



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 135325

(51) Int. Cl.² D 21 H 3/48

(21) Patensøknad nr. 2376/72

(22) Inngitt 03.07.72

(23) Løpedag 25.01.71

(62) Avdelt fra søknad nr. 259/71
(Patent nr. 132102)

(41) Alment tilgjengelig fra 27.07.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 13.12.76

(30) Prioritet begjært 26.01.70, 22.04.70, USA, nr. 5956 og 30986

(54) Oppfinnelsens benevnelse Limet papirprodukt.

(71)(73) Søker/Patenthaver HERCULES INCORPORATED,
910 Market Street,
Wilmington, DE,
USA.

(72) Oppfinner GERALD INMAN KEIM,
West Grove, PA, USA.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 2595935 (162-164)

Oppfinnelsen angår et med herdede harpikser limet papirprodukt med gode våtstyrkeegenskaper og gode tørrstyrkeegenskaper.

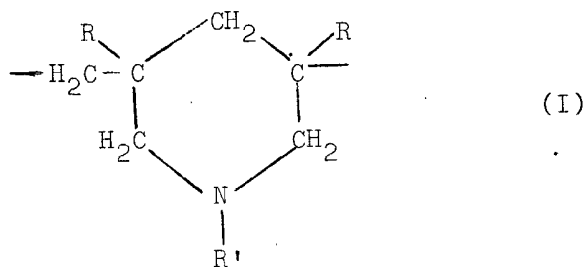
Det er kjent at hydrohalogenidsalter av diallylaminer og N-alkyldiallylaminer kan homopolymeriseres eller copolymeriseres ved anvendelse av frie radikalkatalysatorer for å gi vannoppløselige, lineære polymersalter, som ved nøytralisering gir de frie baser eller frie aminpolymerer.

Det er også kjent fra US patent nr. 2.926.154 og US patent nr. 3240.664 at vannoppløselige, i alkalisk miljø herdende harpikser kan fremstilles ved å omsette epiklorhydrin, under alkaliske betingelser, med langkjedede polyamider inneholdende sekundære amin-grupper, eller med polyaminureylener inneholdende tertiære amin-

grupper. Når disse harpikser anvendes som våtstyrkemidler for papir, er disse raskt herdende på papirmaskinen og krever ikke en aldringsperiode eller behandling ved forhøyet temperatur for å oppnå en betydelig våtstyrkeutvikling.

I U.S. patent nr. 2595935 er beskrevet varmtherdnende harpikser erholdt ved kondensasjon av alkylenpolyamin med epihalogenhydrin. Når disse harpikser settes til papir og varmhêrdes, får det ferdige papir forbedret våtstyrke. En utvikling av en vesentlig våtstyrke fås imidlertid ikke hvis den tilsatte harpiksmengde er under 0,75 vekt%, basert på papirets tørrvekt. De spesielle harpikser som anvendes for det limte papirprodukt ifølge den foreliggende oppfinnelse, gir derimot selv når de anvendes i langt mindre mengder, dvs. bare 0,25% (se den nedenstående tabell II), et papir som ikke bare har en meget høy våtstyrke, men også en med så meget som 40% forbedret tørrstyrke. Det foreliggende limte papirprodukt er derfor økonomisk fordelaktigere å fremstille på grunn av at de anvendte harpikser er mer effektive, og gir dessuten en meget sterkt forbedret tørrstyrke.

Oppfinnelsen angår et limet papirprodukt med høy våt- og tørrstyrke, og papirproduktet er særpreget ved at dets cellulosefibre inneholder 0,1 - 5 vekt%, regnet på fibrenes tørrvekt, av en herdet harpiks erholdt ved at (A) en lineær polymer inneholdende enheter av den generelle formel



hvor R er hydrogen eller lavere alkyl, R' er hydrogen, alkyl eller en alkylgruppe substituert med en carboxylat-, cyano-, ether-, amino-, amid-, hydrazid- eller hydroxylgruppe, idet den lineære polymer er:

- 1) en homopolymer av diallylamin eller det N-substituerte diallylamin, eller en copolymer av disse,
- 2) en copolymer med enheter av formel (I) og enheter erholdt

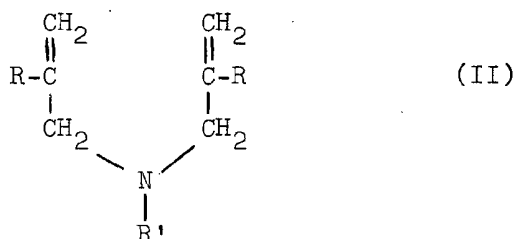
fra acrylsyre, metacrylsyre, eller disse syrers lavere alkylestere, amider eller nitriler, eller svoveldioxyd, eller

- 3) en terpolymer av diallylamin som eventuelt er N-substituert med en lavere alkylgruppe, acrylamid og svoveldioxyd, omsettes ved 30-80°C og en pH på 7-9,5 med
- (B) 0,5-1,5 mol av et epihalogenhydrin, fortrinnsvis epiklorhydrin, pr. mol av summen av sekundære og tertiære aminogruupper i polymeren.

De for liming av det foreliggende papirprodukt anvendte harpikser er beskrevet i patent: nr. 132102 hvorfra den foreliggende patentsøknad er avdelt.

I den ovenfor viste generelle formel kan hver R være like eller forskjellige, og som angitt, kan være hydrogen eller lavere alkyl. Egnede alkylgrupper inneholder 1-6 carbonatomer og er fortrinnsvis methyl, ethyl, isopropyl eller n-butyl. R' i den generelle formel angir hydrogen, alkyl eller substituerte alkylgrupper. Typiske alkylgrupper, som R' kan være, inneholder 1-18 carbonatomer, fortrinnsvis 1-6 carbonatomer, og omfatter methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, tert-butyl, hexyl, octyl, decyl, dodecyl, tetradecyl, octadecyl og lignende.

Polymerer inneholdende enheter av den ovenfor gitte generelle formel, kan fremstilles ved polymerisering av hydrohalogenidsaltet av et diallylamin



hvor R og R' er som definert ovenfor, enten alene eller i blanding med andre copolymeriserbare bestanddeler, i nærvær av en fri radikalkatalysator, og derefter nøytralisere det erholdte salt for å erholde den polymere frie base.

Spesifikke hydrohalogenidsalter av diallylaminer, som kan polymeriseres for å gi polymere enheter med formelen (I), omfatter

diallylaminohydroklorid
N-methyldiallylaminohydrobromid
2,2'-dimethyl-N-methyldiallylaminohydroklorid
N-ethyldiallylaminohydrobromid
N-isopropyldiallylaminohydroklorid
N-n-butyldiallylaminohydrobromid
N-tert-butyldiallylaminohydroklorid
N-n-hexyldiallylaminohydroklorid
N-octadecyldiallylaminohydroklorid
N-acetamidodiallylaminohydroklorid
N-cyanomethyldiallylaminohydroklorid
N- β -propionamidodiallylaminohydrobromid
N-eddiksyreethylester-substituert-diallylaminohydroklorid
N-ethylmethylether-substituert-diallylaminohydrobromid
N- β -ethylaminodiallylaminohydroklorid
N-hydroxyethyldiallylaminohydrobromid og
N-acetohydrazid-substituert-diallylaminohydroklorid

Diallylaminer og N-alkyldiallylaminer som anvendes ved fremstilling av polymerene (A), kan fremstilles ved omsetning av ammoniakk eller et primært amin med et allylhalogenid under anvendelse av en katalysator for reaksjonen, en katalysator som fremmer ioniseringen av halogenet, f.eks. natriumjodid, sinkjodid, ammoniumjodid, cuprinsyrebromid, ferriklorid, ferribromid, sinkklorid, kvikksølvjodid, kvikksølvnitrat, kvikksølvbromid, kvikksølvklorid og blandinger av to eller flere av disse. Således kan f.eks. N-methyldiallylamin fremstilles med godt utbytte ved å omsette to mol av et allylhalogenid, slik som allylklorid, med et mol methylamin i nærvær av en ionisasjonsfremmende katalysator, slik som en av dem som er angitt ovenfor.

Ved fremstilling av homopolymerer og copolymerer kan reaksjonen initieres ved hjelp av et redoxkatalysatorsystem, som indikert i eksempel 5. I et redoxsystem aktiveres katalysatoren ved hjelp av et reduksjonsmiddel som produserer frie radikaler uten anvendelse av varme. Vanlig brukte reduksjonsmidler er natriummetabisulfitt og kaliummetabisulfitt. Andre reduksjonsmidler omfatter vannoppløselige thiosulfater og bisulfitter, hydrosulfitter og reduserende salter, slike som sulfatsalt av et metall som er i stand til å eksistere i flere valenstilstander, som cobolt, jern, mangan og kobber. Et spesifikt eksempel på et slikt sulfat er ferrosulfat. Anvendelse av et slikt redoxinitiatorsystem byr på mange fordeler, den viktigste er at der oppnås effektiv polymerisering ved lave temperaturer. Konvensjonelle peroxydkatalysatorer, slike som tertiært butylhydrogenperoxyd, kaliumpersulfat, hydrogenperoxyd og ammoniumpersulfat, anvendt i forbindelse med de ovenfor angitte reduksjonsmidler eller metallaktivatorer, kan anvendes.

Som angitt ovenfor kan de lineære polymerer av diallylaminer som omsettes med et epihalogenhydrin inneholde forskjellige enheter av formel (I) og/eller inneholde enheter av én eller flere andre copolymeriserbare monomerer. Typisk kan comonomerer være et annet diallylamin, en monoethylenisk umettet forbindelse, inneholdende en enkelt vinylidengruppe eller svoveldioxyd, og være tilstede i en mengde i området 0 - 95 mol% av polymerene. Polymerene av diallylamin er lineære polymerer hvor 5 - 100% av den gjentakende enhet har formel (I) og fra 0 til 95% av den gjentakende enhet er monomere enheter avledet fra (1) en vinylidenmonomer og/eller (2) svoveldioxyd. Foretrukne comonomerer innbefatter acrylsyre, methacrylsyre, methyl og andre alkylacrylater og methacrylater, acrylamid, methacrylamid, acrylonitril, methacrylonitril eller svoveldioxyd.

Spesifikke copolymerer som kan omsettes med et epihalogenhydrin omfatter copolymerer av N-methyldiallylamin og svoveldioxyd, copolymerer av N-methyldiallylamin og diallylamin, copolymerer av diallylamin og acrylamid, copolymerer av diallylamin og acrylsyre, copolymerer av N-methyldiallylamin og methylacrylat, copolymerer av diallylamin og acrylonitril, terpolymerer av diallylamin, svoveldioxyd og acrylamid og terpolymerer av N-methyldiallylamin, acrylsyre og acrylamid.

Epihalogenhydrinet som omsettes med en polymer av diallylamin, kan være hvilket som helst epihalogenhydrin, f.eks. epiklorhydrin, epibromhydrin, epifluorhydrin eller epijodhydrin og er fortrinnsvis epiklorhydrin. Generelt anvendes epihalogenhydrinet i en mengde på 0,5 - 1,5 mol, fortrinnsvis 1 - 1,5 mol, pr. mol sekundære og tertiære aminogrupper som er tilstede i polymeren.

Harpiksene som anvendes for liming av papirproduktene ifølge foreliggende oppfinnelse, kan fremstilles ved å omsette en homopolymer eller copolymer av et diallylamin, som vist ovenfor, med et epihalogenhydrin ved en temperatur på 30 - 80°C, fortrinnsvis ved 40-60°C, inntil viskositeten målt på en oppløsning inneholder 20-30% faststoff ved 25°C i området A til E, fortrinnsvis C til D, i Gardner-Holdt-skalaen. Reaksjonen utføres fortrinnsvis i en vandig oppløsning for å moderere reaksjonen, og ved en pH på 7-9,5.

Når den ønskede viskositet er oppnådd, tilsettes tilstrekkelig vann for å innstille mengden av tørrstoffet i harpiksoppløsningen på ca. 15% eller mindre, og produktet avkjøles til romtemperatur (ca. 25°C). Harpiksoppløsningen kan brukes som så-

135325

6

dan eller hvis ønsket, kan oppløsningens pH innstilles på ca. 6 og fortrinnsvis på en pH på ca. 5. Hvilken som helst egnet syre, slik som saltsyre, svovelsyre, salpetersyre, maursyre, fosforsyre og eddiksyre kan anvendes for å innstille pH.

Den vandige harpiksolpløsning kan påføres på papir eller annet feltet cellulosemateriale ved limpressepåføring eller ved sprøyting, hvis ønsket. Således kan f.eks. dannet og delvis eller fullstendig tørket papir impregneres ved neddykning i, eller sprøyting med, en vandig oppløsning av harpiksen, hvorefter papiret kan oppvarmes i 0,5-30 minutter ved en temperatur på 90-100°C eller høyere for å tørke og omdanne harpiksen til en vannuoppløselig tilstand. Det derved erholdte papir har en vesentlig forøket våt- og tørrstyrke, og derfor er denne metode vel egnet for impregnering av papir, slik som innpakningspapir, sekkepapir og lignende for å bibringe både våt- og tørrstyrkeegenskaper til papiret.

Imidlertid er den foretrukne metode for innføring av disse harpikser i papiret liming av papirmassen for arkdannelse, hvorved man trekker fordel av harpiksens affinitet til hydrerte cellulosefibre. Ved anvendelse av denne metode blir en vandig oppløsning av harpiksen i dens uherdede og hydrofile tilstand tilsatt en vandig suspensjon av papirmasse, enten i et maleapparat, massekar, "Jordan"-mølle, blandepumpe, innløpskasse eller annet egnet sted for arkdannelsen. Arket formes derefter og tørkes på vanlig måte.

Våtstyrken av papiret som kommer fra papirmaskinen, vil være tilfredsstillende for de fleste formål. Ytterligere våtstyrke kan oppnås ved å underkaste papiret en varmebehandling. Passende temperaturer vil være av størrelsesordenen 105-150°C, med en varmebehandlingstid i området 60-120 minutter.

Selv om reaksjonsproduktene som her er beskrevet, bibringer vesentlig våtstyrke til det behandlede papir, vil de også forbedre tørrstyrken av papiret med så meget som 40% eller mere når de er tilstede i papiret i relativt små mengder, dvs. mengder på 0,1% eller mere, beregnet på papirets tørrvekt. Generelt er det ønskelig å benytte 0,1-3 vekt%, beregnet på papirets tørrvekt. Imidlertid kan der anvendes opp til 5 vekt% eller mere, beregnet på papirets tørrvekt, hvis ønsket.

I de følgende eksempler som illustrerer oppfinnelsen er alle prosentangivelser vektprosent hvis intet annet er angitt.

Eksempel 1

Del 1 - Et poly-(diallylaminhydroklorid) fremstilles på følgende måte. Inn i en flaske utstyrt med en magnetisk rører og inneholdende 117 g (0,88 mol) diallylaminhydroklorid, injiseres 224 g dimetylsulfoxyd, hvorved det erholdes en 35%-ig oppløsning. Flasken med innhold avkjøles på et isbad, og 5,85 g ammoniumpersulfat i form

av en 33 %-ig oppløsning i dimethylsulfoxyd innføres i flasken, Flasken evakueres og fylles med nitrogen fem ganger hvorefter temperaturen av flaskens innhold får stige til romtemperatur. Flasken blir deretter neddykket i et bad ved 30° C, og holdt ved denne temperatur i 96 timer, hvorefter flasken fjernes fra badet og luftes. Innholdet helles i et stort volum aceton hvorved erholdes et lysebrunt hygroskopisk fast stoff. Det erholdte faste stoff fraskilles fra acetonet ved sentrifugering, vaskes med aceton, filtreres og tørkes under vakuum ved 50° C. Produktet (59 g) er vannoppløselig og har en redusert spesifikk viskositet (RSV) på 0,21, bestemt for en 0,1 %-ig vandig oppløsning av 1 molar natriumklorid ved 25° C, og inneholder ifølge analyse 16,05 % nitrogen og 21,52 % kloridioner.

Del 2 - En poly-(diallylamin)-epiklorhydrin-harpiks fremstilles på følgende måte: 14,45 g (tilsvarende 0,11 mol av monomere enheter) av poly-(diallylaminhydroklorid), som fremstilt under del 1, oppløses i 20 g vann og gir en mørkebrun viskøs oppløsning med en pH på 0,9. En 1 molar vandig oppløsning av natriumhydroxyd settes til oppløsningen for å innstille pH på 8,5, og oppløsningen overføres til en reaksjonsflaske utstyrt med termometer, omrører og en varmekappe. Deretter tilsettes 14,8 g (0,16 mol) epiklorhydrin til flasken og tilstrekkelig vann innføres til å gi en reaksjonsblanding inneholdende 30 % reaksjonstørrstoff. Temperaturen av innholdet i flasken heves deretter til 50° C og holdes ved denne temperatur i 30 minutter hvorefter oppløsningen avkjøles og fortynnes til å gi en 5 %-ig oppløsning. Porsjoner av den erholdte oppløsning justeres til pH på 7,0 og 5,0 ved tilsetning av 1,0 molar saltsyre, og undersøkes med hensyn til våtstyrkeegenskaper for en bleket sulfatmasse. Fremgangsmåten ved denne undersøkelse er som følger:

Bleket sulfatmasse males ved 2,5 % konsistens i et maleapparat til en malegrad på 840 ml Schopper-Riegler. Massen fortynnes til en konsistens på 0,28 % i fordeleren av en standard "Nobel & Wood" laboratoriearkmaskin. Produktene som skal undersøkes, tilsettes til fordeleren i form av 2 %-ig oppløsninger i mengder til å gi 1,0 vekt% beregnet på massen. Papirmassen omdannes deretter til laboratorieark med en flatevekt på 56,2 g/m², og arkene tørkes på en trommeltørker til et fuktighetsinnhold på ca. 5 %. En del av de erholdte laboratorieark gies en ytterligere herding ved oppvarming i 1 time ved 105° C. Arkene som undersøkes med hensyn til våtstyrke bløtes i destillert vann i 2 timer ved 25° C, før undersøkelse. Papir behandlet med harpiksoppløsningen

innstilt til en pH på 7,0 har en våtstyrke på 0,57 kg i uherdet tilstand og 1,07 kg i herdet tilstand. Papir fra massen behandlet med harpiksoppløsningen justert til pH på 5,0 har en våtstyrke på 0,52 kg i uherdet tilstand og 0,96 kg i herdet tilstand.

Eksempel 2

Fremgangsmåten i henhold til eksempel 1 gjentaes med unntagelse av at dette eksempel er polymeren som omsettes med epiklorhydrin poly-(N-methyldiallylaminhydroklorid). Det anvendte poly-(N-methyldiallylaminhydroklorid) fremstilles på samme måte som vist i del 1, med unntagelse av at 54,5 g N-methyldiallylaminhydroklorid erstattet 117 g diallylaminhydroklorid, og det ble anvendt 101,5 g dimethylsulfoxyd og 3,53 g ammoniumpersulfat. Polymeren (18 g) er vannoppløselig, utviser en RSV på 0,31 ved bestemmelse i en 0,1 %-ig oppløsning i en vandig 1 molar oppløsning av natriumklorid ved 25° C, og inneholder ifølge analyse 9,21 % nitrogen. Denne polymer (14,05 g, tilsvarende 0,094 mol av den monomere enhet) oppløses i 22 g vann og gir en oransje viskøs oppløsning med pH på 1,0, og oppløsningen etter justering av pH til 8,5, omsettes med 12,95 g (0,14 mol) epiklorhydrin, under anvendelse av fremgangsmåten ifølge del 2, med den unntagelse at reaksjonstemperaturen er 50 - 53° C og den fortynnede oppløsning (5 %-ig) innstilles til pH på 7,0. Evaluering av produktet i henhold til dette eksempel i en masse i henhold til fremgangsmåten i eksempel 1 gir en våtbruddstyrke på 1,17 kg i uherdet tilstand og 1,68 i herdet tilstand.

Når harpiksproduktet inneholder epoxydgrupper, slik som er tilfellet for homopolymerer og copolymerer av N-substituerte diallylaminer, er det ønskelig å stabilisere den vandige oppløsning av harpiksen, ved at denne tilsettes en vannoppløselig syre, fortrinnsvis en hydrogenhalidsyre, slik som saltsyre, i mengder tilstrekkelig til å omdanne de sekundære og tertiære amingrupper til de tilsvarende aminsalter, og for å forårsake at halogenionene reagerer ved epoxygruppene og danner halogenhydrinenheter. Vannoppløselige syrer, andre enn halogenhalidsyrer, kan anvendes hvis halogenionkonsentrasjonen av reaksjonsblandingen er tilstrekkelig høy, f.eks. minst 0,1 N og at reaktiviteten eller nucleofiliteten av syreionen er tilstrekkelig lav slik at epoxydgruppene i det vesentlige fullstendig omdannes til halogenhydrinet. Eksempler på egnede halogenhalidsyrer er saltsyre, hydrobromsyre, flussyre og hydrogenjodsyre. Eksempler på andre vannoppløselige syrer som kan

anvendes omfatter svovelsyre, salpetersyre, fosforsyre, maursyre og eddiksyre. All syren kan tilsettes på én gang eller den kan tilsettes i porsjoner eller kontinuerlig over en tidsperiode på f.eks. 5 - 120 minutter, under oppvarming til temperaturer fra 40°C til ca. 80°C, eller over en tidsperiode på flere dager til flere uker ved romtemperatur. Når harpiksen effektivt er blitt stabilisert, kan pH justeres til området på 2,0 til 7,0 med en base for å forhindre en irreversibel hydrolyse av den polymere grunnenhet. Tilstrekkelig vann tilsettes deretter til å justere tørrstoffinnholdet av den vandige harpiksoppløsning til det ønskede nivå.

Den nødvendige mengde av syre vil tilnærmet være den støkiometriske ekvivalens av mengden av anvendt epihalogenhydrin som benyttes ved fremstilling av harpiksen. Imidlertid erholdes også tilfredsstillende resultater hvis forholdet mellom syreekvivalenter til ekvivalentene (mol) av epihalogenhydrin er fra 0,3 til ca. 1,2.

De syrestabiliserte harpikser fremstilt fra polymerer av N-substituerte diallylaminer er enestående ved at de kan tørkes på konvensjonell måte, som ved sprøytetørrking, frysetørrking, valse-tørrking, ovnstørrking eller ved vakuumtørketeknikker.

Hvis de stabiliserte harpikser anvendes i tørket form må de før bruk oppløses i vann og oppløsningen justeres til det ønskede tørrstoffinnhold. Oppløsningene aktiveres for bruk ved tilsetning av en tilstrekkelig mengde av en base, enten i form av faststoff eller som en oppløsning, til å omdanne halogenhydringruppene til epoxyder. Dette vil vanligvis kreve en mengde av basen som noenlunde tilsvarende den kjemiske ekvivalent til mengden av tilstedeværende stabiliserende syre. Imidlertid kan fra 0,25 til ca. 2,5 ganger denne mengde anvendes. Både organiske og inorganiske baser kan anvendes for aktivering. Typiske baser som kan anvendes er alkalimetallhydroxyder, carbonater og bicarbonater, kalsiumhydroxyd, pyridin, benzyltrimethylammoniumhydroxyd, tetramethylammoniumhydroxyd, tetraethylammoniumhydroxyd eller blandinger derav.

Eksempel 3

Del 1 - En copolymer av N-methyldiallylaminhydroklorid og svoveldioxyd fremstilles på følgende måte. Inn i en reaksjonsflaske ut-

styrt med kjøleanordning, innføres en oppløsning av 30,3 g N-methyldiallylamin i 156 g aceton og en for-kjølet oppløsning av 13,5 g svoveldioxyd i 90 g aceton. Blandingen av monomerene avkjøles til ca. 20° C hvorefter 0,85 g tert-betylhydrogenperoxyd-katalysator i form av en 5 %-ig oppløsning i aceton, tilsettes dråpevis til monomerblandingen i løpet av en periode på 2 timer, og det anvendes kjøling for å bibeholde temperaturen på ca. 20 - 25° C. Det hvite bunnfall som dannes separeres fra reaksjonsmediet, vaskes omhyggelig med aceton og tørkes deretter i en vakuumovn ved 50° C over natten. Det erholdte produkt (46 g) er vannoppløselig og har en RSV på 0,47 (bestemt for en 0,1 %-ig oppløsning i en vandig oppløsning av 0,1 molar natriumklorid ved 25° C). Enelementæranalyse indikerte at copolymeren er en 1:1 molar copolymer.

Del 2 - En N-methyldiallylamin-sulfurdioxyd-copolymerepiklorhydrin polymer fremstilles på følgende måte: 22,45 g (tilsvarende 1,05 mol av diallylaminmonomerenhetene) av copolymeren fremstilt i del 1 av dette eksempel, oppløses i 50 g vann i en reaksjonsflaske, og det erholdes en lysegul oppløsning med pH på 1,2. Etter innstilling av pH av oppløsningen til 7,1 med en 1 molar vandig natriumhydroxydoppløsning, tilsettes 14,6 g (1,58 mol) epiklorhydrin og deretter 32 g vann til å gi en oppløsning inneholdende 25 % av reaksjonsfaststoff. Innholdet av flasken oppvarmes til 40° C, og reaksjonen følges ved å bestemme viskositeten for en 25 %-ig oppløsning ved 25° C ved anvendelse av Gardner-Holdt-viskositetsrør. I løpet av 15 minutter har viskositeten nådd ca. D på "Gardner-Holdt"-skalaen, og reaksjonen stoppes i det vesentlige ved tilsetning av 4 g av 1 molar saltsyreoppløsning og 412 g vann, under avkjøling. Den erholdte harpiksoppløsning inneholder 5,2 % tørrstoff og har en pH på 3,7. En ytterligere mengde av 1 molar saltsyre tilsettes for å innstille pH på 3,0.

Eksempel 4

Fremgangsmåten i henhold til eksempel 1 gjentaes med den unntagelse av i dette eksempel er polymeren som omsettes med epiklorhydrin en 1:1 molar copolymer av N-methyldiallylamin og dimethyldiallylammmoniumklorid. Copolymeren fremstilles i henhold til eksempel 1, del 1, med unntagelse av at blandingen av 35 g N-methyldiallylaminhydroklorid og 35 g dimethyldiallylammmoniumklorid erstattet 117 g diallylaminhydroklorid, og det ble anvendt 125 g dimethylsulfoxyd. Copolymeren (30 g) er vannoppløselig, har en RSV på 0,21

(bestemt for en 0,1 %-ig oppløsning i en vandig 0,1 molar natriumkloridoppløsning ved 25° C) og inneholder ifølge analyse 50 mol% kvaternære amingrunder og 50 mol% tertiære amingrunder. Denne copolymer (26,65 g, tilsvarende 0,086 mol diallylaminmonomere enheter) oppløses i 50 g vann og gir en lysebrun viskøs oppløsning med pH på 1,2. Oppløsningens pH innstilles på 8,5 med en 1 molar vandig oppløsning av natriumhydroxyd, og deretter tilsettes 11,8 g epiklorhydrin og 19,6 g vann, hvorved det erholdes en oppløsning inneholdende 30 % reaksjonstørrstoffer. Flaskens innhold oppvarmes til 45° C og reaksjonen forløper inntil en "Gardner-Holdt" viskositetsverdi større enn B oppnås, ved hvilket tidspunkt reaksjonen stoppes ved tilsetning av 5 g av en 1 molar saltsyreoppløsning og 520 g vann. Harpiksoppløsningen har et innhold av totale tørrstoffer på 3,9 % og har en pH på 2,7.

Eksempel 5

Del 1 - En copolymer av acrylamid og diallylaminhydroklorid fremstilles på følgende måte. Et åpent reaksjonskar utstyrt med en mekanisk røreanordning fylles med 62,5 g diallylamin, 125 g vann og 62,5 g konsentrert saltsyre, pH var ca. 4,5. Til karet tilsettes deretter 62,5 g acrylamid oppløst i 112 g vann. Innholdet av karet blandes omhyggelig og det tilsettes til karet under omrøring 1,5 g av en 1 %-ig vandig oppløsning av jern(II)ammoniumsulfat, etterfulgt av 0,25 g av en 1 %-ig vandig oppløsning av kaliummetabisulfat og 0,25 g av en 1 %-ig vandig oppløsning av ammoniumpersulfat, de to siste oppløsninger tilsettes samtidig og dråpevis. Reaksjonstemperaturen forløper eksotermisk og starter ved den herskende temperatur (27° C) og stiger til 61° C, ved hvilken temperatur varmetviklingen stopper. Den erholdte copolymere oppløsning avkjøles ved fortykning til ca. 6 % i oppløsning av copolymere faststoffer. En del av denne oppløsning dialyseres mot destillert vann og frysetørkes deretter ved 40 - 45° C under vakuum i løpet av natten. Det isolerte faststoff er vannoppløselig, har en RSV på 0,91 bestemt for en 0,1 %-ig oppløsning i en vandig oppløsning på 0,1 molar natriumsulfat ved 25° C, og inneholder ifølge analyse 16,2 % nitrogen, 19,32 % oxygen og 5,24 % kloridioner, hvilket indikerer at copolymeren inneholder 19,6 vekt% diallylaminhydrokloridenheter.

Del 2 - En harpiks fremstilles av den ovenfor nevnte copolymer og epiklorhydrin på følgende måte: 5 g (tilsvarende 7,5 millimol av diallylmonomerenheten) av den faste polymer av diallylaminhydroklo-

rid og acrylamid, erholdt som vist i del 1, oppløses i 40 g vann og en vandig 1 molar oppløsning av natriumhydroxyd tilsettes til oppløsningen for å innstille pH på 8,5. Oppløsningen overføres til en reaksjonsflaske utstyrt med termometer, omrører og varmekappe og 1,0 g (11 millimol) epiklorhydrin tilsettes flasken sammen med tilstrekkelig mengde vann for å gi en reaksjonsblanding inneholdende 12,5 % tørrstoff. Flaskens innhold oppvarmes til 55 - 56° C og reaksjonsforløpet følges ved å bestemme viskositeten for en 12,5 %-ig oppløsning ved 25° C, ved anvendelse av "Gardner-Holdt"-viskositetsrør. Etter 70 minutter har viskositeten nådd J⁻ på "Gardner-Holdt"-skalaen, og reaksjonen termineres ved tilsetning av 3 g av en 1 molar saltsyreoppløsning og 65 g vann under avkjøling. Den erholdte harpiksoppløsning har en pH på 1,8.

Eksempel 6

Fremgangsmåten ifølge eksempel 5 gjentaes med den unntagelse av at i dette eksempel er copolymeren som omsettes med epiklorhydrin en copolymer av acrylamid og N-methyldiallylaminhydroklorid. Denne copolymer fremstilles i henhold til eksempel 5, del 1, med den unntagelse av at 62,5 g N-methyldiallylamin har erstattet 62,5 g diallylamin. Den erholdte copolymer er vannoppløselig, har en RSV på 0,78 (bestemt for en 0,1 %-ig oppløsning i en vandig oppløsning av 0,1 mol natriumsulfat ved 25° C) og inneholder ifølge analyse 15,1 % nitrogen, 20,21 % oxygen og 4,56 % kloridioner, hvilket indikerer at copolymeren inneholder 19 vekt% N-methyldiallylaminhydrokloridenheter. Denne copolymer (7 g, tilsvarende 8 millimol av N-methyldiallylaminmonomerenheter) oppløses i 50 g vann og det tilsettes en 1 molar vandig oppløsning av natriumhydroxyd for å innstille pH til 8,6. Deretter tilsettes 1,11 g (12 millimol) epiklorhydrin og 5,5 g vann, for å gi en oppløsning som inneholder 12,5 % reagerende faststoffer. Innholdet av flasken oppvarmes til 55 - 56° C og reaksjonen forløper inntil en "Gardner-Holdt"-viskositetsverdi på J⁻ erholdes, ved hvilken tid (30 minutter) reaksjonen termineres ved tilsetning av 1,5 g av en 1 molar saltsyreoppløsning og 87 g vann. Harpiksoppløsningen har en pH på 2,2.

Eksempler 7 - 14

Porsjoner av epiklorhydrin-copolymerreaksjonsproduktene i henhold til eksemplene 3 - 6, aktiveres ved tilsetning av natriumhydroxyd til å gi en pH på 10, og harpiksene evalueres anvendt i

laboratorieark i henhold til den generelle fremgangsmåte i eksempel

1. Forsøksresultatene for disse eksempler er vist i tabell I.

Tabell I

Eks.	Aktivert % har- harpiks fra eksempel	piks tilsatt massen	Flate- vekt g/m ²	Bruddlast [*] kg, våt		Bruddlast [*] kg, tørr		Spreng- styrke kg/cm ²
				Uherdet	Herdet	Uherdet	Herdet	
7	3	1,0	68,0	2,37	2,21	-	7,3	3,97
8	4	1,0	67,8	1,58	1,70	-	6,7	3,34
9	5	0,5	64,9	0,57	0,75	6,4	6,2	-
10	5	1,0	63,8	0,68	0,88	6,8	6,8	-
11	5	2,0	63,6	0,70	0,87	6,8	6,9	-
12	6	0,5	63,8	0,88	0,96	6,9	7,1	-
13	6	1,0	65,1	0,92	1,08	6,8	7,0	-
14	6	2,0	64,9	0,94	1,12	6,7	6,9	-

^{*} Strimmelbredde 1,5 cm

Eksempel 15

Del 1 - Poly-(β -propionamidodiallylaminhydroklorid) fremstilles på følgende måte. Til et reaksjonskar inneholdende 213 g (3 mol) acrylamid oppløst i 213 g destillert vann, tilsettes under omrøring i løpet av 1 time 291 g (3 mol) diallylamin. Reaksjonsblandingens temperatur stiger til 60° C og bibeholdes ved denne temperatur i ytterligere 6 timer, etter hvilken tid blandingen avkjøles og en total mengde på 715 g β -propionamidodiallylamin erholdes som en gul oppløsning. En blanding av 47,7 g (0,2 mol) av oppløsningen ovenfor og 19,4 g (0,2 mol) konsentrert saltsyre innføres i en flaske utstyrt med en magnetisk omrører og flaskens innhold gjennomspyles med nitrogen i 1 time. Deretter tilsettes 0,5 g av en 90 %-ig tert-butylhydrogenperoxyd og flasken nedsenkes i et bad holdt ved 60° C og holdes der i 24 timer, hvorefter flasken fjernes fra badet, avkjøles og luftes. Det erholdte produkt er en ekstremt viskøs, oransje-rødfarget oppløsning som inneholder 60,7 % faststoff, og inneholder ifølge analyse 8,33 % nitrogen og 10,5 % kloridioner, og har en RSV på 0,23, bestemt for en 1 %-ig oppløsning i en 1 molar vandig oppløsning av natriumklorid ved 25° C.

Del 2 - En poly-(β -propionamidodiallylamin)-epiklorhydrinharpiks fremstilles på følgende måte: 43 g (tilsvarende 0,128 mol β -propionamidodiallylaminhydroklorid-monomerenheter) poly-(β -propionamidodiallylaminhydroklorid)-oppløsning fremstilt ifølge del 1, innstilles på en pH på 8,5 med en 1 molar vandig natriumhydroxydoppløsning (ca. 59 g). Oppløsningen overføres til en reaksjonsflaske

og 26,5 vann og 17,8 g (0,192 mol) epiklorhydrin settes til flasken. Flaskens innhold oppvarmes til 40° C og reaksjonens forløp følges ved å bestemme oppløsningens viskositet ved anvendelse av "Gardner-Holdt"-viskositetsrør. Etter 1 time har viskositeten nådd C på "Gardner-Holdt"-skalaen og reaksjonen termineres ved tilsetning av 125 g vann og 20 g av vandig 1 molar saltsyreoppløsning. Blandingen oppvarmes til 60° C, og det tilsettes en ytterligere mengde saltsyre for å holde pH på 2,0. Den erholdte produktoppløsning inneholder 10,4 % tørrstoff og har en "Brookfield"-viskositet på 11 cps.

Eksempel 16

Del 1 - En terpolymer av N-methyldiallylaminhydroklorid, acrylamid og svoveldioxyd fremstilles i henhold til fremgangsmåten vist i eksempel 3, del 1, med unntagelse av at reaksjonsflasken inneholder en oppløsning av 26,4 g N-methyldiallylaminhydroklorid, 12,4 g acrylamid og 11,2 g svoveldioxyd i 440 g aceton, det anvendes en 0,6 g tert-betylhydrogenperoxydkatalysator i form av en 5 %-ig oppløsning i aceton, reaksjonstemperaturen holdes mellom 23 og 28° C under tilsetning av katalysatoren og reaksjonsblandingen omrøres i ytterligere 1 time ved 25 - 26° C. Det erholdte produkt (45 g) er vannoppløselig og har en RSV på 0,35 (bestemt for 0,1 %-ig oppløsning i en vandig oppløsning av 0,1 molar natriumklorid ved 25° C). Reaksjonsblandingen filtreres og det faste produkt vaskes omhyggelig med metanol. Det hvite polymere pulverprodukt tørkes over natten ved 45 - 50° C i en vakuumovn, og det erholdes 45 g. Den derved erholdte terpolymer inneholder 43,6 % av N-methyldiallylaminhydrokloridenhetene.

Del 2 - En harpiks av epiklorhydrin og terpolymeren fremstilt i henhold til del 1, fremstilles på følgende måte: 20 g av terpolymeren oppløses i 50 g vann i en reaksjonsflaske og det erholdes en oppløsning med pH på 1,3. Etter innstilling av oppløsningens pH til 7,7 med en 10 molar og deretter en 1 molar vandig oppløsning av natriumhydroxyd, tilsettes 8,2 g epiklorhydrin og 21 g vann og det erholdes en oppløsning inneholdende 25 % reaksjonsfaststoffer. Innholdet av flasken oppvarmes til 35 - 37° C og reaksjonsforløpet følges ved å bestemme viskositeten ved anvendelse av "Gardner-Holdt"-viskositetsrør. Reaksjonen termineres når viskositeten har nådd H på "Gardner-Holdt"-skalaen, ved tilsetning av 3 g av en 1 molar saltsyreoppløsning og 470 g vann under avkjøling. Harpiksoppløs-

ningen inneholder 4,42 % faststoffer. Ytterligere mengder av 1 molar saltsyre tilsettes fra tid til annen for å erholde pH på 2,5.

Eksempler 17 - 23

Porsjoner av reaksjonsproduktene i henhold til eksemplene 15 og 16 aktiveres ved tilsetning av natriumhydroxyd for å gi en pH på ca. 10, oppløsningene modnes i 0,5 time og evalueres brukt i laboratorieark i henhold til den generelle fremgangsmåte i eksempel 1. Resultatene av disse forsøk er vist i tabell II.

Tabell II

Eks.	Aktivert harpiks fra eksempel	% har- piks tilsatt massen g/m ²	Flate- vekt g/m ²	* Bruddlast kg, våt		* Bruddlast kg, tørr	
				Uherdet	Herdet	Uherdet	Herdet
17	15	0,25	65,4	0,59	0,97	6,5	6,5
18	15	0,5	64,1	0,70	1,16	6,3	6,6
19	15	1,0	65,8	0,89	1,45	6,8	7,1
20	15	2,0	65,6	1,02	1,64	6,8	7,1
21	16	0,5	65,1	0,86	1,05	7,1	7,0
22	16	1,0	64,3	1,21	1,35	7,0	6,8
23	16	2,0	66,2	1,43	1,59	7,2	7,3

* Strimmelbredde 1,5 cm

Eksempel 24

Det fremstilles et poly-(N-methyldiallylaminhydroklorid) med RSV på 0,16 (målt for en 0,1 %-ig oppløsning i en vandig 1 molar natriumkloridoppløsning ved 25° C) i henhold til fremgangsmåten vist i eksempel 2, men i en 10 ganger større skala, og den erholdte polymer (518 g) oppløses i 1200 g vann i et reaksjonskar for å gi en oppløsning med en pH på 0,7. Etter innstilling av oppløsningens pH til 8,5 med en 1 molar vandig oppløsning av natriumhydroxyd, tilsettes 421 g epiklorhydrin og deretter 307 g vann, og det erholdes en oppløsning inneholdende 30 % reaksjonsfaststoffer. Innholdet av karet oppvarmes til 54 - 55° C, og reaksjonen følges ved hjelp av viskositetsmålinger med "Gardner-Holdt"-viskositetsrør. Når viskositeten hadde nådd C+ på "Gardner-Holdt"-skalaen (etter ca. 90 minutter) fortynnes reaksjonsmediet for å gi en harpiksoppløsning med et totalinnhold av faststoffer på 5,4 %, og harpiksoppløsningen innstilles til en pH på 3,0 ved hjelp av 1 molar saltsyre. En del av den ovenfor nevnte harpiksoppløsning (190,5 g) tørkes i en ovn ved 150° C i 3 timer og det erholdes 5,4 g av et sprøtt, oransje-gult

faststoff, som er følsomt overfor fuktighet og er lett oppløselig i vann.

Produktet fremstilt i henhold til dette eksempel evalueres brukt i laboratorieark, i henhold til den fremgangsmåte som er vist i eksempel 1, en oppløsning av harpiksoppløsningen (betegnet som oppløsning A) og en 4,45 %-ig vandig oppløsning av det tørrede harpiksprodukt (betegnet som oppløsning B), aktiveres begge ved innstilling av pH til 10 - 11 med natriumhydroxyd. De erholdte resultater er vist i tabell III.

Tabell III

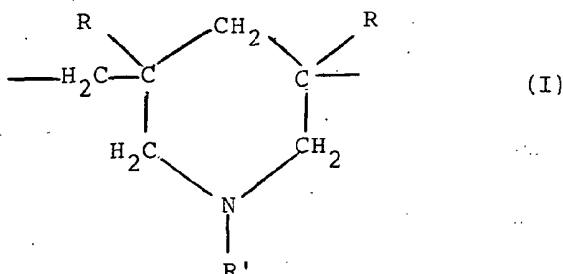
Harpiks oppløs- ning.	% har- piks tilsatt massen	Flate- vekt g/m ²	Bruddlast,*	Bruddlast *		Spreng- styrke kg/cm ²
			kg, tørr etter herding	kg, våt uherdet	herdet	
A	1,0	64,1	10,1	2,18	2,45	4,26
B	1,0	63,8	8,1	2,50	2,54	4,30

* Strimmelbredde 1,5 cm

P a t e n t k r a v

1. Limet papirprodukt med høy våt- og tørrstyrke, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at papirproduktets cellulosefibre inneholder
0,1-5 vekt%, regnet på fibrenes tørrvekt, av en herdet harpiks er-
holdt ved at

(A) en lineær polymer inneholdende enheter av den generelle
formel



hvor R er hydrogen eller lavere alkyl, R' er hydrogen, alkyl eller en alkylgruppe substituert med en carboxylat-, cyano-, ether-, amino-, amid-, hydrazid- eller hydroxylgruppe, idet den lineære polymer er:

- 1) en homopolymer av diallylamin eller det N-substituerte diallylamin, eller en copolymer av disse,
 - 2) en copolymer med enheter av formel (I) og enheter erholdt fra acrylsyre, metacrylsyre, eller disse syrers lavere alkylestere, amider eller nitriler, eller svoveldioxyd, eller
 - 3) en terpolymer av diallylamin som eventuelt er N-substituert med en lavere alkylgruppe, acrylamid og soveldioxyd, omsettes ved 30-80°C og en pH på 7-9,5 med
- B) 0,5-1,5 mol av et epihalogenhydrin, fortrinnsvis epiklorhydrin, pr. mol av summen av sekundære og tertiære aminogrupper i polymeren.
2. Papirprodukt ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder en harpiks hvor (A) er en homopolymer av N-methyldiallylamin eller en homopolymer av β -propionamidodiallylamin.