

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 130952



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl. D 21 h 3/36

(52) Kl. 55f-11/01

(21) Patentsøknad nr. 1196/69

(22) Inngitt 21.3.1969

(23) Løpedag 21.3.1969

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 29.9.1969

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 2.12.1974

(30) Prioritet begjært fra: 27.3.-68, 10.2.1969 Forbunds-
republikken Tyskland, nr. P 17 71 043
P 19 06 450

(71)(73) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
509 Leverkusen, Bayerwerk,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Heinz Ziemann, Heinrich-Gier-Strasse 20, Leichlingen,
Wolfgang Lehmann, Karl-Rumpff-Strasse 7, Leverkusen og
Gerhard Troemel, Marienstrasse 27, Pesch, alle:
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Bryns Patentkontor A/S

(54) Fremgangsmåte og middel til økning
av papirs våtfasthet.

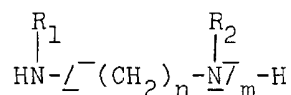
Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til økning av våtfasthet av papir ved hjelp av nye selvnettdannende, vannoppløselige reaksjonsprodukter av epihalogenhydriner eller α -dihalogenhydriner, vannoppløselige, basiske polyamider og vannoppløselige polyaminer inneholdende minst 2 nitrogenatomer som er adskilt med minst 3 karbonatomer og eventuelt dessuten ved oksygen- eller svovelatomer og minst 2 til forskjellige nitrogenatomer bundede hydrogenatomer, idet de vannoppløselige basiske polyamider og de vannoppløselige polyaminer anvendes i vektforhold 1-10:1, samt midler til økning av papirs våtfasthet som inneholder disse selvnettdannende, vannoppløselige reaksjonsprodukter av epihalogenhydriner eller α -

130952

dihalogenhydriner.

Som vannoppløselige polyaminer, som ligger til grunn for de ifølge oppfinnelsen anvendte selvnettdannende, vannoppløselige reaksjonsprodukter skal det eksempelvis nevnes:

Vannoppløselige, alifatiske polyaminer, som 1,3-bis-(2-amino-etyl-amino)-propan, 3-(3-dietyl-amino-propyl-amino)-propyl-amin, bis-(2-amino-etyl)-eter, 2,2'-bis-metyl-amino-dietyleter, 2,2'-bis-(2-amino-etyl-amino)-dietyleter, bis-(3-amino-propyl)-eter, bis-(3-amino-propyl)-sulfid, 1,6-bis-(2-amino-etyl-amino)-heksan, 1,6-bis-(3-amino-propyl-amino)-heksan, bis-(6-amino-n-heksyl)-amin og 1,3-diamino-butan, og spesielt polyalkylenpolyaminer med formel



hvor

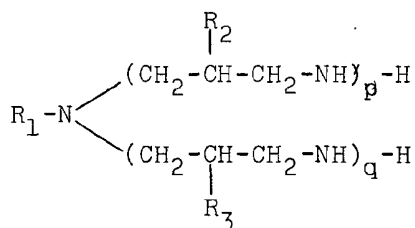
R_1 og R_2 uavhengig av hverandre betyr hydrogen eller en eventuelt med en amino- eller hydroksygruppe substituert $C_1 - C_4$ -alkylrest,

n betyr et tall på 1-8, fortrinnsvis 2-4, og

m betyr et tall på 3-10, fortrinnsvis 3-6,

f.eks. 1,3-diamino-propan, 1-amino-3-metyl-amino-propan, 1,3-bis-(2-hydroksy-etyl-amino)-propan, 1,4-diamino-butan, 1,4-bis-metyl-aminobutan, N-(3-aminopropyl)-tetrametylendiamin, N,N'-bis-(3-aminopropyl)-tetrametylendiamin og fremfor alt bis-(3-aminopropyl)-amin og heksametylendiamin,

videre polyaminer med formel



hvor R_1 betyr en eventuelt med en amino- eller hydroksygruppe substituert $C_1 - C_{18}$ -alkylrest,

R_2 og R_3 betyr uavhengig av hverandre hydrogen eller en metylgruppe og

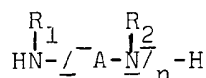
130952

summen $p + q$ betyr et tall på 1-20, fortrinnsvis 2-5, f.eks. etyl-bis(3-amino-propyl)-amin, 2-hydroksyetyl-bis-(3-amino-propyl)-amin, n-butyl-bis(3-amino-propyl)-amin, tris-(3-amino-propyl)-amin og fremfor alt metyl-bis-(3-amino-propyl)-amin.

Videre kommer det også i betraktning vannoppløselige, cykloalifatiske og aralifatiske polyaminer, som 1,4-diamino-cykloheksan, 1-amino-metyl-5-amino-1,3,3-trimetyl-cykloheksan, 1,3-bisaminometyl-benzol og benzyl-bis(3-aminopropyl)amin.

Som vannoppløselige, basiske polyamider, som ligger til grunn for de ifølge oppfinnelsen selvnettdannende, vannoppløselige reaksjonsprodukter kommer det spesielt i betraktning:

Omsetningsprodukter av mettede alifatiske $C_4 - C_{10}$ -dikarbonsyrer, som ravsyre, glutarsyre, adipinsyre, diglykolsyre eller sebazinsyre eller deres funksjonelle derivater, som anhydrider og estere med alifatiske polyaminer som minst inneholder 2 primære aminogruupper og minst en sekundær eller tertiær aminogruppe; slike aminer er f.eks. metyl-bis-(3-amino-propyl)-amin, etyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, 2-hydroksyetyl-bis-(3-amino-propyl)-amin, N-(3-aminopropyl)-tetrametylendiamin og N,N'-bis-(3-aminopropyl)-tetrametylendiamin, spesielt imidlertid polyalkylenpolyaminer med formel



hvor

A betyr en $C_2 - C_8$ -alkylenrest,

R_1 og R_2 betyr uavhengig av hverandre hydrogen eller en eventuelt med en hydrokso- eller aminogruppe substituert $C_1 - C_{10}$ -alkylrest og

n betyr et tall på 2-5,

som dipropylen-(1,2)-triamin, bis-(3-amino-propyl)-amin, tripropylen-(1,2)-tetramin og fremfor alt dietylentriamin, trietylen-tetramin og tetraetylenpentamin.

Som vannoppløselige, basiske polyamider skal det videre nevnes:

a) Omsetningsprodukter av alifatiske, cykloalifatiske, aralifatiske eller heterocykliske polyaminer, som minst inneholder

130952

2 primære eller 2 sekundære aminogruupper eller minst en primær og en sekundær aminogruppe, som etylendiamin, 1,2-diamino-propan, 1-amino-3-metyl-amino-propan, dietylentriamin, bis-(3-amino-propyl)-amin, 1,4-diamino-cykloheksan, 1,3-bis-aminometyl-benzol og piperazin, med α,β -umettede karbonsyreestere, som akrylsyreetyl-ester og metakrylsyremetylester.

b) Omsetningsprodukter av alifatiske polyaminer, som minst inneholder 2 primære aminogruupper og minst en sekundær eller tertiær aminogruppe, som dietylentriamin, trietylentetramin, tetra-etylenpentamin, di-propylen-(1,2)-tri-amin, bis-(3-amino-propyl)-amin, tri-propylen-(1,2)-tetramin, metyl-bis-(3-amino-propyl)-amin, etyl-bis-(3-amino-propyl)-amin, 2-hydroksyetyl-bis(3-amino-propyl)-amin, N-(3-amino-propyl)-tetrametylendiamin og N,N'-bis-(3-amino-propyl)-tetrametylendiamin, med minst 3 karbonatom-holdige ω -aminokarbonsyrer eller deres laktamer, f.eks. 6-aminokapronsyre og 8-aminokaprylsyre resp. 6-kaprolaktam og 8-kapryllaktam.

c) Omsetninger av polyaminer av den under punkt b) anførte type med umettede dikarbonsyrer, som maleinsyre eller fumarsyre, resp. med deres funksjonelle derivater, som anhydrider eller estere, samt spesielt

d) slike omsetningsprodukter hvortil det ligger til grunn foruten de under punkt b) anførte polyaminer dessuten 2 primære eller 2 sekundære aminogruupper eller en primær og en sekundær aminogruppeholdig alifatisk, cykloalifatisk, aralifatisk eller heterocykliske polyaminer, som etylendiamin, N-(2-hydroksy-etyl)-etylendiamin, N,N'-dimetyl-etylendiamin, 1,2-diamino-propan, 1,6-diamino-heksan, 1,4-diamino-cykloheksan, 1,3-bis-aminometyl-benzol resp. piperazin og foruten de ovennevnte mettede alifatiske C_4 - C_{10} -dikarbonsyrer og de under punkt c)nevnte umettede dikarbonsyrer dessuten ω -aminokarbonsyrer eller deres laktamer av den under punkt b) anførte type; hverved er det å foretrekke de basiske polyamider hvortil det ligger til grunn foruten polyaminene av den under punkt b) anførte type og foruten de mettede C_4 - C_{10} -dikarbonsyrer dessuten ω -aminokarbonsyrer eller deres laktamer av den under punkt b) anførte type.

De mengdeforhold som overholdes for å oppnå vannoppløselige polyamider av de angjeldende komponenter lar seg lett fastslå ved forforsk. Ved de polyamider hvortil det ligger til grunn polyaminer av den under punkt b) anførte type eller blandinger

av slike polyaminer med polyaminer av den under punkt d) anførte type på den ene side og dikarbonsyrer av den under punkt c) anførte type eller mettede C_4 - C_{10} -dikarbonsyrer eller blandinger av slike dikarbonsyrer med ω -aminokarbonsyrer eller deres laktamer av den under punkt b) anførte type på den annen side, utgjør molforholdet mellom polyaminene og dikarbonsyrene hensiktsmessig 0,8-1,4:1, fortrinnsvis 1-1,1:1.

Fremstillingen av polyamidene kan foregå på vanlig måte, f.eks. således at man først oppvarmer de angjeldende komponenter under utelukkelse av oksygen i flere timer ved temperaturer på 125 - 250°C under vanlig trykk og deretter oppvarmer under ned-satt trykk, idet det for unngåelse av polyamidenes mørkfargning kan tilsettes mindre mengder av hydrazin-hydrat eller hydrazider.

I de ifølge oppfinnelsen selvmettdannende vannoppløselige reaksjonsprodukter av epihalogenhydriner og α -dihalogenhydriner kan mengdeforholdene mellom polyamidene og polyaminene svinge innen vide grenser. Ifølge oppfinnelsen anvendes det slike reaksjonsprodukter hvori polyamidene og polyaminene foreligger i vektforhold på 1-10:1.

Som epihalogenhydriner og α -dihalogenhydriner som tjener til fremstilling av reaksjonsproduktene ifølge oppfinnelsen, skal det nevnes epibromhydrin eller α -dibromhydrin og fremfor alt epiklorhydrin og α -diklorhydrin. Fortrinnsvis anvendes slike reaksjonsprodukter for hvis fremstilling det ble anvendt 0,5 - 1,5 mol, spesielt 0,8 - 1,2 mol, epihalogenhydrin eller α -dihalogenhydrin pr. basisk aminogruppe i polyamidene og polyaminene.

Ved fremstilling av reaksjonsproduktene som anvendes ifølge oppfinnelsen kan den rekkefølge, hvori komponentene epihalogenhydriner og/eller α -dihalogenhydriner, polyamider og polyaminer bringes til reaksjon, velges vilkårlig. Således kan f.eks. epihalogenhydriner og/eller α -dihalogenhydriner bringes til innvirkning på en blanding av polyamid og polyamin, f.eks. således at man omrører nøytrale eller alkaliske vandige, ca. 25 - 50%-ige oppløsninger av de av epihalogenhydriner resp. α -dihalogenhydriner, polyamider og polyaminer bestående blandinger ved en temperatur mellom 25 og 95°C, fortrinnsvis mellom 40 og 70°C, så lenge inntil en prøve av reaksjonsblandingen i form av en 10%-ig vandig oppløsning ved 25°C har en viskositet på minst 5 cP, fortrinnsvis 15-30 cP. Deretter

130952

tilsetter man til reaksjonsblandingen for avslutning av innvirkning og for stabilisering av de selvnettdannende reaksjonsprodukter hensiktsmessig så meget saltsyre, svovelsyre og eddiksyrer at den vandige oppløsnings pH-verdi ligger mellom 3 og 6, fortrinnsvis mellom 4 og 5, og innstiller reaksjonsoppløsningens faststoffinnhold ved fortynning med vann til ca. 10-20 vektprosent.

Det kan imidlertid gås frem således at en av de to basiske komponenter i et første reaksjonstrinn i første rekke forkondenseres med halogenhydrinene og at forkondensatet i et annet trinn videreomsettes under tilsetning av de andre basiske komponenter.

I noen tilfeller har det vist seg som spesielt fordelaktig å begynne reaksjonen i nærvær av vannoppløselige alkoholer og senere å føre omsetningen til avslutning ved tilsetning av vann i et vannholdig miljø.

For å øke våtfastheten av papir ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan man gå frem på i og for seg kjent måte, fortrinnsvis således at man tilsetter de angjeldende reaksjonsprodukter i form av vandige oppløsninger allerede til papirråstoffets vandige suspensjon og deretter forarbeider råstoff-suspensjonen til papir. Mengden av reaksjonsprodukt som er nødvendig for å oppnå den ønskede våtfasthet lar seg uten vanskelighet fastslå ved forforsøk. Vanligvis lønner det seg på 1000 vektdeler papirråstoff eller papir å anvende 1-100 vektdeler av en vandig oppløsning, hvis innhold av reaksjonsprodukter utgjør 10-20 vektprosent.

Ved hjelp av reaksjonsproduktene ifølge oppfinnelsen lykkes det å forbedre fremragende våtfasthet av papir - også av papir av ubleket cellulose. Bemerkesverdig er at reaksjonsproduktene praktisk talt ikke influeres på hvithetsgraden av papir som er fremstilt av bleket cellulose og at de også er godt forenlige med de til lysgjøring av papir ofte anvendte optiske hvittoner. Etikettepapir behandlet ifølge oppfinnelsen er meget lutbestandig, følgelig tenderer etiketter fremstilt av slike papir og som er påført på flasker eller lignende ikke til nedbrytning ved flaskenes vanlige rensning og spyling eller lignende med alkaliske rensevæsker, således at rensevæskene og flaskene ikke tilsmusses ved cellulosefibre. Laminatpapir av ifølge oppfinnelsen

behandlede cellulosestoffer eller celluloseprodukter har en pH-verdi og gjør dem spesielt egnet som dekorpapir for fremstilling av lagpress-stoffplater. Videre skal det nevnes at den hastighet hvormed de ifølge oppfinnelsen anvendte reaksjonsprodukter nettdanner på papiret resp. i cellulosen er høy og at reaksjonsproduktene ved deres anvendelse i cellulosesuspensjonene utøver en gunstig virkning på retensjon av finfibre, fyllstoffer og eventuelt pigmenter såvel som på avvanningshastigheten. Disse verdifulle virkninger og egenskaper har innvirkningsproduktene av epihalogenhydriner eller α -dihalogenhydriner på polyamider eller innvirkningsproduktene av epihalogenhydriner eller α -dihalogenhydriner på polyaminer som hittil ikke i samme omfang er blitt anvendt til forbedring av papirs våtfasthet.

I US-patent nr. 3.224.986 er det omtalt omsetningsprodukter av polyamid-epiklorhydrinharpikser og polyaminer, hvori imidlertid polyamidene utgjør hovedbestanddelen, nemlig 80 - 99,5 vektprosent av reaksjonsproduktene. I motsetning til disse omsetningsprodukter utgjør innholdet av polyamider i reaksjonsproduktene ifølge oppfinnelsen bare maksimalt 50 vektprosent. På grunn av deres lille innhold av epoksygrupper, resp. klorhydringrupper, er de i US-patent nr. 3.224.986 omtalte produkter vesentlig underlegne våtfastmidlene ifølge oppfinnelsen i deres våtfastgjørende virkning.

Noen reaksjonsprodukter og deres anvendelse til våtfastappretering av papir ifølge oppfinnelsen er i det følgende omtalt eksemplvis.

Reaksjonsprodukt 1.

a) I et reaksjonskar med gassinnføringsrør og nedstigende kjøler blandes 108 g (1,05 mol) dietylentriamin med 146 g (1 mol) adipinsyre under tilsetning av 9 g (0,05 mol) adipinsyredihydrazid og blandingen oppvarmes under omrøring og overføring av oksygenfritt nitrogen i løpet av 3-4 timer ved 190°C, idet reaksjonstemperaturen økes i området på 150 - 190°C i den grad at det dannede vann avdestillerer jevnt. Etterat ca. 30 g vann og mindre mengder dietylentriamin er overdestillert, omrøres reaksjonsblandingennå så lenge ved 190-180°C under nedsatt trykk (20-50 mm/Hg), inntil tilsammen 44 g destillat er dannet, avkjøles deretter til 130°C og blandes med den samme vektsmengde (219 g)

130952

vann. Det dannede basiske polyamid fåes således i form av en 50%-ig vandig oppløsning som har en viskositet på 300-400 cP ved 25°C og en ekvivalentvekt på 340.

b) En blanding av 340 g (1 val) av denne 50%-ige polyamidoppløsning, 65,5 g (0,5 mol) bis-(3-amino-propyl)-amin og 740 g vann blir ved 30°C under omrøring i løpet av 30 min. dråpevis blandet med 255 g (2,75 mol) epiklorhydrin og deretter oppvarmet under omrøring ved 55-65°C. Så snart oppløsningen ved denne temperatur har en viskositet på ca. 100 cP, hvilket er tilfelle etter 1-2 timer, blandes den med 560 g vann og omrøres ved 55-60°C ennå så lenge inntil den nå 25%-ige oppløsning ved denne temperatur har en viskositet på ca. 125 cP. Heretter tilsettes til oppløsningen 2925 g vann og 20 g konsentrert saltsyre. Den således dannede 10%-ige vandige oppløsning av det dannede reaksjonsprodukt har en pH-verdi på 4-5 og en viskositet på 20-30 cP ved 25°C.

Reaksjonsprodukt 2.

340 g (1 val) av det som reaksjonsprodukt 1 a) omtalte 50%-ige polyamidoppløsning blandes med 72,5 g (0,5 mol) metyl-bis-(3-amino-propyl)-amin og 1390 g vann. Blandingen blir deretter ved 30°C under omrøring i løpet av 40 min. dråpevis blandet med 277,5 g (3 mol) epiklorhydrin og deretter oppvarmet under omrøring ved 50-70°C. Så snart oppløsningen har en viskositet på ca. 140 cP ved 65°C, hvilket er tilfelle etter ca. 7 timer, blandes med 3200 g vann og 20 g konsentrert saltsyre. Den således dannede 10%-ige oppløsning av det dannede reaksjonsprodukt har en pH-verdi på 4-5 og en viskositet på 20-30 cP ved 25°C.

Reaksjonsprodukt 3.

a) 108 g (1,05 mol) dietylentriamin, 146 g (1,0 mol) adipinsyre og 28 g (0,25 mol) ϵ -kapolaktam omsettes under tilsetning av 9 g (0,05 mol) adipinsyre-dihydrazid, som omtalt ved fremstilling av reaksjonsprodukt 1 a), til det tilsvarende basiske polyamid. Den ved tilsetning av den samme vektmenge vann dannede 50%-ige polyamidoppløsning har en viskositet på 400-500 cP ved 25°C og en ekvivalentvekt på 400.

b) En blanding av 400 g (1 val) av denne 50%-ige polyamidoppløsning, 36 g (0,25 mol) metyl-bis-(3-aminopropyl)-amin og 1064 g vann blir ved 30°C under omrøring i løpet av 30 minutter

130952

dråpevis blandet med 185 g (2 mol) epiklorhydrin og deretter oppvarmet under omrøring ved 55 - 60°C. Så snart oppløsningen ved 55°C har en viskositet på 150 cP, hvilket er tilfelle etter ca. 5 timer, blandes den med 2495 g vann og 50 g konsentrert saltsyre. Den således dannede 10%-ige oppløsning av det dannede reaksjonsprodukt har en pH-verdi på 4-5 og en viskositet på 25-35 cP ved 25°C.

Reaksjonsprodukt 4.

400 g (1 val) av den som reaksjonsprodukt 3 a) omtalte 50%-ige polyamidoppløsning blandes med 101 g (0,5 mol) N,N'-bis-(3-amino-propyl)-tetrametylendiamin og 1675 g vann. Blandingen blir deretter ved 30-35°C under omrøring i løpet av 40 minutter dråpevis blandet med 324 g (3,5 mol) epiklorhydrin, deretter omrørt så lenge ved 60-65°C inntil oppløsningens viskositet er steget til ca. 130 cP ved 60°C og deretter blandet med 3715 g vann og 35 g konsentrert saltsyre. Den således dannede 10%-ige vandige oppløsning av det dannede reaksjonsprodukt har en pH-verdi på 4-5, og en viskositet på 20-30 cP ved 25°C.

Reaksjonsprodukt 5.

400 g (1 val) av den som reaksjonsprodukt 3 a) omtalte 50%-ige polyamidoppløsning blandes med 58 g (0,5 mol) heksametylendiamin og 1271 g vann. Blandingen blir deretter ved 25-30°C under omrøring i løpet av 30 minutter dråpevis blandet med 231 g (2,5 mol) epiklorhydrin, deretter omrørt så lenge ved 55-60°C inntil oppløsningens viskositet er øket til ca. 150 cP ved 55°C, hvilket er tilfelle etter ca. 7 timer og deretter blandet med 2900 g vann og 30 g konsentrert saltsyre. Den således dannede 10%-ige oppløsning av det dannede reaksjonsprodukt har en pH-verdi på 4-5 og en viskositet på 20-30 cP ved 25°C.

Reaksjonsprodukt 6.

a) 113 g (1,1 mol) dietylentriamin, 146 g (1 mol) adipinsyre og 56,5 g (0,5 mol) ε-kaprolaktam omsettes under tilsetning av 9 g (0,05 mol) adipinsyre-dihydrazid, som omtalt ved fremstilling av reaksjonsprodukt 1 a) til det tilsvarende basiske polyamid. Den ved tilsetning av den samme vektmengde vann dannede 50%-ige polyamidoppløsning har en viskositet på 400-500 cP ved 25°C og en ekvivalentvekt på 430.

130952

b) En blanding av 430 g (1 val) av denne 50%-ige polyamid-oppløsning, 72,5 g (0,5 mol) metyl-bis-(3-amino-propyl)-amin og 1480 g vann blir ved 20-25°C under omrøring i løpet av 20 min. dråpevis blandet med 277,5 g (3 mol) epiklorhydrin og deretter omrørt ved 65-70°C så lenge til oppløsningens viskositet er steget til ca. 150 cP ved 65°C, hvilket er tilfelle etter ca. 8 timer og deretter blandet med 3360 g vann og 30 g konsentrert saltsyre. Den således dannede 10%-ige oppløsning av det dannede reaksjonsprodukt har en pH-verdi på 4-5 og en viskositet på 22 cP ved 25°C.

Reaksjonsprodukt 7.

430 g (1 val) av den som reaksjonsprodukt 6 a) omtalte 50%-ige polyamidoppløsning, blandes med 145 g (1 mol) metyl-bis-(3-amino-propyl)-amin og 1975 g vann. Blandingen sammenblandes deretter ved 30-35°C under omrøring i løpet av 1 time dråpevis med 370 g (4 mol) epiklorhydrin, deretter omrørt så lenge ved 65-70°C inntil oppløsningens viskositet er steget til ca. 170 cP ved 65°C, hvilket er tilfelle etter omtrent 5 timer og blandes med 4340 g vann og 40 g konsentrert saltsyre. Den således dannede 10%-ige oppløsning av det dannede reaksjonsprodukt har en pH-verdi på 4-5 og en viskositet på 25 cP ved 25°C.

Reaksjonsprodukt 8.

340 g (1 val) av den som reaksjonsprodukt 1 a) omtalte 50%-ige polyamidoppløsning fortynnes med 1106 g vann og blandes ved 25°C med 218 g (2,35 mol) epiklorhydrin. Etter en times omrøring ved 35°C tilsettes 36 g (0,25 mol) metyl-bis(3-amino-propyl)-amin. Deretter oppvarmes reaksjonsblandingen til 60°C, videreomrøres ved denne temperatur så lenge inntil oppløsningens viskositet er øket til ca. 120 cP ved 60°C, hvilket er tilfelle etter ca. 5 timer og deretter blandes med 385 g vann og 35 g konsentrert saltsyre. Den således dannede 20%-ige oppløsning av det dannede reaksjonsprodukt har en pH-verdi på 3-3,5 og en viskositet på 80-90 cP ved 25°C.

Eksempel.

100 kg av en på vanlig måte tilberedt 0,25%-ig suspensjon av en blanding av 84 vektdeler bleket sulfitcellulose med en malegrad på 35° Schopper-Riegler og 16 vektdeler titandioksyd blandes med 10 g av den 10%-ige vandige oppløsning av reaksjonsproduktet 1 b). Papirstoffsuspensjonen fortynnes deretter med 500 kg vann

130952

og forarbeides ved en pH-verdi på 6-7 på en bladdanner (Rapid-Köthen-apparat) til papir med en flatevekt på 80 g/m^2 , idet det dannede papir først tørkes ved 95°C i 5 min. i vakuum ved et trykk på 20 mm/hg og deretter oppvarmes ennå i 10 min. ved 110°C .

Det således dannede papir har en våtfasthet som er betraktelig høyere enn våtfastheten av et papir som er fremstilt av samme sulfitcellulose uten tilsetning av den vandige oppløsning av reaksjonsproduktet under for øvrig tilsvarende betingelser.

Erstatter man den 10%-ige vandige oppløsning av reaksjonsproduktet 1 b) med en 10%-ig vandig oppløsning av en av de ovenfor omtalte reaksjonsprodukter 2, 3 b), 4, 5, 6 b), 7 eller 8, så har det dannede papir likeledes en våtfasthet som er betraktelig høyere enn våtfastheten av et papir som er fremstilt av samme sulfitcellulose uten tilsetning av den vandige oppløsning av reaksjonsproduktet under for øvrig like betingelser.

Økningen som oppnås ved reaksjonsproduktene 1 b), 2, 3 b), 4, 5, 6 b), 7 eller 8 med hensyn til papirets våtfasthet fremgår av følgende tabell, hvor det som grad for våtfasthet er oppført den eventuelle våtrivlengde i meter. Videre fremgår det av tabellen også den økning som oppnås ved reaksjonsproduktene 1-8 med hensyn til titandioksydets retensjon, idet det som grad for retensjonen angis papirets askeinnhold. Endelig fremgår det av tabellen også det tekniske fremskritt som bringes med reaksjonsproduktene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen i forhold til de midler som hører til den sammenlignbare teknikkens stand for økning av papirvåtfasthet. Ved disse midler dreier det seg om den 10%-ige vandige oppløsning av det ifølge eksempel 1 i US-patent nr. 2.926.116 fremstilte innvirkningsprodukt av epiklorhydrin på det vannoppløselige basiske polyamid av dietylentriamin og adipinsyre (produkt I) og om den 10%-ige vandige oppløsning av det ifølge eksempel 3 i britisk patent nr. 745.499 fremstilte innvirkningsprodukt av epiklorhydrin på metyl-bis-(3-amino-propyl)-amin (produkt II).

130952

Tabell.

Reaksjonsprodukt	Våtrivlengde av papir i meter	Papirets askeinnhold i vektprosent
uten	130	5,0
1 b)	990	9,3
2	980	9,4
3 b)	1060	9,0
4	980	9,6
5	960	8,9
6 b)	1000	9,1
7	980	9,7
8	1020	9,7
I	940	7,8
II	750	8,2

Fremskrittet som oppnås med hensyn til økning av papirets våtfasthet og titandioksydets retensjon ifølge ovennevnte tabell, når man i stedet for de til teknikkens stand hørende innvirkningsprodukter I eller II anvender reaksjonsproduktene som kommer i betraktning ifølge oppfinnelsen, er overraskende, dette desto mer da de verdier for våtrivlengden og for papirets askeinnhold ved en under samme betingelser foregått anvendelse av blandinger av like vektsdeler av innvirkningsproduktene I og innvirkningsproduktet II bare utgjør 840 resp. 8,1, dvs. som ventet ligger mellom de verdier som har fremkommet for disse produkter ved eneste anvendelse.

For gjennomføringen av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan det også anvendes de selvnettdannende vannoppløselige reaksjonsprodukter hvortil det i stedet for enhetlige polyamider og enhetlige polyaminer ligger til grunn blandinger av de angjeldende polyamider og/eller blandinger av de angjeldende polyaminer.

P a t e n t k r a v .

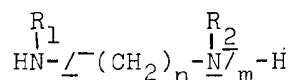
1. Fremgangsmåte til økning av våtfasthet av papir ved hjelp av selvnettdannende, vannoppløselige reaksjonsprodukter av epihalogenhydriner eller α -dihalogenhydriner, k a r a k t e r i s e r t v e d at man anvender slike selvnettdannende, vannoppløselige reaksjonsprodukter som er blitt fremstilt av epi-

130952

halogenhydriner og/eller α -dihalogenhydriner, vannoppløselige, basiske polyamider og vannoppløselige polyaminer inneholdende minst 2 ved hjelp av minst 3 karbonatomer og eventuelt dessuten ved oksygen eller svovelatom fra hverandre skilte nitrogenatomer og minst 2 til forskjellige nitrogenatomer bundede hydrogenatomer, idet de vannoppløselige basiske polyamider og de vannoppløselige polyaminer anvendes i vektsforhold 1-10:1.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes 0,5 - 1,5 mol epihalogenhydrin og/eller α -dihalogenhydrin pr. basisk aminogruppe.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at man anvender slike selvnettdannende, vannoppløselige reaksjonsprodukter, hvortil det ligger til grunn vannoppløselige polyaminer med formel



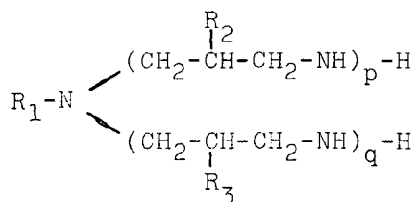
hvor

R_1 og R_2 uavhengig av hverandre betyr hydrogen eller en eventuelt med en amino- eller hydroksygruppe substituert C_1 - C_4 -alkylrest,

m betyr et tall fra 1-8 og

n betyr et tall på 3-10.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at man anvender slike selvnettdannende, vannoppløselige reaksjonsprodukter, hvortil det ligger til grunn vannoppløselige polyaminer med formel



hvor

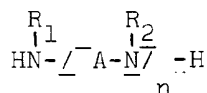
R_1 betyr en eventuelt med en amino- eller hydroksygruppe substituert C_1 - C_{18} -alkylrest,

R_2 og R_3 betyr uavhengig av hverandre hydrogen eller en metylgruppe og

summen $p + q$ betyr et tall på 1 - 20.

130952

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d at man anvender slike selvnettdannende, vannoppløselige reaksjonsprodukter hvortil det ligger til grunn som vannoppløselige polyaminer bis-(3-aminopropyl)amin, metyl-bis-(3-aminopropyl)-amin eller heksametylen-diamin.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 1-5, k a r a k t e r i s e r t v e d at man anvender slike selvnettdannende, vannoppløselige reaksjonsprodukter hvortil det ligger til grunn vannoppløselige, basiske polyamider som ble fremstilt ved omsetning av mettede alifatiske C_4 - C_{10} -dikarbonsyrer med minst 2 primære aminogrupeer og minst en sekundær eller tertiær aminogrupeholdig alifatisk polyamin.
7. Fremgangsmåte ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at det ble anvendt polyaminer og dikarbonsyrer i molforhold på 0,8 - 1,4:1.
8. Fremgangsmåte ifølge krav 6 og 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som mettede alifatiske C_4 - C_{10} -dikarbonsyrer ble anvendt ravsyre, glutarsyre eller adipinsyre.
9. Fremgangsmåte ifølge krav 6 og 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som minst to primære aminogrupeer og minst en sekundær eller tertiær aminogrupeholdig alifatisk polyamin anvendes polyalkylenpolyaminer med formel



hvor

A betyr en C_2 - C_8 -alkylenrest,

R_1 og R_2 betyr uavhengig av hverandre hydrogen eller en eventuelt med en hydroksy- eller aminogrupe substituert C_1 - C_{10} -alkylrest og n betyr et tall på 2-5.

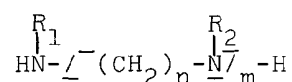
10. Middel til fremstilling av det våtfaste papir i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder selvnettdannende, vannoppløselige reaksjonsprodukter av epihalogenhydriner og/eller α -dihalogenhydriner, som er blitt fremstilt av epihalogenhydriner og/eller α -dihalogenhydriner, vannoppløselige, basiske polyamider og vannoppløselige polyaminer inneholdende minst 2 ved hjelp av minst 3 karbonatomer og eventuelt

130952

dessuten ved oksygen- eller svovelatomer fra hverandre adskilte nitrogenatomer og minst 2 til forskjellige nitrogenatomer bundne hydrogenatomer, idet de vannoppløselige basiske polyamider og de vannoppløselige polyaminene foreligger i vektsforhold 1-10:1.

11. Middel ifølge krav 10, hvor det ble anvendt 0,5 - 1,5 mol epihalogenhydrin og/eller α -dihalogenhydrin pr. basisk amino-gruppe.

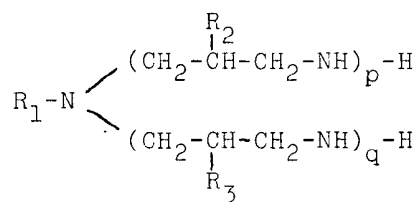
12. Middel ifølge krav 10 og 11, k a r a k t e r i s e r t ved et innhold av slike selvnettdannende, vannoppløselige reaksjonsprodukter hvortil det ligger til grunn vannoppløselige polyaminer med formel



hvor

R_1 og R_2 uavhengig av hverandre betyr hydrogen eller en eventuelt med en amino- eller hydroksygruppe substituert C_1 - C_4 -alkylrest, m betyr et tall på 1 - 8, og n betyr et tall på 3 - 10.

13. Middel ifølge krav 10 og 11, k a r a k t e r i s e r t ved et innhold av slike selvnettdannende, vannoppløselige reaksjonsprodukter, hvortil ligger til grunn vannoppløselige polyaminer med formel



hvor

R_1 betyr en eventuelt med en amino- eller hydroksygruppe substituert C_1 - C_{18} -alkylrest,

R_2 og R_3 betyr uavhengig av hverandre hydrogen eller en metyl-gruppe, og

summen $p + q$ er et tall på 1-20.

14. Middel ifølge krav 10-13, k a r a k t e r i s e r t ved et innhold av slike selvnettdannende, vannoppløselige

130952

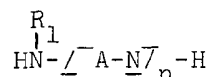
reaksjonsprodukter hvortil det ligger til grunn som vannoppløselige polyaminer bis-(3-aminopropyl)-amin, metyl-bis-(3-aminopropyl)-amin eller heksametylen-diamin.

15. Middel ifølge krav 10-14, k a r a k t e r i s e r t v e d et innhold av slike selvnettdannende, vannoppløselige reaksjonsprodukter hvortil det ligger til grunn vannoppløselige, basiske polyamider som ble fremstilt ved omsetning av mettede alifatiske C_4-C_{10} -dikarbonsyrer med minst 2 primære aminogruupper og minst en sekundær eller tertiær aminogruppeholdig alifatisk polyamin.

16. Middel ifølge krav 15, k a r a k t e r i s e r t v e d at det ble anvendt polyaminer og dikarbonsyrer i molforhold 0,8 - 1,4:1.

17. Middel ifølge krav 16 og 17, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som mettet alifatisk C_4-C_{10} -dikarbonsyrer ble anvendt ravsyre, glutarsyre eller adipinsyre.

18. Middel ifølge krav 15 og 16, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som minst 2 primære aminogruupper og minst en sekundær eller tertiær aminogruppeholdig alifatiske polyaminer ble anvendt polyalkylenpolyaminer med formel



hvor

A betyr en C_2-C_8 -alkylenrest,

R_1 og R_2 betyr uavhengig av hverandre hydrogen eller en eventuelt med en hydroksy- eller aminogruppe substituert C_1-C_{10} -alkylrest og n betyr et tall på 2 - 5.

(56) Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 1129065, 1051579, 1082917
U.S. patent nr. 3058873, 3224986, 3332901