

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 913895 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **913895**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08G 69/42
D21H 21/20
D21H 17:55**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **16.08.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **16.08.1991**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **18.02.1992**

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

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

17.08.1990 US 568917

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Dow Global Technologies Inc., Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Glass, Terry W., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Weaver, Jr., Otha G., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Buckner, Wanda G., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Tyydyttymättömiä polyaminopolymeerejä, niiden johdannaisia, polyaminopolymeerejä sisältävä paperi, menetelmiä kaikkien kolmen valmistamiseksi

Omättade polyaminopolymerer, derivat därav, papper innehållande polyaminopolymererna, förfaranden för framställning av alla tre

Tyydyttymättömiä polyaminopolymeerejä, niiden johdannaisia, polyaminopolymeerejä sisältävä paperi, menetelmiä kaikkien kolmen valmistamiseksi

5 Tämä keksintö kohdistuu polyaminoreaktioihin ja niiden käyttöön polyaminopolymeerien valmistamiseksi, erityisesti tiettyjen polyaminopolymeerien valmistamiseksi, joissa on halogeenihydriini- tai dihalogeeni- (vähintään yksi halogeeni kussakin kahdessa vierekkäisessä hiiliatomissa) funktionaalisuus.

10 Tiettyjä hartseja käytetään parantamaan paperin märkälujuutta. Tällaiset hartsit sisältävät tiettyjen polyamidien reaktiotuotteita halogeenihydriinien tai niiden esiasteiden kanssa, esimerkiksi epihalogeenihydriinin kuten on sisällytetty US patenttijulkaisuihin 2 926 116; 2 926 154 ja 3 332 901. Tiettyjä näistä hartseista myy Hercules Incorporation tavaramerkillä Kymene.

Kun epihalogeenihydriinejä käytetään hartsien valmistuksessa toisinaan on ylimääräistä epihalogeenihydriiniä, mikä voi aiheuttaa epämukavia käsittelymenetelmiä ihmiskontaktin välttämiseksi. Epihalogeenihydriinien käyttöä vältetään sellaisissa menetelmissä kuten niissä, jotka on sisällytetty US patenttijulkaisuihin 4 354 006; 4 419 498 ja 4 419 500. Nämä menetelmät sisältävät polyamiinin, joka sisältää vähintään yhden tertiäärisen amiiniryhmän reagoimisen allyylihalidin kanssa kvaternääroimaan amiinin ja sitten kvaternäärisen tuotteen reagoimisen hypohalogeenihapokkeen kanssa muuttaen allyylisubstituentit halogeenihydriiniosiksi. US patenttijulkaisuun 30 4 520 159 sisällytetty menetelmä sisältää polyaminopolyamidin reagoimisen allyylihalidin kanssa vesiliuoksessa tuottaen allyylisubstituentin tertiääriselle typpiatomille, sitten allyylisubstituenttien muuttamisen halogeenihydriiniosiksi niiden reaktiolla hypohalogeenihapokkeen kanssa ja säätämällä pH:n vähintään 7,0:an. Tuotetun po-

lyaminopolyamidinhartsin on kuitenkin todettu olevan huom-
noppi märkälujuuden tuottamisessa kuin epihalogeenihydrii-
nejä käyttäen valmistetut. Lisäksi tällaiset hartsit si-
sältävät jäämiä reagoimatonta epihalogeenihydriiniä, eri-
5 laisia dihalopropaanoleja, alyylihalideja ja muita sivu-
tuotteita, jotka tuovat mukanaan edelleen poistovaiheita.
Hartsit ovat usein väriltään tummia ja voivat vaatia li-
säksi silloittamisaineen parantamaan märkälujuuden pysy-
vyyttä.

10 Olisi toivottavaa tuottaa polyaminopolyamidi märkä-
lujuushartsia, joka ei sisällä havaittavasti epihalogeeni-
hydriiniä, dihalopropanoleja tai allyylihalideja. Edul-
lisesti hartsi olisi väriltään heikkoa ja sen märkälujuus-
ominaisuudet olisivat vähintään samanlaiset kuin epihalo-
15 geenihydriinejä käyttämällä valmistetuilla hartseilla.
Yhdeltä kannalta tämä keksintö on menetelmä polyaminopo-
lymeerin, joka sisältää funktionaalisuuden, tekemiseksi
muodostuen vaiheista:

(a) polyfunktionaalisen amiinin saattamiseksi kosketuksiin
20 tyydyttymättömän alkylointiaineen kanssa reaktio-olosuh-
teissa tuottaen amiini/tyydyttymätön alkyloitaine -yhdis-
telmän;

(b) yhdistelmän saattamiseksi kosketuksiin polyfunktionaa-
lisen yhdisteen kanssa siten, että muodostuu polyaminopo-
25 lymeeri;

(c) polyaminopolymeerin saattamiseksi kosketuksiin halo-
geenin, hypohalogeenihapokkeen tai niiden esiasteen kanssa
siten että muodostuu polyaminopolymeeri, jossa on halogee-
nihydriini tai vierekkäinen dihalogeenifunktionaalisuus,
30 ja

(d) polyaminopolymeerin, jossa on halogeenihydriini tai
dihalogeenifunktionaalisuus, pH:n nostamiseksi riittäväksi
aiheuttamaan molekyylipainon kasvu.

Keksintö sisältää tällaisella menetelmällä valmis-
35 tettuja polymeerejä.

Vaihtoehtoisesti keksintö on menetelmä funktionaalisuuden sisältävän polyaminopolymeerin valmistamiseksi muodostuen vaiheista

- (a) polyfunktionaalisen amiinin saattamiseksi kosketuksiin tyydyttymättömän alkylointiaineen kanssa reaktio-olosuhteissa tuottaen amiini/tyydyttymätön alkylointiaine yhdistelmän;
- (b) yhdistelmän saattamiseksi kosketuksiin polyfunktionaalisen yhdisteen kanssa siten, että muodostuu polyaminopolymeeri;
- (h) polyaminopolymeerin saattamiseksi kosketuksiin silloitusaineen kanssa, jossa on vähintään kaksi funktionaalista ryhmää, jotka reagoivat aminoryhmien kanssa siten, että muodostuu siltautunut polyaminopolymeeri; ja
- (c) siltautuneen polyaminopolymeerin saattamiseksi kosketuksiin halogeenin, hypohalogeenihapokkeen tai niiden esiasteen kanssa siten, että muodostuu polyaminopolymeeri, jossa on halogeenihydriini- tai dihalogeenifunktionaalisuus.

Tässä keksinnössä halogeenihydriinifunktionaalisuus on sopivasti muutettu toiseksi funktionaalisuudeksi kuten epoksidiksi. Vaihtoehtoisesti molekyylipainon kasvamisen aikana pH:n säätö voi muuttaa halogeenihydriinin tai dihalogeenifunktionaalisuuden toiseksi funktionaalisuudeksi kuten epoksifunktionaalisuuksiksi, joiden uskotaan olevan aktiivisia sijoja tuottamaan paperiin märkälujuutta.

Tämän keksinnön menetelmässä on mahdollinen lisävaihe. Vaiheessa, jota merkitään (e):llä vaiheiden (b) ja (c) välissä, polyaminopolymeerin pH:ta voidaan laskea. Lisäksi tai vaihtoehtoisesti polyaminopolymeeri voidaan saattaa kosketuksiin alkylointiaineen tai kvaternäärisen amiinin sisältävän yhdisteen kanssa vaiheen (b) jälkeen siten että muodostuu vesiliukoinen kvaternäridoitu polyaminopolymeeri vaiheissa, jotka merkitty vastaavasti (f):llä ja (g):llä.

Tämän keksinnön fuktionalisoitu polyaminopolymeeri on edullisesti sopiva käytettäväksi märkälujuushartsina paperinvalmistuksessa. Tällaisten märkälujuushartsien käyttö paperinvalmistuksessa ja hartseja käyttäen valmistetut paperit ovat myös tämän keksinnön aiheita.

Vaiheessa polyfunktionaalisen amiinin saattamiseksi kosketuksiin tyydyttymättömän alkylointiaineen kanssa muodostaen amiini/tyydyttymättömän alkylointiaine -yhdistelmän, käytetään mitä tahansa polyfunktionaalista amiinia, joka reagoi tyydyttymättömän alkylointiaineen kanssa. Edullisesti muodostettu yhdistelmä on kykenevä reagoimaan difunktionaalisen monomeerin kanssa muodostaen polymeerisen materiaalin. Sopivat polyfunktionaaliset amiinit sisältävät amiinit, joissa on vähintään yksi amiinityyppiatomi, edullisesti vähintään yksi amiinityyppiatomi, johon on liittynyt vähintään yksi vetyatomi (primäärinen tai sekundäärinen amiini, tämän jälkeen N-H ryhmä, jota merkitään N-H atomiyhdistelmällä NH_x ryhmässä, jossa x on 1 tai 2) vähintään yksi muu funktionaalinen ryhmä, joka reagoi polyfunktionaalisen yhdisteen kanssa keksinnön vaiheessa (b). Sellaiset ryhmät sisältävät N-H:n, OH:n ja karboksyyliesteriryhmät ja ovat edullisesti N-H tai OH, edullisemmin N-H. Edullisimmissa polyfunktionaalisissa amineissa on 1-10, edullisemmin 2-5, edullisimmin 3-4, N-H ryhmää polyamiinimolekyylissä. Primääriset amiinit ovat suosittuja, kun toivotaan suurempia reaktionopeuksia. Amiiniryhmät ovat suositumpia, koska ne reagoivat nopeammin kuin hydroksyyliiryhmät.

Polyfunktionaalinen amiini on sopivasti substituomaton tai inertisti substituoitu, eli substituoitu ryhmällä, joka ei vaikuta ei-toivotusti reaktioon, jota käytetään muodostamaan polyaminopolymeeri, jolla on funktionaalisuus, sellaiset substituentit sisältävät kvaternääriset amiini-, amidi-, alkyyli-, sykloalkyyli-, aralkyyli- ja eetteriryhmät. Polyfunktionaalisessa amiinissa on edul-

lisesti yhteensä 1-20, edullisemmin 2-10, edullisimmin 4-6 hiiliatomia. Nämä ovat suosittuja, koska ovat valmiina kaupallisesti saatavilla, yhtä hyvin kuin parantuneen liukoisuuden ja edullisemman tuotettujen polymeerien reagoivien tilojen tiheyden vuoksi.

Sopivat polyfunktionaaliset monoamiinit sisältävät alkanoliamineja, kuten etanoliamiinin, dietanoliamiinin, propanoliamiinin, dipropanoliamiinin, butanoliamiinin, dibutanoliamiinin, monoisopropanoliamiinin ja diisopropanoliamiinin. Muut esimerkinomaiset monoamiinit sisältävät diallyyliamiinin ja allyyliamiinin.

Sopivat polyfunktionaaliset polyamiinit sisältävät edullisesti vähintään kaksi aktiivista terminaaliamiinityyppiä, joiden tyypiatomit ovat liittyneet yhteen CnH_{2n} ryhmällä, jossa n vaihtelee välillä 2-10, edullisemmin 2-4 ja edullisimmin 2-3. Tällaiset polyamiinit sisältävät polyetyleenipolyamiinit, polypropyleenipolyamiinit, polybutyleenipolyamiinit ja heksametyleenidiamiinin, polyetyleenipolyamiinien esittäessä taloudellisesti suosituinta luokkaa amineista. Tällaiset amiiniseokset sisältävät erilaisten amiinityyppien lineerisia yhtä hyvin kuin syklistä ja haaroittuneita isomeereja ja congeneerejä (saman isomeeriryhmän jäseniä).

Sopivat polyetyleenipolyamiinit sisältävät dietyleenitriamiinia, bis-2-hydroksietyylietyleenidiamiinia, trietyleenitetra-amiinia, tetraetyleenipentamiinia, pentaetyleeniheksa-amiinia, heksaetyleeniheptamiinia ja suurempimolekyyllipainoisia etyleeniamineja, joiden keskimääräinen molekyylipaino on edullisesti 200-500 kuten, joita on tuotteissa kuten E-100 kaupallisesti saatavilla Dow Chemicals Company:ltä, aminoetyylipiperatsiinia, hydroksietyylipiperatsiinia, aminoetyylietanoliiniä, bis(3-aminopropyyli)etyleenidiamiinia, bis(2-aminoetyyli)1,3-diaminopropaania, N-dimetyyli-dietyleenitriamiinia, tris(2-aminoetyyli)amiinia, polyetyleni-imiiniä, haaroit-

tuneeita ja syklosiä isomeereja ja congereeneja näistä amiineista, jotka on valmistettu kaupallisilla menetelmillä tai niiden seoksia.

Sopivat polypropyleenipolyamiinit sisältävät propyleenidiamiinia, bis(3-aminopropyyli)amiinia, bis(3-aminopropyyli)-1,3-diaminopropaania tai niiden seokset.

Dietyleenitetra-amiini on suosituin, koska siinä on maksimimäärä funktionaalisia ryhmiä muutamassa hiiliatomissa ja se on vesiliukoinen; se sisältää kaksi primääristä ja kaksi sekundääristä amiinityyppeä.

Polyamiinit ovat sopivasti saatettu kosketuksiin minkä tahansa tyydyttymättömän alkylointiaineen kanssa. Tyydyttymätön alkylointiaine on orgaaninen yhdiste, jossa on vähintään yksi kaksois- tai kolmoissidos, edullisesti kaksoissidos, joka yhdiste alkyloi amiinin jättäen alkylointiaineen tyydyttymättömän osan amiinityyppeen. Sopivat alkylointiaineet sisältävät tyydyttymättömiä glysidyyli-eettereitä, tyydyttymättömiä sulfaatteja ja tyydyttymättömiä halideja esimerkiksi kloriodeja, bromideja, jodideja tai fluorideja. Alkylointiaine on edullisesti orgaaninen halidi, joka on edullisesti kloridi, bromidi tai jodidi, edullisemmin kloridi tai bromidi, edullisimmin kloridi. Alkylointiaineessa on edullisesti 3-6, edullisemmin 3-5, edullisimmin 3-4 hiiliatomia. Tyydyttymätön alkylointiaine on sopivasti substituimaton tai inertisti substituoitu, tarkoittaen substituoituina ryhmillä, jotka eivät vaikuta ei-toivotusti funktionaalisuutta sisältävät polyaminopolymerin muodostamiseen käytettyihin reaktioihin, sellaiset substituentit sisältävät hydroksyyli-, eetteri-, alkyyli-, aryyli- ja substituoidut aryyli-ryhmät.

Sopivat tyydyttymättömät orgaaniset halidit sisältävät allyylikloridin, allyylibromidin, allyylijodidin, 1-kloori-3-buteenin, 2-kloori-3-buteenin, 1-kloori-4-penteenin, 2-kloori-4-penteenin, 3-kloori-4-penteenin, 1-kloori-2-buteenin, 1-kloori-2-penteenin, 1-kloori-3-pen-

teenin, 3,3-diklooripropeenin, 3,3,3-triklooripropeenin, 1,3-diklooripropeenin, 1,1,3-triklooripropeenin, 1,2,3-triklooripropeenin ja niiden bromi- ja jodianalogiat. Nämä yhdisteet ovat sopivasti substituoimattomia tai inertisti substituoituja, tarkoittaen substituentteja, jotka eivät reagoi ei-toivotusti hypohalogeenihapokereaktiossa, kuten eetteri- tai alkyyliryhmiä tai mitä tahansa muita ryhmiä, jotka eivät reagoi kloorin tai hypohalogeenihapokkeen kanssa reaktio-olosuhteissa. Suositut tyydyttymättömät orgaaniset halidit sisältävät allyylikloridin tai allyyli-bromidin, allyylikloridin ollessa suosituin.

Polyfunktionaalisen amiinin suhde tyydyttymättömään alkylointiaineeseen välillä 10:1 - 1:10 käytetään hyödyllisesti riippuen halutusta konversionopeudesta ja selektiivisyydestä. Polyfunktionaalisen amiinin suhde 2:1 tyydyttymättömään alkylointiaineeseen on hyödyllinen siten, että ylimääräinen amiini neuraloi amiinihydrohalidit, jotka muodostuvat, kun alkylointiaine reagoi amiinin kanssa. Kuitenkin allyylihalidin suurta ylimäärää käytetään hyödyllisesti (3 tai yhteen moolisuhteella) kasvattamaan amiinisaantoa, jos reaktio-olosuhteita on käytetty hyväksi kontrolloimaan allyylikloridin liittymisen paikkaa, kuten on selitetty US patenttijulkaisussa 3,565,941 (Dick et al.), joka on liitetty tähän kokonaisuudessaan viitteenä. Dick et al. osoitti, että amiini sisältäen primäärisiä ja sekundäärisiä aminotyppejä voidaan alkyloida selektiivisesti sekundääriseen aminoryhmään käyttämällä happosuojausta primääriselle typelle tuottamalla amiinisuo-

Bis(2-aminoetyyli)allyyliamiinin synteessissä dietyleenitriamiiniliuoksen pH pidetään välillä 5-7 tuottamaan maksimiselektiivisyys merkittäväällä reaktionopeudella. Dietyleenitriamiiniliuoksen suhde vetykloridihappoon ja allyylikloridiin on 1:2:2. reaktio suoritetaan edullisesti vedessä. Alkylointiaineen (allyylikloridin) ylimäärä amiiniin nähden (toisin kuin on esitetty US patenttijul-

kaisussa 3 565 941) käytetään maksimoimaan amiinin konversiota. Reaktiolämpötila pidetään välillä 40-50 °C. Alkylidikloridin suurta ylimäärä käytetään sopivasti reaktioissa polyfunktionaalisten monoamiinien kanssa, erityisesti epä-
 5 orgaanisten emästen, kuten natriumhydroksidin, läsnäollessa.

Polyfunktionaalinen amiini ja tyydyttymätön alkylointiaine valitaan edullisesti siten, että niistä saadussa yhdistelmässä on vähintään kaksi reaktiivista funktionaalista ryhmää, jotka ovat reaktiivisia polyfunktionaalisen yhdisteen kanssa (monomeerin). Edullisesti yhdistelmässä on 2-3 sellaista reaktiivista ryhmää. Kaksi sellaista ryhmää on riittävästi tuottamaan lineaarinen polymeeri. Kolme on riittävästi tuottamaan haluttu silloittuminen ja/tai molekyylipaino. Reaktiiviset ryhmät ovat
 10 edullisesti amiiniryhmiä (sopivasti primäärisiä tai sekundäärisiä edullisesti primäärisiä).

Käytetään reaktio-olosuhteita, jotka ovat sopivia saattamaan polyfunktionaalinen amiini kosketuksiin tyydyttymättömän alkylointiaineen kanssa tuottaen amiini/tyydyttymätön alkylointiaine -yhdistelmä. Kosketus tapahtuu edullisesti lämpötilassa, joka on riittävä, jotta reaktio tapahtuu ja alle tyydyttymättömän alkylointiaineen kiehumispisteen.
 20

Reaktion lämpötila riippuu käytetystä alkylointiaineesta. Alkylidikloridin tapauksessa käytetään lämpötilaa 0-80 °C, edullisemmin 25-50 °C hyödyllisesti atmosfäärissä paineessa. Käytettäessä alkylointiaineita, joissa on tyydyttymätön ryhmä poikkeaa alkyliryhmästä, säädetään lämpötila tuottamaan yhdistelmän muodostuminen, mutta välttämään hajaantumisen. Tällainen lämpötilan säätö on alalla tunnettua. Jodidien ja bromidien käyttö yleensä sallii korkeammat lämpötilat, nopeampien reaktioiden, kuin mitä on havaittu vastaaville klorideille, takia alemmat lämpötilat ovat yleensä hyödyllisiä. Kor-
 30
 35

keammat paineet sallivat lämpötilojen, jotka ovat korkeampia kuin alkylointiaineen atmosfäärinen kiehumispiste, käytön vastaten saannon nousua ja reaktioajan pienemistä.

Kun liuottimen käyttö ei ole välttämätöntä, liuottimet ovat suosittuja säilyttämään suolan liukoisuutta ja tuottamaan tasausta matalaan viskositeettiin. Liuottimet ovat myös avuksi, kun amiini suojataan reaktion kontrolloimiseksi. Liuotinsysteemit, joihin polyamiini ja alkylointiaine ovat liukoisia tai dispergoituvia ja josta alkylointiaine voidaan erottaa, kun reaktio on täydellinen, ovat myös sopivia. Tällaiset liuottimet sisältävät metanolin, etanolin, isopropanolin, tolueenin ja niiden seokset vedessä.

Tällaisten reaktioiden yksityiskohdat on sisällytetty esimerkiksi US patenttijulkaisuihin 3 051 751 (Levis et al.), 4 096 133 (Zweigle) ja julkaisussa J. Chem. Soc. (C), 1966 ss 203-208 (Agnew ja Parrish), jotka on sisällytetty tähän kokonaisuudessaan viitteenä. Julkaisussa Levis et al. 2-p-dioksaania käytetään suojaamaan primäärinen amiini muodostaen N-substituoitu β -hydroksietoksi-asetamidiryhmä reaktiolla vedettömissä oloissa lämpötiloissa 60 °C:een asti. Julkaisussa Zweigle kvaternäärin-tiainetta, kuten alkylyliyhdistettä, käytetään muodostamaan polykvaternäärinen ammoniumsuola antamalla reagoida tiettyjen polymeerien kanssa tietyissä happamissa olosuhteissa alempien alkanolien, kuten metanolin, läsnäollessa. Agnew ja Parrish esittivät etyleenidiamiinin ja dietyleenitriamiinin alkylylijohtamaisen muodostamisen jatkettuna erottamisella käyttäen ioninvaihtokromatografiaa.

Kun käytetään polyfunktionaalisia monoamineja, kuten dietanoliamiinia, pH:n valvonta alkylointiaineen lisäyksen aikana ei ole välttämätöntä.

Kun polyamiinissa on useamman kuin yhden tyyppisiä amiiniryhmiä, esimerkiksi primäärisiä ja sekundäärisiä amiiniryhmiä tai amiiniryhmiä, jotka eroavat

pKb:ltään vähintään 2 yksikköä, on hyödyllistä suojata selektiivisesti tietyt amiiniryhmät siten, että tyydyttymätön alkylointiaine reagoi selektiivisesti halutun tyyppisen amiiniryhmän kanssa. Sopivat menetelmät sisältävät ne, jotka on sisällytetty US patenttijulkaisuihin 3 051 751 (Levis et al.), 3 565 941 (Dick et al.) ja julkaisuun J. Chem. Soc. (C), 1966 ss. 203-208 (Agnew ja Parrish), jotka on sisällytetty tähän kokonaisuudessaan viitteenä. Erityisesti, kun halutaan muodostaa tyydyttymättömän alkylointiaineen ja sekundäärisen amiiniryhmän yhdistelmä primääristen amiiniryhmien läsnäollessa, kuten on dietyleenitriamiinin tapauksessa, on hyödyllistä säätää polyamiinin pH välille 4-9, edullisesti välille 5-7 esimerkiksi lisäämällä happoa, edullisesti orgaanista happoa, kuten vetykloridihappoa, ennen polyamiinin saattamista kosketuksiin tyydyttymättömän alkylointiaineen kanssa ja säilyttää sama pH-alue emäksellä, edullisesti epäorgaanisellaemäksellä, kuten natriumhydroksidilla, polyamiinin ja alkylointiaineen reaktion aikana. Näillä pH-alueilla on havaittu korkea selektiivisyysaste, kasvavalla selektiivisyydellä edullisemmilla alueilla.

Reaktioaika vaihtelee riippuen paineesta, lämpötilasta ja käytetystä tyydyttymättömästä alkylointiaineesta. Allyylikloridille ja dietyylitriamiinille atmosfäärisessä paineessa reaktio kestää 24-36 tuntia lämpötilassa 45 °C.

Samanlainen suojaus on myös suoritettu käyttämällä tiettyjä ketoneja, kuten on esitetty julkaisussa J. Chem. Soc. (C), 1966 ss. 203-208 (Agnew ja Parrish), joka on liitetty tähän kokonaisuudessaan. Etu ketonien käytöstä happojen sijaan suojauksessa on se, että suolan muodostuminen on minimoituketonisuojauksella. Lisäksi ketoni edullisesti regeneroidaan ja uudelleenkierrätetään hydrolyysivaiheen aikana, jossa regeneroidaan substituoitu amiini (amiini/tyydyttymätön alkylointiaine-yhdistelmä) haposuojausmenetelmät tuottavatsivutuotteena suolaa

määriä, jotka ovat suhteessa synteesissä käytetyn hapon ja alkylointiaineen määrään. Valinta epäorgaanisen hapon ja ketonin välillä suojaamaan amiiniaamiinin reaktion tyydyttymättömän alkylointiaineen kanssa aikana perustuu
 5 enemmän tällaisiin näkökohtiin kuin kemiallisiin näkökohtiin.

Kun halutaan suhteellisen puhdasta polyaminopolymeeriä, kuten käytettäväksi märkälujuushartsina, on edullista puhdistaa amiini/tyydyttymätön alkylointiaineyhdistelmä poistaen reagoimattomat reagenssit ja sivutuotteet,
 10 kuten reagoimaton alkylointiaine, esimerkiksi allyyli-kloridi, 1-hydroksipropaani, ja pienentäen reagoimattoman polyamiinin määrää. Puhdistamattomat tai raaka- polyamiinit ovat sopivia käytettäväksi, mutta eivät ole yleensä suosittuja. Tällainen puhdistus on alalla tunnettua. Ta-
 15 vanomaisesti käytetään tislausta, kuten on esitetty keksinnön esimerkeissä. Seokset tai sekoitukset polyamiinista ja polyamiini/tyydyttymätön alkylointiaine yhdistelmästä ovat kuitenkin mahdollisia ja suositumpia kuin puhdas tyydyttymätön alkylointiaineyhdistelmä tuottamaan silloittumista, kuten on todistettu geeliytymisen ja/tai molekyylipainon nousulla.
 20

Tyydyttymättömän alkylointiaineen ja amiinin yhdistelmän kosketuksiinsaattamisvaiheessa polyfunktionaalisen yhdisteen kanssa siten, että muodostuu polyaminopolymeeri, mikä tahansa polyfunktionaalinen yhdiste, joka on reaktiivinen yhdistelmän kanssa, on sopiva käytettäväksi. Polyaminopolymeerit sisältävät polyaminopolyamidit, polyaminopolyesterit, polyamiinipolyeetterit ja polyaminopolyamiinit.
 25 Edullisesti polyfunktionaalinen yhdiste on reaktiivinen yhdistelmän funktionaalisen terminaaliryhmän kanssa. Polyfunktionaalinen yhdiste on sopivasti substituimaton tai inertisti substituoitu, eli substituoitu ryhmällä, jotka eivät vaikuta ei-toivotusti reaktioon,
 30 jota käytetään muodostamaan funktionaalisuutta sisältävä
 35

polyaminopolymeeri, sopivat substituentit sisältävät eetteri-, alkyyl- ja aryyli-ryhmät. Polyfunktionaalisessa yhdisteessä on edullisesti vähintään 2 reaktiivista ryhmää edullisesti 2-4, edullisemmin 2-3, edullisesti kaksi funktionaalista ryhmää molekyylissä. Nämä luvut ovat suosit-
 5 tuja lineaarisen polymeerin rakentamissa. Funktionaaliset ryhmät ovat sopivasti samoja tai eri, kunhan vähintään kaksi ryhmää on reaktiivisia yhdistelmän kanssa; edullisimmin funktionaaliset ryhmät yhdisteessä ovat samantaisia, esimerkiksi kaikki karboksyylihapporyhmiä.

Funktionaalisina ryhminä ovat sopivia mitkä tahansa ryhmät, jotka reagoivat yhdistelmän kanssa, edullisesti sen amiiniryhmän kanssa, ja sisältävät karboksyylihapporyhmiä, karboksyyliesteriryhmiä, aldehydejä, ketoneja, halideja (erityisesti asyylihalideja), ureoita, epoksideja, akrylaatteja, diketoneja; α,β -tyydyttymättömiä happoja, estereitä ja alkoholeja. Polyfunktionaalisessa ryhmässä on edullisesti 2-12, edullisemmin 4-8, edullisimmin 4-6 hiiliatomia. Nämä hiiliatomien määrät auttavat
 15 säilyttämään vesiliukoisuuden ja suhteellisen suuren tyydyttymättömien ryhmien tiheydenmolekyylipainoyksikössä. Polyfunktionaalinen yhdiste on edullisesti lineaarinen vähintään kahdella funktionaalisella terminaaliryhmällä, jotka kykenevät reagoimaan polyfunktionaalinen amiini/tyydyttymätön alkylointiaine kompleksin kanssa. Sopivat polyfunktionaaliset yhdisteet sisältävät happoja, kutenadipiinihappo, sukkiinihappo, aksaalihappo, glutaarihappo, pimeliinihappo, suberiinihappo, azeliinihappo, sebasiinihappo, ja niiden halideja (asyylihalideja kuten
 25 adipyylikloridi, glutaryylikloridi, sukkinyylikloridi, pimenyylikloridi), yhtä hyvin kuin niiden metyyli ja etyyli-estereitä. Ylläolevien yhdisteiden seoksia voidaan myös käyttää tuotettavan polyaminopolymeerin ominaisuuksien vaihtelussa. Ylläolevien yhdisteiden anhydridit ovat myös
 30 sopivia. Tyydyttymättömät hapot, kuten fumaarihappo tai

maleiinihappo ovat sopivia käytettäväksi. Alfa, beta tyydyttymättömät hapot, kuten akryylihappo, krotonihappo, metakryylihappo, kinnamiinihappo, sorbiinihappo, isokrotonihappo, yhtä hyvin kuin niiden metyyli- ja etyyliesterit

5 kuten metyyliakrylaatti, ovat sopivia polyfunktionaalisia ryhmiä, erityisesti kun polyfunktionaalinen tyydyttymätön orgaaninen amiinikompleksi sisältää primäärisiä ja/tai sekundäärisiä terminaalityyppiä. Sopivat polyfunktionaaliset aldehyditsisältävät akroleiinin, crotonaldehydin,

10 kinnamaldehydin, glutaraldehydin ja kunkin edellä mainitun dihapon dialdehydit. Sopivat dihalidit sisältävät etyleenidikloridin, 1,3-propyleenidikloridin, 1,4-butyleenidikloridin, 1,5-diklooripentaanin, 1,6-diklooriheksaanin ja niiden bromidit ja jodidit sekä fluoridit

15 yhtä hyvin kuin haaroittuneet versiot edellisistä kuten 2,4-diklooripentaani ja 2,5-diklooriheksaani. Formaldehydi, urea ja akryyliamidi sekä muut yhdisteet, jotka kykenevät reagoimaan vähintään kahden, edullisesti amiini, funktionaalisen ryhmän kanssa, ovat myös sopivia polyfunktionaalisiksi orgaanisiksi yhdisteiksi ja ovat kykeneviä

20 polymeroitumaan polyfunktionaalisen amiinin ja tyydyttymättömän alkylointiaineen kompleksin kanssa. Polykarboksyylihapot, erityisesti dikarboksyylihapot kuten adipiinihappo ovat suosituimpia. Suositumpia polyfunktionaalisia yhdisteitä ovat diglykolihapot ja tyydyttyneet alifaattiset dikarboksyylihapot, joissa on 3-8 hiiliatomia.

Polyfunktionaalinen amiini/tyydyttymätön alkylointiaine-yhdistelmän moolisuhde polyfunktionaaliseen orgaaniseen yhdisteeseen on edullisesti 0,6-1,4, edullisemmin 0,8-1,2, edullisimmin 0,9-1,1. Nämä alueet tuottavat

30 kasvavasti halutun molekyylipainoisia polymeerejä. Muutoin jää polymeroitumatonta materiaalia.

Yhdistelmän reaktiolle polyfunktionaalisen yhdisteen kanssa sopivat olosuhteet riippuvat reaktion tyypistä

35 ja ovat alalla tunnetut. Esimerkiksi reaktioille, kuten

amiini karboksyylihappofunktionaalisen ryhmän kanssa, jossa muodostuu vettä tai alkoholia, lämpötilat ovat edullisesti riittävän korkeita poistamaan reaktiossa muodostuneen veden tai alkoholin, edullisesti 140-250 °C, edullisemmin 160-220 °C, edullisimmin 180-210 °C atmosfäärissä paineessa, koska nämä lämpötilat ovat riittävän korkeita ajamaan reaktiota poistamalla veden tai alkoholin. Alemmat lämpötilat ovat sopivia, kun käytetään alle atmosfäärin paineita tai typpipuhallusta poistamaan vesi. Lämpötila pidetään edullisesti reaktiokeoksen kaikkien komponenttien kiehumapisteiden alapuolella kunnes tuote on muodostunut. Sitten lämpötila nostetaan sopivasti lisäämään reaktion täydellisyyttä, mutta pidetään lämpötilan, jossa amiini/alkylointiaineyhdistelmä alkaa hajota, alapuolella. Kun reaktio ei sisällä veden muodostumista, esimerkiksi yhdistelmän reaktio metyyliakrylaatin, dimetyyliglutaraatin, akroleiinin tai etyleenidikloridin kanssa, lämpötila on edullisesti alempi esimerkiksi 40-120 °C.

Polyfunktionaalisten yhdisteiden reaktiot amiini/tyydyttymätön alkylointiaine yhdistelmän kanssa suoritetaan yleensä sellaisenaan ilman liuotinta. Tarvittaessa voidaan käyttää korkealla kiehuva eireaktiivista liuotinta kuten dietyleeniglykolidibutyylieetteriä. Muut liuotinsysteemit ovat myös sopivia käytettäväksi, liuottimen tai liuotinsysteemin valinta on riippuvainen reaktioon valittujen yksittäisten reagenssien ja tuotetun polymeerin liukoisuudesta ja on alalla tunnettua. Puhallus, esimerkiksi tyellä, poistaa sopivasti reaktion ei-toivotut pienimolekyyllipainoiset sivutuotteet kuten veden, metanolin, ammoniakin ja etanolin.

Polyamiinipolymeeri sisältää tyydyttymättömän orgaanisen funktionaalisuuden tyydyttymättömästä alkylointiaineesta ja, jos reaktio on suoritettu sellaisenaan, se on yleensä laimennettu sopivalla liuottimella (edullisesti vedellä) ennen kuin reaktiolämpötila on alennettu pis-

teeseen, jossa reaktorin sisältö kovenee tai viskositeetti kasvaa vaikeasti siirrettävään pisteeseen. Esimerkiksi allyylisubstituoitun dietyleenitriamiinin reaktion adipiinihapon kanssa tapauksessa tuote on kiinteä huoneenlämpötilassa ja hyvin viskoosi 100 °C raakamuodossa, siksi lisätään edullisesti vettä reaktoriin ja sekoitetaan reaktorin sisältöön 125°C:ssa pitämään tuote virtaavana nesteenä. US patenttijulkaisut 3 058 873 (Keim et al.); 3 197 427 (Schmatz) ja 3 240 761 (Keim et al.) kuvaavat tällaista reaktiota ja on sisällytetty tähän viitteenä.

Märkälujuushartsin, jolla on on toivotut toimintaominaisuudet, kuten märkä- ja kuivalujuus ja työstö/valmistusominaisuudet kuten hallittu ja oikeaan aikaan tapahtuva viskositeetin kasvu tai siltautuminen huoneenlämpötilassa, tuottamiseksi on yleensä edullista saattaa reaktio täydelliseksi määritettynä halogenidi- tai jäämähappolukutit-rauksella (esitettynä milliekvivalentteina (meq.) kaliumhydroksidia (KOH) grammaa (g) näytettä kohti). Reaktio katsotaan täydelliseksi kun halogenidi- tai happoluku säilyy vakiona reaktiolämpötilassa vähintään tunnin tai kun halidi- tai happoluku saavuttaa jonkin aiemmin valitun luvun. Polyamiinipolymeerin valmistettuna amiinista, kuten allyylisubstituoitu dietyleenitriamiini, reagoineena polyfunktionaalisen yhdisteen, kuten adipiinihapon, kanssa, tapauksessa reaktiota jatketaan kunnes happoluku saavuttaa edullisesti arvon 1-50, edullisemmin 5-15 meq. KOH/g. Kun aiemmin valittu happoluku on saavutettu, reaktioväliaine edullisesti jäähdytetään ja lisätään reaktion sammuttamiseen sopivaa reagenssia, esimerkiksi vettä tapauksessa, jossa adipiinihappo reagoi bis(2-aminoetyyli)-allyyliamiinin kanssa, happolukuun 10 (raaka). polyamiinipolyamidin, tai minkä tahansa polymeerin, jonka viskositeetti on epämiellyttävän korkea, tapauksessa on yleensä miellyttävää käyttää riittävästi vettä liuottamaan poly-

meeri tuottaen lopullisen polymeerin paremmalla viskosi-teetilla.

Amiini/tyydyttymätön alkylointiaine -yhdistelmät (tästä eteenpäin tyydyttymätön yhdistelmä) sekoitetaan edullisesti tyydyttyneeseen polyamiiniin, jossa on 2-4, edullisesti 2-3, amiiniryhmää, kanssa ennen reagoimista polyfunktionaalisen yhdisteen kanssa. Tyydyttymättömän yhdistelmän painosuhte tyydyttyneeseen polyamiiniin on edullisesti vähintään 50 paino-% tyydyttymätöntä yhdistelmää 50 paino-%:ssa tyydyttynyttä polyamiinia, edullisemmin 70/30 100 prosenttia tyydyttymätöntä yhdistelmää; edullisimmin 80/20 90/10 ; vielä edullisimmin 85/15 - 90/10 (kaikki suhteet painossa). Tyydyttyneen polyamiinin läsnäolo antaa mahdollisuuden aminovedylle siltautua ja on mukana molekyyllipainon kasvatuksessa hypohalogeenihiapoke-reaktion jälkeisessä reaktiossa. Tällaiset polymeerit, jotka sisältävät 10-20 paino-% amiinia sisältäen sopivia primäärisiä tai sekundäärisiä typpiä, yleensä alentavat suuresti molekyyllipainon kasvulle tarvittua reaktioaikaa ja ovat tästä syystä suosittuja.

Lisäksi voi mikä tahansa polyamiinipolymeereistä olla reagoinut alkylointiaineen kanssa kuten dimetyylisulfaatin, metyylijodidin, dimetyylikarbonaatin, trimetyylioksoniumtetrafluoriboraatin, trietyylioksoniumtetrafluoriboraatin, metyyliitosylaatin, etyyliitosylaatin, dietyylisulfaatin, etyylijodidin, metyylibromidin, etyylibromidin ja niiden seosten. Näiden reagenssien uskotaan tuottavan kvaternäärisen amiinin polymeerirunkoon, kun ne reagoivat tertuäärisen amiinin kanssa.

Vaihtoehtoisesti polyaminopolymeeri on reagoinut sellaisen yhdisteen kanssa kuten glysidyyli-trimetyyliammoniumkloridi, (2-bromietyyli)-trimetyyliammoniumkloridi tai bromidi, (2-kloorietyyli)-trimetyyliammoniumkloridi tai muu yhdiste, jossa on kvaternäärinen amiiniryhmä molekyyllissä ja polyamiinipolymeerin kanssa reaktiivisia ryhmiä kuten

epoksidi- tai alkyylihalogenidiryhmät. Nämä molekyylit tuottavat kationiset (kvaternääriset) ominaisuudet polyamiinipolymeerimolekyylin haaroittuneeseen osaan (sivuketjuun) ennemmin kuin sen runkoon.

5 Kummassakin näistä mahdollisista vaiheista valmistaa kvaternäärisen amiinin sisältävä polyaminopolymeeri (kvaternärointi) alkylointiaineen moolisuhde teoreettiseen sekundääristen ja tertiääristen amiiniryhmien kokonaismäärään on sopivasti välillä 0,05:1 - 1:1 vastaavasti, edullisen alueen ollessa 0,1:1 - 0,5:1 ja edullisimman 0,2:1 - 10 0,4:1. Reaktio-olosuhteet tällaiselle alkyloinnille ovat alalla tunnettuja. Esimerkiksi dimetyylisulfaatin alkylointi vedessä atmosfäärisessä paineessa 2 tuntia 0 °C:ssa jonka jälkeen 30 minuuttia 60 °C:ssa (hajoittamaan reagoimaton sulfaatti) on miellyttävä. Glysidyylialkylointiaine 15 reagoi 25 °C:ssa useita päiviä; vesi on sopiva reaktioväliaine. Kummankin tyyppinen kvaternärisointi on sopivaa suorittaa keksinnön menetelmän vaiheen (b) jälkeen, edullisesti vaiheen (b) jälkeen ja ennen vaihetta (c). Koska 20 kvaternärisointi nostaa liukoisuutta veteen, kvaternärisointi aikaisin menetelmässä vaikuttaa myöhempiin vaiheisiin.

Kumpikin kvaternäärisen amiinin sisältävä polyaminopolymeeri tai polyamiinipolymeerit ilman kvaternäristä ryhmää reagoivat sopivasti hypohalogeeneihapokkeen tai halogeenin kanssa. Kvaternäristä amiinia sisältävän polyaminopolymeerin käyttämisen etu on siinä, että tällaiset hartsit eivät ole niin herkkiä pH:n muutoksille kuin polyaminopolymeerit ilman kvaternäristä ryhmää synteesin, 30 silloittumisen ja paperinvalmistuksessa käytön aikana. Vaiheessa, jossa polyaminopolymeeri saatetaan kosketuksiin halogeenin, hypohalogeeneihapokkeen tai niiden esiasteen kanssa, siten, että muodostuu halogeenihydriini tai dihalogeenifunktionaalisuuden sisältävä polyaminopolymeeri, 35 mikä tahansa hypohalogeeneihapoke on sopiva käytettäväksi.

Tällaiset hapot voidaan helposti tuottaa millä tahansa useista menetelmistä, joista on keskusteltu US patenttijulkaisuissa 3 578 400 (Wojtowicz et al.), 3 845 145 (Wojtowicz et al.) ja 4 520 159 (Maslanku), jotka on sisällytetty tähän kokonaisuudessaan, Esimerkiksi hypokloriittisuolojen (kuten natrium- tai kalsiumhypokloriitti) on sopivasti annettu reagoida hiilidioksidin kanssa pienessä määrässä vettä ja suuressa ylimäärässä liuotinta, edullisesti ketonia, kuten metyylietyyliketonia, siten, että liuotin uuttaa hypohalogeenihapokkeen vedestä, kun hapoketta muodostuu jättäen hypohalogeeni-ionit veteen (edullisesti käyttäen vettä 1-10 prosenttia liuottimen painosta). Edullisesti hypohalogeenihapoketta käytetään, kun se on valmistettu tai säilytetään pimeässä ja alhaisessa lämpötilassa kuten -5 - 0 °C ja edullisemmin käytetään 48 tunnin sisällä. Hypohalogeenihapoketta on sopivasti valmistettu ja käytetty missä tahansa niiden liuottimissa, edullisemmin liuottimissa, joka ei liuota vettä, kuten metyylietyyliketonissa, asetonitriilissä, metyyliasetaatissa, dietyyliketonissa, isobutyryliketonissa tai etyyliasetaatissa. Sellaiset veteen liukenevat liuottimet kuten asetoni ovat myös sopivia.

Vaihtoehtoisesti hypohalogeenihapoke on sopivasti valmistettu saattamalla halogeenikaasu, esimerkiksi kloori, kosketuksiin veden kanssa pH:ssa 7 (esimerkiksi kuplittamalla halogeeni veden läpi). Vaihtoehtoisesti hypokloorihapoketta on sopivasti valmistettu saattamalla halogeenikaasu, esimerkiksi kloori, kosketuksiin natriumhydroksidia sisältävän veden kanssa, kunnes pH putoaa 7:ään. Vedessä voi olla sopivasti liuenneena polyaminopolymeriä, kun vesi saatetaan kosketuksiin halogeenikaasun kanssa. Vielä eräs menetelmä sisältää halogeenimonoksidin liuottamisen veteen, joka voi mahdollisesti sisältää polymeriä tai voi olla sekoitettu polymerin sen jälkeen kun halogeenimonoksidin ja veden seos on valmistettu.

Hypohalogeenihiapokkeen uskotaan esiintyvän tasapainossa vastaavan halogeenin kanssa, esimerkiksi HOCl Cl₂:n kanssa. Halogeenin suhde hypohalogeenihiapokkeeseen riippuu liuoksen pH:sta. Esimerkiksi matalassa pH:ssa (1-2) kloori/hypokloorihiapokeliuos sisältää 50 mooliprosenttia klooria suhteessa hypohalogeenihiapokkeeseen, ja pH:ssa 7 se sisältää pääasiassa hypohalogeenihiapoketta. Näin ollen, jos klooria kuplitetaan veteen pH:ssa 7 muodostunut liuos sisältää pääasiassa HOCl:a. Sekä halogeeni että hypohalogeenihiapoke ovat sopivia käytettäväksi keksinnön käytössä, mutta kloori on suositumpi, koska sitä tavanomaisesti käytetään vedessä ja sen uskotaan olevan reaktiivin osaslaji. Polyaminopolymeerin annetaan edullisesti reagoida hypohalogeenihiapokkeen kanssa vesiliuoksessa, edullisemmin pH säädettyinä arvoon 0-9, edullisemmin alle 7:än välttämättä hypohalogeenihiapokkeen reaktio amiiniryhmän kanssa tuottamaan halogeeniamineja. Kun polyaminopolymeeri on käytettäväksi sovellutuksessa, jossa kirkas väri on suosittu, pH on edullisemmin pidetty alle 3:ssa, edullisimmin 2-3:ssa. Mikä tahansa happo mukaanlukien muurahaishappo on sopiva käytettäväksi pH:n säätämiseen, edullisesti se on epäorgaaninen happo kuten vetykloridi-, typpi-, perkloori- tai rikkihappo, edullisimmin vetyhalogenidihappo; vielä edullisemmin vetykloridihappoa (HCl) käytetään tuottamaan pienin väri lopullisessa polyaminopolymerissä. Edullisessa menetelmässä hypohalogeenihiapoke valmistetaan liuotuksessa ja lisätään polyaminopolymeerin vesiliuokseen, jonka pH on 2-3. Näin keksinnön menetelmän edullisesti kuvattu sisältävän vaihe (e) vaiheiden (b) ja (c) välissä halogeenihydriini tai dihalogeenifunktionaalisuuden sisältävän polyaminopolymeerin pH:n alentamiseksi.

Vaikka mitä tahansa epäorgaanista happoa voidaan käyttää pH:n säätämiseen HOCl reaktion aikana, on havaittu että HCl:n käyttö kasvattaa suuresti tuotetun hartsin molekyyliapainon kasvun nopeutta verrattuna nopeuksiin hart-

seilla, jotka on valmistettu säätämällä pH:ta muulla hapolla kuten rikkihapolla. 0,01-10, edullisesti 0,1-5, edullisemmin 1-3 paino-%:n suolaa lisääminen ennen siltautumisvaihetta lisää myös hartsin siltautumisen nopeutta suuremmaksi kuin havaittu, kun suolaa ei käytetty. Jos suola lisätään ennen kuin pH säädetään 2:een muut epäorgaaniset hapon kuin rikkihappo ovat sopivia käytettäväksi. Mitä tahansa kloorisuolaa on tavanomaisesti käytetty tähän tarkoitukseen, mutta alkalimetallikloridit ovat edullisimpia ja natriumkloridi on edullisempi saatavuuden ja tehokkuuden takia.

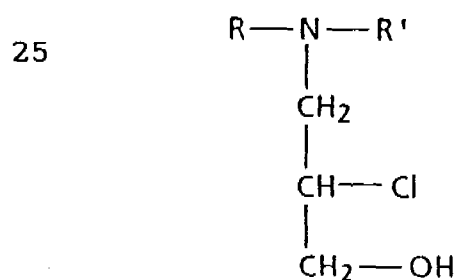
Tyydyttymättömän funktionalisoidun polyaminopolymeerin ja hypohalogeenihiapokkeen reaktioseos pidetään edullisesti riittävän alhaisessa lämpötilassa ehkäisemään hypohalogeenihiapokkeen nopea hajaantuminen, edullisesti -15 - 45 °C, edullisemmin 5-0 °C. Lämpötila pidetään riittävän reaktioajan sallimaan hypohalogeenihiapokkeen reagoida 70-100 % täydellisyyteen, edullisesti 85-100 % täydellisyyteen, edullisimmin 90-100 % täydellisyyteen. Reaktion ajaminen suhteellisen korkeaan täydellisyyden asteeseen funktionalisoi polymeerin ja minimoi hypohalogeenihiapokejäämät. Vaihtoehtoisesti jäänyt hypohalogeenihiapoke poistetaan edullisesti menetelmällä, joka on alalla tunnettu, kuten reaktiolla bisulfaatin kanssa. Tavanomaisesti tällaiset reaktioajat ovat 2-4 tuntia. Alkuperäisen reaktioajan jälkeen reaktioseos nostetaan huoneenlämpötilaan ja sekoitetaan riittävä aika, jotta hypohalogeenihiapokepitoisuus voi saavuttaa alle 0,05 prosenttia jodometrisesti, kuten on kuvattu teoksessa Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16. ed., American Public Health Association, Washington, DC. 1985, s 298. Jos reaktiossa käytetään veteenliukenemattomia ei-vesiliuottimia, liuottimet poistetaan menetemillä, jotka ovat alalla tunnettuja, kuten pursetislaus, vakuumistriippaus, typpipuhallus ja/tai fysikaalinen erotus; ja tuotettu ha-

logeenihydriini tai dihalogeenifunktionalisoitu polyaminopolymeeri kerätään vesiliuokseen.

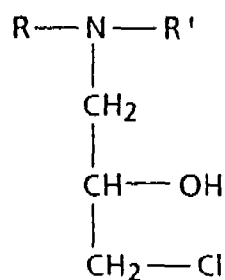
Tyydyttymättömyyden maksimireaktion saavuttamiseksi on edullista, että hypohalogeenihapokkeen käytetty moolimäärä on suunnilleen yhtäsuuri mooliosuuksin verrattuna tyydyttymättömyyteen polyaminopolymeerissä. Edullisemmin hypohalogeenihapoketta on läsnä moolimäärä 90-110 prosenttia tyydyttymättömyyteen ekvivalentista moolimäärästä. Hypohalogeenihapokkeen määrä pitäisi lisätä polymeeriin yhden tunnin aikana, edullisemmin alle 30 minuutissa, edullisimmin 15 minuutissa.

Polyaminopolymerin reaktio hypohalogeenihapokkeen, halogeenin tai jommankumman esiasteen kanssa on kuvattu hypokloorihapokkeen reaktiolla alyylifunktionalisoidun polyamiinipolymerin kanssa. Tällaisen reaktion reaktiomekanismia ei ymmärretä täysin. Tätä keksintöä ei rajoita mikään oletettu mekanismi tai teoria. Kuitenkin keskustelu reaktiosta on annettu kuvaamaan reaktiota ja sen uskotaan kuvaavan nykyistä tunnettua kirjallisuutta yhtä hyvin kuin kemiallisten reaktioiden analyysellä.

Reaktio tuottaa teoriassa tertiäärisen typen, jossa on halogeenihydriinifunktionaalisuuksia kuten on kuvattu seuraavissa rakenteissa:



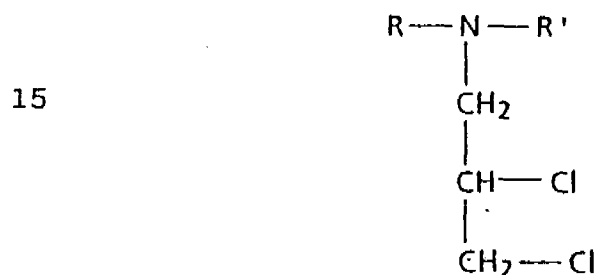
Kaava (I)



Kaava (II)

jossa Cl on kloori ja R ja R' sisältävät polyaminopolymerin. Uskotaan, että halogeenihydriinin muodostuminen on edullista pH alueella 5-7. Tästä reaktiomekanismista on

keskusteltu yksityiskohtaisesti US patenttijulkaisussa 4 354 006 (Bankert), joka on sisällytetty tähän viitteenä kokonaisuudessaan. Kirjallisuuden mukaan (esimerkiksi Handbook of Chlorination, G.C. White, 2. painos, Van Nostrand, New York, 1986, sivu 361) pH:ssa 2 tasapaino hypokloorihapokkeen (HOCl) ja kloorin välillä on enemmän kuin 50 % klooria. Tässä pH:ssa noin 50 % polyaminopolymerin lisäystä HOCl:sta muuttuu molekulaariseksi klooriksi, joka sitten reagoi allyylifunktionaalisuuden kanssa muodostaen rakenteiden I ja II kloorihydriinit ja seuraavalla rakenteella kuvatus dihalogeenifunktionaalisen ryhmän:



Kaava (III)

jossa Cl on klooriatomi ja R ja R' sisältävät polyamiinipolymeerin. Halogeeniryhmiä vierekkäisissä hiiliatomeissa kuten on kuvattu kaavassa III, kutsutaan tässä dihalogeeni- tai lähekkäisiksi dihalogeenifunktionaaliseksi ryhmiksi.

Dikloori ja/tai kloorihydriinifunktionaalisuuden muodostuminen, kun reaktio on suoritettu pH:ssa 1,25, on havaittu seuraavasta ydinmagneettisesta resonanssi (NMR) tiedosta: keksinnön reaktiotuotteen, joka on muodostunut allyylifunktionalisoidusta polyaminopolyamidista ja HOCl:sta, hiili-13NMR osoittaa, että polyaminopolyamidiin on muodostunut seos funktionaalista ryhmistä. NMR-spektri on suunniteltu osoittamaan kaikki hiiliatomit, joissa on pariton määrä protoneja tai vetyatomeja, nega-

tiivisina tai alapiikkeinä. Kuvatun funktionalisoidun polyaminopolyamidin kemiallinen koostumus on sellainen, että vain yhdessä polymeerin hiiliatomissa on pariton määrä vetyjä. Kaikki kemialliset siirtymät ovat miljoonasosina (ppm) suhteessa ulkoiseen terametyylisilaani (TMS) standardiin vedessä.

Piikit arvoilla 27,4183 ja 37,9243 ovat tyypillisiä difunktionaaliselle karboksyylihapolle polyaminopolyamidin rungossa. Piikkien arvoilla 49,1090 ja 37,4421 uskotaan vastaavan hiiliä polymeerirungon polyamiinio-osassa. Leveä piikki arvolla 57,4932 kuvaa allyylihiiltä tyydyttämättömässä alkylointiaineessa, joka on muuttunut HOCl:lla halogeenihydriini- ja/tai dihalogeenifunktionaaliseksi ryhmäksi.

Loput piikit spektrissä ovat kahdesta hiiliatomista näin funktionalisoituneessa alefiinisessä ryhmässä (allylikloridi tässä tapauksessa). Nämä kaksi hiiliatomia ovat suhteessa hydroksyyliin ja klooriin kolmessa mahdollisessa yhdistelmässä. Kaksi piikkiä arvoilla 59,1947 ja 60,0775 vastaavat kahta terminaalihiiiltä sisältäen klooriatomin ja viereisessä hiilessä joko kloorin tai hydroksyylin. Hydroksyyli ryhmän sisältävä terminaalihiihihiili atomi antaa piikin arvolla 66,1882. Kaikkiin näihin hiiliin on sitoutunut kaksi vetyatomia.

Negatiiviset piikit ovat tunnusomaisia yksittäisille hiiliatomeille, joissa on yksi vety ja kloori tai hydroksyyli. Kaksi piikkiä arvoilla 58,5035 ja noin 57 kuvavat vierekkäisiä hiiliatomeja, joihin kumpaankin on liittynyt kloori. Viimeinen piikki arvolla 67,8781 kuvaa hiiliatomia, jossa on hydroksyyli ryhmä.

Kuvattu keksinnön polyfunktionaalinen polyaminopolymeeri on käsitelty emäksellä tekemään viskositeettia ja muodostamaan vesiliukoinen siltautunut polyamiinipolymeeri. Sitten määritettiin uudelleen NMR. Tämän polymeerin

NMR ilmaisee hiilirungon jääneen muuttumattomaksi ja antaa piikit arvoilla 27,4190, 37,4474, 37,9599 ja 49,1527. Kuitenkin kaikki piikit, jotka kuvaavat hiiliatomien liittymistä klooriin ovat kadonneet. (Reaktio-olosuhteissa näiden odotettaisiin reagoivan muodostaen siltoja ja/tai epoksidgeja tai hydrolisoitua hydroksyyliyhmiiksi). Piikit arvoilla 59,2191 ja 59,0101 kuvaavat hiiliatomeja liittyneenä typpi-atomiin sillassa. Uusien piikkien arvoilla noin 67,5 ja 68,6333 uskotaan kuvaavan hydrolysoituneita hiiliatomeja, joissa ennen oli kloorisubstituentti ja nyt on hydroksyyli-ryhmä tai epoksidi, ja siten siirtyneet alemmaksi.

Kaupallisen vesiliukoisen polyamiinipolymeerin (saatavilla kaupallisesti Hercules Incorporated:lta tavaramerkillä Kymene 557) osoittaa selvän rakenteellisen eron polyfunktionaalisesta polyaminopolymeeristä. Runkohiilet ovat samanlaisia piikeillä 26,5124, 27,3495, 36,0645, 36,1852, 37,9933 ja 48,6721 esittäen dikarboksyyliryhmiä ja polyamiinipolymeeriryhmiä rungossa. Kaksi piikkiä arvoilla 60,6449 ja 62,2148 vastaavat hiiliä (epikloorihydriinistä) sisältyen siltoihin ja siten liittyneenä typpi-atomeihin.

Erittäin huomattava ero Kymene 557:n polyamiinipolymeerin näytteen ja tämän keksinnön polyfunktionaalisen polyaminopolymeerin välillä on se, että Kymene 557 polyaminopolymeeri sisältää atsetidiumfunktionaalisen ryhmän, jonka ilmaisee tyypilliset piikit arvoilla 61,6237 ja 75,5836. Nämä piikit vastaavat niitä, jotka on raportoitu US patenttijulkaisussa 4 341 887, joka raportoi piikit arvoilla 59,8 ja 75,0 (esimerkki 5 sivu 5 rivi 45) kahdentyyppisiksi hiiliksi funktionaaliseksi atsetidiumryhmässä. Tämän keksinnön polyaminopolymeereissä ei edullisesti ole tätä funktionaalista ryhmää.

Keksinnön polyaminopolymidit ovat edullisesti silloittuneet siten, että viskositeetti kasvaa edul-

lisesti vähintään 5 % määritettynä Brookfield Viscometer:llä, #2 varrella nopeudella 60 rpm (kierrosta minuutissa). Ristiinliittymistä kontrolloidaan siten, että geelipistettä ei saavuteta, jolloin polymeerijää vesiliu-

5 koiseksi; edullisemmin viskositeetti kasvaa 5 prosentista 300 prosenttiin. Silloittuminen saavutetaan edullisesti tavoilla, jotka ovat alalla tunnettuja ja edullisesti tavoilla, jotka on kuvattu tässä. Kovettimia ja silloittamisaineita käytetään sopivasti. Kun polyaminopolymeeri

10 sisältää dihalo- tai halogeenihydrinifunktionaalisuuden pH:n kasvu aiheuttaa molekyyllipainon kasvun viitaten silloittumiseen.

Polyaminopolymeerin, jossa on halogeenihydrini- tai dihalogeenifunktionaalisuus, pH:ta nostetaan riittä-

15 västi aiheuttamaan molekyyllipainon kasvu, joka havaitaan viskositeetin nousuna. pH nostetaan tavallisesti arvosta 0-3 (pH aiheutuen esimerkiksi hypokloorihapokkeen reaktiosta esimerkiksi allyylifunktionaalisuuden kanssa) arvoon 5-11 riittäväksi ajanjaksoksi kasvattamaan polymeerin

20 molekyyllipainoa. Edullisesti erilaiset läsnäolevat funktionaaliset ryhmät (esimerkiksi halogeenihydrinit) muuttuvat myös reaktiivisiksi funktionaalisiksi ryhmiksi (oletettavasti epoksideiksi) ennen syöttämistä massaliuokseen. Molekyyllipainon kasvu liittyneenä pH:n nousuun sallii optimaalisen märkälujuustoimintakyvyn. Joko orgaanisia tai epäorgaanisia emäksiä voidaan käyttää nostamaan pH arvoon

25 4-10, edullisemmin arvoon 5-8, edullisimmin arvoon 6-7. Nämä alueet sallivat kasvavasti hallitun molekyyllipainon kasvun pitäen hartsin liukoisena (veteen). Polyaminopolymeerin liukoisuus veteen on edullisesti vähintään 1 paino-% hartsia vedessä, edullisemmin vähintään 10 paino-%.

30 Emäkset, jotka ovat sopivia sisältävät alkalimetallihydroksidit, karbonaatit ja bikarbonaatit, kalsiumhydroksidin, pyridiinin, trimetyyliamiinin, tetrametyyli-

ammoniumhydroksidin, bentsyyli-*trimetyyli*ammoniumhydroksidin, trietanoliamiinin ja niiden seokset.

pH:n noston aikana molekyylipainon kasvattamiseksi halogeenihydridi- ja/tai dihalogeenifunktionaalisuuden
 5 uskotaan reagoivan useilla mekanismeilla. Yksi esimerkki sisältää sekundäärisen tai tertiäärisen aminoryhmän reaktion halogeenihydriini- tai dihalogeenifunktionaalisen ryhmän kanssa epoksidifunktionaalisuudeksi käyttäen esimerkiksi emästä, kuten natriumhydroksidia ja mahdollisesti epoksidin jatkoreaktion saatavilla olevan aminovedyn kanssa
 10 molekyylipainon kasvattamiseksi yhtä hyvin kuin mahdollista myöhemmät vaiheet reaktiolle massan/paperin kanssa kuivausvaiheen aikana. Tertiääristen tyyppien läsnäollessa epoksidifunktionaalisuuksien uskotaan reagoivan keskenään muodostaen eettereitä, reaktion uskotaan olevan yksi silloittumismekanismi, kun esimerkiksi bis(2-aminoetyyli)-allyyliamiinia käytetään polyaminopolymeerin synteesissä. Tertiääriset tyypet voivat reagoida halogeenihydriinin ja/tai dihalogeenin kanssa muodostaen kvaternäärisiä
 15 tyyppejä silloittumisen aikana. Vielä eräs mahdollinen reaktio on dihalogeenifunktionaalisuuden reaktio saatavilla olevien aminoryhmien kanssa (primäärisen ja sekundäärisen ja tertiäärisen) polymeerissä kasvattaen molekyylipainoa.

25 Kun haluttu molekyylipaino on saavutettu silloittumisella hartsi edullisesti stabiloidaan estäen geeliytymisen. Polymeerin stabiloimiseksi lisätään vettä laimentamaan hartsia edelleen ja pH alennetaan arvosta 6, edullisesti 5, edullisimmin pH:sta 5 arvoon 2-3, edullisesti
 30 pH:sta 4 pH:hon 3. Tämä pH:n alentaminen suoritetaan sopivasti lisäämällä muurahais-, rikki-, typpi-, perkloori tai vetykloridihappoa, edullisesti vetykloridihappoa.

Kovettumisen kiihdytintä tai silloittamisainetta parantamaan molekyylipainon kasvatusta ja samanaikaista
 35 viskositeetin kasvua lisätään mahdollisesti polyaminopoly-

meeriin, jossa on halogeenihydridi- tai dihalogeeniryhmiä. Sopivat kiihdyttimet ja aineet sisältävät polyfunktionaalisia yhdisteitä, jotka kykenevät reagoimaan polyaminopolymeerin kanssa. Kovettumisen kiihdyttimet, joita käytetään hyödyllisesti tässä keksinnössä, sisältävät alifaattisia ja aromaattisia polyamineja kuten etyleenidiamiinin; propyleenidiamiinin; butyleeniduamiinin; 1,6-heksadiamiini; ja p-fenyleenidiamiinin; 3,3'-bifenyleenidiamiinin; 1,2,3-bentseenitriamiinin; tripropyleenitetramiinin; trietyleenitetramiinin; dietyleenitriamiinin; heptetyleenioktamiinin; ja 2,3-diamino-2-metyylibutaanin. Alkanoliamiinit ovat myös sopivia käytettäväksi kovettumisen kiihdyttiminä. Esimerkit sopivista monoalkanoliamineista sisältävät monoetanoliamiinin, monoisopropanoliamiinin, ja N,N-dietyylietanoliamiinin. Esimerkit sopivista dietanoliamineista sisältävät dietanoliamiinin, diisopropanoliamiinin, N-metyyldietanoliamiinin ja N-fenylietanoliamiinin. Muut sopivat kovettumisen kiihdyttimet sisältävät aminoetyylipiperatsiinin, aminoetyylietanoliamiinin, hydroksietyylipiperatsiinin ja N,N-dietyylietyleenidiamiinin. Polymeeriset kovettumisen kiihdyttimet sisältävät esterien polyfunktionaalisten happojen, joissa on 2-10 hiiltä, sisältäen adipiini ja glutaarihapot ja niiden esterit, reaktiotuotteet polyfunktionaalisten amiinien kanssa, kuten ne, jotka ovat hyödyllisiä tämän keksinnön käytössä.

Vaihtoehtoisesti silloittuminen voidaan suorittaa ennen reaktiota hypohalogeenihapokkeen tai halogeenin kanssa. Polyaminopolymeeri valmistetaan amiini/tyydyttymätön alkylointiaine -yhdistelmästä ja polyfunktionaalista yhdisteestä, kuten edellä on kuvattu ja sitten käytetään silloittamisainetta, joka on reaktiivinen amiiniryhmän kanssa. Sopivia silloittamisaineita ovat kaikki yhdisteet, jotka ovat reaktiivisia kahdesta kohdasta polyamiinipolymeeriin, edullisesti yhdisteet, joissa on kaksi

reaktiivista ryhmää kuten kaksi halogeeniatomia, edullisemmin alkyyliyhdiste (edullisesti 2-4, edullisemmin 2-4 hiiliatomia), jossa on vähintään kaksi, edullisimmin kaksi halogeeniatomia. Kun bromi on edullisin halogeeni, 5 koska se reagoi alemmissa lämpötiloissa kuin vastaava klooriatomi, klooriatomit ovat myös hyödyllisiä keksinnön käytännössä. Esimerkinomaiset silloittamisaineet sisältävät 1,2-dikloorietaania, sukkinyylikloridia, malonyylikloridia ja vastaavia bromiyhdisteitä, edullisesti 1,3-10 diklooripropaania tai 1,3-dibromipropaania, edullisimmin 1,3-dibromipropaania. Silloittamisainetta käytetään sopivasti mikä tahansa riittävä määrä tuottamaan silloittuminen, edullisesti riittävä silloittuminen tuottamaan haluttu viskositeetti, mutta kun käytetään paperin lisäaineena edullisesti riittämätön viskositeetti muodostamaan geeliä, edullisimmin käytetään riittävästi silloittamisainetta tuottamaan 3-18 % silloittuminen, tämä vastaa 1,5-15 9,0 mooliprosenttia silloittamisainetta laskettuna sekundaarisista amiiniryhmistä polyaminopolymeerissä. Silloittamisaine reagoi tyydyttymättömän polyaminopolymeerin kanssa olosuhteissa, jotka ovat alalla tunnettuja tällaiselle reaktiolle, kuten edullisesti lämpötiloissa 20-80 °C, edullisemmin 20-50 °C, missä tahansa tavanomaisessa paineessa, edullisesti atmosfäärisessä paineessa. Koska 25 polyamiinipolymeeri on yleensä tuotettu vedessä, vesi on edullinen liuotin silloittamiselle, mutta ei välttämätön; muut liuottimet polymeerille ja reagensseille ovat sopivia.

Silloittaminen ennen reaktiota halogeenin, hypohalogeenihapokkeen tai niiden esiasteen kanssa on edullista 30 tuotteen stabiiliudelle. Sillat ovat alkyyliiliitoksia, ennemmin kuin sidottuja hydroksyyliamiinisiltarakenteita ja ovat siksi stabiilисempia matalemmissa pH:ssa kuten pH:ssa alle noin 3,0. Tällaiset polymeerit ovat stabiilисempia esimerkiksi varastoitaessa, erityisesti koska sopi- 35

vat varastointiolosuhteet lisäsilloittumisen välttämiseksi kloorihydriini- tai epoksidifunktionaalisuuden kautta, edullisesti alle pH:n 3,5, eivät ole optimaaliset epoksidifunktionaalisuuden sisältävän polymeerin stabiilisuudelle (edullinen retentiolle paperilla) polymeerien säilyttämiseksi, joissa on beetahydroksiamiinifunktionaalisuus, jotka molemmat hydrolysoituvat mainitussa pH:ssa.

Sillottamisaineen käyttö reagoimaan amiini/tyydyttymätön alkylointiaine yhdistelmästä ja polyfunktionaalista yhdisteestä tehdyn polyaminopolymeerin kanssa sallii myös silloittamisaineen määrän hallitsemisen ja siten molekyylipainon hallitsemisen. Näin ollen suurimolekyylipainoiset hartsit, kuten molekyylipainoltaan 100 000 tai enemmän olevat, valmistetaan sopivasti keksinnön menetelmällä. Vaihtoehtoisesti tai lisäksi tyydyttymättömyyden esivalitut määrät ovat jäljellä polymeerissä, joten polymeerit ovat sopivia sovellutuksiin, joissa vaaditaan tyydyttymättömyyttä, kuten UV (ultravioletti) kovettamiseen tai elektronisuihkusäteilytykseen.

Tällaiset silloittuneet polyaminopolymeerit ovat sopivia edelleen funktionalisoitavaksi muodostaen halogeenihydriini- tai minkä tahansa muun halutun funktionalisuuden, kuten reaktioilla, joista on aiemmin keskusteltu polymeerin kvaternärisoimiseksi ja/tai halogeenihydriini- tai dihalogeenifunktionaalisuuden muodostamiseksi. Erityisesti stabiili polymeeri, jossa on dihalogeeni- tai halogeenihydriinifunktionaalisuus, muodostetaan reagoittamalla silloittunut polyaminopolymeeri halogeenin, hypohalogeenihapokkeen tai niiden esiasteen kanssa, kuten edellä on kuvattu. Tällainen polymeeri kvaternärisoidaan edullisesti jommalla kummalla edellä esitetyllä menetelmällä reaktiolla halogeenin, hypohalogeenihapokkeen tai niiden esiasteen kanssa. Kvaternäroinnin alkylointiaineella, kuten dimetyylisulfaatilla, on havaittu tapahtuvan korkeammassa pH:ssa kuin 5,6, edullisimmin pH:ssa 9, maksimi kvaternäroinnik-

si. Korkeampi pH sallii emäsreaktion hydrohalogenidin kanssa (esimerkiksi HCl, HBr), joka on muodostunut silloittumisen aikana käytettäessä halogeenialkyyliyhdistettä. Kun polymeeri silloitetaan ja sitten reagoitetaan halogeenin, hypohalogeenihapokkeen tai niiden esiasteen kanssa, polyaminopolymeerin, jossa on halogeenihydriinifunktionalisuus tai lähekkäinen dihalogeenifunktionalisuus, pH:n nostamisvaihe riittäväksi aiheuttamaan molekyyli-
 5 lipainon kasvu on valinnainen. Kun pH:n nosto on valinnainen, on toivottavaa nostaa pH edullisesti arvoon 5-11, edullisemmin 7,5-10,5, ajanjaksoksi, joka on 5 tai 10 minuutista useisiin tunteihin, ennen lisäämistä puumassaan aiheuttaen epoksidin muodostuminen halogeenihydriinifunktionalisuudesta. eposidiryhmien udkotaan reagoivan massan
 10 kanssa ja on havaittu märkälujuuden paraneminen. Koska polymeeri tulee enemmän aktiiviseksi massan kanssa pH:n nostamisen menetelmää kutsutaan "emäsaktivoinniksi".

Lämpöasettavat polyamiinipolymeerit, jotka on valmistettu keksintöä käyttämällä, voidaan käyttä sellaise-
 20 naan tai edelleen reagoineena muodostaen hyödyllisiä johdannaisia, kuten antistaattisia polymeerejä tai silloittamisaineita karboksyloiduille hiloille. Sopivat reagenssit ovat alalla tunnettuja kuten US patenttijulkaisussa 4 520 159 esiteltyt, erityisesti sen esimerkissä 5.

25 Polymeerit voidaan syöttää paperiin tai muihin selluloosatuotteisiin ruiskuttamalla, kastamalla, astiamenetelmillä tai muilla sovellutusmenetelmillä; ja selluloosatuotteet voidaan samanaikaisesti kuivata lämmön kanssa tai ilman, edullisesti lämmön kanssa, silloittamaan polymeerit
 30 ennen kuin se tulee veteen liukenemattomaksi. Tuotetulla selluloosatuotteella on noussut märkä ja kuiva lujuus verrattuna tuotteeseen, joka on valmistettu samalla menetelmällä samoista kuiduista ilman polyaminopolymeeriä; siksi tällä keksinnöllä valmistetut hartsit ovat sopivia käytet-
 35 täväksi päällystyspapereissa, kuten käärepapereissa ja

pakkauspapereissa parantamaan sekä märkä- että kuivalu-
juutta. Polyaminopolymeerejä on edullisesti 0,1-5 % sel-
luloosatuotteen, edullisesti paperin, painosta.

Edulliset menetelmät tällä keksinnöllä valmistet-
5 tujen polymeerien lisäämiseksi paperiin ovat sisäinen li-
sääminen massaan, ennen arkin muodostusta. Laimennettu tai
konsentroitunut sartsiliuos voidaan lisätä massaliuokseen
(massan pitoisuus voi vaihdella, edullisesti massapitoi-
suus yli 0,5, edullisemmin 1-2 paino-%) missä tahansa so-
10 pivassa vaiheessa ennen arkinmuodostusta (arkitusta).
Tällaiset vaiheet sisältävät sekoitus, massalaatikko,
Jordankone, perälaatikko jne. Kun hartsi on lisätty mas-
sasta muodostetaan arkkeja ja kuivataan alan käytännön
mukaisesti.

15 Paperilla, joka on valmistettu käyttämällä tätä
keksintöä käyttämällä valmistettuja hartseja, on edul-
lisesti riittävä märkälujuus ollakseen sopivaa useimpiin
sovellutuksiin kun se tulee koneesta, joita kutsutaan
teollisuudessa nimikkeellä "off-the-machine". Kun paperin
20 kovettuminen jatkuu märkälujuuden kehittyminen jatkuu kas-
vaen tiettyyn maksimiin tavallisesti 2-4 viikon jälkeen.
Paperin jälkikovettaminen huoneenlämmössä kovettumisen
jälkeen lämpökäsittelyllä 50-150 °C:n lämpötilassa 10-120
minuuttia myös nostaa paperin märkä- ja kuivalujuusominai-
25 suuksia edelleensilloittumisen vuoksi.

Tätä keksintöä käyttämällä valmistetut hartsit li-
sätään sopivasti massaan yhdistettynä muihin lisäainei-
siin, kuten märkä- tai kuivalujuusaineisiin, tärkkelykseen
tai karboksimeetyyliselluloosaan edelleen parantamaan pape-
30 rin märkä- ja kuivalujuusominaisuuksia. Muita paperin
lisäaineita voidaan myös käyttää yhdistettynä tätä kek-
sintöä käyttämällä valmistettuihin hartseihin edelleen
parantamaan paperin muita ominaisuuksia.

Tätä keksintöä käyttämällä valmistetuilla polyami-
35 nopolymeereillä, erityisesti polyaminopolymideilla on

useita etuja muihin polyaminopolymeereihin nähden, jotka
 on valmistettu joko epikloorihydriinin reaktiolla poly-
 amiinipolyamidin kanssa tai tyydyttymättömän alkylointiain-
 neen reaktiolla ja samanaikaisella funktionalisoinnilla
 5 polyamidien kanssa. Kaikki reagoimaton tyydyttymätön alky-
 lointiaine poistetaan helposti amiini/alkylointiainereak-
 tioseoksesta, eliminoimalla reagoimattomat pienimolekyyli-
 set alkylointiaineet (erityisesti pienimolekyyllipainoiset
 halogenidit, kuten epikloorihydriini, allyylikloridi, 1,3-
 10 dikloori-2-propanoli) lopullisesta tuotteesta, siten pie-
 nentämällä mahdollisten ympäristö- ja/tai myrkkyyvaikutus-
 ten merkistystä. Edullisesti tuotetussa polyaminopolymeer-
 rissä ei ole havaittavia määriä pienimolekyyllipainoisia
 halogenideja (esimerkiksi molekyyllipaino alle 200) tai
 15 epihalogeenihydridejä. Keksintöä käyttämällä valmistetut
 polyaminopolymeerit antavat edullisesti paremmat märkä- ja
 kuivaluujuden polymeerin määrillä 0,1-5, edullisesti 1-3
 prosenttia paperin painosta verrattuna kaupallisesti saa-
 tavilla oleviin märkälujuushartseihin. Pitoisuuksilla 1-
 20 5 paino-% märkälujuus määritettynä TAPPI standardien T205
 ja T220 menetelmillä kasvaa edullisesti vähintään 200 pro-
 senttia verrattuna samanlaiseen paperiin, joka on valmis-
 tettu samalla menetelmällä samoista kuiduista ilman poly-
 aminopolymeerejä. Säättämällä tyydyttymättömän amiinin
 25 määrää polymeerirungossa yhtä hyvin, kuin valvomalla läm-
 pötilaa ja kloridi-ionipitoisuutta, reaktiosynteesiä voi-
 daan helposti kontrolloida estäen geeliytymisen molekyylipainon kasvuvaiheen (silloittumisen) aikana. Säättämällä
 pH arvoon 2 ennen hypohalogeenihapokereaktiota hartsin
 30 väri muodostuu paljon alhaisemmaksi erinomaisilla märkä-
 ja kuivalujuusominaisuuksilla.

Tämän keksinnön menetelmällä on myös se etu, että
 se sallii tyydyttymättömyyden asteen säätämisen halutuksi
 polymeerissä säätämällä tyydyttyneen amiinin, jota käyte-
 35 tään amiini/tyydyttymätön yhdiste -yhdistelmässä silloit-

tamiseen, annosta, jos sitä on. Lisäksi voidaan määrätä liittyykö tyydyttymättömyys sekundääriseen vai tertiääri-
seen aminoryhmään valitsemalla erityinen amiini/tyydyt-
mätön yhdiste(-yhdistelmä). Nykyiset kaupalliset menetel-
mät luottavat sattumanvaraiseen reaktioon esimerkiksi epi-
kloorihydriinin tai tyydyttymättömän alkylointiaineen ja
polymeerissä jo olevien sekundääristen ja tertiääristen
amiinien välillä. Näin ollen nämä nykyiset menetelmät
mahdollistavat polymeerien ominaisuuksien pienemmän kont-
rollin.

Tämän keksinnön lisäetu on mahdollisuus tuottaa
lineaarisia polyaminopolymeerejä, kun bifunktionaalisia
yhdisteitä, kuten puhdasta bis(2-aminoetyyli)allyyliami-
nia, reagoitetaan difunktionaalisen hapon tai muun difunk-
tionaalisen yhdisteen kanssa. Bis(2-aminoetyyli)allyyli-
amiinissa on vain kaksi primääristä aktiivista terminaali-
aminoryhmää, jotka kykenevät reagoimaan dihapon kanssa
tuottaen lineaarisen polyaminopolymeerin. Nykyinen mene-
telmä alalla on reagoittaa polyfunktionaalisia polyamine-
ja, kuten dietyleenitriamiinia, jossa on kolme reaktiivis-
ta sijaa, jotka voivat reagoida dihapon kanssa, tuottaen
haaroittuneita polyaminopolyamideja, kun sekundääriset
aminoryhmät reagoivat funktionaalisten dihaporyhmien
kanssa. Nämä voivat tuottaa pienempimolekyyllipainoisia
tuotteita. Esimerkiksi massakeskimääräinen molekyylipaino
kaupalliselle Kymene 557 polyaminopolymeerille on noin
6600 määritettynä geelipysäytyskromatografialla (GPC)
käyttäen polypropyleeniglykolistandardia GPC:ssä on Varian
Associates Inc:lta kaupallisesti saatavalla Spherogel TSK
2000 P.W.:llä pakattu kolonni ja eluenttina käytetään 0,1
M ammoniumasetaattia 1:1 painosuhteella metanolissa ja
vedessä virtausnopeudella 0,5 ml/min ja lämpötilassa
40 °C. Näytehartsi syötetään pitoisuudella 1 paino-% in-
jektointitilavuus 50 µl (mikrolitraa) käyttäen propyleeni-
glykolistandardia ja ultraviolettidetektoria (UV). Lopul-

linen märkälujuushartsin valmistettiin tämän keksinnön käyttä-
 tännön mukaisesti 96,8% puhtaan bis(2-aminoetyyli)alkyyli-
 amiinin reaktiolla adipiinihapon kanssa ja sen jälkeen
 reaktiolla HOCl:n kanssa, tuottaen tuotetta, jonka mas-
 5 sakeskimääräinen molekyylipaino oli 11900, miltei kaksi
 kertaa niin suuri kuin kaupallisella tuotteella.

Seuraavat esimerkit on annettu kuvaamaan, mutta ei
 rajoittamaan keksintöä. Kaikki prosentit ja osat ovat
 painossa ellei toisin ole ilmoitettu. Keksinnön esimerkit
 10 (Ex.) on merkitty numeroilla kun vertailunäytteet (C.S.)
 on merkitty kirjaimilla.

Tyyppiesimerkki:

Amiini/tyydyttymätön alkylointiaine -yhdistelmän
 valmistamiseksi dietyleenitriamiinia (DETA) alkyloitiin
 15 allyylikloridilla käyttäen menetelmää, joka on selostettu
 US patenttijulkaisussa 3 565 941 (Dick et al.), joka on
 sisällytetty tähän kokonaisuudessaan viitteenä. 5 litran
 reaktoriin, joka oli varustettu sekoittimella palautus-
 jäähdyttimellä, lämmityslampulla, pH-mittarilla ja lämpö-
 20 tilan valvonnalla lisättiin 1000 g (9,7 moolia) DETA:a ja
 500 g vettä. Rikkihappoa (noin 300 g) lisättiin tipoit-
 tain sekoitettuun DETA/vesiseokseen kunnes liuoksen pH oli
 noin 7,0. Lämpötilaa valvottiin ja asetettiin 40 °C:seen
 ja reaktorin sisällön annettiin asettua tasapainoon
 25 40 °C:ssa. Yli 48 tunnin ajanjaksona lisättiin noin
 1500 g allyylikloridia reaktoriin 250 ml annoksina jak-
 soittain pitäen pH:n välillä 5-8. Natriumhydroksidia
 (NaOH) (50 paino-% vedessä) käytettiin nostamaan pH:ta
 vaiheittain pitäen reaktorin sisällön pH välillä 5-8.
 30 Reaktorin sisällön annettiin jatkaa reagoimista kunnes
 50-55 paino-% reaktorin seoksesta oli bis(2-aminoetyyli)-
 allyyliamiinina määritettynä pinta-alasta kapillarikaasu-
 kromatografilla DB-5 kapillariGC:ssä. Reaktion jatkaminen
 on mahdollista aina 60 paino-% konversioon, mutta tarvit-
 35 tava aika on odottamattoman pitkä. Alustavan vaiheen lo-

pulla ylimääräinen allyylikloridi poistettiin typpipuhalluksella 3 tunnissa. Allyylikloridin poiston jälkeen reaktorin sisällön pH nostettiin arvoon 12,5 50 paino-% NaOH liuoksella. Tuote suodatettiin suolan (NaCl) poistamiseksi.

Allyylisubstituoidun dietyleenitriamiinin (DETA) raakaseokselle määritettiin seuraava koostumus: DETA 17,4 %, bis(2-aminoetyyli)allyyliamiini 53,8%, 1-allyyli-DETA 5,3%, 1,2-diallyyli-DETA 13,5% ja 1,3-diallyyli-DETA 2,9. (Kaikki prosentit on määritetty pinta-alasta GC käyristä) Haluttu bis(2-aminoetyyli)allyyliamiini kerättiin tislamalla puhtausasteelle 97 % pinta-alasta. Tuote sisälsi myös 0,7 % pinta-alasta DETA:a ja 1,4% pinta-alasta 1-allyyli-DETA:a.

Reaktoriin, joka oli varustettu sekoitus- ja lämmityslaitteilla, vesiloukulla/kondensorilla ja typpipuhalluksella, syötettiin amiini/tyydyttymätön alkylointiaine yhdistelmää ja dikarboksyylihappoa ja valinnaisesti liuotinta. Seosta lämmitettiin sekoittaen lämpötilaan välillä 165-210 °C. Typpipuhallus aloitettiin kondensaatioreaktiossa muodostuneen veden poistamiseksi. Reaktion sallittiin tapahtua, kunnes polymeerituotteen näyte antoi happoluvun välillä 5-15 määritettynä titraamalla kaliumhydroksidilla fenoliftaleenin loppupisteeseen. Sitten tuote jäähdytettiin lämpötilaan 100 °C ja laimennettiin vedellä kiintoainepitoisuuteen 50 paino-% määritettynä haihdutusjäännöksestä lämmittämällä vähintään 100 °C:ssa vakiopainoon. Viskositeettimääritykset tehtiin käyttämällä Brookfield viskosimetriä, tyyppi LVT, käyttäen #2 vartta nopeudella 60 rpm, joka on saatavilla kaupallisesti Brookfield Laboratories Inc:ltä.

Esimerkki 1

Polyaminopolyamidin valmistus ja silloittaminen

Seos 98 grammasta (g) bis(2-aminoetyyli)allyyliamiinia ja 19 g:sta dietyleenitriamiinia laitettiin reaktoriin.

tioastiaan, joka oli varustettu ilmakäyttöisellä sekoittimella, termometrilla, vesiloukulla/kondensorilla ja typipuhallusputkella. Sekoittaen nopeasti lisättiin 125 g adipiinihappoa amiiniseokseen. Kun adipiinihappo oli

5 liuennut amiiniseokseen, saatu liuos lämmitettiin 200 °C:seen jatkuvasti puhaltaen 165 minuutiksi, jolloin polyaminopolyamidin hydroksyylliluku oli 10. Liuos jäähdytettiin hitaasti 125 °C:seen, sitten lisättiin 220 g vettä. Liuosta sekoitettiin useita tunteja lisää kunnes ha-

10 vaittiin liuoksen olevan kirkas ja homogeeninen. Näin oli saatu polyamiinipolyamidiliuos, joka sisälsi 47,7 % kiintoainetta.

Yhdeksänkymmentäyhdeksän (99) g polyaminopolyamidia sekoitettiin 150 g vettä ja 22 g natriumkloridia. Saatu

15 liuos jäähdytettiin 3 °C:seen jäähauteessa. Sitten lisättiin konsentroitua vetykloridihappoa liuokseen kunnes pH oli 1,25. Tähän lisättiin kymmenessä minuutissa 155 g 5,58 paino-% vetykloridihappoliuosta metyylietyyliketonissa. Lisäämisen jälkeen liuosta sekoitettiin 5 °C:ssa

20 3 tuntia, sitten sallittiin lämmitä 25 °C:seen ja sekoitettiin lisää 12 tuntia. Saatiin halogeenihydriini/dikloorifunktionalisoitu polyamiinipolyamidin vesiliuos, joka sisälsi 28,9 paino-% kiintoainetta.

5 M (molaarista) natriumhydroksidiliuosta lisättiin

25 hitaasti nopeasti sekoittaen 25 °C:ssa 40 g:aan polyamiinipolyamidia muodostaen liuoksen, jonka pH oli 4,72. Liuoksen viskositeetille määritettiin alkuarvoksi 31 cP (sentipoisea) (31 kPa s) käyttäen Brookfield viskosometriä nopeudella 60 rpm (kierrosta minuutissa) varrella #2.

30 3 tunnin kuluttua, kun viskositeetti saavutti arvon 56 cP (kPa·s), lisättiin 7 g liosta 4 g:aan vettä ja lisättiin konsentroitua vetykloridihappoa (HCl) kunnes pH oli 2,3 hartsin stabiloimiseksi. Saatu liuos sisälsi silloittunutta polyaminopolyamidia kiintoainepitoisuudella 18,3 paino-%.

35 no-%.

Loppu polyaminopolyamidi jatkoi reagoimista silloittuen hydroksidin läsnäollessa saavuttaen korkeampia viskositeetteja, jotka määritettiin. Viskositeeteilla 100, 180 ja >1000 cp (kPa·s) kerättiin lisänäytteet ja käsiteltiin (sammutettiin) ne kuten kuvattiin ensimmäisen (56 cp(kPa·s)) näytteen kohdalla.

Esimerkki 2

Polyaminopolyamidin valmistus ja silloittaminen

Polyaminopolyamidi valmistettiin 110 g:sta bis(2-aminoetyyli)allyyliamiinia ja 110 g:sta adipiinihappoa esimerkissä 1 kuvatun menetelmän mukaisesti, paitsi että polyaminopolyamidiliuosta lämmitettiin 200 °C:ssa 4 tuntia, jäähdytettiin 125 °C:seen ja laimennettiin 195 g:lla vettä saaden polyamidiliuoksen, joka sisälsi 49,8 paino-% kiintoaineita ja jonka happoluku oli 9,7.

Satayksi (101) g polyaminopolyamidin liuosta sekoitettiin 150 g vettä muodostaen seoksen, jota sekoitettiin kunnes se homogenisoitui, sitten jäähdytettiin 3 °C:seen jäähauteella. Kirkkaan liuoksen pH säädettiin 1,25 konsentroidulla vetykloridihapolla. Ensimmäisen lämpötilan nousun jälkeen liuos palautettiin 3 °C:seen ja pidettiin tässä lämpötilassa. Hypokloorihapokkeen (HOCl) valmistamiseksi 460 g metyylietyyliketonia ja 60 g vettä sekoitettiin liuokseksi. Liuos jäähdytettiin 0 °C:seen jäävesi/natriumkloridihauteella. Liuokseen puhallettiin hiilidioksidia nopeudella $1,48 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$ (normikuutiometriä sekunnissa) kunkin seuraavan kalsiumkloridilisäyksen ajan (noin 1 tunti). Sitten lisättiin nopeasti sekoittaen 20 g (painosta) annokset kalsiumhypokloriittia joka 15. minuutti kokonaismäärään 80 g. Viimeisen kalsiumkloridilisäyksen jälkeen liuosta sekoitettiin 0 °C:ssa 15 minuuttia. Sitten ylempi etyyliketonikerros kerättiin ja se sisälsi 6,1 paino-% HOCl:a.

Nopeasti sekoittaen ja jäähdyttäen lisättiin 127 g 6,1 % hypokloorihapoketta (HOCl) liuosta metyylietyylike-

- tonissa polyamidiliuokseen yli 60 minuutissa, ja liuos pidettiin 35 °C:ssa. Sitten liuosta sekoitettiin 5 °C:ssa 150 minuuttia; siten lämpötilan sallittin nousta 25 °C:seen, jonka jälkeen liuosta sekoitettiin vielä 15 tuntia
- 5 pitäen lämpötilan 25 °C:ssa. Ylimääräinen HOC1 pitoisuus liuoksessa määritettiin 0,0 %:ksi jodometrisellä titrauksella, joka on kuvattu teoksessa Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, 16. painos, American Public Health Association, Washington DC, 1985 s. 298.
- 10 Liuos kaadettiin erotussuppiloon ja alempi vesikerros kerättiin ja puhallettiin typellä 24 tuntia kaiken reagoimattoman metyylietyyliketonin poistamiseksi, jättäen vesiliuoksen polyaminopolyamidi halogeenihydriini- ja/tai diklooriryhmiä kiintoainepitoisuudella 23,9 paino-%.
- 15 70 g:an liuosta, jossa oli 23,9 % kiintoaineita, lisättiin 10 g vettä saaden liuoksen, jossa oli 21 % kiintoainetta. Liuosta sekoitettiin 25-30 °C:ssa. Viisimolaarista (M) NaOH:ta lisättiin pisaroittain kunnes liuoksen pH oli 5,18. Viskositeetin kasvu määritettiin. 96
- 20 tunnin kuluttua, kun viskositeetti 80 cp (kPas) oli saavutettu, lisättiin vettä ja pH säädettiin arvoon 2,8 väkevällä HCl:lla tuottaen liuoksen, jossa oli 16,3 paino-% polymeeriä (hartsia) vedessä.
- Valkaistua Kraft-massaa (50 paino-% kovapuu -
- 25 50 paino% pehmeäpuu) sekoitettiin veteen pH:ssa 6,45 sähkönjohtavuudella 2,8 mikromho määritettynä johtokykymitarilla Canadian standard rasvaisuus 495 cc, kuten on määritetty TAPPI-standardi T227 menetelmissä. Annos hartsia laimennettiin 1 paino-% vedessä. Hartsiliuosta lisättiin
- 30 määrältään yhtäsuuri 1 paino-% annostasoon perustuen kiinteään hartsin painoon (liuoksessa) sekoitettuun massaliuokseen, joka sisälsi 0,125 paino-% paperimassaa. Massaliuoksen pH säädettiin sitten laimealla NaOH:lla välille 7,0-7,5. Massasta muodostettiin sitten välittömästi halkaisijaltaan 15 cm käsiarkit, kunkin painaessa 1,25 gram-
- 35

maa. Sitten käsiarkit kovetettiin uunissa 80 °C:ssa 30 minuuttia ennen testausta. Paperin märkävetolujuus määritettiin TAPPI-standardien T205 ja T220 menetelmien mukaisesti, kun kukin arkki oli kastettu tislattuun veteen 30 minuutiksi 25 °C:ssa. Sekä märkä- että kuivalujuus määritettiin Mullens-repäsylaitteella TAPPI-standardin 220 mukaisella menetelmällä.

Märkävetolujuus oli 65,43 103 Pa. Verrattuna märkävetolujuuteen 36,13 103 Pa paperilla, joka on tehty samasta massasta käyttäen vertailuhartsia. Keksinnön hartsin ja vertailuhartsin pitoisuudet olivat paperissa 1 paino-% massasta.

Esimerkki 3

Polyaminopolyamidin valmistus ja silloitus

Polyaminopolyamidi valmistettiin kuten esimerkissä 1, mutta käyttäen 119,5 g adipiinihappoa ja 114 g seosta, jossa oli 85 % bis(2-aminoetyyli)allyyliamiinia ja 15 % dietyleenitriamiinia. Polyaminopolyamidin happoluku oli 14,3. Se liuotettiin 205 g vettä saaden liuoksen, jossa oli 50,93 paino-% kiintoaineita.

100 g:aan polyaminopolyamidiliuosta lisättiin 150 g vettä. Liuos jäähdytettiin 3 °C:seen jäähauteella. Vetykloridihappoa lisättiin kunnes pH oli 0,8, sitten lisättiin 136 g 6,6 paino-% HOCl-liuosta metyylietyyliketonissa yli 20 minuutin aikana. Liuosta sekoitettiin 3 °C:ssa 4 tunnin ajan ja sitten sallittiin hitaasti lämmetä 20 °C:seen yli 15 tunnissa. Saatu halogeenihydriini/dikloorifunktionalisoitu polyamiinipolyamidiliuos laitettiin erotussuppiloon, jossa se erottui kahdeksi kerrokseksi. Alempi (vesi-) kerros kerättiin talteen ja puhallettiin typellä 24 tunnin ajan tuottaen polymeerin liuoksen kiintoainepitoisuudella 22,9 paino-%.

75 g:aan tätä funktionalisoitua polyaminopolyamidiliuosta lisättiin 10 g vettä. Sekoittaen nopeasti 25 °C:ssa lisättiin 5M natriumhydroksidia (NaOH) kunnes pH

oli 6,66. Liuoksen viskositetti oli tällöin 33 cP (kPas), määritettynä kuten esimerkissä 1. Useita näytteitä kerättiin, kuten esimerkissä 1, joilla oli taulukossa 1 mainittu kunkin näytteen vaatima reaktioaika annetun viskositeetin saavuttamiseksi, stabiloidun näytteen pH ja kiintoaineepitoisuus.

Taulukko 1

	Hartsin #	Reaktio-aika, (min)	Liuos viskositeetti (cP) (kPa·s)	Stabiloitu pH	Kiintoaine-pitoisuus
10					
15	1	15	33	3,0	12,2
	2	30	33	2,9	12,4
	3	45	33	3,0	11,9
	4	60	40	2,8	12,1
20	5	85	95	3,0	12,2
	6	90	>1000	2,44	15,0

Arvot taulukossa ilmoittavat reaktioajan jossa 1 viskositeetin nousu havaittiin.

25 Esimerkit 4-7

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä kun sitä käytetään märkälujuuslisäaineena paperissa. Vertailunäytteinä oli paperia, joka ei sisältänyt märkälujuuslisäaineita ja vertailumärkälujuushartsilla, joka oli kaupallisesti saatava näyte Kymene 557 polyaminopolymeeriä (hartsin ikä valmistusajankohdasta huomioitiin). Kaikki pitoisuudet olivat 1 % annostasolla paperiin perustuen paperin painoon ellei toisin ole mainittu.

Esimerkki 4

Silloitetun polyaminopolyamidin käyttö paperissa

Esimerkin 3 hartsin näyte siirrettiin paperiin vertailuksi referenssipolyaminopolymeerin kanssa (60 päivää vanhaa) yhden prosentin pitoisuudella.

Esimerkin 2 paperinvalmistusmenetelmä toistettiin käyttäen kunkin esimerkin 3 hartsin näytteen annosta laimennettuna 1 paino-%:in kiintoainetta. Hartsiliuosta lisättiin määrä, joka vastasi 1 % annostasoa perustuen kiinteään hartsiin (liuoksessa) sekoitettuun massalietteeseen, joka sisälsi 0,125 paino-% paperimassaa ja massalietteen pH säädettiin kuten esimerkissä 2. Massasta valmistettiin arkit, kovetettiin ja testattiin kuten esimerkissä 2.

Taulukko 2

Hartsi- näyte	Märkä murto- lujuus (psig)	Kuiva murto- lujuus (psig)	Märkä murto- lujuus (kg/m ²)	Kuiva murto- lujuus (kg/m ²)
Kontr.*A	2,1	39,7	1477	27913
hartsi 1	5,1	45,1	3586	31710
hartsi 2	7,25	45,4	5097	31921
25 hartsi 3	10,6	48,3	7453	33960
hartsi 4	11,7	50,5	8226	35507
hartsi 5	11,4	52,1	8015	36632
hartsi 6	8,2	46,9	5765	32975
Vert.				
30 näyte* B	5,9	44,4	4148	31218

* vertailunäyte, ei keksinnön esimerkki.

Taulukon 2 arvot osoittavat paranemista tämän keksinnön hartsin märkälujuuksissa ja kuivalujuuksissa

verrattuna kaupallisiin hartseihin ja vertailu A:han ilman hartsia. Tämän keksinnön hartsit viskositeetilla 45 ja 90 cP (kPa·s) antoivat miltei kaksi kertaa niin suuren märkälujisuuden kuin vertailu B. Lisäksi merkittävää oli, että
 5 märkälujuus havaittiin ilman havaittavaa viskositeetin nousua (hartsit 1,2 ja 3) tämän keksinnön hartseilla.

Esimerkki 5

Silloitetun polyaminopolyamidin käyttö paperissa
 Esimerkissä 1 valmistetun hartsin, viskositeetti 180 cP
 10 (kPa·s), näyte testattiin märkälujuishartsina paperissa verrattuna vertailunäytteeseen käyttäen Kymene 557 polyaminopolymeeriä, joka oli alle 60 päivää vanhaa, pitoisuuksilla, jota on merkitty taulukossa 3 viitteillä C, D ja E. Sekä esimerkin 1 hartsi että vertailunäyte laimennettiin vedellä 1 paino-% kiintoainepitoisuuteen. Hartsit
 15 lisättiin massalietteisiin, jotka sisälsivät 1,25 paino-% massaa valmistettuna 50 paino-% espanjalaista pehmeäpuuta vedessä Canadian rasvaisuus 495 cc (määritettynä kuten esimerkissä 4) pH 6,7 ja kovuus 75 ppm määritettynä Hachtitrausmenetelmällä kokonaiskovuudelle, kuten on kuvattu teoksessa Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, s. 209, ja ilmoitettuna kalsiukarbonaatina. Hartseja lisättiin eri pitoisuuksilla. Kutakin massalietetä sekoitettiin 5 minuuttia hartsin lisäyksen jäl-
 20 keen ennen laimennusta 0,125 paino-% massaksi vedessä. Kunkin saadun massalietteen pH säädettiin arvoon 7,0-7,5 laimealla NaOH:lla. Sitten valmistettiin käsiarkit, kuten esimerkissä 4. Märkä- ja kuivalujuustulokset määritettiin kuten esimerkissä 4 ja ne on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3

	Hartsin näyte	Hartsin pitoisuus massassa (%)	Märkä murto- lujuus (psig)	Kuiva murto- lujuus (psig)	Märkä murto- lujuus (kg/m ²)	Kuiva murto- lujuus (kg/m ²)
5						
	Hartsin 7					
	esim. 1					
10	(180 cPs)	0,25	3,1	35,7	2180	25101
	Hartsin 8					
	esim. 1					
15	(180 cPs)	1,0	7,0	39,4	4922	27702
	Hartsin 9					
	esim. 1					
	(180 cPs)	3,0	16,0	44,2	11250	31077
20	Vert.* C	0,25	4,4	34,1	3094	23976
	Vert.* D	1,0	5,9	35,6	4148	25030
	Vert.* E	3,0	5,8	34,7	4078	24398

* vertailunäyte, ei keksinnön esimerkki

- 25 Arvot taulukossa 3 osoittavat hartsin pitoisuuden vaikutuksen märkälujuuteen verrattuna kaupallisiin näytteisiin (viitteet C, D, E) vedessä, joka sisältää 75 ppm (miljoonasosaa) kalsiumkarbonaattia (CaCO₃). Suurempi hartsipitoisuus antaa suuremman märkälujisuuden. Märkälujisuuden kasvu pitoisuuden mukaan ei lopu tai putoa keksinnön polyaminopolymeerille kuten vertailupolymeereille.

Esimerkki 6

Polyaminopolyamidin käyttö paperissa

Hartsinäyte esimerkistä 1 otettuna viskositeetissa

- 35 180 cP (kPa·s) testattiin märkälujuuslisäaineena käyttäen

esimerkin 5 menetelmää seuraavin poikkeuksin 1) massan Canadian freenes oli 500 cc; (2) käytetyssä vedessä ei ollut havaittavaa kovuutta; (3) hartsin pitoisuudet massassa olivat 0,25 ja 0,5 paino-% kuten on ilmoitettu taulukossa 4. Tulokset on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4

	Hartsin	Hartsin	Märkä	Kuiva	Märkä	Kuiva
10	näyte	pitoisuus	murto-	murto-	murto-	murto-
		massassa	lujuus	lujuus	lujuus	lujuus
		(%)	(psig)	(psig)	(kg/m ²)	(kg/m ²)
	Hartsin 10	0,25	4,3	40,0	3023	28124
15	Hartsin 11	0,50	7,0	37,9	4922	26648
	Vert.* F	0,25	6,3	46,5	4430	32694
	Vert.* G	0,50	6,3	44,4	4430	31218

* vertailunäyte, ei keksinnön esimerkki

20 Taulukon 4 arvot esittävät tämän keksinnön hartsin märkälajuuden verrattuna kaupallisesti saatavilla olevaan tuotteeseen kahdella pitoisuustasolla. Jälleen arvot osoittavat tämän keksinnön hartsien märkälajuuden jatkuneen kasvua pitoisuuden mukaan, enemmän kuin tasoituneen välillä 0,25-0,5 paino-% paperissa.

Esimerkki 7

Silloitetun polyaminopolyamidin käyttö paperissa

Silloitettu polyaminopolyamidi valmistettiin 88 % bis(2-aminoetyyli)allyyliamiinista ja 12 % dietyylitetraamiinista reagoineena adipiinihapon kanssa, jonka happoluku oli 6,9, valmistettuna esimerkin 1 menetelmän mukaisesti. Tämän hartsin näytettä viskositeetilla 50 cP (kPa·s) käytettiin märkälajuuslisäaineena esimerkin 4 menetelmän mukaisesti, sillä poikkeuksella, että paperia kovetettiin 25 °C:ssa 4 viikkoa 30 minuutin

80 °C:ssa sijaan. Paperi valmistettiin käyttäen Kymene 557 polymeerin, joka oli alle 3 kuukautta vanhaa, vertailunäytettä myös kovetettuna 4 viikkoa 25 °C:ssa. Hartsipitoisuus massassa oli 1 paino-% annostasolla. Tulokset on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5

	Hartsi	Märkä	kuiva	märkä	kuiva
10	näyte	murto	murto	murto	murto
		lujuus	lujuus	lujuus	lujuus
		(psig)	(psig)	(kg/m ²)	(kg/m ²)
	Esim. 7	6,4	45,4	4500	36921
15	Vertailu* H	4,2	41,9	2953	39460

* vertailunäyte, ei keksinnön esimerkki

Taulukon 5 arvot osoittavat, että tämän keksinnön hartsilla on yhtä hyvä tai parempi kyky nostaa paperin märkä- ja kuivalujuutta luonnollisesti vanhennettuna/kovetettuna (huoneenlämpötilassa).

Esimerkki 8

Polyaminopolyamidin, jossa on kvaternäärisiä funktionaalisia aminoryhmiä, valmistus

25 Polyaminopolyamidi valmistettiin kuten esimerkissä 1 käyttäen adipiinihappoa ja polyamiinia (85 % 2-allyylidietyleenitetramiinia/15 % dietyleenitetramiinia) loppuhappoluvulla 13,8 ja kiintoainepitoisuudella 50,1 paino-%. 500 ml pulloon, joka oli varustettu ilmasekoittajalla, termometrillä ja lisäysputkella, laitettiin 50,1 g polyaminopolyamidiliuosta ja 78 g vettä. Saatu liuos jäähdytettiin 2 °C:seen käyttäen jäähaudetta. Nopeasti sekoittaen liuokseen lisättiin 1,95 ml dimetyylisulfaattia yli noin 10 minuutin aikana. Liuosta sekoitettiin sitten 4 tuntia 2-4 °C:ssa. Tämän jakson aikana lisättiin 50 %

NaOH:a 30 minuutin välein pitäen pH arvossa 9. 4 tunnin jälkeen liuos lämmitettiin 65 °C:seen 1 tunniksi ja jäädytettiin sitten saaden 128 g kvaternärisoitua polyamiinipolyamidia, joka sisälsi tyydyttymättömän funktionalisuuden. Polyaminopolyamidin liukoisuus veteen oli kasvanut korkeammassa lämpötiloissa ja korkeammilla pH-tasoilla, molemmat verrattuna vastaavaan kvaternäroimattomaan polyaminopolyamidiin.

100,8 g:aan tätä kvaternäroitua polyaminopolyamidia lisättiin 2 °C:ssa sekoittaen väkevää HCl:a kunnes pH oli 1,5. Sitten lisättiin 2-5 °C:ssa yli 10 minuutin aikana 70 g 5,37 paino-% HOCl-liuosta metyylietyyliketonissa, joka oli valmistettu kuten on kuvattu esimerkissä 2. HOCl:n lisäyksen jälkeen liuosta sekoitettiin 15 tuntia, kun lämpötilan annettiin hitaasti nousta 25 °C:seen. Liuos laitettiin erotussuppiloon ja alempi vesikerros kerättiin ja puhallettiin typellä 12 tuntia kaiken reagoimattoman metyylietyyliketonin poistamiseksi. Saatiin kloorihydriniifunktionalisoitu polyamiinipolyamidi vedessä kiintoainepitoisuudella 26,9 paino-%.

30 g:an polyaminopolyamidia lisättiin 10 g vettä. pH säädettiin 5 M NaOH:lla arvoon 6,1 ja viskositeettia seurattiin Brookfield-viskosimetrillä käyttäen #2 vartta nopeudella 60 rpm. 48 cP:ssa (kPa·s) 20 g polymeeriliuosta lisättiin 12 g:aan vettä ja pH säädettiin arvoon 3 käyttäen 1:2 liuosta rikkihaposta vedessä. Kiintoainepitoisuus oli 12,67 paino-% määritettynä polymeerin punnituksella liuottimen poiston jälkeen lämmittämällä uunissa 120 °C:ssa tunnin ajan.

Kun 30 g oli edellä poistettu, loppunäyte jatkoi reagoimista hydroksidin läsnäollessa kunnes viskositeetti saavutti arvon 110 cP (kPa·s), jossa pisteessä lisättiin 12 g vettä. pH säädettiin arvoon 3,4 käyttäen 1:2 rikkihapon ja veden liuosta. Kiintoainetasoksi saatiin 14,59 paino-%.

Näitä kahta märkälujuushartsia verrattiin vertailunäytteeseen Kymene 557 polyaminopolymeristä vedessä pitoisuuksilla, jotka on esitetty taulukossa 6. Tässä kokeessa käytetty massa oli 50 paino-% Simpson kovapuuta ja 50 paino-% Simpson pehmeäpuuta, joka oli sekoitettu rasvaisuus 490:en määritettynä TAPPI-standardilla T-227. Käytetyn veden johtavuus oli 1600 mikromho määritettynä johtokykymittarilla ja pH oli 6,87.

Taulukko 6

	Hartsin näyte	Hartsin pitoisuus massassa (%)	Märkä murto- lujuus (psig)	Kuiva murto- lujuus (psig)	Märkä murto- lujuus (kg/m ²)	Kuiva murto- lujuus (kg/m ²)
5						
	Vert.* J	0,25	1,67	46,38	1174	32623
10	Esim. 8 (@ 110 cPs)	0,25	1,07	48,15	752	33854
	Vert.* K	0,50	2,95	46,00	2074	32343
15	Esim. 8 (@ 110 cPs)	0,50	2,57	47,10	1807	33116
	Vert.* L	1,00	5,40	50,24	3797	35323
20	Esim. 8 (@ 110 cPs)	1,00	5,50	50,15	3867	35260
	Vert.* M	3,00	15,81	55,07	11116	38720
25	Esim. 8 (@ 48 cPs)	3,00	18,51	54,02	13014	38952
	Esim. 8 (@ 110 cPs)	3,00	19,87	55,37	13971	38952
30	* vertailunäyte, ei keksinnön esimerkki					

Taulukon 6 arvot esittävät tämän keksinnön kvaternäroidun polymeerin toimintakyvyn verrattuna vertailuhartsiin eri pitoisuuksilla. Pitoisuuksilla yli 1 paino-% paperissa tämän keksinnön hartsi ohittaa kaupallisesti saatavat vertailuhartsit.

Esimerkki 9

Kvaternärisoitu polyaminopolyamidi

Tämä esimerkki kuvaa avoimen kvaternäärisen amiiniryhmän lisäämistä polyamidiin.

30 g näyte esimerkissä 3 tehtyä polyaminopolyamidia ennen reaktiota HCl:n tai HOCl:n kanssa, ja 45 g vettä laitettiin pulloon ja sekoitettiin muodostaen liuoksen. Tähän sekoitettuun liuokseen lisättiin 25 °C:ssa 1,36 g glysidyyli(trimetyyliammonium)kloridia. Liuosta sekoitettiin 24 tuntia.

Esimerkin 3 menetelmässä HCl:n lisäämiseksi lisättiin HCl:a liuokseen kunnes pH oli 1,8. Sitten lisättiin 74 g 3,99 paino-% HOCl liuosta seokseen yli 10 minuutin aikana. Lopputuotteessa oli 31,1 paino-% kiintoaineita.

Esimerkin 3 menetelmässä 15 g liuosta sekoitettiin 7 g:n vettä kanssa. pH säädettiin arvoon 5,65 5M NaOH:lla. Viskositeetissa 80 cP (kPa·s) reaktioseos lisättiin 13 g:n vettä ja pH säädettiin arvoon 2,96 väkevällä HCl:lla saaden lopputuotteen, jossa oli 13,35 paino-% kiintoaineita.

Esimerkki 10

Esimerkin 9 menetelmä toistettiin, paitsi että käytettiin 28,1 g esimerkin 3 polyaminopolyamidia ja 42 g vettä. Tähän liuokseen lisättiin 25 °C:ssa 2,55 g glysidyyli(trimetyyliammonium)kloridia. Liuosta sekoitettiin 25 °C:ssa 4 päivää.

15 g liuosta ja 7 g vettä sekoitettiin. pH säädettiin arvoon 5,76 5 M NaOH:lla. Viskositeetissa 80 cP lisättiin 13 g vettä ja havaittiin viskositeetin aleneminen. Hartsin annettiin jatkaa reagoimista, kunnes saavutettiin

viskositeetti 75 cP (kPa·s). Sitten alennettiin pH arvoon 2,75 laimealla rikkihapolla (hapon suhde veteen 1:2). Lopullisessa tuotteessa oli kiintoaineita 13,5 paino-%.

5 Esimerkkien 9 ja 10 hartsien märkälujuusmääritykset

Märkälujuusmääritykset suoritettiin kuten esimerkeissä 4 ja 6 paitsi, että (1) massan Canadian rasvaisuus oli 480 cm^{-3} ja (2) hartsin pitoisuus massassa oli 1 paino-%. näiden määritysten tulokset on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7

	Hartsi	Märkä	kuiva	märkä	kuiva
15	näyte	murto	murto	murto	murto
		lujuus	lujuus	lujuus	lujuus
		(psig)	(psig)	(kg/m ²)	(kg/m ²)
	Esimerkki 8	4,02	51,3	2826	36069
20	Esimerkki 9	5,02	52,2	3530	36702
	Vertailu* N	5,47	48,0	3846	33749
	C.S.* Q	1,19	44,5	837	31288

* ei keksinnön esimerkki

25 Taulukon 7 arvot osoittavat, että tämän keksinnön polyaminopolyamideja käyttäen tehdyillä papereilla on hyvät märkä- ja kuivamurtolujuudet.

Esimerkki 11

30 Polyaminopolyamidin ja märkälujuuushartsin valmistus sekä paperin valmistus niistä

Tämä esimerkki kuvaa esterien käyttöä märkälujuuushartsien valmistuksessa.

500 ml pulloon, joka oli varustettu sekoittajalla, typpipuhallusputkella ja Dean Stark -loukulla, laitettiin 35 76,9 g 99,1 % bis(2-aminoetyyli)allyyliamiinia (allyyli-

DETA) ja 9,86 g dietyleenitriamiinia (DETA) saaden 85% allyyliDETA/15% DET-seoksen. Tähän sekoitettuun liuokseen lisättiin 100 g seuraavaa esteriseosta:

Dimetyylylgutaraatti 66 %

5 Dimetyyliadipaatti 16,5%

Dimetyylisukkinaatti 16,5%

Reaktioseosta lämmitettiin 120 °C:ssa 5 tuntia; sitten lämpötila nostettiin 135 °C:seen ja pidettiin 1,5 tuntia, sitten nostettiin ja pidettiin 150 °C:ssa 30 minuuttia, 10 jonka ajan aikana kerättiin metanoli loukulla. Liuos jäähdytettiin 100 °C:seen ja siihen lisättiin 150 g vettä. Saadun tyydyttymättömän polyamidin kiintoainepitoisuus oli 50,36 % ja viskositeetti 87 cP (kPa·s).

Märkälujuushartsin valmistus

15 500 ml pulloon laitettiin 31,4 g edellä saatua polyamidia ja 50 g vettä. Liuos jäähdytettiin 3-5 °C:seen jäähauteessa ja lisättiin 76 g 4,33 % HOCl-liuosta metyylietyyliketonissa yli 5 minuutin aikana, jonka jälkeen liuosta sekoitettiin yli yön, kun jäähauteen sallittiin 20 sulaa. Seuraavana aamuna ei ollut jäljellä HOCl-jäämiä esimerkissä 2 käytetyn menetelmän mukaan. Liuos laitettiin erotussuppiloon, alempi vesikerros kerättiin ja puhallettiin typellä yön yli MEK:n poistamiseksi. Sitten hartsia säilytettiin 25 °C:ssa.

25 Kaksi päivää myöhemmin 60 g hartsia laimennettiin 65 g vettä ja lisättiin 5 M NaOH:a nostamaan pH arvoon 10,33. Tämä osoittaa, että käyttämällä esteriseosta voidaan käyttää paljon korkeampia pH-arvoja kuin käytetään hartseille, jotka on valmistettu käyttämällä adipiinihappoa, aiheuttamatta hartsin saostumista. Tämän pH:n käyttämiseksi adipiinihappohartsilla hartsi täytyy kvaternärisoida.

35 Hartsin pH pidettiin välillä 10-10,5 5M NaOH:lla ja seurattiin viskositeettia. Noin 3 tunnin jälkeen viskositeetti oli 76 cP (kPa·s). Tässä vaiheessa lisättiin väke-

vää HCl laskien pH:n arvoon 3,1 ja 30 g hartsiliuosta poistettiin ja laimennettiin 15 g:lla vettä saaden hartsin A. 25 ml mittapulloon laitettiin 2,28 g hartsia A ja pullo täytettiin 25 ml merkkiin saaden 1 paino-% kiintoaineliuoksen vedessä.

Paperi (Ex. 11) valmistettiin hartsista A kuten esimerkissä 2 ja märkälujuutta verrattiin kaupalliseen märkälujuushartsiin, jota on merkitty R:llä.

Taulukko 8

Hartsinäyte	Hartsin pitoisuus massassa (%)	Märkä murto-lujuus (psig)	Kuiva murto-lujuus (psig)	Märkä murto-lujuus (kg/m ²)	Kuiva murto-lujuus (kg/m ²)
Esim. 11	1	10,45	53	7347	37264
Vert.* R	1	14,3	54	10054	37967
Kontr.* (ei lisä- aineita)	1	2,08	50	1462	35153

* ei keksinnön esimerkki

Taulukon 8 arvot osoittavat, keksinnön käytäntö käyttämällä estereitä lähtöaineina tuottaa hartsin, joka antaa hyvän lujuuden paperille.

Esimerkki 12

Polyaminopolyamidin ja märkälujuushartsin valmistus sekä paperin valmistus niistä käyttäen bromia.

Seuraava esimerkki kuvaa halogeenin, bromin (Br₂), käyttöä HOCl:n sijaan.

Polyaminopolyamidi valmistettiin kuten esimerkissä 1 paitsi, että happolukuoli 9,8 ja kiintoainetaso lopputuotteessa oli 51,44 %.

25,8 g:an polyaminopolyamidiliuosta lisättiin 40 g vettä. Saatu liuos jäädytettiin 3-5 °C:seen jäähauteessa ja lisättiin 2,5 ml dimetyylisulfaattia. 2,5 tunnin sekoittamisen jälkeen 3-5 °C:ssa liuos lämmitettiin 5 25 °C:seen ja sekoitettiin yön yli. Seuraavana aamuna lisättiin 2,37 ml bromia 25 °C:ssa yli 5 tunnin aikana. Saatua liuosta sekoitettiin yön yli saaden bromihydriini funktionalisoidun polyaminopolyamidin. Ydinmagneettiresonanssispektroskopia (NMR) määritettynä ¹³C:llä antoi piikit 10 46,35 ppm (hiili, jossa on bromiatomi) ja 61,29 ppm (hiili, jossa on bromihydriininhydroksyyli-ryhmä) sisäisesti tetrametyylisilaanistandardista.

30 g:an edellä saatua tuotetta lisättiin 11 g vettä saaden 20 % kiintoaineliuoksen, johon lisättiin 5M NaOH 15 riittävästi nostamaan pH arvoon 6,18. 2 tunnin jälkeen lisättiin riittävästi 5M NaOH:a nostamaan pH arvoon 6,5 ja sitten 30 minuuttia myöhemmin arvoon 6,22 pH:sta 5,78, joka oli tuloksena reaktiosta. Toisen kahden tunnin jälkeen viskositeetti oli noussut 24 cp:seen (kPa·s); sitten 20 lisättiin väkevää HCl:a laskemaan pH arvoon 3,46. 8,9 g:n näyte vettä lisättiin saaden hartsin B. Hartsin lopullinen kiintoainepitoisuus oli 16,63 %. 1,68 ml näyte hartsia B laitettiin mittapulloon, joka täytettiin 25 ml merkkiin saaden 1 % kiintoainehartsiliuoksen vedessä.

25 Hartsia testattiin märkälujuudeltaan tekemällä paperi (Ex12) esimerkin 2 menetelmän mukaisesti. Paperin testauksen tulokset ja vertailu paperilla, joka tehtiin käyttämällä kaupallista märkälujushartsia, merkitty viitteellä S, on annettu taulukossa 9.

30 Taulukon 9 arvot osoittavat, että halogeeni on so-piva käytettäväksi hypohalogeenihapokkeen sijaan keksinnön käytössä tekemään hartsia, joka antaa hyvän märkälujuuden paperiin.

Taulukko 9

	Hartsin näyte	Hartsin pitoisuus massassa (%)	Märkä murto- lujuus (psig)	Kuiva murto- lujuus (psig)	Märkä murto- lujuus (kg/m ²)	Kuiva murto- lujuus (kg/m ²)
5						
	Ex. 12	1	11,6	58,4	8156	41060
	Vert.* S	1	13,48	59	9478	41483
10	Kontr.* (ei lisä- aineita)	1	1,63	54	1146	37965

* ei keksinnön esimerkki

15 Esimerkki 13

Polyaminopolymeerin valmistus ja silloittaminen ja myöhempi reaktio hypohalogeeneihin hapokkeen kanssa sekä paperi niistä.

20 Polyaminopolymeeri valmistettiin kuten esimerkissä 1, mutta käyttämällä 77,3 g bis(2-aminoetyyli)allyyliamiinia, 22,7 g DETA, 111,1 g adipiinihappoa ja lämmittämällä 190 °C:ssa 4,5 tuntia happolukuun 24, jonka jälkeen 175 ml vettä. Polyaminopolymeeri laimennettiin 54,5 % kiintoainepitoisuuteen vedellä ja sen happoluku oli 24. 30 g:an

25 kirkasta keltaista polymeeriliuosta lisättiin 1,5 ml vettä ja 0,4 ml 1,3-dibromipropaania. Liuosta lämmitettiin käyttämällä palautusjäähdytintä 50 °C:ssa 5 tuntia. Viskositeetiksi nousi 75 cP:sta (kPa·s) 202 cP:seen (kPa·s) (määritettynä 25 °C:ssa esimerkissä 1 kuvatulla menetelmällä).

30 Liuos jäähdytettiin 25 °C:seen ja sekoitettiin tässä lämpötilassa yön yli. Seuraavana aamuna viskositeetti oli 390 cP (kPa·s). Sitten lisättiin 55 g vettä hartsiin, jonka jälkeen riittävästi väkevää HCl alentamaan pH 8,0:sta 5,6:en. Saadun silloitetun tyydyttymättömän poly-

amidin kiintoainetaso oli 16,3 paino-% (tästä lähtien hartsi C).

Pulloon laitettiin 64 g hartsia C ja 64 g vettä saaden 8 % kiintoaineliuoksen. Liuos jäädytettiin 3-5 °C:seen jäähauteella. pH nostettiin arvoon 9 5M NaOH:lla. Sitten lisättiin 1,56 ml dimetyylisulfaattia. Liuosta sekoitettiin 2,5 tuntia tässä lämpötilassa ja sitten lämmitettiin 25 °C:seen ja pidettiin siinä 30 minuutin ajan. Tästä saatiin kvaternäroitu hartsi D vedessä.

Koko kvaternäroituun hartsiin D lisättiin väkevää HCl:a alentamaan pH arvoon 1,75. Sitten lisättiin 50 g 3,98 % HOCl liuosta metyylietyyliketonissa 3-5 °C:ssa. Liuosta sekoitettiin yön yli tässä lämpötilassa ja lämmitettiin sitten 25 °C:seen, jonka jälkeen lisättiin 5M NaOH:a nostamaan pH arvoon 1,6. Liuosta puhallettiin yön yli typellä metyylietyyliketonin (MEK) poistamiseksi. Saatu kloorihydriiniä sisältävä tuote oli vaaleankeltaista ja kirkasta. (Tästä lähtien hartsi WSR-D1).

Tämä hartsi voidaan lisätä suoraan massaan märkälujuushartsina. Vaihtoehtoisesti hartsia voidaan käsitellä emäksellä pH:n nostamiseksi lisäsilloittamiseksi. Esimerkkinä tällaisesta lisäsilloittamisesta lisättiin riittävästi 5M NaOH:n vesiliuosta nostamaan hartsin pH arvoon 5,44, jossa se pidettiin 1 tunti, jonka jälkeen hartsi lisättiin massaan kokeiltavaksi (mekitty hartsi WSRD2). Hartsi C reagoitettiin HOCl:n kanssa samalla tavoin kuin hartsi D kvaternäroimattoman kloorihydriinihartsin (WSR-C) tuottamiseksi, joka ei ollut emäsaktivoitu (ei käsitelty emäksellä).

Paperit valmistettiin esimerkin 5 menetelmällä käyttäen taulukossa 10 lueteltuja hartseja ja märkälujuusmääritettiin kuten esimerkissä 2.

Taulukko 10

	Testattu hartsi	Märkä- lujuus (psi)	Märkä- lujuus (kg/m ²)
5			
	Vertailu (ei lisäaineita)*	1,17	823
	Vertailu T (kaupallinen)*	18,04	12684
	WSR-C	6,35	4465
10	Vertailu (ei lisäaineita)*	1,11	780
	Vertailu U (kaupallinen)*	18,31	12874
	WSR-D1	10,56	7424
	WSR-D2	16,85	11847

15 * ei keksinnön esimerkki. Kaupallisia hartseja ei oltu kvaternäroitu. Vaihtelu kahden vertailun ja kaupallisen referenssin välillä osoittaa määrän vaihdelleen tuloksena vaihtelusta paperinvalmistusmenetelmässä.

20 Taulukon 10 tulokset osoittavat, että tämän keksinnön käyttö jopa ilman optimointia voi tuottaa märkälujuushartsin, joka on 92% niin tehokas kuin kaupalliset hartsit, mutta jossa ei käytetä, eikä voida siksi olettaa sisältävän, epikloorihydriiniä tai sen hydrolyysituotteita.

25 Taulukon 10 hartseja säilytettiin huoneenlämpötilassa 2 viikkoa ja sitten ne testattiin uudelleen.

30 Hartsin WSR-D1 lisänäytettä säilytettiin pH:ssa 2,6 2 viikon ajan. Sitten valmistettiin hartsi WSR-D3 hartsista WSR-D1 reagoittamalla HOCl:n kanssa ja sen jälkeen alentamalla pH samalla menetelmällä kuin oli tehty hartsi WSR-B2. Sitten valmistettiin paperit ja määritettiin märkälujuudet kuten tehtiin taulukossa 10. Tulokset on esitetty seuraavassa:

Taulukko 11

	Testattu hartsi	Märkä- lujuus (psi)	Märkä- lujuus (kg/m ²)
5			
	Vertailu (ei lisäaineita)*	1,66	1167
	Vertailu V (kaupallinen)*	12,46	8761
	WSR-D1	8,22	5779
10	WSR-D3	11,22	7889

* ei keksinnön esimerkki. Vertailu V oli sama kaupallinen hartsi käytettynä sama määrä kuin vertailuissa T ja U.

- 15 Taulukon 11 arvot eivät osoita mitään pienenemisiä
märkälujuuksiin prosenteissa vertailuista 2 viikon
jälkeen. Tässä esimerkeissä valmistetut hartsit antavat
pienemmän varastointistabiilisuuden kuin esimerkissä 13
valmistetut, joissa hartsi oli silloitettu käyttämällä
20 polyfunktionaalista yhdistettä, joka oli reaktiivinen
amiiniryhmän kanssa, ennen reaktiota HOCl:n kanssa.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä polyaminopolymeerin valmistamiseksi,
5 joka sisältää funktionaalisuuden, t u n n e t t u siittä, että se on yhdistelmä vaiheista

(a) polyfunktionaalisen amiinin saattamisesta kosketuksiin tyydyttymättömän alkylointiaineen kanssa reaktio-olosuhteissa muodostaen amiini/tyydyttymätön alkylointiaine -yhdistelmän;
10

(b) yhdistelmän saattamisesta kosketuksiin polyfunktionaalisen yhdisteen kanssa siten, että muodostuu polyaminopolymeeri; ja

(c) polyaminopolymeerin saattamisesta kosketuksiin halogeenin, hypohalogeenihapokkeen tai niiden esiasteen kanssa siten, että muodostuu polyaminopolymeeri, jossa on halogeenihydriini- tai dihalogeenifunktionaalisuus; ja lopullisen polyaminopolymeerin silloittamiseksi vaiheesta (d) tai vaiheesta (h) tai niistä molemmista:
15

(d) vaiheen (c) jälkeen polyaminopolymeerin, jossa on halogeenihydriini- tai lähekkäinen dihalogeenifunktionaalisuus, pH:n nostamisesta riittäväksi aiheuttamaan molekyyllipainon kasvu; ja
20

(h) ennen vaihetta (c) polyaminopolymeerin saattamisesta kosketuksiin silloitusaineen kanssa, jossa on siksi vähintään kaksi funktionaalista ryhmää, jotka ovat reaktiivisia amiiniryhmän kanssa, siten, että muodostuu silloittunut polyaminopolymeeri.
25

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaihe (b) tapahtuu tyydyttyneen polyamiinin läsnäollessa yhdistelmän moolisuhteella tyydyttyneeseen polyamiiniin 100:0 - 70:30; vaiheessa (c) halogeenin, hypohalogeenihapokkeen tai niiden esiasteen ekvivalenttien määrä on 90-110 prosenttia polyaminopolymeerin ekvivalenttien määrästä; ja vaiheessa (b) yhdis-
30
35

telmän moolisuhde polyfunktionaaliseen yhdisteeseen on 0,6-1,4 ja polyfunktionaalisessa yhdisteessä on vähintään 2 reaktiivista ryhmää, jotka on valittu riippumattomasti urea-; karboksyylihapo-; karboksyyliesteri-; asyylihalidi-; akrylaattihalidi-; epoksidi-; aldehydi-; klooriformiaati-; ketoni-; diketoni-; α , β -tyydyttymättömästä happo- ja tyydyttymättömästä esteriryhmästä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkylointiaine on allyyli-
 10 kloridi, allyylibromidi, allyylijodidi, 1-kloori-3-buteeni, 2-kloori-3-buteeni, 1-kloori-4-penteeni, 2-kloori-4-penteeni, 3-kloori-4-penteeni, 1-kloori-2-buteeni, 1-kloori-2-penteeni, 1-kloori-3-penteeni, 3,3-diklooripropeeni, 3,3,3-triklooripropeeni, 1,3-diklooripropeeni, 1,2,3-tri-
 15 klooripropeeni tai 1,1,3-triklooripropeeni; polyfunktionaalinen amiini on alkanoliamiini, polyetyleeniamiini, polypropyleeni-amiini, polybutyleeni-amiini tai heksametyleenidi-amiini; ja hypohalogeeni-hapoke on hypokloori-hapoke.

4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyfunktionaalinen amiini on dietyleenitriamiini, bis-2-hydroksietyylietyleenidi-amiini, trietyleenitetra-amiini, tetraetyleenipentamiini, pentaetyleeniheksamiini, heksaetyleeniheptamiini, aminoetyylipiperatsiini, hydroksyylietyyli-
 20 piperatsiini, aminoetyylietanoli-amiini, bis(3-aminopropyyli)etyleenidi-amiini, bis(3-aminoetyyli)-1,3-diaminopropaani, N,N-dimetyylidi-
 25 etyleenitriamiini, tris(2-aminoetyyli)amiini, polyetyleni-imini, haaroittunut syklinen isomeeri tai kongereeni mainitusta amiinista tai etyleeni-amiini, jonka
 30 keskimääräinen molekyyli-paino on 200 - 500.

5. Patenttivaatimuksen 1, 2, 3 tai 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (a) pH säädetään arvoon 4-9 siten, että tyydyttymätön alkylointiaine reagoi selektiivisesti sekundäärisen amiiniryhmän kanssa.

6. Patenttivaatimuksen 1, 2, 3, 4 tai 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyfunktionaalinen yhdiste on diglykolihapo, adipiinihapo, sukkiinihapo, oksaalihapo, glutaarihapo, pimeliinihapo, suberiinihapo, atseliinihapo tai sebasiinihapo.

7. Patenttivaatimuksen 1, 2, 3, 4, 5 tai 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaihe (c) tapahtuu pH:ssa alle 3; ja vaiheessa (d) pH nostetaan arvoon 5-8.

8. Patenttivaatimuksen 1, 2, 3, 4, 5, 6 tai 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyfunktionaalinen amiini on dietyleenitriamiini ja alkylointiaine on allyylikloridi.

9. Patenttivaatimuksen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 tai 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheiden (b) ja (c) välillä on lisävaihe (e) polyaminopolymeerin, jossa on halogeenihydriini- tai dihalogeenifunktionalisuus, pH:n laskemiseksi arvoon 2-3.

10. Patenttivaatimuksen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 tai 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä on lisävaihe (f) vaiheen (b) jälkeen polyamiinipolymeerin reagoittamiseksi toisen alkylointiaineen kanssa siten, että muodostuu kvaternäärisiä amiiniryhmiä.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toinen alkylointiaine on metyylijodidi, dimetyylikarbonaatti, trimetyylioksoniumtetrafluoriboraatti, trietyylioksiniumtetrafluoriboraatti, metyyliitosylaatti, etyyliitosylaatti, dietyylisulfaatti, etyylijodidi, metyylibromidi, etyylibromidi tai niiden seos.

12. Patenttivaatimuksen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 tai 11 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että siinä on lisävaihe (g) vaiheen (b) jälkeen polyamiinipolymeerin reagoittamiseksi yhdisteen kanssa, jossa on kvaternääri-amiiniryhmä ja ryhmä, joka on reaktiivinen polyaminopolymeerin kanssa, siten, että kvaternäärisiä amiiniryhmiä liittyy polyaminopolymeeriin.

13. Patenttivaatimuksen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 tai 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheen (a) jälkeen amiini/tyydyttymätön alkylointiaine -yhdistelmä puhdistetaan reagoimattoman alkylointiaineen poistamiseksi.

14. Patenttivaatimuksen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 tai 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyaminopolymeeri valmistetaan siten, että polyaminopolymeeri, jonka molekyylipaino on kasvanut, on vesiliukoinen.

15. Polyaminopolymeeri, joka on valmistettu patenttivaatimuksen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 tai 14 mukaisella menetelmällä.

16. Menetelmä patenttivaatimuksen 15 mukaisten polyaminopolymeerien käyttämiseksi, t u n n e t t u siitä, että polyaminopolymeerejä sisällytetään paperiin.

17. Paperi, joka muodostuu arkitetuista selluloosa-
saisista kuiduista, t u n n e t t u siitä, että se sisältää patenttivaatimuksen 15 mukaista polyaminopolymeeriä, jolloin polyaminopolymeeriä on paperissa 0,1-5 painoprosenttia kuivan paperin painosta, ja jolloin paperilla on suurempi märkälujuus kuin paperilla, joka on valmistettu samoista selluloosakuiduista, mutta ei sisällä polyaminopolymeerejä.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen paperi, t u n n e t t u siitä, että polyaminopolymeeri on valmistettu patenttivaatimuksen 10, 11 tai 12 mukaisella menetelmällä, jolloin kvaternääriset tyypet ovat jääneet paperiin.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

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

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US -A-4520159, C08L77/06

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

EP _____

WO _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

4.9.97

L. - Helly

Allekirjoitus