

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 153884 B



(21) Patentansøgning nr.: 4588/74

(51) Int.Cl.⁴

C 08 F 8/44

(22) Indleveringsdag: 29 aug 1974

C 08 F 8/00

(24) Løbedag: 20 jan 1971

D 21 H 3/48

(41) Alm. tilgængelig: 29 aug 1974

(44) Fremlagt: 19 sep 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(62) Stamansøgning nr.: 0231/71

(30) Prioritet: 26 jan 1970 US 5956 22 apr 1970 US 30986

(71) Ansøger: *HERCULES INCORPORATED; 910 Market Street; Wilmington; Delaware, US

(72) Opfinder: Gerald Inman *Keim; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af en syrestabiliseret, basegenaktiverbar harpiks

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3291679

DK 153884 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af en syrestabiliseret, basegenaktiverbar harpiks, der er egnet til fremstilling af papir med god våd styrke og god tør styrke.

- 5 Det er kendt, at hydrohalogenidsaltene af diallylaminerne og N-alkyl-diallylaminerne kan homopolymeriseres eller kopolymeriseres under anvendelse af fri radikal katalysatorer til dannelse af vandopløselige,

lineære polymere salte, som ved neutralisation giver de frie baser eller frie aminpolymere.

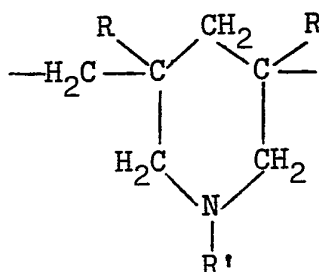
Det er også kendt fra U.S. patent nr. 2.926.154 og 3.240.664, at vandopløselige alkalihærdende harpikser kan fremstilles ved at bringe epiklorhydrin til at reagere med langkædede polyamider indeholdende sekundære aminogru-
 5 pper eller med polyaminoureylenere indeholdende tertiære aminogru-
 pper under alkaliske betingelser. Når disse harpikser anvendes til at give papir våd styrke, er de hurtigt hærdende på ma-
 10 skinen og kræver ikke en ældningsperiode eller behandling ved forhøjet temperatur for at opnå udvikling af betydelig våd styrke.

Endvidere er det kendt fra US patent nr. 3.291.679 at fremstille en syrestabiliseret, basegenaktiverbar harpiks ved omsætning af
 15 lineære polymere indeholdende sekundære eller tertiære aminogru-
 pper med 0,5-1,5 mol af en epihalogenhydrin pr. mol amin ved en tempera-
 tur mellem 30 og 80°C og en pH-værdi mellem 7 og 9,5 og påfølgende stabilisering af det fremkomne reaktionsprodukt med syre. De såle-
 des fremstillede harpikser er egnede til fremstilling af papir og
 20 giver dette forbedret våd og tør styrke.

Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse er af den sidst-nævnte karakter og resulterer i harpikser, som giver alle fordelene ved de tidligere kendte harpikser og desuden giver papir bedre tør
 25 styrke end de kendte harpikser.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at der anvendes en lineær polymer indeholdende 5-100% enheder af formlen

30

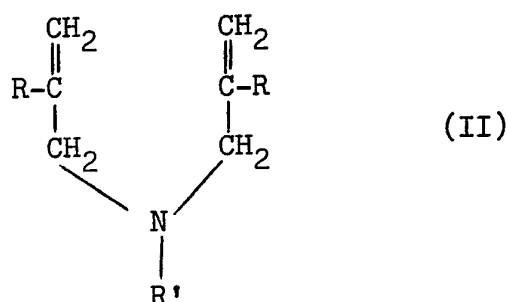


35

hvor R er hydrogen eller en alkylgruppe med 1-6 kulstofatomer, og R' er hydrogen eller en alkylgruppe med 1-6 kulstofatomer eller et sådant alkyl substitueret med en karboksyl-, cyano-, æter-, amino-, amidó-, hydrazid- eller hydroksylgruppe, og 0 til 95% af en anden
 40 copolymeriserbar vinylmonomer og/eller svovldioksyd.

I ovenstående formel kan hvert R være den samme eller forskellige og som nævnt være hydrogen eller en alkylgruppe med 1 til 6 kulstofatomer og er fortrinsvis metyl, ætyl, isopropyl eller n-butyl. R' i formelen repræsenterer hydrogen eller en alkylgruppe med 1 til 6 kulstofatomer og indbefatter metyl, ætyl, propyl, isopropyl, butyl, tertiar butyl og heksyl. R' kan også være en alkylgruppe substitueret som nævnt.

Polymere med enheder af ovenstående formel kan fremstilles ved at polymerisere hydrohalogenidsaltet af en diallylamin.



10 hvor R og R' har den ovenfor nævnte betydning, enten alene eller som en blanding med andre kopolymeriserbare bestanddele i nærværelse af en fri radikal katalysator og derefter neutralisere saltet til dannelsen af den polymere frie base.

15 Specielle hydrohalogenidsalte af diallylaminerne, der kan polymeriseres til dannelsen af de polymere enheder ifølge opfindelsen, indbefatter

20 diallylamin-hydroklorid
 N-metyldiallylamin-hydrobromid
 2,2'-dimetyl-N-metyldiallylamin-hydroklorid
 N-ætyldiallylamin-hydrobromid
 N-isopropyldiallylamin-hydroklorid
 N-n-butyldiallylamin-hydrobromid

- N-tert-butyldiallylamin-hydroklorid
N-n-heksyldiallylamin-hydroklorid
N-oktadecyldiallylamin-hydroklorid
N-acetamidodiallylamin-hydroklorid
5 N-cyanometyldiallylamin-hydroklorid
N- β -propionamidodiallylamin-hydrobromid
N-eddikesyreætylestere substitueret diallylamin-hydroklorid
N-ætylmetylætersubstitueret diallylamin-hydrobromid
N- β -ætylamindiallylamin-hydroklorid
10 N-hydroksyætyldiallylamin-hydrobromid og
N-acetohydrazidsubstitueret diallylamin-hydroklorid.

Diallylaminer og N-alkyldiallylaminer, der anvendes til fremstilling af de polymere, som anvendes ifølge opfindelsen, kan fremstilles ved
15 reaktion af ammoniak eller en primær amin med et allylhalogenid, idet der som katalysator til reaktionen anvendes en katalysator, som fremmer ionisering af halogenidet, som f.eks. natriumjodid, zinkjodid, ammoniumjodid, kupribromid, ferriklorid, ferribromid, zinkchlorid, merkurijodid, merkurinitrat, merkuribromid, merkuriklorid og blandinger af to eller flere. N-metyldiallylamin kan f.eks. fremstilles
20 i godt udbytte ved reaktion af 2 mol af et allylhalogenid såsom allylchlorid med 1 mol metylamin i nærværelse af en ioniseringskatalysator såsom en af de ovenfor nævnte.

25 Ved fremstillingen af de homopolymere og kopolymere til brug ifølge opfindelsen kan reaktionen igangsættes af et katalytisk redoxsystem som vist i eksempel 5. I et redoxsystem aktiveres katalysatoren ved hjælp af et reduktionsmiddel, som frembringer frie radikaler uden anvendelse af varme. Almindeligt anvendte reduktionsmidler er na-
30 triummetabisulfit og kaliummetabisulfit. Andre reduktionsmidler indbefatter vandopløselige tiosulfater og bisulfiter, hydrosulfiter og reducerende salte såsom sulfatet af et metal, som kan eksistere i mere end én valenstilstand, såsom kobolt, jern, mangan og kobber. Et specielt eksempel på et sådant sulfat er ferrosulfat. Anvendelse af

et redoxsystem, som igangsætter, har flere fordele, hvoraf den vigtigste er effektiv polymerisation ved lavere temperaturer. Sædvanlige peroksydkatalysatorer såsom tertiær butylhydroperoksyd, kaliumpersulfat, hydrogenperoxyd og ammoniumpersulfat anvendt sammen med

5 ovenstående reduktionsmidler eller metalaktivatorer kan anvendes.

Som ovenfor nævnt kan de lineære polymere af diallylaminerne, som bringes til at reagere med et epihalogenhydrin ifølge opfindelsen, indeholde forskellige enheder af formlen (I) og/eller indeholde en-

10 der af en eller flere andre kopolymeriserbare monomere. Typisk er den komonomere en anden diallylamin, en monoætylenisk umættet forbindelse indeholdende en enkelt vinylgruppe eller svovldioksyd og findes i en mængde, der ligger fra 0 til 95 mol% af den polymere. De polymere af diallylamin er således lineærepolymere, hvori fra 5

15 til 100% af de gentagne enheder har formlen (I) og fra 0 til 95% af de gentagne enheder er monomere enheder afledt af (1) en vinylmonomer og/eller (2) svovldioksyd. Foretrukne komonomere indbefatter akrylsyre, metakrylsyre, metyl- og andre alkylakrylater og meta-

20 krylater, akrylamid, metakrylamid, akrylnitril, metakrylnitril, vinylacetat, vinylætere såsom alkylvinylæterne, vinylketoner såsom metylvinylketon og ætylvinylketon, vinylsulfonamid, svovldioksyd og en anden diallylamin omfattet af ovenstående formel (II).

Specielle kopolymerer, der kan bringes til at reagere med et epihalogenhydrin, indbefatter kopolymerer af N-metyldiallylamin og svovldi-

25 oksyd, kopolymerer af N-metyldiallylamin og diallylamin, kopolymerer af diallylamin og akrylamid, kopolymerer af diallylamin og akrylsyre, kopolymerer af N-metyldiallylamin og metylakrylat, kopolymerer af diallylamin og akrylnitril, kopolymerer af N-metyldiallylamin og vinyl-

30 acetat, kopolymerer af diallylamin og metylvinylæter, kopolymerer af N-metyldiallylamin og vinylsulfonamid, kopolymerer af N-metyldiallylamin og metylvinylketon, terpolymere af diallylamin, svovldioksyd og akrylamid og terpolymere af N-metyldiallylamin, akrylsyre og akryl-

35 amid.

Epihalogenhydrinet, som bringes til at reagere med den polymere af en diallylamin, kan være ethvert epihalogenhydrin, d.v.s. epiklorhydrin, epibromhydrin, epifluorhydrin eller epijodhydrin, og er fortrinsvis epiklorhydrin. Som nævnt anvendes epihalogenhydrinet

40 i en mængde, der ligger fra 0,5 mol til 1,5 mol og fortrins-

vis ca. 1 mol til ca. 1,5 mol pr. mol sekundær plus tertiær amin, som findes i den polymere.

5 Det harpiksagtige reaktionsprodukt kan fremstilles ved at bringe en homopolymer el kopolymer af en diallylamin som ovenfor beskrevet til at reagere med et epihalogenhydrin ved en temperatur fra 30 til 80°C og fortrinsvis fra ca. 40 til ca. 60°C, indtil viskositeten målt på en opløsning indeholdende 20% til 30% faste stoffer ved 25°C har nået et interval fra A til D og fortrinsvis ca. 10 C til D efter Gardner-Holdt skalaen. Reaktionen udføres fortrinsvis i en vandig opløsning for at moderere reaktionen og ved en pH-værdi fra 7 til 9,5.

15 Når den ønskede viskositet er nået, tilsættes tilstrækkeligt meget vand til at indstille indholdet af faste stoffer i harpiksopløsningen til ca. 15% eller mindre, og produktet afkøles til stuetemperatur (ca. 25°C). Harpiksopløsningen stabiliseres som nævnt med syre, f.eks. til en pH-værdi på mindst ca. 6 og fortrinsvis til en pH-værdi på ca. 5. Enhver egnet syre såsom saltsyre, svovlsyre, 20 salpetersyre, myresyre, fosforsyre og eddikesyre kan anvendes til at indstille pH-værdien.

De vandige harpiksopløsninger kan påføres på papir eller andre filtede celluloseprodukter ved påføring i et bad eller ved sprøjtning, 25 hvis det ønskes. Foruddannet og delvis eller fuldstændigt tørret papir kan således imprægneres ved neddykning i eller sprøjtning med en vandig opløsning af harpiksen, hvorefter papiret kan opvarmes i ca. 0,5 minut til 30 minutter til en temperatur på 90 til 100°C eller højere for at tørre det og hærde harpiksen til en vanduopløselig 30 tilstand. Det derved fremkomne papir har meget forøget våd og tør styrke, og fremgangsmåden er derfor velegnet til imprægnering af papir såsom indpakkingspapir, posepapir og lignende for at bibringe det både våd og tør styrke.

35 Den foretrukne metode til inkorporering af disse harpikser i papir er dog ved indre tilsætning før arkdannelsen, hvorved der drages fordel af harpiksernes substantivitet over for hydratiserede cellulosefibre. Ved den praktiske udførelse af denne fremgangsmåde bliver en vandig opløsning af harpiksen i dens uhærdede og hydrofile 40 tilstand sat til en vandig suspension af papirmateriale i hollænde-

ren, pulpkassen, Jordan maskinen, pumpen, hovedkassen eller på ethvert andet egnet punkt forud for arkdannelsen. Arket dannes så og tørres på sædvanlig måde.

- 5 Den våde styrke uden for maskinen, som opnås med harpikserne ifølge opfindelsen, vil være tilfredsstillende til de fleste formål. Yderligere våd styrke kan opnås ved at underkaste papiret en varmebehandling. Tilfredsstillende temperaturer vil være af størrelsesordenen fra ca. 105 til ca. 150°C i en tid fra ca. 12 til 60 minutter, idet
10 tiden varierer omvendt med temperaturen.

- Reaktionsprodukterne beskrevet i den foreliggende ansøgning bibringer papiret væsentlig våd styrke, men de forbedrer også papirets tørre styrke med så meget som 40% eller mere, når de findes i papiret i
15 forholdsvis små mængder, d.v.s. ca. 0,01% eller mere beregnet på papirets tørre vægt. I almindelighed er det ønskeligt at anvende fra ca. 0,1 - 3 vægt% beregnet på papirets tørre vægt. Mængder op til 5% eller mere efter vægt beregnet på papirets tørre vægt kan anvendes, hvis det ønskes.

20

De følgende eksempler illustrerer opfindelsen. Alle procenter er efter vægt, medmindre andet er anført.

Eksempel 1.

25

- Del 1. Et poly(diallylamin hydroklorid) fremstilles på følgende måde. I en tillukket flaske udstyret med magnetisk omrører og indeholdende 117 g (0,88 mol) diallylamin hydroklorid indsprøjtes 224 g dimetylsulfoksyd til dannelse af en 35% opløsning. Flasken og indhold af-
30 køles i et isbad, og der indføres 5,85 g ammoniumpersulfat som en 33% opløsning i dimetylsulfoksyd i flasken. Flasken evakueres og fyldes med nitrogen fem gange, og derefter får flaskens indhold lov at opvarmes til stuetemperatur. Derefter neddykkes flasken i et 30°C bad og holdes deri i 96 timer, hvorefter flasken fjernes fra badet
35 og udluftes. Indholdet hældes i et stort rumfang acetone og giver et lysebrunt hygroskopisk fast stof. Det faste stof skilles fra acetonen ved centrifugering, vaskes med acetone, filtreres og tørres ved 50°C under vakuum. Produktet (59 g) er vandopløseligt, har en reduceret specifik viskositet (RSV) på 0,21 bestemt på en 0,1% opløsning
40 i vandig 1 molær natriumklorid ved 25°C og indeholder ifølge analyse 16,05% nitrogen og 21,52% klorioner.

Del 2. Der fremstilles en poly(diallylamin)-epiklorhydrinharpiks på følgende måde: 14,45 g (ækvivalent med 0,11 mol monomer enhed) af det ovenfor under del 1 fremstillede poly(diallylamin hydroklorid) opløses i 20 g vand til dannelsen af en mørkebrun viskos opløsning med en pH-værdi på 0,9. En molær vandig natriumhydroksyd sættes til opløsningen for at indstille pH-værdien til 8,5, og opløsningen overføres til en reaktionskolbe udstyret med termometer, omrører og varmekappe. Derefter tilsættes 14,8 g (0,16 mol) epiklorhydrin til kolben, og der indføres tilstrækkelig meget vand til at give et reaktionsmedium med 30% faste reaktionsstoffer. Kolbens indhold opvarmes så til 50°C og holdes her i 30 minutter, hvorefter opløsningen afkøles og fortyndes til 5% faste stoffer. Dele af opløsningen indstilles til en pH-værdi på 7,0 og 5,0 under anvendelse af 1,0 molær saltsyre og bedømmes for våd styrke egenskaber i Rayonier bleget kraftpulp. Den til bedømmelsen anvendte fremgangsmåde er følgende:

Rayonier bleget kraftpulp slås ved en konsistens på 2,5% i en hollænder til en malegrad på 840 cm³ Schopper-Riegler. Pulpen fortyndes til en konsistens på 0,28% i proportioneringsapparatet i en standard Nobel & Wood håndarkmaskine. Produkterne, som skal bedømmes, sættes til proportioneringsapparatet som 2% opløsninger af fast stof til dannelsen af 1,0% produkt beregnet på pulp. Pulp materialet omdannes så til håndark med en fladevægt på 65,1 g pr. m². og arkene tørres på en tromletørrer til et fugtighedsindhold på ca. 5%. En del af de fremkomne håndark gives en yderligere hærkning ved opvarming 1 time til 105°C. Arkene, der undersøges for våd styrke, vædes i 2 timer ved 25°C i destilleret vand før afprøvningen. Papir af pulp behandlet med produktopløsningen indstillet til en pH-værdi på 7,0 har en våd trækstyrke på 0,39 kg pr. cm bredde, uhardt, og 0,71 kg pr. cm bredde, hærket. Papir af pulp behandlet med produktopløsningen indstillet til en pH-værdi på 5,0 har en våd trækstyrke på 0,35 kg pr. cm bredde uhardt og 0,64 kg pr. cm bredde hærket.

35 Eksempel 2

Fremgangsmåden i eksempel 1 gentages med undtagelse af, at den polymere i dette eksempel, som bringes til at reagere med epiklorhydrin, er poly(N-metyldiallylamin hydroklorid). Poly(N-metyldiallylamin

hydrokloridet) fremstilles på samme måde som i del 1 med undtagelse af, at der anvendes 54,5 g N-metyldiallylamin hydroklorid i stedet for 117 g diallylamin hydroklorid, og der anvendes 101,5 g dimethylsulfoksyd og 3,53 g ammoniumpersulfat. Den polymere (18 g) er vandopløselig, har en RSV på 0,31 målt på en 0,1% opløsning i vandig 1 molær natriumklorid ved 25°C og indeholder ifølge analyse 9,21% nitrogen. Denne polymere (14,05 g, ækvivalent med 0,094 mol monomer enhed) opløses i 22 g vand til dannelse af en orange viskos opløsning med en pH-værdi på 1,0, og efter indstilling af pH-værdien til 8,5 bringes opløsningen til at reagere med 12,95 g (0,14 mol) epiklorhydrin efter fremgangsmåden i del 2 med undtagelse af, at reaktionstemperaturen er 50 til 53°C, og den fortyndede opløsning (5% faste stoffer) indstilles til en pH-værdi på 7,0. Bedømmelse af produktet i dette eksempel i pulp efter fremgangsmåden i eksempel 1 giver en våd trækstyrke på 0,78 kg pr. cm bredde uhardet og 1,1 kg pr. cm bredde hardet.

Hvis det harpiksagtige produkt indeholder epoksydgrupper, som det er tilfældet med homopolymere eller kopolymere af N-substituerede diallylaminer, er det ønskeligt at stabilisere den vandige harpiksopløsning ved tilsætning af en vandopløselig syre, fortrinsvis en halogenbrintesyre såsom saltsyre, i en mængde tilstrækkelig til at omdanne de sekundære eller tertiære aminogrupeer til de tilsvarendeaminsalte og til at bringe halogenidionerne til at reagere med epoksygrupperne til dannelse af halogenhydrindele. Vandopløselige syrer ud over halogenbrintesyrer kan anvendes, hvis halogenidionkoncentrationen i reaktionsblandingen er tilstrækkelig høj, f. eks. mindst 0,1N, og reaktionsdygtigheden eller nukleofiliciteten af syreanionen er tilstrækkelig lav til, at epoksydgrupperne omdannes i det væsentlige fuldstændigt til halogenhydrin. Eksempler på egnede halogenbrintesyrer er saltsyre, brombrintesyre, flussyre og jodbrintesyre. Eksempler på andre vandopløselige syrer, der kan anvendes, indbefatter svovlsyre, salpetersyre, fosforsyre, myresyre og eddikesyre. Al syren kan tilsættes straks eller kan tilsættes i mindre portioner eller kontinuerligt gennem et vist tidsrum, f. eks. 5 til 120 minutter, medens der opvarmes til temperaturer fra ca. 40 til ca. 80°C, eller gennem en periode på flere dage til flere uger ved stuetemperatur. Når først harpiksen er effektivt stabiliseret, kan pH-

værdien indstilles til inden for intervallet ca. 2,0 til 7,0 med en base for at forhindre irreversibel hydrolyse af det polymere skelet. Der tilsættes tilstrækkelig meget vand til at indstille indholdet af faste stoffer i den vandige harpiksopløsning til den ønskede størrelse.

Den nødvendige mængde syre vil i reglen nærme sig støkiometrisk ækvivalens med den mængde epihalogenhydrin, der er anvendt til at fremstille harpiksen. Tilfredsstillende resultater fås dog, hvis forholdet mellem ækvivalenter syre og ækvivalenter (mol) epihalogenhydrin er fra ca. 0,3 til ca. 1,2.

De sure stabiliserede harpikser fremstillet ifølge opfindelsen af polymere af N-substituerede diallylaminer er enestående ved, at de kan tørres på sædvanlig måde, f.eks. ved sprøjtetørring, frysetørring, valsetørring, ovntørring eller vakuamtørring.

Hvis de stabiliserede harpikser før brugen er i tør form, genopløses de i vand, og opløsningen indstilles til det ønskede indhold af fast stof. Opløsningerne aktiveres så til brug ved tilsætning af en mængde base, enten som et fast stof eller som en opløsning, i tilstrækkelig mængde til at genomdanne halogenhydringrupperne til epoksyder. Dette kræver i reglen en mængde base, der er tilnærmelsesvis kemisk ækvivalent med mængden af tilstedeværende stabiliserende syre. Der kan dog anvendes fra ca. 0,25 til ca. 2,5 gange denne mængde. Både organiske og uorganiske baser kan anvendes til aktivering. Typiske baser, der kan anvendes, er alkalimetahydroksyder, karbonater og bikarbonater, kalciumhydroksyd, pyridin, benzyltrimetylammoniumhydroksyd, tetrametylammoniumhydroksyd, tetraætylammoniumhydroksyd og blandinger deraf.

De følgende eksempler illustrerer yderligere udførelsesformer ifølge opfindelsen.

35

Eksempel 3

Del 1. En kopolymer af N-metyldiallylamin hydroklorid og svovldioksyd fremstilles på følgende måde. I en reaktionskolbe udstyret

med k leorganer indføres en opløsning af 30,3 g N-metyldiallylamin i 156 g acetone og en forud afkølet opløsning af 13,5 g svovldioksyd i 90 g acetone. Den monomere blanding afkøles til ca. 20 C, hvorefter 0,85 g tertiær butylhydroperoksyd som katalysator i form af en 5% opløsning i acetone tilsættes dråbevis til den monomere blanding i løbet af 2 timer, idet der benyttes afkøling for at holde temperaturen ved ca. 20 til 25 C. Det hvide bundfald, som dannes, skilles fra reaktionsmediet, vaskes grundigt med acetone og tørres s  i en vakuumnovn ved 50 C natten over. Produktet (46 g) er vandopløseligt og har en RSV på 0,47 (bestemt på en 0,1% opløsning i vandig 0,1 molær natriumklorid ved 25 C). Elementæranalyse viste, at den kopolymer er en 1:1 molær kopolymer.

Del 2. Der fremstilles en N-metyldiallylamin-svovldioksyd-kopolymer-epiklorhydrinpolymer på følgende måde: 22,45 g ( kvivalent med 1,05 mol diallylamin monomere enheder) af den kopolymer fremstillet i del 1 i dette eksempel opløses i 50 g vand i en reaktionskolbe til dannelse af en lysegul opløsning med en pH-værdi på 1,2. Efter indstilling af opløsningens pH-værdi til 7,1 med 1 molær vandig natriumhydroksyd tilsættes 14,6 g (1,58 mol) epiklorhydrin og derefter 32 g vand, hvilket giver 25% faste stoffer. Kolbens indhold opvarmes til 40 C, og reaktionen styres ved at bestemme viskositeten af en 25% opløsning af faste stoffer ved 25 C under anvendelse af Gardner-Holdt viskositetsrør. I løbet af 15 minutter har viskositeten nået en størrelse på ca. D på Gardner-Holdt skalaen, og reaktionen afsluttes i det væsentlige ved at tilsætte 4 g 1 molær saltsyre og 412 g vand og afkøle. Harpiksen indeholder 5,2% faste stoffer i alt og har en pH-værdi på 3,7. En yderligere mængde på 1 molær saltsyre tilsættes for at indstille pH-værdien på 3,0.

Eksempel 4

Fremgangsmåden i eksempel 1 gentages med undtagelse af, at den kopolymer, som i dette eksempel bringes til at reagere med epiklorhydrin, er en 1:1 molær kopolymer af N-metyldiallylamin og dimetyldiallylammoniumklorid. Den kopolymer fremstilles ifølge eksempel 1, del 1, med undtagelse af, at der anvendes en blanding af 35 g N-metyldiallylaminhydroklorid og 35 g dimetyldiallylammoniumklorid i stedet for de

117 g diallylamin hydroklorid, og der anvendes 125 g dimetylsulfoksyd. Den kopolymere (30 g) er vandopløselig, har en RSV på 0,21 (bestemt på en 0,1% opløsning i vandig 0,1 molær natriumklorid ved 25°C) og indeholder ved analyse 50 mol% kvaternære amingrupper og 50 mol% tertiære amingrupper. Denne kopolymere (26,65 g, ækvivalent med 0,086 mol diallylamin monomere enheder) opløses i 50 g vand til dannelse af en viskos brunlig opløsning med en pH-værdi på 1,2. Opløsningens pH-værdi indstilles på 8,5 med 1 molær vandig natriumhydroksyd, og derefter tilsættes 11,8 g epiklorhydrin og 19,6 g vand til opløsningen til dannelse af 30% faste stoffer. Kolbens indhold opvarmes til 45°C, og reaktionen fortsættes til en Gardner-Holdt viskositetsværdi større end B, på hvilket tidspunkt reaktionen afsluttes ved tilsætning af 5 g 1 molær saltsyre og 520 g vand. Harpiksopløsningen indeholder 3,9% faste stoffer i alt og har en pH-værdi på 2,7.

Eksempel 5

Del 1. Der fremstilles en kopolymer af akrylamid og diallylamin hydroklorid på følgende måde. En åben reaktionsbeholder udstyret med mekanisk omrører fyldes med 62,5 g diallylamin, 125 g vand og 62,5 g koncentreret saltsyre, hvorved pH-værdien bliver ca. 4,5. Til beholderen sættes så 62,5 g akrylamid opløst i 112 g vand. Beholderens indhold blandes grundigt, og der tilsættes under omrøring 1,5 g af en 1% vandig opløsning af ferroammoniumsulfat efterfulgt af 0,25 g af en 1% vandig opløsning af kaliummetabisulfit og 0,25 g af en 1% vandig opløsning af ammoniumpersulfat, idet de to sidstnævnte opløsninger tilsættes samtidigt dråbevis. Reaktionen forløber eksotermt begyndende ved omgivelsernes temperatur (27°C) og stiger til 61°C, ved hvilken temperatur varmeudviklingen standser. Den fremkomne kopolymere opløsning afkøles ved fortynding til ca. 6% kopolymere faste stoffer. En del af opløsningen dialyseres over for destilleret vand og frysetørres så ved 40 - 45°C under vakuum natten over. Det isolerede faste stof er vandopløseligt, har en RSV på 0,91 bestemt på en 0,1% opløsning i vandig 0,1 molær natriumsulfat ved 25°C og indeholder ifølge analyse 16,2% nitrogen, 19,32% oxygen og 5,24% klorion, hvilket viser, at den kopolymere indeholder 19,6 vægt% diallylamin hydroklorid enheder.

Del 2. En harpiks af ovenstående kopolymer og epiklorhydrin fremstilles som følger: 5 g (ækvivalent med 7,5 millimol diallylamin monomere enheder) af den faste polymere af diallylamin hydroklorid og akrylamid isoleret ovenfor i del 1 opløses i 40 g vand, og 1 molær vandig natriumhydroksyd sættes til opløsningen for at indstille pH-værdien til 8,5. Opløsningen overføres til en reaktionskolbe udstyret med termometer, omrører og varmekappe, og der tilsættes 1,0 g (11 millimol) epiklorhydrin til kolben sammen med tilstrækkelig meget vand til at give et reaktionsmedium med 12,5% faste stoffer. Kolbens indhold opvarmes så til 55 - 56°C, og reaktionen styres ved at bestemme viskositeten af en 12,5% opløsning af faste stoffer ved 25°C under anvendelse af Gardner-Holdt viskositetsrør. Efter 70 minutter har viskositeten nået en værdi på J⁻ efter Gardner-Holdt skalaen, og reaktionen afsluttes ved at tilsætte 3 g 1 molær saltsyre og 65 g vand og afkøle. Harpiksopløsningen har en pH-værdi på 1,8.

Eksempel 6

Fremgangsmåden i eksempel 5 gentages med undtagelse af, at den kopolymer, som bringes til at reagere med epiklorhydrin, i dette tilfælde er en kopolymer af akrylamid og N-metyldiallylamin hydroklorid. Den kopolymer fremstilles ifølge eksempel 5, del 1, med undtagelse af, at der anvendes 62,5 g N-metyldiallylamin i stedet for 62,5 g diallylamin. Den kopolymer er vandopløselig, har en RSV på 0,78 (bestemt på en 0,1% opløsning i vandig 0,1 molær natriumsulfat ved 25°C) og indeholder ifølge analyse 15,1% nitrogen, 20,21% oxygen og 4,56% klorion, hvilket viser, at den kopolymer indeholder 19 vægt% N-metyldiallylamin hydroklorid enheder. Denne kopolymer (7 g, ækvivalent med 8 millimol N-metyldiallylamin monomere enheder) opløses i 50 g vand, og der tilsættes 1 molær vandig natriumhydroksyd til indstilling af pH-værdien til 8,6. Derefter sættes 1,11 g (12 millimol) epiklorhydrin og 5,5 g vand til opløsningen til dannelse af 12,5% faste stoffer. Kolbens indhold opvarmes til 55 - 56°C, og reaktionen fortsættes til en Gardner-Holdt viskositetsværdi på J, på hvilket tidspunkt (30 minutter) reaktionen afsluttes ved at tilsætte 1,5 g 1 molær saltsyre og 87 g vand. Harpiksopløsningen har en pH-værdi på 2,2.

Eksempel 7 - 14

Dele af epiklorhydrinkopolymerreaktionsprodukterne fra eksempel 3 - 6 aktiveres ved tilsætning af natriumhydroksyd til dannelse af en pH-værdi på 10 og bedømmes så i håndark på den almene metode, der er beskrevet i eksempel 1. Resultaterne af disse eksempler er opsummeret i nedenstående tabel I.

Tabel I

	Aktive- ret har- piks fra	% Harpisk tilsat beregnet på pulp	Flade- vægt g/m ²	Våd træk- styrke kg/ cm bredde uhærdet/hærdet	Tør træk- styrke kg/ cm bredde uhærdet/hærdet	Brud (kg/cm ²)			
10	7	3	1,0	68,1	1,6	1,5	-	4,98	3,97
	8	4	1,0	67,9	1,0	1,1	-	4,44	3,34
	9	5	0,5	64,9	0,38	0,50	4,35	4,11	-
	10	5	1,0	63,9	0,45	0,59	4,50	4,54	-
	11	5	2,0	63,7	0,47	0,58	4,54	4,57	-
	12	6	0,5	63,9	0,59	0,64	4,57	4,68	-
15	13	6	1,0	65,2	0,60	0,72	4,54	4,64	-
	14	6	2,0	64,9	0,63	0,74	4,43	4,57	-

Eksempel 15

Del 1. Et poly(β -propionamidodiallylamin hydroklorid) fremstilles som følger. Til en reaktionsbeholder, hvori der findes 213 g (3 mol) akrylamid opløst i 213 g destilleret vand, sættes under omrøring i løbet af 1 time 291 g (3 mol) diallylamin. Reaktionsblandingsens temperatur stiger til 60°C og holdes her i yderligere 6 timer, hvorefter blandingen afkøles, og der udvindes i alt 715 g β -propionamidodiallylamin som en gul opløsning. En blanding af 47,7 g (0,2 mol) af ovenstående opløsning og 19,4 g (0,2 mol) koncentreret saltsyre indføres i en tillukket flaske udstyret med magnetisk omrører, og flaskens indhold skylles med nitrogen i 1 time. Derefter tilsættes 0,5 g 90% tertiær butylhydroperoksyd, og flasken neddykkes i et 60°C bad og holdes her i 24 timer, hvorefter flasken fjernes fra badet, afkøles og udluftes. Produktet er en yderst viskos, orangerød opløsning, som indeholder 60,7% faste stoffer og ifølge analyse 8,33% nitrogen og 10,5% klorion og har en RSV på 0,23 bestemt på en 1% opløsning i vandig 1 molær natriumklorid ved 25°C.

Del 2. Der fremstilles en poly(β -propionamidodiallylamin)-epiklorhydrinharpiks på følgende måde: 43 g (ækvivalent med 0,128 mol β -propionamidodiallylamin hydroklorid monomere enheder) af poly(β -propionamidodiallylamin hydroklorid) opløsningen fremstillet i del 1 indstilles til en pH-værdi på 8,5 med 1 molær vandig natriumhydroksyd (ca. 59 g). Opløsningen overføres til en reaktionskolbe, og der tilsættes 26,5 g vand og derefter 17,8 g (0,192 mol) epiklorhydrin. Kolbens indhold opvarmes så til 40°C, og reaktionen styres ved at bestemme viskositeten under anvendelse af Gardner-Holdt viskositetsrør. Efter 1 time har viskositeten nået en værdi på C efter Gardner-Holdt skalaen, og reaktionen afsluttes ved at tilsætte 125 g vand og 20 g vandig 1 molær saltsyre. Blandingen opvarmes så til 60°C, og der tilsættes yderligere saltsyre efter behov til at holde pH-værdien på 2,0. Den fremkomne produktopløsning indeholder 10,4% faste stoffer og har en Brookfield viskositet på 11 cps.

Eksempel 16

Del 1. En terpolymer af N-metyldiallylamin hydroklorid, akrylamid og svovldioksyd fremstilles ved fremgangsmåden i eksempel 3, del 1, med undtagelse af, at reaktionskolben indeholder en opløsning af 26,4 g N-metyldiallylamin hydroklorid, 12,4 g akrylamid og 11,2 g svovldioksyd i 440 g acetone, og der anvendes 0,6 g tertiær butylhydroperoksyd katalysator som en 5% opløsning i acetone, og reaktionstemperaturen holdes ved 23 til 28°C under katalysatortilsætningen, og reaktionsblandingen omrøres i yderligere 1 time ved 25 til 26°C. Produktet (45 g) er vandopløseligt og har en RSV på 0,35 (bestemt på en 0,1% opløsning i vandig 0,1 molær natriumklorid ved 25°C). Reaktionsblandingen filtreres, og det faste produkt vaskes grundigt med metanol. Det hvide pulveragtige polymere produkt tørres så natten over ved 45 - 50°C i en vakuumnovn og andrager 45 g. Den derved fremkomne terpolymere indeholder 43,6% N-metyldiallylamin hydroklorid enheder.

35

Del 2. Der fremstilles en harpiks af epiklorhydrin og den terpolymere af N-metyldiallylamin hydroklorid, akrylamid og svovldioksyd på følgende måde: 20 g af den terpolymere fremstillet i del 1 i dette eksempel opløses i 50 g vand i en reaktionskolbe til dannelse af en

opløsning med en pH-værdi på 1,3. Efter indstilling af opløsningens pH-værdi på 7,7 med 10 molær og derefter 1 molær vandig natriumhydroksyd tilsættes 8,2 g epiklorhydrin og 21 g vand til opløsningen, således at der fås 25% faste stoffer. Kolbens indhold opvarmes til 35 - 37°C, og reaktionen styres ved at bestemme viskositeten under anvendelse af Gardner-Holdt viskositetsrør. Reaktionen afsluttes, når viskositeten har nået en værdi på H efter Gardner-Holdt skalaen, ved at tilsætte 3 g 1 molær saltsyre og 470 g vand og afkøle. Harpiksopløsningen indeholder 4,42% faste stoffer. Der tilsættes yderligere mængder af 1 molær saltsyre periodisk for at holde pH-værdien på 2,5.

Eksempel 17 - 23

Dele af reaktionsprodukterne fra eksempel 15 og 16 aktiveres ved tilsætning af natriumhydroksyd til dannelse af en pH-værdi på 10, ældes i 1/2 time og bedømmes så i håndark på den måde, der er beskrevet i eksempel 1. Resultaterne af disse eksempler er opsummeret nedenfor i tabel II.

Tabel II

	Aktiveret harpiks fra eksempel	% Harpisk tilsat beregnet på pulp	Fladevægt g/m ²	Våd trækstyrke kg/cm bredde uhardet/hardnet	Tør trækstyrke kg/cm bredde uhardet/hardnet		
17	15	0,25	65,5	0,38	0,64	4,3	4,3
18	15	0,5	64,2	0,46	0,77	4,2	4,4
19	15	1,0	65,9	0,59	0,97	4,50	4,7
20	15	2,0	65,7	0,68	1,09	4,5	4,7
21	16	0,5	65,2	0,57	0,70	4,7	4,7
22	16	1,0	64,4	0,80	0,89	4,6	4,5
23	16	2,0	66,3	0,95	1,05	4,8	4,9

Eksempel 24

Et poly(N-metyldiallylamin hydroklorid) med en RSV på 0,16 (målt på en 0,1% opløsning i vandig 1 molær natriumklorid ved 25°C) fremstilles efter fremgangsmåden i eksempel 2 i 10-dobbelt skala, og den polymere (518 g) opløses i 1200 g vand i en reaktionsbeholder, så-

ledes at der fås en opløsning med en pH-værdi på 0,7. Efter indstilling af opløsningens pH-værdi på 8,5 med 1 molar vandig natriumhydroksyd tilsættes 481 g epiklorhydrin og derefter 307 g vand, hvilket giver 30% faste stoffer. Beholderens indhold opvarmes til 54-55°C, og reaktionen følges ved hjælp af viskositetsmålinger med Gardner-Holdt viskositetsrør. Når viskositeten har nået en værdi på C+ på Gardner-Holdt skalaen (90 minutter), fortyndes reaktionsmediet til dannelse af en harpiksopløsning med 5,4% faste stoffer i alt, og harpiksopløsningen indstilles til en pH-værdi på 3,0 med 1 molar saltsyre. En del af ovenstående harpiksopløsning (190,5 g) ovntørres ved 150°C i 3 timer og giver 5,4 g af et skørt orangegult fast stof, der er følsomt for fugtighed og let opløseligt i vand.

Produktet i dette eksempel bedømmes i håndark på den metode, der er beskrevet i eksempel 1, under anvendelse af (A) en del af harpiksopløsningen (betegnet opløsning A) og (B) en 4,45% vandig opløsning af det tørrede harpiksprodukt (betegnet opløsning B), idet begge opløsninger aktiveres til brug ved indstilling af pH-værdien på 10 til 11 med natriumhydroksyd. Resultaterne er opsummeret i nedenstående tabel III.

Tabel III

Harpiksopløsning	% Harpisk tilsat beregnet på pulp	Fladevægt g/m ²	Tør trækstyrke kg/cm bredde efter hærkning	Våd trækstyrke kg/cm bredde uhærdet/hærdet	Brud (kg/cm ²)
A	1,0	64,2	6,7	1,45 1,64	4,26
B	1,0	63,9	5,4	1,59 1,70	4,30

Sammenligningseksempel

Harpiks A ifølge US Patent nr. 2926154

Til 200 dele diethylentriamin blev der under omrøring i løbet af 30 minutter sat 290 dele adipinsyre. Blandingen blev opvarmet i 1,5 time til 170 - 175°C under vandudvikling og derpå afkølet til 140°C og fortyndet med ca. 400 dele vand til et indhold af fast stof på 50%. Det fremkomne aminopolyamid havde en reduceret specifik viskositet (RSV) på 0,16 bestemt som η_{sp}/C i 1 molar vandig NH₄Cl ved 25°C og en koncentration (C) på 2g/100 ml.

100 dele af denne polyamidopløsning med et indhold af fast stof på 50% blev fortyndet med 300 dele vand, opvarmet til 40°C, behandlet med 27,5 dele epichlorhydrin og opvarmet 1 time under omrøring til 75°C, og i løbet af denne tid steg Gardner-Holdt viskositeten til værdien E (bestemt på en prøve afkølet til 25°C). Den fremkomne harpiks blev fortyndet med 302,5 dele vand og med koncentreret svovlsyre indstillet til pH 4,6. Den stabiliserede harpiksopløsning havde et indhold af fast stof på 10%. Denne harpiksopløsning blev kort før sin anvendelse genaktiveret ved indstilling af pH-værdien til 9,0 med 10% natriumhydroxyd.

Harpiks B ifølge US Patent nr. 3240664

I en med omrører, køler og termometer forsynet glasreaktionsbeholder blev anbragt 210 dele methyl-(bis-3-aminopropyl)amin og 86,9 dele urinstof. Blandingen blev opvarmet til 180°C og holdt 1 time ved 175 - 180°C, hvorved der udvikledes ammoniak. Den fremkomne polymersmelte blev afkølet til 155°C og fortyndet med 375 dele vand, hvorved der fremkom en polyaminourinstofopløsning med et indhold af fast stof på 40,6%. Det opløste polymerisat havde et grundmolært viskositetstal på 0,22 (målt i 1 molær ammoniumchlorid ved 25°C).

271 dele af denne polyaminourinstofopløsning blev fortyndet med 321 dele vand, indstillet til en pH-værdi på 2 med 28,9 dele 31% saltsyre og opvarmet til 35°C. Den fremkomne opløsning blev behandlet med 89,6 dele epichlorhydrin og henstillet i 1,5 time ved 35 - 45°C, indtil Gardner-Holdt viskositeten (af en prøve afkølet til 25°C) havde ca. værdien L. pH-værdien blev indstillet til 2 med 31% saltsyre. Harpiksopløsningen blev så opvarmet i 1,5 time til 65°C under stadig tilsætning af 31% saltsyre for at opretholde pH-værdien på 2 og derpå afkølet. Til indstilling og opretholdelse af denne pH-værdi krævedes ialt 66,4 dele 31% saltsyre. Den fremkomne harpiksopløsning indeholdt 27,25% ikke flygtige faste stoffer og havde en Brookfield viskositet på 252 cP (spindel nr. 1, 12 omdrejninger pr. minut).

Før anvendelsen blev harpiksen genaktiveret, idet lige vægtdele af harpiksopløsningen og vandig 1,06 molær natriumhydroxyd blev blandet, og blandingen blev ældet.

Harpiks C ifølge opfindelsen

I en glasreaktionsbeholder blev anbragt 340 dele methyldiallylamin, 265 dele vand og 297 dele vandig 37% saltsyre. Den fremkomne opløsning blev afkølet til 25°C og derpå behandlet med 3,53 dele tert.-butylhydroperoxyd og 0,018 dele ferrosulfat heptahydrat. Den fremkomne reaktionsblanding blev opvarmet til 60°C og holdt i 24 timer ved 60±3°C. Den fremkomne opløsning indeholdt ca. 50,6% fast stof. Den reducerede specifikke viskositet af det opløste polymerisat var 0,22, bestemt på en 0,1% opløsning i vandig 1 molær natriumchlorid ved 25°C.

10

Omsætningen af den på den beskrevne måde fremstillede poly(methyldiallylamin) med epichlorhydrin blev udført i 3 portioner, som senere blev forenet. De nedenfor anførte mængder af ovenstående polymeropløsning blev med 3,8% natriumhydroxydopløsning indstillet til pH 8,5 og derefter fortyndet med vand. Opløsningerne blev opvarmet til ca. 40°C og behandlet med de nedenfor anførte mængder epichlorhydrin. De fremkomne blandinger fik lov til at reagere ved ca. 50 - 60°C, indtil Gardner-Holdt viskositeten (af prøver afkølet til 25°C) havde nået de anførte værdier. Harpikserne blev indstillet til pH 2 med 37% saltsyre og derpå holdt ved 60°C under stadig tilsætning af 37% saltsyre for at holde pH-værdien på 2, indtil pH-værdien forblev konstant. De ialt nødvendige mængder saltsyre er ligeledes anført nedenfor.

25

	Portion		
	1	2	3
50,56% polymeropløsning (dele)	299	317	272
3,8% NaOH opløsning (dele)	285	287	196
Fortyndingsvand	423	508	549
Epichlorhydrin (dele)	142	150	129
Opnået Gardner-Holdt viskositet	B/C	Q/R	C
37% HCl (dele)	151	159	151

35

De tre på denne måde fremstillede portioner af poly(methyldiallyl-amin)-epichlorhydrinharpiks blev forenet, hvorved man fik en ca. 19,35% opløsning med en Brookfiels viskositet på ca. 171 cP (bestemt med et Brookfield viskosimeter, model LVF, spindel nr. 1, 30 om-drejninger pr. minut).

Harpiksen blev før anvendelsen genaktiveret med alkali, idet to rumfangsdele af en harpiksopløsning med 3% fast stof blev forenet med en rumfangsdel 1,44% natriumhydroxyd, og den fremkomne opløsning blev henstillet i 5 minutter.

Til påvisning af tør- og vådstyrken blev der som i eks. 1, del 3 fremstillet håndark - alle de i følgende tabel angivne værdier for styrken er for at normalisere eventuelle ændringer i grundvægten omregnet til den sædvanlige værdi på 65g/m^2 .

Tabel 4

Sammenligning af de med harpikserne A,B og C opnåede styrkeværdier.

20

	Harpiks	tilsat harpiks- mængde (% ⁺)	Styrke (kg/cm bredde)			
			tør		våd (2timers udvanding)	
			naturlig ældning ⁺⁺)		naturlig ældning ⁺⁺)	
			24 timer	3 uger	24 timer	3 uger
25	A	0,25	3,52	3,58	0,437	0,532
		0,50	3,48	3,56	0,536	0,675
		0,75	3,19	3,62	0,562	0,702
	B	0,25	3,64	3,65	0,519	0,640
		0,50	3,75	3,99	0,651	0,870
30		0,75	3,90	3,94	0,757	0,970
	C	0,25	3,94	3,83	0,614	0,702
		0,50	4,03	4,17	0,831	0,940
		0,70	4,17	4,44	0,950	1,024

35

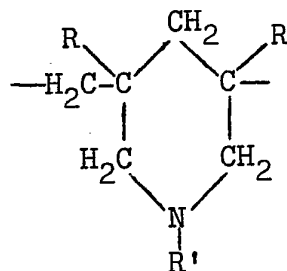
+ beregnet på papirmasse 50:50 blanding af rayonierbleget nåletræskraftpapirmasse og weyerhauserbleget løvtræskraftpapirmasse (hollænderbehandlet til CSF 500).

++ ældning ved normal stuetemperatur (25°C).

En sammenligning af de ovenstående styrkeværdier viser tydeligt, at de ifølge opfindelsen fremstillede harpikser sammenlignet med de kendte harpikser til forbedring af vådstyrken giver bedre vådstyrkeegenskaber og langt bedre tørstyrkeegenskaber af papir, og en ældningsperiode eller en behandling ved højere temperatur er ikke nødvendig for at få en betydelig udvikling af vådstyrken.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåde til fremstilling af en syrestabiliseret, basegenaktiverbar harpiks ved omsætning af lineære polymere indeholdende sekundære eller tertiære aminogruupper med 0,5-1,5 mol af en epihalogenhydrin pr. mol amin ved en temperatur mellem 30 og 80°C og en pH-værdi mellem 7 og 9,5 og påfølgende stabilisering af det fremkomne reaktionsprodukt med syre, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en lineær polymer indeholdende 5 til 100% enheder af formlen



hvor R er hydrogen eller en alkylgruppe med 1-6 kulstofatomer, og R' er hydrogen eller en alkylgruppe med 1-6 kulstofatomer eller sådant alkyl substitueret med en karboksyl-, cyano-, æter-, amino-, amido-, hydrazid- eller hydroxygruppe, og 0 til 95% enheder af en copolymeriserbar vinylmonomer og/eller svovldioksyd.