



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGKNINGSSKRIFT 62113**

- c (45) Patentti myönnetty 10 11 1982
Patent meddelat
- (51) Kv.tk.³/Int.Cl.³ C 08 G 73/02, D 21 H 3/48,
C 02 F 1/56, D 06 M 15/52
- (21) Patentihakemus — Patentansöknin 752178
- (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 30.07.75
- (23) Alkupaivä — Giltighetsdag 30.07.75
- (41) Tullut julkiseksi — Blivt offentlig 15.10.76
- (44) Nähtävälkapanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 30.07.82
- (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 14.04.75
- USA(US) 568066

- (71) Buckman Laboratories, Inc., 1256 North McLean Boulevard, Memphis, Tennessee 38108, USA(US)
- (72) John Dustin Buckman, Memphis, Tennessee, Stanley Joseph Buckman, Memphis, Tennessee, Gerald Dean Mercer, Memphis, Tennessee, John Dominic Pera, Memphis, Tennessee, USA(US)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä kationisten, vesiliukoisten, tertiäärisiä aminoryhmiä sisältävien amiiniepikloorihydriinipolymeerien ja niiden suolojen valmistamiseksi - Förfarande för framställning av katjoniska, vattenlösliga, aminepiklorhydrinpolymerer med tertiära aminogrupeer och salter därav

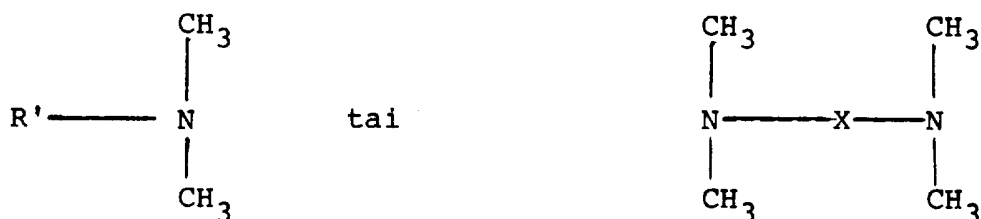
Keksinnön kohteena on menetelmä kationisten, vesiliukoisten, tertiäärisiä aminoryhmiä sisältävien amiiniepikloorihydriinipolymeerien ja niiden suolojen valmistamiseksi kaksivaiheisesti, jolloin ensimmäisessä vaiheessa yhden moolin primääristä amiinia, jolla on kaava RNH_2 , annetaan reagoida kahden moolin kanssa epikloorihydriiniä, tai yhden moolin ammoniakkia annetaan reagoida kolmen moolin kanssa epikloorihydriiniä polaarisisä liuotuksessa, kuten metanolissa, etanolissa, 1-propanolissa, 2-propanolissa, vedessä tai näiden seoksessa, jolloin saadaan polymeeri-prekursori.

Keksinnön mukaiset polymeerit ovat käyttökelpoisia massa- ja paperiteollisuudessa parantamaan veden poisvalumista, antamaan pidättyvyyttä lyhytkuiduille, väriaineille, pigmenteille, täyteaineille, tärkkelykselle ja hartsille sekä lisäämään lujuutta. Lisäksi nämä polymeerit ovat käyttökelpoisia hartseina valmistettaessa sähköä johtavaa paperia ja paperin sekä kartongin liimauksessa sekä mineraalien erottamisessa malmin käsittelyprosesseissa.

Tämän keksinnön kationisia polymeerejä voidaan käyttää myös parantamaan vesipitoisia liimayhdistelmiä, höytelöivinä aineina veden puhdistamisessa ja jätevesien käsittelyssä, lisäämään värjäytyvyyttä ja värin pysyvyyttä tekstiileissä ja lisäämään veden- ja tulenkestäväksi tekevien viimeistelyaineiden tarttuvuutta kankaisiin. Tämän keksinnön kationiset polymeerit ovat tehokkaita myös torjuttaessa levien, bakteerien ja sienien kasvua uima-altaissa ja kaupallisissa ja teollisissa jäähdytys- ja prosessivesissä.

Kationisia polymeerejä on aikaisemmin käytetty massa- ja paperi-, tekstiili- sekä vedenkäsittelyteollisuudessa edellä mainittuihin kuvattuihin käyttötarkoituksiin, mutta mitkään eivät kuitenkaan ole täysin tyydyttäviä. Jotkut ovat käyttökelpoisia retentioapuaineina ja höytelöivinä aineina mutta eivät anna muita halutuista eduista. Iontyyppiset polymeerit, jotka valmistetaan saattamalla di-tertiääriamiineja reagoimaan dihalogeeni-yhdisteiden kanssa, ovat tyypillisiä tuotteita, joilla on suhteellisen alhainen molekyylipaino. Nämä tuotteet voivat olla tehokkaita mikro-organismien hävittämisessä, mutta niiden käyttö höytelöimisaineina on rajoitettu. Monipuolisimpia kationisia polymeerejä ovat polyetyleneimiinit, joita voidaan valmistaa eri molekyylipainoalueilta valitsemalla eri katalyyttejä ja käyttämällä silloitusaineita. Mitkään polyetyleneimiineistä eivät ole hyviä mikrobimyrkkyjä. Lisäksi polyetyleneimiinien valmistus vaatii erittäin myrkyllisen etyleeniimiini-monomeerin käyttöä, joka viime vuosina on kuvattu syöpää aiheuttavaksi aineeksi ja hallintoviranomais-ten taholta on annettu jyrkkiä rajoituksia tämän monomeerin käsitte-lystä kaupallisissa ja teollisissa laitoksissa.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että saadun polymeeriprekursorin, jossa R on suoraketjuinen tai haarautunut alkyy-lyryhmä, jossa on 1-4 hiiliatomia, OH-ryhmällä substituoitu etyleeni-ryhmä, sykloheksyyli-, bentsyyli- tai oktadekyyli-ryhmä, annetaan toisessa vaiheessa reagoita vesiliuoksessa 50-100°C:ssa tertiäärisen amiinin kanssa, jolla on kaava



joissa R' on 18-22 hiiliatomia sisältävä alkyyli-ryhmä, ja X on mety-leen-, 1,2-etyleeni-, 1,3-propyleeni-, 1,4-butyleeni-ryhmä ja halut- taessa saatu amiiniepikloorihydriinipolymeeri muutetaan suolakseen.

Kaksivaiheisia reaktioprosesseja, joissa ensimmäisessä vaiheessa yksi mooli primääristä amiinia saatetaan reagoimaan kahden moolin kanssa epikloorihydriiniä tai yksi mooli ammoniakkaa saatetaan reagoimaan kolmen moolin kanssa epikloorihydriiniä antamaan polymeeri-prekursori, on kuvattu kemiallisessa kirjallisuudessa, mutta käyttäen vettä liuottimena. Vettä käytettäessä voi kuitenkin muodostua huonosti määriteltävä polymeerinen aine ja ionista kloridia, jota kehittyy reaktiossa, ei saada vastaamaan odotettuja tuotteita. Reaktio on parhaiten toteutettavissa polaaristen liuottimien, kuten metanolin, etanolin, 1-propanolin tai 2-propanolin läsnäollessa. Jonkin verran vettä voi olla läsnä, mutta veden määrän tulisi olla pienempi kuin orgaanisen liuottimen määrä. Ensimmäisen epikloorihydriini-moolin lisäämisen aikana amiiniliuokseen reaktiolämpötilan tulisi olla alle 30°C . Reaktion loppuosa voidaan sitten saattaa tapahtumaan niinkin korkeissa lämpötiloissa kuin 60 tai 70°C . Primääriset amiinit, muut kuin alemmat alkyliamiinit, vaativat korkeampia lämpötiloja reaktion loppuunsaattamiseksi. Tässä reaktiossa ensiksi muodostuva tuote on tertiäärinen amiini, joka sisältää ainakin kaksi 3-kloori-2-hydroksipropyli-substituenttia. Koska tämän tyyppiset yhdisteet sisältävät ainakin kaksi reaktiokykyistä orgaanista klooriatomia ja tertiäärisen typpiä, nämä amiinit reagoivat itsensä kanssa muodostaen haarautuneita polymeerisiä kvaternäärisiä ammonium-yhdisteitä. Tämä polymeroituminen tapahtuu jopa huoneen lämpötilassa ja se kiihtyy, jos reaktioseosta pidetään lämpimänä. Tavanomaisia analyttisiä menetelmiä voidaan käyttää tertiäärisen amiinin pitoisuuden vähenemisen ja ionisen kloridin vastaavan lisääntymisen seuraamiseen, kun kvaternäärinen ammonium-yhdiste muodostuu.

Tertiääriset amiinit, jotka on muodostettu yhdestä moolista primääristä amiinia ja kehdosta moolista epikloorihydriiniä tai ammoniakista ja kolmesta moolista epikloorihydriiniä, sisältävät ainakin kaksi aktiivista klooriatomia ja ainoastaan yhden typpiä. Kun kvaternoimisreaktio tapahtuu, on polymeerisellä prekursorilla täten käytettävissä vielä puolesta kahteen kolmannekseen aktiivisia klooriatomeja edelleen reagoimista varten. Tässä keksinnössä on havaittu, että tämä polymeerinen prekursori reagoi tertiääristen amiinien kanssa, jolloin saadaan käyttökelpoisia vesiliukoisia polymeerejä.

Kun prekursori saatetaan reagoimaan yhdisteiden kanssa, jotka sisältävät ainoastaan yhden tertiäärisen tyypin, ei toisen vaiheen aikana tapahdu enempää polymeroitumista, koska reaktiossa tapahtuu pääte-ryhmäkloorin muuttuminen kvaternääriseksi typpikloridiksi. Lisättävä

monotertiäärisen amiinin määrä riippuu vielä käytettävissä olevan orgaanisen kloorin määrästä. Kun di-tertiäärinen amiini saatetaan reagoimaan polymeeri-prekursorin kanssa, kaksi tai useampia prekursorin molekyyliä liittyvät yhteen kun di-tertiäärisen amiinin kumpikin typpi atomi kvaternoidaan. Haarautumisen tai ristisitoutumisen määrää voidaan säätää vaihtelemalla lisättävän di-tertiäärisen amiinin määrää. Jos tertiääristen typpi atomien stökiometrinen suhde prekursorimonomeeriin on suurempi kuin yksi, tapahtuu vähemmän haarautumista tai ristisitoutumista. On havaittu, että syntyy suurmolekyyllipainoisia polymeerejä, kun di-tertiäärisen amiinin moolisuhde bis(3-kloori-2-hydroksi-propyyli)amiiniin, laskettuna monomeerinä, on pienempi kuin 0,95-1. Kun käytetään ekvimolaarisia suhteita, syntyy polymeerejä, joilla on pienempi molekyyllipaino. Kuitenkin polymeeri-prekurserin lissäminen näihin pienempimolekyyllipainoisiin polymeereihin prekursorin pienen mooliylimäärän saamiseksi, lisää lopullisen tuotteen molekyyllipainoa.

Polymeeri-prekursorin reaktio tertiääristen amiinien kanssa saatetaan tapahtumaan lämpötilassa väliltä 50-100°C vesipitoisessa liuoksessa. Prekursori-reaktiossa käytetty alkoholiliuotin voidaan jättää reaktioseokseen, mutta parhaat tuotteet on saatu poistamalla liuotin tislamalla reaktion edetessä.

Kun di-tertiäärisiä amiineja saatetaan reagoimaan prekursorin kanssa edellä kuvatulla tavalla, saavutetaan haluttu molekyyllipaino, kun reagoimattomia tertiäärisiä amiiniryhmiä vielä on läsnä. Niinpä polymeroituminen jatkuu tapahtuen jopa huoneen lämpötilassa useamman päivän ajan. On havaittu, että polymeroituminen voidaan pysäyttää haluttuun molekyyllipainoon lisäämällä mineraalihappoja suolan muodostamiseksi reagoimattomasta tertiäärisestä amiinista.

On havaittu, että polymeeri-prekursorin reaktio di-tertiäärisen amiinin kanssa helpottuu, kun reagoivien aineiden väkevyys pidetään suurena. Kun polymeroituminen jatkuu ja viskositeetti lisääntyy, lisätään vettä samalla kuumentamista jatkaen, kunnes haluttu viskositeetti ja väkevyys on saavutettu. Reaktio pysäytetään lisäämällä riittävästi mineraalihappoa kaiken tertiäärisen amiinin muuttamiseksi suolaksi.

Keksinnön luonteen selvän ymmärtämisen auttamiseksi annetaan luettelo spesifisistä primäärisistä amiineista, tertiäärisistä amiineista, jotka sisältävät yhden tertiäärisen tyypin, ja tertiäärisistä amiineista, jotka sisältävät kaksi tertiääristä typpi atomia, jotka ovat sopivia käytettäväksi tässä keksinnössä.

Primäärisiä amiineja, joiden on havaittu olevan tyydyttäviä reaktioita varten epikloorihydriinin kanssa muodostamaan polymeeripre-

kursori, ovat alifaattiset, alisykliset ja alkyyliaromaattiset amiinit. Alifaattiset ryhmät näissä amiineissa voivat olla suora- tai haaraketjuisia. Esimerkkejä näistä amiineista ovat seuraavat:

metyyliamiini	
etyyliamiini	oktadekyyliamiini
n-propyyliamiini	sykloheksyyliamiini
isopropyyliamiini	bentsyyliamiini
n-butyliamiini	etanoliamiini
isobutyliamiini	
t-butyliamiini	

Tertiäärisiä amiineja, jotka sisältävät yhden tertiäärisen typpiatomin, ja jotka voidaan saattaa reagoimaan polymeeri-prekursorin kanssa, ovat dimetyyli-(C₁₈-C₂₂)-alkyyliamiinit.

Tertiäärisiä amiineja, jotka sisältävät kaksi tertiääristä typpiatomia ja jotka voidaan saattaa reagoimaan polymeerisen prekursorin kanssa, ovat seuraavat amiinit:

N,N,N',N'-tetrametyyli-1,2-diaminoetaani	
" " " " -1,3-diaminopropaani	
" " " " -1,4-diaminobuteeni	

Sopivia liuottimia, joita voidaan käyttää polymeeri-prekursorin valmistuksessa, ovat metanoli, etanoli, 1-propanoli, 2-propanoli ja muut polaariset liuottimet, vesiseokset mukaanluettuina. Jos polymeeri-prekursori halutaan eristää, voidaan käyttää liuottimia, kuten heksaania, bentseeniä, tolueenia tai ksyleeniä. Polymeeri-prekursori saostuu ja voidaan erottaa suodattamalla.

Tämän keksinnön kationiset polymeerit ovat liukoisia veteen tai muihin polaarisiin liuottimiin, kuten alkoholeihin ja dimetyyli-formamidiin. Molekyylipainot vaihtelevat laajalti riippuen seurattavasta reaktiosarjasta ja tuotteen lopullisesta käytöstä. Esimerkiksi reaktiotuotteiden, jotka saadaan polymeeriprekursorista ja mono-tertiäärisestä amiineista, molekyylipaino voi olla niinkin pieni kuin 500, kun taas polymeerien, jotka on valmistettu ditertiäärisiä amiineja käyttäen, molekyylipainot voivat olla niinkin korkeita kuin 50 000-500 000.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää paperin tai kartongin valmistamisessa, jolloin vesipitoisesta lietteestä, joka sisältää selluloosamassaa ja muita paperinvalmistusaineita, muodostetaan raina fourdrinier-viiralle, jolloin lisätään yksi tai useampia tämän keksinnön polymeerejä vesilietteeseen ennen paperiraaka-aineiden joutumista fourdrinier-viiralle. Täten tämän keksinnön polymeeri-yhdistelmät ovat käyttökelpoisia apuaineina veden poisvirtausta varten,

muodostamisapuvaineina, retentioapuvaineina, liima-aineina sekä lujuutta parantavina aineina paperille ja kartongille sekä myös hartseina. Kun näitä polymeerejä käytetään paperin valmistuksen apuvaineina valmistettaessa sähköä johtavaa paperia, voidaan yhtä tai useampia niistä lisätä jatkuvasti paperikonejärjestelmään sopivissa paikoissa, kuten esimerkiksi konetyypissä, siipipumpulla tai perälaatikossa väkevyyksissä väliltä 0,05-2 % laskettuna kuivan massan painosta. Halutut tulokset, jotka saadaan näitä menetelmiä käyttäen, voidaan luetella seuraavasti:

1. Lisääntynyt tuotanto laiteyksikköä kohti;
2. paperin ja kartongin parannetut muodostamis- ja lujuusominaisuudet;
3. lisäys tehtaan kokonaistehokkuudessa, sikäli, että väriaineiden, lyhytkuitujen, pigmenttien, täyteaineiden, tärkkelyksen ja muiden paperin aineosien hukka vähenee näiden tuotteiden retention paperiin ja kartonkiin lisääntyessä; ja
4. veden saastumisongelmien välttäminen käyttämällä polymeerejä paperin ja kartongin valmistuksen prosessivesiin jäävien arvokkaiden aineiden talteenotossa.

Näitä polymeeri-yhdistelmiä voidaan käyttää myös poistamaan liuennutta tai kiinteätä hiukkasmaista ainetta, joka jää veteen ennen sen johtamista viemäriin, vaikkakaan tällainen aine ei ole luonteeltaan sopiva käytettäväksi vaan se täytyy hävittää mikrobiologisesti hajottamalla tai polttamalla tai hautaamalla maahan.

Nämä keksinnön mukaiset polymeeri-yhdistelmät ovat myös käyttökelpoisia käsiteltäessä sisääntulevia käyttövesiä. Nämä yhdistelmät ovat nopeasti toimivia höytelöimisaineita ja saavat aikaan käsittelyajan lyhenemisen halutun täydellisyysasteen ohella hienojakoisten tai liuenneiden kiinteiden aineiden poistossa. Samanlaiset periaatteet sopivat liuenneen tai hiukkasmaisen aineen poistamiseen vedestä, joka on johdettu viemäriin teollisuus- tai kunnallisjätevetenä.

Keksinnön mukaisia polymeeri-yhdistelmiä voidaan käyttää menetelmässä kiinteiden aineiden höytelöimiseksi vesipitoisesta systeemiä jolloin tähän vesipitoiseen systeemiin lisätään yksi tai useampi näistä polymeereistä, kuten edellä kuvattiin, määrä, joka on riittävä aikaansaamaan kiinteiden aineiden höytelöitymisen. Yhtä tai useampia vesiliukoisista polymeereistä voidaan lisätä annettuun vesipensioon riittävästi sekoittaen tasaisen jakautumisen varmistamiseksi. Tämän käsittelyn jälkeen höytelöityneet kasautumat laskeutuvat. Veteen liukenevien polymeerien määrä, joka tarvitaan antamaan haluttu tulos,

riippuu suuresti nimenomaisen kohtenaolevan aineen määrästä ja luonteesta sekä myös ioni-ympäristön, jossa polymeerit ja hiukkasmainen aine ovat, muista komponenteista. Sopivat määrät tämän keksinnön polymeerejä vaihtelevat niinkin vähästä kuin 0,1 miljoonasosasta, laskettuna veden ja hiukkasmaisen aineen kokonaispainosta, niinkin korkealle kuin 25 miljoonasosaan, samalta pohjalta laskettuna, edullisen alueen ollessa väliltä 0,5-5 ppm (miljoonasosaa).

Nykyaikaisissa viemärivereden puhdistuslaitoksissa ja muissa teollisissa prosesseissa on usein tarpeen erottaa orgaaniset ja/tai epäorgaaniset kiinteät aineet vesiliuoksista suodattamalla. Hyvin usein näissä systeemeissä suspendoiduilla kiintoaineilla on negatiivinen varaus. Sen tähden tämän keksinnön erittäin kationiset polymeerit adsorboituvat helposti hiukkasille ja saavat aikaan suspendoituneiden kiinteiden aineiden höytelöitymisen ja kasautumisen, helpottamalla siten näiden kiinteiden aineiden erottamista vedestä.

Näiden vesiliukoisten polymeerien kationinen luonne antaa myös lisää tehokkuutta vesipitoisille liimayhdistelmille. Tämä toteutetaan käyttäen hyväksi polymeerien voimakasta positiivista varausta sähköstaattisissa sidoksissa tai käyttäen hyväksi polymeerien ei-polaarisia sitomisominaisuuksia tartunta-aineisiin ja pintoihin, joissa ei itseasiassa ole riittävän voimakkaita varauksia muodostamaan sähköstaattisia sidoksia. Esimerkiksi polyeteenin liimasidos paperiin paranee merkittävästi käsittelemällä liimaa, joka paperille levitetään, pienillä määrillä tämän keksinnön kationisia polymeerejä.

Tekstiiliteollisuudessa samat vaikutukset, jotka tekevät nämä polymeerit käyttökelpoisiksi paperinvalmistuksessa, sopivat eri vaiheisiin, joita käytetään puuvillatekstiilien käsittelyssä. Polymeerien kemiallinen taipumus yhtyä selluloosaan sekä myös erilaisiin väriaineisiin, pigmentteihin ja viimeistelyaineisiin, parantaa retentiota kuituihin sekä lisää käsitellyn kankaan kestävyyttä uuttamista ja muita käsittelyjä vastaan, jotka vähentävät puuvillalisäaineen tehokkuutta. Nämä polymeerit ovat vähemmän tehokkaita antamaan näitä vaikutuksia tehokuiduilla, mutta keksinnön polymeereillä on silti vielä muuta käyttöä. Erityisesti kationiset polymeerit ovat käyttökelpoisia antamaan antistaattisia ominaisuuksia synteettisille tekstiilituotteille sekä myös luonnonkuiduista valmistetuille kankaille.

Mikro-organismien orgaanisia aineita hajottava vaikutus on hyvin tunnettu. Bakteerien, sienien ja levien kasvun poistaminen tai estäminen on ollut lukuisten tutkimusprojektien ja patenttien kohteena. Kvaternääriset ammoniumyhdisteet ja ioniset polymeerit ovat

tulleet käyttöön käsiteltäessä vettä, jota käytetään erilaisissa kaupallisissa ja teollisissa jäähdytysjärjestelmissä ja uima-altaissa. On havaittu, että tämän keksinnön kationiset polymeerit ovat tehokkaita bakteereita, sieniä ja leviä vastaan vesijärjestelmissä jopa hyvin alhaisissakin pitoisuuksissa käytettyinä. Polymeerit antavat erinomaisen tehokkuuden mikro-organismeja vastaan ilman liiallista kuohuntaa. Tuotteet ovat helposti veteenliukenevia ja niitä voidaan laimentaa vedellä mihin tahansa haluttuun väkevyyteen. Muita näiden polymeerien etuja ovat pitkä varastointi-ikä, syövyttävyyden puuttuminen ja suhteellisen alhainen myrkyllisyys lämminverisille eläimille ja ihmiselle. Väkevyydet, jotka sopivat mikro-organismeihin torjuntaan, vaihtelevat 0,5:stä 500 miljoonasaan, laskettuna käsiteltävän veden painosta.

Tämän keksinnön luonteen esittämiseksi vieläkin selvemmin annetaan seuraavat valaisevat esimerkit.

Esimerkki 1

378 litran lasilla vuoratuun, vaipalla varustettuun reaktoriin pantiin 95 kg metanolia ja 34 kg vesipitoista liuosta, joka sisälsi 50 % monometyyliamiinia. Reaktori suljettiin, sekoitin käynnistettiin ja vaippaan suunnattiin täysjäähdytys käyttäen ympäristön lämpötilassa (10-20°C) olevaa vettä. Epikloorihydriiniä (102 kg) lisättiin reaktoriin sellaisella nopeudella, että reaktiolämpötila pysyi välillä 20-40°C. Reaktorin sisältöä pidettiin 20-40°C:een lämpötilassa 12 tuntia sen jälkeen kun epikloorihydriinin lisääminen oli loppuunsaorittettu. Liuos analysoitiin ionisen kloridin suhteen epikloorihydriinin lisäyksen jälkeen ja sen havaittiin lisääntyneen 1,7 %:ista 3,4 %:iin 12 tunnin aikana 20-40°C:ssa. Liuoksen kokonaiskloridipitoisuuden laskettiin olevan 33,78 %, jolloin puolet tästä eli 16,89 % on ionisena kloridina. Osittain polymeroidun bis(3-kloori-2-hydroksipropyylimetyyliamiinin metanoliliuos jäähdytettiin 25°C:een, jolloin se oli valmis käytettäväksi jälkeentulevissa reaktioissa. Tässä esimerkissä kuvattu tuote on tyypillinen polymeeri-prekursori, joista oli puhe selitysosassa.

Esimerkki 2

5 l:n pyöreäpohjaiseen 4-kaulaiseen lasiseen reaktiopulloon, joka oli varustettu ulkoisella kuumennuksella tai jäähdytyksellä, lämpömittarilla, sekoittimella, kuivalla jäällä jäähdytetyllä lauhduttimella ja tiputussuppilolla, pantiin 1 529 g metanolia ja 549 g vesipitoista liuosta, joka sisälsi 50 % monometyyliamiinia. Epikloorihydriiniä (855,3 g) lisättiin tiputtaen edellä mainittuun liuokseen sellaisella nopeudella, että reaktiolämpötila pysyi välillä 10-30°C.

Toiset 800 g epikloorihydriiniä lisättiin sitten sellaisella nopeudella, että reaktiolämpötila pysyi välillä 55-60°C. Sekoittamista jatkettiin 3 tuntia epikloorihydriinin lisäämisen päätyttyä 55-60°C:een lämpötilassa. Bis(3-kloori-2-hydroksipropyli)metyyliamiinin osittain polymeroitu metanoliliuos jäädytettiin 25°C:een ja se oli valmis käytettäväksi myöhemmissä reaktioissa.

Esimerkki 3

Seurattiin esimerkin 1 menettelyä käyttäen 1-propanolia orgaanisena liuottimena. Tästä liuottimesta saatu polymeeri-prekursori oli vertailukelpoinen esimerkissä 1 saadun kanssa, kuten infrapunaspektraalianalyysillä osoitettiin.

Esimerkki 4

Seurattiin esimerkin 1 menettelyä käyttäen pienempiä määriä reagoivia aineita ja liuottimia, jolloin käytetyt orgaaniset liuottimet olivat etanoli, 2-propanoli ja asetoni. Näistä liuottimista saatu polymeeri-prekursori oli vertailukelpoinen esimerkissä 1 saadun kanssa, kuten infrapunaspektraalianalyysillä osoitettiin.

Esimerkki 5

Seurattiin esimerkin 2 menettelyä, jolloin monometyyliamiinia vaihdeltiin 35 %:ista vesipitoista 100 %:iin vedetöntä monometyyliamiinia.

Esimerkki 6

Seurattiin esimerkin 2 menettelyä käyttäen pienempiä määriä reagoivia aineita ja liuottimia, jolloin monometyyliamiini korvattiin seuraavilla amiineilla:

etyyliamiini	sykloheksyyliamiini
n-propyyliamiini	etanoliamiini
iso-propyyliamiini	bentsyyliamiini
n-butyliamiini	oktadekyliamiini
t-butyliamiini	

Esimerkki 7

378 litran lasilla vuorattuun, vaipalla varustettuun reaktoriin pantiin 111 kg metanoliliuosta, joka sisälsi 51,4 % osittain polymeroitua bis(3-kloori-2-hydroksipropyli)metyyliamiinia (valmistettu kuten esimerkissä 1). Reaktori järjestettiin valmiiksi tislausta varten tyhjössä. Metanoli (noin 40 kg) tislattiin pois alennetussa paineessa väliltä noin 122-50 mmHg lämpötilassa väliltä 40-50°C. Reaktoriin pantiin sitten 24 kg vettä ja 47 kg vesiliuosta, joka sisälsi 59,14 % N,N,N',N'-tetrametyyli-1,2-diaminoetaania. Reaktorin sisältöä kuumentettiin 75-95°C:ssa sekoittaen kunnes reaktioseos paksuni. Vettä

(195 kg) lisättiin yhden tunnin aikana 15-50 kg:n lisäyksin reaktorin sisällön laimentamiseksi. Reaktiomassan annettiin paksuta jokaisen differentiaalisen vesilisäyksen välillä. Reaktiolämpötila pidettiin 90-95°C:ssa veden lisäämisen aikana. Reaktorin sisältö jäähdytettiin 30-35°C:seen viimeisen vesilisäyksen jälkeen. Lopullisen tuotteen viskositeetti oli 1 292 senttipoisia mitattuna Brookfield-viskosimetrillä. Liuosviskositeetti lisääntyi ajan mukana, huomattavasti 3 000 senttipoisin viskositeettiin 24 tunnin jälkeen ja lopuksi täydelliseksi geeliksi 4 päivässä.

Esimerkki 8

1 litran pyöreäpohjaiseen, 4-kaulaiseen lasiseen reaktiopulloon, joka oli varustettu ulkoisella kuumennuksella, sekoittimella, lämpömittarilla, lauhduttimella ja tiputussuppilolla, pantiin 260,5 g metanoliliuosta, joka sisälsi 49,75 % osittain polymeroitua bis(3-kloori-2-hydroksipropyli)metyyliamiinia, 73,1 g vettä ja 93,6 g vesiliuosta joka sisälsi 67 % N,N,N',N'-tetrametyyli-1,2-diaminoetaania. Reaktorin sisältöä kuumennettiin sekoittaen ja palautusjäähdyttäen (75-90°C) ja 94,2 g metanolia poistettiin tislamalla. Vettä 320 g lisättiin ja reaktorin sisältö pidettiin 55-60°C:ssa kunnes liuosviskositeetti, mitattuna Brookfield-viskosimetrillä, nousi 1 500 senttipoisein ja sitten lisättiin 130 g vettä. Reaktioseos jäähdytettiin 25-30°C:een ja liuoksen pH asetettiin 4,0:aan lisäämällä väkevää rikkihappoa. Lopullinen viskositeetti oli 1 575 senttipoisia ja se pysyi muuttumattomana pitkään seisotettaessa.

Esimerkki 9

1 litran pyöreäpohjaiseen, 4-kaulaiseen lasiseen reaktiopulloon, joka oli varustettu kuumennusvaipalla, sekoittimella, lämpömittarilla, lauhduttimella ja tiputussuppilolla, pantiin 132,2 g vesipitoista liuosta, joka sisälsi 96,5 % osittain polymeroitua bis(3-kloori-2-hydroksipropyli)metyyliamiinia, 84,5 g vettä ja 112,8 g vesiliuosta, joka sisälsi 59,51 % N,N,N',N'-tetrametyyli-1,2-diaminoetaania. Reaktorin sisältöä kuumennettiin 55-80°C:ssa 2 tuntia ja sitten lisättiin 250 g vettä 0,5 tunnin aikana. Reaktiolämpötila pidettiin 75-80°C:ssa vielä 2 tuntia. Liuosviskositeetin mitattiin olevan 90 senttipoisia. Reaktioseokseen lisättiin 6,6 g vesipitoista liuosta, joka sisälsi 96,5 % osittain polymeroitua bis(3-kloori-2-hydroksipropyli)metyyliamiinia ja reaktiolämpötila pidettiin 75-80°C:ssa 4 tunnin ajan. Vettä, 96,6 g, lisättiin ja reaktorin sisältö pidettiin 60-65°C:ssa 6,5 tuntia. Liuoksen pH asetettiin 4,0:aan lisäämällä 19,6 g väkevää rikkihappoa. Lopullisen liuosviskositeetin mitattiin olevan 2 029 senttipoisia.

Esimerkki 10

1 litran pyöreäpohjaiseen 4-kaulaiseen lasiseen reaktiopulloon, joka oli varustettu kuumennusvaipalla, sekoittimella, lämpömittarilla, lauhduttimella ja tiputussuppilolla, pantiin 134 g vesipitoista liuosta, joka sisälsi 97,5 % osittain polymeroitua bis(3-kloori-2-hydroksi-propyyli)metyyliamiinia (valmistettu kuten esimerkissä 1 kuvattiin, poistamalla metanoli tislaamalla); 123 g vettä ja 63 g vesipitoista liuosta, joka sisälsi 98,7 % N,N,N',N'-tetrametyyli-1,2-diaminoetaania. Reaktioseosta kuumennettiin 70-75°C:een lämpötilassa 2 tuntia ja laimennettiin sitten 320 g:lla vettä. Reaktioseosta kuumennettiin 60°C:ssa 10 tuntia jolloin sen Brookfield-viskositeetti nousi 105 sentipoisista 1 865 sentipoisiin. Vettä, 128 g lisättiin reaktioseoksen laimentamiseksi ja syntynyt liuos jäädytettiin 30-35°C:een. Liuoksen pH asetettiin 3,85:een lisäämällä 16,8 g 96 %:sta rikkihapoa. Tuotteen lopullinen viskositeetti oli 1 280 sentipoisia.

Esimerkki 11

Käytettiin esimerkin 8 menettelyä, jossa poistettu orgaaninen liuotin oli etanoli, 1-propanoli tai 2-propanoli. Koska nämä liuottimet välttämättä vievät mukanaan vettä tislaamisensa aikana, lisätään reaktoriin atseotroopissa poistuneen veden kanssa ekvivalentti määrä vettä. Näitä liuottimia käyttäen saadut tuotteet olivat vertailukelpoisia kaikissa suhteissa tuotteisiin, jotka saatiin esimerkissä 8.

Esimerkki 12

Käytettiin esimerkin 8 menetelmää, jossa polymeerinen bis(3-kloori-2-hydroksipropyyli)metyyliamiini korvattiin samanarvoisella mooliekvivalentilla seuraavia polymeerisiä bis(3-kloori-2-hydroksipropyyli)alkyyliamiineja, joissa alkyyli-ryhmä oli seuraava:

etyyli	oktadekyyli
n-propyyli	bentsyyli
iso-propyyli	sykloheksyyli
n-butyli	
t- "	2-hydroksietyyli.

Esimerkki 13

Käytettiin esimerkin 8 menetelmää, jossa N,N,N',N'-tetrametyyli-1,2-diaminoetaani korvattiin samanarvoisella mooliekvivalentilla seuraavia ditertiäärisiä amiineja:

N,N,N',N'-tetrametyyli-1,4-diaminobutaani	
"	-tetrametyleenidiamiini
"	-tetrametyyli-1,3-diaminopropaani.

Esimerkki 14

Käytettiin esimerkin 8 menetelmää, jossa N,N,N',N'-tetrametyyli-1,2-diaminoetaani korvattiin samanarvoisella moolimäärällä tertiäärisiä amiineja, jotka ovat ekvivalentteja polymeeri-prekursorin käytävissä olevan orgaanisen kloorisisällön kanssa. Esimerkkejä käytetyistä tertiäärisistä ammineista ovat dimetyyli-(C₁₈-C₂₂)-alkyyliamiinit.

Esimerkki 15

3 litran pyöreäpohjaiseen, 4-kaulaiseen lasiseen reaktiopulloon, joka oli varustettu ulkoisella jäähdytyksellä, sekoittimella, lämpömittarilla, kuivalla jäällä jäähdytettävällä lauhduttimella ja tiputus-suppilolla, pantiin 1 200 ml metanolia ja 36,8 g vedetöntä ammoniakkaa. Epikloorihydriiniä 596 g lisättiin hitaasti sellaisella nopeudella, että lämpötila pysyi välillä 0-25°C. Reaktioseosta sekoitettiin yli yön ja sen annettiin hitaasti lämmetä huoneen lämpötilaan. Osittain polymeroitunut tris(3-kloori-2-hydroksipropyli)amiini-liuos oli valmis käytettäväksi seuraavissa reaktioissa.

Esimerkki 16

250 ml:n pyöreäpohjaiseen, 3-kaulaiseen lasiseen reaktiopulloon, joka oli varustettu ulkoisella kuumennuksella, sekoittimella, lämpömittarilla ja lauhduttimella, pantiin 44,3 g tris(3-kloori-2-hydroksipropyli)amiinia, 30 g vettä ja 43,5 g vesipitoista liuosta, joka sisälsi 60 % N,N,N',N'-tetrametyyli-1,2-diaminoetaania. Reaktorin sisältöä kuumennettiin palautusjäähdyttämällä 2 tuntia, jolloin sisältö geeliiytyi pehmeäksi vesiliukoiseksi geeliksi.

Esimerkki 17

500 ml:n pyöreäpohjaiseen, 4-kaulaiseen reaktiopulloon, joka oli varustettu ulkoisella kuumennuksella tai jäähdytyksellä, sekoittimella, lämpömittarilla, lauhduttimella ja tiputussuppilolla, pantiin 16,0 g metanoliliuosta, joka sisälsi 46,2 tris(3-kloori-2-hydroksipropyli)amiinia, 152 g metanoliliuosta, joka sisälsi 39,37 %, bis(3-kloori-2-hydroksipropyli)-dimetyyliammoniumkloridia, 46,3 g vesipitoista liuosta, joka sisälsi 59,51 % N,N,N',N'-tetrametyyli-1,2-diaminoetaania ja 76 g vettä. Reaktorin sisältöä kuumennettiin 75-80°C:ssa ja 102 g metanolia poistettiin tislaamalla. Reaktorin sisältöä kuumennettiin sitten palautusjäähdyttämällä 3 tuntia ja jäähdytettiin sitten 25°C:seen. Tuote oli viskoosinen vaaleankeltainen liuos.

Esimerkki 18

Tämän keksinnön kationisia polymeeri-yhdistelmiä testattiin niiden tehokkuuden suhteen pidättää titaani-dioksidi-pigmenttiä massa-

patjassa seuraten K.W. Britt'in kuvaamaa menetelmää "Mechanisms of Retention During Paper Formation", TAPPI 56(10), 46-50 (lokakuu 1973).

Näissä testeissä käytetty raaka-aine oli 70/30-seos valkaistua kovapuu- ja valkaistua pehmeäpuu-sulfaattimassaa, joka oli jauhettu standardi Canadian freeness-asteeseen 370 ml käyttäen Valley-laboratoriojauhinta. Tämä liete laimennettiin sitten 0,6 %:n sakeuteen ja siihen sekoitettiin titaanidioksidia 10 %:n määrä laskettuna kuivan massan painosta.

Käytetty laite oli dynaaminen iskuvedenpoistotölkki, joka on varustettu sekoittimella antamaan säädettävä pyörre ja suuri dynaaminen leikkausvoima. Tämä dynaaminen iskuvedenpoistotölkki käsittää kaksi osaa. Testattava näyte pannaan ylempään kammioon, jonka vetoisuus on 1 litra. Pohjakammio on ilmakammio, jota käytetään estämään näytteen pääsyä ylemmästä kammioista. Nämä kaksi kammiota on erotettu toisistaan seulalla, joka on päällystetty sähkösaostetulla nikkelillä ja joka sisältää kartiomaisia läpimitaltaan 0,0076 Cm:n reikiä sellaisen määrän, että avointa pintaa syntyy 14,5 %. Ylemmässä kammiossa oleva sekoitin on kaksituumainen potkuri, jota käyttää kierrosluvultaan säädettävä synkronimoottori. Sekoittimen nopeus pidettiin 1 000 kierroksena/minuutissa kaikissa testeissä.

Näissä testeissä 500 ml 0,6 %:ista massa-TiO₂-lietettä sekoitettiin vaadittavan määrän kanssa polymeeristä retentioapuainetta ylemmässä kammiossa. Seosta sekoitettiin 1 minuutti ja sulku pohjakammiossa poistettiin sitten. Näyte suotautui tällöin seulan läpi ja kun 150 ml oli kulkenut seulan läpi, koottiin näyte analyysiä varten. Suodos sisälsi nollakuituja ja TiO₂, joka ei ollut pysynyt seulalla. 100 g suodosnäytettä suodatettiin Whatman n:o 42 paperin läpi ja TiO₂ näytteessä määritettiin polttamalla suodatinpaperi tuhkakksi.

Parantumis-prosentti retentiossa laskettiin käyttäen seuraavaa kaavaa:

$$\text{Retentio-\%} = \frac{(\text{tuhkaa käsitellyssä näytteessä, g} - \text{tuhkaa käsittellemättömässä näytteessä, g})}{\text{tuhkaa käsittellemättömässä näytteessä, g}} \times 100$$

Tätä menetelmää käytettiin esimerkeissä 7-9, 12 ja 13 kuvattujen polymeeri-aineiden testaamiseen. Retention lisäys oli merkittävä kaikissa tapauksissa ja lisäykset olivat parempia tai yhtä suuria kuin kaupallisesti saatavilla retentioapuaineilla saadut useimmissa tapauksissa. Tulokset on koottu taulukkoon 1.

Taulukko 1

Parannus titaanidioksidin retentiossa

Polymeerin muuttujat			Käyttömäärä	Parannus retentiossa
R	R'	X	kg/l 000 kg massaa	%
CH ₃	-	(CH ₂) ₂	0,23	19,2
C ₂ H ₅	-	(CH ₂) ₂	0,68	14,4
n-C ₃ H ₇	-	(CH ₂) ₂	0,68	24,7
i-C ₃ H ₇	-	(CH ₂) ₂	0,68	6,5
n-C ₄ H ₉	-	(CH ₂) ₂	0,68	21,7
t-C ₄ H ₉	-	(CH ₂) ₂	0,68	9,1
n-C ₁₈ H ₃₇	-	(CH ₂) ₂	0,68	10,6
C ₆ H ₅ -CH ₂	-	(CH ₂) ₂	0,23	10,7
C ₆ H ₁₁	-	(CH ₂) ₂	0,68	14,5
HOCH ₂ CH ₂	-	(CH ₂) ₂	0,68	27,3
CH ₃	-	(CH ₂) ₄	0,68	20,4
CH ₃	-	CH ₂	0,68	3,9
CH ₃	-	(CH ₂) ₃	0,68	28,9
CH ₃	CH ₃ , CH ₃ , C ₁₈ H ₃₇	-	0,68	17,6

Esimerkki 19

Tämän keksinnön kationisten polymeerien höytelöimisominaisuudet määritettiin käyttäen massan ja saven seosta. Menetelmä oli seuraava:

800 ml:n laboratoriolasiin pantiin 550 ml vettä ja 50 ml lietettä, joka sisälsi 0,3 g kuusen hiokemassaa ja 0,5 g kaoliinisavea. Massa ja savi oli dispergoitu sekoittamalla varastoliuoksia Waring-sekoittimella. Lapasekoitin, joka pyöri kierrosluvulla 100 r/minuutti pantiin sitten lasiin ja testattavan polymeerin liuosta lisättiin antamaan haluttu väkevyyys. Seosta sekoitettiin yksi minuutti ja lapasekoittimen nopeus hidastettiin 10 r/minuutiksi. Havaintoja saven ja massan laskeutumisenopeuksista tehtiin yhden ja viiden minuutin kuluttua. Lapasekoitin pysäytettiin sitten ja seoksen annettiin seistä 10 minuuttia ennen lopullisten havaintojen tekoa.

Tätä menetelmää käytettiin esimerkeissä 7-9, 12 ja 13 kuvattujen polymeeri-aineiden testaamiseen höytelöimisaineina. Kaikkien polymeerien höytelöimisominaisuudet olivat merkittäviä ja useimmissa tapauksissa tulokset olivat parempia tai samanarvoisia kuin kaupallisesti saatavilla kationisilla höytelöimisaineilla saadut.

Esimerkki 20

Tämän keksinnön kationisten polymeerien vaikutusta levien *Chlorella pyrenoidosa* ja *Phormidium inundatum* torjuntaan määritettiin käyttäen US-patentin n:o 3 771 989 esimerkissä 2 kuvattua menetelmää. Polymeeri A valmistettiin saattamalla monometyyliamiini reagoimaan 2 moolin kanssa epikloorihydriiniä muodostamaan prekursori-polymeeri, joka sitten saatettiin reagoimaan 0,9 mooliekvivalentin kanssa *N,N,N',N'*-tetrametyyli-1,2-diaminoetaania, mistä on esimerkkinä esimerkissä 7 kuvattu tuote. Polymeeri B valmistettiin saattamalla monometyyliamiini-epikloorihydriini-prekursoripolymeeri reagoimaan dimetyylitaliamiinin kanssa kuten esimerkissä 14 on esitetty. Tulokset on koottu taulukkoon 2.

Taulukko 2

Levien torjunta polymeerillä A ja polymeerillä B 7 päivän kuluttua.

Vaikuttavan aineosan pitoisuus ppm	Chlorella pyrenoidosa		Phormidium inundatum	
	A	B	A	B
0	4	4	4	4
1	0	0	4	2
3	0	0	1	0
5	0	0	0	0
10	0	0	0	0
15	0	0	0	0
20	0	0	0	0
25	0	0	0	0

Esimerkki 21

Esimerkissä 20 kuvatun kahden polymeerin vaikutus sienien *Chaetomium globosum* ja *Penicillium roqueforti* torjumiseksi määritettiin käyttäen US-patentissa n:o 3 356 706 kuvattua menetelmää, jota modifioitiin käyttäen substraattina mineraalisuolaliuosta paperimassan asemesta. Mineraalisuolaliuos sisältää seuraavat aineosat:

Aineosat	g/l
Ammoniumnitraattia	3,0
Kaliumfosfaattia, kaksiemäksistä	1,0
Kaliumkloridia	0,25
Magnesiumsulfaattia	0,25

Edellisellä sivulla oleva luettelo jatkuu

Aineosat	g/l
Tween 80	0,5
Deinoitua vettä	1 000 ml:ksi.

Tween 80 on srobitaanimonon-oleaatin polyoksyalkyleeni-johdannainen, jota valmistaa ICI America, Wilmington, Delaware.

Tulokset on koottu taulukkoon 3.

Taulukko 3

Kahden sienen torjunta kahdella kationisella polymeerillä 7 päivän kuluttua.

Sieni	Vaikuttavan aineosan pitoisuus ppm	Kasvu	
		polymeeri A ja	-B
Chaetomium globosum	0	4	4
	1	0	4
	3	0	4
	5	0	4
	10	0	2
	15	0	1
	20	0	0
	25	0	0
Penicillium roqueforti	0	4	4
	1	2	4
	3	1	4
	5	0	4
	10	0	4
	15	0	3
	20	0	2
	25	0	0

Esimerkki 22

Kahden esimerkissä 20 kuvatun polymeerin vaikutus bakteerin *Enterobacter aerogenes* hävitys-%:iin määritettiin käyttäen US-patentissa n:o 2 881 070 kuvattua menetelmää, joka oli modifioitu käyttäen substraattina perussuolojen liuosta, joka oli rikastettu glukoosilla, paperimassan asemesta. Perussuolojen liuos sisälsi seuraavat aineosat:

Aineosat	g/litra
Natriumfosfaattia, kaksiemäksistä	3,0
Kaliumfosfaattia, kaksiemäksistä	2,0
Ammoniumkloridia	0,5
Magnesiumsulfaattia	0,01
Ammoniumsulfaattia	0,5
Glukoosia	4,5
Deionoitua vettä	1 000 ml:ksi

Liuos asetettiin haluttuun pH:hon 1N rikkihapolla ennen sterilointia mieluummin kuin lisäämällä puskurisuoloja.

Tulokset on koottu taulukkoon 4.

Taulukko 4

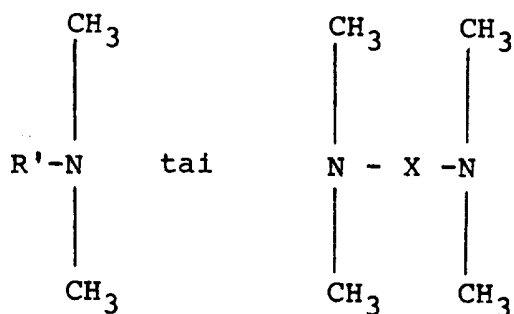
Enterobacter aerogenes hävitys-% perussuola-substraatissa pH 6,0:ssa, 18 tunnin kosketuksen jälkeen kahden kationisen polymeerin kanssa.

Vaikuttavan aineosan pitoisuus ppm	Hävitys-% Polymeeri A	Polymeeri B
0,5	69	0
1	0	13
2	96	56
3	-	25
4	99,5	19
5	-	38
6	-	50
8	99,9	57
10	-	95
20	100	99,99
25	-	100

Samalla kun on kuvattu keksinnön erityisiä suoritusmuotoja, on tietenkin selvää, että keksintö ei rajoitu niihin, koska monia muunnelmia voidaan tehdä ja sen tähden on ajateltu oheisilla patenttivaatimuksilla kattaa kaikki sellaiset muunnelmat, jotka lankeavat keksinnön tosiasialliseen henkeen ja piiriin.

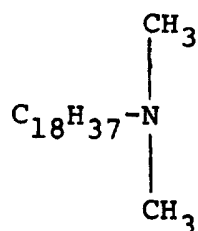
Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kationisten, vesiliukoisten, tertiäärisiä amino-ryhmiä sisältävien amiiniepikloorihydrinipolymeerien ja niiden suolojen valmistamiseksi kaksivaiheisesti, jolloin ensimmäisessä vaiheessa yhden moolin primääristä amiinia, jolla on kaava RNH_2 , ennetään reagoida kahden moolin kanssa epikloorihydriniä, tai yhden moolin ammoniakkia annetaan reagoida kolmen moolin kanssa epikloorihydriniä polaarisessa liuottimessa, kuten metanolissa, etanolissa, 1-propanolissa, 2-propanolissa, vedessä tai näiden seoksessa, jolloin saadaan polymeeriprekursori, t u n n e t t u siitä, että saadun polymeeriprekursorin, jossa R on suoraketjuinen tai haarautunut alkyyliryhmä, jossa on 1-4 hiiliatomia, OH-ryhmällä substituoitu etyleeniryhmä, sykloheksyyli-, bentsyyli- tai oktadekyyli-ryhmä, annetaan toisessa vaiheessa reagoida vesiliuoksessa $50-100^\circ\text{C}$:ssa tertiäärisen amiinin kanssa, jolla on kaava



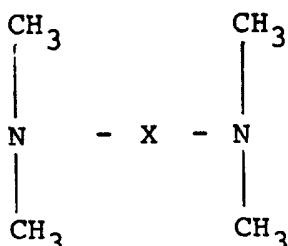
joissa R' on 18-22 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, ja X on metyleeni-, 1,2-etyleni-, 1,3-propyleeni-, 1,4-butyleeniryhmä ja haluttaessa saatu amiiniepikloorihydrinipolymeeri muutetaan suolakseen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että saadun polymeeri-prekursorin annetaan toisessa vaiheessa reagoida tertiäärisen amiinin kanssa, jolla on kaava



jolloin tertiäärisen amiinin moolimäärä on sama kuin prekursorissa olevan orgaanisen kloorin moolimäärä ja R merkitsee samaa kuin edellä.

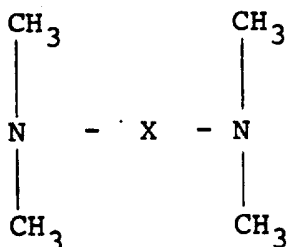
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että saadun polymeeri-prekursorin annetaan toisessa vaiheessa reagoida tertiäärisen amiinin kanssa, jolla on kaava



jolloin tertiäärisen amiinin moolisuhde prekursorin primääriseen amiiniin on 0,5-0,95 ja polymeerin lopullinen pH säädetään mineraalihakolla arvoon 2-5, edullisesti arvoon 4, R ja X merkitsevät samaa kuin edellä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jolloin ensimmäisessä vaiheessa yhden moolin monometyyliamiinia annetaan reagoida kahden moolin kanssa epikloorihydriiniä, jolloin saadaan polymeeriprekursori, t u n n e t t u siitä, että saadun prekursorin annetaan toisessa vaiheessa reagoida 0,9 moolin kanssa N,N,N',N'-tetrametyyli-1,2-diaminoetaania, minkä jälkeen tuotteen lopullinen pH säädetään arvoon 3-4.

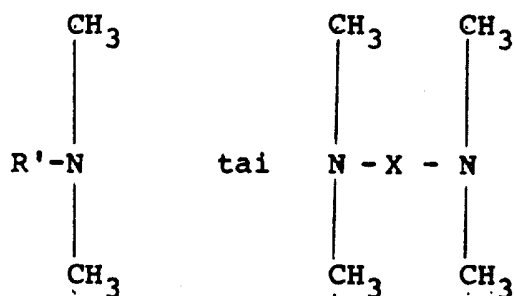
5. Menetelmä kationisten, vesiliukoisten, tertiäärisiä aminoryhmiä sisältävien amiiniepikloorihydriinipolymeerien ja niiden suolojen valmistamiseksi kaksivaiheisesti, jolloin ensimmäisessä vaiheessa yhden moolin primääristä amiinia, jolla on kaava RNH_2 , annetaan reagoida kahden moolin kanssa epikloorihydriiniä, tai yhden moolin ammoniakia annetaan reagoida kolmen moolin kanssa epikloorihydriiniä polaarisessa liuottimessa, kuten metanolissa, etanolissa, 1-propanolissa, 2-propanolissa, yhdessä tai näiden seoksessa, jolloin saadaan polymeeriprekursori, t u n n e t t u siitä, että saadun polymeeriprekursorin annetaan toisessa vaiheessa reagoida tertiäärisen amiinin kanssa, jolla on kaava



jolloin tertiäärisen amiinin moolisuhde prekursorin primääriseen amiiniin on noin 1 ja että tämä polymeeri saatetaan edelleen reagoimaan prekursorin kanssa prekursorin moolisuhteen tertiääriseen amiiniin ollessa 0,05-0,25, minkä jälkeen polymeerin lopullinen pH säädetään mineraalihakolla arvoon 2-5, edullisesti arvoon 4 ja haluttaessa saatu amiiniepikloorihydriinipolymeeri muutetaan suolakseen, ja R ja X merkitsevät samaa kuin edellä.

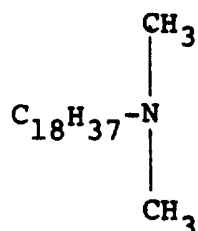
Patentkrav

1. Förfarande för framställning av katjoniska, vattenlösliga aminepiklorhydrinpolymerer med tertiära aminogrupper och salter därav i två steg, varvid i det första steget omsättes en mol av en primär amin med formeln RNH_2 med två moler av epiklorhydrin eller omsättes en mol av ammoniak med tre mol av epiklorhydrin i ett polärt lösningsmedel, såsom metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, vatten eller en blandning därav, varvid erhålles en polymerföregångare, k ä n n e t e c k n a t därav, att den erhållna polymerföregångaren, vari R betecknar en rak eller grenad alkylgrupp med 1-4 kolatomer, en med en OH-grupp substituerad etylengrupp, en cyklohexyl-, bensyl- eller okta-dekylgrupp omsättes i det andra steget i en vattenlösning vid 50-100°C med en tertiär amin med formeln



vari R' är en alkylgrupp med 18-22 kolatomer, och X är en metylen-, 1,2-etylen-, 1,3-propylen-, 1,4-butylengrupp och om så önskas överförs den erhållna aminepiklorhydrinpolymeren till sin salt.

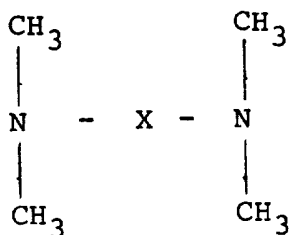
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den erhållna polymerföregångaren omsättes i det andra steget med en tertiär amin med formeln



varvid den molära mängden av tertiär amin är densamma som den molära mängden av organiskt klor i föregångaren, och R betecknar detsamma som ovan.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den erhållna polymerföregångaren omsättes i det andra

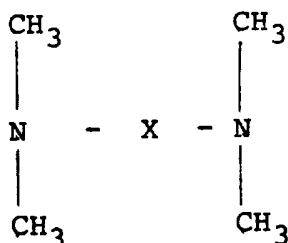
steget med en tertiär amin med formeln



varvid det molära förhållandet av tertiär amin till primär amin i föregångaren är 0,5-0,95, och polymerens slut-pH justeras med mineralsyra till värdet 2-5, företrädesvis till värdet 4, R och X betecknar detsamma som ovan.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, varvid i det första steget omsättes en mol av monometylamin med två mol epiklorhydrin, varvid erhålles en polymerföregångare, k ä n n e t e c k n a t därav, att den erhållna föregångaren omsättes i det andra steget med 0,9 mol av N,N,N',N'-tetrametyl-1,2-diaminoetan, varefter det slutliga pH-värdet av produkten justeras till värdet 3-4.

5. Förfarande för framställning av katjoniska, vattenlösliga aminepiklorhydrinpolymerer med tertiära aminogrupper och salter därav i två steg, varvid i det första steget omsättes en mol av en primär amin med formeln RNH_2 med två moler av epiklorhydrin eller omsättes en mol av ammoniak med tre mol av epiklorhydrin i ett polärt lösningsmedel, såsom metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, vatten eller en blandning därav, varvid erhålles en polymerföregångare, k ä n n e t e c k n a t därav, att den erhållna polymerföregångaren omsättes i det andra steget med en tertiär amin med formeln



varvid det molära förhållandet mellan tertiär amin och primär amin i föregångaren är ca 1, och av att denna polymer vidare omsättes med föregångaren i ett molförhållande av 0,05-0,25 föregångare till tertiär amin, varefter det slutliga pH-värdet i polymeren justeras med mineralsyra till värdet 2-5, företrädesvis till värdet 4, och om så önskas överförs den erhållna aminepiklorhydrinpolymeren till sin salt och R och X betecknar detsamma som ovan.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 023 571 (C 08 G 59/10).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Norja-Norge(NO) 129 911 (C 08 G 73/00).