enheter) oppløses i 50 g vann og gir en lysebrun viskøs oppløsning med en pH på 1,2. Oppløsningens pH innstilles på 8,5 med en 1 molar vandig oppløsning av natriumhydroxyd, og derefter tilsettes 11,8 g epiklorhydrin og 19,6 g vann, hvorved det erholdes en oppløsning inneholdende 30% reaksjonstørrstoffer. Flaskens innhold oppvarmes til 45°C, og reaksjonen forløper inntil en Gardner-Holdt-viskositetsverdi større enn B oppnås, ved hvilket tidspunkt reaksjonen stoppes ved tilsetning av 5 g av en 1 molar saltsyreoppløsning og 520 g vann. Harpiksoppløsningen har et innhold av totale tørrstoffer på 3,9% og har en pH på 2,7.

Eksempel 3

Del 1 - En copolymer av acrylamid og N-methyldiallylaminohydroklorid fremstilles på følgende måte: Et åpent reaksjonskar utstyrt med en mekanisk røreanordning fylles med 62,5 g N-methyldiallylamin, 125 g vann og 62,5 g konsentrert saltsyre. Oppløsningens pH er ca. 4,5. Til karet tilsettes derefter 62,5 g acrylamid oppløst i 112 g vann. Innholdet i karet blandes omhyggelig, og det tilsettes til karet under omrøring 1,5 g av en 1%-ig vandig oppløsning av jern (II)-ammoniumsulfat, fulgt av 0,25 g av en 1%-ig vandig oppløsning av kaliummetabisulfitt og 0,25 g av en 1%-ig vandig oppløsning av ammoniumpersulfat. De to siste oppløsninger tilsettes samtidig og dråpevis. Reaksjonstemperaturen forløper

eksotermt og starter ved herskende temperatur på 27°C og stiger til 61°C. Ved denne temperatur stopper varmeutviklingen. Den erholdte copolymeroppløsning avkjøles ved fortynning til ca. 6% oppløste copolymerfaststoffer. En del av denne oppløsning dialyseres mot destillert vann og frysetørkes derefter ved 40-45°C under vakuum i løpet av natten. Den erholdte copolymer er vannoppløselig, har en RSV på 0,78 (bestemt for en 0,1%-ig oppløsning i en vandig oppløsning av 0,1 mol natriumsulfat ved 25°C) og inneholder ifølge analyse 15,1% nitrogen, 20,21% oxygen og 4,56% kloridioner, hvilket indikerer at copolymeren inneholder 19 vekt% N-methyldiallylamino-hydrokloridenheter.

Del 2 - En harpiks fremstilles av den ovennevnte copolymer og epiklorhydrin på følgende måte: 7 g av copolymeren (tilsvarende 8 millimol N-methyldiallylaminomonomerenheter) oppløses i 50 g vann, og det tilsettes en 1 molar vandig oppløsning av natriumhydroxyd for å innstille pH på 8,6. Derefter tilsettes 1,11 g (12 millimol) epiklorhydrin og 5,5 g vann for å gi en oppløsning som inneholder 12,5% reagerende faststoffer. Innholdet av flasken oppvarmes til 55-56°C, og reaksjonen forløper inntil en Gardner-Holdt-viskositetsverdi på J erholdes, ved hvilken tid (30 minutter) reaksjonen avbrytes ved tilsetning av 1,5 g av en 1 molar saltsyreoppløsning og 87 g vann. Harpiksoppløsningen har en pH på 2,2,

Eksempler 4 - 8

Porsjoner av epiklorhydrin-copolymerreaksjonsproduktene i henhold til eksempler 1-3 aktiveres ved tilsetning av natriumhydroxyd til å gi en pH på 10, og harpiksene bedømmes anvendt i laboratorieark i henhold til den generelle fremgangsmåte angitt foran eksempel 1. Forsøksresultatene for disse eksempler er vist i tabell I.

Tabell I

Eks.	Aktivert harpiks fra eks.	% harpiks til-satt massen	Flatevekt g/m ²	Bruddlast ⁺ kg,		Bruddlast ⁺ kg, tørr		Sprengstyrke kg/cm ²
				Uherdet	Herdet	Uherdet	Herdet	
4	1	1,0	68,0	2,37	2,21	-	7,3	3,97
5	2	1,0	67,8	1,58	1,70	-	6,7	3,34
6	3	0,5	63,8	0,88	0,96	6,9	7,1	-
7	3	1,0	65,1	0,92	1,08	6,8	7,0	-
8	3	2,0	64,9	0,94	1,12	6,7	6,9	-

+) strimmelbredde 1,5 cm

Eksempel 9

Del 1 - En terpolymer av N-methyldiallylaminohydroklorid, acrylamid og svoveldioxyd fremstilles i henhold til fremgangsmåten vist i eksempel 1, del 1, med unntagelse av at reaksjonsflasken inneholder en oppløsning av 26,4 g N-methyldiallylaminohydroklorid, 12,4 g acrylamid og 11,2 g svoveldioxyd i 440 g aceton. Det anvendes en 0,6 g tertbutylhydrogenperoxydkatalysator i form av en 5%-ig oppløsning i aceton, reaksjonstemperaturen holdes mellom 23 og 28°C under tilsetning av katalysatoren, og reaksjonsblandingen omrøres i ytterligere 1 time ved 25-26°C. Det erholdte produkt (45 g) er vannoppløselig og har en RSV på 0,35 (bestemt for 0,1%-ig oppløsning i en vandig oppløsning av 0,1 molar natriumklorid ved 25°C). Reaksjonsblandingen filtreres, og det faste produkt vaskes omhyggelig med methanol. Det hvite pulverprodukt tørkes over natten ved 45-50°C i en vakuumovn, og det erholdes 45 g. Den der ved erholdte terpolymer inneholder 43,6% av N-methyldiallylaminohydrokloridenhetene.

Del 2 - En harpiks av epiklorhydrin og terpolymeren fremstilt i henhold til del 1 fremstilles på følgende måte: 20 g av terpolymeren oppløses i 50 g vann i en reaksjonsflaske, og det erholdes en oppløsning med pH på 1,3. Etter innstilling av oppløsningens pH på 7,7 med en 10 molar og derefter en 1 molar vandig oppløsning av natriumhydroxyd, tilsettes 8,2 g epiklorhydrin og 21 g vann, og det erholdes en oppløsning inneholdende 25% reaksjonsfaststoffer. Innholdet av flasken oppvarmes til 35 - 37°C, og reaksjonsforløpet følges ved å bestemme viskositeten ved anvendelse av Gardner-Holdt-viskositetsrør. Reaksjonen avbrytes når viskositeten har nådd H på Gardner-Holdt-skalaen, ved tilsetning av 3 g av en 1 molar saltsyreoppløsning og 470 g vann under avkjøling. Harpiksoppløsningen inneholder 4,42% faststoffer. Ytterligere mengder 1 molar saltsyre tilsettes fra tid til annen for å holde pH på 2,5.

Eksempler 10 - 12

Porsjoner av reaksjonsproduktene i henhold til eksempel 9 aktiveres ved tilsetning av natriumhydroxyd for å gi en pH på ca. 10. Oppløsningen modnes i 0,5 time og bedømmes brukt i laboratorieark ifølge den generelle fremgangsmåte angitt foran eksempel 1. Resultatene av disse forsøk er vist i tabell II.

Tabell II

Eks.	Aktivert harpiks fra eks.	%har- piks til- satt massen	Flate- vekt g/m ²	Bruddlast ⁺ kg, våt		Bruddlast ⁺ kg, tørr	
				Uherdet	Herdet	Uherdet	Herdet
10	9	0,5	65,1	0,86	1,05	7,1	7,0
11	9	1,0	64,3	1,21	1,35	7,0	6,8
12	9	2,0	66,2	1,43	1,59	7,2	7,3

+) strimmelbredde 1,5 cm

Eksempel 13

Del 1 - Et poly-(N-methyldiallylaminohydroklorid) fremstilles på følgende måte: Inn i en flaske utstyrt med en magnetisk rører og inneholdende 545 g N-methyldiallylaminohydroklorid injiseres 1015 g dimethylsulfoxyd. Flasken med innhold avkjøles på isbad, og 35,3 g ammoniumpersulfat i form av 33%-ig oppløsning i dimethylsulfoxyd innføres i flasken. Flasken evakueres og fylles med nitrogen fem ganger, hvorefter temperaturen for flaskens innhold får stige til værelsetemperatur. Flasken neddykkes derefter i et bad ved 30°C og holdes ved denne temperatur i 96 timer, hvorefter flasken fjernes fra badet og luftes. Innholdet helles over i et stort volum aceton, hvorved erholdes et lysebrunt hygroskopisk faststoff. Det erholdte faste stoff fraskilles fra acetonet ved sentrifugering, vaskes med aceton, filtreres og tørkes under vakuum ved 50°C. Det erholdte poly-(N-methyldiallylaminohydroklorid) er vannoppløselig og har en RSV på 0,16, bestemt for en 0,1%-ig oppløsning i en vandig 1 molar natriumkloridoppløsning ved 25°C.

Del 2 - En N-methyldiallylaminohydroklorid-epiklorhydrinpolymer fremstilles på følgende måte: 518 g av det erholdte poly-(N-methyldiallylaminohydroklorid) oppløses i 1200 g vann i et reaksjonskar for å gi en oppløsning med pH på 0,7. Etter innstilling av oppløsningens pH på 8,5 med en 1 molar vandig oppløsning av natriumhydroxyd, tilsettes 421 g epiklorhydrin og derefter 307 g vann, og det erholdes en oppløsning inneholdende 30% reaksjonsfaststoffer. Innholdet av karet oppvarmes til 54-55°C, og reaksjonen følges ved hjelp av viskositetsmålinger med Gardner-Holdt-viskositetsrør. Når viskositeten når C+ på Gardner-Holdt-skalaen (etter ca. 90 minutter), fortynnes reaksjonsmediet for å gi en harpiksopp-

løsning med et totalinnhold av faststoffer på 5,4%, og harpiks-oppløsningen innstilles på en pH på 3,0 ved hjelp av 1 molar salt-syre. En del av den ovennevnte harpiksoppløsning (190,5 g) tørkes i en ovn ved 150°C i 3 timer, og det erholdes 5,4 g av et sprøtt, oransjegult faststoff som er følsomt overfor fuktighet og er lett oppløselig i vann.

Produktet fremstilt ifølge dette eksempel bedømmes brukt i laboratorieark i henhold til den fremgangsmåte som er angitt foran eksempel 1. En oppløsning av harpiksoppløsningen (betegnet som oppløsning A) og en 4,45%-ig vandig oppløsning av det tørrede harpiksprodukt (betegnet som oppløsning B) aktiveres begge ved innstilling av pH på 10-11 med natriumhydroxyd. De erholdte resultater er vist i tabell III.

Tabell III

Harpiks- oppløsn.	% har- piks tilsatt massen	Flate- vekt g/cm ²	Bruddlast ⁺ kg, tørr etter herd- ning	Bruddlast ⁺ kg, våt		Spreng- styrke kg/cm ²
				Uherdet	Herdet	
A	1,0	64,1	10,1	2,18	2,45	4,26
B	1,0	63,8	8,1	2,50	2,54	4,30

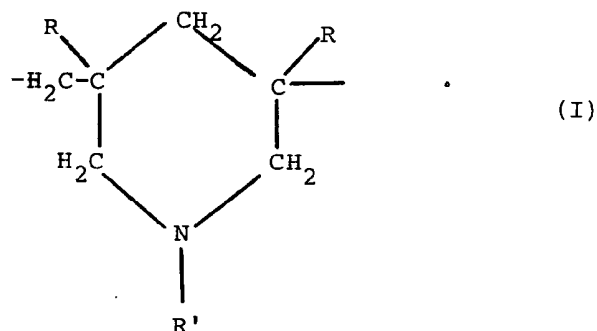
+) strimmelbredde 1,5 cm

P a t e n t k r a v

1. Syrestabilisert, i baser reaktiverbar harpiks for anvendelse for å gi forbedret våt- og tørrstyrke til papir og papirlignende produkter, k a r a k t e r i s e r t v e d at den er erholdt ved:

1) omsetning i vandig oppløsning av

(a) en lineær polymer inneholdende enheter av den generelle formel



hvor R er hydrogen eller en lavere alkylgruppe og R' er en alkylgruppe eller en alkylgruppe substituert med en carboxylat-, cyano-, ether-, amino-, amid-, hydrazid- eller hydroxylgruppe,

idet den lineære polymer er:

- i) en homopolymer av et N-substituert diallylamin eller en copolymer av et N-substituert diallylamin med et annet N-substituert diallylamin eller med diallylamin,
 - ii) en copolymer med enheter av formel (I) og enheter erholdt fra acrylsyre, methacrylsyre, eller disse syrers lavere alkylestere, amider eller nitriler, eller svoveldioxyd, eller
 - iii) en terpolymer av et N-substituert diallylamin, acrylamid og acrylsyre eller svoveldioxyd, med
- (b) 0,5-1,5 mol av et epihalogenhydrin pr. mol av tilstedeværende amin i polymeren, ved en temperatur i området 30-80°C og ved en pH i området 7-9,5 under dannelse av et vannoppløselig harpiksreaksjonsprodukt inneholdende epoxydgrupper, og derefter ved

2) omsetning av det harpiksholdige reaksjondprodukt i vandig oppløsning med 0,3 - 1,2 ekvivalenter av en vannoppløselig syre pr. ekvivalent epihalogenhydrin inntil epoxydgruppene er i det vesentlige omdannet til de tilsvarende halogenhydringrupper under erholdelse av en syrestabilisert harpiksoppløsning, eventuelt fulgt av tørking av denne under erholdelse av den syrestabiliserte harpiks i tørket form.

2. Harpiks ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den er erholdt ved bruk av saltsyre i trinn 2).

3. Harpiks ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den er erholdt ved omsetning av polymeren i trinn 1) med epiklorhydrin.

4. Harpiks ifølge krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den er erholdt ved syrestabilisering i trinn 2) av reaksjonsproduktet ifølge trinn 1) av poly-N-methyldiallylamin og epiklorhydrin.

5. Harpiks ifølge krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den er erholdt ved syrestabilisering i trinn 2) av reaksjonsproduktet ifølge trinn 1) av en N-methyldiallylamino-svoveldioxyd-copolymer og epiklorhydrin.