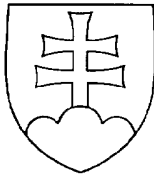


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

279 996

- (21) Číslo prihlášky: **1318-93**
(22) Dátum podania: **19.05.92**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **91201553.4**
(32) Dátum priority: **19.06.91**
(33) Krajina priority: **EP**
(40) Dátum zverejnenia: **06.07.94**
(45) Dátum zverejnenia udelenia vo Vestníku: **11.06.99**
(86) Číslo PCT: **PCT/EP92/01134, 19.05.92**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶

C 08G 65/30
D 21H 17/56

(73) Majiteľ patentu: Akzo Nobel N. V., Arnhem, NL;

(72) Pôvodca vynálezu: Gorzynski Marek, Düren, DE;
Pingel Andreas, Düren, DE;

(54) Názov vynálezu: **Vodorozpustná živica na báze epihalogénhydrínu obsahujúceho dusík, spôsob jej výroby a jej použitie**

(57) Anotácia:
Vodorozpustná živica na báze epihalogénhydrínov obsahujúcich dusík so zníženým obsahom organických halogénov, ktorej celkový obsah halogénov je nižší než 1 % hmotn., vzťahnuté na tuhú živicu. Spôsob výroby spočíva v tom, že sa uvedené živice spracovávajú pôsobením bázičného ionomeniča. Živice sú výhodne polyaminoamid-epihalogénhydrínového typu a je možné ich použiť ako činidlá na zvýšenie pevnosti papiera za vlhka.

Oblasť techniky

Vynález sa týka vodorozpustnej dusík obsahujúcej živice na báze epihalogénhydrínu, spôsobu výroby vo vode rozpustných živíc na báze epihalogénhydrínu obsahujúcich dusík. Postup spočíva v tom, že sa živica podrobí následnému spracovaniu, čím sa zníži obsah organických halogénov.

Doterajší stav techniky

Živice uvedeného typu, najmä živice na báze polyaminoamid epihalogénhydrínu sú dobre známe a majú svoje široké použitie ako látky, zvyšujúce pevnosť papiera za vlhka. Je známe, že epihalogénhydrín zvyšuje pevnosť polyaminoamidov, ale spôsobuje tiež, že živica obsahuje veľké množstvo organicky viazaných halogénov. Boli už vyvíjané snahy prekonať tento problém a súčasne udržať schopnosť produktov zvyšovať pevnosť za vlhka.

Postup na výrobu živíc uvedeného typu a založený napríklad na reakcii polyaminoamidov a epihalogénhydrínov je známy z európskeho patentového spisu č. 349 935. Tento postup spočíva v tom, že sa živica uvedie do styku s bázou, čím dôjde k prevedeniu živice na produkt s pH vyšším než 8 a potom sa vykonáva neutralizácia. Týmto spôsobom je možné znížiť obsah organicky viazaného chlóru až na 1 % hmotn.

Bolo však dokázané, že nezávisle od zníženia obsahu organicky viazaného chlóru zostane celkový obsah chlóru bez zmeny. Táto skutočnosť znamená závažné obmedzenie účinku uvedeného následného spracovania vzhľadom na to, že zostávajúci anorganický chlór predstavuje potenciálny zdroj na tvorbu ďalšieho organicky viazaného chlóru vzhľadom na to, že vo vodnom roztoku živice dôjde k vytvoreniu nového rovnovážneho stavu.

V EP 335 158 sa navrhuje nahradenie epihalogénhydrínu zosieťujúcim činidlom, zbaveným halogénov. Toto zosieťujúce činidlo môže obsahovať najviac 15 molárnych epihalogénhydrínu, nejde teda o živicu na báze epihalogénhydrínu v zmysle vynálezu. Podľa uvedeného patentového spisu je možné dosiahnuť zvlášť nízky obsah halogénov v tom prípade, že činidlo na zosietenie epihalogénhydrín vôbec neobsahuje.

Bol ešte navrhnutý rad ďalších postupov na výrobu vo vode rozpustných živíc na báze epihalogénhydrínov s obsahom dusíka a zníženým obsahom halogénov, ale obsah halogénov v týchto živiciach bol ďaleko vyšší než nízke hodnoty, ktoré je možné v nových živiciach dosiahnuť spôsobom podľa vynálezu.

V EP 282 862 sa uvádza spôsob zníženia obsahu halogénov následným spracovaním, ktoré spočíva v tom, že sa reakčný produkt na báze epihalogénhydrínu uvedie do reakcie s bázou s následným pôsobením kyselín, zbavených halogénov, čím je možné znížiť obsah organických halogénov až na 2,73 hmotn., vztiahnuté na hmotnosť tuhej živice. V EP 332 967 sa opisuje veľmi podobný postup, ale používa sa zmes polyamínov, čím je možné znížiť obsah organických halogénov až na 0,74 % hmotn., vztiahnuté na hmotnosť tuhej živice. Ďalší patentový spis EP 374 938 len preukazuje, že je možné znížiť obsah vedľajších produktov pri znížení obsahu organických halogénov.

Ďalšie postupy na výrobu vo vode rozpustných živíc na báze epihalogénhydrínov, obsahujúcich dusík je možné nájsť v EP 74 558, US 3 311 594, US č. 4 336 835, US č. 3 891 589 a US č. 2 926 154.

Vynález si kladie za úlohu túto nevýhodu odstrániť a navrhnúť spôsob zníženia celkového obsahu chlóru. Tento cieľ má byť dosiahnutý bez toho, aby došlo k nepriaznivému ovplyvneniu požadovaných vlastností živice.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoria tiež nové, vo vode rozpustné živice na báze epihalogénhydrínu, obsahujúce dusík. Tieto nové živice spĺňajú požiadavky na znížený obsah AOX a vedľajších produktov a ich celkový obsah halogénov je nižší než 1 % hmotn., vztiahnuté na hmotnosť tuhej živice.

Podstatu vynálezu tvorí spôsob výroby vo vode rozpustnej živice na báze epihalogénhydrínu, obsahujúcej dusík následným spracovaním na zníženie obsahu organicky viazaného halogenidu, postup spočíva v tom, že následné spracovanie spočíva v uvedení živice do styku s ionomeničom bázičkej povahy.

Celkový obsah halogénov v živiciach podľa vynálezu je nižší než pri známych živiciach, to isté platí pre obsah organických halogénov. Podstatu vynálezu teda tvoria aj nové živice s neočakávane nízkym obsahom organického chlóru, pod 0,1 hmotn., vztiahnuté na hmotnosť tuhej živice. Ďalším výhodným typom živice podľa vynálezu sú živice s obsahom organických halogénov nižším než 0,05 hmotn., vztiahnuté na hmotnosť tuhej živice. Ako je zrejmé z uvedených obsahov známych patentových spisov, ktoré sa týkajú živíc na báze epihalogénhydrínu so zníženým obsahom halogénov, nie je možné odvodiť výsledok, dosiahnutý spôsobom podľa vynálezu od známych postupov vzhľadom na dosiahnutie neobyčajne nízkeho obsahu celkového chlóru, organického chlóru, AOX a vedľajších produktov. Podstatu vynálezu tvoria preto aj živice na báze epihalogénhydrínu s obsahom AOX nižším než 0,01 hmotn. s obsahom vedľajších produktov, nižším než 0,005 % hmotn. v prípade DXP a 0,003 % hmotn. v prípade MXP, vztiahnuté na hmotnosť tuhej živice. Výhodné živice majú obsah AOX nižší než 0,005 % hmotn., vztiahnuté na hmotnosť tuhej živice.

Bolo neočakávane zistené, že spôsobom výroby podľa vynálezu je možné dosiahnuť prekvapivo nízkeho celkového obsahu halogénov 1 % hmotn. alebo ešte menej, vztiahnuté na celkovú hmotnosť tuhej živice. Pri spôsobe podľa EP 349 935 zostáva celkový obsah halogénov 13,52 % hmotn., vztiahnuté na celkovú hmotnosť tuhej živice. Je teda zrejmé, že spôsobom podľa vynálezu je možné dosiahnuť celkom neočakávané zlepšenie, ktoré je možné preukázať skutočnosťou, že celkový obsah halogénov v nových živiciach, získaných spôsobom podľa vynálezu je dokonca nižší než celkový obsah halogénov v známych živiciach.

Celkový obsah halogénov v živiciach, vyrobených spôsobom podľa vynálezu je podstatne nižší než pri známych živiciach a výsledný obsah organicky viazaných halogénov je taktiež nižší, obvykle pod 0,1 % hmotn., prepočítané na hmotnosť tuhej živice. V tejto súvislosti je nutné uviesť uznávané vymedzenie obsahu halogénu:

- Celkový obsah halogénov je množstvo halogénov, ktoré je prítomné a ktoré je súčasťou organických aj anorganických halogénov.

- Obsah organických halogénov znamená množstvo halogénov, ktoré je viazané na organické molekuly, to znamená celkový obsah halogénov bez anorganických halogenidových iónov.

- Adsorbovateľné organické halogény, ktoré budú ďalej uvádzané ako AOX, je pojem, ktorý je široko používaný v prípade činidiel, zvyšujúcich pevnosť papiera za vlhka. Ide

o záznam skutočnosti, že celkový obsah organických halogénov je možné stanoviť adsorpciou na aktívny uhlík spôsobom podľa normy DIN 38409, čas 14.

- Pod pojmom vedľajšie produkty sa rozumie 1,3-dihalogén-2-propanol (DXP) a 1-halogén-2,3-propándiol (MXP), ktoré sú najdôležitejšími nežiaducimi vedľajšími produktmi, ktoré sa tvoria pri výrobe živice z reakčnej zmesi, ktorá obsahuje epihalogénhydrín. Vzhľadom na to, že najbežnejším epihalogénhydrínom, používaným v odbore je epichlórhydrín, sú týmito vedľajšími produktmi často dichlórpropanol (DCP) a monochlórpropándiol (MCP).

Ale produkt, pripravený spôsobom podľa vynálezu má nielen neočakávane nízky celkový obsah halogénov a obsah organických halogénov, ale aj neočakávane nízky obsah AOX a nízky obsah vedľajších produktov.

Je známe, že bázičné ionomeniče sú schopné odstrániť anorganické halogénové ióny. Je však nutné zdôrazniť, že táto skutočnosť vôbec neznamená, že by tieto látky mohli byť schopné odstrániť organicky viazané halogény. Z tohto dôvodu znamená spôsob podľa vynálezu, ktorým je možné dosiahnuť podstatné zníženia celkového obsahu halogénov, organicky viazaných halogénov, AOX a vedľajších produktov, podstatný pokrok a vyriešenie závažného problému v odbore. Na základe často veľmi zložitých postupov, ktoré typicky zahŕňajú zmenu niekoľkých parametrov postupu nebolo možné uvažovať o tom, že by pomerne jednoduchým následným spracovaním podľa vynálezu bolo možné tak výrazne ovplyvniť celkový obsah halogénov a už vôbec nie organických halogénov, AOX a vedľajších produktov. Spôsob výroby podľa vynálezu, ktorý je možné vykonávať veľmi jednoduchým spôsobom, vedie obvykle k získaniu celkom nových produktov s celkovým obsahom halogénov nižším než 1 % hmotn., obsahom organických halogénov, nižším než 0,1 % hmotn., obsahom AOX nižším než 0,002 hmotn. a obsahom vedľajších produktov nižším než 0,025 hmotn. v prípade DXP a 0,005 % hmotn. v prípade MXP, vzťahnuté na hmotnosť tuhej živice.

Uskutočňovanie spôsobu podľa vynálezu vyžaduje použitie ionomeniča bázičkej, výhodne silne bázičkej povahy. Ionomeniče sú známe látky, ktoré je možné charakterizovať ako tuhé látky, ktoré sú pri styku s roztokom elektrolytu schopné prijímať pozitívne alebo negatívne ióny a vymeniť ich za ekvivalentné množstvo iných iónov s rovnakým nábojom.

Napriek tomu, že spôsob podľa vynálezu nemá byť obmedzený na špecifický typ použitého ionomeniča, je dôležitá skupina materiálov tvorená ionomeničovými živcami, zvlášť syntetickými živcami. Ionomeniče tohto typu sú zvyčajne tvorené vysoko polymérnou sieťou uhľovodíkových reťazcov, ktoré tvoria maticu pre skupiny, ktoré sú na ne viazané a nesú náboj.

Bázičné ionomeniče nesú obvykle kationové skupiny, napríklad $-NH_3^+$, $=NH_2^+$, $=N^+$, $-S^+$. Ionomeničové živice je možné považovať za polyelektrolyty, ktoré vzhľadom na svoju zosietenú maticu sa vo vode nerozpúšťajú, ale v nej napúšťajú. Vzhľadom na to, že ionomeniče sú v odbore všeobecne známe, nebudú podrobnejšie vysvetľované, vysvetlenie je možné nájsť v publikácii Ullmann, Encyclopädie der Technischen Chemie, v kapitole, týkajúcej sa ionomeničov (vo vydaní z r. 1957, zväzok 8, str. 787 ff). Dobrými príkladmi bázičných ionomeničov, použiteľných pri vykonávaní spôsobu podľa vynálezu sú zlúčeniny, ktoré sú v uvedenom vydaní Ullmannovej publikácie na str. 817. Je však možné použiť aj iné bázičné ionomeniče, napríklad s polystyrénovou alebo polyakrylovou maticou a zmesí týchto živíc.

Ionomeniče, používané pri uskutočňovaní spôsobu výroby podľa vynálezu výhodne obsahujú terciárne aminoskupiny a/alebo kvartérne amóniové skupiny. Súčasne sú výhodnejšie silne bázičné než slabo bázičné ionomeniče. Veľmi dobrým príkladom ionomeničov na toto použitie môžu byť živice s kvartérnymi amóniovými skupinami, substituované tromi nižšími alkylovými skupinami alebo živice s obsahom kvartérnych amóniových skupín s aspoň jedným zvyškom nižšieho alkoholu ako substituentom. Je možné použiť aj zmesi živíc. Najvýhodnejšími sú ionomeničové živice, nesúce substituované kvartérne amóniové skupiny a to najmä živice, nesúce trimetylamóniové skupiny, dimetyletanolamóniové skupiny a zmesi týchto látok. Pri použití týchto najvýhodnejších silne bázičných ionomeničov je možné získať živice na báze epihalogénhydrínov s celkovým obsahom halogénov nižším než 0,5 % hmotn. a organickým obsahom chlóru nižším než 0,05 % hmotn., vzťahnuté na hmotnosť tuhej živice. V uvedenom prípade bolo možné znížiť obsah AOX aj pod hodnotu 0,005 % hmotn. a obsah vedľajších produktov pod 0,005 % hmotn. v prípade DXP a pod 0,003 % hmotn. v prípade MXP.

Ďalej bude opísaný nezáväzný príklad uskutočnenia spôsobu podľa vynálezu:

- ionomeničová živica, ktorá má byť použitá, sa prevedie z chloridovej formy (v ktorej sa často dodáva) do hydroxyformy (regenerácia) a premyje sa,
- miešanie s regeneračným činidlom sa vykonáva tak dlho, až je regenerácia úplne skončená,
- vrstvou ionomeničovej živice sa nechá prechádzať roztok živice na báze epihalogénhydrínu až do obsahu 20 % tuheho podielu, potom sa ionomeničová živica premyje.

Typický čas styku medzi živcou na báze epihalogénhydrínu a vrstvou ionomeniča je obvykle približne 2 hodiny, ale je možné ľahko dosiahnuť výhodný čas, kratší než 1 hodina.

Následné spracovanie spôsobom podľa vynálezu môže byť vykonávané zásadne na živiciach na báze epihalogénhydrínov, ktoré boli získané akýmkoľvek známym spôsobom na výrobu týchto živíc. Uvedené postupy zahŕňajú napríklad tie postupy, ktoré boli opísané v uvedených európskych patentových spisoch. Spôsob podľa vynálezu je možné uskutočniť aj na bežne dodávaných živiciach na báze epihalogénhydrínu. Ďalej budú uvedené typické príklady živíc na báze epihalogénhydrínov, z ktorých je možné spôsobom podľa vynálezu vytvoriť úplne nové typy produktov.

Z toho čo bolo uvedené je zjavné, že tieto nové živice predstavujú prekvapujúci a neočakávaný produkt vzhľadom na to, že podľa EP 349 935 by odborník vôbec neočakával, že by bolo niekedy možné získať živice na báze epihalogénhydrínu s celkovým obsahom halogénov nižším než je bežný obsah organických halogénov v týchto živiciach po znížení. Vo výhodnom uskutočnení je možné spôsobom podľa vynálezu získať živice s celkovým obsahom halogénov nižším než 0,5 % hmotn., vzťahnuté na hmotnosť tuhej živice.

Nové, vo vode rozpustné živice na báze epihalogénhydrínu obsahujúce dusík, s neobvyčajne nízkym obsahom halogénov, spracované spôsobom podľa vynálezu môžu byť zásadne akéhokoľvek typu, bežne v odbore používané ako činidlá na zvýšenie pevnosti papiera za vlhka. Môže ísť najmä o nasledujúce živice.

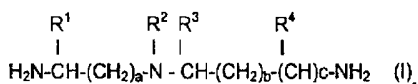
Živice, ktoré sú kationového typu a sú tvrditeľné teplotom, sú obvykle tvorené prekurzorom s obsahom dusíka a zosieťujúcim činidlom obsahujúcim halogén. Živice podľa vynálezu sú obvykle typu, bežne uvádzaného ako polyaminoamid epihalogénhydrínové živice. Epihalogénhydríny používané pri výrobe týchto živíc zahŕňajú zvlášť epibróm-

hydrín a výhodne epichlórhydrín. Typický výhodný molárny pomer je 1,3 až 0,7 mólov epihalogénhydrínu na 1 mol bázičského dusíka v polyaminoamide. Epihalogénhydrín je obvykle obsiahnutý v zosieťujúcom činidle. Vo výhodných živiciach na báze epihalogénhydrínu je aspoň podstatnou časťou zosieťujúceho činidla epihalogénhydrín a výhodne tvorí jeho prevažnú časť, zvlášť 50 až 100 % molárných. Vo veľmi výhodnom uskutočnení je zosieťujúce činidlo tvorené epihalogénhydrínom z viac než 80 % molárných.

Základnou zložkou výhodných živíc je polyaminoamid, ktorý je reakčným produktom polykarboxylových kyselín, obvykle dikarboxylových kyselín a polyamínu. Vhodné polykarboxylové kyseliny zahŕňajú nasýtené a nenасыtené alifatické kyseliny alebo aromatické dikarboxylové kyseliny. Polykarboxylové kyseliny výhodne obsahujú menej než 10 atómov uhlíka. Na účely vynálezu zahŕňa pojem "karboxylová kyselina" aj deriváty karboxylových kyselín, napríklad anhydridu, estery alebo parciálne estery.

Vhodnými polykarboxylovými kyselinami a ich derivátmi môžu byť napríklad kyselina šťaveľová, malónová, jantárová, glutárová, adipová, azelaínová a sebaková, použiť je možno aj zmes týchto kyselín. Výhodnou polykarboxylovou kyselinou je kyselina adipová.

Vhodné polyamíny zahŕňajú polyalkylénpolyamíny alebo ich zmesi s následným vzorcom (I)

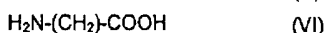
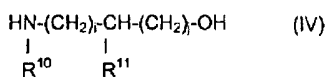
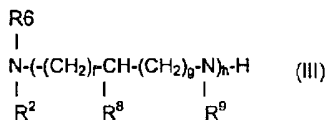
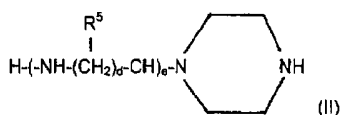


kde

R^1 až R^4 znamenajú atóm vodíka alebo nižší alkyl, výhodne s až 3 atómami uhlíka a a až c znamenajú čísla 0 až 4.

Výhodnými polyalkylénpolyamínmi sú dietyléntriámín, trietyléntetraamín, tetraetylénpentaamín, dipropyléntriámín a zmesi týchto amínov.

Polyamíny všeobecného vzorca (I) je možné miešať s ďalšími polyamínmi alebo ďalšími amínmi, výhodne so vzorcom (II) až (VII)



kde

R^5 až R^{13} znamená atóm vodíka alebo nižší alkyl, výhodne až s 3 atómami uhlíka,

d až k znamenajú celé čísla 0 až 4 a

l znamená celé číslo 1 až 5.

Polykarboxylové kyseliny a polyamíny sa typicky používajú v molárnom pomere 1 : 0,7 až 1 : 1,5.

Vo vode rozpustné živice na báze epihalogénhydrínu obsahujúce dusík, sa obvykle pripravujú z roztoku polyamínamidu. Ide výhodne o vodný roztok, ktorý je možné pripraviť pri použití vody samej osebe alebo vody v zmesi s rozpúšťadlom, miešateľným s vodou, napríklad s etanolom alebo dimetylformamidom. Bol opísaný celý rad rôznych spôsobov na uskutočnenie reakcie epihalogénhydrínu s polyamínamidom, napríklad v uvedených patentových spisoch. Je možné použiť nižšie aj vyššie reakčné teploty a rôzny priebeh profilu teplôt pri reakcii. Tiež aj koncentrácie reakčných zložiek sa môžu meniť v širokom rozmedzí. Reakcia sa výhodne vykonáva tak, aby sa viskozita výsledného produktu s obsahom 10 % tuhého podielu pri teplote 20 °C pohybovala v rozmedzí 10 až 20, výhodne približne 15 mPa.s. V prípade, že sa pripravujú roztoky s obsahom 30 % tuhého podielu, pohybuje sa viskozita pri teplote 20 °C výhodne v rozmedzí 150 až 250 mPa.s, výhodne približne 200 mPa.s. Výsledná molekulová hmotnosť môže byť pomerne nízka, napríklad 2000, výhodne sa však pohybuje v rozmedzí 100 000 až 1 000 000, alebo je ešte vyššia.

Živice podľa vynálezu je možné výhodne pripraviť tak, že sa živica na báze epihalogénhydrínu obsahujúca dusík najskôr podrobí uvedenému spracovaniu ionomeničom, a potom sa neutralizuje kyselinou za vzniku produktu, ktorého pH je výhodne nižšie než 5. Zvlášť výhodne sa postupuje tak, že sa hodnota pH upraví na 3 až 4,5. Živice s týmito výhodnými hodnotami pH sú v priebehu skladovania stálejšie.

Je tiež možné najskôr neutralizovať živicu a potom vykonať následné spracovanie podľa vynálezu. Neutralizácia sa vykonáva známym spôsobom použitím akýchkoľvek vhodných anorganických alebo organických kyselín. Výhodnými organickými kyselinami sú napríklad kyselina mravčia alebo citrónová, z výhodných anorganických kyselín je možné uviesť kyselinu sírovú a kyselinu fosforečnú. Je možné použiť aj zmesi kyselín.

Ako už bolo uvedené, je možné živice podľa vynálezu získať aj tak, že sa spôsobom podľa vynálezu spracujú bežne dodávané vo vode rozpustné živice na báze epihalogénhydrínu, obsahujúce dusík, čím sa získajú nové živice, pri ktorých obsah halogénov je znížený o 95 % alebo viac.

Je potrebné uviesť, že aj napriek tomu, že sa spracovanie pôsobením ionomeniča uvádza ako následné spracovanie, je možné tento postup vykonať v priebehu výroby vo vode rozpustnej živice na báze epihalogénhydrínu obsahujúcej dusík. V tomto zmysle je výhodným uskutočnením vynálezu živica, získaná dvojitým postupom. Takýto postup je zásadne známy z uvedeného patentového spisu US č. 3 891 589. Spracovanie pôsobením ionomeniča je možné vykonať po prvom alebo po druhom stupni. Ďalší výhodný postup je možné opísať ako trojstupňovú reakciu nasledujúcim spôsobom:

a) polyalkylénamín typu I, tak ako bol opísaný, prípadne v zmesi s polyamínom opísaného typu II až VII sa uvedie do reakcie s dikarboxylovou kyselinou, výhodne s alifatickou dikarboxylovou kyselinou za vzniku polyamino-amidu (PAIM),

b) vytvorený PAIM sa uvedie do reakcie s epihalogénhydrínom (EHH) pri teplote približne pod 40 °C za vzniku adičného produktu PAIM/EHH,

c) adičný produkt získaný v stupni b) sa ohreje na teplotu 50 až 70 °C na dosiahnutie uzavretia kruhu a vzniku prekurzorovej živice s nízkym stupňom zosietenia,

d) živica získaná v stupni c) sa spracováva pôsobením bá-
zického ionomenuča za vzniku medziproduktu, v podstate
zbaveného halogénov,

e) medziprodukt získaný v stupni b) sa udržiava pri alkalickom
pH na teplote nižšej než 40 °C za vzniku vo vode rozpustnej
živice na báze epihalogénhydrínu, obsahujúcej dusík a

f) hodnota pH sa upraví na neutrálnu alebo mierne kyslú.

Uvedené teplotné hodnoty nie je možné uvádzať ako
prliš kritické. Podstatou trojstupňového postupu je požiadavka,
aby k úplnému zosieteniu došlo až po odstránení halogénu.
Vzhľadom na alkalické pH po pôsobení ionomenuča dôjde k
zosieteniu medziproduktu, ktorý bol získaný v stupni d) pri
pomerné nízkych teplotách. Je však možné postupovať aj tak,
že sa zníži hodnota pH a zosietenie sa potom uskutoční pri
vyššej teplote. Takto pripravené živice majú veľmi nízky
obsah celkových halogénov, organických halogénov, AOX a
vedľajších produktov. Nemožno vylúčiť úplné odstránenie
vedľajších produktov obsahujúcich halogény, zatiaľ čo však
pri použití bežných detekčných postupov nemožno dokázať.

Nové živice podľa vynálezu je možné použiť ako látky
zvyšujúce pevnosť papiera za vlhka. Výhodou ich použitia je
skutočnosť, že je možné sa vyvarovať znečistenia halogénmi
a medziproduktami s obsahom halogénu, k znečisteniu bežne
dochádza v mlynch pri výrobe papiera pri použití živíc na báze
epihalogénhydrínu napriek tomu, že inak sa dosiahne dostatočné
zvýšenie pevnosti papiera za vlhka. Znamená to, že pri použití
živíc podľa vynálezu sa zachová ich priaznivé pôsobenie na
pevnosť papiera za vlhka za súčasného odstránenia znečistenia
halogénmi a vedľajšími produktmi s ich obsahom.

Praktické uskutočnenie vynálezu bude vysvetlené nasledujúcimi
príkladmi, ktoré majú slúžiť na vysvetlenie praktického
vykonania vynálezu, nie však na obmedzenie rozsahu vynálezu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Bežne dodávaná živica na báze epichlórhydrínu obsahujúca
dusík, EtadurinNXH (Akzo Chemicals) vo vodnom roztoku s
obsahom 20 % tuhého podielu sa spracováva pôsobením
bázického ionomenuča Dowex SAR (Dow Chemical Co.) v
stĺpci za súčasnej elúcie, potom sa pH upraví na 3,4 kyselinou
mravčou. Údaje pre východiskový a výsledný produkt sú
uvedené v nasledujúcej tabuľke 1.

Tabuľka 1

Obsah chlóru v tuhej živici v % hmotn.

	DCP	MCP	AOX	chlór celkom
východiskový produkt	1,5	0,5	2,5	11,7
výsledný produkt	<0,025	<0,005	<0,01	<1
zníženie o	98%	99%	99%	>90%

Príklad 2

Obdobným spôsobom ako v príklade 1 boli 15 % vodné
roztoky bežne dodávaných živíc na báze epihalogénhydrínu
obsahujúce dusík spracované pôsobením bá-
zického ionomenuča. Boli použité živice NadvinR LTN-A (Bayer),
GilutonR 1100/28 a KymeneR SLX. Výsledky boli rovnako

priaznivé ako v príklade 1 a sú zhrnuté v nasledujúcej
tabuľke 2.

Tabuľka 2

Obsah chlóru v hmotn. produkte, obsah tuhého podielu je
uvedený

Produkt	Tuhý podiel	DCP	MCP	AOX	Chlór% celk.
Kymene	12,8	<0,1	<0,1	n.p.	n.p.
Po spracov.	11,8	13 ppm	104 pp m	6,2 mg/l	0,033
Nadavin	22,4	0,34	0,2	6,2 g/l	2,9
Po spracov.	10,7	24 ppm	66 ppm	110 mg/l	0,19
Giluton	13,7	<0,1	<0,1	0,71 g/l	1,61
Po spracov.	10,9	29 ppm	186 ppm	39 mg/l	0,1

n.p. - nebolo vykonané

Príklad 3

Živice na báze polyaminoamidepichlórhydrínu boli pripravené
v dvoch stupňoch spôsobom podľa US č. 3 891 589 použitím
dimetyléntriáminu v zmesi s N-aminoethylpiperazínom ako
východiskovej polyalkylénpolyamínovej zlúčeniny a s použitím
epichlórhydrínu ako východiskového epihalogénhydrínu. Po
prvom reakčnom stupni, vykonanom pri teplote 20 až 40 °C
bola zmes zohrievaná približne 1 až 2 hodiny na teplotu 60 až
70 °C, takto získaná prekursorová živica bola ochladená na
teplotu miestnosti a spracovaná bá-
zickým ionomenučom podľa príkladu 1. Medziprodukt, v
podstate zbavený halogénov po spracovaní ionomenučom bol
ponechaný pri teplote 20 až 30 °C pri alkalickom pH až do
úplného zosietenia. Potom bolo pH reakčného produktu
upravené na 3,6 kyselinou mravčou.

Potom boli stanovené nasledujúce hodnoty, vzťahnuté na
tuhú živicu:

DCP 0,003 % hmotn.

MCP < 0,003 % hmotn.

AOX < 0,003 % hmotn.

Celkový obsah chlóru približne 0,18 % hmotn.

Príklad 4

Obdobným spôsobom ako v príklade 1 bol približne 20 %
roztok bežne dodávanej živice Etadurin HR na báze
epihalogénhydrínu, obsahujúcej dusík spracovaný ionomenučovou
živcou. Výsledky analýzy sú zhrnuté v tabuľke 3.

Tabuľka 3

	DCP	MCP	AOX	chlór celk.
Etadurin H (19,5 %)	630 ppm	330 ppm	2,2 g/l	2,5 %
ionomenučom spracovaný Etadurin (13,3 %)	12 ppm	23 ppm	2,4 mg/l	0,056 g/l
zníženie o	98 %	91 %	>99,5%	98 %

Príklad 5

Živica na báze polyaminoamidepichlórhydrínu bola pripravená
dvojstupňovým postupom podľa US č. 3 194 427 použitím
dietyléntriáminu ako polyalkylénpolyamínu, kyseliny
adipovej ako dikarboxylovej kyseliny a epichlórhydrínu ako
východiskového epihalogénhydrínu. Po prvom stupni, ktorý
bol vykonaný obdobným spôsobom ako v príklade 1 pri
molárnom pomere dietyléntriáminu a kyseliny adipovej 1 : 1
bol polyamidový roztok spracovaný pôsobením epichlórhydrínu
obdobným spôsobom ako v príklade 2 pri molárnom pomere
PAIM/ECH 1 : 1,20. Pred pridaním kyseliny chlorovodíkovej a
úpravou pH bol pro-

dukt, schladený na teplotu nižšiu než 20 °C podrobený pôsobeniu bázičného ionomeniča spôsobom podľa príkladu 1. Medziprodukt v podstate zbavený halogénu po prechode ionomeničom sa nechá stáť pri teplote 20 až 30 °C pri alkalickom pH až do úplného zosietenia. Potom sa upraví pH reakčného produktu na 3,6 použitím zmesi kyseliny mravečej a sírovej v pomere 1 : 3.

Boli stanovené nasledujúce hodnoty, vzťahnuté na tuhú živicu:

DCP 0,003 % hmotn.

MCP < 0,003 % hmotn.

AOX < 0,01 % hmotn.

Celkový obsah chlóru približne 0,18 % hmotn.

Príklad 6

Niekoľko bežne dodávaných produktov, ako Etadurin HS (Akzo), Kymene SLXS (Hercules), Giluton 1100/28 NR (Giulini) a Nadavin LT-AR (Bayer), bolo spracovaných ionomeničom spôsobom podľa príkladu 1.

Aby bolo možné preukázať, že spracovanie bežne dodávaných produktov ionomeničom nemá podstatný vplyv na pôsobenie týchto látok ako činidiel zvyšujúcich pevnosť papiera za vlhka, bola vykonaná nasledujúca skúška.

Skúšobné vzorky s približne 70 g/cm² boli pripravené na stroji na výrobu papiera s rýchlosťou 2 m/min. pri kapacite 2 kg/h. Materiál bol tvorený bielenou zmesou sulfátom spracovanej papieroviny borovice a brezy a sulfítom spracovaného buka v pomere 30 : 35 : 35, materiál bol spracovaný až do dosiahnutia Schopper-Rieglerovej hodnoty 26° SR. Plnivá, a to DX40 (Omya) a hlinka (Koalín B) boli pridané v oboch prípadoch v množstve 5 % hmotn. pri teplote 25 °C. Činidlá zvyšujúce pevnosť papiera za vlhka boli do stroja na výrobu papiera pridané po zriedení. Konzistencia materiálu v zásobníku bola až 0,3 %, pH bolo v rozmedzí 7,2 až 7,8 pre všetky produkty a koncentrácie a nebolo upravované. Teploty vo valcoch na sušiacom úseku boli upravené na 60/80/90/110 °C.

Papier bol tvrdý 30 minút pri teplote 100 °C a potom ponechaný na dosiahnutie rovnovážneho stavu pri teplote 23 °C a relatívnej vlhkosti 50 (55) 2 hodiny pred uskutočnením skúšky. Prúžky papiera boli uložené na 5 minút do destilovanej vody pri teplote 23 °C a potom bola stanovená ťažnosť na zariadení ALWETRON THIR (Gockel a Co. GmbH, Mníchov).

Výsledky skúšok sú uvedené v tabuľke 4. Účinnosť živíc, spracovaných pôsobením ionomeniča je vyjadrená ako relatívna účinnosť v percentách, vzťahnuté na pôvodnú účinnosť živíc, nespracovaných pôsobením ionomeniča.

Tabuľka IV

$$\text{účinnosť} = \frac{\text{účinnosť spracovaných živíc}}{\text{účinnosť nespracovaných živíc}} \times 100$$

množstvo v % sušiny	Etadurin H	Kymene SLX	Giluton1100/28	vzorka z príkl.4
0,3	93	92	86	98
0,6	94	94	90	100
0,9	95	90	88	102

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vodorozpustná živica na báze epihalogénhydrínov obsahujúcich dusík so zníženým obsahom organických halogénov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že celkový

obsah halogénov v tejto živici je nižší než 1 % hmotn., vzťahnuté na tuhú živicu.

2. Vodorozpustná živica na báze epihalogénhydrínov obsahujúcich dusík podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že celkový obsah halogénov v živici je nižší než 0,5 % hmotn., vzťahnuté na tuhú živicu.

3. Vodorozpustná živica na báze epihalogénhydrínov obsahujúcich dusík podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že celkový obsah halogénov v tejto živici je nižší než 0,1 % hmotn., prepočítané na tuhú živicu.

4. Vodorozpustná živica na báze epihalogénhydrínov obsahujúcich dusík podľa nároku 3, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že celkový obsah halogénov v tejto živici je nižší než 0,5 % hmotn., prepočítané na tuhú živicu.

5. Vodorozpustná živica na báze epihalogénhydrínu obsahujúca dusík podľa nárokov 1 až 4, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že obsah adsorbovatelných organických halogénov (AOX) je nižší než 0,01 % hmotn., vzťahnuté na tuhú živicu.

6. Vodorozpustná živica na báze epihalogénhydrínov obsahujúcich dusík podľa nároku 5, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že obsah (AOX) je nižší než 0,005 % hmotn., vzťahnuté na tuhú živicu.

7. Vodorozpustná živica na báze epihalogénhydrínu obsahujúca dusík podľa nárokov 1 až 6, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že obsah 1,3-dihalogén-2-propanolu (DXP) je nižší než 0,1 %, prepočítané na hmotnosť tuhej živice a obsah monohalogénpropándiolu (MXP) je nižší než 0,05 %, prepočítané na hmotnosť tuhej živice.

8. Vodorozpustná živica na báze epihalogénhydrínov obsahujúcich dusík podľa nároku 7, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že obsah 1,3-dihalogén-2-propanolu (DXP) je nižší než 0,005 % hmotn. a obsah monohalogénpropándiolu (MXP) je nižší než 0,003 % hmotn., prepočítané na hmotnosť tuhej živice.

9. Vodorozpustná živica na báze epihalogénhydrínov obsahujúcich dusík podľa hociktoreho z nárokov 1 až 8, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že je to polyaminoamido-epichlórhýdrínová živica.

10. Spôsob výroby vodorozpustných živíc na báze epihalogénhydrínov obsahujúcich dusík podľa nároku 1 až 9 so zníženým obsahom organických halogénov, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že živica sa uvedie do styku s bázičným ionomeničom.

11. Spôsob výroby podľa nároku 10, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že bázičným ionomeničom je syntetická živica obsahujúca silne bázičné substituenty zo skupiny terciárne aminoskupiny, kvartérne amóniove skupiny a zmesi týchto skupín.

12. Spôsob výroby podľa nároku 11, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa silne bázičné substituenty volia zo skupiny dimetyletanolamóniová skupina, trimetylamóniová skupina a zmesi týchto skupín.

13. Spôsob výroby podľa nároku 10, 11 alebo 12, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že ionomenič je v hydroxy forme.

14. Spôsob výroby vo vode rozpustných živíc na báze epihalogénhydrínov obsahujúcich dusík podľa nároku 1 až 10, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa v prvom stupni uvedie do reakcie polyaminoamid s epihalogénhydrínom za vzniku neúplne zosieteného medziproduktu a v druhom stupni sa medziprodukt uvedie do styku s bázičným ionomeničom, pri ktorom dochádza k úplnému zosieteniu.

15. Použitie vodorozpustnej živice na báze epihalogénhydrínov obsahujúcich dusík podľa ktoréhokoľvek z náro-

kov 1 až 10 ako činidla na zvýšenie pevnosti papiera za vlhka.

Koniec dokumentu