

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 89112049.5

51 Int. Cl.4: **D21H 21/20 , //D21H17:55**

22 Anmeldetag: 01.07.89

30 Priorität: 02.07.88 DE 3822490

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.01.90 Patentblatt 90/02

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

71 Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: Marten, Manfred
Am Eiskeller 55
D-6500 Mainz(DE)
Erfinder: Kamutzki, Walter, Dr.
Am Bahnhof 15
D-6110 Dieburg(DE)

54 **Wässrige Lösungen von Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harzen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.**

57 Lagerstabile, wässrige Harzlösung mit einem pH-Wert von höchstens 7, enthaltend als Harz ein wasserverdünnbares Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harz (A), erhalten durch Umsatz eines wasserverdünnbaren, basischen Polyamidoamins (B), bestehend aus einer Säurekomponente (B₁), und einer Aminkomponente (B₂), mit Epichlorhydrin (C), wobei der Gehalt an organisch gebundenem Chlor in dem Harz (A) höchstens 4 Gew.-% beträgt und wobei die Komponente (B₂) -falls die Säurekomponente (B₁) eine aliphatische oder aromatische Carbonsäure oder deren funktionelle Derivate, gegebenenfalls in Abmischung mit einer Aminocarbonsäure oder deren Lactamen darstellt - aus einem Gemisch aus Polyaminen und Alkanolmonoaminen besteht.

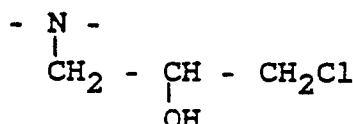
Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Produkte und deren Verwendung insbesondere zur Erhöhung der Naßfestigkeit von Papier.

EP 0 349 935 A2

Wäßrige Lösungen von Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harzen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Aus der DE-Auslegeschrift 1.177.824 ist es bekannt, Polyamine mit mindestens drei Aminogruppen mit C₃- C₁₀-Dicarbonsäuren umzusetzen und die so erhaltenen Polyamide mit Epichlorhydrin in wasserlösliche Kondensationsprodukte zu überführen. Dabei kann das Epichlorhydrin in einem Molverhältnis zu den sekundären Aminogruppen des Polyamids von etwa (0,5 bis 1,8) : 1 verwendet werden. Die gewonnenen

Produkte können zur Verbesserung der Naßfestigkeit von Papier eingesetzt werden. Weiterhin ist bekannt (z.B. aus der britischen Patentschrift 865.727), daß solche wäßrigen Kondensationsprodukte, hergestellt aus Polyamidoaminen und Epichlorhydrin, unter anderem Chlorhydrin-Struktureinheiten der Formel



enthalten. Demzufolge können Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harze einen erheblichen Anteil an organisch gebundenem Chlor aufweisen. Durch Umweltschutzaufgaben ist es nunmehr aber erforderlich, Produkte mit einem möglichst niedrigen organisch gebundenem Chlorgehalt bereitzustellen.

In der US-Patentschrift 3.352.833 wird unter anderem auch eine alkalische Nachbehandlung von Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harzen zur Reaktivierung der Naßfestwirksamkeit beschrieben. Danach werden die sauer eingestellten Harzlösungen mit 0,25 bis 2,5 Equivalent Base pro Equivalent Säure in wäßriger Lösung zur Reaktion gebracht. Nach Beispiel 10 der US-Patentschrift 3.352.833 wird die Base vor der Verwendung des Harzes zur Papierherstellung zugegeben, und die Harzlösung vier Stunden altern gelassen und dann sofort verwendet. Angaben über den Abbau des organisch gebundenen Chlors finden sich in diesen Druckschriften nicht. Die Nacharbeitung der in dieser US-Patentschrift angegebenen alkalischen Nachbehandlung zeigt jedoch, daß dabei keine ausreichend lagerstabilen und/oder ausreichend chlorarmen Harzlösungen entstehen (vgl. die weiter unter folgenden Vergleichsversuche). Ein weiterer Nachteil dieser Alkali-Aktivierung vor der Verarbeitung, beispielsweise in der Papiermasse, sind die zusätzlichen betrieblichen Einrichtungen wie Behälter, Rührwerke und Dosiereinrichtungen, die diese Methode erfordert. Zur optimalen Verwendung der alkalisch zu aktivierenden Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harze ist es außerdem nötig, die Alkalizugaben genau zu dosieren, bestimmte Standzeiten einzuhalten und wegen einer eintretenden Lagerstabilitätsverminderung der alkalischen Lösung diese innerhalb eines bestimmten Zeitraumes zu verbrauchen.

Die vorliegende Erfindung betrifft nunmehr eine lagerstabile, wäßrige Harzlösung mit einem pH-Wert von höchstens 7, enthaltend als Harz ein wasserverdünnbares, vorzugsweise wasserlösliches Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harz (A), erhalten durch Umsatz eines wasserverdünnbaren, vorzugsweise wasserlöslichen, basischen Polyamidoamins (B), bestehend aus einer Säurekomponente (B₁) und einer Aminkomponente (B₂), mit Epichlorhydrin (C), wobei der Gehalt an organisch gebundenem Chlor in dem Harz (A) höchstens 4 Gew.-% beträgt und wobei die Komponente (B₂) -falls die Säurekomponente (B₁) eine aliphatische oder aromatische Carbonsäure oder deren funktionelle Derivate, gegebenenfalls in Abmischung mit einer Aminocarbonsäure oder deren Lactamen darstellt - aus einem Gemisch aus Polyaminen und Alkanolmonoaminen besteht.

Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung dieser Harz-Lösungen sowie deren Verwendung.

Das Merkmal "lagerstabil" soll hierbei bedeuten, daß während einer Lagerung von mindestens drei Monaten bei Raumtemperatur (oder von mindestens 10 Tagen bei 50 °C) keine merkliche Gelierung oder Ausfällung eintritt.

Der Begriff "Lösung" soll hier auch eine kolloidale Lösung miteinschließen.

Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Harzlösung liegt vorzugsweise zwischen 1,5 und 5. Die Viskosität einer 12,5-%igen Lösung beträgt bei 25 °C im allgemeinen etwa 10 bis 200, vorzugsweise 15 bis 80 mPa.s.

Der Gehalt an Harz (A) in der erfindungsgemäßen Lösung liegt im allgemeinen zwischen 8 und 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 und 15 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

Daneben enthält diese Harzlösung geringe Mengen an anorganischen Stoffen (von der Basenbehandlung und der anschließenden Neutralisation) sowie gegebenenfalls bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis

0,2 Gew.-%, an antifungizid wirkenden Mitteln, wie Sorbinsäure bzw. Kaliumsorbat sowie gegebenenfalls weitere Additive, wie z.B. Entschäumungsmittel.

Das Harz (A) besitzt im allgemeinen ein mittleres Molekulargewicht \overline{M}_n von mindestens 500, vorzugsweise von mindestens 1000 und insbesondere von 1000 bis 500 000. Der Gehalt an organisch gebundenem Chlor liegt im allgemeinen zwischen 0,1 und 4, vorzugsweise zwischen 1 und 4 und insbesondere zwischen 1 und 3 Gew.-%. In einer 12,5 %igen Harzlösung übersteigt dieser Chlorgehalt nicht Werte von 0,5 Gew.-% und liegt im allgemeinen zwischen 0,0125 und 0,5, vorzugsweise zwischen 0,125 und 0,5 und insbesondere zwischen 0,125 bis 0,375 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

Die Menge an Einheiten in (A), die sich von dem Epichlorhydrin ableiten, beträgt im allgemeinen 20 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 40 Gew.-%, bezogen auf (A).

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung vorstehend beschriebener Harzlösungen ist dadurch gekennzeichnet, daß man wasserlösliche, basische Polyamidoamine (B) mit Epichlorhydrin (C) in einem Verhältnis von 0,6 bis 2 Mol pro Mol basischer Aminogruppen des Polyamidoamins (B) in wäßrigem System zur Reaktion bringt, und dann, gegebenenfalls nach vorheriger Ansäuerung des Reaktionssystems, mit soviel einer Base (D), im allgemeinen 0,1 bis 1,0 Mol, vorzugsweise 0,1 bis 0,6 Mol pro Mol eingesetztes Epichlorhydrin, bei 25 bis 95° C umsetzt, daß der pH-Wert bei größer als 8 liegt, anschließend den pH-Wert durch Zugabe von Säure auf höchstens 7 einstellt.

Das wasserlösliche Polyamidoamin (B) besitzt im allgemeinen ein mittleres Molekulargewicht \overline{M}_n - (bestimmt über die Carboxylendgruppen) von mindestens 500, vorzugsweise mindestens 1000 und insbesondere 2000 bis 20000; die Aminzahl liegt zumeist zwischen 200 und 400, vorzugsweise zwischen 250 und 350 mg KOH/g und die Säurezahl zwischen 0 und 50, vorzugsweise 10 und 30 mg KOH/g.

Polyamidoamine (B), welche die erfindungsgemäßen Bedingungen erfüllen, sind beispielsweise in der DE-AS 1.777.824, der GB-PS 865.727, den US-PSen 4.075.177 und 4.336.835, der DE-OS 3.323.732 und der EP-OS 31 899 beschrieben, auf die hier Bezug genommen wird.

Bevorzugt sind dabei die entsprechenden Produkte gemäß der DE-OS 3.323.732, soweit sie unter den vorliegenden Rahmen fallen.

Generell werden derartige Polyamidoamine (B) durch Umsetzung der Säurekomponente (B₁), wie Dicarbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten sowie von ω -Aminocarbonsäuren oder deren Lactamen mit der Aminkomponente (B₂), wie Polyamine erhalten, wobei diese im Gemisch mit Alkanolmonoaminen vorliegen, falls (B₁) die weiter oben genannten Bedingungen erfüllt. Diese Polyamine enthalten dabei mindestens zwei primäre Aminogruppen und vorzugsweise mindestens eine sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppe. Das Mengenverhältnis der Komponenten ist dabei so zu wählen, daß im resultierenden Polyamidoamin (B) noch eine genügende Zahl an basischen (d.h. mit Epichlorhydrin (C) reaktiven) Aminogruppen vorhanden ist, keine Gelierung bei der Reaktion eintritt und das Molekulargewicht von (A) in dem angegebenen Bereich liegt.

Bei den Polyamidoaminen (B) handelt es sich beispielsweise um Umsetzungsprodukte von

a) gesättigten oder olefinisch-ungesättigten aliphatischen C₃-C₁₀-Dicarbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten bzw. mindestens 3 C-Atome enthaltenden ω -Aminocarbonsäuren oder deren Lactamen mit

b1) aliphatischen Polyaminen, die mindestens zwei primäre und mindestens eine weitere, und zwar sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppe enthalten, oder

b2) einem Gemisch der Polyamine b1) mit

c1) Polyaminen, die mindestens eine primäre und gegebenenfalls mindestens eine sekundäre Aminogruppe enthalten und nicht unter die Definition b1) fallen, wobei die zusätzlichen Polyamine in solchen Mengen verwendet werden können, daß deren Anteil an primären Aminogruppen, bezogen auf die Gesamtmenge der primären Aminogruppen, 70 %, vorzugsweise 50 % und insbesondere 30 % nicht übersteigt, und/oder

c2) Alkanolmonoaminen mit 2 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen und 1 bis 3, vorzugsweise 1 oder 2 OH-Gruppen und insbesondere mit einer OH-Gruppe. Vorzugsweise besitzen diese Alkanolmonoamine die weiter unten angegebene Formel (II).

Als wasserlösliche Polyamidoamine (B) kommen insbesondere in Betracht:

1. Umsetzungsprodukte von a) gesättigten aliphatischen C₃-C₁₀-Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebazinsäure, Malonsäure oder deren funktionellen Derivaten, wie Anhydriden und Estern, wobei die drei erstgenannten Säuren bevorzugt sind, mit den vorstehend unter b) genannten Gemischen von Polyaminen mit Alkanolmonoaminen.

2. Umsetzungsprodukte von solchen gesättigten modifizierten Dicarbonsäuren bzw. deren Derivaten, die durch Anlagerung von aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder heterocyclischen Polyaminen, die mindestens zwei Aminogruppen, und zwar primäre und/oder sekundäre, enthalten, an α,β -olefinisch-ungesättigte Carbonsäureester, deren Alkoholrest 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atome hat, wie

Acrylsäureethylester und Methacrylsäuremethylester, erhalten und dann mit den vorstehend unter b₁/c₁) genannten Polyaminen bzw. deren Gemischen, gegebenenfalls in Abmischung mit Alkanolmonoaminen, umgesetzt werden.

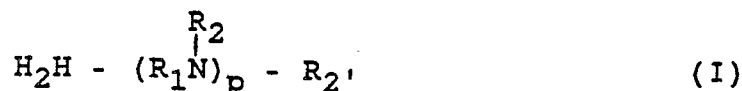
3. Umsetzungsprodukte von mindestens drei Kohlenstoffatome enthaltenden ω-Aminocarbonsäuren oder deren Lactamen, z.B. 6-Aminocaprinsäure und 8-Aminocaprylsäure bzw. 6-Caprolactam und 8-Capryllactam, mit den vorstehend unter b) genannten Gemischen von Polyaminen mit Alkanolmonoaminen.

4. Umsetzungsprodukte von olefinisch ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure oder Fumarsäure bzw. deren funktionellen Derivaten, wie Anhydriden oder Estern, mit den vorstehend unter b₁/c₁) genannten Polyaminen bzw. deren Gemischen, gegebenenfalls in Abmischung mit Alkanolmonoaminen.

5. Solche Umsetzungsprodukte, denen außer den unter 1. genannten gesättigten, aliphatischen C₃-C₁₀-Dicarbonsäuren und den unter 4. genannten ungesättigten Dicarbonsäuren noch ω-Aminocarbonsäuren oder deren Lactame des unter 3. angeführten Typs und außerdem unter b₁) angeführten Polyaminen noch mindestens eine primäre und gegebenenfalls eine sekundäre Aminogruppe, also z.B. eine primäre oder eine sekundäre Aminogruppe, enthaltende aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder heterocyclische Polyamine und Alkanolamine zugrunde liegen. Hierbei sind diejenigen Polyamidoamine zu bevorzugen, denen außer den vorstehend unter b₁/c₁) genannten Polyaminen bzw. deren Gemischen, gegebenenfalls in Abmischung mit Alkanolmonoaminen und außer den gesättigten C₃-C₁₀-Dicarbonsäuren noch ω-Aminocarbonsäuren oder deren Lactame des unter 3. angeführten Typs zugrunde liegen.

Umsetzungsprodukte vom Typ 1) unter Verwendung von Diethylentriamin, Triethylentetramin und Tetraethylenpentamin als Polyamin und 2-Aminoethanol als Alkanolmonoamin sind besonders bevorzugt.

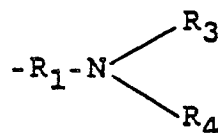
Als Polyamine b₁) und c₁) kommen beispielsweise solche der Formel (I)



in Betracht, in der

p Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 ist,

R₁ einen zweiwertigen, vorzugsweise nichtaromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise einen verzweigten oder unverzweigten Alkylenrest mit 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen, oder einen Cycloalkylenrest mit 5 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, oder einen Aralkylenrest mit 7 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 8 bis 10 C-Atomen darstellt und R₂, R₂' unabhängig voneinander für H oder einer der beiden Reste für



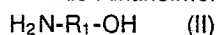
stehen, worin R₁ die gleiche Bedeutung wie vorstehend hat und

R₃, R₄ entweder unabhängig voneinander für H, (C₁-C₂₀)-Alkyl, vorzugsweise (C₁-C₆)-Alkyl, stehen, wobei diese Alkylreste auch Hydroxygruppen tragen können.

Als Polyamine b₁) seien z.B. genannt Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, Ethyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, N-(3-Aminopropyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-tetramethylendiamin, Polyalkylenpolyamine, wie Di-propylen-(1,2)-triamin, Bis-(3-amino-propyl)-amin, Tripropylen-(1,2)-tetramin und vor allem Diethylentriamin, Triethylentetramin und Tetraethylenpentamin.

Polyamine c₁) sind beispielsweise: Ethylendiamin, Propylendiamin, 1-Amino-3-methylamino-propan, 2-Methylpentamethylendiamin, Pentanethylendiamin, Hexamethylendiamin, Trimethylhexamethylendiamin, Neopentylidiamin, Octamethylendiamin, Dioxadodecandiamin, cyclaliphatische Diamine wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiamin; 4,4'-Methylen-bis-cyclohexylamin, Isophorondiamin, Menthandiamin, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-di-cyclohexylmethan, 3-Aminomethyl-1-(3-aminopropyl-1-methyl)-4-methylcyclohexan, N-Methylethylendiamin, N-Aminoethylpiperazin, 1,3-Bis-aminomethylbenzol.

Als Alkanolmonoamine sind z.B. solche der Formel



geeignet, in der R₁ die obige Bedeutung hat, wie 2-Aminoethanol, 1-Amino-2-propanol, 3-Amino-1-propanol, 2-Amino-1-butanol, 4-Amino-1-butanol, 5-Amino-1-pentanol, 6-Amino-1-hexanol und deren Isomere, deren Kohlenwasserstoffrest verzweigt ist oder die die Aminogruppe und/oder die Hydroxylgruppe an einen

primären oder sekundären C-Atom tragen; ferner solche, die sich von cyclischen Kohlenwasserstoffresten, vorzugsweise mit 5-7 C-Atomen, ableiten.

Die zur Erzielung wasserlöslicher Polyamidoamine (B) mit optimalen Eigenschaften einzuhalten-
 5 Mengenverhältnisse der in Betracht kommenden Komponenten lassen sich durch Vorversuche leicht
 ermitteln. Im allgemeinen ist die Mol-Menge an Dicarbonsäure oder deren funktionelle Derivate zu
 Polyamin/Alkanolmonoamin so, daß das Verhältnis von Carboxylgruppen zu der Summe von primären NH₂-
 Gruppen 1: (0,8-1,4), vorzugsweise 1: (0,95-1,1) beträgt. Im Falle von Mischungen von Polyaminen und
 Alkanolmonoaminen liegt das Verhältnis ihrer Molmengen bei 0,6:0,4 bis 0,99:0,01, vorzugsweise 0,8:0,2 bis
 0,95:0,05.

10 Die Herstellung der Polyamidoamine (B) kann in üblicher Weise erfolgen, z.B. durch mehrstündiges
 Erhitzen der entsprechenden Komponenten unter Ausschluß von Sauerstoff auf Temperaturen von 125 bis
 250 °C, vorzugsweise von 140 bis 180 °C, zunächst unter gewöhnlichem Druck und dann unter verminder-
 tem Druck, wobei zur Vermeidung der Dunkelfärbung der Polyamide geringe Menge an Hydrazinhydrat
 oder Hydraziden zugesetzt werden können. Die Reaktionszeit hängt von den angewendeten Temperaturen
 15 und Drucken ab und liegt im allgemeinen zwischen 4 und 10 Stunden.

Anstelle des Epichlorhydrins (B) kann gegebenenfalls auch das Dichlorhydrin (1,3-Dichlor-2-hydroxypro-
 pan) eingesetzt werden.

Als Basen (D) können unter anderem eingesetzt werden: Alkalihydroxide, bevorzugt Natrium- und
 Kaliumhydroxid, Carbonate, Bicarbonate, Erdalkalihydroxide, wie Calciumhydroxid, weiterhin Benzyltri-
 20 methylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid oder entsprechende
 Gemische.

Die Herstellung der Reaktionsprodukte nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann in der Weise
 erfolgen, daß man die Polyamidoamine (B) und Epichlorhydrin (C) in einem ersten Reaktionsschritt bei einer
 Konzentration der Reaktionsteilnehmer von etwa 25 bis 50 %, vorzugsweise 35 bis 45 % und bei einer
 25 Temperatur zwischen 25 und 95 °C, vorzugsweise 40 bis 70 °C, solange reagieren läßt, bis die Viskosität
 einer 40 %igen Lösung (bestimmt bei 25 °C) etwa 100 bis 600, vorzugsweise 200 bis 400 mPa.s beträgt.
 Anschließend setzt man diese Lösung in einem zweiten Reaktionsschritt mit einer wäßrigen Lösung einer
 Base (D), die in einer Menge von im allgemeinen 0,1 bis 1,0, vorzugsweise 0,1 bis 0,6 Mol pro Mol
 eingesetztes Epichlorhydrin (C) enthalten ist, bei einer Konzentration der Reaktionsteilnehmer von 10 bis 40
 30 %, vorzugsweise 15 bis 25 %, und einer Temperatur zwischen 25 bis 95 °C, vorzugsweise 40 bis 70 °C,
 solange um, bis die Viskosität einer 12,5 %igen Lösung (bestimmt bei 25 °C) 10-200 mPa.s, vorzugsweise
 15 bis 80 mPa.s beträgt. Der pH-Wert in diesem zweiten Reaktionsschritt liegt bei größer als 8,
 vorzugsweise zwischen 9 und 12. Danach gibt man der Mischung zur Beendigung der Einwirkung und zur
 Stabilisierung der an sich selbstvernetzenden Reaktionsprodukte zweckmäßig so viel Säure oder Säurederi-
 35 vate zu, daß der pH-Wert der wäßrigen Lösung bei 1 bis 7, vorzugsweise zwischen 1,5 und 5 liegt, und
 stellt den Feststoffgehalt der Reaktionslösung durch Verdünnen mit Wasser auf 8 bis 25 Gew.-% ein.

In einer anderen, weniger bevorzugten Ausführungsform kann man während oder nach der Umsetzung
 von Polyamidoamin (B) und Epichlorhydrin (C) der Lösung zunächst Säure zugeben und den pH-Wert auf
 kleiner als 7, vorzugsweise 1,5 und 5 einstellen. Diese saure Reaktionsmischung wird dann mit soviel an
 40 Base (D) versetzt, daß der pH-Wert bei größer als 8, vorzugsweise zwischen 9 und 12 liegt, und dieses
 System wird dann für eine Zeitdauer von 0,5 bis 8 Stunden, vorzugsweise 1 bis 4 Stunden bei einer
 Temperatur von 25 bis 95 °C, vorzugsweise 40 bis 70 °C gehalten.

Als Säuren kommen vor allem halogenfreie Säuren, wie Schwefel-, Phosphor- oder Essigsäure in
 Betracht und als Säurederivate entsprechende Anhydride oder saure Salze.

45 Die Menge an Epichlorhydrin (C) beträgt im allgemeinen 0,6 bis 2 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,4 Mol
 pro Mol basischer Aminogruppen (primär, sekundär oder tertiär) im Polyamidoamin (B) und die Menge an
 Base (D) 0,1 bis 1,0 Mol, vorzugsweise 0,1 bis 0,6 Mol pro Mol eingesetztes Epichlorhydrin.

Die erfindungsgemäßen Harze bzw. Harzlösungen weisen gegenüber den bisher bekannten Reaktions-
 produkten aus Polyamidoamin und Epichlorhydrin einen erheblich geringeren organisch gebundenen
 50 Chlorgehalt auf und eignen sich deshalb in hervorragender Weise dazu, den organischen Chlorgehalt von
 Abwässern, u.a. von Papierfabriken, erheblich zu senken. Diese wertvolle Eigenschaft besitzen die Reak-
 tionsprodukte, die bisher zur Verbesserung der Naßfestwirksamkeit von Papier verwendet worden sind, nicht
 in gleichem Umfang. Aufgrund der hohen Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Harzlösungen bleibt deren
 Naßfestwirksamkeit auch nach monatelanger Lagerung konstant.

55 Mit Hilfe der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Reaktionsprodukte gelingt es, die
 Naßfestigkeit von Papier - auch von Papier aus ungebleichtem Zellstoff - hervorragend zu verbessern. In
 manchen Fällen ist es - je nach Art des Papiers bzw. nach Wunsch - auch möglich, die Saugfähigkeit zu
 erhöhen. Bemerkenswert ist, daß die Reaktionsprodukte den Weißgrad von Papier, das aus gebleichtem

Zellstoff hergestellt ist, praktisch nicht beeinträchtigen. Erwähnt sei ferner, daß die Geschwindigkeit, mit der die erfindungsgemäß zu verwendenden Reaktionsprodukte auf dem Papier bzw. im Zellstoff vernetzen, hoch ist und daß die Reaktionsprodukte auch als Retentionshilfsmittel für bei der Papierherstellung verwendete Füllstoffe, Drainagehilfsmittel zur Verbesserung der Papierherstellungsgeschwindigkeit und Flockungsmittel zur Entfernung feiner Teilchen aus Schmutzwasser, zum Beispiel industriellem Abwasser, verwendet werden können.

Um die Naßfestigkeit von Papier gemäß der vorliegenden Erfindung zu erhöhen, kann man beispielsweise so vorgehen, daß man die in Betracht kommenden Harze in Form wäßriger Lösungen bereits der wäßrigen Suspension des Papierrohstoffes vor der Verarbeitung zu Papier zusetzt. Die Mengen an Harz, die zur Erzielung der gewünschten Naßfestigkeit erforderlich sind, lassen sich durch Vorversuche ohne Schwierigkeiten ermitteln. Im allgemeinen empfiehlt es sich, 0,05 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 1,6 Gew.-Teile Festharz auf 100 Gew.-Teile Papierrohstoff einzusetzen, zweckmäßig in Form einer wäßrigen Lösung, deren Gehalt an Reaktionsprodukten 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% beträgt.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen. Sofern nicht anders angegeben, bedeutet Prozent Gewichtsprozente. Der organische Chlorgehalt wurde aus der Differenz des nach der Verbrennungsmethode von Wickbold (Bezugsvorschriften: DIN 53 188, Abs. 13 und DIN 53 474, Abs. 5.5; 6.3) ermittelten Chlorgehaltes und dem ionischen Chlorgehalt bestimmt.

20 Beispiele

1. Herstellung des Polyamidoamins (B)

392 g Diethylentriamin (3,8 Mol) und 24,4 g (0,4 Mol) 2-Amino-ethanol wurden in einen Vierhalskolben, der mit Rührer, Thermometer und Destillationsapparatur versehen war, gefüllt und innerhalb von 30 Minuten 584 g Adipinsäure (4 Mol) portionsweise zugegeben, so daß die Temperatur nicht über 100 °C stieg. Dann wurde unter Stickstoff in 3 Stunden auf 150 °C geheizt, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und weiter auf 170 °C erwärmt, wobei das gebildete Wasser gleichmäßig herausdestillierte. Nach einer Haltezeit von etwa 2 Stunden hatte das Kondensat eine Säurezahl von 20 mgKOH/g und eine Aminzahl von 251 mgKOH/g. Nach Entfernen der Heizung wurde das Polyamidoamin mit 570 g Wasser verdünnt. Die Lösung hatte einen Festkörpergehalt von 59,8 % (1 g, 1 Stunde, 125 °C) und eine Viskosität bei 25 °C von 1174 mPa.s.

2. Herstellung eines Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harzes (Vergleich)

a) 322 g der Polyamidoamin-Vorproduktlösung aus Beispiel 1 (entsprechend 0,857 Val NH) und 321 g Wasser wurden in einem Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Kühler gegeben und unter Rühren 111 g Epichlorhydrin (1,20 Mol) zugesetzt. In 30 Minuten wurde auf 55 bis 60 °C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten. Nach 6 Stunden betrug die Gardner-Viskosität I.

b) Es wurden 352 g Wasser zugegeben, auf 60 bis 65 °C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten. Nach 3 Stunden betrug die Gardner-Viskosität F. Dann wurden 1295 g Wasser, in denen 2,5 g Kaliumsorbat gelöst waren, zugegeben und gekühlt. Danach wurde mit 14 g 48 %iger Schwefelsäure auf pH 3,70 eingestellt. Die Harzlösung hatte einen Festkörpergehalt von 12,6 % (1 g, 1 Stunde, 100 °C) und eine Viskosität bei 25 °C von 21 mPa.s.

3. Herstellung eines Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harzes (Vergleich)

a) 207 g der Polyamidoamin-Vorproduktlösung aus Beispiel 1 (entsprechend 0,552 Val NH) und 207 g Wasser wurden in einen Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Kühler gegeben und unter Rühren 66,5 g Epichlorhydrin (0,72 Mol) zugesetzt. In 60 Minuten wurde auf 60 °C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten. Nach 3 Stunden betrug die Gardner-Viskosität M.

b) Es wurden 578 g Wasser zugegeben, auf 65 °C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten. Nach 4 Stunden betrug die Gardner-Viskosität F-G. Dann wurden 442 g Wasser, in denen 1,5 g Kaliumsorbat gelöst waren, zugegeben und gekühlt. Danach wurde mit 9,2 g 48 %iger Schwefelsäure auf pH 3,9 eingestellt. Die Harzlösung hatte einen Festkörpergehalt von 12,6 % (1 g, 1 Stunde, 100 °C) und eine Viskosität bei 25 °C von 47 mPa.s.

4. Herstellung eines Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harzes (Vergleich)

a) Es wurde zunächst wie in Beispiel 2a)/b) verfahren; die Wasserverdünnung in der Stufe b) erfolgte jedoch auf ca. 20 %. Die resultierende Harzlösung hatte folgende Daten:

FK (1 g, 1 h, 100 ° C)	19,7 %
pH	4,01
Viskosität 25 ° C	46,5 mPa.s.
Stabilität 50 ° C	>10 Tage
Chlor gesamt ber.	2,84 %
Chlor ionisch gef.	1,67 %

200 g dieser Harzlösung enthielten:

14,7 g Epichlorhydrin	158,9 mVal
0,793 g H ₂ SO ₄ 100 %	16,2 mVal

b) In Anlehnung an die Lehre von Anspruch 11 oder US-PS 3.352.833 wurden 200 ml der Harzlösung gemäß a) bei Raumtemperatur mit 4,1 ml 10 n NaOH (entsprechend 2,5 Äquivalenten NaOH pro Äquivalent H₂SO₄) während 4 Stunden umgesetzt. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 2.

c) Die Laugenbehandlung erfolgte analog Abschnitt b), jedoch wurde die Lauge in einer Menge entsprechend Beispiel 10 der US-PS 3.352.833 eingesetzt, nämlich 17,5 ml 10 n NaOH pro 200 g Harzlösung (= Äquivalent der Summe der Menge an Epichlorhydrin und H₂SO₄). Bezüglich der Ergebnisse siehe wiederum die Tabelle 2.

5. Herstellung eines Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harzes (Vergleich)

a) Es wurde zunächst wie im Beispiel 3a)/b) verfahren; die resultierende Harzlösung hatte folgende Daten:

FK (1 g, 1 h, 100 ° C)	12,4 %
pH	3,99
Viskosität 25 ° C	33,9 mPa.s.
Stabilität 50 ° C	> 10 Tage
Chlor gesamt ber.	1,69 %
Chlor ionisch gef.	1,07 %

200 g dieser Harzlösung enthielten:

8,81 g Epichlorhydrin	95,2 mVal
0,557 g H ₂ SO ₄ 100 %	11,4 mVal

b) Analog wie bei 4b) wurden 200 g der vorstehenden Harzlösung mit 2,85 ml 10 n NaOH (2,5 Äquivalente/Äquivalent H₂SO₄) während 4 Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt. Ergebnisse siehe Tabelle 2.

c) Analog Beispiel 4c) wurden 200 g der vorstehenden Harzlösung mit 10,7 ml 10 n NaOH umgesetzt (= Äquivalent der Summe der Menge an Epichlorhydrin und H₂SO₄). Bezüglich der Ergebnisse siehe die Tabelle 2.

6. Herstellung eines Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harzes (erfindungsgemäß)

a) 207 g der Polyamidoamin-Vorproduktlösung aus Beispiel 1 (entsprechend 0,552 Val NH) und 207 g Wasser wurden in einen Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Kühler gegeben und unter Rühren

66,5 g Epichlorhydrin (0,72 Mol) zugesetzt. In 45 Minuten wurde auf 60 °C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten. Nach 3,5 Stunden betrug die Gardner-Viskosität N.

b) Es wurden 578 g 1 %ige Natronlauge zugegeben, auf 65 °C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten. Nach 3 Stunden betrug die Gardner-Viskosität E-F. Dann wurden 442 g Wasser, in denen 1,5 g Kaliumsorbat gelöst waren, zugegeben, gekühlt und anschließend mit 11,7 g 48 %iger Schwefelsäure auf pH 3,9 eingestellt. Die Harzlösung hatte einen Festkörpergehalt von 12,7 % (1 g, 1 Stunde, 100 °C) und eine Viskosität bei 25 °C von 39 mPa.s.

Herstellung weiterer Harze (A) analog Beispiel 6

10

Nach der Arbeitsweise analog Beispiel 6, aber mit unterschiedlichen Mengen Natriumhydroxid, wurden folgende weitere Produkte hergestellt:

7. Im Reaktionsschritt b) wurden 578 g 1,5 %ige Natronlauge zugegeben.

Das Ansäuern erfolgte mit 24,9 g 48 %iger Schwefelsäure auf pH 1,75. Die erhaltene Harzlösung hatte einen Festkörpergehalt von 13,3 % (1 g, 1 Stunde, 100 °C) und eine Viskosität bei 25 °C von 34 mPa.s.

8. Im Reaktionsschritt b) wurden 578 g 2,0 %ige Natronlauge zugegeben.

Das Ansäuern erfolgte mit 37,5 g 48 %iger Schwefelsäure auf pH 1,75. Die erhaltene Harzlösung hatte einen Festkörpergehalt von 13,5 % (1 g, 1 Stunde, 100 °C) und eine Viskosität bei 25 °C von 40 mPa.s.

20

Papierbehandlung

Zu 2 kg einer Suspension von 10 g gebleichtem Sulfitzellstoff mit einem Mahlgrad von 42 bis 43 °C Schopper-Riegler wurde unter starkem Rühren die 12,5 %igen, wäßrigen Harzlösungen von Beispiel 2, 3, 6, 7 und 8 in einer Menge von 1 % Festharz auf Zellstoff gegeben.

Nach einer Aufziehzeit von mindestens 2 Minuten wurden in einem Blattbildner nach Schopper zwei Papierblätter von ca. 320 m² Fläche mit einem Flächengewicht von 100 g/m² gebildet, auf dem Trockenzylinder 5 Minuten bei 100 °C erwärmt und 10 Minuten bei 120 °C im Trockenschrank nachgehärtet. Nach einer Klimatisierungszeit von 24 Stunden bei 20 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit wurden von Probestreifen des Papiers die Naßfestigkeiten in Newton (N) nach der Prüfvorschrift des Zelluloseinstituts der Technischen Hochschule Darmstadt gemessen. Das auf diese Weise erhaltene Papier wies eine Naßfestigkeit auf, die erheblich höher lag als die eines Papiers, das aus dem gleichen gebleichten Sulfitzellstoff ohne Zusatz der wäßrigen Lösungen der erfindungsgemäß verwendeten Produkte unter gleichen Versuchsbedingungen hergestellt wurde.

Die Naßfestigkeiten in Newton (N) sind in Relativ-%, bezogen auf Vergleichsprodukt 2 = 100 %, in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel	Gesamtchlorgehalt (%)	ionisches Chlor (%)	organisch geb. Chlor (%)		Naßfestwirksamkeit %	Lagerstabilität bei 50 °C in Tagen
			bez. auf Harzlösung	bez. auf Harz (A)		
2 (Vergleich)	1,76	1,03	0,73	5,8	100	> 10
3 (Vergleich)	1,69	1,10	0,59	4,7	100	> 10
6	1,69	1,33	0,36	2,8	99	> 10
7	1,69	1,40	0,29	2,2	100	> 10
8	1,69	1,56	0,13	1,0	99	> 10

Aus dieser Tabelle 1 ist zu ersehen, daß gegenüber den Vergleichsbeispielen 2 und 3 der Gehalt an organisch gebundenem Chlor in den Beispielen 6 bis 8 deutlich erniedrigt ist, wobei in dem Beispiel 8 der Wert nur noch ca. 20 % des Vergleichsbeispiels 3 beträgt. Darüber hinaus weisen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Reaktionsprodukte ausgezeichnete Naßfestwirksamkeiten und gute Lagerstabilitäten auf.

Tabelle 2

		4b)	4c)	5b)	5c)
5	Harz	4a)	4a)	5a)	5a)
	Harzlösung (g)	200	200	200	200
	Gesamtchlor (%)	2,84	2,84	1,69	1,69
	Cl ⁻ (%)	1,67	1,67	1,07	1,07
	10 n NaOH ml	4,1	17,5	2,85	10,7
10	pH	9,9	12,7	10,5	12,5
	Cl ⁻ nach 1 h (%)	1,97	2,23	1,24	1,41
	Cl ⁻ nach 4 h (%)	1,97	2,31	1,26	1,43
	Cl ⁻ nach 24 h (%)	1,97	geliert	1,27	geliert
	Gehalt an organ. geb. Chlor (%) bez. auf Lösung*	0,87	-	0,42	
15	Lagerstabilität bei 50 ° C	>10 Tage	1,5 h	>10 Tage	3 h

* nach 24 h

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die nach 4c/5c erhaltenen Produkte zu einer Abnahme des organisch gebundenen Chlorgehaltes (Zunahme an Cl⁻) führen, aber keine ausreichende Lagerstabilität aufweisen (nach 24 h Gel).

Demgegenüber sind die nach 4b/5b erhaltenen Produkte noch nach 10 Tagen (50 ° C) stabil. Die Erhöhung des Cl⁻-Gehaltes bleibt aber deutlich hinter den erfindungsgemäßen Harzen zurück. Im Fall von Harz 5b) errechnet sich ein Wert von organisch gebundenem Chlor von 0,42 %; bei den erfindungsgemäßen Beispielen 6, 7 und 8 wird dieser Wert unterschritten.

Aus diesen Versuchen ist zu ersehen, daß nach dem in der US-Patentschrift 3.352.833 angegebenen Verfahren keine stabilen, an organ. gebundenem Chlor armen Produkte erhalten werden können, wie sie das erfindungsgemäße Verfahren liefert. Dies bestätigt, was aus der Technik bekannt ist. Die Verarbeitung alkal. aktivierter Harze muß bei genauer Alkalidosierung innerhalb einer bestimmten Zeit erfolgen, was in der Praxis als ein großer Nachteil empfunden wird.

Ansprüche

1. Lagerstabile, wäßrige Harzlösung mit einem pH-Wert von höchstens 7, enthaltend als Harz ein wasserverdünnbares Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harz (A), erhalten durch Umsatz eines wasserverdünnbaren, basischen Polyamidoamins (B), bestehend aus einer Säurekomponente (B₁), und einer Aminkomponente (B₂), mit Epichlorhydrin (C), wobei der Gehalt an organisch gebundenem Chlor in dem Harz (A) höchstens 4 Gew.-% beträgt und wobei die Komponente (B₂) - falls die Säurekomponente (B₁) eine aliphatische oder aromatische Carbonsäure oder deren funktionelle Derivate, gegebenenfalls in Abmischung mit einer Aminocarbonsäure oder deren Lactamen darstellt - aus einem Gemisch aus Polyaminen und Alkanolmonoaminen besteht.

2. Harzlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert zwischen 1,5 und 5 liegt.

3. Harzlösung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz (A) ein mittleres Molekulargewicht \overline{M}_n von mindestens 1000 aufweist.

4. Harzlösung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an organisch gebundenem Chlor in dem Harz (A) 1 bis 4 Gew.-% beträgt.

5. Harzlösung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Harz (A) zwischen 8 und 25 Gew.-% liegt.

6. Harzlösung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Epichlorhydrin (C) in einer Menge von 0,6 bis 2,0 Mol pro Mol basischer Aminogruppen des Polyamidoamins (B) eingesetzt wird.

7. Verfahren zur Herstellung der Harzlösungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man wasserlösliche, basische Polyamidoamine (B) mit Epichlorhydrin (C) in einem Verhältnis von 0,6 bis 2 Mol pro Mol basischer (mit (C) reaktiver) Aminogruppen des Polyamidoamins (B) in wäßrigem System zur Reaktion bringt und dann, gegebenenfalls nach vorheriger Ansäuerung des Reaktionssystems mit soviel einer Base (D) bei 25 bis 95 ° C umsetzt, daß der pH-Wert bei größer als 8 liegt, und anschließend dann den pH-Wert durch Zugabe von Säure auf höchstens 7 eingestellt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Base (D) 0,1 bis 0,6 Mol pro Mol eingesetztes Epichlorhydrin beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 7 und/oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Base Natrium- oder Kaliumhydroxid eingesetzt werden.

5 10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das anfallende Reaktionsprodukt mit einer Säure auf einen pH-Wert von 1,5 bis 5 eingestellt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Säuren Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure oder Ameisensäure eingesetzt werden.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die
10 Umsetzung mit der Base (D) bei 40 bis 70 ° C erfolgt.

13. Verwendung der wäßrigen Harzlösung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Hilfsmittel in der Papierindustrie, insbesondere zur Erhöhung der Naßfestigkeit von Papier.

15

20

25

30

35

40

45

50

55