



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTEGNINGSSKRIFT Nr. 132549

(51) Int. Cl.² D 21 H 3/58

(21) Patensøknad nr. 2926/69
(22) Inngitt 12.07.69
(23) Løpedag 12.07.69

(41) Alment tilgjengelig fra 17.01.70
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 18.08.75

(30) Prioritet begjært 16.07.68, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 17 71 814

(54) Oppfinnelsens benevnelse Hjelpesoffer ved papirfremstilling.

(71)(73) Søker/Patenthaver BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
D-509 Leverkusen-Bayerwerk,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner ZIEMANN, Heinz, Leichlingen,
TROEMEL, Gerhard, Pesch bei Köln,
LEHMANN, Wolfgang, Leverkusen,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Britisk patent nr. 1035296
US patent nr. 2926117, 3250664, 3320215

Oppfinnelsens gjenstand er hjelpestoffer for økning av retensjonen av fibre, fyllstoffer og pigmenter ved papirfremstilling, for hurtigere avvanning av papirråstoff-suspensjoner og for opparbeidelse av bakvann fra papirmaskiner ved filtrering, sedimentering og flotasjon, hvor hjelpestoffene inneholder høymolekylære vannoppløselige aktivstoffer som er fremstilt ved innvirkning av forbindelser som er polyfunksjonelle overfor aminogruupper, på basiske polyamider oppløst eller dispergert i vann, hvilke polyamider er laget ut fra flerverdige aminer og dikarboksylsyrer eller aminokarboksylsyrer inneholdende minst 3 C-atomer, eller deres laktamer, idet man til 1 val basiske aminogruupper i de basiske polyamider har brukt mindre enn 1 Val reaktive grupper i de polyfunksjonelle forbindelser.

Oppfinnelsen vedrører altså hjelpestoff for økning av retensjon av fibre, fyllstoffer og pigmenter ved papirfremstillingen for hurtigere avvanning av papirstoffssuspensjoner og til opparbeidelse av papirmaskinavvann ved filtrering, sedimentering og flotasjon, inneholdende som virksomt stoff høymolekylære vannoppløselige omsetningsprodukter av overfor aminogruupper polyfunksjonelle forbindelser (a) og i vann oppløste eller dispergerte basiske polyamider (b), idet hjelpestoffet er karakterisert ved at de basiske polyamider (b) er blitt fremstillet ved omsetning av flerverdige aminer med minst to aminogruupper som kan danne amider og minst en ytterligere primær, sekundær eller tertiær aminogruppe, 4 til 10 karbonatomholdige alifatiske dikarboksylsyrer og 5 til 8 karbonatomholdige ω -aminokarboksylsyrer eller deres laktamer, idet man på 1 Val av de i de basiske polyamider (b) inneholdte basiske aminogruppe anvender mindre enn 1 Val reaktive grupper, fortrinnsvis 0,6-0,01

132549

Val reaktive grupper i de polyfunksjonelle forbindelser (a).

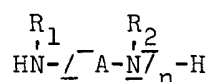
Basiske polyamider som er vannoppløselige eller dispergerbare i vann, og som ligger til grunn for aktivstoffene i henhold til oppfinnelsen, er reaksjonsprodukter mellom

- a) polyaminer med minst to aminogrunder som kan danne amider og minst en ytterligere primær, sekundær eller tertiær aminogruppe. Disse polyaminer kan likeledes eventuelt foreligge i blanding med diaminer som inneholder primære eller sekundære aminogrunder, hvorved mengden av disse diaminer er så stor at man pr. mol primære, sekundære eller tertiære aminogrunder som foreligger i tillegg til de minst to aminogrunder som kan danne amider, tilsetter inntil 20 mol% diaminer,
- b) alifatiske eller aromatiske dikarboksylier, spesielt mettede alifatiske dikarboksylier eller deres funksjonelle derivater som anhydrier, estere, halvestere eller amider, inneholdende 4 til 10 C-atomer, og
- c) aminokarboksylier eller deres laktamer inneholdende minst 3 karbonatomer.

Som polyaminer a) som inneholder minst to aminogrunder som kan danne amider og minst en ytterligere primær, sekundær eller tertiær aminogruppe, nevnes eksempelvis:

Etyl-bis-(3-amino-propyl)-amin,
 2-hydroksyetyl-bis-(3-amino-propyl)-amin,
 1,3-bis-(2-aminoetylamin)-propan,
 N-(3-amino-propyl)-tetrametylendiamin,
 N,N'-bis-(3-amino-propyl)-tetrametylendiamin,
 1,6-bis-(2-amino-etylamin)-heksan,
 1,6-bis-(3-amino-propylamin)-heksan,
 bis-(6-amino-n-heksyl)-amin,
 metyl-bis-(3-amino-propyl)-amin,
 3-(3-dietylamin-propylamin)-propylamin,
 tris-(3-amino-propyl)-amin,
 2,2'-bis-(2-amino-etylamin)-dietyleter,
 1,4-bis-(3-amino-propylamin)-cykloheksan,
 benzyl-bis-(3-amino-propyl)-amin,
 N,N'-bis-(3-amino-propyl)-1,3-diaminometyl-benzen,

1,3-bis-(3-amino-propylamino-metyl)-benzen og
N-(2-amino-etyl)-piperazin,
og særlig polyalkylenpolyaminer med formelen



hvor

A betegner en C₂-C₈-alkylenrest,

R₁ og R₂ uavhengig av hverandre betegner hydrogen eller en C₁-C₁₀-alkylrest som eventuelt er substituert med en hydroksy- eller aminogruppe og

n betegner et tall på 2 til 5,

f.eks. di-propylen-(1,2)-triamin, tri-propylen-(1,2)-tetramin og særlig dietylentriamin, trietylentetramin, tetraetylen-pentamin eller bis-(3-amino-propyl)-amin.

Når det gjelder diaminer som eventuelt benyttes i tillegg til polyaminene for fremstilling av de vannoppløselige basiske polyamider, dreier det seg f.eks. om: etylendiamin, N-(2-hydroksyetyl)-etylendiamin, N,N'-dimetyl-etylendiamin, 1,2-diamino-propan, 1-amino-3-metyl-amino-propan, 1,6-diaminohexan, 1,4-diaminocyklohexan, 1,3-bisamino-metyl-benzen og piperazin.

Som dikarboksylsyrer nevnes eksempelvis: mettede alifatiske dikarboksylsyrer som ravsyre, glutarsyre, adipinsyre eller sebacinsyre, umettede alifatiske dikarboksylsyrer som maleinsyre eller fumarsyre, alifatiske eterdikarboksyler som diglykolsyre og aromatiske dikarboksylsyrer som isoftalsyre eller tereftalsyre.

Som aminokarboksyler eller deres laktamer nevnes f.eks.: 3-amino-3,3-dimetyl-propionsyre, 4-amino-butansyre, 6-amino-heksansyre, 8-amino-oktansyre, 11-amino-undekansyre og 12-aminododekansyre henholdsvis 3,3-dimetyl-azetidinon-(2), pyrrolidon-(2), 6-kaprolaktam, 8-kapryllaktam, 11-undekanlaktam og 12-dodekanlaktam.

Mengdeforholdene mellom de aktuelle komponenter for fremstilling av polyamidene lar seg enkelt bestemme ved forførsøk i hvert enkelt tilfelle. I alminnelighet vil foreliggende oppfinnelses aktivstoffer benytte slike polyamider som er fremstilt ut fra flerverdige aminer, dikarboksyler og aminokarboksyler henholdsvis deres laktamer i molforhol

132549

mellom 0,8 til 1,6 : 1 : 0,1 til 4, fortrinnsvis i mengdeforhold på 1 til 1,2 : 1 : 0,1 til 2. Jo mindre molforholdet mellom de flerverdige aminer oppført under a) og de øvrige nevnte polyamiddannende komponenter er, desto lavere er innholdet av det fremstilte polyamid av basisk nitrogen. Ved tilsvarende valg av komponenter og molforhold kan man således variere polyamidenes innhold av basisk nitrogen innenfor visse grenser, og spesielt nedsette dette innhold i ønsket grad slik at aktivstoffene i henhold til oppfinnelsen oppviser optimale egenskaper på grunn av et lavt innhold av kationiske grupper.

Fremstillingen av polyamidene kan foretas på vanlig måte, f.eks. ved at man oppvarmer komponentene under utelukkelse av oksygen i flere timer til temperaturer mellom 150-250°C, først under vanlig trykk og deretter under nedsatt trykk, hvorved man for å unngå for sterk mørkfarging av polyamidene tilsetter små mengder hydrazinhydrat eller hydrazider.

Som forbindelser som er polyfunksjonelle overfor aminogrupper egner det seg for fremstilling av aktivstoffene i henhold til oppfinnelsen spesielt slike bi- eller høyere funksjonelle forbindelser som i vandig oppløsning vil reagere fullstendig med de aminogrupper som finnes i de basiske polyamider ved pH-verdier over 6, fortrinnsvis over 8. Som forbindelser som er polyfunksjonelle overfor aminogrupper nevnes eksempelvis: α,ω -alkyldihalogenider, som 1,2-diklorethan, 1,2-dibrometan, 1,2-diklorpropan, 1,3-diklorpropan, 1,6-diklorheksan, ω,ω' -dihalogenetere som 2,2'-diklordietyleter, bis-(β -klor-isopropyl)-eter, bis-(4-klor-butyleter); halogenhydriner henholdsvis epihalogenhydriner som epiklorhydrin, 1,3-diklor-propanol-(2), bis-(3-klor-2-hydroksypropyl)-eter, 1,4-diklor-2,3-epoksy-butan, bis-epoksyforbindelser som 1,2,3,4-diepoksybutan, diglycidyletere; etan-1,2-bis-glycidyleter, butan-1,4-bis-glycidyleter, ω -halogenkarboksylsyrehalogenider som kloracetylklorid, 2-klorpropionylklorid, 3-klorpropionylklorid, 3-brompropionylbromid, vinylforbindelser som divinyleter, divinylsulfon, metylenbisakrylamid, N,N',N"-triakryloyl-heksahydro-s-triazin, videre 4-klormetyl-1,3-dioksolanon-(2) og 2-klor-etyl-klormausyreester, videre halogenhydrogensyreester, alkyl- eller arylsulfonsyreester, svovelsyrehalvestere,

klormaursyreestere, 3-klor-2-hydroksypropyletere og glycidyletere av polyalkylenoksyder, som f.eks. polyetylenoksyder, samt omsetningsprodukter mellom 1 - 50 mol alkylenoksyder, som etylenoksyd og/eller propylenoksyd med 1 mol to- eller flerverdige polyoler eller andre forbindelser inneholdende minst to aktive hydrogenatomer.

Man kan også bruke slike produkter i henhold til oppfinnelsen hvor man i stedet for et enhetlig utgangsstoff har gått ut fra en blanding av komponenter.

For fremstilling av aktivstoffer i henhold til oppfinnelsen lar man forbindelser som er polyfunksjonelle overfor aminogrupeer innvirke i en slik mengde på de basiske polyamider at man pr. 1 Val basiske aminogrupeer i polyamidene benytter mindre enn 1 Val, f.eks. 0,9 til 0,01 Val, fortrinnsvis 0,6 - 0,01 Val, av reaktive grupper i de polyfunksjonelle forbindelser.

Mengdeforholdene utmåles fortrinnsvis slik at de minste mengder av forbindelser polyfunksjonelle overfor aminogrupeer som fører til mangedobling av de basiske polyamidens molekylvekter ikke i vesentlig grad overskrides. De minstemengder forbindelser som er polyfunksjonelle overfor aminogrupeer som skal brukes for å komme frem til aktivstoffer med ønsket høy molekylvekt, henholdsvis oppløsninger med ønsket viskositet, er hovedsakelig avhengig av de basiske polyamider man går ut fra og kan lett fastslås ved forprøver i hvert enkelt tilfelle.

Fremstillingen av aktivstoffer i henhold til oppfinnelsen kan skje på forøvrig kjent måte, f.eks. ved at man blander basiske polyamider og forbindelser polyfunksjonelle overfor aminogrupeer, og rører disse ved en totalkonsentrasjon på 10 - 50 vekt% i vandig medium ved pH-verdier over 6 og temperaturer mellom 0 - 95°C så lenge at en prøve av reaksjonsblandingen i form av en 10%-ig vandig oppløsning ved 25°C oppviser en viskositet på minst 20 cP. Forbindelsene polyfunksjonelle overfor aminogrupeer kan herved tilsettes i flere porsjoner til den vandige polyamidløsning. Innholdet av aktivstoffer i reaksjonsoppløsningen som fortrinnsvis ligger på mellom 10 og 25 vekt%, innstilles på ønsket sluttverdi ved fortykning med vann hvis reaksjonen gjennomføres ved

132549

høyere konsentrasjon. I mange tilfeller det en fordel for å avslutte reaksjonen etterat den ønskede viskositet er nådd å innstille reaksjonsoppløsningenes pH på $\text{pH} \leq 6$, fortrinnsvis pH 4 - 5 ved tilsetning av syre som f.eks. saltsyre, svovelsyre, fosforsyre eller eddiksyre.

For å øke retensjonen av fibre, fyllstoffer og pigmenter samt avvanningshastigheten av papirmassesuspensjoner ved fremstilling av papirbaner ved tilsetning av aktivstoffer i henhold til oppfinnelsen, kan man gå frem på forøvrig kjent måte og fortrinnsvis slik at man tilsetter aktivstoffene i form av fortynnede vandige oppløsninger til råstoffssuspensjonen (massesuspensjonen) foran stoffutløpet, hvorved tilsetningspunktet eller doseringsstedet bør velges slik at man oppnår en god fordeling av hjelpestoffet i råstoffssuspensjonen, men unngår en for lang kontakttid. Mengden av aktivstoffer som tilsettes for å oppnå ønsket retensjonsgrad og/eller avvanningsaksellerasjon kan fastslås ved forprøver uten vanskeligheter; og i alminnelighet benyttes med fordel 0,01 - 0,5 vekt% aktivstoffer regnet på papirets tørrvekt. Tilsetning av aktivstoffer i henhold til oppfinnelsen foran stoffutløpet i en papirmaskin har dessuten fordelaktige virkninger ved opparbeidelsen av papirmaskinbakvann ved filtrering, flotasjon eller sedimentering, idet aktivstoffenes koagulerende virkning letter adskillelsen av papirråstoffpartiklene fra papirmaskinavvannet.

Ved anvendelse av aktivstoffer i henhold til oppfinnelsen som hjelpestoffer ved opparbeidelse av papirmaskinbakvann ved filtrering, flotasjon eller sedimentering kan man likeledes gå frem på forøvrig kjent måte og fortrinnsvis slik at man tilsetter de aktuelle aktivstoffer i form av fortynnede vandige oppløsninger til papirmaskinbakvannet forut for innløpet i stoffoppfangeren. Den mengde aktivstoffer som må tilsettes for å oppnå en tilstrekkelig koagulering av papirråstoffbestanddelene i bakvannet avhenger av bakvannets sammensetning og fastslås enkelt i hvert tilfelle ved forprøver, og i alminnelighet er mengder på 0,01 til 2 gram aktivstoff pr. m^3 bakvann tilstrekkelig.

De i US-patenter nr. 3.320.215 og 3.250.664 omtalte innvirkningsprodukter eller hjelpestoffer resp. våtfastmidler av polyfunksjonelle forbindelser på vannoppløselige

basiske polyamider av polyalkylenpolyaminer, alifatiske dikarboksylysyrer og laktamer adskiller seg fra hjelpestoffene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen ved at for deres fremstilling anvendes på 1 Val av de i de basiske polyamider inneholdte basiske aminogrupper mer enn 1 Val reaktiv gruppe i de polyfunksjonelle forbindelser og på denne måte fåes selvnettdannende hjelpestoffer som på grunn av deres funksjonelle grupper formår å reagere med cellulosefibre. Forbindelsen som anvendes ifølge oppfinnelsen fremstilles derimot under anvendelse av mindre enn 1 Val reaktive grupper i de polyfunksjonelle forbindelser pr. Val basiske aminogrupper i de basiske polyamider, er derfor praktisk talt ikke selvnettdannende og har ingen funksjonelle grupper som kan reagere med cellulosefibre.

Hjelpestoffene i henhold til oppfinnelsen er anvendbare på mange områder og meget virksomme. Virkningen er i stor grad uavhengig av suspensjonens eller bakvannets pH-verdi og av papirmassens type, pigmenttypen og fyllstofftypen, som tjener som råstoffer til papirfremstillingen og er vesentlig overlegen overfor virkningen av de i US-patent nr. 3.320.215 omtalte hjelpestoffer av overskytende epiklorhydrin på vannoppløselige basiske polyamider av polyaminer og dikarboksylysyrer. Det skal fremheves at aktivstoffene i henhold til oppfinnelsen praktisk talt ikke påvirker hvitheten av papiret, spesielt papir som er fremstilt av bleket masse og at aktivstoffene også går meget godt sammen med de ofte anvendte optiske virkningsmidler. Dette gjelder også ved anvendelse som hjelpestoff under opparbeidelse av papirmaskinbakvann, som i alminnelighet helt eller delvis kjøres i kretsløp tilbake til massesuspensjonene. Videre kan de aktuelle aktivstoffer eventuelt også kombineres med andre vanlige tilsetninger for papirfremstillingen, f.eks. reagenser som øker våtstyrken, naturlige eller syntetiske limmidler og vannoppløselige farvestoffer uten at det inntrer noen ugunstig sidevirkning. Særlig egner produktene seg som fikseringsmiddel for oppløselige papirfarvestoffer inneholdende anioniske grupper. Disse verdifulle virkninger og egenskaper av hittil kjente papirhjelpestoffer ikke i samme grad.

De aktivstoffer som er oppført i de følgende eksempler er fremstilt på følgende måte:

132549

Aktivstoff 1.

a) I et reaksjonskar med gassinnledningsrør og kjøler tilsettes 108 gram (1,05 mol) dietyltri-amin og 146 gram (1 mol) adipinsyre samt 57 gram (0,5 mol) ϵ -kaprolaktam samt 7 gram (0,04 mol) adipinsyrehydrazid. Blandingen oppvarmes under omrøring og gjennombobling av oksygenfritt nitrogen i løpet av 3 - 4 timer ved 190°C, hvorved reaksjonstemperaturen økes fra 150 til 190°C på en slik måte at det dannede vannet avdestilleres jevnt. Etter at ca. 35 gram vann og små mengder dietyltri-amin er avdestillert, fortsettes røringen av reaksjonsblandingen ved 190 til 180°C under nedsatt trykk (20 - 50 mm Hg) så lenge til totalt 50 gram destillat er oppfanget, deretter avkjøles til 130°C og man tilsetter samme vektmengde (270 gram) vann. Den fremstilte 50%-ige vandige oppløsning av basisk polyamid har en viskositet på 350 - 500 cP ved 25°C og en ekvivalentvekt på ca. 420.

b) I et reaksjonskar med tilbakeløpskjøler tilsettes en blanding av 420 gram (1 Val) av denne 50%-ige polyamidoppløsning, 428 gram vann og 16,8 gram (0,17 mol) 1,2-diklorethan, hvilket oppvarmes til 80 - 90°C og røres så lenge ved denne temperatur at oppløsningens viskositet stiger til ca. 250 cP ved 80°C, hvilket vanligvis tar 6 - 8 timer. Derpå tilsettes oppløsningen 150 gram vann og 60 gram konsentrert saltsyre og avkjøles. Den fremstilte 20%-ig vandige oppløsning av det dannede aktivstoff har en pH-verdi på 4 - 5 og viskositet 200 - 300 cP ved 25°C.

Aktivstoff 2.

En blanding av 420 gram (1 val) 50%-ig oppløsning av aktivstoff 1a), 445 gram vann og 25 gram (0,16 mol) 1,6-diklor-n-heksan oppvarmes til 85 - 90°C og røres ved denne temperatur inntil reaksjonsoppløsningen har en viskositet på ca. 200 cP, hvilket vanligvis inntreffer etter 20 - 25 timer. Derpå tilsettes 225 gram vann og avkjøles. Den 20%-ige oppløsning av aktivstoffet har en pH-verdi på 9 og viskositet 150 - 250 cP ved 25°C.

Aktivstoff 3.

En blanding av 420 gram (1 val) 50%-ig oppløsning av aktivstoff 1a) 658 gram vann og 192 gram (0,3 mol) polyetylenglykoldiklorid (molevekt 600) oppvarmes til 90 - 95°C og

132549

røres ved denne temperatur inntil oppløsningens viskositet har steget til 300 cP ved 90°C, hvilket er et faktum etter ca. 25 timers reaksjonstid. Deretter tilsettes oppløsningen 635 gram vann og man avkjøler. Den fremstilte 20%-ige vandige oppløsning har en pH-verdi på 9 og viskositet 100 - 200 cP ved 25°C.

Aktivstoff 4.

En blanding av 420 gram (1 val) 50%-ig oppløsning av aktivstoffet 1a), 555 gram vann og 45 gram (0,145 val) triglycidyleter fremstilt ut fra 1 mol trimetylolpropan, 10 mol etylenoksyd og 3 mol epiklorhydrin og med epoksyekvivalent på 310, røres ved 60 - 65°C inntil reaksjonsoppløsningens viskositet har steget til 150 cP ved 65°C. Herpå tilsettes oppløsningen 175 gram vann og 80 gram konsentrert saltsyre og avkjøles. Den fremstilte 20%-ige vandige oppløsning av aktivstoffet har en pH-verdi på 4 - 5 og viskositet 100 - 200 cP ved 25°C.

Aktivstoff 5.

a) 108 gram (1,05 mol) dietyltri-amin, 146 gram (1 mol) adipinsyre og 113 gram (1,0 mol) ε-kaprolaktam tilsettes 7 gram (0,04 mol) adipinsyredi- hydrazid, som ved fremstilling av aktivstoff (1a), for fremstilling av basisk polyamid. Den 50%-ige polyamidoppløsning som dannes ved tilsetning av samme vekt- mengde vann har en viskositet på 600 cP ved 25°C og ekvivalentvekt på 480.

b) I et reaksjonskar med tilbake- løpskjøler tilføres en blanding av 480 gram (1 val) av denne 50%-ige polyamidoppløsning, 485 gram vann og 19,8 gram (0,2 mol) 1,2-dikloretan som røres ved 80 - 90°C inntil oppløsningens viskositet har steget til ca. 200 cP ved 80°C, hvilket er tilfelle etter ca. 6 - 8 timers reaksjonstid. Deretter tilsettes 165 gram vann og 80 gram konsentrert saltsyre og avkjøles. Den fremstilte 20%-ige vandige oppløsning har en pH-verdi på 4 - 5 og en viskositet på 150 til 250 cP ved 25°C.

Aktivstoff 6.

a) 108 gram (1,05 mol) dietyltri-amin, 146 gram (1 mol) adipinsyre og 225 gram (2 mol) ε-kaprolaktam blir under tilsetning av 7 gram (0,04 mol) adipinsyredi- hydrazid, omsatt til basisk polyamid som ved fremstilling av aktivstoff

132549

1a). Polyamidoppløsningen som fremstilles ved tilsetning av samme vektmengde vann, og som ved lengre tids henstand ved romtemperatur går over til en pastaformet polyamidsuspensjon, har en ekvivalentvekt på 550.

b) I et reaksjonskar med tilbakeløpskjøler tilsettes en blanding av 550 gram (1 val) av denne 50%-ige polyamiddispersjon, 540 gram vann, 10 gram konsentrert saltsyre og 29,8 gram (0,3 mol) 1,2-diklorethan som røres ved 80 - 90°C inntil reaksjonsoppløsningens viskositet har steget til ca. 200 cP ved 85°C, hvilket er tilfelle etter ca. 10 til 12 timers reaksjonstid. Derpå tilsettes oppløsningen 250 gram vann og 35 gram konsentrert saltsyre og man avkjøler. Den dannede 20%-ige klare vandige oppløsning av det fremstilte aktivstoff har en pH-verdi på 4 til 5 og viskositet 150 til 250 cP ved 25°C.

Aktivstoff 7.

a) 161 gram (1,1 mol) trietylentetramin, 146 gram (1 mol) adipinsyre og 282 gram (2,5 mol) ϵ -kaprolaktam tilsettes 7 gram (0,04 mol) adipinsyrehydrazid for fremstilling av basisk polyamid på samme måten som beskrevet for fremstilling av aktivstoff 1a). Tilsetning av samme vektmengde vann gir en 50%-ig polyamidoppløsning som får en viskositet på 400 til 500 cP ved 25°C og en ekvivalentvekt på 450.

b) I et reaksjonskar med tilbakeløpskjøler innføres en blanding av 450 gram (1 val) av denne 50%-ige polyamidoppløsning, 455 gram vann, 19,8 gram (0,2 mol) 1,2-diklorethan som røres ved 80 - 90°C inntil oppløsningens viskositet har steget til ca. 300 cP ved 80°C, etter ca. 3 - 5 timer. Deretter tilsettes 100 gram vann og 130 gram konsentrert saltsyre og man avkjøler. Den fremstilte 20%-ige vandige oppløsning av aktivstoffet har en pH-verdi på 4 - 5 og viskositet på 250 - 350 cP ved 25°C.

Aktivstoff 8.

a) 130 gram (0,9 mol) metyl-bis-(3-amino-propyl)-amin, 17,5 gram (0,15 mol) 1,6-diamino-heksan, 146 gram (1 mol) adipinsyre og 56,5 gram (0,5 mol) ϵ -kaprolaktam røres under tilsetning av 7 gram (0,04 mol) adipinsyrehydrazid for fremstilling av basisk polyamid som beskrevet for fremstilling

132549

av aktivstoff 1a). Den 50%-ige polyamidoppløsning som fåes ved tilsetning av samme vektmenge vann har en viskositet på 400 til 500 cP ved 25°C og en ekvivalentvekt på 520.

b) En blanding av 520 gram (1 val av denne 50%-ige polyamidoppløsning, 550 gram vann og 9 gram (0,04 mol) butan-1,4-bis-glycidyleter røres ved 50°C inntil oppløsningens viskositet har steget til ca. 250 cP ved 50°C, hvilket vil si en reaksjonstid på ca. en halv time. Deretter tilsettes 200 gram vann og 70 gram konsentrert saltsyre og avkjøles. Den fremstilte 20%-ige oppløsning av aktivstoffet har en pH-verdi på 4 - 5 og viskositet 200 til 250 cP ved 25°C.

Aktivstoff 9.

a) 129 gram (1 mol) N-2-aminoetyl-piperazin, 146 gram (1 mol) adipinsyre og 56,5 gram (0,5 mol) ϵ -kaprolaktam røres under tilsetning av 7 gram (0,04 mol) adipinsyredihydrazid som beskrevet under fremstilling av aktivstoff 1a) for fremstilling av basisk polyamid. Tilsetning av samme vektmenge vann gir en 50%-ig polyamidoppløsning med viskositet 900 - 1000 cP ved 25°C og ekvivalentvekt 540.

b) En blanding av 540 gram (1 val) av denne 50%-ige polyamidoppløsning, 668 gram vann og 42 gram (0,45 mol) epiklorhydrin røres ved 60 til 70°C inntil viskositeten av oppløsningen har steget til ca. 150 cP ved 65°C, hvilket er tilfelle etter ca. 10 til 12 timers reaksjonstid. Deretter tilsettes 270 gram vann og 40 gram konsentrert salt, og man avkjøler.

Den 20%-ige dannede oppløsning av aktivstoffet har en pH-verdi på 4 til 5 og en viskositet på 100 til 120 cP ved 25°C.

Eksempel 1.

På en laboratoriepapirmaskin (fabrikkmerke Kämmerer) forarbeides 200 kg 0,5%-ig vandig suspensjon av et papirråstoff som består av

700	vektdele	bleket nåletresulfittcellulose
300	"	" løvtresulfittcellulose
200	"	kaolin
50	"	titandioksyd
10	"	handelsvanlig 50%-ig harpikslim
20	"	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ og

132549

1,5 vektdeler handelsvanlig hvitningsmiddel, under kontinuerlig dosering av 27,7 kg vann som inneholder 1 gram av en 20%-ig vandig oppløsning hvis fremstilling er beskrevet ovenfor under fremstilling av aktivstoff 1, til papir med en flatevekt på 80 gram/m². Ved tilsetning av hjelpestoffet oppnås en fremragende retensjon av småfibre og pigmenter. Dessuten nedsettes papirets hvithet bare i ytterst liten grad.

Hvis man erstatter den 20%-ige vandige aktivstoffoppløsning 1 med en 20%-ig vandig oppløsning av et av de ovenfor beskrevne aktivstoffer 2 til 9, fører dette likeledes til en utmerket retensjon av finstoffer, og papiret har likeledes høy hvithet.

Retensjonsvirkningen for aktivstoffene 1 til 9 er sammenfattet i nedenstående tabell 1. Som mål for retensjonsvirkningen tjener papirets askeinnhold og bakvannets tørre inndampningsrest. Videre fremgår av tabell 1 også aktivstoffenes påvirkning på papirets hvithetsgrad. Dessuten fremgår det tekniske fremskritt som bringes med produktene i henhold til oppfinnelsen i forhold til de kjente lignende produkter på papirområdet. Produkt 1 i tabellen er et hjelpestoff fremstilt ifølge eksempel 1 i britisk patent 1.035.296 ut fra epiklorhydrin og et vannoppløselig basisk polyamid av tetraetylenpentamin og adipinsyre og produkt II er et produkt ifølge eksempel 2 i US-patent nr. 3.320.215 fremstilt ut fra overskytende epiklorhydrin på vannoppløselig basisk polyamid av dietylentriamin, trietylentetramin, ε-kaprolaktam og adipinsyre.

T A B E L L 1

Retensjonsvirkning for hjelpestoffer 1 til 9 samt produkter I og II

Aktivstoff	Papirets askeinnhold i vektprosent	Tørr inndampningsrest fra avvannet, gram/liter	Papirets hvithet ^a
uten	11,7	0,878	108,3
1	16,8	0,325	104,2
2	16,5	0,367	104,5
3	16,0	0,385	104,7
4	16,3	0,352	104,9
5	16,1	0,336	105,0
6	15,9	0,390	105,2
7	16,6	0,305	103,6
8	16,7	0,310	103,2
9	16,8	0,313	104,3
I	15,6	0,486	97,4
II	15,0	0,514	102,1

a) Målt med Elrepho-apparat fra fabrikk Carl Zeiss, hvithetsgråden (W) ble utregnet etter formel $W = R_y - 3(R_x - R_z)$, hvor måleverdierne R_x , R_y og R_z er de aktuelle remisjonsgrader for normfargeverdiene X, Y og Z. Som hvit standard tjente magnesiumoksydpulver.

132549

Eksempel 2.

Malegraden for en 0,2%-ig papirmassesuspensjon av slimmalt avfallspapir bestemmes på vanlig måte etter Schopper/Riegler. Deretter tilsettes 1 kg av suspensjonen 4 gram eller 8 gram 0,02%-ig vandig oppløsning av et produkt som er fremstilt i form av 20%-ig vandig oppløsning som beskrevet under aktivstoff 1. Etter omrøring måles papirmassens malegrad på nytt under samme betingelser. Ved tilsetning av hjelpestoff 1 nedsettes papirråstoffets malegrad betraktelig og derved oppnås ved papirfremstillingen en hurtigere avvanning av papirbanen.

Hvis man istedenfor den 0,02%-ige vandige oppløsning av hjelpestoff 1 tilsetter en 0,02%-ig vandig oppløsning av et av aktivstoffene 2 til 9, fører disse likeledes til betraktelig nedsettelse av malegraden. De nedsatte malegradverdier oppnådd ved tilsetning av aktivstoff 1 til 9 er sammenfattet i følgende tabell 2.

Tabell 2.

Malegradnedsettelse av avfallspapirmasse ved tilsetning av hjelpestoffer 1 til 9.

Hjelpestoff	Malegradnedsettelse i % regnet av utgangsmalegraden ved tilsetning av	
	4 gram	8 gram
	0,02%-ig oppløsning av hjelpestoff pr. 1 kg 0,2 %-ig papirmassesuspensjon	
1	15,0	21,6
2	13,3	20,0
3	11,7	18,3
4	11,7	18,3
5	13,3	20,0
6	11,7	18,3
7	16,6	21,6
8	15,0	20,0
9	13,3	18,3

Eksempel 3.

Bakvannet fra fremstilling av limt og ulimt tyngre innpakningspapir (råstoff avfallspapir), med en pH på 4,5 - 4,8, henholdsvis 7,0-7,3, tilsettes foran innløpet i flotasjonsmasseoppfangeren 2 gram 20%-ig vandig produktoppløsning pr.

1 m³ bakvann, idet produktet er fremstilt som under aktivstoff 1.

I begge tilfeller oppnås en fremragende klaringsvirkning, hvorved faststoffinnholdet i bakvannet synker fra ca. 1600 mg/liter til ca. 20 - 30 mg/liter. Det klare vannet kan benyttes som fortynningsvann ved fremstilling av optisk hvittet papir.

Hvis man erstatter den 20%-ige vandige oppløsning av hjelpestoffet 1 med en 20%-ig vandig oppløsning av et aktivstoff beskrevet under 2 til 5, oppnås likeledes en fremragende klaringsvirkning. Anvender man de 20%-ige vandige oppløsninger inneholdende hjelpestoffer 1 til 9 i samme mengder for klaring av bakvann som dannes ved fremstilling av skrivepapir, med askeinnhold på 8%, og under tilsetning av et handelsvanlig hvitningsmiddel, oppnås meget god flotasjonsvirkning og papirets hvithet påvirkes ikke i negativ retning av de gjenvundne fibre og fyllstoffer som atter benyttes som råstoffer.

P a t e n t k r a v :

1. Hjelpestoff for økning av retensjon av fibre, fyllstoffer og pigmenter ved papirfremstillingen for hurtigere avvanning av papirstoffsuspensjoner og til opparbeidelse av papirmaskinavvann ved filtrering, sedimentering og flotasjon, inneholdende som virksomt stoff høymolekylære vannoppløselige omsetningsprodukter av overfor aminogruupper polyfunksjonelle forbindelser (a) og i vann oppløste eller dispergererte basiske polyamider (b), k a r a k t e r i s e r t v e d at de basiske polyamider (b) er blitt fremstillet ved omsetning av flerverdige aminer med minst to aminogruupper som kan danne amider og minst en ytterligere primær, sekundær eller tertiær aminogruppe, 4 til 10 karbonatomholdige alifatiske dikarboksylsyrer og 5 til 8 karbonatomholdige ω-amino-karboksylsyrer eller deres laktamer, idet man på 1 val av de i de basiske polyamider (b) inneholdte basiske aminogruupper anvender mindre enn 1 val reaktive grupper, fortrinnsvis 0,6 - 0,01 val reaktive grupper i de polyfunksjonelle forbindelser (a).

132549

2. Hjelpestoff som angitt i krav 1, hvor man har benyttet basiske polyamider fremstilt ved omsetning av di-etylentriamin, trietylentetramin, tetraetylenpentamin eller bis-(3-amino-propyl)-amin.
3. Hjelpestoff som angitt i krav 1-2, k a r a k - t e r i s e r t v e d at man for deres fremstilling og som forbindelser som er polyfunksjonelle overfor amino-grupper har brukt bifunksjonelle forbindelser hvor de reaktive grupper utgjøres av halogenatomer og/eller epoksygrupper.
4. Hjelpestoff som angitt i krav 1-3, k a r a k - t e r i s e r t v e d at man for deres fremstilling og som forbindelser som er polyfunksjonelle overfor aminogrupeer har benyttet trifunksjonelle forbindelser hvor de reaktive grupper utgjøres av halogenatomer og/eller epoksygrupper.