



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

222 917

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 30 07 81

(21) PV 5787-81

(51) Int. Cl. C 08 H 5/04

(40) Zverejnené 31 12 82

(45) Vydané 01 03 84

(75)

Autor vynálezu SULAN SEVERÍN dr.ing.CSc.,BRATISLAVA

(54)Spôsob prípravy kationaktívnych zrážadiel vodorozpustných lignínderivátov

Vynález rieši zvýšenie účinnosti amíno-
dicko-aldehydických predkondenzátov, pri -
pravených reakciou látok majúcich aktívne
vodíky na dusíkovom atóme, ako je močovina,
thiomočovina, guanidín, dikyandiamid, mela-
mín, s nižšími aldehydmi, pri zrážení vodo-
rozpustných anionoidných zlúčenín, najmä
lignínderivátov a ich fixácii na celulózo-
vé vlákna.

Riešenie sa dosahuje kvarternizáciou,
ktorá sa uskutoční pomocou reakcie, v kto-
rej predkondenzáty reagujú s priamo-
retazovými i cyklickými zlúčeninami vlastniacimi
terciárne dusíkové atómy a látkami schopnými
viazať reaktívny hydroxyl predkondenzá-
tu a poskytnúť utvorenému kvartérnemu amó-
niómu derivátu potrebný anión. Takými sú
halogénvodíky a zlúčeniny ich nahradzujúce
ako acetylhalidy, NH_4Cl , ako i vodorozpustné
soli hliníka, najmä chlorid hlinitý.

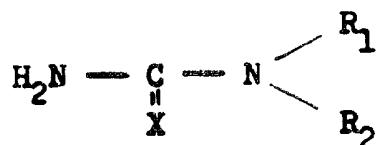
Kvarternizované predkondenzáty sú sil-
ne kationaktívne zlúčeniny, použiteľné ako
účinné zrážadlá anionoidných látok pri čis-
tení odpadných vod, ďalej ako retenčné a
fixačné prostriedky pri úprave celulózo-

papierenských výrobkov.

Vynález rieši zvýšenie účinnosti amidicko-aldehydických predkondenzátov pri zrážaní vodorozpustných anionoidných zlúčenín, najmä ligninderivátov a ich fixácii na celulóзовé vlákna cestou ich kvarternizácie.

V minulosti bolo navrhnutých viacero spôsobov zrážania vodorozpustných lignínových derivátov, najmä lignosulfonových kyselín, založených na použití amidicko-aldehydických predkondenzátov.

Tak japonský patent 11187 /1960/ navrhuje k uvedenému účelu reakčné produkty močoviny a rôznych aldehydov, pričom sa reakcia uskutočňuje vopred, alebo priamo v prostredí sulfitového výluhu. Za týchže podmienok nahrádza japonský patent 11188 močovinu melamínom a USA patent 3 455 895 triazín-derivátmi za súčasného zahrievania sulfit. výluhu. USA patent 2 664 408 rozširuje dusikaté deriváty o thiomčovinu a japonský patent 74 15 242 o kombinácie dvojíc močovina-formaldehyd a melamín-formaldehyd. Podstatou Švédskeho patentu 194 176 je použitie zlúčenín o obecnom vzorci



kde X značí O, S, alebo NH, R_1 zase H, R_2 možno nahradiť H, -NH₂ či -CN, prípadne tiež X a R_1 , R_2 môžu zastupovať zbytok aminosubstituovaného triazínového cyklu.

Dvojestupňová, alkalické predreagovanie a ďalšiu kondenzáciu v kyslom prostredí zahrňujúca príprava predkondenzátov za použitia popísaných surovín a ich kombinácií, je predmetom čl. autorského osvedčenia č. 206636.

Našlo sa, že účinnosť zlúčenín, majúcich aktívny vodík na

dusíkatom atóme, výhodne ich vyššie-molekulárnych, avšak ešte vo vode dispergovateľných kondenzátov s aldehydmi, vlastniacich hydroxy- prípadne amino- či halogén-alkylénamidické skupiny, možno pri zrážaní lignínových derivátov z vodných roztokov a fixácii vzniklej zrazeniny na celulózové vlákna zvýšiť ich premenou na kvartérne amóniové zlúčeniny.

Podstatou vynálezu je spôsob prípravy kationaktívnych zrádiel vodorozpusťných lignínderivátov za použitia predkondenzátov, pripravených známymi postupmi z látok, majúcich aktívne vodíky na dusíkatom atóme, ako sú močovina, thiomčovina, guanidín, dicyandiamid, melamín, z ich zmesí a derivátov, reakciou s nižšími aldehydmi o počte uhlíkových atómov 2 - 4, výhodne s formaldehydom, prípadne furfuralom a s ich derivátmi a zmesami, vyznačený tým, že uvedené predkondenzáty, alebo ich halo- či amino-deriváty sa za prítomnosti látok vlastniacich terciárne dusíkové atómy premienia na kvartérne amóniové zlúčeniny.

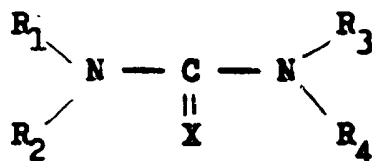
Ku kvarternizácii sa použije halogénvodík, výhodne kyselina solná a vodorozpusťné soli hliníka, pričom zastúpenie uvedených zložiek môže mať rôzne hodnoty a môže byť u jednej z nich i nulové, výhodne tak, že obsah vodorozpusťných solí hliníka v reakčnej zmesi sa pohybuje v rozmedzí 25 - 35 %.

Táto premena sa uskutoční pomocou reakcie, v ktorej uvedené kondenzáty zreagujú za prítomnosti formácií vlastniacich terciárny dusíkový atóm s látkami, ktoré sú schopné viazať ich reaktívny hydroxyl a súčasne poskytnúť utvorenému kvartérnemu amóniovému derivátu použitého predkondenzátu potrebný anión. Takými sú okrem spomenutých halogénvodíkov i zlúčeniny, ktoré ich v tejto reakcii môžu nahradiť, napríklad acetylhalidy, chlorid amonný a v zmysle predmetného vynálezu i uvedené soli hliníka, výhodne chlorid hlinitý. V tomto poslednom prípade vznikajúce Al-hydrolyzáty, najmä vyššiemolekulárne polyhydroxy-Al-oxy-formácie, majú okrem kationaktivity i adsorbčné a flokulačné vlastnosti a výrazne zvyšujú účinky kvartérnych amóniových derivátov predkondenzátu.

V úlohe reakčného partnera vlastniaceho terciárny dusíkový atóm, možno použiť priamoretazové i cyklické dusíkaté zlúčeniny ako trialkylamíny, trietanolamín, pyridín, dicyandiamid, výhodne napríklad hexametyléntetramín. Nositeľom terc. N-atómu môže byť i sám predkondenzát v prípade, že oba aktívne vodíky všetkých, alebo časti amidických skupín zreagovali s aldehydom. Podmienky

kvarternizácie sa musia prispôsobiť reaktivite terc. N-atómov.

V zmysle uvedeného dusikató surovina prípravy predkondenzátov charakterizovaná je obecným vzorcom



kde X značí atóm kyslíka, síry alebo skupinu $-NR_5$, v ktorej zase R_5 značí atóm vodíka, alebo cyklizačnú väzbu, R_1 , R_2 značia atómy vodíka, či cyklizačné väzby, alebo v prípade viacstupňovaj kondenzácie radikály $-CHR_6-$, pričom jeden z nich môže byť v poslednom prípade nahradený atómom vodíka, R_3 a R_4 značia alebo atóm vodíka, alebo jeden či oba sú zastúpené $-CH R_6 - OH$ radikálom a v prípade R_4 i radikálom $-CN$, prípadne pri podmienke, že dva z $R_1 - R_4$ substituentov sú nahradené H-atómami, môžu ostatné značiť alkyl -, či aryl - radikál, pričom alkyl má 1 - 6 C-atómov a aryl má štruktúru fenyl-, tolyl- či benzyl-radikálu, R_6 značí H alebo alkyl použitého aldehydu.

Stupeň kvarternizácie je možné meniť podľa potreby v ľubovoľnom rozmedzí, prakticky od niekoľkých až do 100 %. V prípade, že sa použije ku kvarternizácii zlúčenina, majúca viac ako jeden terc. N-atóm, dochádza v priebehu reakcie k premäšťovaniu molekúl predkondenzátu. To, v závislosti na použitom pomere množstva predkondenzátu a terc. N-atóm obsahujúcej zlúčeniny, umožňuje ovplyvňovať molekulovú hmotnosť produktu a tým i jeho účinnosť.

Výhody popísaného riešenia v porovnaní s neupravenými predkondenzátmi sú predovšetkým vo zvýšenej účinnosti, v rýchlejšom priebehu zrážania, ďalej v neobmedzenej riediteľnosti vodou a v zlepšenej koloidnej stabilite, resp. v dlhšej životnosti. V analógii s inými kvarter. amóniovými zlúčeninami by mali mať popísané produkty baktericídne vlastnosti, ktoré by sa mohli prejavovať v prípade aplikácie v oblasti čistenia odpadných vôd v zabránení zahŕňovania týchto vôd a ich sedimentov.

Príklad 1

K 250 g vodného roztoku močovino-formaldehydového predkondenzátu o sušine 162,5 g sa pridá 182 g hexametyléntetramínu a 100 ml H_2O . Za miešania sa zmes vyhreje na $90^\circ C$. Po poklese teploty pod $60^\circ C$, sa pridá k homogénnej zmesi za miešania 109 ml

222 917

37 % -nej kyseliny soľnej, zriedenej vodou v pomere 1:1. Získaný produkt je neobmedzene riediteľný vodou, má skladovateľnosť asi 5 mesiacov a vyznačuje sa vysokou účinnosťou pri zrážaní lignínových derivátov z vodných roztokov. Produkt má sušinu asi 50 % a pH = 5,00.

Príklad 2

Postup ako v príklade 1 s tým rozdielom, že pevný hexametyléntetramín sa nahradí roztokmi NH_4OH a HCOH : K práve pripravenému a na teplotu miestnosti schladenému predkondenzátu sa pridá za miešania najprv 255,6 ml 37 %-ného formalínu a potom 337,4 ml 26 %-ného roztoku amoniaku. Pridanie 100 ml vody v tomto prípade odpadá. Ďalší postup ako v príklade 1. Produkt má obsah sušiny 38,5 %.

Príklad 3

Zmes 250 g močovino-formaldehydového predkondenzátu o sušine 65 %, 182 g hexametyléntetramínu a 100 ml vody sa za miešania vyhriala na 90°C . Po klesnutí teploty na 60°C sa medziprodukt za miešania pridal do roztoku 160 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 700 ml H_2O , vyhriateho tiež na teplotu $60 - 65^\circ\text{C}$. Reakčná zmes sa na to schladila na teplotu miestnosti. Obsah sušiny produktu je asi 30 %, hodnota pH cca 4,0.

Príklad 4

K medziproduktu, pripravenému postupom ako v príklade 2, sa po klesnutí teploty na 60°C pridalo postupne za miešania 36 ml 37 %-nej kyseliny soľnej. Po ochladení na teplotu miestnosti sa tento čiastočne kvarternizovaný medziprodukt pridal za miešania bez náhrevu do roztoku 312 gr $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ a 700 ml H_2O . Homogenný produkt má sušinu cca 35 %, pH po príprave 3,5 - 3,6 a po ustálení 3,9 - 4,0.

Príklad 5

Pripraví sa medziprodukt postupom ako v príklade 3. Tento v danom prípade nepredstavuje konečný produkt, ale len jednu zložku. Druhou je vodný roztok $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dávkujú sa samostatne, teda dvojzložkovo. Výhodným sa javí dodržanie vzájomného pomeru 4 : 1.

Príklad 6

222 917

Zmes 250 gr močovino-formaldehydového predkondenzátu o sušine 65 %, 193 gr hexametyléntetramínu o čistote 94,3 % / 6 % H_2O / a 100 ml H_2O sa za miešania vyhriala na 90° C. Po klesnutí teploty na 60° C sa k takto získanému medziproduktu pridalo za miešania 82 ml 37%-nej kyseliny solnej zriedenej vodou v pomere 1 : 1. Reakčná teplota sa na to schladila na teplotu miestnosti. Sušina je cca 52 %, pH po ustálení 5,85.

Proces zrážania a fixácie vzniklej zrazeniny na vlákna sa vykoná tak, že sa uvedeným spôsobom pripravený produkt ako jedna a vodný roztok $Al_2/SO_4/3 \cdot 18H_2O$ ako druhá zložka zrážaného systému dávkujú súčasne a každý samostatne. Účelné je udržiavať vzájomný hmotnostný pomer komponentov v rozmedzí 3 : 1 až 4 : 1.

Príklad 7

Zmes 250 gr močovino-formaldehydového predkondenzátu o sušine 65 %, 103 gr pyridínu a 100 ml vody sa za miešania vyhriala na 90° C. Po schladnutí na 60° C sa k takto získanému medziproduktu pridalo za miešania 216 ml 18,5 %-nej kyseliny solnej. Reakčná zmes sa opäť vyhriala na teplotu 80° C, udržiavala sa na nej 30 minút a schladila sa na teplotu miestnosti. Sušina produktu je 45 %, pH = 3.

Obecne je nutné pre každý druh lignínderivátu a hlavne pre každú jeho koncentráciu stanoviť optimálnu dávku zrážadla.

Účinnosť fixácie vytvorenej zrazeniny na celulózové vlákna je podmienená analogicky ako u ostatných retenčných prostriedkov mierou dodržania časového retenčného optima.

Účinnosť pôvodného, neupraveného močovino-formaldehydového predkondenzátu a jeho kvarternizovanej amóniovej formy, pripravenej podľa príkladu č. 1, bola za zrovnateľných podmienok porovnaná v prípade vyzrážania nevypratých podielov NSSC - výluhov na vlákna flutingu. Mierou účinnosti boli rozdiely v zvýšení CMT-hodnoty ako dôsledok vyššieho stupňa vyzrážania, rozptylu a fixácie vzniklej zrazeniny. Výsledky sú v nasledovnej tabuľke:

Hmotnostné %		Priem. CMT ₃₀		Poznámka
Výluhu	Zrážadla	/N/	/.%/	
2	2	0,6	0,6	Neupravený predkonden- zát
2	2,5	3,7	2,9	
2	3	2,8	2,2	
2	4	4,1	3,2	
2	5	6,1	4,8	
3	6	11,8	9,2	
2	2,5	12,0	8,4	Kvarterniz. predkonden- zát
2	3,0	15,1	10,5	
2	4,0	13,8	9,6	
2	5,0	15,7	10,7	
3	6,0	20,7	14,3	

Katiónaktívne zrážadlá podľa predmetného vynálezu možno vy-
užiť:

- pri čistení odpadových vôd, najmä v celulózo-papierenskom priemysle
- ako retenčný prostriedok pri výrobe a úprave papiera
- ako prostriedok pre zlepšenie pevnosti papiera za mokra.

Spôsob prípravy katiónaktívnych zrážadiel vodorozpustných lignínderivátov za použitia predkondenzátov, pripravených známymi postupmi z látok, majúcich aktívne vodíky na dusíkovom atóme, ako sú močovina, thiomočovina, guanidín, dikyandiamid, melamín, z ich zmesí a derivátov, reakciou s nižšími aldehydmi o počte uhlíkových atómov 2 až 4, výhodne s formaldehydom, prípadne furfuralom a s ich derivátmi a zmesami, vyznačujúci sa tým, že uvedené predkondenzáty alebo ich halo - či amino - deriváty sa za prítomnosti látok vlastniacich terciárne dusíkové atómy kvarternizujú napr. halogénvodíkom, výhodne kyselinou soľnou a vodorozpustnými soľami hliníka, a to jednotlivo alebo vo vzájomných kombináciách, pričom obsah vodorozpustných solí hliníka v reakčnej zmesi sa pohybuje v rozmedzí 25 až 35 % hmot.