



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 57765

C (45) Patentti myönnetty 10 10 1980
Patent meddelat

(31) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 F 8/32, 120/56

(21) Patentihakemus — Patentsökning	1503/73
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	10.05.73
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	10.05.73
(41) Tulut julkiksi — Blivit offentlig	12.11.73
(44) Nähtävääksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.06.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	11.05.72
Japani-Japan(JP) 47016/72	

- (71) Sumitomo Chemical Company, Limited, No. 15, Kitahama 5-chome, Higashi-ku, Osaka-shi, Osaka-fu, Japani-Japan(JP)
- (72) Mamoru Suzuki, Toyonaka-shi, Osaka-fu, Eiichi Hirata, Toyonaka-shi, Osaka-fu, Sigenori Taziri, Ibaragi-shi, Osaka-fu, Japani-Japan(JP)
- (74) Leitzinger Oy
- (54) Menetelmä veteenliukenevan kationisen karbamoyylipolymerin valmistamiseksi - Förfarande för framställning av vattenlöslig katjonisk karbamoylpolymer

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä veteenliukenevan kationisen karbamoyylipolymerin valmistamiseksi, jossa karbamoyylipolymeeri, jonka keskimääräinen molekyylipaino on vähintään 100 000 ja joka polymeeri on polyakryyliamidi, polymetakryyliamidi, akryyliamidin kopolymeeri tai metakryyliamidin kopolymeeri reagoi formaldehydin ja amiinin kanssa tai amiini-formaldehydiadduktin kanssa, joka on valmistettu amiinista ja aldehydistä liuottimessa ja lämpötilassa 20-50°.

Kationista suurimolekyylipainoista höytelöivää ainetta on pidetty eräänä ihanteellisimmista höytelöivistä aineista höytelöintimekanismin kannalta, ja erityisesti käytännössä laadultaan ylivoimaisia ovat kationi-modifioidut polyakryyliamidit. Teollisuudessa on kuitenkin vaikeaa jauhaa polyakryyliamiineja ja saada suurimolekyylipainoiseksi polymeeriksi. Lisänä on vielä tuotteen pysyvyys ongelma. Näistä syistä polymeerejä markkinoidaan noin 5 %:na laimeana vesiliuoksena, jonka käsittelyyn ja pysyvyyteen liittyy vielä haittoja. Siten on ollut olemassa tarve kehittää jauhemaisia kationi modifioituja polyakryyliamidihartseja.

Eräitä tällaisia on jo esitetty japanilaisissa patenttijulkaisuissa JP-8226/1969 ja 20994/1969. Japanilaisen patenttijulkaisun JP-8226/1969 mukaisella menetelmällä, jossa akryyliamidi polymeroidaan etikkahappoestereiden liuottimissa, jotka sisältävät pienen määrän vettä, ja välittömästi aminoalkyloidaan syntynyt polyakryyliami-

din suspensio kationi-modifioiduiksi polymeereiksi, on kuitenkin haittana veden ja etikkahappestereiden huono yhteensopivuus, joka rajoittaa yhtenäisesti liunneen veden määrän alle noin 5 %. Turvonnutta polymeeriä ei muodostu tällöin riittävästi, ja aminoalkyloinnin reaktionopeus on erittäin hidas, josta johtuen modifioimisaste on epätyydyttävä. Toisaalta lämpötilojen nostaminen reaktionopeuksien lisäämiseksi aiheuttaa geelilytyneen polymeerin muodostumista.

Japanilaisen patenttijulkaisun JP 20994/1969 menetelmällä, jossa polyakryyliamidi aminoalkyloidaan järjestelmässä, jossa järjestelmän vesiliuos suspentoidaan neste-mäisiin aromaattisiin hiilivetyihin tai tyydyttyneisiin, veteen sekoittumattomiin alifaattisiin hiilivetyihin, ja vesi poistetaan järjestelmästä tislaamalla atseo-trooppisesti, jolloin saadaan jauhemaisia kationimodifioituja polymeereja, on myös haittana se, että on vaikea saada aikaan perinpohjainen kosketus reaktioaineiden ja polyakryyliamidin välillä, mikä johtaa erittäin alhaiseen kationi-modifiointi-asteeseen. Lisäksi kondensaation aikana tapahtuu huomattavasti polymeerihiukkasten kasaantumisesta johtuvaa kokkaroitumista, jolloin on vaikea saada hyödyllisiä kationi-modifioituja polymeereja.

Nyttemiin on havaittu, että jauhemainen polyakryyliamidi suspentoidaan veden ja sellaisen orgaanisen liuottimen seokseen, joka liukenee veteen ja joka ei kykene liuottamaan polyakryyliamidia, lieteeksi, joka sen jälkeen aminoalkyloidaan, jolloin voidaan saada jauhemaisessa muodossa kationi-modifioituja polymeereja niinkin lievissä reaktio-olosuhteissa kuin huoneenlämpötilassa polymeerihiukkasten muodon muuttumatta lainkaan.

Käsillä olevan keksinnön mukaisesti tuodaan esiin menetelmä kiinteiden (jauhemaisten) veteen liukenevien kationisten karbamoyylipolymeerien valmistamiseksi, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että valmistetaan jauhemainen veteenliukeneva kationinen karbamoyylipolymeeri käyttämällä reaktiossa veden ja ainakin yhden orgaanisen liuottimen seosta liuottimena, joka orgaaninen liuotin sekoittuu veden kanssa, mutta ei liuota karbamoyylipolymeeriä, että vesipitoisuus veden ja orgaanisen liuottimen seoksessa on 20-70 paino-%, ja formaldehydin ja amiinin suhteet ovat 0,1-1,0 moolia karbamoyylipolymmerin moolia kohti ja karbamoyylipolymeerin pitoisuus on 10-30 paino-%, ja että reaktiota jatketaan, kunnes yhden aminometyloidun amidiryhmän suhde kaikkiin amidiryhmiin (so. Mannich-modifioitumisaste) saavuttaa arvon 5-50 mooli-%.

Esimerkkejä orgaanisesta liuottimesta, joka sekoittuu veteen ja ei kykene liuottamaan karbamoyylipolymeeria, ovat metanoli, etanoli, n-propanoli, i-propanoli, t-butanoli, aseton, asetonitriili, etyleeniglykoli, propyleeniglykoli, dioksaani, metyyliisellosoolvi, etyyliisellosoolvi ja niiden seokset.

57765

Reaktiossa käytetty sekaliuotin on yhtenäinen veden ja ainakin yhden edellä mainitun orgaanisen liuottimen yhtenäinen seos, jolloin liuottimen vesipitoisuus voi olla 20-70, mieluummin 30-60 painoprosenttia.

Jor orgaaniinista liuotinta käytetään yli mainitun alueen, tämä pienentää epäsuotuisasti aminoalkylointireaktion nopeutta. Toisaalta jos käytetään vettä yli mainitun alueen, tämä ehkä sallii reaktion tapahtuvan nopeammin, mutta edistää syntyneen kationisen polymeerin liiallista turpoamista tai liiallista liukenemista, mistä aiheutuu polymeerihiukkasten kasaantumisesta aiheutuva kokkaroitumista, mikä taas vaikeuttaa jauhemaisen polymeerin muodostumista.

Mannich-reaktion reagenssina toimivana formaldehydinä voidaan käyttää kiinteää paraformaldehydiä, trioksaania, vesipitoista formaliinia tai vastaavaa. Amiini voi olla primäärinen tai sekundäärinen, Ottaen huomioon tuotteen höytelöimistehokkuuden ja stabilisuuden, on suositeltavaa käyttää sekundääristä amiinia (esimerkiksi dimetyyliamiini, dietyyliamiini, dibutyyliamiini, dietanoliamiini, metyyliaminoetanol, morfoliini, piperidiini).

Karbamoyylipolymeeri voi olla polyakryyliamidi, polymetakryyliamidi tai kopolymeeri, joka pääasiassa muodostuu akryyliamidista tai metakryyliamidista monomeerisena yksikkönä. Mainittua lietettä käytetään reaktiossa lietemuodossa. Esimerkiksi tällaisena voidaan käyttää lietetettyä polymeeriä, joka on valmistettu monomeerisen karbamoyyliyhdisteen radikaalittyyppisellä saostuspolymeroinnilla edellä mainitun tapaisissa liuotin/vesi-järjestelmässä. Lisäksi voidaan lietteeksi tehdä esimerkiksi jollakin muulla menetelmällä valmistettu jauhemainen karbamoyylipolymeeri ja käyttää sen jälkeen reaktiossa. Kaikissa tapauksissa on höytelöimistehokkuuden huomioon ottaen suositeltavaa käyttää polymeeriä, jonka keskimääräinen molekyylipaino on yli 100 000. Karbamoyylipolymeerin pitoisuus lietteessä on parhaiten 10-30 painoprosenttia laskettuna käytettyjen materiaalien kokonaispainosta, ja moolisuhde karbamoyylipolymeeri: formaldehydi: amiini voi olla välillä 1,0:0,1-1,0:0,1-1,0.

Reaktio voidaan suorittaa 20-50°C:ssa samalla sekoittaen, jolloin saadaan helposti polymeeri, jonka Mannich-modifioitumisaste on 5-50 mooliprosenttia (tarkoittaa aminoalkyloitujen amidiryhmien suhdetta kaikkiin amidiryhmiin). Reaktioaika riippuu reaktiolämpötilasta ja

on tavallisesti 1-5 tuntia. Reaktiota suoritettaessa voi olla suositeltavaa käyttää amiinia yhtä suuri moolimäärä tai hieman enemmän kuin formaldehydiä. Liian suuren formaldehydin käyttö aiheuttaa geellyytymistä joissakin reaktio-oloissa tai pienentää jauhemaisen tuotteen pysyvyyttä ajan kuluessa. Reaktion tapahduttua loppuun syntynyt liete suodatetaan polymeerin erottamiseksi, joka sen jälkeen pestään ja kuivataan halutuksi jauhemaiseksi kationi-modifioiduksi karbamoyyli-polymeeriksi.

Oheisen keksinnön mukaisella jauhemaisella kationisella karbamoyyli-polymeerilla on sellaisenaankin erinomainen höytelöimistehokkuus. Sitä voidaan käyttää myös sen jälkeen, kun amiiniosa on kvaterinisoitu saattamalla reagoimaan dimetyylisulfaatin, alkyylihalogenidin tai vastaavan kanssa. Lisäksi oheisen keksinnön mukaisesti on mahdollista kationisoida myös karbamoyylipolymeeri, jonka makromolekyyllipaino on useita kymmeniä miljoonia. Myös on mahdollista saada polymeeri, jonka Mannich-modifioitumisastetta on säädetty halutulla tavalla suorittamalla aminoalkylointi asianmukaisesti valituissa oloissa. Erityisen huomattavaa on, että saadaan aikaan kääntein tekevä vaikutus alalla, jossa tehokkaita höytelöimisaineita ei ollut, esimerkiksi käsiteltäessä orgaanisia lietettyjä jätevesiä, kuten viemäriveresiä, makkilantaa, tai paperinvalmistuksen jätevesiä.

Oheista keksintöä havainnollistetaan viitaten seuraaviin esimerkkeihin.

Esimerkki 1

Nelikaulaiseen 2 litran pulloon, joka on varustettu refluksointilauhduttimella, lämpömittarilla sekoittimella, laitetaan 200 g (2,82 moolia) jauhemaista polyakryyliamidia, jonka keskimääräinen molekyylipaino on noin 5 miljoonaa, ja lisätään astiaan seos, jossa on 633 g asetonia ja 378 g vettä. Tämän jälkeen lisätään samalla sekoittaen 98,5 g (1,13 moolia) morfoliinia ja 35,7 g (1,13 moolia) 95 %:sta paraformaldehydiä. Syntyneen seoksen annetaan 40°C:ssa 90 minuuttia reaktion tapahduttua loppuun seos jäähdytetään noin 20°C:een ja syntynyt liete suodatetaan. Märkä kakku pestään useita kertoja asetonilla ja kuivataan, jolloin saadaan 245 g jauhemaista kationi-modifioitua polyakryyliamidia. Näin saadun kationi-modifioidun polymeerin Mannich-modifioitumisaste on 21 mooliprosenttia.

Esimerkki 2

Samalla tavoin kuin esimerkissä 1 suspentoidaan 200 g (2,82 moolia)

jauhemaista polyakryyliamidia, jonka keskimääräinen molekyylipaino on noin 3500 000, seokseen, jossa n 840 g metanolia ja 360 g vettä. Lisätään 63,0 g (0,85 moolia) dietyyliamiinia ja 27,0 g (0,85 moolia) 95 %:sta paraformaldehydiä. Syntyneen seoksen annetaan reagoida 40-45°C:ssa 60 minuutin ajan samalla sekoittaen. Reaktion tapahduttua loppuun syntynyt liete jäähdytetään ja suodatetaan. Märkä kakku pestään kylmällä metanolilla ja kuivataan, jolloin saadaan 230 g jauhemaista kationi-modifioitua polyakryyliamidia. Näin saadun kationi-modifioituneen polymeerin Mannich-modifioitumisaste on 17,5 mooliprosenttia.

Esimerkki 3

Noudatetaan samaa menettelyä kuin esimerkissä 2 paitsi, että dietyyliamiinin ja paraformaldehydin asemesta käytetään 87,5 (0,85 moolia) dietyyliaminoetanolia, jolloin saadaan 227 g jauhemaista kationi-modifioitua polyakryyliamidia. Mannich-modifioitumisaste on 22,0 %.

Esimerkki 4

Nelikaulaiseen litran pulloon, joka on varustettu palautusjäähdyttäjällä, typensyöttöputkella, lämpömittarilla ja sekoittimella, asetetaan 130 g (1,83 moolia) akryyliamidia, 340 g ionivaihdetta vettä ja 161 g asetonia. Sen jälkeen kun on saatu yhtenäinen liuos, lisätään 0,065 g kaliumpersulfaattia ja 0,033 g natriumbisilfiittia polymerointi katalyyttinä ja seoksen annetaan polymeroitua 50°C:ssa 4 tuntia samalla kun sitä sekoitetaan typpikaasuvirran alaisena. Reaktion tapahduttua loppuun syntynyt polyakryyliamidin (keskimääräinen molekyylipaino noin 2 miljoonaa) liete jäähdytetään 30°C:een, ja lisätään 252 g asetonia, 83 g (0,73 moolia) 40 %:sta dimetyyliamiinia ja 23 g (0,73 moolia) 95 %:sta paraformaldehydiä. Sen jälkeen seoksen annetaan reagoida 40°C:ssa 30 minuuttia. Tämän jälkeen lisätään 41 g (0,37 moolia) 40 %:sta dimetyyliamidia ja reaktiota jatketaan 40°C:ssa edelleen 90 minuuttia. Syntynyt liete jäähdytetään ja suodatetaan. Märkä kakku pestään asetonilla ja kuivataan, jolloin saadaan 158 g jauhemaista kationi-modifioitua polyakryyliamidia. Näin saadun kationi-modifioituneen polymeerin Mannich-modifioitumisaste on 25 mooliprosenttia.

Esimerkki 5

Polymerointi ja dimetyyliaminoointi suoritetaan samalla tavoin kuin esimerkissä 4 paitsi että monomeereinä käytetään 117 g (1,65 moolia)

akryyliamidia ja 9,5 g (0,18 moolia) akryylnitriiliä, jolloin saadaan 150 g veteen liukenevaa kationi-modifioitua polymeeriä.

Polymeerin Mannich-modifioitumisaste on 23 mooliprosenttia akryyliamidiyksikkö kohti.

Vertailu esimerkki

Valmistetaan 0,1 %:nen vesiliuos jokaisesta esimerkeissä 1-5 saadusta kationi-modifioidusta polymeerista ja lisätään jokaiseen liuokseen 2 %:sta kaoliinin dispersiota (pH 4,4). Määritetään aggregaattien laskeutumisnopeus käyttämällä 100 ml värin vertailuputkea. Määrityksen tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa, jossa on myös annettu vertailutulos nestemäisellä kationisella höytelöimisaineella, joka on kaupallisesti saatavissa.

Lisättyjen polymeerien määrä	1 ppm	2 ppm	3 ppm
Näyte			
Esim. 1	22,4	28,8	31,2
Esim. 2	19,5	25,8	28,3
Esim. 3	22,0	26,4	30,5
Esim. 4	24,0	29,5	33,6
Esim. 5	18,7	24,0	26,5
Kaupallisesti saatavissa oleva nestemäinen höytelöimisaine	10,4	12,3	13,2

Huom. Luku tarkoittaa sedimentaationopeuden arvoa senttimetrejä minuutissa, sokea arvo on melkein nolla.

Patenttivaatimus

Menetelmä veteenliukenevan kationisen karbamoyylipolymeerin valmistamiseksi, jossa karbamoyylipolymeeri, jonka keskimääräinen molekyylipaino on vähintään 100 000 ja joka polymeeri on polyakryyliamidi, polymetakryyliamidi, akryyliamidin kopolymeeri tai metakryyliamidin kopolymeeri reagoi formaldehydin ja amiinin kanssa tai amiini-formaldehydiadduktin kanssa, joka on valmistettu amiinista ja aldehydistä liuottimessa ja lämpötilassa 20-50°C, tunnetaan siitä, että valmistetaan jauhemainen veteenliukeneva kationinen karbamoyylipolymeeri käyttämällä reaktiossa veden ja ainakin yhden orgaanisen liuottimen seosta liuottimena, joka orgaaninen liuotin sekoittuu veden kanssa, mutta ei liuota karbamoyylipolymeeriä, että vesipitoisuus veden ja orgaanisen liuottimen seoksessa on 20-70 paino-%, ja formaldehydin ja amiinin suhteet ovat 0,1-1,0 moolia karbamoyylipolymeerin moolia kohti ja karbamoyylipolymeerin pitoisuus on 10-30 paino-%, ja että reaktiota jatketaan, kunnes yhden aminometyloidun amidiryhmän suhde kaikkiin amidiryhmiin (so. Mannich-modifioitumisaste) saavuttaa arvon 5-50 mooli-%.

Patentkrav

Förfarande för framställning av en vattenlöslig katjonisk karbamoylpolymer, där en karbamoylpolymer med en medelmolekylvikt av åtminstone 100 000 och vilken polymer är en polyakrylamid, polymetakrylamid, en kopolymer av en akrylamid eller metakrylamid, reagerar med formaldehyd och amin eller med aminformaldehydiaddukt, framställd av amin och aldehyd i ett lösningsmedel och vid en temperatur av 20-50°C, k ä n n e t e c k n a t därav, att en pulverartad, vattenlöslig katjonisk karbamoylpolymer framställes genom att i reaktionen som lösningsmedel använda en blandning av vatten och åtminstone ett organiskt lösningsmedel, vilket är blandbart med vatten, men löser inte karbamoylpolymer, att vattenhalten i vattnets och det organiska lösningsmedlets blandning är 20-70 vikt-%, och formaldehydens och aminens förhållanden är 0,1-1,0 mol per mol karbamoylpolymer och karbamoylpolymerens halt är 10-30 vikt-%, och att reaktionen fortgår, tills förhållandet mellan en aminometylerad amidgrupp och alla amidgrupper (d.v.s. Mannich-modifieringsgraden) uppnår värdet 5-50 mol-%.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 315 408 (C 08 f 27/08). Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 595 054 (C 08 F 8/28), 1 595 544 (C 08 F 8/32). USA(US) 2 328 901, 3 323 979 (162-167), 3 539 535 (C 08 g 9/04).
 Muita julkaisuja:-Andra publikationer: Chem. Abstr. 72 (1970) 13403 v. Chem. Abstr. 78 (1973) 85290 c.