(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 952583 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 952583

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08G 73/02
D21H 17/55

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **16.11.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **26.05.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **26.05.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **16.11.1993 PCT/EP1993/003205**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

28.11.1992 DE 4240110

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •**Scherr, Günter,** LUDWIGSHAFEN, SAKSA, (DE)
2 •**Reuther, Wolfgang,** Heidelberg, SAKSA, (DE)
3 •**Lorencak, Primoz,** Ludwigshafen, SAKSA, (DE)
4 •**Moench, Dietmar,** Weinheim, SAKSA, (DE)
5 •**Linhart, Friedrich,** Heidelberg, SAKSA, (DE)
6 •**Weiser, Juergen,** Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Polualkyleenipolyamiinien kondensaatiotuotteita ja niiden käyttö paper invalmistuksen yhteydessä

Polalkylenpolyaminkondensationsprodukter och användning av dem vid fra mställning av papper

Polyalkyleenipolyamiinien kondensaatiotuotteita ja niiden käyttö paperinvalmistuksen yhteydessä

Selitysosa

Keksintö koskee polyalkyleenipolyamiinien kondensaatiotuotteita, joita saadaan polyalkyleenipolyamiinien osittaisamidoinnin avulla ja sen jälkeen kondensoimalla osittain amidoidut polyalkyleenipolyamiinit vähintään kaksifunktionaalisten verkkouttajien kanssa, menetelmiä kondensaatiotuotteiden valmistamiseksi amidoimalla osittain polyalkyleenipolyamiineja ja kondensoimalla osittain amidoidut polyalkyleenipolyamidit vähintään kaksifunktionaalisilla verkkouttajilla ja kondensaatiotuotteiden käyttöä kuivaus-, koagulointi- ja retentioaineina sekä kiinnitysaineina paperinvalmistuksen yhteydessä.

Julkaisusta DE-A-2 046 304 tunnetaan pesuaineita, jotka sisältävät pehmittiminä osittain amidoituja polyetyleeni-imiinejä. Näitä tuotteita valmistetaan saattamalla polyetyleeni-imiini reagoimaan jonkin rasvahapon tai rasvahappoesterin kanssa kohotetuissa lämpötiloissa, esimerkiksi lämpötilassa 150 °C.

Julkaisusta DE-C-2 434 816 tunnetaan sellainen menetelmä typpipitoisten kondensaatiotuotteiden valmistamiseksi, jossa polyamidiamiineja oksastetaan etyleeni-imiinillä ja niin saatujen reaktiotuotteiden annetaan reagoida polyalkyleenioksidien α,ω-bis(kloorihydriini)eettereiden kanssa lämpötiloissa 20 - 100 °C, ja reaktio johtaa suurimolekyylisten, juuri vielä vesiliukoisten hartsien muodostumiseen, joiden viskositeetti - mitattuna lämpötilassa 20 °C 20-massaprosenttisena vesiliuoksena - on yli 300 mPas. Niin saatavia kondensaatiotuotteita käytetään retentio-, koagulointi- ja kuivausaineina paperinvalmistuksessa.

Julkaisusta DE-C-2 436 386 tunnetaan sellaisten typpipitoisten kondensaatiotuotteiden käyttö paperiteolli-

suudessa, jotka perustuvat kuivauskiihdyttiminä ja retentioaineina oleviin polyalkyleenipolyamiineihin. Typpipitoiset kondensaatiotuotteet valmistetaan saattamalla 15 - 500 alkyleeni-imiiniyksikköä sisältävät polyalkyleenipolyamiinit reagoimaan polyetyleenioksidien α,ω-kloorihydriinieettereiden kanssa, jotka sisältävät 18 - 90 etyleenioksidiyksikköä, lämpötilassa 20 - 100 °C, jolloin muodostuu suurimolekyylisiä, vielä vesiliukoisia hartseja.

Julkaisusta DE-C-2 916 356 tunnetaan sellainen menetelmä vesiliukoisten polyeetteriamiinien valmistamiseksi, jossa 2 - 10 typpiatomia sisältävät polyamiinit ensin kondensoidaan sellaisten kloorihydriinieettereiden kanssa, jotka on saatu 1 moolista kaksiarvoista alkoholia, jossa on 2 - 5 hiiliatomia, niiden etoksilointituotteiden kanssa, jotka sisältävät korkeintaan 18 etyleenioksidiyksikköä, glyserolin tai polyglyserolin kanssa, joka sisältää korkeintaan 15 glyseroliyksikköä, ja vähintään 2 - 8 moolin kanssa epikloorihydriiniä ensin poolisissa, veden kanssa sekoittuvissa liuottimissa veden poissa ollessa tai suurinpiirtein ilman vettä lämpötiloissa 110 - 200 °C ja sitten lisätään alkali- tai maa-alkalimetalliemästä sellainen määrä, että vähintään 20 % kondensoinnissa syntyneestä vetykloridista neutraloituu. Välittömästi sen jälkeen tapahtuu vielä jälkikondensointi. Kondensointituotteita käytetään koagulointi-, retentio- ja kuivausaineina paperinvalmistuksen yhteydessä.

Edellä kuvatuista kondensaatiotuotteista varsinkin julkaisusta DE-C-2 434 816 tunnetut aineet ovat osoittautuneet hyviksi käytännössä retentio- ja kuivausaineina paperinvalmistuksen yhteydessä. Millään edellä mainituista kondensaatiotuotteista ei kuitenkaan käytännössä ole kiinnitysvaikutusta liima-aineille tai häiriöaineille paperinvalmistuksen yhteydessä. Ne ovat lisäksi enemmän tai vähemmän herkkiä häiriöaineille, joita rikastuu paperimas-

saan suljettujen vesikiertojen lisääntymisen perusteella paperikoneisiin.

Tämän keksinnön perustana on tehtävä saada käyttöön uusia aineita. Toisena tehtävänä on saada käyttöön paperinvalmistukseen apuaine, joka toimii samanaikaisesti kuivaus-, koagulointi- ja retentioaineena.

Tehtävät ratkaistaan keksinnön mukaisesti polyalkyleeniamiinien kondensointituotteilla, joita saadaan

(a) polyalkyleenipolyamiinien osittaisamidoinnilla, C_{1-28}-karboksyylihapoilla, dikarboksyylihappojen puoliestereillä tai alkyylidiketeeneillä, poikkeuksena C_{4-10}-dikarboksyylihapot, ja

(b) kondensoimalla osittain amidoidut polyalkyleenipolyamiinit vähintään kaksifunkionaalisten verkkouttajien kanssa, joilla on funktionaalisena ryhmänä halogeenihydriini-, etoksi-, atsiridiini- tai isosyanaattiyksikkö tai halogeeniatomi,

verkkoutuneiksi polyalkyleenipolyamiineiksi, joiden viskositeetti 20-massaprosenttisena vesiliuoksena lämpötilassa 20 °C on vähintään 100 mPas.

Keksinnön kohteena on lisäksi sellainen menetelmä mainittujen kondensaatiotuotteiden valmistamiseksi, jossa

(a) polyalkyleeniamiineja amidoidaan osittain käyttämällä reaktiota karboksyylihappojen, karboksyylihappoestereiden, karboksyylihappoanhydridien tai karboksyylihappohalogenidien kanssa, poikkeuksena C_{4-10}-dikarboksyylihapot, ja

(b) osittain amidoidut polyalkyleenipolyamiinit saatetaan reagoimaan vähintään kaksifunktionaalisten verkkouttajien kanssa, jotka sisältävät funktionaalisena ryhmänä halogeenihydriini-, glysidyyli-, atsiridiini- tai isoasyanaattiyksikön tai halogeeniatomin,

massasuhteessa aineen (a) suhde aineeseen (b) 1:0,001 - 1:10 verkkoutuneiksi polyalkyleenipolyamiineiksi, joiden viskositeetti 20-massaprosenttisena vesiliuoksena lämpötilassa 20 °C on vähintään 100 mPas.

Viimeisenä kuvattu tehtävä ratkaistaan käyttämällä kondensaatiotuotteita vedenpoisto-, koagulointi- ja retentioaineina ja kiinnitysaineina valmistettaessa paperia.

Keksinnön mukaisia kondensaatiotuotteita valmistetaan verkkouttamalla osittain amidoituja polyalkyleenipolyamiineja. Tähän voidaan käyttää kaikkia polyalkyleenipolyamiineja, esimerkiksi dietyleenitriamiinia, trietyleenitetramiinia, tetraetyleenipentamiinia, pentaetyleeniheksamiinia, diaminopropyylietyleenidiamiinia, trisaminopropyyliamiinia ja polyetyleeni-imiinejä. Polyetyleeni-imiinien keskimääräinen moolimassa (M_w) on vähintään 300. Polyetyleeni-imiinien keskimääräinen moolimassa voi olla jopa 1 000 000. Edullisesti kyseeseen tulevat sellaiset polyetyleeni-imiinit, joiden moolimassat ovat 1 200 - 25 000.

Ensimmäisessä menetelmävaiheessa (a) keksinnön mukaisten kondensaatiotuotteiden valmistamiseksi amidoidaan polyalkyleenipolyamiineja osittain, niin että esimerkiksi 0,1 - 90 % amidoitumiskykyisistä typpiatomeista on polyalkyleenipolyamiineissa amidiryhmänä. Polyalkyleenipolyamiineissa olevat primaariset ja sekundaariset typpiatomit ovat amidoitavissa, jolloin primaariset ja sekundaariset aminoryhmät reagoivat kulloinkin vain yhden karboksyylihapon kanssa. Polyalkyleenipolyamiineja amidoidaan edullisesti 1 - 30, useimmiten vain 20 %. Amidoiduissa polyalkyleenipolyamiineissa täytyy nimittäin olla vielä NH-ryhmiä, jotta ne voidaan saattaa reagoimaan verkkouttajan kanssa.

Polyalkyleenipolyamiinien amidointi tapahtuu tunnetulla tavalla esimerkiksi saattamalla ne reagoimaan karboksyylihappojen kanssa. Karboksyylihapoissa voi olla esimerkiksi 1 - 28, edullisesti 1 - 18 hiiliatomia. Ne voivat olla tyydyttyneitä tai niissä voi olla myös yksi tai mahdollisesti useampia etylenisesti tyydyttymättömiä konjugoimattomia kaksoissidoksia. Sopivia karboksyylihappoja ovat esimerkiksi muurahaishappo, etikkahappo, propionihappo, voihappo, kapriinihappo, 2-etyyliheksaanihappo, bent-

soehappo, lauriinihappo, myristiinihappo, palmitiinihappo, steariinihappo, öljyhappo, linolihappo, arakidiinihappo, erukahappo, beheenihappo sekä rasvahapposeokset, joita saadaan esimerkiksi luonnossa esiintyvistä rasvahappoestereistä, esimerkiksi kookosrasvasta, talista, soijaöljystä, pellavaöljystä, naurisöljystä ja kalaöljystä. Samoin sopivia ovat dikarboksyylihappojen puoliesterit kuten monometyylimeripihkahappoesteri, monoetyylimeripihkahappoesteri, monometyylimaleiinihappoesteri, monometyylifumaarihappoesteri ja mono-tertiaari-butyylimaleiinihappoesteri sekä monoetyleenisesti tyydyttymättömät karboksyylihapot kuten akryylihappo ja metakryylihappo. Edullisesti käytetään C_{1-18}-karboksyylihappoja tai niiden estereitä yksiarvoisten C_{1-4}-alkoholien kanssa. Pienen hiiliatomimäärän omaavista karboksyylihapoista, esimerkiksi korkeintaan C_8-karboksyylihapoista käytetään edullisesti tyydyttyneitä karboksyylihappoja, kun taas suurehkon hiiliatomimäärän molekyylissä omaavista voidaan edullisesti käyttää myös tyydyttymättömiä karboksyylihappoja, esimerkiksi öljyhappoa tai linoleenihappoa.

Paitsi mainittuja karboksyylihappoja ja karboksyylihappoestereitä, joissa alkoholiryhmässä olevien hiiliatomien lukumäärä on 1 - 4, voidaan osittain amidoitujen polyalkyleenipolyamiinien valmistukseen käyttää karboksyylihappoanhydridejä, karboksyylihappohalogenideja tai alkylidiketeenejä. Erityisen kiinnostavia ovat tällöin stearyyli-, palmityyli-, lauryyli-, oleyyli-, beheenidiketeenien tai manittujen diketeenien seosten reaktiotuotteet polyalkyleenipolyamiinien kanssa ja erityisesti polyalkyleeni-imiinien kanssa. On itsestään selvää, että myös polyalkyleenipolyamiinien reaktiotuotteilla lyhytketjuisten alkyylidiketeenien kuten diketeenien kanssa on käytännön mielenkiintoa. Reaktiolämpötilat amidoitaessa ovat tavallisesti 20 - 250 °C, edullisesti 130 - 180 °C.

Menetelmävaiheessa (b) osittain amidoidut polyalkyleenipolyamiinit saatetaan reagoimaan vähintään kaksifunktionaalisten verkkouttajien kanssa, joissa funktionaalisena ryhmänä on halogeenihydriini-, glysidyyli-, atsiridiini- tai isosyanaattiyksikkö tai halogeeniatomi. Tämän tyyppiset verkkouttajat on osittain mainittu tekniikan tasossa mainituissa kirjallisuuden kohdissa. Osittain amidoitujen polyalkyleenipolyamiinien reaktion avulla verkkouttajien kanssa amidoitujen polyamidoamiinien moolimassa kasvaa. Sopivia verkkouttajia ovat esimerkiksi epihalogeenihydriinit, erityisesti epikloorihydriini, sekä α,ω-bis-(kloorihydriini)polyalkyleeniglykolieetterit ja niistä emäksillä käsittelemällä polyalkyleeniglykolesista saatavat α,ω-bis-(epoksidit). Kloorihydriinieettereitä valmistetaan esimerkiksi siten, että polyalkyleeniglykolit saatetaan reagoimaan moolisuhteessa 1 vähintään 2 - 5 epikloorihydriinin kanssa. Sopivia polyalkyleeniglykoleja ovat esimerkiksi polyetyleeniglykoli, polypropyleeniglykoli ja polybutyleeniglykolit sekä C_{2-4}-alkyleenioksidien lohkosekapolymeraatit. Polyalkyleeniglykolien keskimääräiset moolimassat (M_w) ovat esimerkiksi 200 - 6 000 ja ne ovat edullisesti alueella 300 - 2 000 g/mol. Tällaisia α,ω-bis-(kloorihydriini)polyalkyleeniglykolieettereitä kuvataan esimerkiksi tekniikan tason mukaisessa julkaisussa DE-C-2 434 816. Kuten siinä on jo esitetty, dikloorihydriinieettereistä syntyy emäksillä käsittelemällä vastaavia bisglysidyylieettereitä. Sitä paitsi verkkouttajiksi sopivat α,ω-diklooripolyalkyleeniydriinipolyalkyleeniglykolit, jotka ovat tunnettuja esimerkiksi verkkouttajina julkaisusta EP-B-0 025 515. Muita sopivia verkkouttajia ovat α,ω- tai visinaaliset dikloorialkaanit, esimerkiksi 1,2-dikloorietaani, 1,2-diklooripropaani, 1,3-diklooripropaani, 1,4-diklooributaani ja 1,6-diklooriheksaani. Esimerkkejä muista verkkouttajista ovat vähintään kolmearvoisten alkoholien sellaiset reaktiotuotteet epikloorihydrin kans-

sa, joissa on vähintään kaksi kloorihydriiniyksikköä, esimerkiksi jos käytetään moniarvoisena alkoholina glyserolia, etoksiloituja tai propoksiloituja glyseroleja, polyglyseroleja, joissa on 2 - 15 glyseroliyksikköä molekyylissä sekä mahdollisesti etoksiloituja ja/tai propoksiloituja polyglyseroleja. Tällaiset verkkouttajat ovat tunnettuja esimerkiksi edellä esitetystä julkaisusta DE-C-2 916 356. Lisäksi sopivia ovat verkkouttajat, jotka sisältävät suojattuja isosyanaattiryhmiä, esimerkiksi trimetyyliheksametyleenidi-isosyanaatti, joka on suojattu 2,2,3,6-tetrametyylipiperidinoni-4:llä. Sellaiset verkkouttajat ovat tunnettuja esimerkiksi julkaisusta DE-A-4 028 285, sekä atsiridiiniyksiköitä sisältävät verkkouttajat, jotka perustuvat polyeettereihin tai substituoituihin hiilivetyihin, esimerkiksi 1,6-bis-N-atsiridiiniheksaani, vrt. US-A-3 977 923. On itsestään selvää, että on myös mahdollista käyttää seoksia kahdesta tai useammasta verkkouttajasta amidoitujen polyalkyleenipolyamiinien moolimassan kohottamiseen.

Keksinnön mukaisten kondensaattien valmistamiseksi

(a) amidoidut polyalkyleenipolyamiinit saatetaan reagoimaan

(b) vähintään kaksifunktionaalisten verkkouttajien kanssa massasuhteessa (a):(b) 1:0,001 - 1:10, edullisesti 1:0,01 - 1:3.

Kohdassa (a) kuvattujen amidoitujen polyalkyleenipolyamiinien verkkoutus kohdassa (b) esitetyillä verkkouttajilla tapahtuu lämpötilassa 0 - 200, edullisesti 50 - 80 °C. Reaktio voi tapahtua aineissa sellaisenaan tai edullisesti liuottimessa. Edullinen liuotin on vesi. Sen lisäksi sopivat myös alkoholit, esimerkiksi C_{1-12}-alkoholit kuten metanoli, etanoli, n-propanoli, isopropanoli ja butanolit sekä eetterit, esimerkiksi polyetyleeniglykolidimetyylieetteri, tetrahydrofuraani ja näiden liuottimien seokset sellaisenaan tai (ja) veden kanssa. Komponenttien

(a) ja (b) reaktio tapahtuu edullisesti vesipitoisessa väliaineessa. Reaktion yhteydessä pH-arvo on tavallisesti alueella 10 - 14, edullisesti 10 - 12. Tämän vuoksi voi olla tarpeen kondensaatioreaktion aikana lisätä yhtä emästä tai emäksien seosta. Sopivia emäksiä ovat esimerkiksi natriumhydroksidi, kaliumhydroksidi, kalsiumhydroksidi, bariumhydroksidi, tertiaariset amiinit, esimerkiksi trietyyliamiini, trietanoliamiini tai tri-n-propyyliamiini. Edullisesti emäksenä käytetään natriumhydroksidia. Kondensointi voidaan toteuttaa jatkuvana tai keskeytyvänä. Jotta saataisiin mahdollisimman suurimolekyylisiä kondensaatiotuotteita, reaktiossa käytetään esimerkiksi suhteellisen suurimolekyylisiä polyetyleeni-imiinejä, esimerkiksi sellaisia, joiden keskimääräiset moolimassat (M_w) ovat 1 000 - 10 000, polyalkyleeniglykolien bis-kloorihydriinieetterien kanssa, joiden moolimassa on 300 - 6 000, edullisesti 800 - 1 500. Hyvin suurimolekyylisiä kondensaatiotuotteita syntyy myös esimerkiksi kondensoimalla vähintään moolimassan 500 000 omaavia osittain amidoituja polyetyleeni-imiinejä epikloorihydriinillä.

Edellä kuvattuja kondensaatiotuotteita käytetään kuivaus-, koagulointi- ja retentioaineina ja kiinnitysaineina valmistettaessa paperia. Tätä tarkoitusta varten niitä lisätään paperimassaan määränä 0,01 - 2, edullisesti 0,02 - 1 massa-%, kulloinkin kiintoaineiden suhteen. Keksinnön mukaisilla kondensaatiotuotteilla on siten tyypillisten kiinnitysaineiden, esimerkiksi polyetyleeni-imiinien, polydimetyylidiallyyliammoniumkloridien tai urea/formaldehydi/disyandiamidi/ammoniumkloridisysteemin kondensaatiotuotteiden ominaisuuksia ja ne ovat samanaikaisesti kuivaus-, koagulointi- ja retentioaineita. Tähän asti lisä- ja häiriöaineiden kiinnittämiseen paperinvalmistuksen yhteydessä oli välttämätöntä lisätä edellä mainittuja tyypillisiä kiinnitysaineita ja niitä täytyi sitä paitsi käyttää kuivaus- ja retentioaineina paperinvalmis-

tuksen yhteydessä. Keksinnön mukaisilla tuotteilla on tunnettuihin samankaltaisesti koottuihin typpipitoisiin kondensaatiotuotteisiin nähden se etu, että ne vähentävät paperinvalmistuksen yhteydessä CSB-arvoa ja kationien tarvetta oleellisesti paremmin.

Keksinnön mukaisia kondensaatiotuotteita voidaan käyttää kaikkien paperi-, pahvi- ja kartonkilaatujen valmistukseen, esimerkiksi sanomalehtipainopaperien (kohopaino/offsetpaino), nk. keskihienojen kirjoitus- ja painopaperien, luonnonsyväpainopaperien ja myös kevyiden liitupaperin raakapaperien valmistukseen. Sellaisten paperien valmistukseen käytetään pääraaka-ainekomponenttina puuhioketta, kuumahierrettä (TMP), kemiallista kuumahierrettä (CTMP), painehioketta (PGW) sekä sulfiitti- ja sulfaattiselluloosaa, jotka voivat olla kulloinkin lyhyt- tai pitkäkuituisia. Raaka-aineina puumassan valmistukseen kyseeseen tulevat myös selluloosa ja mekaaninen massa, joka työstetään nk. integroiduissa tehtaissa enemmän tai vähemmän kosteana suoraan ilman edeltävää sakeuttamista tai kuivausta paperiksi, ja joka sisältää vielä epätäydellisesti poistettujen epäpuhtauksien perusteella kuidutusta varten tapahtuneesta jauhatuksesta lähtien vielä aineita, jotka häiritsevät voimakkaasti tavallista paperinvalmistusprosessia. Keksinnön mukaisen menetelmän mukaan voidaan valmistaa sekä täyteaineettomia että täyteainetta sisältäviä papereita. Täyteainepitoisuus paperissa voi olla korkeintaan 30 massa-% ja on edullisesti alueella 5 - 25 massa-% täyteainetta. Sopivia täyteaineita ovat esimerkiksi savi, kaoliini, liitu, talkki, titaanidioksidi, kalsiumsulfaatti, bariumsulfaatti, alumiinioksidi, satiinivalkoinen tai mainittujen täyteaineiden seokset. Mikäli valmistetaan täyteaineita sisältäviä papereita, ensin valmistetaan kuituaineksen ja täyteaineen vesiliete.

Erityisen edullisesti keksinnön mukaisia kondensaatiotuotteita käytetään paperinvalmistuksessa jätepaperista

ja sellaisista ainesysteemeistä, jotka sisältävät häiriöaineita, jotka rikastuvat paperikoneiden ainakin osittain suljettuihin vesikiertoihin.

Esimerkeissä olevat prosenttiluvut ovat massaprosentteja. Viskositeetit mitattiin käyttäen 20 massaprosentin pitoisuutta ja lämpötilaa 20 °C, mikäli toisin ei ole ilmoitettu.

Esimerkki 1

Kahden litran kolviin, jossa on sekoitin, lämpömittari ja laitteisto typessä työskentelemistä varten, laitetaan 799 g polyetyleeni-imiiniä, jonka keskimääräinen moolimassa (M_w) on n. 25 000, ja kuumennetaan typpivirtauksessa lämpötilaan 140 °C ja sekoitetaan 30 minuutin aikana 69 gramman kanssa propionihappoa. Reaktiolämpötila kohotetaan arvoon 180 °C. Reaktiossa syntyvä vesi erotetaan keskeytymättömästi. Viiden tunnin kuluttua reaktio on päättynyt. Polyetyleeni-imiini on amidoitunut 5-prosenttisesti.

200 g edellä kuvattua amidoitua polyetyleeni-imiiniä liuotetaan 700 millilitraan vettä, kuumennetaan lämpötilaan 70 °C ja sekoitetaan tässä lämpötilassa annoksittain n. 3 tunnissa 36,5 millilitran kanssa 21-prosenttista sellaisen bis(kloorihydriini)polyetyleeniglykolin vesiliuosta, jonka moolimassa on 400. Reaktioseosta pidetään 1 tunti lämpötilassa 70 °C. Kondensaatioreaktion päätyttyä lisätään 85 g 85-prosenttista muurahaishappoa reaktioseokseen, jonka pH-arvo tämän jälkeen on 8. Saadaan 1 018 g 20,7-prosenttista verkkoutuneen osittain amidoidun polyetyleeni-imiinin vesiliuosta (kondensaatti 1), jonka viskositeetti on 884 mPas.

Esimerkki 2

Esimerkissä 1 kuvattuun laitteistoon laitetaan 732 g polyetyleeni-imiiniä, jonka keskimääräinen moolimassa (M_w) on n. 25 000 (lukukeskimääräinen) ja kuumennetaan typpivirtauksessa lämpötilaan 140 °C. Kun tämä lämpötila on saavutettu, 30 minuutin aikana lisätään 106,7 g bent-

soehappoa ja reaktioseos kuumennetaan lämpötilaan 180 °C. Osittaisamidoinnissa syntyvä vesi poistetaan yhtäjaksoisesti tislaamalla. Saadaan 5-prosenttisesti bentsoehapolla amidoitu polyetyleeni-imiini.

200 g edellä kuvattua amidoitua polyetyleeni-imiiniä liuotetaan 650 millilitraan vettä. Vesiliuos kuumennetaan lämpötilaan 70 °C ja 240 minuutin aikana verkkoutetaan 36,3 ml:lla erään polyetyleeniglykolin 21-prosenttista α,ω-bis(kloorihydriini)eetteriä, jonka moolimassa on 400. Reaktioseoksen pH on noin 11. Kondensaatioreaktio on päättynyt, kun vielä yksi tunti on kulunut. Sen jälkeen lisätään 90 ml muurahaishappoa. Reaktioseoksen pH-arvo on silloin n. 8. Saadaan 976 g verkkoutuneen, bentsoehapolla osittain amidoidun polyetyleeni-imiinin 22,7-prosenttista vesiliuosta (kondensaatti 2). Tämän tuotteen 20-prosenttisella vesiliuoksella on viskositeeti 1 012 mPas.

Esimerkki 3

Esimerkissä 1 kuvattuun laitteistoon laitetaan 430 g vedetöntä polyetyleeni-imiiniä, jonka keskimääräinen moolimassa (M_w) on 25 000. Typpiatmosfäärissä lisätään vähitellen 90 g etikkahappoa. Lämpötila kohoaa eksotermisen reaktion seurauksena niin pitkälle, että reaktiossa muodostunut vesi tislautuu pois. Reaktioseos kuumennetaan lämpötilaan 180 °C ja pidetään 4 tuntia tässä lämpötilassa. Sen jälkeen kun reaktiossa syntyvä vesi tislautuu, reaktioseosta sekoitetaan vielä noin 30 min lämpötilassa 180 °C ja sen jälkeen jäähdytetään. Saadaan 511 g etikkahapolla 15-prosenttisesti amidoitua polyetyleeni-imiiniä.

137,5 g edellä kuvattua amidoitua polyetyleeni-imiiniä liuotetaan 412,5 grammaan vettä. Liuos kuumennetaan lämpötilaan 70 °C ja lisätään 180 minuutin aikana 67 ml moolimassan 1 500 omaavan polyalkyleeniglykolin bis-kloorihydriinieetterin 21-prosenttista vesiliuosta. Kondensaatio toteutetaan niin, että mukana on 5 g natriumhydroksidia, 4 tunnin aikana. Kondensaatioreaktion päätyttyä

lisätään 48,4 g 85-prosenttista muurahaishappoa, niin että saadaan 664 g verkkoutetun, amidoidun polyetyleeni-imiinin 21-prosenttista vesiliuosta (kondensaatti 3). 20-prosenttisen vesiliuoksen viskositeetti on 1 000 mPas.

Käyttöteknisiä esimerkkejä

Kemiallinen hapenkulutus, CSB-arvo, määritettiin DIN-normin 38409 mukaan.

Kationinen kulutus on se määrä kondensaattia 4 (vrt. alla), joka tarvitaan saamaan yksi litra viiranalusvettä isoelektriseen pisteeseen. Päätepisteen määritys tapahtui potentiometrisesti partikkelihiukkasvarausilmaisimen PCD 02, valmistaja Mütek GmbH, D-8036 Herrsching, avulla.

Vertailutuotteina käytettiin seuraavia polymeerejä:

Kondensaatti 4: Polyamidoamiini adipiinihaposta ja dietyleenitriamiinista, joka on oksastettu etyleeni-imiinillä ja verkkoutettu polyetyleeniglykolidikloorihydriinieetterillä, vrt. esimerkki 3 julkaisusta DE-C-2 434 816.

Polymeeri 1: kaupallinen moolimassan 100 000 g/mol omaavan polydiallyylidimetyyliammoniumkloridin vesiliuos kiinitysaineena.

Esimerkit 4 ja 5

Valmistettiin useita häiriöaineita sisältävistä paperimassoista, niin että kulloinkin yhteen litraan TMP:stä ja puolivalkaistusta sulfaattiselluloosasta koostuvaa paperimassaa, jonka kuitusulpun sakeus oli 40 g/l ja pH-arvo 7 ja jauhatusaste 68° SR (Schopper-Riegler) lisättiin 3 % (kuivan paperimassan suhteen) kaupallista natriumligniinisulfonaattia. Sitten annosteltiin kulloinkin taulukossa 1 annetut määrät kondensaatteja tai polymeeriä. 5 minuutin kuluttua kuidut erotettiin suodattamalla ja suodoksesta määritettiin CSB-arvo ja kationinen kulutus. Tällöin saadut tulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1

Esim.	Vert.esim.	Polymeerilisäys [%]	CSB (mg O_2/l)		Kationikulutus (mg/l)	
			0,3	0,6	0,3	0,6
4	-	Kondensaatti 1	598	256	280	22
5	-	Kondensaatti 2	565	259	260	21
-	1	Kondensaatti 4	635	547	346	219
-	2	Polymeeri 1	610	486	410	110
-	3	---	644		658	

Esimerkki 6

Esimerkkien 4 ja 5 mukaan valmistettiin useita näytteitä häiriöaineita sisältävistä paperimassoista, niin että Na-ligniinisulfonaatin sijasta annosteltiin kulloinkin yhteen litraan paperimassaa 40 ml puu-uutetta. Puu-uute valmistettiin kuumentamalla 4 tuntia 250 grammaa puuhaketta 2,5 litrassa vettä lämpötilassa 120 °C autoklaavissa. Tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

Esim.	Vert.esim.	Polymeerilisäys [%]	CSB (mg O_2/l)		Kationikulutus (mg/l)	
			0,3	0,6	0,3	0,6
6	-	Kondensaatti 3	1204	1078	330	180
-	4	Kondensaatti 4	1318	1220	540	460
-	5	Polymeeri 1	1242	1178	455	230
-	6	ilman polymeerilisäystä	1302		665	

Esimerkit 7 - 9

Paperimassaan, joka koostui 100 prosentista painamatonta sanomalehtipaperia ja 10 prosentista savea ja jonka kuitusulpun sakeus oli 2 g/l ja pH-arvo 7,0, lisättiin taulukossa 3 esitettyjä kondensaatteja määränä 0,04 % kuivan paperimassan suhteen ja sen jälkeen aina 30 sekunnin

vaikutusajan kuluttua kuivattiin Schopper-Riegler-laitteessa. Tällöin määritetty kuivausaika ja viiranalusveden optinen läpäisevyys on esitetty kulloinkin käytetyille kondensaateille 1 - 4 taulukossa 3.

Taulukko 3

Esim.	Vert.esim.	0,04 massaprosentin polymeerilisäys	Kuivausaika [s/700 ml]	Optinen läpäisevyys [%]
7	-	Kondensaatti 1	41	54
8	-	Kondensaatti 2	42	54
9	-	Kondensaatti 3	42	53
-	7	Kondensaatti 4	42	53
-	8	ilman polymeerilisäystä	86	17

Esimerkit 10 - 12

Ensin valmistettiin 100 prosentista jätepaperia (1/3 kuvalehtiä, 1/3 aaltopahvia, 1/3 painamatonta sanomalehtipaperia) paperimassaa, jonka kuitusulpun sakeus oli 2 g/l ja pH-arvo 7,0. Paperimassa jaettiin viiteen osaan. Yksi osa kuivattiin ilman mitään muuta lisäystä Schopper-Riegler-laitteessa, kun taas neljä muuta näytettä sekoitettiin yhden taulukossa 4 esitetyn kondensaatin kanssa, jota käytettiin 0,08 massa-% kuivan paperimassan suhteen ja 30 sekunnin vaikutusajan kuluttua kuivattiin Schopper-Riegler-laitteessa. Tällöin saadut tulokset ovat taulukossa 4.

Taulukko 4

Esim.	Vert.esim.	Polymeerilisäys	Kuivausaika [s/700 ml]	Optinen läpäisevyys [%]
10	-	Kondensaatti 1	37	62
11	-	Kondensaatti 2	41	57
12	-	Kondensaatti 3	40	60
-	9	Kondensaatti 4	44	56
-	10	---	93	12

Esimerkit 13 - 15

Esimerkit 10 - 12 toistetaan ainoana poikkeuksena se, että paperimassaan lisättiin 1 % vesilasia (natriumsilikaattia) kuivan kuitumassan suhteen. Niin saadut tulokset on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5

Esim.	Vert.esim.	Polymeerilisäys	Kuivausaika [s/700 m]	Optinen läpäisevyys [%]
13	-	Kondensaatti 1	55	43
14	-	Kondensaatti 2	58	44
15	-	Kondensaatti 3	59	44
-	11	Kondensaatti 4	68	33
-	12	---	97	11

Patenttivaatimukset

1. Polyalkyleenipolyamiinien kondensaatiotuotteita, t u n n e t t u j a siitä, että niitä saadaan

(a) polyalkyleenipolyamiinien osittaisamidoinnilla, C_{1-28}-karboksyylihapoilla, dikarboksyylihappojen puoliestereillä tai alkyylidiketeeneillä, poikkeuksena C_{4-10}-dikarboksyylihapot, ja

(b) kondensoimalla osittain amidoidut polyalkyleenipolyamiinit vähintään kaksifunkionaalisten verkkouttajien kanssa, joilla on funktionaalisena ryhmänä halogeenihydriini-, etoksi-, atsiridiini- tai isosyanaattiyksikkö tai halogeeniatomi,

verkkoutuneiksi polyalkyleenipolyamiineiksi, joiden viskositeetti 20-massaprosenttisena vesiliuoksena lämpötilassa 20 °C on vähintään 100 mPas.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia kondensaatiotuotteita, t u n n e t t u j a siitä, että niitä saadaan

(a) käyttämällä polyetyleeni-imiinien 0,1 - 90-prosenttista amidointia, ja

(b) osittain amidoitujen polyetyleeni-imiinien kondensoimista epikloorihydriinillä, α,ω-bis(kloorihydriini)-polyalkyleeniglykolieettereillä, polyalkyleeniglykolieettereiden α,ω-bis(epoksideilla), α,ω-diklooripolyalkyleeniglykoleilla, α,ω- tai visinaalisilla dikloorialkaaneilla tai niiden seoksilla.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisia kondensaatiotuotteita, t u n n e t t u j a siitä, että niitä saadaan

(a) polyalkyleenipolyamiinien osittaisamidoinnilla muurahaishapolla, etikkahapolla, propionihapolla, voihapolla, kapriinihapolla, 2-etyyliheksaanihapolla, bentsoehapolla, lauriinihapolla, myristiinihapolla, palmitiinihapolla, sterariinihapolla, öljyhapolla, linolihapolla, linoleenihapolla, arakidiinihapolla, erukahapolla, beheeni-

hapolla tai rasvahapposeoksilla, jotka on saatu luonnossa esiintyvistä rasvahappoestereistä, ja

(b) kondensoimalla osittain amidoidut polyalkyleenipolyamiinit vähintään kaksifunktionaalisten verkkouttajien kanssa, jotka sisältävät funktionaalisena ryhmänä halogeenihydriini-, epoksi-, atsiridiini- tai isosyanaattiyksikön tai halogeeniatomin,

massasuhteessa (a):(b) on 1:0,001 - 1:10 verkkoutuneiksi polyalkyleenipolyamiineiksi, joiden viskositeetti 20-massaprosenttisena vesiliuoksena lämpötilassa 20 °C on vähintään 100 mPas.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukaisia kondensaatiotuotteita, t u n n e t t u j a siitä, että komponenttina (a) käytetään alkyylidiketeeneillä osittain amidoituja polyalkyleenipolyamiineja.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukaisia kondensaatiotuotteita, t u n n e t t u j a siitä, että komponenttina (a) käytetään 1 - 30 prosenttisesti amidoituja polyalkyleenipolyamiineja.

6. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 - 5 mukaisten kondensaatiotuotteiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

(a) polyalkyleeniamiineja amidoidaan osittain käyttämällä reaktiota karboksyylihappojen, karboksyylihappoestereiden, karboksyylihappoanhydridien tai karboksyylihappohalogenidien kanssa, poikkeuksena C_{4-10}-dikarboksyylihapot, ja

(b) osittain amidoidut polyalkyleenipolyamiinit saatetaan reagoimaan vähintään kaksifunktionaalisten verkkouttajien kanssa, jotka sisältävät funktionaalisena ryhmänä halogeenihydriini-, epoksi-, atsiridiini- tai isosyanaattiyksikön tai halogeeniatomin,

massasuhteessa (a):(b) on 1:0,001 - 1:10 verkkoutuneiksi polyalkyleenipolyamiineiksi, joiden viskositeetti

20-massaprosenttisena vesiliuoksena lämpötilassa 20 °C on vähintään 100 mPas.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että

(a) vähintään moolimassan 300 omaavat polyetyleeni-imiinit amidoidaan käyttäen reaktiota C_{1-18}-karboksyylihappojen kanssa tai näiden karboksyylihappojen yksiarvoisten C_{1-4}-alkoholien kanssa muodostamien estereiden kanssa 0,1 - 90-prosenttisesti, ja

(b) osittain amidoidut polyetyleeni-imiinit kondensoidaan epikloorihydriinillä, α,ω-bis(kloorihydriini)polyalkyleeniglykolieettereillä, polyalkyleeniglykolien α,ω-bis(glysidyyli)eettereillä, α,ω-diklooripolyalkyleeniglykoleilla, α,ω- tai visinaalisilla dikloorialkaaneilla tai niiden seoksilla, jolloin

massasuhde (a):(b) on 1:0,01 - 1:3.

8. Patenttivaatimuksen 1 - 5 mukaisten kondensaatiotuotteiden käyttö kuivaus-, koagulointi- ja retentioaineina ja kiinnitysaineina paperinvalmistuksen yhteydessä.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että kondensaatiotuotteita lisätään paperimassaan 0,01 - 2 massa-% kulloinkin kiintoaineen suhteen.

EP -A-74558, C08G 69/48

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

24/11 00

Allekirjoitus

Hak.n:o 952583

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

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

FI

CH

DE -A-2434816, C08G 69/48

DK

FR

GB

NO

SE

US

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

Käännä Vänd