



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39 b⁵, 9/10

Zgłoszono: 20.VI. 1966 (P 115 207)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 08 g, 9/10

Opublikowano: 5.VI.1971

UKD

Współtwórcy wynalazku: Józef Willert, Elżbieta Skowrońska, Tadeusz
Wojtowicz, Lubomir Horyl, Leopold Górski,
Maria Bartyzel

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe „Kędzierzyn”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania kationoaktywnej żywicy do uszlachetniania papieru

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kationoaktywnej żywicy do uszlachetniania papieru.

Do uszlachetniania papieru stosowane są żywice wytwarzane poprzez reakcję mocznika z wodnym roztworem formaldehydu i z polialkilenaminami o wzorze $H_2N(C_nH_{2n}HN)_x$, w którym $x \geq 1$ i $n = 2$ lub 3, na przykład z etylenodwuaminą lub dwuetylenotrójaminą.

Sposób wytwarzania tego typu żywicy podany w opisie kanadyjskim nr 769921 jest prowadzony wielostopniowo. W trakcie kondensacji kilkakrotnie dodaje się substancje obniżające lepkość jak polialkilenaminy lub alkohole w środowisku kwaśnym przy pH 4,0 — 4,3 w temperaturze podwyższonej około 80°C.

Reakcja przebiega gwałtownie i żywica może ulec żelowaniu przed uzyskaniem własności wymaganych dla żywicy uszlachetniającej papier. Dlatego z chwilą, kiedy żywica staje się podobna do żelu dodaje się porcję alkoholu np. etanolu i proces kondensacji prowadzi się dalej w tych samych warunkach, to jest przy pH około 4,0 i temperaturze 80°C. Powtarza się dodawanie czynnika obniżającego lepkość kilkakrotnie aż do uzyskania żywicy o zawartości 28% wagowych suchej masy. Proces kondensacji przerywa się poprzez neutralizację środowiska reakcyjnego za pomocą roztworu ługu sodowego.

W znanym sposobie objętym patentem kanadyjskim nr 639980 stosuje się aminy polifunkcyjne jak etylenodwuamina lub dwuetylenotrójaminę względ-

2

nie produkty kondensacji tych amin z dwuchlorohydryną lub epichlorohydryną, z alkoholoaminami takimi jak monoetanoloamina lub trójetanoloamina, lub z formaldehydem czy też innymi aldehydami.

5 Znane sposoby mają szereg niedogodności między innymi: duże trudności w prowadzeniu procesu technologicznego, ponieważ stale istnieje możliwość żelowania żywicy. Stosowane polialkilenaminy mają dużą zdolność do polimeryzacji dzięki obecności w nich dwóch grup aminowych na końcach łańcucha. Uzyskana żywica zawiera stosunkowo ma-
10 ło, około 30% aktywnej substancji i daje niewielki przyrost wodotrwałości impregnowanego papieru.

Celem wynalazku jest uniknięcie tych niedogod-
15 ności, a zadaniem technicznym — opracowanie sposobu wytwarzania kationoaktywnej żywicy modyfikowanej aminami i alkoholem odznaczającej się lepszymi własnościami użytkowymi, jak długi okres
20 stabilności żywicy zwiększenie wytrzymałości masy papierniczej.

Stwierdzono, że można rozwiązać to zadanie przez modyfikację żywicy mocznikowo-formaldehidowej aminami jednofunkcyjnymi jak monometyloaminą
25 lub sześciometylenoczteteroaminą, oraz alkoholami jedno lub wielowodorotlenowymi jak metanol lub gliceryna, przy czym stosowane do modyfikacji ami-
30 ny i alkohole mogą być użyte oddzielnie lub w postaci mieszanin, na przykład sama monometyloamina lub w mieszaninie z sześciometylenoczteteroaminą, oraz sam alkohol metylowy lub w mieszaninie z in-

nymi alkoholami. Modyfikację aminami prowadzi się w zakresie temperatur od 30°C do 80°C i wartości pH 1,5 — 5,3, natomiast modyfikację alkoholami prowadzi się w końcowej fazie procesu w zakresie temperatur od 40°C do 100°C i wartości pH 5,5 — 70 przy czym stosunek molowy aminy do grup wodorotlenowych alkoholu modyfikowanego wynosi od 0,1 do 4,0.

Do reaktora wprowadza się wodny roztwór aminy jak monometyloaminy i wodny roztwór formaldehydu i mocznika, lub wodny roztwór formaldehydu, mocznika i wodnego roztworu aminy, na przykład sześciometylenoczteroaminy, ewentualnie w obecności wodnego stabilnego roztworu mocznikowo-formaldehadowego, wodnego roztworu aminy, na przykład monometyloaminy i mocznika. Zamiast mocznika i formaldehydu użytych oddzielnie może być stosowany stabilny roztwór mocznika w wodnym roztworze formaldehydu o stosunku molowym od 1:4 do 1:6 przy zawartości sumy mocznika i formaldehydu od 70% do 85%.

Wyjściową mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze od 40° do 70°C w ciągu 2,5 — 4,0 godzin. Następnie dodaje się do roztworu następną porcję wodnego roztworu formaldehydu obniżając jednocześnie temperaturę do około 20 — 30°C. W przypadku stosowania stabilnego roztworu mocznikowo-formaldehadowego dodatkowa porcja wodnego roztworu formaldehydu nie jest konieczna. Po uzyskaniu temperatury 20—30°C, nastawia się za pomocą stężonego kwasu, na przykład kwasu solnego, wartość pH roztworu w zakresie 8,2 — 8,5. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się mieszaninę wodnego roztworu formaldehydu i mocznika, lub mieszaninę stabilnego roztworu mocznikowo-formaldehadowego i mocznika, nie przerywając mieszania i ogrzewa się zawartość mieszanika do temperatury 50 — 60°C. Po upływie około 20 — 45 minut ogrzewania, zakwasza się roztwór stężonym kwasem, na przykład kwasem solnym, do wartości pH = 1,5 — 5,5.

W dalszym ciągu prowadzi się reakcję kondensacji, utrzymując temperaturę w zakresie 30 — 80°C, do uzyskania lepkości 150 — 250 cP w 20°C. Następnie przerywa się proces kondensacji i dodaje się alkaliów na przykład 10%-owego roztworu ługu sodowego celem uzyskania wartości pH roztworu około 6,0.

Do tak przygotowanej żywicy dodaje się w ilości 0,1 — 0,5 mola substancji o charakterze alkoholu jak alkohol metylowy i/lub gliceryna w stosunku do całkowitej ilości użytego w syntezie żywicy mocznika przy ciągłym mieszaniu, całość ogrzewa się w ciągu około 1 godziny w temperaturze 60 — 100°C. Następnie schładza się produkt do temperatury 20 — 30°C i zobojętnia się 10%-owym roztworem ługu do pH 7,0 — 8,0. Tak otrzymana żywica modyfikowana zachowuje długi okres stabilności, niski przyrost lepkości w czasie magazynowania. Dodana w ilości od 2 do 6% wagowych do masy celulozowej, powoduje wzrost jej wytrzymałości, zarówno w stanie suchym jak i wilgotnym, oraz zwiększa giętkość papieru. Można ją również wysuszyć i otrzymać w postaci proszku.

Przykład I. Do kolby trójszyjnej o pojemności 1000 ml, zaopatrzonej w mieszadło elektryczne, chłodnicę zwrotną i termometr rtęciowy wprowadza się 148 ml 37%-owego wodnego roztworu formaldehydu i 120 ml monometyloaminy w postaci 25%-owego wodnego roztworu. Mieszając przez cały czas kondensacji, ogrzewa się zawartość kolby do 60°C i wsypuje 60 g mocznika krystalicznego. Następnie utrzymuje się przez 150 minut temperaturę około 70°C i dodaje 74 ml 37%-owego wodnego roztworu formaldehydu. Potem obniża się temperaturę do około 30°C i nastawia wartość pH/20°C roztworu w zakresie 8,0 — 8,5. Z kolei dodaje się 405 ml 37%-owego wodnego roztworu formaldehydu oraz 185 g mocznika krystalicznego i podnosi temperaturę do około 55°C. Po uzyskaniu tej temperatury zakwasza się zawartość kolby stężonym kwasem solnym do wartości pH w 20°C 2,8 — 3,4.

W czasie zakwaszania należy kolbę chłodzić i temperatura kondensacji kwaśnej winna być utrzymywana w zakresie od 35 do 55°C. Reakcję kondensacji prowadzi się do osiągnięcia lepkości 150 — 180 cP w 20°C. Po uzyskaniu tej lepkości przerywa się kondensację, neutralizując mieszaninę reakcyjną 10% roztworem ługu sodowego do pH w 20°C 5,5 — 6,5. Następnie podnosi się temperaturę do około 60°C i wlewa 60 ml metanolu. W tej temperaturze miesza się zawartość kolby przez około 30 minut i nastawia przy pomocy 10%-owego roztworu ługu sodowego wartość pH 7,0 do 7,5 w 20°C.

Otrzymana żywica ma następujące własności:

pH w 20°C	— 7,0 — 7,5
lepkość w 20°C	— 50 — 80 cP
zawartość suchej substancji	— 35 — 45% wagowych
ciężar właściwy w 15°C	— 1,1 — 1,2 g/cm ³
okres stabilności	— 12 miesięcy
rozcieńczalność z wodą	— w każdym stosunku

Przykład II. Do kolby trójszyjnej o pojemności 1000 ml, umieszczonej w łaźni wodnej i zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr rtęciowy wprowadza się 148 ml 37%-owego wodnego roztworu formaldehydu oraz 60 g mocznika krystalicznego. Zawartość kolby ciągle mieszając podgrzewa się do około 40°C i w tej temperaturze utrzymuje ją przez około 30 minut. Następnie wlewa się do kolby 70 g urotropiny rozpuszczonej uprzednio w 148 ml 37%-owego wodnego roztworu formaldehydu i utrzymuje całość, ciągle mieszając przez około 130 minut w temperaturze około 70°C, po czym dodaje się 74 ml 37%-owego wodnego roztworu formaldehydu i obniża temperaturę w kolbie do około 30°C. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się następnie 405 ml 37%-owego wodnego roztworu formaldehydu oraz 180 g mocznika krystalicznego i ciągle mieszając podwyższa stopniowo temperaturę do około 65°C. Po osiągnięciu tej temperatury zawartość kolby schładza się do 50°C i przy włączonym chłodzeniu zakwasza za pomocą stężonego kwasu solnego do wartości pH roztworu około 5,3 w 20°C.

W temperaturze 50°C utrzymuje się mieszaninę do momentu uzyskania pH roztworu 3,5 w 20°C.

Następnie obniża się temperaturę do około 40°C i prowadzi dalej reakcję kondensacji, do czasu uzyskania lepkości roztworu około 150 cP w 20°C. Gdy wymagana lepkość zostanie osiągnięta neutralizuje się mieszaninę reakcyjną 10%-owym roztworem ługu sodowego do pH 5,5 — 6,5 w 20°C, dodaje 60 ml metanolu i w temperaturze 60°C ogrzewa całość przez 30 minut.

Następnie wyłącza się ogrzewanie, nastawia za pomocą 10%-owego roztworu ługu sodowego wartość pH produktu w granicach 7—7,5 w 20°C i schładza zawartość kolby do temperatury pokojowej. Otrzymany produkt ma następujące własności:

pH w 20°C	— 7,0 — 7,5
lepkość w 20°C	— 35 — 40 cP
ciężar właściwy w 20°C	— 1,1 — 1,2 g/cm ³
zawartość suchej substancji	— 35 — 40% wagowych
rozcieńczalność z wodą	— w każdym stosunku.

Przykład III. Do kolby trójszyjnej o pojemności 1000 ml, umieszczonej w łaźni wodnej i zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr rtęciowy wprowadza się przy włączonym mieszadle 148 ml 37%-owego wodnego roztworu formaldehydu, 60 g mocznika krystalicznego oraz 73 ml 21,4%-owego roztworu monometyloaminy. Po dodaniu powyższych składników temperatura w kolbie wzrasta samorzutnie do 50°C. W tej temperaturze, ciągle mieszając utrzymuje się zawartość kolby przez 30 minut. Następnie dodaje się 35 g urotropiny rozpuszczonej w 40 ml 37%-owego wodnego roztworu formaldehydu, podwyższa temperaturę do około 70°C i w tej temperaturze utrzymuje zawartość kolby przez około 150 minut. Po czym dodaje się 35 ml 37% wodnego roztworu formaldehydu, obniża temperaturę do około 30°C i nastawia wartość pH roztworu przy pomocy stężonego kwasu solnego w granicach 8,0 — 8,5 w 20°C. Z kolei dodaje się 180 g mocznika krystalicznego oraz 405 ml 37% wodnego roztworu formaldehydu i stopniowo podwyższa temperaturę do około 50°C.

Po osiągnięciu tej temperatury, przy włączonym chłodzeniu zakwasza się zawartość kolby przy pomocy stężonego kwasu solnego do wartości pH 5,5

w 20°C. W temperaturze 50°C utrzymuje się mieszaninę do momentu uzyskania pH roztworu 3,5 w 20°C następnie obniża się temperaturę do około 40°C i prowadzi proces kondensacji dalej, do chwili uzyskania lepkości roztworu około 150 cP. Po osiągnięciu powyższej lepkości neutralizuje się roztwór 10%-owym roztworem ługu sodowego do pH 5,5 — 6,5 dodaje 60 ml metanolu i w temperaturze 60 — 70°C ogrzewa całość przez 30 minut. Następnie wyłącza się ogrzewanie i przy pomocy 10%-owego roztworu ługu sodowego nastawia się wartość pH żywicy w granicach 7,0 — 7,5 w 20°C. Zawartość kolby chłodzi się do temperatury pokojowej. Otrzymany produkt ma następujące własności:

pH w 20°C	— 7,0 — 7,5
lepkość w 20°C	— 40 — 55 cP
ciężar właściwy w 20°C	— 1,1 — 1,2 g/cm ³
zawartość suchej substancji	— 35 — 45% wagowych
rozcieńczalność z wodą	— w każdym stosunku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kationoaktywnej żywicy do uszlachetniania papieru przez kondensację mocznika z formaldehydem lub roztworów stabilnych mocznikowo-formaldehidowych i modyfikację żywicy aminami i alkoholami alifatycznymi, **znamienny tym**, że modyfikację żywicy aminami jednofunkcyjnymi, jak monometyloaminą lub sześciometylenoczteroaminą prowadzi się w zakresie temperatur od 30°C do 80°C i wartości pH 1,5 — 5,3, natomiast modyfikację alkoholem jedno lub wielowodorotlenowym jak metanolem lub gliceryną, prowadzi się w końcowej fazie procesu w zakresie temperatur od 40°C do 100°C i wartości pH 5,5 — 7,0, przy czym stosunek molowy aminy do grup wodorotlenowych alkoholu modyfikującego wynosi od 0,1 do 4,0.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosowane do modyfikacji aminy i alkohole mogą być użyte oddzielnie lub w postaci mieszanin, jak sama monometyloamina lub w mieszaninie z sześciometylenoczteroaminą oraz sam alkohol metylowy lub w mieszaninie z innymi alkoholami.