

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 85103840.6

51 Int. Cl.⁴: **D 21 H 3/48**
D 21 F 1/82, C 08 G 73/02

22 Anmeldetag: 29.03.85

30 Priorität 11.04.84 DE 3413567

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.10.85 Patentblatt 85/42

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI SE

71 Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Schröer, Wolf-Dieter, Dr.**
Christian-Hess-Strasse 65
D-5090 Leverkusen(DE)

72 Erfinder: **Müszik, Janos, Dr.**
Gabriele-Münter-Strasse 12
D-5090 Leverkusen(DE)

72 Erfinder: **Gramm, Günther, Dr.**
Am Sonnenhang 38
D-5090 Leverkusen 3(DE)

72 Erfinder: **Benn, Otto, Dr.**
Im Ahlemaar 24
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

54 **Papierhilfsmittel.**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur Erhöhung der Retention von Fasern, Füllstoffen und Pigmenten sowie zur Beschleunigung der Entwässerung bei der Papierherstellung und als Flockungsmittel bei Aufarbeitung von Abwässern der Papierherstellung durch Filtration, Sedimentation und Flotation. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als wirksame Komponente eines oder mehrere stickstoffhaltige Kondensationsprodukte enthalten, welche durch Umsetzung von

- A) aliphatischen, halogengruppenfreien Polyoletheraminen, die zusammenhängende Polyethersegmente enthalten und innerhalb dieser Segmente keine Aminogruppen tragen, mit
 - B) gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Verbindungen gegebenenfalls in Gegenwart von
 - C) Polyaminopolyamiden und/oder
 - D) Polyalkylenpolyaminen,
- erhältlich sind,

wobei soviel der Komponente B) eingesetzt wird, daß wasserlösliche Polykondensate entstehen, die bei 25°C in 25 %iger wäßriger Lösung eine Viskosität von 100 bis 1000 mPa.s aufweisen.

EP 0 158 247 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung Mi/Er/bo/c

Papierhilfsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Mittel zur Er-
höhung der Retention von Fasern, Füllstoffen und Pig-
menten sowie zur Beschleunigung der Entwässerung bei der
Papierherstellung und als Flockungsmittel bei der Auf-
5 arbeitung von Abwässern der Papierherstellung durch Fil-
tration, Sedimentation und Flotation.

Die Deutsche Offenlegungsschrift Nr. 2 726 651 beschreibt
Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Chlorpoly-
ethylenglykoletheraminen mit Polyamidaminen und anschlie-
10 bende Vernetzung mit polyfunktionellen Verbindungen er-
halten werden. Die Chlorpolyethylenglykoletheramine wer-
den durch Bortrifluorid-Etherat katalysierte Addition
von 2 Molen Epichlorhydrin an 1 Mol Polyethylenglykol-
ether und anschließende Kondensation einer Seite der Ket-
15 te mit speziellen Aminen hergestellt.

Die Verwendung eines ambivalenten Polyetherbausteins,
d.h. einer Verbindung, die sowohl mit Aminen als auch
mit Vernetzern, damit aber auch mit sich selbst reagie-
ren kann, führt zu uneinheitlichen Produkten.

Aus der US-Patentschrift Nr. 3 251 882 sind Polykondensate aus a) Epichlorhydrin und b) einem Vorkondensat aus einem Polyalkylenpolyamin und einem Polyoxyalkylenglykolphosphat mit einem Molekulargewicht von 100 - 800 bekannt, welche dort jedoch zu einem anderen Zweck, nämlich Brechung von Emulsionen auf Petroleum/Wasser-Basis eingesetzt werden.

Die Deutsche Offenlegungsschrift Nr. 2 434 816 beschreibt Kondensate aus Polyamidaminen und Polyalkylenoxidderivaten, die an den endständigen OH-Gruppen mit mindestens äquivalenten Mengen Epichlorhydrin umgesetzt werden. Die Kondensation wird bei 20 bis 100°C in wässriger Lösung durchgeführt, wobei befriedigend wirksame Produkte insbesondere dann erhalten werden, wenn die Polyamidamine mit Ethylenimin gepfropft sind.

Die Schließung der Wasserkreisläufe bei der Papierherstellung führt zu einer Anreicherung von Störstoffen im System, die die Wirkung der Papierhilfsmittel, insbesondere auch der genannten Polyamidamine, nachteilig beeinflussen.

Insbesondere bilden die Störstoffe Ablagerungen und verschlechtern die Retention.

Aufgabe der Erfindung waren daher wirksame störstoffunempfindliche Hilfsmittel für die Herstellung von Papier, ohne auf irgendeine Komponente monomeres Ethylenimin aufpfropfen zu müssen.

Es wurde nun gefunden, daß man ausgezeichnet wirksame Mittel zur Erhöhung der Retention von Fasern, Füllstoffen und Pigmenten sowie zur Beschleunigung der Entwässerung bei der Papierherstellung und als Flockungsmittel bei Aufarbeitung von Abwässern der Papierherstellung durch Filtration, Sedimentation und Flotation erhält, wenn man als wirksame Komponente eines oder mehrere stickstoffhaltige Kondensationsprodukte einsetzt, welche durch Umsetzung von

- 5
- 10 A) aliphatischen, halogengruppenfreien Polyoletheraminen, die zusammenhängende Polyethersegmente enthalten und innerhalb dieser Segmente keine Aminogruppen tragen, mit
- 15 B) gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Verbindungen, gegebenenfalls in Gegenwart von
- C) Polyaminopolyamiden und/oder
- D) Polyalkylenpolyaminen

erhältlich sind,

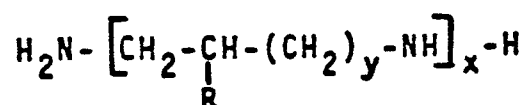
20 wobei soviel der Komponente B) eingesetzt wird, daß wasserlösliche Polykondensate entstehen, die bei 25°C in 25-prozentiger wäßriger Lösung eine Viskosität von 100 bis 1000 mPa.s aufweisen.

Vorzugsweise wurden Mittel eingesetzt, die als wirksame Komponente Umsetzungsprodukte von aliphatischen, halo-

gengruppenfreien Polyetheraminen, erhalten durch Umsetzung von

a) ω -Polychlorpolyolethern mit einer Funktionalität von 1.90 - 3.10 Mol-Cl/Mol und

5 b) Polyalkylenpolyaminen der allgemeinen Formel



in der

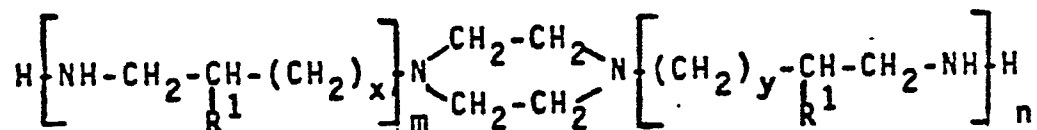
R H oder CH_3 ,

y gleich oder verschieden die Zahl 0 oder 1 und

10 x eine Zahl von 1 bis 50 bedeuten

und/oder

c) Polyalkylenpolyaminen der allgemeinen Formel



in der

15 $\text{R}^1 = \text{H}$ oder CH_3 ,

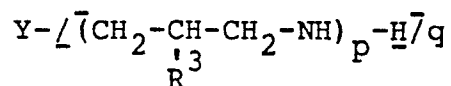
x,y gleich oder verschieden die Zahl 0 oder 1,

m eine Zahl von 1 bis 50 und

n eine Zahl von 0 bis 50 bedeuten,

und/oder

d) Polyalkylenpolyamine der allgemeinen Formel



in der

5 Y = Sauerstoff, Schwefel oder den mindestens zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Hydroxyl- und/oder Sulfhydrylgruppen aufweisenden Verbindung,

R³ = Wasserstoff oder CH₃,

10 p = eine ganze Zahl ≥ 1 , vorzugsweise 1 - 3,

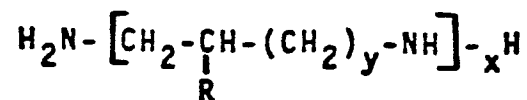
q = eine ganze Zahl ≥ 2 , vorzugsweise 2 - 4,

mit

B) gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Verbindungen gegebenenfalls in Gegenwart von

15 C) Polyaminopolyamiden, die aus 1 Molteil einer Dicarbonsäure mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen und 0,8 bis 1,4 Molteilen eines Polyalkylenpolyamins mit 3 bis 10 Alkylenimineinheiten erhalten worden sind, und/oder

D) Polyalkylenpolyaminen der allgemeinen Formel



in der

R H oder CH₃,

5 y gleich oder verschieden die Zahl 0 oder 1 und
x eine Zahl von 4 bis 2500 bedeuten,

oder Mischungen dieser Polyalkylenpolyamine mit Aminen der gleichen allgemeinen Formel, in der aber

x eine Zahl von 1 bis 3 bedeutet, enthalten

10 wobei soviel der Komponente B eingesetzt wird, daß wasserlösliche Polykondensate entstehen, die bei 25°C in 25 proz. wäßriger Lösung eine Viskosität von 100 bis 1000 mPa.s aufweisen.

15 Als bevorzugte ω -Polychlorpolyolether a) werden Additionsverbindungen aus Polyolethern und Epichlorhydrin, die eine Funktionalität von 1,90 - 3,10 Mol-Cl/Mol aufweisen, eingesetzt.

Die Erfindung betrifft weiterhin stickstoffhaltige Kondensationsprodukte, welche erhalten werden durch Umsetzung von

20

A₁) aliphatischen halogengruppenfreien Polyoletheraminen, die sich von Polyolen ableiten, die ein mittleres Molekulargewicht von 400 bis 1000 aufweisen und wenigstens drei OH-Gruppe enthalten, mit

5 B₁) gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Verbindungen, gegebenenfalls in Gegenwart von

C₁) Polyaminopolyamiden und/oder

D₁) Polyalkylenpolyaminen,

wobei soviel der Komponente B₁ eingesetzt wird, daß wasserlösliche Polykondensate entstehen, die bei 25°C in
10 25-prozentiger wäßriger Lösung eine Viskosität von 100 bis 1000 mPa.s aufweisen.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser wasserlöslichen Polykondensate und ihre Verwendung als Mittel zur Erhöhung der Retention von Fasern,
15 Füllstoffen und Pigmenten sowie zur Beschleunigung der Entwässerung bei der Papierherstellung und zur Aufarbeitung von Papiermaschinenabwässern durch Filtration, Sedimentation und Flotation.

20 Die aliphatischen Polyoletheramine werden durch Umsetzung von ω -Chlorpolyolethern mit Polyalkylenpolyaminen in Abwesenheit von Lösungsmitteln, bestenfalls in Gegenwart geringer Mengen Wasser (z.B. Restwasser der technischen Polyalkylenpolyamine), bei einer Temperatur von 80

bis 200°C, vorzugsweise 100 bis 180°C erhalten. Dabei werden vorteilhaft 30 bis 50 % des ω -Chlorpolyolethers zusammen mit der gesamten Aminmenge auf die Reaktionstemperatur gebracht und erst dann die Restmenge ω -Chlorpolyolether zugesetzt und die Reaktion zu Ende geführt. Natürlich ist es auch möglich, die Gesamtmenge ω -Chlorpolyolether erst bei der Reaktionstemperatur zum Amingemisch zu geben. Eine weitere Möglichkeit der Reaktionsführung besteht darin, die Gesamtmengen ω -Chlorpolyolether und Amin bei einer Temperatur zu mischen, bei der die Reaktionszeit im Verhältnis zur Mischzeit lang ist (d.h. Temperaturen vorzugsweise unter 90°C), und anschließend das Gemisch auf die Reaktionstemperatur zu bringen. Nach Beendigung der Umsetzung wird das Reaktionsprodukt mit soviel Wasser versetzt, daß eine homogene Lösung entsteht. Auf diese Weise werden 20 - 80 % wäßrige Lösungen der Polyoletheramine erhalten.

Das Verhältnis von ω -Chlorpolyolether zu Polyalkylenpolyaminen sollte so gewählt werden, daß einheitliche Produkte erhalten werden. Dazu sind wenigstens nahezu äquimolare Mengen Polyalkylenpolyamin notwendig. Der Aminüberschuß in Mol wird bezogen auf den Gehalt an reaktiven Chlorgruppen im ω -Chlorpolyolether. Erfindungsgemäße Polyetheramine werden erhalten, wenn auf 1 Mol Chlor im ω -Chlorpolyolether 0,95 bis 1,30 Mol Polyalkylenpolyamin eingesetzt werden. Vorzugsweise werden auf 1 Mol Chlor im ω -Chlorpolyolether 1,05 bis 1,20 Mol Polyalkylenpolyamin eingesetzt. Es kann aber auch durch-

aus in Gegenwart eines größeren Überschusses Polyalkylenpolyamin kondensiert werden. Die Abtrennung des nicht umgesetzten Polyalkylenpolyamins ist in der Regel nicht notwendig, da dieses bei der nachfolgenden Umsetzung mit den Vernetzern in das Polykondensat mit eingebaut wird.

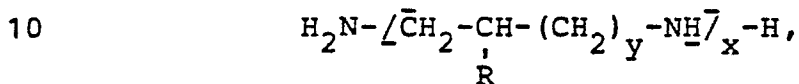
Die Herstellung von ω -Chlorpolyolethern ist bekannt. Sie können durch Umsetzung von Polyethylenglykolen mit Phosgen oder Thionylchlorid gemäß DE-OS 2 934 854 erhalten werden. Einen anderen Weg beschreibt z.B. die DE-OS 2 434 816. Polyethylenglykole werden unter Zusatz von Lewis-Säuren als Katalysatoren, wie z.B. Zinn(IV)chlorid, Zinkchlorid, Eisen(III)chlorid, Aluminiumchlorid oder Bortrifluorid bzw. deren Additionsverbindungen an Elektronendonatoren, wie z.B. Wasser, Ether, Carbonsäuren, wobei Additionsverbindungen aus 100 Teilen Polyethylenglykol und 0,05 bis 10 Teilen Bortrifluorid bevorzugt werden, mit Epichlorhydrin bei 40 bis 100°C umgesetzt. Das Molverhältnis von OH-Gruppen zu Epichlorhydrin wird so gewählt, daß Polyglykoladditionsverbindungen mit 1,90 bis 3,10 Mol reaktiven Chloratomen pro Mol Additionsverbindung erhalten werden. Bevorzugt wird eine Funktionalität von 2,10 - 2,80 Mol-Cl/Mol. Die Funktionalität Mol-Cl/Mol wird durch quantitative Analyse bestimmt.

Die verwendbaren Polyalkylenpolyole sind im wesentlichen aus Ethylenoxideinheiten aufgebaut. Doch kann auch Propylenoxid bis zu einem Gehalt von 25 Mol-% vorzugsweise jedoch nur bis zu 10 Mol-% statistisch oder blockweise einpolymerisiert sein. Die mittleren Molgewichte

der genannten Polyglykole betragen 200 bis 1200, insbesondere 400 bis 1000.

Sie werden in bekannter Weise (s. z.B. Houben-Weyl) durch Umsetzung von Polyolen mit den genannten Alkylenoxiden erhalten. Im Sinne der Erfindung geeignete Polyole enthalten mindestens zwei OH-Gruppen pro Molekül, vorzugsweise jedoch 3 OH-Gruppen und leiten sich von Trimethylolpropan oder Glycerin ab.

Als Polyalkylenpolyamine der Formel



in der

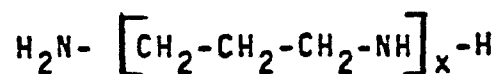
R = H oder CH₃, y gleich oder verschieden die Zahl 0 oder 1 und x = 1 bis 3 bzw. 4 bis 50 bedeuten, seien vor allem die Polyethylenpolyamine genannt, bei denen y für null steht z.B. Ethylendiamin, Propylendiamin-1,2, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Triethylentetramin, Tripropylentetramin, Tetraethylenpentamin, Tetrapropylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Pentapropylenhexamin, Hexaethylenheptamin, Heptaethylenoktamin, Heptapropylenoktamin und ihre Gemische sowie Polyethylenpolyamine, die zudem noch einen oder mehrere Piperazinringe enthalten, wie Aminoethylpiperazin, Pentaethylenpentamin, Oktaethylenheptamin und deren Gemische, insbesondere aber

a) das bei der diskontinuierlichen, (z.B. Houben-Weyl, 4. Auflage, XI/1, Seite 44), oder bei der kontinu-

- ierlichen (z.B. im GB-PS 1 832 534 und 2 049 467)
Umsetzung von 1 Mol 1,2-Dichlorethan mit wäßrigem
Ammoniak (6 - 30 Mol), gegebenenfalls in Gegenwart
von zugesetztem Ethylendiamin oder Diethylentriamin
5 (US-PS 2 769 841 und US-PS 3 484 488) erhaltene Polyethylenpolyamingemisch, das erhebliche Anteile an Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Hexaethylenhexamin, Hexaethylenheptamin, Heptaethylenheptamin und höhere Amine enthält, und vor allem
- 10 b) das nach Abdestillieren von Ethylendiamin, evtl. auch noch Diethylentriamin und Triethylentetramin aus dem gemäß a) hergestellten Basengemisch verbleibende Polyethylenpolyamingemisch, insbesondere Basengemische,
- 15 c) die durch Kondensation von 1,2-Dichlorethan mit den obengenannten Polyethylenpolyaminen, einzeln oder im Gemisch, herstellbaren mehrwertigen oligomeren Amine mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 2000, insbesondere 500 bis 1500,
- 20 d) die durch Polymerisation von 1,2-Alkyleniminen erhältlichen mehrwertigen Amine mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 2000, insbesondere 500 bis 1500.

Als weitere Polyalkylenpolyamine der vorstehend genannten
25 ten Formel seien noch genannt:

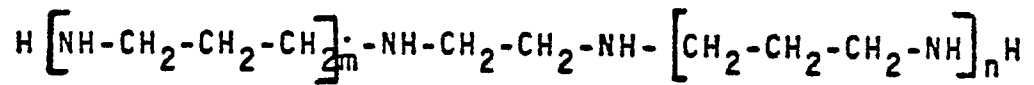
- e) Reine Polypropylenpolyamine und deren Gemische und
- f) gemischte Polyethylenpolypropylenpolyamine und deren Gemische, vor allem die durch ein- bzw. mehrmalige Umsetzung von Ethylendiamin bzw. Propylen-diamin-1,3 mit Acrylnitril und jeweils nachfolgender Hydrierung erhalten sind, z.B. mehrwertige Amine der Formel



wobei

10 x eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet,

sowie diejenigen der Formel



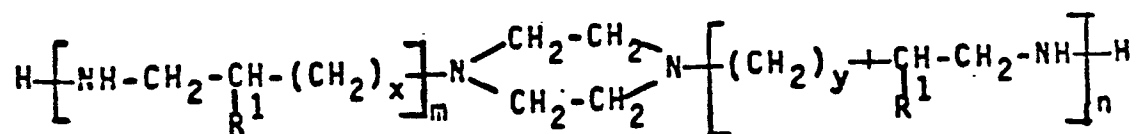
wobei

m eine ganze Zahl von 1 bis 5 und

15 n eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet, außerdem

- g) die durch Kondensation von 1,2-Dichlorethan mit den unter e) und f) genannten Polyalkylenpolyaminen herstellbaren mehrwertigen Amine mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 2000 insbesondere 500 bis 1500.

Es ist häufig vorteilhaft, wenn die Polyalkylenpolyamine zum überwiegenden Teil aus Polyaminen der allgemeinen Formel



bestehen,
worin

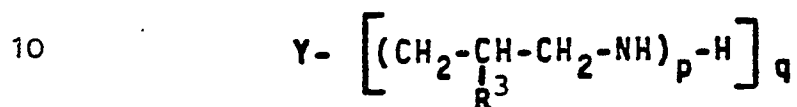
$\text{R}^1 = \text{H}$ oder CH_3 ;

5 x, y gleich oder verschieden die Zahl 0 oder 1;

m eine Zahl von 1 bis 50 und

n eine Zahl von 0 bis 50 bedeuten.

In manchen Fällen ist es von Vorteil, Di-, Tri-, Tetra-,
Penta- oder Hexamine der folgenden Formel einzusetzen:



in der

Y für Sauerstoff, Schwefel oder den mindestens zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Hydroxyl-
15 und/oder Sulfhydrylgruppen aufweisenden Verbindung steht,

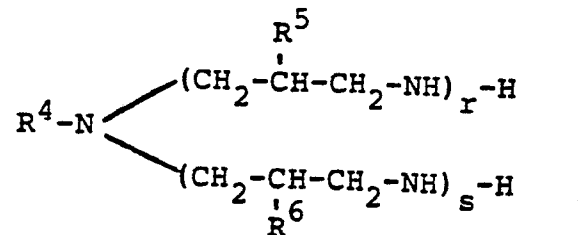
R^3 Wasserstoff oder die Methylgruppe bedeutet,

p eine ganze Zahl von mindestens 1, vorzugsweise 1 -
3, ist und

q für eine ganze Zahl von mindestens 2, vorzugsweise 2 - 4 steht.

Vertreter dieser Polyamine sind beispielsweise Bis-(3-amino-propyl)-ether, Bis-(3-aminopropyl)-sulfid, Ethylenglykol-bis-(3-amino-propyl)-ether, Dithioethylenglykol-bis-(3-aminopropyl)-ether, Neopentylenglykol-bis-(3-amino-propyl)-ether, Hexahydro-p-xylylen-glykol-bis-(3-amino-propyl)-ether und Hydrochinon-bis-(3-amino-propyl)-ether,

10 sowie Amine der Formel



in der

R^4 für einen gegebenenfalls durch eine Amino- oder Hydroxygruppe substituierten C_1 - C_{18} -Alkylrest und

15 R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe stehen und

r und s eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5, sind.

Vertreter dieser Polyamine sind beispielsweise Ethyl-bis-(3-amino-propyl)-amin, 2-Hydroxyethyl-bis-(3-amino-propyl)-amin, n-Butyl-bis-(3-amino-propyl)-amin, Tris-(3-amino-propyl)-amin und vor allem Methyl-bis-(3-amino-propyl)-amin.

Ganz besonders bevorzugt wird ein Basengemisch, das zu wenigstens 60 Mol-% aus Aminoethylpiperazin, maximal 20 Mol-% Diethylentriamin und im übrigen aus anderen vorstehend genannten Aminen besteht.

Erfindungsgemäße aliphatische, halogengruppenfreie Polyetheramine lassen sich auch auf andere Art und Weise herstellen. Die DAS 12 15 373 beschreibt z.B. die reduktive Aminierung von Polyglykoethern. Auch die Umsetzung von Polyalkylenpolyolen mit Acrylnitril und anschließende Hydrierung ist beispielsweise ein Weg zu erfindungsgemäßen Polyetheraminen.

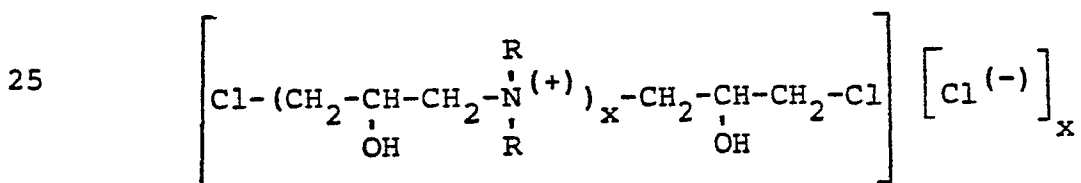
Als gegenüber Aminogruppen polyfunktionelle Verbindungen eignen sich zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polykondensate insbesondere solche polyfunktionellen Verbindungen, die in wäßriger Lösung bei pH-Werten über 6, vorzugsweise über 8, mit den in den basischen Polyamiden enthaltenen Aminogruppen vollständig zu reagieren vermögen.

Als gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Verbindungen seien beispielsweise genannt:

bifunktionelle Verbindungen, wie α, ω -Alkyldihalogenide, z.B. insbesondere 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dibromethan,

1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 1,6-Dichlorhexan;
 ω, ω' -Dihalogenether, z.B. 2,2'-Dichlor-diethylether,
 Bis-(β -chlor-isopropyl)-ether, Bis-(4-chlor-butyl)-ether;
 Halogenhydrine bzw. Epihalogenhydrine, z.B. Epichlorhy-
 5 drin, 1,3-Dichlorpropanol-(2), Bis-(3-chlor-2-hydroxy-
 propyl)-ether, 1,4-Dichlor-2,3-epoxy-butan;
 Bis-epoxy-Verbindungen, z.B. 1,2,3,4-Diepoxybutan, Di-
 glycidylether, Ethan-1,2-bis-glycidylether;
 ω -Halogen-carbonsäurehalogenide, z.B. Chloracetylchlorid,
 10 2-Chlorpropionylchlorid, 3-Chlorpropionylchlorid, 3-Brom-
 propionylbromid;
 Vinylverbindungen, z.B. Divinylether, Divinylsulfon, Me-
 thylenbisacrylamid;
 weiterhin 4-Chlormethyl-1,3-dioxalanon-(2) und 2-Chlor-
 15 ethyl-chlorameisensäureester, ferner Chlorameisensäure-
 ester, 3-Chlor-2-hydroxypropylether und Glycidylether von
 Polyalkylenoxiden, z.B. Polyethylenoxiden, sowie von Um-
 setzungsprodukten von 1 - 50 Mol Alkylenoxiden, wie Ethy-
 lenoxid und/oder Propylenoxid, mit 1 Mol zwei- oder mehr-
 20 wertiger Polyole oder anderer mindestens zwei aktive Was-
 serstoffatome enthaltender Verbindung;

trifunktionelle Verbindungen, wie 1,3,5-Triacryloylhexa-
 hydro-s-triazin, sowie bifunktionelle Alkylierungsmittel
 der Formel

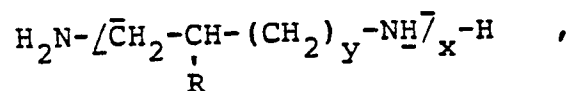


hergestellt nach US-PS 3 632 559, Beispiel 2,1.

Besonders bevorzugte Verbindungen B sind Dichlorethan und Epichlorhydrin.

Der Aufbau der erfindungsgemäßen Polyaminopolyamide C ist bereits aus den Druckschriften DE-PS 1 771 814 und
5 DE-PS 1 771 043 bekannt.

Als Polyalkylenpolyamine D der Formel



in der R = H oder CH₃, y gleich oder verschieden die Zahl 0 oder 1 und x = 1 bis 3 bzw. 4 bis 2500 bedeuten, seien
10 vor allem die Polyethylenpolyamine genannt, bei denen y für null steht z.B. Ethylendiamin, Propylendiamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Triethylentetramin, Tripropylentetramin, Tetraethylenpentamin, Tetrapropylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Pentapropylenhexamin, Hexaethylenheptamin, Heptaethylenoktamin, Heptapropylenoktamin
15 und ihre Gemische sowie Polyethylenpolyamine, die zudem noch einen oder mehrere Piperazinringe enthalten, wie Aminoethylpiperazin, Petaethylenpentamin, Oktaethylenheptamin und deren Gemische, insbesondere aber

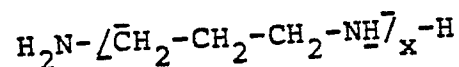
20 a) das bei der diskontinuierlichen, (z.B. Houben-Weyl, 4. Auflage, XI/1, Seite 44), oder bei der kontinuierlichen (z.B. im GB-PS 1 832 534 und 2 049 467) Umsetzung von 1 Mol 1,2-Dichlorethan mit wäbrigem Ammoniak (6 - 30 Mol), gegebenenfalls in Gegenwart
25 von zugesetzten Ethylendiamin oder Diethylentriamin (US-PS 2 769 841 und US-PS 3 484 488) erhaltene Po-

lyethylenpolyamingemisch, das erhebliche Anteile an Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Hexaethylenhexamin, Hexaethylenheptamin, Heptaethylenheptamin und höhere Amine enthält, und vor allem

- 5 b) das nach Abdestillieren von Ethylendiamin, evtl. auch noch Diethylentriamin und Triethylentetramin aus dem gemäß a) hergestellten Basengemisch verbleibende Polyethylenpolyamingemisch,
- 10 c) die durch Kondensation von 1,2-Dichlorethan mit den obengenannten Polyethylenpolyaminen, einzeln oder im Gemisch, herstellbaren mehrwertigen oligomeren Amine mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 10 000, insbesondere 2000 bis 5000,
- 15 d) die durch Polymerisation von 1,2-Alkyleniminen erhältlichen mehrwertigen Amine mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 10 000, insbesondere 2000 bis 5000.

Als weitere Polyalkylenpolyamine der vorstehend genannten Formel seien noch genannt:

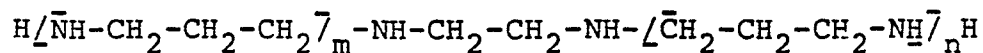
- 20 e) Reine Polypropylenpolyamine und deren Gemische und
- f) gemischte Polyethylenpolypropylenpolyamine und deren Gemische, vor allem die durch ein- bzw. mehrmalige Umsetzung von Ethylendiamin bzw. Propylendiamin-1,3 mit Acrylnitril und jeweils nachfolgender Hydrierung erhalten sind, z.B. mehrwertige Amine der Formel
- 25



wobei

x eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet

sowie diejenigen Reste der Formel



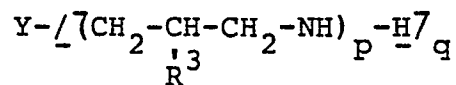
5 wobei

m eine ganze Zahl von 1 bis 5 und

n eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet, außerdem

- g) die durch Kondensation von 1,2-Dichlorethan mit den
 unter e) und f) genannten Polyalkylenpolyaminen her-
 10 stellbaren mehrwertigen Amine mit einem mittleren
 Molekulargewicht von 1000 bis 10 000, insbesondere
 2000 bis 5000.

In manchen Fällen ist es von Vorteil, wenn ein Teil der
 zum Einsatz gelangenden Polyalkylenpolyamine D durch
 15 andersartige Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexaamine
 ersetzt wird, z.B. durch Amine der Formel



in der

- Y für Sauerstoff, Schwefel oder den mindestens zwei-
 20 wertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphati-
 schen, araliphatischen oder aromatischen Hydroxyl-
 und/oder Sulfhydrylgruppen aufweisenden Verbindung
 steht,

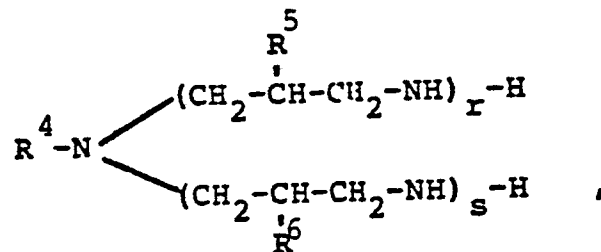
R³ Wasserstoff oder die Methylgruppe bedeutet,

p eine ganze Zahl von mindestens 1, vorzugsweise 1 - 3, ist und

q für eine ganze Zahl von mindestens 2, vorzugsweise
5 2 - 4 steht.

Vertreter dieser Polyamine sind beispielsweise Bis-(3-amino-propyl)-ether, Bis-(3-aminopropyl)-sulfid, Ethylenglykol-bis-(3-amino-propyl)-ether, Dithioethylenglykol-bis-(3-aminopropyl)-ether, Neopentylenglykol-bis-
10 (3-amino-propyl)-ether, Hexahydro-p-xylylen-glykol-bis-(3-amino-propyl)-ether) und Hydrochinon-bis-(3-amino-propyl)-ether,

sowie Amine der Formel



15 in der

R⁴ für einen gegebenenfalls durch eine Amino- oder Hydroxygruppe substituierten C₁-C₁₈-Alkylrest und

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe stehen und

20 r und s eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 5, sind.

Le A 22 815

Die Mengenverhältnisse der Komponenten A:C:D betragen bei der Herstellung der in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten:

- 5 A: 20 bis 100 Gewichtsteile, vorzugsweise 40 bis 80
Gewichtsteile,
- C: 0 bis 80 Gewichtsteile, vorzugsweise 20 bis 60
Gewichtsteile,
- D: 0 bis 80 Gewichtsteile, vorzugsweise 20 bis 60
10 Gewichtsteile.

Die Gewichtsverhältnisse der essentiellen Komponente B schwanken in Abhängigkeit von Art und Menge von A, C und D sehr stark. Wie oben beschrieben, setzt man soviel der Komponente B ein, daß wasserlösliche Polykondensate entstehen, die bei 25°C in 25-prozentiger wäßriger Lösung
15 eine Viskosität von 100 bis 1000 mPa.s aufweisen.

Die Mengenverhältnisse der polyfunktionellen Verbindungen B zu den anderen Komponenten A, C und D werden zweckmäßigerweise so bemessen, daß die zur Bildung des gewünschten Kondensationsgrades des wasserlöslichen Polykondensats notwendigen Mengen nicht wesentlich überschritten werden. Die Mindestmenge an gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Verbindungen B, die anzuwenden sind, um Umsetzungsprodukte mit dem gewünschten
20 hohen Molekulargewicht bzw. Lösungen derselben zu der angestrebten Viskosität bei 25°C (d.h. 100 - 1000 mPa.s,
25

vorzugsweise 200 - 400 mPa.s einer 25 %igen wäßrigen Lösung) zu erhalten, sind hauptsächlich vom Molekulargewicht der Komponenten abhängig und lassen sich durch Vorversuche von Fall zu Fall leicht feststellen.

- 5 Wichtig ist dabei, daß alle funktionellen Gruppen der Verbindungen B abreagiert haben, so daß das Reaktionsprodukt praktisch frei von selbstvernetzten Gruppen ist.

Die Herstellung der Polykondensate aus den Polyetheraminen A und gegebenenfalls den Polyamidaminen C und/oder den Polyalkylenpolyaminen D, kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, z.B. dadurch, daß man Mischungen aus A gegebenenfalls C und/oder D und den gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Verbindungen B in wäßrigen Medien bei pH-Werten über 6 und bei Temperaturen zwischen 0 und 150°C so lange rührt, bis eine Probe der Reaktionsmischung in Form einer 10 %igen wäßrigen Lösung bei 25°C eine Viskosität von mindestens 10 mPa.s aufweist. Häufig ist es von Vorteil, wenn man zu der Mischung von A und/oder C und/oder D im wäßrigen Milieu die polyfunktionellen Verbindungen unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen portionsweise nach und nach zusetzt bis die gewünschte Viskosität erreicht ist. Der Gehalt der Reaktionslösung an Einwirkungsprodukten, der vorzugsweise zwischen 10 und 30 Gewichtsprozent liegt, wird dann, falls die Reaktion bei einer höheren Konzentration durchgeführt wurde, durch Verdünnen mit Wasser auf den gewünschten Endwert eingestellt. In manchen Fällen ist es zur Beendigung der Einwirkung nach Erreichen der an-

gestrebten Viskosität notwendig, den pH-Wert der Reaktionslösung durch Zugabe von Säuren, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Essigsäure, auf pH 6, vorzugsweise auf 4 bis 5 einzustellen. Dies trifft vor
5 allem für den Fall zu, daß die zur Bildung des gewünschten Kondensationsgrades des wasserlöslichen Polykondensats erforderliche Mindestmenge an funktionellen Verbindungen erheblich überschritten worden ist.

Die Kondensation kann auch in einem geschlossenen Gefäß bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes der gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Verbindung B, insbesondere bei Verwendung von Dihalogenalkanen, vorzugsweise zwischen 90 - 150°C bei Drucken bei 0 - 50 bar, vorzugsweise 3 bis 8 bar, durchgeführt werden. Ein
10 Abstoppen der Reaktion ist durch Zugabe von Säure hierbei normalerweise nicht erforderlich.

Die Gesamtkonzentration der Komponenten in der wäßrigen Reaktionsmischung sollte 10 bis 50 Gewichtsprozent betragen.

20 Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte braucht die Umsetzung der polyfunktionellen Verbindung B nicht unbedingt mit einem Gemisch von A und/oder C und/oder D zu erfolgen. Es ist auch möglich, zunächst eine der drei Komponenten A oder C oder D oder
25 Kombinationen zweier dieser Verbindungen mit der polyfunktionellen Verbindung B zu einem Vorkondensat reagie-

ren zu lassen und dieses dann in zweiter Stufe mit der anderen Komponente umzusetzen.

Die Polykondensate sind durch ein Mindestmolekulargewicht von 2500, vorzugsweise 5000, gekennzeichnet. Die obere Grenze ihres Molekulargewichtes ist durch ihre Eigenschaft, wasserlöslich zu sein, gegeben. Eine zahlenmäßige Beschreibung der oberen Grenze ihres Molekulargewichtes ist nicht möglich, da diese stark von den zugrundeliegenden Polyaminen und der Zahl der in ihnen enthaltenen wasserlöslich-machenden Gruppen abhängt.

Bei der Verwendung der Polykondensate als Hilfsmittel zur Erhöhung der Retention von Fasern, Füllstoffen und Pigmenten sowie als Entwässerungsbeschleunigungsmittel geht man in an sich bekannter Weise so vor, daß man die erfindungsgemäßen Polykondensate in Form von verdünnten wäßrigen Lösungen der Papierstoffsuspension vor dem Stoffauflauf zusetzt, wobei die Dosierstelle so gewählt wird, daß eine gute Verteilung des Hilfsmittels in der Rohstoffsuspension gesichert ist, aber eine zu lange Kontaktzeit vermieden wird. Die Mengen an Polykondensat, die zur Erzielung der gewünschten retendierenden Wirkung und/oder entwässerungsbeschleunigenden Wirkung erforderlich sind, lassen sich durch Vorversuche ohne Schwierigkeiten ermitteln; im allgemeinen empfiehlt es sich, 0,005 bis 0,5 Gewichtsprozent Polykondensat, bezogen auf das Trockengewicht des Papiers, zu verwenden. Der Zusatz von erfindungsgemäßen Polyaminen vor dem Stoffauflauf einer Papiermaschine wirkt sich außerdem vor-

teilhaft bei der Aufarbeitung der Papiermaschinenabwässer durch Filtration, Flotation oder Sedimentation aus; die koagulierende Wirkung der erfindungsgemäßen Polykondensate erleichtert die Abtrennung von Papierstoffbestand-

5 teilen aus dem Papiermaschinenabwasser sehr wesentlich.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Polykondensate als Hilfsmittel bei der Aufarbeitung von Papiermaschinenabwässern durch Filtration, Flotation oder Sedimentation kann man ebenfalls in an sich bekannter Weise vorgehen,

10 bevorzugt in der Weise, daß man die in Betracht kommenden Umsetzungsprodukte in Form von verdünnten wäßrigen Lösungen dem Papiermaschinenabwasser zweckmäßig vor Eintritt in den Stofffänger zusetzt.

Die Mengen an Polyaminen, die eine ausreichende Koagulation der in Papiermaschinenabwässern enthaltenen Papierstoffbestandteile bewirken, sind nach der Zusammensetzung der Abwässer zu bemessen und lassen sich von Fall zu Fall durch Vorversuche leicht ermitteln; im

15 allgemeinen sind hierfür Mengen von 0,005 bis 2 g Polyamin pro m³ Abwasser ausreichend.

20

Die erfindungsgemäßen Kondensate zeigen im Vergleich zu ähnlichen bekannten Verbindungen im Anwendungsbereich von pH 4,0 - 8,0 eine Steigerung der retendierenden Wirksamkeit, insbesondere aber Entwässerungsbeschleunigung.

25

Die erfindungsgemäßen Polykondensate zeigen in geschlossenen Wasserkreislaufsystemen eine besonders geringe Empfindlichkeit gegen angereicherte Störstoffe.

Einige erfindungsgemäße Polykondensate und ihre Verwendung zur Erhöhung der Retention von Fasern, Füllstoffen und Pigmenten sowie zur Entwässerungsbeschleunigung bei der Papierherstellung sind nachstehend beschrieben.

Beispiele

Herstellung der Polyglykoetheramine A

5 a Teile Polyglykoether mit der Zusammensetzung b und dem mittleren Molgewicht c wurden mit d Teilen Bortrifluoridetherat versetzt, auf 70°C erhitzt und bei 70 - 80°C e Teile Epichlorhydrin (f Mol Epichlorhydrin pro Mol Polyglykoether) in g Stunden zugesetzt, h Stunden bei 80°C gerührt und dann abgekühlt.

10 i Teile dieses Umsetzungsproduktes wurden bei k°C in l Teile Amin oder Amingemisch m eingerührt und das Gemisch noch n Stunden bei o°C gerührt. Dann wurde auf 90 - 95°C abgekühlt und mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 50 % verdünnt.

15 Im folgenden haben die genannten Abkürzungen folgende Bedeutung:

PEO/TMP:	Polyethylenoxid auf Trimethylolpropan gestartet
PPO/Glykol:	Polypropylenoxid auf Glykol gestartet
20 DTRA:	Diethylentriamin
AEP:	Aminoethylpiperazin
BAPMA:	Bis-aminopropylmethylamin
AEP-DTRA:	Gemisch aus Aminoethylpiperazin und Diethylentriamin
25 AEP-DTRA-BAPMA:	Gemisch aus Aminoethylpiperazin, Diethylentriamin und Bis-aminopropylmethylamin.

A	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m	n	o
1	215	Polyethylglykol	612	1.1	67.4	2.07	1.0	5	223	100	67	DTRA	3	120
2	215	"	612	1.1	67.4	2.07	1.0	5	223	100	84	AEP	3	120
3	215	"	612	1.1	67.4	2.07	1.0	5	223	100	94	BAPMA	3	120
4	120	"	400	1.0	69.4	2.50	1.0	5	113	100	90	BAPMA	4	100
5	500	"	1450	2.0	80.0	2.50	0.5	5	253	100	73	BAPMA	5	100
6	673	PEO/TMP ¹⁾	673	2.0	192	2.07	1.5	2	150	100	51	AEP-DTRA ²⁾	5	100
7	337	"	673	1.5	128	2.75	1.0	2	150	100	68	"	5	100
8	673	"	673	2.0	208	2.25	1.0	3	150	100	54	AEP-DTRA ³⁾ BAPMA	3	120
9	268	"	306	1.0	182	2.25	1.0	2	150	100	84	AEP-DTRA ³⁾ BAPMA	5	100
10	127	PP0/Glykol ⁴⁾	423	0.5	65	2.30	1.0	3	150	100	53	DTRA	5	100

1) Polyethylenoxid auf Trimethylpropan gestartet. 2) Gewichtsverhältnis AEP-DTRA = 10:1

3) Gewichtsverhältnis AEP/DTRA/BAPMA = 10:1:2. 4) Polypropylenoxid auf Glykol gestartet.

A 11

673 Gew.-Teile auf TMP gestartetes PEO mit dem Molgewicht 673 wurden mit 2,0 Teilen Bortrifluoridetherat versetzt, auf 70°C erhitzt und bei 70 - 80°C wurden
5 208 Gew.-Teile Epichlorhydrin in 1 Std. zugesetzt und die Mischung noch 3 Stdn. bei 80°C gerührt.

50 Gew.-Teile des Umsetzungsproduktes wurden bei Raumtemperatur mit einer Mischung aus 42 Gew.-Teilen AEP, 4 Gew.-Teilen DETA und 8 Gew.-Teilen BAPMA verrührt und
10 auf 100°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden dann weitere 100 Gew.-Teile des Umsetzungsproduktes in 1 Std. zugesetzt und noch 3 Stdn. bei 120°C nachgerührt. Nach dem Abkühlen auf 90 - 95°C wurden 204 Gew.-Teile Wasser unter weiterem Abkühlen eingerührt.

15 A 12

Wie bei A 11 beschrieben, wurden 150 Gew.-Teile Umsetzungsprodukt aus Polyethylenglykol und Epichlorhydrin hergestellt und von 80 auf 60°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Mischung aus 42 Gew.-Teilen AEP,
20 4 Gew.-Teilen DTRA und 8 Gew.-Teilen BAPMA in 1 Std. eingerührt. Das Gemisch wurde anschließend 3 Stdn. auf 120°C erhitzt, auf 90 - 95°C abgekühlt und mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-% eingestellt.

Polyamidpolyamin C 1

In einem Reaktionsgefäß mit Gaseinleitungsrohr und absteigendem Kühler werden 108 g (1,05 Mol) Diethylentriamin mit 146 g (1 Mol) Adipinsäure unter Zusatz von 9 g (0,05 Mol) Adipinsäuredihydrazid vermischt, und das Gemisch wird unter Rühren und Überleiten von sauerstofffreiem Stickstoff innerhalb von 3 - 4 Stunden auf 190°C erhitzt, wobei die Reaktionstemperatur im Bereich von 150 - 190°C in dem Maß erhöht wird, daß das entstehende Wasser gleichmäßig abdestilliert. Nachdem etwa 30 g Wasser und geringe Mengen Diethylentriamin überdestilliert sind, wird das Reaktionsgemisch noch so lange bei 190 - 180°C unter vermindertem Druck (20 - 50 mm/Hg) gerührt, bis insgesamt 44 g Destillat angefallen sind, dann auf 130°C abgekühlt und mit der gleichen Gewichtsmenge (219 g) Wasser versetzt. Das gebildete basische Polyamid wird so in Form einer 50 %igen wäßrigen Lösung erhalten, die eine Viskosität von 300 - 400 cP bei 25°C und ein Äquivalentgewicht von 340 besitzt.

Polyamidpolyamin C 2

a) 108 g (1,05 Mol) Diethylentriamin, 146 g (1,0 Mol) Adipinsäure und 28 g (0,25 Mol) ϵ -Caprolactam werden unter Zugabe von 9 g (0,05 Mol) Adipinsäuredihydrazid, wie bei der Herstellung des Reaktionsproduktes C 1 beschrieben, zu dem entsprechenden basischen Polyamid umgesetzt. Die auf Zugabe der gleichen Gewichtsmenge Wasser erhaltene 50 %ige Polyamidlösung besitzt eine Viskosität von 400 - 500 cP bei 25°C und ein Äquivalentgewicht von 400.

Kondensationsprodukt 1

77,0 Gew.-Teile A 8 wurden in 77,0 Gew.-Teilen Wasser, zusammen mit 2,8 Gew.-Teilen Epichlorhydrin 24 Stunden bei 80°C gerührt.

- 5 Feststoffgehalt: 27,2 Gew.-%
Viskosität bei 25°C: 208 mPa.s

Kondensationsprodukt 2

85,0 Gew.-Teile C 1, 40,0 Gew.-Teile A 8 wurden in 129,0 Gew.-Teilen Wasser mit 2,9 Gew.-Teilen Epichlorhydrin 24 Stunden bei 80°C gerührt.

- 10 Feststoffgehalt: 25,8 Gew.-%
Viskosität bei 25°C: 361 mPa.s

Kondensationsprodukt 3

75,0 Gew.-Teile A 3 wurden in 75 Gew.-Teilen Wasser mit 5,2 Gew.-Teilen Epichlorhydrin 24 Stunden bei 80°C gerührt.

- 15 Feststoffgehalt: 29,2 Gew.-%
Viskosität bei 25°C: 200 mPa.s

Kondensationsprodukt 4

54,0 Gew.-Teile A 4, 62 Gew.-Teile C 1 und 119 Gew.-Teile Wasser wurden mit 3,9 Gew.-Teilen Epichlorhydrin 16 Stunden auf 80°C erhitzt.

- 20 Feststoffgehalt: 27,7 Gew.-%
Viskosität bei 25°C: 459 mPa.s

Kondensationsprodukt 5

54,0 Gew.-Teile A 4, 62,0 Gew.-Teile C 2 und 110 Gew.-
Teile Wasser wurden mit 4,1 Gew.-Teilen Epichlorhydrin
16 Stunden auf 80°C erhitzt.

- 5 Feststoffgehalt: 26,9 Gew.-%
Viskosität bei 25°C: 12

Kondensationsprodukt 6

200,0 Gew.-Teile A 8, 200 Gew.-Teile Wasser und 12,0
Gew.-Teile Dichlorethan wurden 24 Stunden bei 80 - 90°C
10 gerührt.

- Feststoffgehalt: 25,4 Gew.-%
Viskosität bei 25°C: 355 mPa.s

Kondensationsprodukt 7

200,0 Gew.-Teile A 8, 200 Gew.-Teile Wasser und 14,0
15 Gew.-Teile Dichlorethan wurden in einem Druckgefäß 6
Stunden bei 125°C gerührt.

- Feststoffgehalt: 25,8 Gew.-%
Viskosität bei 25°C: 370 mPa.s

Kondensationsprodukt 8

20 100,0 Gew.-Teile A 8, 100,0 Gew.-Teile C 1 und 200
Gew.-Teile Wasser wurden zusammen mit 8,6 Gew.-Teilen
Dichlorethan in einem Druckgefäß 4 Stunden bei 125°C
gerührt.

Feststoffgehalt: 24,1 Gew.-%
Viskosität bei 25°C: 337 mPa.s

Anwendungsbeispiel 1

Auf einer Laborpapiermaschine (Typ Kämmerer) wurden aus 40 % gebleichtem Nadelsulfitzellstoff, 60 % gebleichtem Birkensulfatzellstoff Papiere mit einem Flächengewicht von ca. 80 g/m² hergestellt. Dabei wurde
5 einmal im sauren Bereich, zum anderen bei neutralen pH-Werten gearbeitet.

a) saurer Bereich

Zusatz von 40 % China Clay als Füllstoff,
10 1 % Harzleim
4 % Aluminiumsulfat

zur Papiermasse. Der pH-Wert wurde mit Schwefelsäure auf 5,5 eingestellt.

b) neutraler Bereich

Zusatz von 40 % Kreide als Füllstoff
15 1 % Aquapel 360 XZ (synthetischer Leim
auf Basis Stearyl-
diketen von Fa. Hercules Inc.)

20 zur Papiermasse. Der pH-Wert wurde mit Natronlauge auf 7,5 eingestellt.

Vor dem Stoffauflauf der Papiermaschinen wurden mittels Dosierpumpe die 1 %igen wäßrigen Lösungen der Kondensationsprodukte 1 bis 8 zudosiert. Zum Vergleich wurden
25 ebenfalls 1 %ige Verdünnungen des bekannten Reten-

tionsmittels I gemäß Beispiel 1 der DE-PS 1 771 814 bzw. des bekannten Retentionsmittels II gemäß Beispiel 1 aus der DE-OS 2 736 651 bzw. des bekannten Retentionsmittels III (US-PS 3 972 939, Beispiel 1) zudosiert.

5 Als Maß für die Retentionswirkung wurde der Feststoffgehalt im Abwasser der Papiermaschine bestimmt. Je geringer dieser Feststoffgehalt, umso besser ist die Retentionswirkung.

10 Die folgende Tabelle 2 veranschaulicht, daß die erfindungsgemäßen Polyamine sowohl im sauren wie im neutralen Bereich eine sehr gute Retentionswirkung besitzen, und daß diese besser ist als diejenige, die bei Einsatz der bekannten Retentionsmittel erhalten wird. Die Zusatzmengen beziehen sich jeweils auf das Gewicht des
15 lufttrockenen Zellstoffes sowie auf die 25 %ige Lösung des Retentionsmittels.

Tabelle 2

Retentionsmittel	Zusatzmenge %	Trockenrückstand im Abwasser mg/ltr.	
		pH 5.5	pH 7.5
ohne	-	850	1185
Kondensationsprodukt. 1	0.1	315	350
" 2	0.1	315	340
" 3	0.1	320	350
" 4	0.1	315	345
" 5	0.1	325	350
" 6	0.1	320	340
" 7	0.1	320	345
" 8	0.1	320	345
I	0.1	355	385
II	0.1	335	380
III	0.1	330	385

Anwendungsbeispiel 2

Als Maß für die auf einer Papiermaschine zu erwartende Entwässerungsbeschleunigung wurde die sogenannte Entwässerungszeit bestimmt. Diese wird bestimmt, indem im
5 Mahlgradprüfer nach Schopper-Riegler die Zeit gemessen wird, welche zur Einstellung eines bestimmten Mahlgrades bzw. Wasservolumens im Auslaufbecher erforderlich ist. Je kürzer die Zeit ist, um so besser ist die erzielbare Entwässerungsbeschleunigung.

10 Ein Stoffgemisch aus Altpapier und 10 % Clay wurde am Schnellrührer aufgeschlagen und der pH-Wert eingestellt:

a) Saurer Bereich:
Zusatz von 0,5 % Aluminiumsulfat, Einstellung von pH 4,5 mit Schwefelsäure.

15 b) Neutraler Bereich:
Einstellung von pH 7,0 mit Natronlauge.

200 ml der nach a) oder b) vorbereiteten 1 %igen Papierstoff-Suspension wurden jeweils in der Reihe A mit Frischwasser, in der Reihe B mit einem Kreislaufwasser
20 (geschlossener Kreislauf, Frischwasserbedarf 10 - 12 ltr./kg Papier, 27° dH Gesamthärte, 2480 mg Eindampfrückstand/ltr., 1140 mg O₂/ltr. CSB-Wert) auf 1000 ml aufgefüllt und mit Hilfe des Schopper-Riegler-Gerätes die Entwässerungszeit bestimmt.

Die Zusatzmengen beziehen sich jeweils auf das Gewicht des lufttrockenen Papierstoffes sowie auf die 25 %ige Lösung der Kondensationsprodukte 1 bis 8.

Die folgende Tabelle 3 veranschaulicht den guten Entwässerungseffekt, der erfindungsgemäßen Polyalkylenpolyamine sowohl im sauren als auch im neutralen Bereich. Zum Vergleich wurden ebenfalls die im Anwendungsbeispiel 1 aufgeführten bekannten Retentionsmittel zudosiert.

Tabelle 3: Entwässerungsbeschleunigung auf Altpapier, 10% Clay, 0,5% Alaun

Kondensationsprodukt	Zusatz in %	Entwässerungszeit bei 60° SR in sec. (pH 4.5)		Entwässerungszeit bei 60° SR in sec. (pH 7)	
		A	B	A	B
-		111	122	140	136
I	0.2	61	84	63	88
2	0.2	64	89	65	89
3	0.2	68	90	68	89
4	0.2	60	84	62	86
5	0.2	62	86	64	88
6	0.2	61	85	62	85
7	0.2	60	83	62	85
8	0.2	57	82	62	86
I	0.2	68	95	70	98
II	0.2	68	97	69	98
III	0.2	72	104	68	107

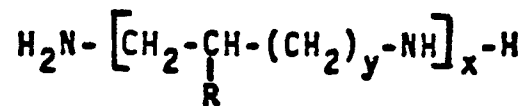
10 A 22 015

Patentansprüche

1. Mittel zur Erhöhung der Retention von Fasern, Füll-
stoffen und Pigmenten sowie zur Beschleunigung der
Entwässerung bei der Papierherstellung und als Flok-
5 kungsmittel bei Aufarbeitung von Abwässern der Pa-
pierherstellung durch Filtration, Sedimentation und
Flotation, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wirk-
same Komponente eines oder mehrere stickstoffhaltige
Kondensationsprodukte enthalten, welche durch Umset-
10 zung von
- A) aliphatischen, halogengruppenfreien Polyolether-
aminen, die zusammenhängende Polyethersegmente
enthalten und innerhalb dieser Segmente keine
Aminogruppen tragen, mit
- 15 B) gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Ver-
bindungen gegebenenfalls in Gegenwart von
- C) Polyaminopolyamiden und/oder
- D) Polyalkylenpolyaminen
- erhältlich sind,
- 20 wobei soviel der Komponente B) eingesetzt wird, daß
wasserlösliche Polykondensate entstehen, die bei
25°C in 25-prozentiger wäßriger Lösung eine Visko-
sität von 100 bis 1000 mPa.s aufweisen.

2) Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatischen, halogengruppenfreien Polyetheramine erhalten werden durch Umsetzung von

- 5 a) ω -Polychlorpolyolethern mit einer Funktionalität von 1,90 - 3,10 Mol-Cl/Mol und
- b) Polyalkylenpolyaminen der allgemeinen Formel

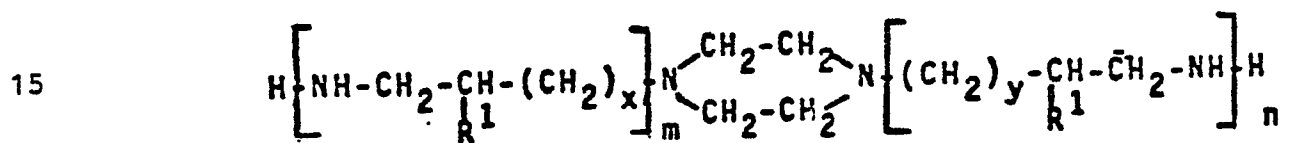


in der

- 10 R H oder CH_3 ,
 y gleich oder verschieden die Zahl 0 oder 1
 und
 x eine Zahl von 1 bis 50 bedeuten,

und/oder

- c) Polyalkylenpolyaminen der allgemeinen Formel

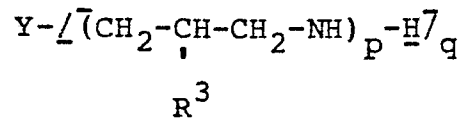


in der

- 20 $\text{R}^1 = \text{H}$ oder CH_3 ,
 x,y gleich oder verschieden die Zahl 0 oder 1,
 m eine Zahl von 1 bis 50 und
 n eine Zahl von 0 bis 50 bedeuten,

und/oder

d) Polyalkylenpolyaminen der allgemeinen Formel



in der

5 Y = Sauerstoff, Schwefel oder der mindestens
zweiwertigen Rest einer aliphatischen,
cycloaliphatischen, araliphatischen oder
aromatischen Hydroxyl- und/oder Sulphy-
drylgruppen aufweisenden Verbindung,

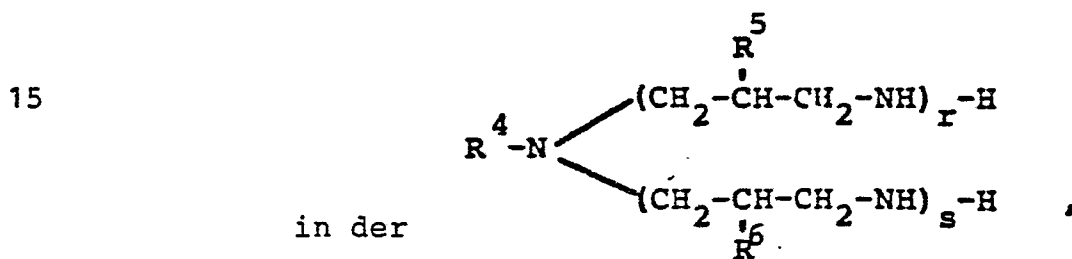
10 $\text{R}^3 =$ Wasserstoff oder CH_3 ,

p = eine ganze Zahl ≥ 1 , vorzugsweise 1 - 3,

q = eine ganze Zahl ≥ 2 , vorzugsweise 2 - 4,

und/oder

Aminen der Formel



R^4 für einen gegebenenfalls durch eine Amino-
gruppe oder Hydroxygruppe substituierten
 C_1 - C_{18} -Alkylrest und

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe stehen und

r und s eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5, ist,

- 5 ohne Zusatz von Lösungsmitteln bei einer Temperatur von 80 bis 200°C.
3. Mittel gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den ω -Polychlorpolyolethern um Additionsverbindungen aus Polyolethern und Epichlorhydrin, die eine Funktionalität von 1,9 bis 10 3,10 Mol-Cl/Mol aufweisen, handelt.
4. Mittel gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatischen Polyoletheramine erhalten werden durch Umsetzung von Additionsverbindungen aus Polyethern mit wenigstens 2 OH-Gruppen und 15 einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 1200 und einer solchen Menge Epichlorhydrin, daß 1 Mol dieses Addukts 1,0 bis 3,1 Mol-Cl/Mol enthält, mit Polyalkylenpolyaminen.
- 20 5. Mittel gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatischen Polyoletheramine erhalten werden durch Umsetzung von
- a) ω -Polychlorpolyolethern mit einer Funktionalität von 1,9 - 3,1 Mol-Cl/Mol

und einem Polyalkylenpolyamingemisch, das wenigstens 60 Mol-% N-Aminoethylpiperazin, weniger als 20 Mol-% Diethylentriamin und weitere Polyalkylenpolyamine enthält.

- 5 6. Mittel gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als gegenüber Aminogruppen polyfunktionelle Verbindungen Dichlorethan und/oder Epichlorhydrin eingesetzt werden.
- 10 7. Stickstoffhaltige Kondensationsprodukte erhalten durch Umsetzung von
- 15 A₁) aliphatischen halogengruppenfreien Polyoletheraminen, die sich von Polyolen ableiten, die ein mittleres Molekulargewicht von 400 bis 1000 aufweisen und wenigstens drei OH-Gruppen enthalten, mit
- B₁) gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Verbindungen, gegebenenfalls in Gegenwart von
- C₁) Polyaminopolyamiden und/oder
- D₁) Polyalkylenpolyaminen,
- 20 wobei soviel der Komponente B₁ eingesetzt wird, daß wasserlösliche Polykondensate entstehen, die bei 25°C in 25-prozentiger wäßriger Lösung eine Viskosität von 100 bis 1000 mPa.s aufweisen.

8. Stickstoffhaltige Kondensationsprodukte gemäß Anspruch 1 - 6 erhalten durch Umsetzung von
- 5 A) aliphatischen, halogengruppenfreien Polyol-etheraminen, die zusammenhängende Polyethersegmente enthalten und innerhalb dieser Segmente keine Aminogruppen, tragen mit
- B) gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Verbindungen in Gegenwart von
- C) Polyaminopolyamiden,
- 10 wobei soviel der Komponente B eingesetzt wird, daß wasserlösliche Polykondensate entstehen, die bei 25°C in 25 %iger wäßriger Lösung eine Viskosität von 100 zu 1000 mPa.s aufweisen.
9. Stickstoffhaltige Kondensationsprodukte gemäß Anspruch 1 - 6 erhalten durch Umsetzung von
- 15 A) aliphatischen, halogengruppenfreien Polyol-etheraminen, die zusammenhängende Polyethersegmente enthalten und innerhalb dieser Segmente keine Aminogruppen tragen, mit
- 20 B) gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Verbindungen in Gegenwart von
- D) Polyalkylenpolyaminen,

wobei soviel der Komponente B eingesetzt wird, daß wasserlösliche Polykondensate entstehen, die bei 25°C in 25 %iger wäßriger Lösung eine Viskosität von 100 zu 1000 mPa.s aufweisen.

- 5 10. Verwendung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten gemäß Anspruch 7 zur Erhöhung der Retention von Fasern, Füllstoffen und Pigmenten sowie zur Beschleunigung der Entwässerung bei der Papierherstellung und als Flockungsmittel bei der Aufarbeitung von Abwässern der Papierherstellung durch
- 10 Filtration, Sedimentation und Flotation.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	DE-A-2 916 356 (BASF) * Ansprüche 1,2,4 *	1-4,7, 10	D 21 H 3/48 D 21 F 1/82 C 08 G 73/02
A	US-A-4 281 199 (W.K. LANGDON) * Ansprüche 1,3,9; Spalte 4, Zeilen 50-52; Beispiele I,II *	1-4,7, 10	
A	EP-A-0 074 558 (BASF) * Ansprüche 1,3; Seite 6, Zeilen 14,15,19-27 *	1-4,7, 8,10	
A	EP-A-0 033 104 (BASF) * Ansprüche 1-4; Seite 5, Zeilen 15-20 *	1-4,7, 10	
A	EP-A-0 000 714 (WOLFF WALSRÖDE)		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 08 G D 21 H
D,A	US-A-3 251 882 (W.H. KIRKPATRICK u.a.)		
D,A	DE-A-2 434 816 (BASF)		
A	US-A-4 066 494 (E. SCHARF u.a.)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19-06-1985	Prüfer NESTBY K.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	US-A-3 347 803 (H. FROTSCHER u. a.)		

A	DE-A-1 932 394 (DOW CHEMICAL)		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19-06-1985	Prüfer NESTBY K.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A technologischer Hintergrund</p> <p>O mündliche Offenbarung</p> <p>P Zwischenliteratur</p> <p>T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			