

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 820654 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 820654

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C02F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 25.02.1982

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 25.02.1982

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 26.09.1982

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

25.03.1981 DE P_3111615.9

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **BASF Aktiengesellschaft**, 67056 Ludwigshafen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Degen, Hans-Juergen**, BRD, SAKSA, (DE)

2 • **Guender, Wolf**, BRD, SAKSA, (DE)

3 • **Linhart, Friedrich**, Heidelberg, SAKSA, (DE)

4 • **Auhorn, Werner**, BRD, SAKSA, (DE)

5 • **Streit, Werner**, BRD, SAKSA, (DE)

6 • **Fikentscher, Rolf**, BRD, SAKSA, (DE)

7 • **Frey, Guenter**, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä anionisten yhdisteiden poistamiseksi vedestä.

Förfarande för avlägsnande av anjoniska föreningar ur vatten.

Menetelmä anionisten yhdisteiden poistamiseksi vedestä

DE-kuulutusjulkaisussa 25 03 169 kuvataan menetelmää värin poistamiseksi vesiliukoisia anionisia orgaanisia väriaineita sisältävistä vesiliuoksista, kuten jätevedestä, saostamalla vesiliukoiset väriaineet lisäämällä vesiliukoisia kationisia tai amfolyyttisiä polymeraatteja.

Kirjallisuuden (Wochenblatt für Papierfabrikation 15 (1974) 559 - 561) mukaan veteen liuenneet paperiväriaineet voidaan poistaa käsittelemällä betoniitilla ja polyakryyliamidilla ja mahdollisesti vielä lisäksi alumiinisulfaattilla, jolloin väriaineet saostuvat. Tällä menetelmällä voidaan poistaa emäksiset väriaineet vähäisiä poikkeuksia lukuunottamatta lähes täydellisesti jätevedestä tai vesiliuoksesta, happamien väriaineiden saostuminen vesiliuoksista ei kuitenkaan onnistu tällä menetelmällä.

Keksinnön päämääränä on menetelmä anionisten yhdisteiden poistamiseksi vedestä, jota kierrätetään valmistusprosessissa, ja jätevesistä lisäämällä kationisia polymeerisiä apuaineita, jolloin muodostuu ja flokkautuu veteen liukenemattomia reaktiotuotteita, jonka menetelmän ei tulisi olla käyttökelpoinen vain tietyille väriaineryhmälle, vaan yleisesti sopiva vesiliukoisille anionisille yhdisteille.

Ongelma on ratkaistu keksinnön mukaisesti siten, että polymeerisenä kationisena apuaineena käytetään vesiliukoisia reaktiotuotteita, jotka saadaan antamalla aromaattisia substituentteja sisältävien alkylointiaineiden reagoida kationisten polyelektrolyyttien kanssa, yhdistettyinä mineraalisiin adsorbointiaineisiin ja/tai magnesium-, alumiini- ja rautasuolaan.

Monissa valmistusprosesseissa, joissa kierrätetään vettä, rikastuvat voimakkaasti anioniset yhdisteet, joilla useimmiten on haitallinen vaikutus kyseessä olevaan tuotantoprosessiin. Siten rikastuu esimerkiksi paperia valmistettaessa paperikoneen kiertoveteen anionisia yhdisteitä,

25
→ väri vedet.
tai vettä

kuten humushappoja, ligniinisulfonihappoja ja hapettuneita polysakkarideja. Näitä aineita voi tällöin kertyä niin paljon, että paperinvalmistuksessa tavallisesti käytettävien kationisten apuaineiden, kuten esimerkiksi flokkaus-

5 aineiden, veden erotuksen apuaineiden ja retentioaineiden, teho huononee voimakkaasti tai häviää kokonaan. Näiden anionisten yhdisteiden haittavaikutukset voidaan kuitenkin paljolti tai kokonaan estää poistamalla häiritsevät anioniset yhdisteet kiertovedestä keksinnön mukaisella menetelmällä.

10 Muita anionisia yhdisteitä, jotka voidaan poistaa keksinnön mukaisesti vesipitoisesta väliaineesta, ovat esimerkiksi karboksimeytyyliselluloosa, anioniset tärkkelykset, väriaineet ja hapettuneet polysakkaridit. Keksinnön mukainen menetelmä on myös käyttökelpoinen poistettaessa jätevesistä anionisia yhdisteitä, esimerkiksi yllä mainittuja anionisia yhdisteitä, polyhappoja, fenoli-formaldehydihartseja ja fenoli-naftolisulfonihappo-formaldehydihartseja. Eri-

15 tyisen tärkeää on kuitenkin veteen liukenevien anionisten väriaineiden poisto jätevesistä. Keksinnön mukainen menetelmä ei siten ole merkityksellinen vain paperiteollisuudelle vaan kaikille aloille, joissa syntyy väripitoisia jätevesiä, esimerkiksi värjäys- ja nahkateollisuudelle. Keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää myös kirkastuksessa teollisuus- ja asumajätevesien puhdistamoissa.

20 Keksinnön mukaista menetelmää kuvataan lähemmin esimerkeillä paperinvalmistuksesta ja värillisten paperin valmistuksesta. Paperit värjätään sangen usein happamilla tai suoraväriaineilla tai näiden mainittujen väriaineryhmien seoksilla. Tässä käsitellään anionisia väriaineita.

25 Happamia väriaineita on annettu esimerkiksi teoksessa Color-Index, Band 1, 3 p., The Society of Dyers and Colorists and American Association of Textile Chemists and Colorists, 1004 - 1560. Tyypillisiä happamia väriaineita, jotka soveltuvat erityisesti paerin värjäykseen, ovat esimerkiksi happamat keltavärit CI 13 065 ja 47 035, oranssi-

30

35

värit CI 13 090, CI 15 575 ja CI 15 510 sekä punaiset happamat värit CI 45 380 ja CI 15 620. Suojavärejä on annettu myös kirjallisuudessa (Color Index, Band 2, 2007 - 2477). Tyypillisiä suoravärejä, joita käytetään yleisesti paperin värjäykseen, ovat keltaiset suoravärit CI 29 000, CI 24 895, CI 13 950, CI 29 025, CI 40 000, CI 40 001 ja CI 24 890, oranssit suoravärit CI 40 215, CI 40 265 ja 29 156, punaiset suoravärit CI 29 175, CI 28 160, CI 22 120 ja CI 25 410, siniset suoravärit CI 23 155 ja CI 24 340 sekä violetti suoraväri CI 25 410.

Kationiset apuaineet, joita käytetään keksinnön mukaisessa menetelmässä, ovat vesiliukoisia ja valmistetaan antamalla aromaattisen substituentin sisältävän alkylointiaineen ja kationisen polyelektrolyytin reagoida keskenään. Soveltuvia alkylointiaineita ovat esimerkiksi bentsyylihalogenidit, kuten bentsyylikloridi, bentsyylibromidi ja bentsyylijodidi, styreenioksidi, kloorimetyylibifenyyli- ja bis-kloorimetyylibifenyyli, esimerkiksi 4-kloorimetyylibifenyyli ja 4,4'-bis-kloorimetyylibifenyyli ja α - tai β -halogeenimetyylinaftaleenit, esimerkiksi α -kloorimetyylinaftaleeni, β -kloorimetyylinaftaleeni, α -bromimetyylinaftaleeni ja β -bromimetyylinaftaleeni. Alkylointiaineen aromaattisissa substituentteissa voi olla mainittujen ryhmien lisäksi muitakin substituentteja, esimerkiksi C_{1-12} -alkyyli-, kloori-, bromi-, fenyyl-, p-kloorimetyyli-fenyyl-, hydroksimetyyli- ja kloorimetyyliryhmiä. Alkylointiaineena käytetään edullisesti bentsyylikloridia.

Toisena komponenttina valmistettaessa kationista apuainetta voidaan periaatteessa käyttää kaikkia kationisia polyelektrolyyttejä. Kationiset polyelektrolyytit sisältävät edullisesti aminoalkyyli-ryhmiä. Esimerkkejä kationisista polyelektrolyyteistä ovat polyeteeni-imiinit, joissa on vähintään 5 aminoalkyyli-ryhmää, polyvinyylimiinit ja ammoniakin tai amiinien, erityisesti diamiinien tai oligoamiinien, ja 1,2-dikloorietaanin, epikloorihydriinin, dikloorihydriinieetterin tai vähintään kahdenarvoisen alkoholin kloorihydriinieetterin liittymistuotteet. Dikloorihydriinieetteri

saadaan esimerkiksi antamalla epikloorihydriinin (2 mol) ja veden (1 mol) reagoida keskenään. Vähintään kahdenarvoisen alkoholin kloorihydriinieetterit valmistetaan antamalla glykolien, esimerkiksi polyolien, joiden molekyylipaino on korkeintaan 300, reagoida epikloorihydriinin (1 - 1,5 mol/1 mol OH-ryhmiä moniarvoisessa alkoholissa tai polyglykolissa) kanssa hapolla (esimerkiksi H_2SO_4 tai BF_3) katalysoiden. Soveltuvia diamiineja tai oligoamiineja ovat esimerkiksi eteenidiamiini, propeenidiamiini, dieteenitriamiini, dipropeenitriamiini, trieteenitetramiini, bisaminopropyylieteenidiamiini, tetraeteenipentamiini, piperatsiini, aminoetyylipiperatsiini, aminopropyylipiperatsiini, diaminopropyylipiperatsiini ja diaminopropyylipiperatsiini. Ammoniakin ja diamini-

15
*taak
 onko tullut
 voimaksi?*

10 nien tai oligoamiinien liittymistuotteen 40-% viskositeetti on korkeintaan 40 Pl (Ns/m^2) [Suom.huom.: alkuperäistekstin dimensio mPas on tulkittu millipaskalsekunniksi = 10^{-3} . $Ns/m^2 = mPl$ (millipoiseuille)]7.

Polyvinyyliamiinit valmistetaan esimerkiksi radikaali-polymeroimalla vinyyliformamidia ja liittämällä polymeraattiin sivuketjut happamassa ympäristössä.

20

Muita kationisia polyelektrolyyttejä ovat karbamidiryhmiä sisältävät kondensaatiotuotteet, joihin on liitetty alkeeniamiiniryhmiä. Tähän aineryhmään kuuluu etupäässä polyamidoamiineja, jotka saadaan antamalla C_{4-10} -dikar-

25 boksyylimahapojen reagoida polyalkeenipolyamiinien kanssa, jotka sisältävät 3 - 10 emäksistä typpiatomia molekyylissä. Soveltuvia dikarboksyylimahapoja ovat esimerkiksi meripihkahappo, maleiinihappo, adipiinihappo, glutaarihappo, korkkihappo, sevasiinihappo tai tereftaalihappo.

30 Polyamidien valmistukseen on myös mahdollista käyttää dikarboksyylimahapojen seoksia, esimerkiksi adipiini- ja glutaarihappojen tai maleiini- ja adipiinihappojen seoksia. Edullisesti käytetään adipiinihappoa. Nämä karboksyylimahapot kondensoidaan polyalkeenipolyamiinien, jotka sisältävät

35 molekyylissä 3 - 10 emäksistä typpiatomia, esimerkiksi dieteenitriamiinin, trieteenitetramiinin, tetraeteenipentamiinin, dipropeenitriamiinin, tripropeenitetramiinin tai

diheksameteenitriamiinin, tai niiden seosten, kanssa.

Amiinit voivat mahdollisesti sisältää korkeintaan 10 paino-% diamiinia, kuten eteenidiamiinia tai heksameteenidiamiinia.

Dikarboksyylihappojen ja polyalkeenipolyamiinien välinen kondensaatioreaktio tehdään edullisesti ilman väliainetta, näiden aineiden suhteen inerttiä liuotinta voidaan kuitenkin myös käyttää. Kondensointi tehdään lämpötilassa

20 - 200°C. Reaktion aikana syntyvä vesi poistetaan tislamalla. Kondensointi voidaan tehdä myös C₅₋₁₂-karboksyylihappojen laktonien tai laktaamien läsnäollessa. Nämä tuotteet menevät mukaan polyamidoamiiniin. Polyalkeenipolyamiinia käytetään 0,8 - 1,4 mol/l mol dikarboksyylihappoa.

Karbamidiryhmiä sisältäviä kondensaatiotuotteita saadaan myös antamalla (met)akryyliestereiden [(met)akryylihappoesterit valmistetaan yksiarvoisista alkoholeista, jotka sisältävät 1 - 18, edullisesti 2 - 8, hiiliatomia] reagoida diamiinien (damiinit sisältävät edullisesti 2 - 6 hiiliatomia), kuten eteenidiamiinin ja heksameteenidiamiinin, tai oligoamiinien, so. polyalkeenipolyamiinien, jotka sisältävät 3 - 10 emäksistä typpiatomia molekyylissään, kanssa. Lisäksi on mahdollista valmistaa tällaisia yhdisteitä kondensoimalla ureaa bis-aminoettyylimetyyliamiinin kanssa.

Mainitut karbamidiryhmiä sisältävät vesiliukoiset kondensaatiotuotteet muunnetaan voimakkaasti kationisiksi lisäämällä alleeni-imiiniryhmiä. Tämä tapahtuu yksinkertaisimminkin siten, että kondensaatiotuotteisiin liitetään Lewis-happojen, esimerkiksi booritrifluoridieteraatin tai rikkihapon, läsnä ollessa alkeeni-imiinejä, erityisesti eteeni-imiiniä. Varttamisreaktiossa käytetään 100 paino-osaa karbamidiryhmiä sisältävää kondensaattia kohden 20 - 400, edullisesti 50 - 300, paino-osaa eteeni-imiiniä. Tällaiset tuotteet ovat tunnettuja esimerkiksi DE-kuulutusjulkaisun 24 34 816 perusteella.

Alkeeni-imiiniryhmät voidaan valmistaa myös antamalla

aminoalkyyli-rikkihappopuoliestereiden reagoida karbamidiryhmiä sisältävän kondensaatin kanssa alkalisella pH-alueella. Karbamidiryhmiä sisältävän kondensaatin aminotetylointi on esimerkiksi mahdollista antamalla näiden tuotteiden ja β -aminoetyyli-rikkihappopuoliestereiden reagoida keskenään.

Katonisten polyelektrolyyttien annetaan reagoida joko täydellisesti tai vain osittain aromaattisia substituentteja sisältävien alkylointiaineiden kanssa. Vähintään 10 % katonisten polyelektrolyyttien aminoalkyyli-ryhmistä tulisi reagoida aromaattisia ryhmiä sisältävien alkylointiaineiden kanssa. Erityisesti piperatsiinien ja epikloorihydriinin reaktiotuotteiden ollessa kyseessä on kationisen polyelektrolyytin osittaisen kvaternarisoitumisen jälkeen kvaternaaristen typpiatomien osuus polyelektrolyytissä edullisesti 30 - 60 %.

Erityisen tehokkaita apuaineita saadaan, kun alkylointiaineiden, jotka sisältävät aromaattisen substituentin, ja kationisen polyelektrolyytin reaktiotuotteita muunnetaan vielä syanamidilla tai disyanamidilla tai näiden seoksella. 100 paino-osaa kohden osittain alkyloitua kationista polyelektrolyyttiä käytetään 1 - 100, edullisesti 5 - 20 paino-osaa syanamidia ja/tai disyanamidia. Reaktio tehdään vesiliuoksessa lämpötilassa 70 - 100°C.

Mineraalisina adsorbointiaineina käytetään hienojakoisia maalajeja, joilla on suuri pinta. Soveltuvia tällaisia aineita ovat esimerkiksi alumiinisilikaatti, liitu, titaanidioksidi, bauksiitti, ja satiivinivalkoinen (kalsiumsulfoaluminaatti). Soveltuvia alumiinisilikaatteja ovat esimerkiksi talkki ja kaoliini. Erityisen edullista on montmorilloniittityyppisten maalajien, kuten bentoniitin, käyttö. Bentonittia voidaan käyttää luonnollisessa muodossaan tai myös aktivoituna hapoilla tai emäksillä.

Näiden aineiden hiukkaskoko on kirjallisuuden mukaan 0,3 - 5 μ (Papiermacher Taschenbuch, Dr. Curt Haefner Verlag GmbH, 6900 Heidelberg (1980), otsikolla "Füllstoffe", taulukko 1, s. 27). Myös selvästi karkeajakoisemmat

mineraaliset adsorbointiaineet, joiden hiukkasläpimitta
 kuivana on yli 80 %:sti 0,2 - 500 μ m, ovat kuitenkin
 soveltuvia. Paisuvien mineraalisten adsorptioaineiden,
 esimerkiksi montmorillonittityyppisten, ollessa kyseessä
 5 ovat hiukkasläpimitat kosteana ratkaisevia. Optimaalisen
 pinnansuuruuden saavuttamiseksi täytyy savien joutua pai-
 sutuksen aikana voimakkaiden leikkausvoimien alaisiksi.
 Keskimääräisen hiukkaskoon tulisi olla kosteana edullisesti
 alle 50 μ m, erityisesti alle 10 μ m.

10 Soveltuvia magnesiumsuoloja ovat esimerkiksi magne-
 siumsulfaatti ja magnesiumkloridi. Jos on kyseessä happa-
 mien kierrätysvesien tai happamien jätevesien puhdistus,
 voidaan myös käyttää magnesiumoksidia ja magnesiumkarbo-
 naattia. Rautasuoloista tulevat kyseeseen rauta(II)- ja
 15 rauta(III)sulfaatit sekä rauta(III)kloridi. Alumiinisuolois-
 ta käytetään ennen kaikkea alunaa ja alumiinisulfaattia.
 On myös mahdollista käyttää mainittujen epäorgaanisten suo-
 lojen seoksia, esimerkiksi rauta(III)sulfaatin ja alumiini-
 sulfaatin seoksia tai rauta(III)kloridin ja alunan seoksia
 20 tai magnesiumsulfaatin ja alumiinisulfaatin seoksia. Käyte-
 tyn metallisuolan määrä on 10 - 1000 paino-%, edullisesti
 20 - 200 paino-%, polymeerisen kationisen apuaineen määrä-
 tä.

Anioniset yhdisteet poistetaan vesiliuoksesta keksin-
 25 nön mukaisesti siten, että se käsitellään aromaattisia
 substituentteja sisältävän kationisen polymeerisen apuaineen
 ja mineraalisen adsorbointiaineen ja/tai magnesium-, alu-
 miini- tai rautasuolan seoksella. Tässä on monenlaisia
 mahdollisuuksia. Voidaan esimerkiksi menetellä siten, että
 30 ensin lisätään kationista polymeeristä apuainetta jäteveteen
 tai kiertoveteen, annetaan sen vaikuttaa vähän aikaa, ja
 lisätään sitten mineraalista adsorptointiainetta ja/tai
 jotakin mainituista metallisuoloista. Myös myös mahdollista
 lisätä jäte- tai kiertoveteen ensin metallisuolat, antaa
 35 niiden vaikuttaa, ja lisätä vasta sitten kationinen poly-
 meerinen apuaine.

Edullinen käyttötapa on valmistaa kationisen polymeerisen apuaineen ja mineraalisen adsorbointiaineen seos, ja lisätä se käsiteltävään veteen. Tämän menettelytavan toisessa sovellutuksessa voidaan lisätä vielä magnesium-, alumiini- ja/tai rautasuolaa. Keksinnön mukaisen menetelmän lisämuunnelma on tunnettu siitä, että käsiteltävään jäte- tai kierrätysveteen lisätään ensin mineraalista adsorbointiainetta ja mahdollisesti magnesium-, rauta- ja/tai alumiinisuolaa ja vasta sitten kationisen polymeerinen apuaine. Toisenlaisen menettelytavan mukaisesti käytetään polymeeristä kationista apuainetta yhdessä magnesium-, alumiini- tai rautasuolan kanssa.

Polymeeristä kationista apuainetta käytetään sellainen määrä, että se vastaa poistettavan anionisen yhdisteen määrää vedessä. Anionisten aineiden määrinä erityisesti värjäytyneissä vesissä tulevat kysymykseen esimerkiksi 1 mg väriainetta/1 l vettä, samoin kuin suuremmat määrät värillisiä tai värittömiä aineita. Keksinnön mukaista menetelmää käytetään edullisesti poistettaessa anionisten aineiden vaikeasti käsiteltäviä jäämiä. Käyttöä rajoittaa kuitenkin käytännössä voimakkaasti menetelmän taloudellisuus, joka suurehkojen anionisten aineiden määrin ollessa kyseessä, so. noin 0,1 mg/l - 10 g/l, joutuu kilpailemaan biologisen jätevesien kirkastuksen ja mädätyksen kanssa. Mineraalisen adsorbointiaineen ja polymeerisen kationisen apuaineen välinen määräsuhde on noin 20:1 - 0,5:1, edullisesti noin 10:1 - 3:1.

Polymeeristen kationisten apuaineiden, mineraalisten adsorbointiaineiden ja/tai metallisuolojen vaikuttaessa anionisiin veteen liuenneisiin yhdisteisiin syntyy liukene-mattomia reaktiotuotteita, jotka saostuvat tai flokkautuvat. Flokkautumisnopeuden parantamiseksi lisätään tavantomaaisia määriä yleisesti käytettäviä flokkulointiaineita. Tällaisia flokkulointiaineita ovat esimerkiksi ei-ioniset, anioniset tai kationiset suurimolekyyliset polyakryyliamidit.

Muuntaminen kationiseksi voidaan tehdä esimerkiksi antamalla suurimolekyyllisen polyakryyliamidin reagoida formaldehydin ja dialkyyliamiinien kanssa (Mannich-reaktio), tai kopolymeroimalla akryyliamidia ja kationisia monomeereja, kuten dimetyyliaminoetyyliakrylaattia, dimetyyliamino-propyyliakrylaattia, dimetyyliaminobutyyliakrylaattia tai aminoalkoholien ja metakryylihapon vastaavia estereitä. E-ionisia flokkulointiaineita ovat esimerkiksi polyakryyliamidit; anioniset flokkulointiaineet perustuvat ennen kaikkea akryyliamidin ja tyydyttämättömiä eteeniryhmiä sisältävän karboksyylihappojen, esimerkiksi akryylihapon, kopolymeraatteihin. Flokkulointiaineita käytetään 0,1 - 10 paino-%, edullisesti 1 - 5 paino-%, flokkuloitavan reaktiotuotteen määrästä.

Valmistettaessa paperia on esimerkiksi mahdollista jättää reaktiotuotteet järjestelmään ja käyttää ne paperin joukossa. Tätä tarkoitusta varten lisätään esimerkiksi kierätysveteen jotakin kyseeseen tulevaa polymeeristä kationista apuainetta, mineraalista adsorbointiainetta ja/tai magnesium-, alumiini- tai rautasuolaa, ja sekoitetaan reaktiotuotteet paperiin kuituainesuspension kuivatuksen yhteydessä, poistamalla vesi massasta seulalla.

Kationisen apuaineen valmistus

Apuaine 1

Nelikaulakolviin (1 l), joka oli varustettu sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä, lämpömittarilla ja tiputus-suppilolla, laitettiin 259 g polyeteeni-imiinin (molekyyli-paino 1500, apuaine la vertailuesimerkissä 4) 49,9 % vesiliuosta, ja kuumennettiin lämpötilaan 80 - 85°C. Lämpöhaude poistettiin, ja reaktioastiaan lisättiin pisaroittain 30 minuutin aikana 114 g bentsyylikloridia, jolloin reaktioseoksen lämpötila kohosi 92°C:een. Sitten lisättiin yhdellä kertaa 38 g syanamidia veteen (38 g) liuotettuna. Reaktioseoksen lämpötila pidettiin 5 tuntia 90°C:na. Sitten sen annettiin jäähtyä ja lisättiin 101 g tislattua vettä. Saatiin 562 g osittain bentsyloidun ja syanamidilla muunnetun polyeteeni-imiinin vesiliuosta, jonka kiintoainepitoisuus oli 51,1 %.

Apuaine 2

Nelikaulakolviin (1 l), joka oli varustettu sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä, lämpömittarilla ja tiputussuppilolla, alitettiin 259 g polyeteeni-imiinin (molekyylipaino 1500) 49,9 % vesiliuosta, ja lämmitettiin 5 lämpötilaan 85°C. Lisättiin pisaroittain 30 minuutin aikana 114 g bentsyylikloridia, jolloin lämpötila kohosi 93°C:een. Bentsyylikloridin lisäyksen päätyttyä reaktio-
seosta pidettiin vielä 30 minuuttia 90°C:ssa, ja ohennettiin 10 sitten tislattulla vedellä (113 g). Saatiin 486 g osittain bentsyloidun polyeteeni-imiinin 50,3 % vesiliuosta.

Apuaine 3

Nelikaulakolviin (1 l), joka oli varustettu sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä, lämpömittarilla ja tiputus-
15 suppilolla, alitettiin 128 g teknillistä piperatsiinia ja 64 g tislattua vettä, ja lämmitettiin 85°C:een. Sitten lisättiin, jäähdyttäen kolvia jäähauteessa, tunnin aikana 88 g epikloorihydriiniä, ja pidettiin lämpötila 80°C:na jäähdytyksen avulla. Kondensointi kesti 3 - 4 tuntia. Saatiin
20 vesiliuos, jonka viskositeetti oli 4,5 Pl (Suom. huom.: kts huomautus sivulla 4) (apuaaine 3a vertailuesimerkissä 4).

Tähän liuokseen lisättiin 183 g tislattua vettä ja 80 g NaOH:n 50 % vesiliuosta. Lämpötilassa 70°C lisättiin
25 sitten pisaroittain tunnin aikana 126 g bentsyylikloridia, ja reaktioseosta sekoitettiin vielä kaksi tuntia 80°C:ssa. Reaktioseos jäähdytettiin 30°C:een, ja siihen lisättiin sekoittaen 133 g tislattua vettä ja 200 g 100 % muurahais-
happoa. Saatiin 999 g piperatsiinihartsin 20 % vesiliuosta, jonka viskositeetti oli 33 mPl. Kloridipitoisuus oli
30 1,45 mekv/g ja pH 1,8.

Apuaine 4

Seuraavaksi valmistettiin polyamidoamiini sekoittaen 1044 osaa vettä ja 2150 osaa dieteenitriamiinia
typpi suojakaasuna huoneen lämpötilassa, ja lisäten sitten
35 jäähdyttäen 2800 osaa adipiinihappoa. Reaktioseosta kuumennettiin siten, että alunperin lisätty ja kondensaatiossa

muodostunut vesi tislautui pois. 5 tunnin aikana päästiin poistaen vettä jatkuvasti tislaamalla lämpötilaan 170°C . Seosta pidettiin tässä lämpötilassa niin kauan, että hartsin happoluku oli alle 10 (noin 10 tuntia 170°C :ssa). Hartsia
 5 jäähdytettiin, ja kun lämpötila oli laskenut 130°C :een, lisättiin 3100 osaa vettä. Saatiin vesiliuos, jonka kiintoainepitoisuus oli 61,4 %.

Siten saatuun polyamidoamiiniin vartettiin eteeni-imiiniä. Tätä tarkoitusta varten lisättiin hartsin 61,4 %
 10 vesiliuokseen (326 osaa) 4,5 osaa väkevöityä rikkiha-poa vedessä (70 osaa), ja lämmitettiin 80°C :een. Lisättiin 5 tunnin aikana, hyvin sekoittaen, hitaasti 200 osaa eteeni-imiinin 50 % vesiliuosta, ja pidettiin reaktioseoksen lämpötila vielä 2 - 3 tuntia $80 - 90^{\circ}\text{C}$:ssa. Reaktio
 15 on lopussa vasta, kun p-nitrobentsyyliipyridiinillä ei ole havaittavissa eteeni-imiiniä. Täten saatiin eteeni-imiinillä vartetun polyamidoamiinin 50,8 % vesiliuos (apuaaine 4a vertailuesimerkissä 4).

Eteeni-imiinillä vartettu polyamidoamiini bentsyloitiin lisäämällä hartsin 50,8 % vesiliuokseen (192 osaa)
 20 311 osaa vettä, lämmittämällä 80°C :een, ja lisäämällä puolen tunnin aikana 76 osaa bentsyylikloridia lämpötilassa $80 - 90^{\circ}\text{C}$. Bentsyylikloridin lisäyksen loputtua pidettiin reaktio-
 25 liuosta vielä yksi tunti 90°C :ssä, ja jäähdytettiin sitten. Saatiin bentsyloidun ja eteeni-imiinillä vartetun polyamidoamiinin 30,1 % vesiliuos.

Apuaaine 5

Nelikaulakolviin, joka oli varustettu sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä, lämpötilamittarilla ja tiputus-
 30 suppilolla, laitettiin 256 g polyeteeni-imiinin (molekyyli-paino 430, apuaaine 5a vertailuesimerkissä 4) 50,5 % vesiliuosta ja lämmitettiin 85°C :een. Lämpöhaude poistettiin ja lisättiin pisaroittain 114 g bentsyylikloridia, jolloin lämpötila kohosi 93°C :een. Bentsyylikloridin lisäyksen
 35 päätyttyä sekoitettiin reaktioseosta vielä 30 minuuttia

90°C:ssa, lisättiin 116 g tislattua vettä ja jäähdytettiin. Saatiin 485 g osittain bentsyloitua polyeteeni-imiiniä, jonka kiintoainepitoisuus oli 50,1 %.

Apuaine 6

5 Apuaineen 5 mukaisesti alkyloitiin 259 g polyeteeni-imiinin (molekyylipaino 1500) 49,9 % vesiliuosta bentsyylikloridilla (228 g). Alkylointireaktion päätyttyä lisättiin reaktioseokseen 227 g tislattua vettä, jolloin saatiin osittain bentsyloitu polyeteeni-imiini, jonka kiintoainepitoisuus oli 49,6 %.

Apuaine 7

15 Nelikaulakolviin (1 l), joka oli varustettu sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä, lämpömittarilla ja tiputus-suppilolla, laitettiin 151 g polyeteeni-imiinin (molekyylipaino 258, apuaine 7a vertailuesimerkissä 4) 52,1 % vesiliuosta, ja lämmitettiin 90°C:een. Sitten lämpöhaude poistettiin, ja reaktioseokseen lisättiin 20 minuutin aikana 84 g bentsyylikloridia, jolloin lämpötila pysyi eksotermisen reaktion takia 90°C:ssa. Sen jälkeen lisättiin kerralla 20 21 g syanamidia veteen (21 g, tislattua) liuotettuna, ja seosta sekoitettiin 5 tuntia 90°C:ssa. Sitten vesiliuos ohennettiin tislattulla vedellä (89 g), jolloin saatiin bentsyylikloridilla ja syanamidilla muunnetun polyeteeni-imiinin 50 % vesiliuos (366 g).

Apuaine 8

25 Nelikaulakolviin (2 l), joka oli varustettu sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä, lämpömittarilla ja tiputussuppilolla, laitettiin 507 g polyeteeni-imiinin (molekyylipaino 860) 42,4 % vesiliuosta, ja lämmitettiin 30 90°C:een. Kun lämpötila oli kohonnut 90°C:een, lisättiin 300 g styreenioksidia 3 tunnin aikana hyvin sekoittaen. Reaktioseosta pidettiin styreenioksidin lisäyksen päätyttyä vielä tunti 90°C:ssa, jäähdytettiin ja lisättiin 223 g tislattua vettä. Saatiin 1028 g styreenioksidilla muunnetun polyeteeni-imiinin 50,2 % vesiliuosta.

Apuaine 9 (aiemmin tunnettu)

Nelikaulakolvissa (1 l), joka oli varustettu sekoittimella, palautusjäähdyttimellä, lämpömittarilla ja kaasunjohtoputkella, lämmitettiin 267 g 48,5 % polyeteeni-imiiniä (molekyylipaino 860) 85°C:een. Sitten liuokseen johdettiin 85°C:ssa 4 tunnin aikana 53 g eteenioksidia, ja liuosta sekoitettiin eteenioksidin lisäyksen päätyttyä vielä tunti 85°C:ssa. Liuos ohennettiin tislattulla vedellä (44 g). Saatiin 364 g eteenioksidilla osittain muunnetun polyeteeni-imiinin 50 % vesiliuosta.

Apuaine 10 (aiemmin tunnettu)

Nelikaulakolviin (1 l), joka oli varustettu sekoittimella, palautusjäähdyttimellä, lämpömittarilla ja tiputus-suppilolla, laitettiin 259 g polyeteeni-imiinin (molekyylipaino 1500) 49,9 % vesiliuosta, ja lämmitettiin 30°C:een. Kun tämä lämpötila oli saavutettu, lisättiin pisaroittain kahden tunnin aikana 378 g dimetyylisulfaattia siten, että lämpötila ei ylittänyt 50°C:a. Dimetyylisulfaatin lisäyksen loputtua sekoitettiin vielä tunti 50°C:ssa, ja sitten reaktioseos lämmitettiin 80°C:een, ja pidettiin tässä lämpötilassa 30 minuuttia. Saatiin 630 g dimetyylisulfaatilla muunnetun polyeteeni-imiinin vesiliuosta.

Apuaine 11 (aiemmin tunnettu)

Nelikaulakolviin (2 l), joka oli varustettu sekoittimella, palautusjäähdyttimellä, lämpömittarilla, ja tiputus-suppilolla, laitettiin 202 g polyeteeni-imiinin (molekyylipaino 1500) 49,9 % vesiliuosta, ja lämmitettiin 45°C:een sekoittaen. Lisättiin pisaroittain kahden tunnin aikana 266 g dimetyylisulfaattia, jäähdyttäen välillä niin, että lämpötila pysyi 45 - 50 °C:ssa. Sen jälkeen seos neutraloitiin lisäämällä 174 g NaOH:n 48,5 % vesiliuosta. Reaktioseos lämmitettiin 90°C:een, ja käsiteltiin tässä lämpötilassa edellä kuvatulla tavalla dimetyylisulfaatilla (324 g). Ylimääräinen dimetyylisulfaatti neutraloitiin NaOH:n 48,5 % vesiliuoksella (19 g). Seosta pidettiin sen jälkeen vielä

kolme tuntia 90°C:ssa. Saatiin 984 g dimetyylisulfaatilla kvaternarisoidun polyeteeni-imiinin vesiliuosta.

Apuaine 12

Nelikaulakolviin (4 l), joka oli varustettu sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä, lämpömittarilla ja tiputussuppilolla, laitettiin 623 g aminoetyylipiperatsiinia ja 718 g tislattua vettä, ja lämmitettiin 80°C:een. Tässä lämpötilassa lisättiin pisaroittain ja jäähdyttäen kolmen tunnin aikana 444 g epikloorihydriiniä, ja pidettiin sitten reaktioseoksen lämpötila 4 tuntia 80 - 85°C:na, kunnes kloridipitoisuus oli 2,68 mekv/g (apuaaine 12a vertailuesimerkissä 4).

Aminoalkyyli-piperatsiini-epikloorihydriinihartsiin (369 g, 43,9 %) lisättiin 201 g tislattua vettä ja 80 g NaOH:n 50 % vesiliuosta. Sitten lisättiin pisaroittain 1 tunnin aikana 80°C:ssa 126 g bentsyylikloridia, ja reaktioseosta sekoitettiin vielä kaksi tuntia lämpötilassa 90°C. Kloridipitoisuus oli 2,77 mekv/g. Reaktioseokseen lisättiin 437 g tislattua vettä ja 420 g 100 % muurahaishappoa. Sen pH oli 2,66 ja hartsipitoisuus 20 %.

Apuaine 13

Nelikaulakolviin (2 l), joka oli varustettu sekoittimella, palautusjäähdyttimellä, lämpömittarilla ja tiputussuppilolla, laitettiin 349 g N,N'-bis(3-aminopropyyli)-eteenidiamiinia ja 497 g tislattua vettä, ja lämmitettiin 80°C:een. Lisättiin tunnin aikana pisaroittain 148 g epikloorihydriiniä, ja pidettiin lämpötila välillä jäähdyttäen 80 - 85°C:ssa. Kloridipitoisuus oli 1,66 mekv/g. Tähän liuokseen lisättiin pisaroittain tunnin aikana 508 g bentsyylikloridia pitäen lämpötila jäähdytyksen avulla 80°C:na, ja annettiin reagoida kaksi tuntia 80°C:ssa. Saatiin 1502 g hartsin vesiliuosta, jonka pitoisuus oli 66,7 %. Kloridipitoisuus oli 1,77 mekv/g.

Apuaine 14

66,7 % apuaineen 13 (750 g) annettiin reagoida neli-

kaulakolvissa (1 l) lämpötilassa 90°C liuoksen, joka sisälsi 50 g syanamidia ja 50 g tislattua vettä, kanssa. Reaktio meni loppuun 90°C:ssa 5 tunnin aikana. Lisättiin 218 g tislattua vettä, jolloin saatiin 1068 g syanamidilla muunnetun bentsyloidun amiini-epikloorihydriinihartsin 49,9 % vesiliuosta.

Apuaine 15

Nelikaulakolviin (2 l), joka oli varustettu sekoittimella, palautusjäähdyttimellä, lämpömittarilla ja tiputus-
suppilolla, laitettiin 278 g tetraeteenipentamiinia ja 581 g tislattua vettä, ja lämmitettiin 80°C:een. Lisättiin pisaroittain tässä lämpötilassa puolen tunnin aikana 203 g dikloorihydriinieetteriä jäähdyttäen, ja seoksen annettiin reagoida 13 tuntia 80°C:ssa. Kloridipitoisuus oli 1,76 mekv/g. Tähän liuokseen lisättiin pisaroittain tunnin aikana ja jäähdyttäen 630 g bentsyylikloridia, ja pidettiin reaktiolämpötila 80°C:ssa 6 tuntia. Kloridipitoisuus oli reaktion päätyttyä 3,92 mekv/g. Saatiin 1790 g kationisen apuaineen 15 66,1 % vesiliuosta.

Apuaine 16

896 g kationista apuainetta 15 lämmitettiin nelikaulakolvissa (2 l), joka oli varustettu sekoittimella, palautusjäähdyttimellä, lämpömittarilla ja tiputussuppilolla, 90°C:een, ja käsiteltiin vielä kerran liuoksella, joka sisälsi 63 g syanamidia ja 63 g tislattua vettä. Reaktio-
seosta pidettiin 5 tuntia 90°C:ssa, ja siihen lisättiin sitten 327 g tislattua vettä. Saatiin 1349 g kationisen apuaineen 50 % vesiliuosta.

Keksintöä esitellään seuraavissa esimerkeissä kokein, joissa poistetaan anionisia väriaineita vesiliuoksesta, ja sitten poistetaan haitallisia aineita, jotka tavallisesti vaikuttavat haitallisesti retentio-, flokkulointi- ja vedenpoistoapuaaineiden tehoon.

Esimerkki 1

a) Liuokseen, joka sisälsi 30 mg hapanta oranssi-väriä CI 15 510, tislatussa vedessä (1 l), lisättiin 300 mg

tavanomaisita alkalista aktivoitua bentoniittia, 100 mg apuainetta 1 ja sitten 100 mg alumiinisulfaattia ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$). Annettiin seistä 10 minuuttia ja poistettiin kiinteät ainekset suodattamalla, ja väriaineen jäämämääritys vesiliuoksessa määritettiin kolorimetrisesti. Suodoksessa oli jäljellä 6 % lisätystä väriaineesta.

b) Jotta päästäisiin nopeampaan sedimentoitumiseen, lisättiin siten saatuun suspensioon 5 mg kaupallisesti saatavaa suurimolekyylistä kationista polyakryyliamidia. Jo 5 minuutin seisotuksen jälkeen muodostui suuria, helposti suodatettavia hiutaleita.

Esimerkki 2

a) Liuokseen, joka sisälsi 30 mg hapanta oranssi-väriä CI 15 510, lisättiin 500 mg kaupallisesti saatavaa alkalista aktivoitua bentoniittia ja sitten 100 mg apuainetta 1. Annettiin seistä 10 minuuttia ja suodatettiin, minkä jälkeen suodoksen väriainepitoisuus määritettiin kolorimetrisesti. Suodoksessa oli jäljellä 10 % alkuperäisestä väriaineesta.

b) Jotta päästäisiin nopeampaan sedimentoitumiseen, lisättiin esimerkin 2 mukaiseen suspensioon 2 mg kaupallisesti saatavaa suurimolekyylistä kationista polyakryyliamidia. 5 minuutin kuluttua flokkulointiaineen lisäyksestä voitiin saostustuotteet suodattaa pois.

Vertailuesimerkki 1

Esimerkki 1a) toistetaan, mutta ei lisätä apuainetta 1, jolloin suodokseen jää 88 % lisätystä väriaineesta.

Vertailuesimerkki 2

Seurataan esimerkkiä 1b), mutta ei käytetä apuainetta 1 eikä kationista polyakryyliamidia, jolloin suodokseen jää 92 % käytetystä väriaineesta.

Vertailuesimerkki 3

Seurataan esimerkkiä 1a), mutta apuaineen 1 sijasta käytetään sama määrä sen bentosyloimatonta esiastetta, so. polyeteeni-imiiniä (molekyylipaino 1500), jolloin 56 % alkuperäisestä väriaineesta jää suodokseen.

Esimerkki 3

Seurattiin moneen kertaan esimerkkiä la), mutta kullakin kerralla käytettiin apuaineen 1 (100 mg) sijasta taulukossa 1 annettuja apuaineita mainittuina määrinä.

5 Väriaineen jäämäpitoisuudet suodoksessa on myös koottu taulukkoon 1.

Taulukko 1

	Apuaine n:o	Lisätyn apuaineen määrä (mg)	Suodoksessa olevan väriaineen määrä, % alkuperäisestä
10	1	10	44
		25	28
		50	15
		200	3,2
15	2	10	40
		25	26
		50	17
		100	7,3
		200	4,2
20	3	10	59
		25	32
		50	18
		100	9,6
		200	2,8
25	4	10	35
		25	26
		50	14
		100	7,9
		200	5,3
30	5	100	6,8
	6	100	7,2
	7	100	9,2
	8	100	6,8
	12	100	7,8
35	13	100	6,9

	Apuaine n:o	Lisätyn apuaineen määrä (mg)	Suodoksessa olevan väriaineen määrä, % alkuperäisestä
	14	100	8,3
	15	100	7,4
5	16	100	6,3

Vertailuesimerkki 4

Esimerkki 1a) toistettiin useasti, mutta käytettiin kullakin kerralla apuaineen 1 asemasta taulukossa 2 annettuja bentsyloimattomia apuaineita mainittuina määrinä. Kuten taulukosta 2 ilmenee, sisältää suodos selvästi suurempia määriä väriaineita.

Taulukko 2

	Apuaine n:o	Lisätyn apuaineen määrä (mg)	Väriaineen määrä suodoksessa % alkuperäisestä
15	1a	10	86
		25	80
		50	71
		200	43
20	3a	10	90
		25	73
		50	61
		100	53
		200	52
25	4a	10	95
		25	88
		50	75
		100	63
		200	48
30	5a	10	93
		25	88
		50	82
		100	66
		200	53
35	7a	100	85
	12a	100	81

Esimerkki 4

Seurattiin esimerkkiä 1a), mutta käytettiin happaman
 oranssivärin CI 15 510 sijasta punaista suoraväriä CI 28 160.
 Suodos sisälsi tässä tapauksessa 1,2 % lisätystä väri-
 aineesta.

Vertailuesimerkki 5

Seurattiin esimerkkiä 4, mutta käytettiin apuaineen
 1 sijasta bentsyloimatonta apuainetta 1a) (polyeteeni-
 imiiniä). Tässä tapauksessa suodos sisälsi 8,8 % alkupe-
 räisestä väriainemäärästä.

Esimerkki 5

Liukseen, joka sisälsi 30 mg hapanta oranssiväriä
 CI 15 510 tislatussa vedessä (1 l), lisättiin 300 mg
 hienojakoista alumiinisilikaattia (China-Clay), sitten
 200 mg alumiinisulfaattia ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$) ja 100 mg
 apuainetta 1. Annettiin seistä 10 minuuttia, ja suodatet-
 tiin. Suodoksessa oli jäljellä 6,5 % alkuperäisestä väri-
 ainemäärästä.

Esimerkki 6

Seurattiin esimerkkiä 5, mutta ei käytetty alumiini-
 silikaattia. Saatiin hyvin hiutalemainen, helposti suoda-
 tettava saostuma. Suodos sisälsi 11 % alkuperäisestä väri-
 ainemäärästä.

Esimerkki 7

Liukseen, joka sisälsi 100 mg punaista suoraväriä
 CI 28 160 tislatussa vedessä (1 l), lisättiin kullakin ker-
 ralla 100 mg apuainetta 1 ja 300 mg taulukossa 3 annettuja
 mineraalisia adsorbointiaineita, ja kuten taulukosta 3
 ilmenee, kokeet toistettiin käyttäen 100 mg alumiinisul-
 faattia ja ilman sitä. Taulukkoon 3 on koottu vaihtoehdot
 ja kullakin kerralla saadut väriaineen jäämät suodoksessa.

Taulukko 3

	Lisätty mineraalinen adsorbointiaine	Alumiinisulfaatti lisäys (100 mg)	Väriaineen määrä suo- doksessa, % alkuperäi- sestä
5	Monmorilloniitti	+	1,2
	Monmorilloniitti	-	10,2
	China Clay Xl (Al-silikaatti)	+	5,1
	China Clay Xl (Al-silikaatti)	-	37
10	Titaanioksidi	+	15
	Titaanioksidi	-	39
	Talkki	+	6,4
	Talkki	-	37
	Savi	+	4,3
15	Savi	-	14
	Satiinivalkoinen	+	8,6
	(kalsium-sulfo-aluminaatti)	-	27
	Liitu (CaCO_3)	+	10
20	Liitu (CaCO_3)	-	36

Esimerkki 8

Esimerkit 1 - 7 toistettiin, mutta käytettiin hieno-
jakoisten mineraalisten adsor^{lo}vointiaineiden asemasta kussa-
kin esimerkissä mainittujen adsor^{lo}vointiaineiden vesiliettei-
tä, jotka sekoitettiin ennen värilliseen veteen lisäämistä
esimerkkien 1 ja 7 mukaisiin apuaineisiin. Kaikissa tapauk-
sissa teho oli käytännöllisesti katsoen sama, kuin lisättä-
essä mineraalinen adsorbointiaine ja apuaine erikseen.

Esimerkki 9

Seurattiin esimerkkiä 8, mutta mineraalisen adsorboin-
tiaineen ja kullakin kerralla käytetyn apuaineen seos jau-
hettiin tai vaivattiin. Seosta käytettiin vasta sitten pois-
tettaessa väriaineita vedestä. Saatiin käytännöllisesti
katsoen samanlaisia tuloksia kuin esimerkeissä 1 - 7.

Vertailuesimerkki 6

Esimerkki 1 toistettiin useaan kertaan, mutta käytettiin apuaineen 1 (100 mg) sijasta kullakin kerralla 100 mg apuaineita 9, 10 ja 11, joiden alkylointiin oli käytetty alkylointiaineita, jotka eivät sisällä aromaattisia ryhmiä. Tällöin suodos sisälsi selvästi suurempia väriaineen jäämämääriä.

Taulukko 4

10	Apuaine n:o	Väriaineen määrä suodoksessa, % alkuperäisestä
	9	54
	10	57
	11	61

Seuraavissa esimerkeissä osoitetaan, että käytettäessä keksinnön mukaista menetelmää humushappojen ja muiden anionisten aineiden haitallinen vaikutus vedenpoistonopeuteen käytettäessä tavanomaisia vedenpoistoapuvälineitä vähenee tai jopa kokonaan poistuu.

20 Esimerkki 10

a) 1000 ml sanomalehtipaperimassaa (2 g/l) kaadetaan Schopper-Riegler-jauhatusasteen mittauslaitteen seuralle. Aika, jonka 700 ml nestettä vaati läpäistäkseen seulan, mitataan.

25 b) Kohdan a) mukaiseen massaun lisätään 0,2 % kaupallisesti saatavaa vedenpoistoa nopeuttavaa ainetta (polyamidoamiinia, vartettu eteeni-iminillä ja ristisidottu).

c) Kohdan a) mukainen massa, joka sisältää lisäksi 5 mg humushappoa/100 ml vettä.

30 d) Kohdan c) mukainen massa, joka sisältää lisäksi 0,2 % vedenpoistoapuvälinettä.

e) Kohdan c) mukainen massa, joka sisältää lisäksi 10 mg bentoniittia, 10 mg apuvälinettä 1 ja 10 mg alunaa.

35 f) Kohdan e) mukainen massa, joka sisältää lisäksi 0,2 % vedenpoistoapuvälinettä.

Vedenpoistonopeustulokset on koottu taulukkoon 5. Koe f) osoittaa, että vedenpoistoapuaaineen teho säilyy kokonaan, jos käytetään keksinnön mukaista menetelmää.

Taulukko 5

5	Massa	Vedenpoistumisnopeus ilman Vedenpoistoapuaaineen	
		vedenpoistoapuaainetta (s)	(0,2 %) läsnäollessa (s)
	a	95	
	b		66
	c	101	
10	d		100
	e	101	
	f		60

Esimerkki 11

Esimerkki 11

- 15 Sanomalehtipaperimassan vedenpoistumisaika mitataan esimerkin 10 mukaisesti. Anionisena aineena, joka häiritsee kationisen vedenpoistoapuaaineen toimintaa, käytettiin 100 ml kuusen kuumavesiuutetta, jollaista syntyy puuhiokkeen valmistuksessa. Tällainen uute häiritsee tunnetusti
- 20 vedenpoistoapuaaineiden toimintaa paperinvalmistuksessa. Lisätyt aineet ja saadut vedenpoistoajat on koottu taulukkoon 6. Taulukosta on nähtävissä, että keksinnön mukaisen menetelmän avulla on mahdollista saavuttaa takaisin osa vedenpoistoapuaaineen tehosta.

25 Taulukko 6

		Vedenpoistonopeus (s) ilman veden- poistoapuaainetta	Kaupallisen veden- poistoapuaaineen (0,2 %) läsnä ollessa
	a paperimassa + 100 ml vettä	95	66
30	b a):n mukainen paperimassa + 100 ml puu-uutetta	121	113
	c) b) + 10 mg betoniittia + 10 mg alunaa	114	111
	d) c) + 10 mg apuaainetta 1	118	90

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä anionisten yhdisteiden poistamiseksi vedestä, jota kierrätetään tuotantoprosesseissa, ja jätevesistä lisäämällä kationisia polymeerisiä apuaineita, jolloin muodostuu ja flokkuloituu veteen liukenemattomia reaktiotuotteita, t u n n e t t u siitä, että kationisina polymeerisinä apuaineina käytetään vesiliukoisia reaktiotuotteita, jotka valmistetaan antamalla bentsyylikloridin tai styreenioksidin reagoidea polyelektrolyytin kanssa, joka on polyeteeni-imiini, polyvinyyliamiini tai ammoniakkin tai amiinien ja 1,2-dikloorietaanin, epikloorihydriinin, vähintään kaksiarvoisten alkoholi-
 5 lien, dikloorihydriinieetterien tai kloorihydriinieetterien reaktiotuote, jossa vähintään 10 % kationisen polyelektrolyytin aminoalkyyli-ryhmistä on saatettu reagoimaan alkylöintiaineiden kanssa, joilla on aromaattinen substituentti, ja kationisia polymeerisiä apuaineita käytetään yhdistettyinä mineraalisiin adsorbointiaineisiin ja/tai magnesium-, alumiini- tai rautasuolaan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoiset reaktiotuotteet muunnetaan saattamalla ne toisessa vaiheessa reagoimaan syanamidin ja/tai disyanidiamidin kanssa.

3. Patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään lisäksi flokkulointiainetta.

4. Patenttivaatimuksien 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mineraaliset adsorbointiaineet sekoitetaan kationiseen polymeeriseen apuaineeseen ennen käyttöä.

5. Patenttivaatimuksien 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mineraaliset adsorbointiaineet lisätään kationisen polymeerisen apuaineen lisäyksen jälkeen.

6. Patenttivaatimuksien 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mineraalisina adsorbointiaineina käytetään alumiinisilikaattia, liitua, titaanidioksidia, bauksiittia tai dolomiittia.

Sotkua,
 vrt. alkuper.
 Vant 3, etäköh. kol.
 sel.

7. Patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että mineraalisena adsorbointiaineena käy-
tetään bentoniittia.

5 8. Patenttivaatimuksien 1-7 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että alumiinisuolana käytetään alunaa tai
alumiinisulfaattia.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

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

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

 GB P 1490691 (C02B'120)
 P 1507406 (C08G73/02)

NO _____

SE _____

 US P 4096133 (C08F8/44)
 P 3409547 (210-54)

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

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Rat fan

EP 61169 COZF '58

US 4425238 COZF '56

5/4-88 - Lulimä Klara

Ritro Karanen

Allekirjoitus