

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 822744 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **822744**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁵)
C07C 91/26
C07C 93/14
C07C 93/26

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **06.08.1982**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **06.08.1982**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **08.02.1983**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

07.08.1981 US 291,142

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Rohm and Haas Co, Independence Mall West, Philadelphia, Pa. 19105, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Winey, Donald Alfred, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Aromaattisia kvaternäärisiä ammoniumyhdisteitä, niiden polymeerejä, näitä sisältäviä polymeroitavikokoomuksia ja menetelmiä monomeerien ja polymeerien valmistamiseksi .

Aromatiska kvaternära föreningar, dessas polymerer, polymeriserbara kompositioner innehållande dessa samförfaranden för framställning av monomererna och polymererna.

Aromaattisia kvaternäärisiä ammoniumyhdisteitä, niiden polymeereja, näitä sisältäviä polymeroitavia kokoomuksia ja menetelmiä monomeerien ja polymeerien valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee aromaattisia kvaternäärisiä ammoniumyhdisteitä, menetelmiä näiden valmistamiseksi ja näiden käyttöä polymeroitavissa kokoomuksissa ja polymerointiprosessia. Keksintö koskee uusia monomeereja ja menetelmiä näiden valmistamiseksi ja käyttämiseksi.

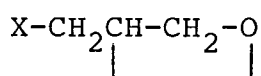
US-patenteissa 3 678 098 ja 3 702 799 selostetaan eräin yksityiskohdin sen alan nykytilaa, jossa annetaan epihalo-hydriinien reagoida useiden eri orgaanisten yhdisteiden kanssa suuren tuotevalikoiman aikaansaamiseksi. Nämä patentit koskevat erityisesti tyydyttämättömien happoesterimonomeerien tuotantoa, mukaanluettuna akryyli- tai metakryylihappo, hyödyllisten kvaternääristen ammoniummonomeerien tuottamiseksi, jotka kykenevät reagoimaan vinyylityydyttämättömyyttä sisältävien monomeerien kanssa additiopolymeroinnilla.

Vaikka näissä patenteissa ja niissä mainituissa alan aikaisemmissa menetelmissä aikaansaadaan hyödyllisiä yhdisteitä, niissä ei paljasteta hyödyllisiä additiopolymeroituvia kvaternäärisiä ammoniummonomeereja, jotka sisältävät myös aromaattisia funktionaalisia ryhmiä.

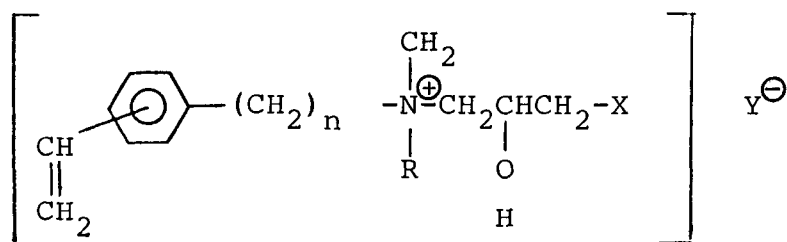
Tämä keksintö kohdistuu ryhmään kvaternääristä ammoniumtyyppiä olevia fenyleeniä sisältäviä monomeereja, joita voidaan käyttää hyväksi polymeerientuotannossa, joilla on halutut fenyleeniryhmiin liittyvät ominaisuudet, huonontamatta niitä ominaisuuksia, jotka liittyvät kvaternäärisen ammoniumryhmän funktionaalisuuteen. Tällä tavoin tämän keksinnön monomeerien ja polymeerien käyttökelpoi-

suutta verrattuna US-patenteissa n:ot 3 678 098 ja 3 702 799 paljastettuihin voidaan laajentaa täyttämään erikoissovel-
lutusten vaatimukset ja/tai parantamaan haluttuja ominai-
suuksia.

Tämän keksinnön mukaisesti ar-vinyylifenyylenyylialkylenyyli-
dialkyyliamiinin vetyhapposuolan annetaan reagoida sopi-
vissa olosuhteissa epihalohydriinin kanssa, jolla on kaava



jossa X on haloatomi, kuten kloori-, bromi- tai jodiatomi
tai funktionaalisesti samantapainen ryhmä kuin halidit,
kuten syanidi, halohydroksipropyylidialkyyliar-vinyylifenyy-
lenyylialkylenyylikvaternäärysten ammoniumyhdisteiden muodos-
tamiseksi, joita voidaan esittää seuraavasti:

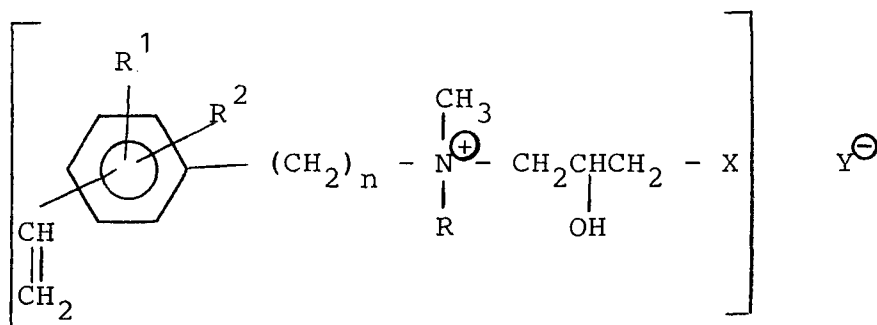


Edellä olevassa rakenteessa X on sama kuin yllä määritel-
tiin, n on kokonaisluku 1-4, Y on anioni, edullisesti jokin
seuraavista: bromidi, kloridi, nitraatti, sulfaatti ja ase-
taatti ja R on suoraketjuinen (C₁-C₄)-alkyyli tai suoraket-
juinen hydroksisubstituoitu (C₁-C₄)-alkyyli.

Yllä olevien yhdisteiden kuvaamistarkoituksessa koko selos-
tuksessa ja patenttivaatimuksissa sanonnan "ar-vinyylifenyy-
lenyylialkylenyyli" tarkoitetaan käsittävän kaikki vinyyli-
fenyylenyyliyhdisteet riippumatta vinyyliryhmän asemasta
rengasrakenteessa samoin kuin ne yhdisteet, joissa yksi tai
kaksi fenyleenirenkaan hiiliin kiinnittyneistä neljästä
vetyatomista on korvattu jollakin seuraavista: alemmalla,

kuten (C₁-C₄)alkyyli-, jodi-, bromi-, kloori-, alemmalla kuten (C₁-C₄)alkoksi-, amido-, monohydrokarbyyliamido-, dihydrokarbyyliamido-, hydrokarbyylioksi- ja karbonyylioksi-ryhmillä siinä määrin, että tällaiset ryhmät eivät häiritse yhdisteiden yleisiä ominaisuuksia, erityisesti kykyä muodostaa additiokopolymeereja ja näiden kopolymerien kykyä silloittua.

Näin ollen tämä keksintö kohdistuu myös halohydroksipropyylidialkyyli-ar-vinyylifenyylenyylialkylenyyli kvaternäärisiin ammoniumyhdisteisiin, joilla on yleinen kaava:



jossa X on halogeeniatomi;

n on kokonaisluku 1-4,

Y on anioni,

R on suoraketjuinen (C₁-C₄)-alkyyli- tai suoraketjuinen hydroksisubstituoitu (C₁-C₄)-alkyyli-ryhmä ja R¹ ja R² koostuvat riippumattomasti jostakin seuraavista: alempi alkyyli-, jodi-, bromi-, alempi alkoksi-, amido-, monohydrokarbyyliamido-, dihydrokarbyyliamido-, hydrokarbyylioksi-, karbonyylioksi-ryhmä ja vetyatomi.

Kuten yllä mainitusta voidaan nähdä tässä patenttihakemuksessa hyödyllisillä anioneilla ei tarvitse olla pinta-aktiivisia ominaisuuksia vedessä, joten ei-pinta-aktiiviset anionit muodostavat hyödyllisen anionien luokan. On kuitenkin mahdollista käyttää myös pinta-aktiivisia anioneja.

Tämän keksinnön eräässä toteutusmuodossa, joka on erityisen hyödyllinen näiden kvaternääristen ammoniumonien emulsiopolymeroinnissa, vastaioni $Y^{\ominus}$ on anioni, joka on pintaaktiivinen vedessä.

Tämän keksinnön lisäkohtien mukaisesti aikaansaadaan:

(i) Polymerointiprosessi polymeerin valmistamiseksi, jossa polymeroidaan yksi tai useampia yllä olevan kaavan yhdistettä valinnaisesti yhdessä vähintään yhden muun monoetyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin kanssa, jossa on kaavan $H_2C=C<$ ryhmä.

(ii) Prosessissa (i) käytettävä polymeroitava koostumus, joka sisältää yhtä tai useampaa yllä olevan kaavan yhdistettä sopivassa väliaineessa valinnaisesti yhdessä vähintään yhden muun monoetyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin kanssa, jossa on kaavan $H_2C=C<$ ryhmä.

(iii) Menetelmä kohdan (ii) koostumuksessa käytettäväksi sopivan monomeerin valmistamiseksi antamalla ar-vinyyli-fenyylenyylialkylenyyliidialkyliamiinin vetyhapposuolan reagoida epihalohydrinin kanssa, jolla on kaava

$$\text{halo}-CH_2-\underset{\boxed{CH_2-O}}{CH}$$

Keksintöä kuvataan jäljempänä keksinnön toteutusmuodon suhteen, jossa vinyylifenyylenyylialkylenyyliiryhmä on vinyylibentsyyliiryhmä (ts., jossa n yllä olevassa kaavassa on 1) ja jossa R on metyyliiryhmä, X on klooriatomi ja $Y^{\ominus}$ on nitraatti. Tämä tapahtuu vain kuvaamissyistä.

Monomeerit on sopiva valmistaa vastaavasta tertiäärisestä amiinista, joka konvertoidaan vetyhapposuolaksi. Happosuolan voidaan sitten antaa varovasti reagoida hallituissa olosuhteissa, jotka ovat samantapaiset kuin US-patentissa 3 678 098 kuvatut, kvaternäärisen ammonium-

monomeerin valmistamiseksi. Tyypillisessä esimerkissä valmistetaan typpihapon vesiliuos ja ar-vinyylibentsyyli-dimetyyliamiinia lisätään hitaasti; neutralointireaktiota jatketaan, kunnes liuoksen pH saavuttaa arvon n. 6,0-6,5 lämpötilan noustessa n. 25°C:sta n. 37°C:een. Sen jälkeen lisätään epikloorihydriini yhdessä tertiäärisen amiinin loppuosan kanssa. Liuoksen pH-arvoa seurataan jatkuvasti ja pidetään hieman happamasta neutraaliin, ts. arvossa n. 6,5-7,5 lisäämällä tarvittaessa natriumkarbonaatin 10 %:sta vesiliuosta. Kun eksoterminen reaktio on mennyt olennaisesti loppuun, lisää typpihappoa ja H₂O:ta lisätään happaman liuoksen aikaansaamiseksi, jossa aktiivisten aineosien väkevyys on 25 % (laskettuna lisätyn amiinin ja epikloorihydriinin summasta jaettuna liuoksen kokonaispainolla). Saatu tuote on kloorihydroksipropyylidimetyyli-ar-vinyylibentsyyliammoniumnitraatin liuos. Lyhyesti yhteenvetona menetelmä monomeerin valmistamiseksi voidaan tämän vuoksi nähdä tertiäärisen amiinin konversiona vetyhapposuolaksi, mitä seuraa vetyhapposuolan reaktio happamissa olosuhteissa epihalohydriinin kanssa, mitä seuraa lisähapotus ja -laimennus väkevyystasolle, jota halutaan monomeeriliuoksen lopulliseen käyttöön. On huomattava, että kun tertiäärisen amiinin vetyhapposuola on kerran muodostettu, reaktio epihalohydriinin kanssa voidaan suorittaa millä tahansa edellä mainitussa US-patentissa 3 678 098 kuvatulla menetelmällä, erityisesti esimerkeissä ja osassa, joka alkaa sarakkeen 1 riviltä 68 ja päättyy sarakkeen 2 riville 17.

Tämän keksinnön tarkoituksiin käytetty epihalohydriini voi olla esimerkiksi epijodihydriini tai epibromihydriini. On kuitenkin edullista käyttää epikloorihydriiniä. On havaittu, että on olemassa riippuvuus reaktionopeuden (epihalohydriinin reaktiossa amiinivetyhapposuolan kanssa) ja aminotyyppissä olevien R-substituenttien luonteen välillä. Tästä syystä on yleensä edullista, että R on metyyli-ryhmä.

Kaikesta huolimatta pitäytyminen yllä esitettyssä R:n määritelmissä voi saada aikaan hyväksyttävät aminosuolojen reaktionopeudet minkä tahansa epihalohydriinin kanssa.

Määrätyn vetyhapposuolan valinta ei ole kriittistä; vaikka joko hydrojodidi tai hydrobromidi ovat hyödyllisiä, on yleensä edullista käyttää kloorivetyhapon tai typpihapon happosuolaa. Rikkihapon tai etikkahapon kanssa muodostetut vetyhapposuolat ovat käyttökelpoisia, mutta nämä hapot eivät ole edullisia.

Kuten esimerkeistä nähdään, tämän keksinnön monomeerit on sopiva valmistaa ja varastoida vesiliuoksina. Tämä ei ole kuitenkaan kriittinen rajoitus ja haluttaessa ne voidaan väkevöidä ja/tai eristää reaktioväliaineesta, johon ne on liuotettu poistamalla vesi esimerkiksi haihduttamalla tyhjiössä.

Seuraavissa esimerkeissä laitteisto koostuu kolvista, joka on varustettu sekoittajalla, lämpömittarilla, pH-elektrodilla, palautusjäähdyttäjällä ja lisäyssuppilolla. Ioni-vaihdettua vettä käytetään kaikissa esimerkeissä.

Esimerkki 1

Kolviin panostettiin 80 g vettä ja 21,5 g typpihapon vesiliuosta, joka sisälsi sitä 7,59 milliekvivalenttia (mekv.) grammaa kohti (hapon kokonaispanos 163,2 mekv.). Suunnitteen 90 % ar-vinyylibentsyyliidimetyyliamiinin stökiometri-
sestä määrästä, joka tarvittiin hapon neutraloimiseen, lisättiin sitten hitaasti. Lämpötila kohosi 25°C:sta n. 37°C:een. Kun pH saavutti alueen 6,0-6,5, amiinin syöttö lopetettiin ja 15,1 g (163,2 mekv.) epikloorihydriiniä lisättiin yhtenä lisäyksenä. Loppuosa tertiääri-
sestä amiinista, suunnitteen 16 mekv. lisättiin myös. Kvaternoituminen alkoi ja pH kohosi välille 7,0-7,5. Suunnitteen 2-5 minuutin kuluttua alkoi eksoterminen

reaktio ja se jatkui noin 25 minuuttia, kunnes lämpötila saavutti n. 45°C :n maksimin. Reaktiolämpötila pidettiin tällä lämpötilatasolla ja pH-arvoa seurattiin jatkuvasti ja pidettiin alueella 6,5-7,5 natriumkarbonaattilisäyksen (tarvittaessa 10 %:sta Na_2CO_3 :n vesiliuosta). Noin 3 tunnin kuluttua 45°C :ssa reaktio oli mennyt loppuun ja pH säädettiin arvoon 4-5 typpihapolla. Seos laimennettiin vedellä (suunnilleen 23 g) 25 %:sen aktiivisen aineosan väkevyyden aikaansaamiseksi (määritettynä amiinilisäyksen ja epikloorihydriinilisäyksen summana jaettuna liuoksen kokonaispainolla). Reaktioliuos suodatettiin sitten kloorihydroksipropyli-N,N-dimetyyli-ar-vinyylibentsyyliammonium-nitraatin kirkkaan, vaaleankeltaisen liuoksen saamiseksi.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 menettely toistettiin, paitsi että tertiäärinen amiini oli N-hydroksietyyli-N-metyyli-ar-vinyylibentsyyliamiini ja typpihapon vesiliuos sisälsi suunnilleen 11,1 mekv./g happoa. Kvaternoitumisreaktio ei ollut itsessään eksoterminen. Lisälämpöä oli syötettävä 50°C :n lämpötilan saavuttamiseksi. Neljän tunnin kuluttua 50°C :ssa konversio oli n. 69 %. Lisää epikloorihydriiniä lisättiin ja lämmitys jatkui vielä kaksi tuntia suunnilleen 85 %:n konversion saavuttamiseksi. Kun reaktioseos jätettiin seisomaan yli yön, kvaternoituminen oli mennyt olennaisesti loppuun. 30°C :ssa systeemi oli samaa ruskea liuos, joka sisälsi 25 paino-% aktiivista kvaternääristä monomeeria, kloorihydroksipropyli-N-hydroksietyyli-N-metyyli-ar-vinyylibentsyyliammoniumnitraattia. Lämpötiloissa välillä $20-25^{\circ}\text{C}$ systeemi erottui kahdeksi faasiksi.

Aminotypessä olevat substituentit vaikuttavat merkittävästi näiden uusien kvaternääristen ammoniummonomeerien reaktionopeuteen ja tuotantoon. Niinpä esimerkiksi kun esimerkin 1 dimetyyliyhdiste on hyödyllinen ja reaktio edistyy itsestään, dietyyli-, di-isopropyli- ja

dihydroksietyyliamiinit eivät ole sopivia haluttujen amiinien valmistukseen. Mikäli yksi tertiäärisessä aminityypessä olevista substituentteista on metyyli-ryhmä eikä toinen ole liian pitkä, ts. ei yli noin neljän hiiliatomin pituinen, tehokkaat reaktionopeudet ovat mahdollisia lämpöä lisäämättä.

Esimerkit 3-6

Esimerkki 2 toistettiin taulukossa 1 luetelluilla amiineilla vastaavien kvaternääristen monomeerien tuottamiseksi. Kuten esimerkin 2 tapauksessa, havaittiin yleensä, että vaadittiin hieman lisälämpöä reaktion initioimiseksi ja ylläpitämiseksi ja tämä lämmöntarve lisääntyi tertiäärisen amiinin substituenttien hiiliketjun pituuden kasvaessa.

Taulukko I

Esimerkki	ar-vinyylibentsyyli-amiini	Tuotettu kvaternäärinen monomeeri
3	N-etyyli, N-metyyli	kloorihydroksipropyyli-N-etyyli-N-metyyli-ar-vinyylibentsyyliammoniumnitraatti
4	N-i-propyyli, N-metyyli	kloorihydroksipropyyli-N-i-propyyli-N-metyyli-ar-vinyylibentsyyliammoniumnitraatti
5	N-butyli, N-metyyli	kloorihydroksipropyyli-N-butyli-N-metyyli-ar-vinyylibentsyyliammoniumnitraatti
6	N-hydroksipropyyli, N-metyyli	kloorihydroksipropyyli-N-hydroksi-N-propyyli-metyyli-ar-vinyylibentsyyliammoniumnitraatti

Kaikkissa tapauksissa havaittiin yleensä edulliseksi käyttää ylimäärin epikloorihydriiniä.

Esimerkit 7-12

Alkeeniketjun pituuden lisääminen fenyleeniryhmän ja tertiäärisessä amiinissa olevan aminotyper välillä tuottaa

jonkin verran samantapaisen vaikutuksen kuin mitä havaittiin käytettäessä pitempiketjuisia alkyyliiryhmiä amiiniyhdisteessä, ts. on jonkin verran vaikeampaa initioida reaktiota ja reaktio kestää jonkin verran pitempään. Tämä vaikutus ei ole niin selvä kuin siinä tapauksessa, jossa molemmat aminotyypeen jäävät ryhmät ovat muita kuin metyyliiryhmiä. Menetellen kuten esimerkissä 1, mutta käyttäen ar-vinyylifenyylenyyliipropenyylidimetyyliamiinia, tertiäärinen amiini neutraloitiin typpihapon vesiliuoksella (-16,3 mekv., 7,5 mekv./g, 15,3 g) ja kvaternoitiin sitten epikloorihydriinillä (116,3 mekv., 10,7 g). Kvaternäärinen monomeeri tuotettiin keltaisena liuoksena (25 % aktiivista aineosaa). Kun esimerkit 2-6 toistettiin ar-vinyylifenyylenyyliipropenyylialanalogeilla, reaktiot vaativat huomattavasti lämpöä initiointiin ja huomattavasti lämpöä reaktion ylläpitämiseen, esimerkin 6 analogi oli erikoisen vaikea saada reagoimaan ja reaktio oli paljon hitaampi.

Esimerkit 13-24

Esimerkkien 1-12 toistaminen korvaamalla epikloorihydriini epibromihydriinillä aikaansai kvaternoinnin olennaisesti kuten esimerkeissä 1-12. Reaktiivisuuden ja reaktionopeuden muutokset eivät olleet riittävän merkittäviä puolustaakseen jonkin halohydriinin käyttöä toiseen nähden ja valinta määräytyy etupäässä tuotteeseen haluttujen ominaisuuksien ja reagenssien hinnan mukaan.

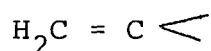
Esimerkit 25-48

Edellä olevat esimerkit toistettiin, paitsi että typpihappo korvattiin kloorivetyhapolla. Reaktionopeudessa tai reaktion määrässä oli vain vähäistä muutosta mahdollisten erojen ollessa niitä, joita normaalisti tavataan annettaessa tertiääristen amiinien reagoida happojen kanssa amiinisuolojen muodostamiseksi. Kulloisenkin hapon valinnan sanelee etupäässä systeemi, jossa saatua monomeeria on käytettävä ja se vaikutus, joka happo-ioneilla on systeemiin.

Tämän keksinnön kvaternääriset ammoniummonomeerit ovat polymetoitavia ja tähän tarkoitukseen voidaan käyttää suoraan niiden vesiliuoksia. Mitä tahansa tunnettua vapaa-radikaalittyyppistä polymerointi-initiaattoria, joka on tehokas vesipitoisissa systeemeissä, voidaan käyttää. Esimerkkejä ovat t-butyylhydroperoksidi, ammoniumpersulfaatti ja alkalimetallipersulfaatit kuten natrium- tai kaliumpersulfaatti. Niitä käytetään tavanomaisen 0,1-2 paino-%:n määrä laskettuna monomerin painosta. Niitä voidaan käyttää natriumhydrosulfiitin tai muiden pelkistävien aineiden kanssa redoksisysteemissä. Vaihtoehtoisesti polymerointi voidaan suorittaa valokemiallisella säteilyllä.

Emulsiopolymerointimenettelyt ovat erityisen tehokkaita kvaternääristen ammoniummonomeerien polymerointiin. Emulgaattoreina voidaan käyttää t-oktyyli- tai t-nonyyli-fenoksi-polyetoksietanoleja, joissa on n. 10-50 tai useampia oksietyleeniryhmiä, oktadekyyliamiinisulfaattia, sykloheksyyli-dietyyli(dodekyyli)amiinisulfaattia, oktadekyyli-trimetyyliammoniumbromidia, polyetoksiamiineja tai kahden tai useamman tällaisen emulgaattorin seoksia.

Mitä tahansa etyleenisesti tyydyttämätöntä monomeeria, jossa on ryhmä



voidaan polymeroida tämän keksinnön kvaternääristen monomeerien kanssa sellaisissa olosuhteissa, että polymerointiväliaine pidetään happamissa olosuhteissa, edullisesti alle pH-arvon 6. Niinpä tällä menetelmällä on mahdollista tuottaa kyseessä olevien kvaternääristen monomeerien homopolymeereja ja/tai kopolymeereja edellä mainitun US-patentin 3 678 098 kvaternääristen monomeerien kanssa. Lisäksi on mahdollista kopolymeroida kyseessä olevia uusia monomeereja minkä tahansa monoetyleenisesti tyy-

dyttämättömien monomeerien kanssa, joita on kuvattu US-patentissa 3 702 799 alkaen sarakkeen 4 riviltä 51 ja jatkuen sarakkeen 5 riville 22.

Seuraavissa esimerkeissä etyyliakrylaattia käytetään puhtaasti esimerkin vuoksi kuvaamaan kvaternääristen monomeerien kopolymerointia. Mitä tahansa etyleenisesti tyydyttämättömiä monomeereja, joissa on sopiva ryhmä, voidaan kuitenkin käyttää kopolymerointiin.

Esimerkki 49

Tähän esimerkkiin käytettyjä reaktiosysteemejä kuvataan taulukossa II:

Taulukko II

Reaktioseos A:

vettä (521 g); emulgaattoria^{x)} (27,5 g); $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,1 %:nen vesiliuos, 36 g); Versene-liuosta (1 %:nen vesiliuos, 9,9 g); etikkahappoa (0,10 g); etyyliakrylaattia (180 g).

Liuos 1: natriumsulfoksyalaattiformaldehydiä (0,36 g 27 g:ssa vettä)

Liuos 2: natriumhydrosulfiittia (0,10 g 5 g:ssa vettä)

Liuos 3; emulgaattoria^{x)} (27,5 g 34 g:ssa vettä)

Liuos 4: natriumsulfoksyalaattiformaldehydiä (1,44 g 110 g:ssa vettä)

Reaktioseos B:

vettä (225 g); emulgaattoria^{x)} (27,5 g); kvaternääristä monomeeria^{xx)} (25 % aktiivisia aineosia, 108 g); etyyliakrylaattia (693 g); di-isopropyylibentseenihydroperoksidia (55 % aktiivista aineosaa, 5,2 g)

^{x)} t-oktyylifenoksipolyetoksietanolia (40 oksietyleeniryhmää)

^{xx)} kloorihydroksipropyyli-N,N-dimetyyli-ar-vinyylibent-syyliammoniumnitraattia, vesiliuos esimerkistä 1.

Reaktioseos A valmistettiin panostamalla aineosat erikseen kolviin, joka oli varustettu sekoittajalla, lämpömittarilla, jossa oli automaattinen lämpötilan säätö, lisäys-suppiloilla, typen syöttöputkella ja palautusjäähdyttäjällä. Panosta sekoitettiin ja huuhdeltiin typellä 60 minuutin ajan, jossa vaiheessa huuhtelu poistettiin nesteestä, mutta annettiin pyyhkäistä kolvin läpi. Polymerointi initioitiin sitten lisäämällä di-isopropylibentseeni-hydroperoksidia (55 % aktiivista aineosaa, 1,3 g) ja liuos 1 ja liuos 2. Reaktioseoksen lämpötila oli välillä 20-25°C. Alle n. 5 minuutissa alkoi eksoterminen reaktio, joka kohotti lämpötilan välille 55-65°C n. 5-10 minuutin aikana. Suunnilleen 5 minuuttia huippulämpötilan saavuttamisen jälkeen lisättiin liuos 3 sekoittaen n. 5 minuutin ajan. Liuos 4 ja reaktioseos B emulsiona lisättiin sitten kolviin tasaisesti kolmen tunnina aikana. Reaktioastia jäähdytettiin sisällön pitämiseksi lämpötilavälillä 55-60°C. Syötön päätyttyä panosta pidettiin tässä lämpötilassa n. 15 minuuttia ennenkuin lisättiin 1,6 g di-isopropylibentseenihydroperoksidia ja natriumsulfoksylaattiformaldehydiä vedessä käynnistyskatalysaattoriksi. Vielä 30 minuutin kuluttua samassa lämpötilassa reaktio oli mennyt loppuun. Reaktioseos jäähdytettiin sitten ja suodatettiin. Tuote oli maitomainen valkoinen suspensio, joka sisältää suunnilleen 45,6 % kiinteitä aineita, mikä edustaa 97,8 %:n konversiota märkäkumiasteella 0,03 %, pH-arvolla 3,0 ja viskositeetilla 60 cP (0,06 Ns/m²) (neula n:o 3 nopeudella 30 rpm).

Esimerkki 50

Esimerkki 49 toistettiin, paitsi että käytetty kvaternäärinen monomeeri oli kloorihydroksipropyli-N-hydroksietyyli-N-metyyli-ar-vinyylibentsyyliammoniumnitraattiliuoksen vesiliuos, joka oli valmistettu esimerkin 2 mukaisesti. Jälleen kerran saatiin maitomainen valkoinen

liuos, joka sisälsi 45,8 % kuiva-aineita ja edusti 98,2 %:n konversiota, märkäkumin määrällä 0,02 %, ph-arvolla 2,9 ja viskositeetilla 40 cP ($0,04 \text{ Ns/m}^2$) (neula n:o 3 nopeudella 30 rpm).

Esimerkit 51-64

Taulukossa III luetellaan edulliset kopolymeerit kopolymerointiin tämän keksinnön uusien kvaternääristen monomeerien kanssa. Kun etyyliakrylaatti molemmissa esimerkeissä 49 ja 50 korvattiin jollakin näistä monomeereista, reaktio sujui olennaisesti kuten edellä mainituissa esimerkeissä 49 ja 50 kuvattiin vastaavan polymeerin valmistuksen yhteydessä.

Taulukko III

Edullinen monomeerisysteemi

Metyyliakrylaatti

Butyyliakrylaatti

Metyylimetakrylaatti/styreeni, 1:1 (painosta laskettuna)

Metakryylihapo

Akryylihapo

Butyyliakrylaatti/styreeni, 1:1 (painosta laskettuna)

Akrylinitriili

On huomattava, että tämän keksinnön kvaternääriset monomeerit voidaan myös homopolymeroida olennaisesti samoissa olosuhteissa kuin kopolymerointiin käytettiin. Tällaisten homopolymeerien käyttö on kuitenkin huomattavasi rajoitetumpaa, sillä homopolymerointi ei tee mahdolliseksi kopolymeroinnilla saatua suurta vaihtelua polymeerien ominaispiirteissä. Edellä mainitussa US-patentissa 3 702 799 kuvataan sarakkeen 7 riveillä 10-37 muiden kvaternääristen ammoniumhomopolymeerien käyttöjä paperin märkälujuuden parantamiseksi ja höytälöintiaineina. US-patentissa 3 702 799 kuvataan myös eri polymeerien käyttöä kuiduissa ja niiden antistaattisia värjäys- ja

kosteutta säilyttäviä ominaisuuksia (sarake 5, rivit 23-41) ja kyseessä olevia kopolymeereja voidaan käyttää samalla tavoin.

Tämän keksinnön kopolymeerien pääkäytöt ovat paperin valmistuksessa märkälujuutta antavina aineina ja sähkönjohtavuusapuaaineina erilaisten sähköä johtavien papereiden valmistuksessa sähköstaattisia kuvanjäljennössysteemejä varten. Eräitä näistä ominaispiirteistä kuvataan seuraavissa esimerkeissä:

Esimerkit 65 ja 66

Esimerkeissä 49 ja 50 kuvattuja polymeeriemulsioita käytettiin ei-kudottujen kankaiden sitomiseen. Raionkarstakudoksia, jotka painoivat 17 g/m^2 ja sisälsivät 0,5 % polyvinyylialkoholia olevaa esisidontamateriaalia, kyllästettiin vesikylvyillä, jotka sisälsivät 15 % sanottujen emulsioiden kuiva-aineita ja 0,5 % NaHCO_3 :a aktivaattoreina. Kuivauksen jälkeen huoneenlämpötilassa kudokset olivat absorboineet 22 % ko. polymeereja.

Näiden polymeerien kovettuminen on helppo osoittaa mittamalla käsiteltyjen kudosten märkävetolujuudet erilaisten vanhennus- ja lämmityskäsittelyjen jälkeen valvotussa suhteellisessa kosteudessa. Tulokset esitetään seuraavassa taulukossa IV:

Taulukko IV

Polymeeri-emulsio	Vesimärkävetolujuus (g/cm leveyttä poikkisuunnassa)		
	Vanhennettu 2 min. 115°C :ssa	Vanhennettu 1vrk $21^\circ\text{C}/65\% \text{ RH}$	Vanhennettu 7 vrk $21^\circ\text{C}/65\% \text{ RH}$
Esimerkki 49	53	28	40
	90	70	45
Esimerkki 50	45	31	36
Polymeeri A	92	65	89
Polymeeri B	103	14	21

Polymeeri A = 97 etyyliakrylaattia/3 metakryylioksietyyli-dimetyyli-kloorihydroksipropyliammoniumnitraattia (vrt. US-3 678 098).

Polymeeri B = 96 etyyliakrylaattia/4 (N-metylooliakryyliamidi: akryyliamidia, 1:1) (vrt. US-3 157 562) (korjaava lämpö-kovetuksen säätö)

RH = suhteellinen kosteus

Esimerkki 67

Polymeeri A korvattiin esimerkissä 49 tuotetulla emulsiolla (ks. määritelmä taulukossa IV edellä) värjättävän päällysteen tuottamiseksi polypropyleeninukkausalustaa varten (ks. US-patentti 4 014 645). Polymeeri A korvataan samalla emulsiolla lasikankaalle tarkoitettuna pigmentin sideaineena (ks. esimerkit US-patentissa 4 009 314). Molemmissa tapauksissa polymeriemulsio toimii vastaavalla tavalla kuin esimerkeissä, joissa käytetään polymeria A näissä kahdessa patentissa.

Esimerkit 68-71

Kolviin, joka on varustettu sekoittajalla, lämpömittarilla, jossa on automaattinen lämpötilan säätö, lisäyssuppilolla, typen syöttöputkella ja palautusjäähdyttäjällä, panostetaan vettä (300 g) ja $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:n 0,10 %:sta vesiliuosta (4 g) ja sisältö lämmitetään 75°C :een typpi-atmosfäärissä. Valmistetaan kaksi liuosta. Ensimmäinen määritellään taulukossa V seuraavasti.

Taulukko V

Reaktioliuos 1

Esimerkki 68

Kvaternäärisen monomeerin ("kvat") 25 %:sta vesiliuosta esimerkistä 1 (440 g); akryyliamidia (90 g); vettä (150 g); HNO_3 :a pH-arvoon 3.

Esimerkki 69

Sama kuin esimerkki 68 mutta 280 g "kvat", 130 g akryyliamidia ja 270 g vettä.

Esimerkki 70 (vertaileva)

Sama kuin esimerkki 68 mutta "kvat" on kloorihydroksyylipropyyli-N,N-dimetyylimetakryyliamidopropyyliammoniumnitraatti (320 g), 120 g akryyliamidia ja 240 g vettä.

Esimerkki 71 (vertaileva)

Sama kuin esimerkki 68 mutta "kvat" on metakryylioksietyyli-dimetyylikloorihydroksipropyyliammoniumnitraatti (380 g), 105 g akryyliamidia ja 240 g vettä.

Toinen liuos koostui 100 g:sta vettä ja 0,72 g:sta 70 %:sta t-butyylhydroperoksidia. Isoaskorbiinihappoa (0,50 g) lisättiin ensimmäiseen reaktioastiaan, mitä seurasivat syöttöliuokset 1 ja 2 samanaikaisesti ja tasaisesti kahden tunnin aikana samalla, kun lämpötilaa pidettiin n. 75°C:ssa. Suunnilleen puolivälissä syöttöä vielä 0,50 g isoaskorbiinihappoa syötettiin reaktiokolviin. Kun syötöt olivat päättyneet, lämpötilaa pidettiin 75°C:ssa kolmekymmentä minuuttia ja 0,10 g isoaskorbiinihappoa ja 0,14 g t-butyylhydroperoksidia lisättiin sitten ja lämmitystä jatkettiin vielä 30 minuuttia. Tämän ajan kuluttua reaktioseos jäähdytettiin. Liuosten fysikaalisia ominaispiirteitä kuvataan taulukossa VI.

Taulukko VI

Polymeeriliuosten fysikaaliset ominaisuudet

Esimerkki	Väri	Kirkkaus	Kuiva- aineita %	Viskositeetti cp x) Ns/m ²	pH	
68	vaal.kelt.	samea	22,2	280	0,28	4,6
69	-"-	"	20,5	40	0,04	3,0
70	tumman meri- pihkan vär.	hieman samea	22,4	80	0,08	4,1
71	vaalean me- ripihkan värinen	"	22,3	160	0,16	2,8
			x) neula n:o 3 nopeudella 30 rpm			

x) neula n:o 3 nopeudella
30 rpm

Jokainen edellä kuvatuista hartseista testattiin märkä-lujuusominaisuuksien suhteen laboratoriossa valmistetuilla käsiarkeilla (ks. US-3 702 799, sarake 10, alkaen riviltä 15 taulukkoon, tekniikan yksityiskohtien suhteen). Näiden kokeiden tulokset löytyvät seuraavasta taulukosta VII.

Taulukko VII

Märkälujia papereita, joissa on koehartseja

Hartsi: Aktivoitu 10 %:n kuiva-ainepitoisuudella 105 %:lla Na_2CO_3 :a (laskettu emäksestä, joka tarvitaan epoksin muo-
dostamiseen), vanhennettu 1 tunti, laimennettuna 1 %:n kuiva-ainepitoisuuteen ja lisätty massaan.

Paperiraaka-aine: Valkaisematon voimapaperimassa, jau-
hettu kevyesti 13°C :een Schopper Riegler-jauhatusasteeseen,
pH 7,4.

Paperi: käsiarkit, valmistettu neliöpainolla $65,1 \text{ g/m}^2$.

Käsittely (% hart- sia massasta)	Kovetet- tuna 1) kg/m	28 vrk van- hennus kg/m	Tehokkuus (%) Kymene'n paino/ esim. paino 2)
0,25 Esimerkki 68	55,4	55,4	100
0,35 "-	60,7	64,3	91
0,50 "-	66,1	73,2	85
0,25 Esimerkki 69	48,2	50,0	84
0,35 "-	53,6	58,9	79
0,50 "-	62,5	64,3	64
0,25 Esimerkki 70 ³	46,4	53,6	94
0,35 "-	51,8	58,9	79
0,50 "-	60,7	66,1	67
0,30 Esimerkki 71 ³	28,6	-	27
0,50 "-	33,9	-	22
0,15 Kymene 557H ⁴	39,3	39,3	-
0,25 "-	57,1	55,4	-
0,35 "-	69,6	67,9	-
0,50 "-	75,0	76,8	-

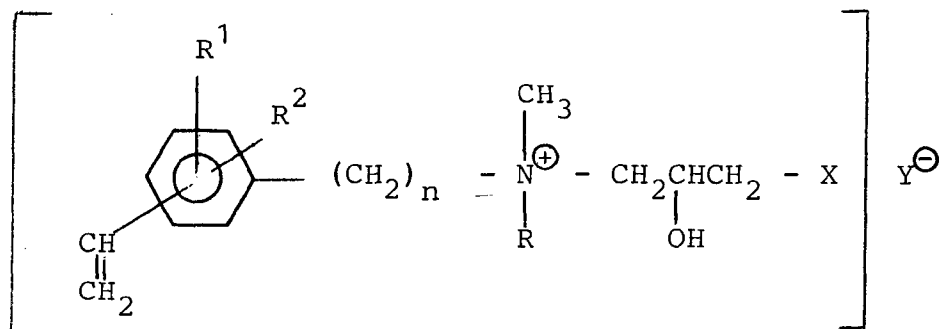
- 1) 99°C:isessa uunissa 5 min.
- 2) Samalla märkälujuudella
- 3) Alan aikaisempi polymeeri
- 4) Ei vaadi aktivointia

Kuten esimerkeistä 68 ja 69 taulukossa VII voidaan nähdä, tämän keksinnön polymeerit ovat melko edullisesti verrattavissa kahteen alan aikaisempaan, esimerkkien 70 ja 71 materiaaliin ja standardikaupalliseen materiaaliin Kymene 557H.

Tulokset osoittavat, että tämän keksinnön polymeerit vaativat aktivointia NaHCO_3 :lla tai sen vastineella, mikäli näillä polymeereilla käsitellyn paperin tai ei-kudottujen kankaiden märkälujuudet on määrä täysin kehittää. Tämä ominaispiirre on havaittu myös alan aikaisemmilla US-patentin 3 702 799 polymeereilla. Toisin kuin näillä alan aikaisemmilla polymeereilla NaHCO_3 -aktivointi on kuitenkin tarpeeton nukkaliimasuorituskyvyn kehittämiseen näille polymeereille. Ammoniakki (0,06 % NH_3 laskettuna kuiva-aineista) (tyypillisesti muodostettu 28 %:sesta NH_3 :n vesiliuoksesta) on sopiva nukkaliima-aktivointiin, vaikkei se ole sopiva alan aikaisemmilla polymeereilla.

Patenttivaatimukset

1. Halohydroksipropyylidialkyyli-ar-vinyylifenyylenyyli-alkylenyylikvaternääriset ammoniumyhdisteet, t u n n e - t u t siitä, että niillä on yleinen kaava



jossa

X on halogeeniatomi

n on kokonaisluku 1-4

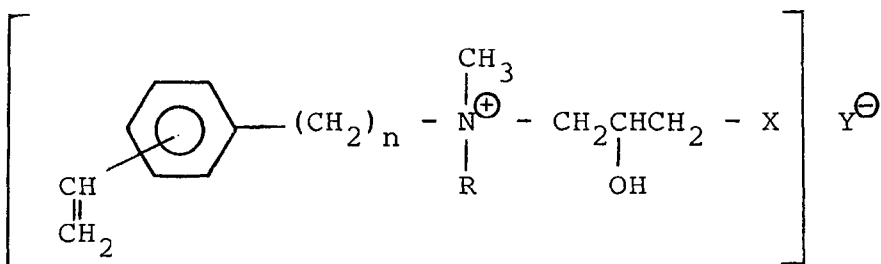
$\text{Y}^\ominus$ on anioni

R on suoraketjuinen C_1 - C_4 -alkyyli- tai hydroksisubstituoitu suoraketjuinen C_1 - C_4 -alkyyli-ryhmä ja

R^1 ja R^2 ovat riippumattomasti jokin seuraavista:

alempi alkyyli-, jodi-, bromi-, kloori-, alempi alkoksi-, amido-, monohydrokarbyyliamido-, dihydrokarbyyliamido-, hydrokarbyylioksi-, karbonyylioksiryhmä ja vetyatomi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset yhdisteet, t u n n e - t u t siitä, että niillä on yleinen kaava



jossa X, n, $\text{Y}^\ominus$ ja R ovat samoja kuin patenttivaatimuksessa 1 määriteltiin.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukaiset yhdisteet, t u n n e t u t siitä, että ne ovat halohydroksipropyylidialkyyli-

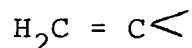
metyyli-ar-vinyylibentsyyliammoniumsuoloja tai halohydroksipropyylietyyylimetyyli-ar-vinyylibentsyyliammoniumsuoloja tai halohydroksipropyyli-i-propyyylimetyyli-ar-vinyylibentsyyliammoniumsuoloja tai halohydroksipropyylibutyyylimetyyli-ar-vinyylibentsyyliammoniumsuoloja tai halohydroksipropyylihydroksietyylimetyyli-ar-vinyylibentsyyliammoniumsuoloja.

4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukaiset yhdisteet, t u n n e t u t siitä, että X on klooriatomi ja $Y^{\ominus}$ on nitraattianioni.

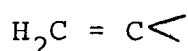
5. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukaiset yhdisteet, t u n n e t u t siitä, että X on klooriatomi ja $Y^{\ominus}$ on kloridi-ioni.

6. Polymeeri, t u n n e t t u siitä, että se sisältää yhden tai useamman missä tahansa edellä olevassa patenttivaatimuksessa esitetyn yhdisteen yksikköjä.

7. Polymeeri, t u n n e t t u siitä, että se sisältää yhden tai useamman missä tahansa patenttivaatimuksessa 1-5 esitetyn yhdisteen yksikköjä ja jonkin määrän vähintään yhden muun monoetyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin yksikköjä, jossa monomeerissa on ryhmä, jolla on kaava

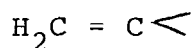


8. Polymeeri, t u n n e t t u siitä, että se sisältää korkeintaan 50 paino-% yhden tai useamman missä tahansa patenttivaatimuksessa 1-5 esitetyn yhdisteen yksikköjä ja vähintään 50 paino-% vähintään yhden muun monoetyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin yksikköjä, jossa monomeerissa on ryhmä, jolla on kaava

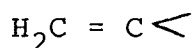


9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että se sisältää yhden tai useamman patenttivaatimuksessa 4 esitetyn yhdisteen yksikköjä.

10. Polymerointiprosessi polymeerin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että polymeroidaan yhtä tai useampaa missä tahansa patenttivaatimuksessa 1-5 esitettyä yhdistettä yhdessä vähintään yhden muun monoetyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin kanssa, jossa on ryhmä, jolla on kaava



11. Polymeroitava koostumus, joka sopii käytettäväksi patenttivaatimuksen 10 mukaisessa prosessissa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää yhtä tai useampaa missä tahansa patenttivaatimuksessa 1-5 esitettyä yhdistettä sopivassa väliaineessa valinnaisesti yhdessä vähintään yhden muun monoetyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin kanssa, jossa on ryhmä, jolla on kaava



12. Menetelmä monomeerin valmistamiseksi, joka sopii käytettäväksi patenttivaatimuksen 11 mukaisessa koostumuksessa, t u n n e t t u siitä, että annetaan ar-vinyyli-fenylennylialkylenyylidialkyyliamiinin vetyhapposuolan reagoida epihalohydriinin kanssa, jolla on kaava $X-CH_2-\underline{CH-CH_2}-O$, jossa X on sama kuin patenttivaatimuksessa 1 määriteltiin, yhden tai useamman minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-5 mukaisen yhdisteen muodostamiseksi.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR

GB P 1143 361 (G 03 c 1/82)

NO

SE

US P 3011918 (117-201), 2941969 (260-29.6),
 4017440 (C08F 212/08), 4152201 (D21 H 3/40),
 4234381 (D21 H 3/40)

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

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

16.11.-87

Eira Ylilampi

Allekirjoitus