

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES (19) (21) (22)

NÚMERO	476043
FECHA DE PRESENTACION	15 DIC. 1978

(19) A1

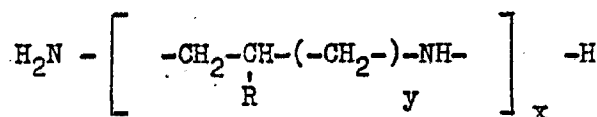
5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NÚMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 27 56 469.8	17 de diciembre de 1.977	República Federal Alemana.
(37) FECHA DE PUBLICIDAD	(38) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(39) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G/C09K/D21H	
(34) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMINAS HIDROSOLUBLES.		
(41) SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(42) INVENTOR (ES)		
Wolfgang Lehmann, Friedhelm Müller, Wilfried Löbach, Günther Cramm, Knut Hammerström.		
(43) TITULAR (ES)		
(44) REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

La invención se refiere a poliaminas hidrosolubles, no autoreticulables, que se obtienen por reacción de A) una o varias aminas conteniendo grupos amida, hidrosolubles o dispersables, obtenidas por condensación de

- 5 a) 1 mol de ácido dicarboxílico o bien de sus derivados funcionales,
- b) 0 hasta 30 moles de ácido aminocarboxílicos conteniendo como mínimo 3 átomos de carbono o de sus lactamas, y ,
- 10 c) 1,4 hasta 30 moles de polialquilenpoliaminas de fórmula general



15 donde R significa H ó CH<sub>3</sub>, y es en cada caso igual o diferente y representa el número 0 ó 1 y x significa un número de 4 hasta 2500, o las mezclas de estas polialquilenpoliaminas con aminas de igual fórmula general pero en la que x significa un número de 1 hasta 3, y

B) compuestos polifuncionales con respecto a los grupos amino.

20 La invención se refiere además a un procedimiento para la obtención de estas poliaminas hidrosolubles y a su empleo como agente para elevar la retención de fibras, materiales de carga y pigmentos, así como para acelerar el drenaje en la fabricación de papel y para la elaboración de las aguas residuales en las máquinas para la fabricación de papel por

25 filtración, sedimentación y flotación.

Como ácidos dicarboxílicos a, que se basan en las aminas A polivalentes conteniendo grupos amida, entran especialmente en consideración los ácidos dicarboxílicos alifáti-

cos, saturados, tales como el ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico o diácido dodecánico, o sus derivados funcionales. Además, también entran en consideración los ácidos dicarboxílicos, alifáticos insaturados, tales como el ácido maléico o el ácido fumárico, los ácidos éterdicarboxílicos alifáticos, tales como por ejemplo el ácido diglicólico y los ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como el ácido isoftálico o el ácido tereftálico o sus derivados funcionales, así como sin embargo también las mezclas de estos ácidos dicarboxílicos.

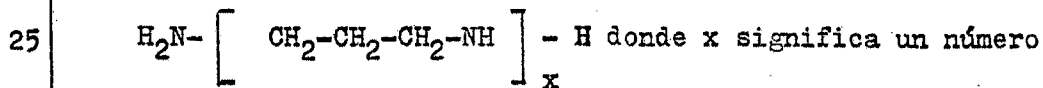
Como ácidos aminocarboxílicos o sus lactamas b, en que se basan las aminas A que contienen grupos amidas, sean mencionados, por ejemplo: ácido 3-amino-3,3-dimetil-propiónico, ácido 4-amino-butánico, ácido 6-amino-hexánico, ácido 8-amino-octánico, ácido 11-aminoundecánico y ácido 12-aminododecánico, o bien 3,3-dimetil-azitidinona-(2), pirrolidona-(2), 6-caprolactama, 8-caprillactama, 11-undecanlactama y 12-dodecanlactama.

Como polialquilenpoliaminas c, en que se basan en las aminas A que contienen grupos amida, sean mencionadas, entre todo, las polietilenpoliaminas, tales como por ejemplo etilendiamina, propilendiamina-1,2, dietilentriamina, dipropilentriamina, trietilentetramina, tripropilentetramina, tetraetilenpentamina, tetrapropilenpentamina, pentaetilhexamina, pentapropilenhexamina, hexaetilenheptamina, hexapropilenheptamina, heptaetilenoctamina, heptapropilenoctamina y sus mezclas, así como las polietilenpoliaminas que además contienen uno o varios anillos piperazina, tales como aminoetilpiperazina, pentaetilenpentamina, octaetilenheptamina o sus mezclas, especialmente, sin embargo,

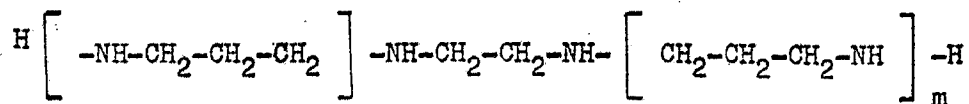
- 1) la mezcla de polietilenpoliamina obtenida en la reacción dis-  
 continúa (por ejemplo Houben-Weyl, 4ª edición XI/1, página  
 44), ó en la reacción continúa (por ejemplo, en la paten-  
 te británica 1147984, patente US 1832534 y 2049467) de  
 5 1,2-dicloroetano con amoniaco acuoso, en caso dado en pre-  
 sencia de etilendiamina agregada o dietilentriamina (pa-  
 tente US 2769841 y publicación alemana DOS 1668922) que  
 contiene cantidades considerables de etilendiamina, pen-  
 taetilenhexamina, hexaetilenhexamina, hexaetilenheptamina,  
 10 heptaetilenheptamina y aminas superiores, y, ante todo  
 2) la mezcla de polietilenpoliamina que queda después de se-  
 parar por destilación la etilendiamina y, en caso neces-  
 ario, también la dietilentriamina y trietilentetramina, de  
 la mezcla de bases preparada según 1),  
 15 3) las aminas polivalentes obtenibles por polimerización de  
 1,2-alquileniminas.

Como ulteriores polialquilenpoliaminas de la fór-  
 mula anteriormente mencionada sean indicadas además:

- 4) las polipropilenpoliaminas puras y sus mezclas y  
 20 5) las polietilenpolipropilenpoliaminas mixtas y sus mezclas,  
 ante todo las que se han obtenido por una o bien varias  
 reacciones de etilendiamina o bien propilendiamina-1,3 con  
 acrilonitrilo, y en cada caso, ulterior hidrogenación, por  
 ejemplo, las aminas polivalentes de fórmula



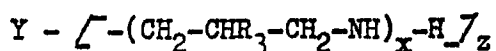
entero de 1 a 10, así como aquellas de fórmula



donde m significa un número entero de 1 hasta 5 y n es un

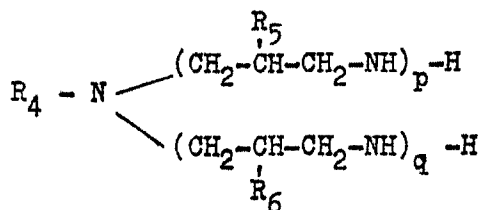
número entero de 0 hasta 5.

En algunos casos es ventajoso si una parte de las polialquilenpoliaminas c) a utilizar se sustituye por di-, tri-, tetra-, penta- ó hexaminas de otra clase, por ejemplo, por aminas de fórmula



donde Y significa oxígeno, azufre o el resto de un compuesto como mínimo divalente, conteniendo grupos hidroxilo y/o sulfhidrilo alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, R<sub>3</sub> significa hidrógeno o el grupo metilo, x representa un número entero de como mínimo 1, preferentemente 1 - 3 y z un número entero de como mínimo 2, preferentemente 2 - 4.

Representantes de estas poliaminas son, por ejemplo, bis-(3-aminopropil)-éter, bis-(3-aminopropil)-sulfuro, etilenglicol-bis-(3-amino-propiléter), ditioetilenglicol-bis-(3-aminopropiléter), neopentilen-glicol-bis-(3-aminopropiléter), hexahidro-p-xililen-glicol-bis-(3-amino-propiléter) y hidroquinon-bis-(3-amino-propiléter), así como las aminas de fórmula



donde R<sub>4</sub> significa un resto C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alquilo, en caso dado sustituido por un grupo amino o hidroxilo, y R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, independientes entre sí, significan hidrógeno o un grupo metilo y p + q representan un número de 1 hasta 20, preferentemente 2 hasta 5.

Representantes de estas poliaminas son, por ejemplo, etil-bis-(3-amino-propil)-amina, 2-hidroxietil-bis-(3-amino-propil)-amina, n-butil-bis-(3-amino-propil)-amina, tris-

(3-amino-propil)-amina y, ante todo, metil-bis-(3-amino-propil)-amina.

5 La obtención de las aminas A polivalentes de los componentes a, b y c se puede realizar calentando los componentes bajo exclusión de oxígeno durante varias horas a temperaturas de 150 hasta 250°C bajo presión normal separándose por destilación el agua que se libera en la formación de los grupos amida. Para evitar que se tiñan de oscuro las aminas que contienen grupos amida puede, en algunos casos, ser ventajosa la adición de reducidas cantidades de hidrato de hidrazina o hidrazidas.

10 De las "poliamidaminas" o bien "poliamidoaminas" o bien "poliamidopoliamidas" mencionadas ya conocidas, que se han descrito, por ejemplo, como compuestos de partida para la reacción con compuestos polifuncionales en las patentes alemanas 1.177.824 y 1.771.814, se diferencian las "aminas A polivalentes conteniendo grupos amida" utilizables para la obtención de las poliaminas de la presente invención debido a que están formadas de los componentes a) y c) en una proporción molar diferente de ésta. Mientras las "poliamidaminas" se obtienen en una proporción de a:c= 1:0,8 hasta 1,4, preferentemente 1:1 hasta 1,1 se forman las aminas polivalentes en una proporción de 1:1,4 hasta 3,0, preferentemente 1:1,75 hasta 2,5. Este mayor exceso de amina evita la formación de pesos moleculares medios mayores, lo que se expresa también en una viscosidad más reducida de las aminas polivalentes anhídros en comparación con las "poliamidaminas". Mientras las "poliamidaminas" muestran a 150°C una viscosidad de 500 hasta 50.000 mPas, ante todo de 1000 hasta 30.000 mPas, tienen las aminas polivalentes que se basan en esta invención una visco-

sidad que es inferior a 500 mPas, especialmente inferior a 250, ante todo, sin embargo, inferior a 150 mPas a 150°C.

Al emplear simultáneamente b) se pueden emplear por mol de a) más de 3 moles de c). También entran en consideración las poliaminas conteniendo grupos amida modificadas de los tipos arriba mencionados, especialmente aquellas en las cuales una parte de los grupos aminos secundarios han sido transformados por condensación o adición en grupos amino terciarios, por ejemplo, por reacción con ácidos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados en medio acuoso, tales como ácido vinilsulfónico, ácido acrílico o metacrílico, ácido maléico y ácido itacónico con amidas de ácido  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturadas, tales como amida del ácido acrílico o del ácido metacrílico, ácidos 1- ó 2-halógeno-grasos, tales como ácido cloroacético y ácido 2-propiónico.

Como compuestos B polifuncionales con respecto a los grupos amino son adecuados para la obtención de las poliaminas de la presente invención especialmente aquellos compuestos polifuncionales que en solución acuosa a valores pH superiores a 6, preferentemente superiores a 8, son capaces de reaccionar totalmente con los grupos amino contenidos en las poliamidas básicas.

Como compuestos polifuncionales con respecto a los grupos amino sean mencionados por ejemplo:

Los compuestos bifuncionales, tales como  $\alpha$ ,  $\omega$ -alquildihaluros, por ejemplo, especialmente 1,2-dicloroetano, 1,2-dibromoetano, 1,2-dicloropropano, 1,3-dicloropropano, 1,6-diclorohexano; los  $\omega$ ,  $\omega'$ -dihalogenoéteres, por ejemplo, 2,2'-dicloro-dietiléter, bis-( $\beta$ -cloro-isopropil)-éter, bis-(4-cloro-butiléter); las halogenohidrinás, o bien epihalogenohidrina, por ejemplo, epiclorohidrina, 1,3-dicloropropanol-(2),

bis-(3-cloro-2-hidroxi-propil)-éter, 1,4-dicloro-2,3-epoxibutano; los compuestos bis-epoxi, por ejemplo, 1,2,3,4-diepoxibutano, diglicidiléter, etan-1,2,-bis-glicidiléter, butan-1,4-bis-glicidiléter; los haluros del ácido  $\omega$ -halogenocarboxílico, por ejemplo, cloruro cloroacético, cloruro 2-cloropropionílico, cloruro 3-cloropropionílico, bromuro-3-bromopropionílico; los compuestos de vinilo, por ejemplo, diviniléter, divinilsulfona, metilénbisacrilamina; además la 4-clorometil-1,3-dioxolanona-(2) y el éster del ácido 2-cloroetilclorofórmico, además los ésteres del ácido clorofórmico, 3-cloro-2-hidroxi-propiléter y los glicidiléteres de óxidos polialquilénicos, por ejemplo, óxidos polietilénicos, así como los productos de reacción de 1 hasta 50 moles de óxidos de alquileo, tales como óxido etilénico y/o óxido propilénico con 1 mol de polioles bi o polivalentes u otros compuestos conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno activos; los compuestos trifuncionales, tales como 1,3,5-triacriloilhexahidro-s-triazina.

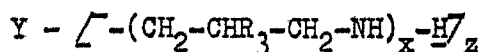
Las proporciones cuantitativas de los compuestos polifuncionales B con respecto a las aminas A polivalentes conteniendo grupos amida se dimensionan convenientemente de manera que no se sobrepase considerablemente la poliamina hidrosoluble para la formación del grado de condensación deseado. Las cantidades mínimas de compuestos polifuncionales con respecto a los grupos amino, que se han de emplear para obtener productos de reacción con el peso molecular deseadamente alto o bien soluciones del mismo con la viscosidad deseada dependen principalmente del peso molecular de los dos componentes y se pueden fijar fácilmente para cada caso mediante ensayos previos.

Preferentemente se emplean por mol de átomo de nitrógeno en lasaminas A que contienen grupos amida, 0,1-0,5 moles, especialmente 0,15-0,13 moles del compuesto B polifuncional.

5 La obtención de las poliaminas según la presente invención de las aminas A que contienen grupos amida y los compuestos B polifuncionales se pueden efectuar según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo, agitando las mezclas A y B en medios acuosos a valores pH superiores a 6 y a temperaturas entre 0 y 130°C, hasta que una muestra de la mezcla de reacción en forma de una solución acuosa al 10% presente a 25°C una viscosidad de como mínimo 10 cP. Frecuentemente es ventajoso si a las aminas A que contienen grupos amida en el medio acuoso se agregan los compuestos polifuncionales, por lo demás bajo iguales condiciones de reacción, en porciones poco a poco hasta alcanzar la viscosidad deseada. El contenido de la solución de reacción en productos de reacción, que preferentemente se encuentra entre un 10 y 30% en peso, se ajusta entonces, en caso de que la reacción se haya realizado a una concentración superior, mediante dilución con agua al valor final deseado. En algunos casos es necesario, para terminar la reacción después de alcanzarse la viscosidad deseada, ajustar el pH de la solución de reacción, mediante adición de ácidos, por ejemplo, ácido clorhídrico, 15 ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido acético, a un pH de 6, preferentemente de 4 hasta 5. Esto es ante todo el caso cuando para la formación del grado de condensación deseado de la poliamina hidrosoluble se haya sobrepasado considerablemente la cantidad mínima necesaria de compuestos polifuncionales. 20 25 30

La condensación se puede realizar también en un recipiente cerrado a temperaturas superiores al punto de ebullición del compuesto B polifuncional con respecto a los grupos amino, especialmente al emplear dihalogenoalcanos preferentemente entre 90-130°C, a presiones alrededor de 5 bar. Normalmente no es necesario parar aquí la reacción mediante adición de ácido. La concentración total de los componentes en la mezcla de reacción acuosa deberá ascender a un 10 hasta 50% en peso.

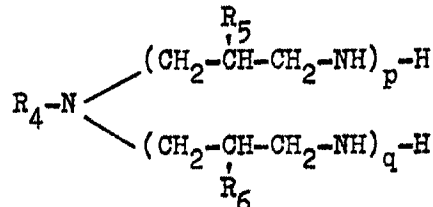
En algunos casos es ventajoso si una parte de las aminas A polivalentes que contienen grupos amida se sustituye por aminas de otra clase, por ejemplo, por "poliamidaminas" véase más arriba, además por aquellas poliaminas que contienen grupos amida en las que por reacción con 1,2-alquiliminas se han injertado cadenas laterales de 1,2-polialquileno-poliamina, y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 1.802.435, así como, además, las aminas de fórmula



donde Y significa oxígeno, azufre o el resto de un compuesto como mínimo divalente, conteniendo grupos hidroxilo y/o sulfhidrilo alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, R<sub>3</sub> significa hidrógeno o el grupo metilo, x representa un número entero de como mínimo 1, preferentemente 1 - 3 y z es un número entero de como mínimo 2, preferentemente 2 - 4.

Representantes de estas poliaminas son, por ejemplo, bis-(3-aminopropil)-éter, bis-(3-aminopropil)-sulfuro, etilenglicol-bis-(3-amino-propiléter), ditioetilenglicol-bis-(3-aminopropiléter), neopentilen-glicol-bis-(3-aminopropil-éter) y hidroquinon-bis-(3-amino-propiléter), así como las

aminas de fórmula



5 donde  $R_4$  significa un resto  $C_1-C_{18}$ -alquilo, en caso dado sustituido por un grupo amino o hidroxilo, y  $R_5$  y  $R_6$ , independientes entre sí, significan hidrógeno o un grupo metilo y  $p+q$  representan un número de 1 hasta 20, preferentemente 2 hasta 5.

Representantes de estas poliaminas son, por ejemplo, etil-bis-(3-amino-propil)-amina, 2-hidroxietil-bis-(3-amino-propil)-amina, n-butil-bis-(3-amino-propil)-amina, tris-(3-amino-propil)-amina y, ante todo, metil-bis-(3-amino-propil)-amina.

15 Las poliaminas de la presente invención están caracterizadas por un peso molecular mínimo de 2500, preferentemente 5000. El límite superior de su peso molecular está dado por su propiedad de ser hidrosolubles. Una descripción numeral del límite superior de su peso molecular no es posible, ya que éste depende en gran escala de las poliaminas en que se basan y el número de los grupos que las hacen hidrosolubles contenidos en ellas.

20 Al emplear las poliaminas de la presente invención como agentes auxiliares para elevar la retención de las fibras, materiales de carga y pigmentos, así como agente acelerador de la deshidratación se procede en forma conocida agregando las poliaminas de la presente invención a las soluciones acuosas de la materia prima del papel antes de la salida del material, seleccionándose el lugar de dosificación de manera  
25 que se asegure una buena distribución del agente auxiliar en

la suspensión de materia prima, pero evitándose un tiempo de contacto demasiado largo. Las cantidades de poliaminas que son necesarias para lograr el efecto retenedor deseado y/o el efecto acelerador de la deshidratación se pueden determinar sin dificultad mediante ensayos previos; por lo general se recomienda emplear un 0,005 hasta 0,5% en peso de poliaminas, referido al peso en seco del papel. La adición de las poliaminas de la presente invención antes de la salida del material en una máquina fabricadora de papel repre- cuate además en forma extraordinariamente ventajosa en la elaboración de las aguas residuales de las máquinas fabricadoras de papel por filtración, flotación o sedimentación. El efecto coagulante de las poliaminas de la presente invención facilita la separación de los componentes del material del papel de las aguas residuales de la máquina fabricadora de papel.

Al emplear las poliaminas de la presente invención como agentes auxiliares para la elaboración de las aguas residuales de las máquinas fabricadoras de papel por filtración, flotación o sedimentación se puede proceder asimismo, en forma conocida, preferentemente agregando los productos de reacción que entran en consideración en forma de soluciones acuosas diluidas a las aguas residuales de las máquinas de fabricación de papel, convenientemente antes de su entrada en los recogedores de materias.

Las cantidades de poliaminas que producen una coagulación suficiente de los componentes de materias primas del papel contenidas en las aguas residuales de las máquinas fabricadoras de papel se han de dimensionar según la composición de las aguas residuales y se determinan fácilmente en cada caso mediante ensayos previos; por lo general son aquí suficientes

cantidades de 0,005 hasta 2 g de poliamina por m<sup>3</sup> de aguas residuales.

5 Las poliaminas de la presente invención muestran, sorprendentemente en comparación con los productos de reacción conocidos obtenidos de los compuestos polifuncionales y de las "poliamidaminas" más distintas en la zona de aplicación del pH 4,0 - 8,0 un aumento de la eficacia retenedora así como de la aceleración de la deshidratación, siendo el grado de elevación especialmente alto en el medio neutro hasta 10 debilmente alcalino. De esta manera alcanzan las poliaminas de la presente invención no solo casi siempre la eficacia de los productos mejores en el medio neutro o débilmente alcalino, de los productos de reacción de polialquilenpoliaminas con compuestos bifuncionales, sino que es hasta mucho mejor 15 que estos.

Especialmente eficaces han demostrado ser aquí las poliaminas que se pueden sintetizar con mezclas de polialquilenpoliaminas c, ante todo de las aminas A polivalentes, que contienen grupos amida, obtenidas de las mezclas de 20 polietilenpoliamina anteriormente descritas, especialmente con 1,2-dihalógenoalcanos. Frecuentemente se logra el óptimo de la eficacia con las aminas polivalentes que contienen grupos amida que se obtienen en proporción molar entre ácidos dicarboxílicos o bien sus mezclas a y polialquilenpoliaminas, 25 o bien sus mezclas c de 1 : 1,75 - 2,5 bajo ausencia, pero también en presencia de hasta 1,5 moles de ácidos aminocarboxílicos o de sus lactamas b. Muy buena eficacia muestran también aquellas aminas A polivalentes que están sintetizadas principalmente de los componentes b y c con cantidades solo 30 muy reducidas de a, especialmente en la proporción molar a:b:c=

1-3: 10-20: 10-20.

Muchas de las poliaminas según la presente invención tienen una eficacia que en todos los márgenes pH alcanzan el valor punta de los mejores productos hasta ahora conocidos, a continuación denominados productos I y II y hasta, por ejemplo, le superan.

Algunas poliaminas de la presente invención y su empleo para elevar la retención de las fibras, materiales de carga y pigmentos, así como para la aceleración de la deshidratación en la fabricación de papel se describen a continuación en forma de ejemplo:

#### EJEMPLOS DE OBTENCION-

##### Obtención de las polialquilenpoliaminas c).

##### Polialquilenpoliamina 1.-

La mezcla de reacción obtenida de la reacción continua de dicloroetano, amoniaco acuoso y etilendiamina en proporción molar de 1:17:0,4 a 160-220°C y 100 bar se separa bajo presión primeramente el amoniaco en exceso y después se libera a 130 - 135°C con lejía sódica al 50% en exceso las bases obtenidas de sus hidrocioruros. Se separa aquí por destilación la mayor parte del agua y de la etilendiamina mientras en forma líquida se separan las bases de punto de ebullición más alto. La mezcla de bases así obtenida contiene además de un 15 - 20% en agua y 3 - 5% de etilendiamina aproximadamente un 15 - 20% de dietilentriamina, un 2 - 3% de aminoetilpiperazina, ~1% de  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ , un 15-18% de trietilentetramina, un 3 - 4% de tetraetilentetramina, un 10-14% de tetraetilenpentamina, un 6-10% de pentaetilenhexamina, así como aproximadamente un 10-15% de polietilenpoliamina superiores y reducidas cantidades de sal común es hidróxido

sódico.

Polialquilenpoliamina 2.-

5 De la mezcla de bases obtenida según el ejemplo c/1 se separa por destilación primeramente bajo presión normal, después bajo presión más reducida de unos 100 mbar el agua restante, la etilendiamina así como la mayor parte de la dietilentriamina, y la sal común que se separa se retira por filtración.

Polialquilenpoliamina 3.-

10 De la mezcla de bases obtenida según el ejemplo c/1 se separa destilativamente, además del agua, etilendiamina y dietilentriamina, también la mayor parte de la trietilentetramina con un vacío final de aproximadamente 10 - 15 torr, y los productos inorgánicos que se separan se retiran asimismo por filtración, facilitándose la filtración mediante adición de tierra de infusorios, y la mezcla de amina se puede aclarar apreciablemente además mediante el empleo de carbón activo.

Polialquilenpoliamina 4.-

20 Una mezcla de 1 parte de etilendiamina y 1 parte de agua se hace reaccionar con 0,4 partes de dicloroetano en forma continua a 60 hasta 130°C y 60 bar de presión. La mezcla de reacción obtenida se mezcla a 135°C con lejía sódica al 50% en exceso separándose por destilación el agua así como la etilendiamina sin reaccionar. Las partes de punto de ebullición más alto, esencialmente una mezcla de trietilentetramina, pentaetilenhexamina, heptaetilenoctamina, así como reducidas cantidades de polietilenpoliamina más altamente condensadas, se separan en forma líquida.

Polialquilenpoliamina 5.-

30 Como para la obtención de c/4 pero con la diferen-

cia de que en lugar de etilendiamina se emplea propilendiamina-  
(1,2).

#### Polialquilenpoliamina 6.-

5 Como para la obtención de C/4 pero con la diferen-  
cia de que en lugar de etilendiamina se emplea una mezcla de  
 $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$   
 $\text{NH}_2$  que se obtiene por reacción de etilendiamina con 1,5 mo-  
les de acrilonitrilo e hidrogenación a continuación.

10 Obtención de las aminas A polivalentes que contienen grupos  
amida.

#### Amina 1 conteniendo grupos amida.-

15 En un matraz de tres cuellos de 2 litros de capa-  
cidad se introducen 461 g de la polietilenpoliamina mencionada  
bajo c/2 con una valencia de amina de 43,7 y un peso molecu-  
lar medio de 205 (2,25 moles). Bajo agitación se agregan en-  
tonces 146 g de ácido adípico (1 mol) tan rápidamente de ma-  
nera que la temperatura interior, debido al calor de neutra-  
lización, ascienda a 125 hasta 135°C. La fusión clara de la  
20 sal se calienta a continuación conduciendo por encima una dé-  
bil corriente de nitrógeno en el transcurso de 3 horas a  
195 hasta 200°C y estas temperaturas se mantienen aún durante  
3 horas. La policondensación ha terminado aquí después de una  
transición de 46,6 g de agua (10,4 g más que lo calculado para  
la pura formación de la poliamina, lo que señala la formación  
25 tradicional de anillos imidazolina del grupo poliamida y de  
un grupo amino secundario adyacente) y 0,6 g de polietilenpo-  
liaminas de bajo punto de ebullición (eventualmente dietilen-  
triamina). El producto de reacción se enfría entonces a unos  
130 hasta 140°C y a esta temperatura se agregan rápidamente  
30 560 g de agua. Se forma así una solución acuosa al 50%, clara,

amarilla de la poliamida.

Viscosidad: 88 mPas/al 50%/25°C

Contenido en nitrógeno de base: 11,52% correspondiente a 121,5g/  
Val.

5 La amina polivalente que contiene grupos amida, anhídrido, tiene a 150°C una viscosidad de 25 mPas.

Amina 2 conteniendo grupos amida.-

Esta amina que contiene grupos amida se obtiene análogo a la amina 1 de 359 g de polialquilenpoliamina c/2 (1,75 moles) y 146 g de ácido adípico (1 mol).

La amina que contiene grupos amida, anhídrido, tiene a 150°C, una viscosidad de 66 mPas.

La solución acuosa al 50% obtenida tiene las siguientes características:

15 Viscosidad: 119 mPas a 25°C

Nitrógeno de base: 9,99%, correspondiente a 140,1 g/Val

Amina 3 conteniendo grupos amida.-

Esta amina conteniendo grupos amida se obtiene análogo a la amina 1 de 277 g de polialquilenpoliamina c/2 (1,35 moles) y 146 g de ácido adípico (1 mol). La amina anhídrido muestra a 150°C una viscosidad de 91 mPas. La solución acuosa al 50% muestra las siguientes características:

Viscosidad: 251 mPas a 25°C

Nitrógeno de base: 8,78% correspondiente a 159,4 g/  
Val.

25

Amina 4 conteniendo grupos amida.-

30 Análogo a la amina 1) se hacen reaccionar 359 g (1,75 moles) de la polialquilenpoliamina, que se ha mencionado bajo c/2 con 113 g (1 mol) de ε-caprolactama y 146 g (1 mol) de ácido adípico. Se calienta en el transcurso de

8 horas a 200°C y después se agita a esta temperatura aún durante 6 horas. La ulterior elaboración se efectúa como descrito bajo el ejemplo 1). Se obtienen en total 65 g de destilado. La solución acuosa al 50% de la amina que lleva grupos amida tiene una viscosidad de 170 mPas a 25°C y un peso equivalente aproximadamente 155.

Amina 5 conteniendo grupos amida.-

Esta amina conteniendo grupos amida se obtiene análogo a la amina 1 de 333 g de la mezcla de polialquilenpoliamina mencionada bajo c/3 con una valencia de amina de 43,4 y un peso molecular medio de 222 (1,5 moles) y 146 g de ácido adípico (1 mol).

La solución acuosa al 50% obtenida tiene las siguientes características:

15 Viscosidad: 551 mPas a 25°C  
 Nitrogeno de base: 9,55% correspondiente a 146,6g/Val

Amina 6 conteniendo grupos amida.-

20 Análogo a la amina 5 se obtiene esta amina conteniendo grupos amida de 399,5 g de la misma polialquilenpoliamina c/3 (1,8 moles) y 146 g de ácido adípico (1 mol). La solución acuosa al 50% obtenida muestra las siguientes características:

Viscosidad: 416 mPas a 25°C  
 Nitrogeno de base: 10,25% correspondiente a 136,6 g/Val.

25 Amina 7 conteniendo grupos amida.-

Análogo a la amina 5 se obtiene esta amina conteniendo grupos amida de 438 g de la misma polialquilenpoliamina c/3 (2,2 moles) y 146 g de ácido adípico (1 mol).

30 La solución acuosa al 50% así obtenida tiene las siguientes características:

Viscosidad: 172 mPas a 25°C  
 Nitrógeno de base: 11,44% correspondiente a 122,4 g/Val.

Amina 8 conteniendo grupos amida.-

Análogo a la amina 1 se hacen reaccionar 444 g (2 moles) de la polialquilenpoliamina que se ha mencionado bajo c/3 con 452 g de  $\epsilon$ -caprolactama (4 moles) y 29 g (0,2 moles) de ácido adípico. Se calienta en el transcurso de 5 horas a 230°C y se condensa durante otras 15 horas a esta temperatura. La ulterior elaboración se efectúa como bajo la amina 1). Se obtienen 25 g de destilado. La solución acuosa al 50% de la amina que contiene grupos amida muestra una viscosidad de aproximadamente 110 mPas a 25°C y un peso equivalente de aproximadamente 189.

Amina 9 conteniendo grupos amida.-

Análogo a la amina 1 polivalente que contiene grupos amida se prepara esta amina de 337 g de la mezcla de polietilenpoliamina mencionada bajo c/1 con un contenido de agua de un 17%, una valencia de amina de 48,6 y un peso molecular medio de la amina pura de 160 g (1,75 moles) y 146 g de ácido adípico (1 mol).

La amida conteniendo grupos amida tiene a 150°C una viscosidad de 221 mPas.

La solución acuosa al 50% obtenida de la amina polivalente conteniendo grupos amida tiene las siguientes características:

Viscosidad: 123 mPas a 25°C  
 Nitrógeno de base: 8,75%, correspondiente a 160,0 g/Val.

Amina 10 conteniendo grupos amida.-

Análogo a 9 se prepara esta amina de 434 g de la misma polietilenpoliamina c/1 (2,25 moles) y 146 g de ácido

adípico (1 mol).

La amina anhídoro tiene a 150°C una viscosidad de 42 mPas.

5 La solución acuosa al 50% obtenida de ésta tiene las siguientes características:

Viscosidad: 141 mPas a 25°C

Nitrógeno de base: 9,94%, correspondiente a 140,8 g/Val.

Amina 11 conteniendo grupos amida.-

10 Análogo a 9 se obtiene esta amina de 261 g de la misma polietilenpoliamina c/1 (1,35 moles) y 146 g de ácido adípico (1 mol).

La amina anhídoro tiene a 150°C una viscosidad de 358 mPas.

15 La solución acuosa al 50% preparada de ella tiene las siguientes características:

Viscosidad: 557 mPas a 25°C

Nitrógeno de base: 8,07%, correspondiente a 173,5g/Val.

Amina 12 conteniendo grupos amida.-

20 En un recipiente de reacción con tubo para la introducción de gas y refrigerador descendente se mezclan 274 g de la mezcla de polialquilenpoliamina mencionada bajo c/1 con un contenido en agua del 17%, una valencia de amina de 48,6 y un peso molecular medio de la amina pura de 160 (1,42moles) con 146 g de ácido adípico (1 mol) bajo adición de 10 g  
25 de dihidrazida de ácido adípico, y la mezcla se calienta bajo agitación y conduciendo nitrógeno libre de oxígeno por encima en el transcurso de 4 - 5 horas a 190°C elevándose la temperatura de reacción en la zona entre 150 y 190°C en la medida  
30 en que se separa igualmente por destilación el agua que se forma. Después de haberse separado unos 73 g de agua y reduci-

das cantidades de dietilentriamina por destilación se sigue agitando la mezcla de reacción a  $190-180^{\circ}\text{C}$  bajo presión más reducida (20-50 mm/Hg) hasta que se hayan obtenido en total 130 g de destilado, después se enfría a  $100^{\circ}\text{C}$  y se mezcla con la misma cantidad en peso de agua (288 g). La amina polivalente conteniendo grupos amida formada se obtiene así en forma de una solución acuosa al 50% que muestra una viscosidad de 276 mPas y una equivalencia de base de 189.

Amina 13 conteniendo grupos amida.-

En un recipiente de reacción con tubo para la introducción de gas y refrigerador descendente se mezclan 582g (3 moles) de la polialquilenpoliamina mencionada bajo c/1 con un contenido en agua de un 20,6% y un peso molecular medio de la amina pura de 154 con 339 g de  $\epsilon$ -caprolactama (3 moles) y 44 g (0,3 moles) de ácido adípico. La mezcla de reacción se calienta bajo agitación y conduciendo nitrógeno libre de oxígeno por encima en el transcurso de 3 horas a  $200^{\circ}\text{C}$ . Se agita durante 10 horas entre 200 y  $205^{\circ}\text{C}$ . A continuación se deja enfriar y se destila en vacío (2 - 40 mbar) a  $165-175^{\circ}\text{C}$  hasta que se hayan obtenido unos 215 g de destilado. La mezcla de reacción se enfría a  $130^{\circ}\text{C}$  y se mezcla con 750 g de agua. La solución acuosa al 50% así obtenida de la amina que contiene grupos amida muestra una viscosidad de 70 hasta 100 mPas a  $25^{\circ}\text{C}$  y un peso equivalente de aproximadamente 180.

Amina 14 conteniendo grupos amida.-

Esta amina conteniendo grupos amida se obtiene análogo a 1 en 265 g de tetraetilenpentamina (1,4 moles) y 146 g de ácido adípico (1 mol).

La amina anhídrido tiene a  $150^{\circ}\text{C}$  una viscosidad de 291 mPas.

La solución acuosa al 50% preparada de ella tiene a 25°C una viscosidad de 318 mPas y una valencia de base de 171,1 g.

Amina 15 conteniendo grupos amida.-

Esta amina conteniendo grupos amida se prepara análogo a 1 de 305 g de N,N-bis-(3-aminopropil)-etilendiamina (1,75 moles) y 146 g de ácido adípico (1 mol).

La amina anhídrido tiene a 150°C una viscosidad de 42 mPas.

La solución acuosa al 50% preparada de ella tiene las siguientes características:

Viscosidad: 141 mPas a 25°C

Nitrógeno de base: 8,53% correspondiente a 164,1 g/Val.

REACCION DE LAS AMINAS A POLIVALENTES CONTENIENDO GRUPOS AMIDA  
CON LOS COMPUESTOS B POLIFUNCIONALES A LAS "POLIAMINAS" SEGUN  
LA PRESENTE INVENCION.

Poliamina 1.-

15,5 g de 1,2-dicloroetano se agregan agitando muy bien y a una temperatura de 87 - 93°C a la mezcla de 80g de solución acuosa al 50% de la amina A/1 polivalente conteniendo grupos amida y 60g de agua a una velocidad de manera que el margen de temperatura se pueda mantener bajo ligera ebullición, en este preparado en el transcurso de 2 horas. A continuación se sigue calentando a la misma temperatura hasta que la viscosidad haya descendido aproximadamente a 30 - 50 mPas. Seguidamente se enfria a unos 75°C para evitar en la última fase una elevación muy rápida de la viscosidad. A esta temperatura más rebajada se sigue condensando entonces hasta que la viscosidad sea tan alta que una vez terminado el producto se obtenga una viscosidad de 350-600 mPas/ al 22,5%/

25°C. Para lograr ésto se termina la condensación en un margen de viscosidad aproximadamente igual de alto, pero sin embargo a 75°C, y esto por enfriamiento y adición rápida simultánea de una mezcla de 15 g de ácido clorhídrico concentrado y 20 g de agua y por adición a continuación de tanto ácido clorhídrico concentrado de manera que se ajuste un pH de 5,0, para lo cual se necesitan aún unos 11 g. Durante el enfriamiento se agita aún durante 1 - 2 horas bajo presión más reducida (50 torr) para retirar totalmente el 1,2-dicloroetano sin reaccionar (unos 0,5 g). Al final se completa con agua a 195,1 g para la solución al 22,5% del producto de reacción (calculado como base libre, ésto es sin clorohidrato). El tiempo de reacción necesario asciende a unas 8 horas.

Viscosidad: 350 - 600 mPas/22,5%/25°C.

#### Poliamina 2.-

Esta poliamina se obtiene análogo a la poliamina 1 de 80 g de solución acuosa al 50% de la amina polivalente conteniendo grupos amida A/2 y 11,1 g de 1,2-dicloroetano.

La solución acuosa al 50% obtenida muestra a 25°C una viscosidad de 398 mPas.

#### Poliamina 3.-

Esta poliamina se obtiene análogo a la poliamina 1 de 80 g de solución acuosa al 50% de la amina polivalente conteniendo grupos amida A/3 y 7,9 g de 1,2-dicloroetano.

La solución acuosa al 50% así obtenida tiene a 25°C una viscosidad de 452 mPas.

#### Poliamina 4.-

a) Una mezcla de 80 g de la solución acuosa al 50% de la amina polivalente conteniendo grupos amida A/3 y 60 g de agua se mezcla a 30°C bajo agitación en el transcurso de 15 minutos,

gota a gota, con 7,7 g de epíclorohidrina y a continuación se calienta bajo agitación a 65-70°C. Tan pronto como la solución muestre a esta temperatura una viscosidad de unos 150-200 mPas, lo que es el caso después de unas 2 hasta 3 horas, se mezcla con 56,5 g de agua y a 70°C se sigue agitando hasta que ya no aumente la viscosidad de la solución, (unas 8 horas).

La solución al 22,5% así obtenida de la poliamina muestra a 25°C una viscosidad de 511 mPas.

b) Si en lugar de 11,1 g de epíclorohidrina se emplean 11,4 g de epíclorohidrina se ha de ajustar, al alcanzar la viscosidad deseada con ácido clorhídrico a un pH de 4 - 5 para obtener un producto estable al almacenamiento.

#### Poliamina 5.-

En un recipiente de reacción dotado de refrigerador de reflujo se calienta una mezcla de 78 g (0,5 Val) de la solución acuosa al 50% de la amina polivalente A/4 con 18 g (0,18 moles) de 1,2-dicloroetano y 40 g de agua a 90°C y se agita a esta temperatura hasta alcanzar una viscosidad de 50-60 mPas a 90°C. Se enfría a 70°C y se condensa a esta temperatura hasta que se alcance una viscosidad de 250-300 mPas. Se agregan entonces 20 g de HCl concentrado y 38 g de agua y se enfría. La solución al 22,5% así obtenida tiene un pH de 5 y una viscosidad de 300 - 500 mPas.

#### Poliamina 6.-

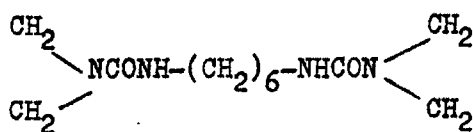
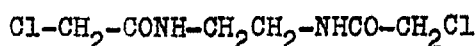
La poliamina se prepara análogo a la poliamina 4 de 80g de la solución acuosa al 50% de la amina polivalente conteniendo grupos amida A/7, 60 g de agua y 13,0 g de epíclorohidrina. Después de agregar ácido clorhídrico concentrado hasta un pH de 4,5 y agua hasta una solución acuosa al 22,5%

de la poliamina muestra el producto una viscosidad de 318mPas a 25°C.

#### Poliamina 7.-

La poliamina se prepara análogo a la poliamina 4 de 80 g de la solución acuosa al 50% de la amina polivalente conteniendo grupos amida A/6, 60 g de agua y 10,6 g de epíclorohidrina. Después de agregar ácido clorhídrico concentrado hasta un pH de 4,0 y agua hasta una solución acuosa al 22,5% de la poliamina tiene el producto una viscosidad de 306mPas a 25°C.

Productos análogos que muestran aproximadamente la misma eficacia como agentes de retención así como de aceleración de la deshidratación se obtienen si en lugar de epíclorohidrina se emplean las siguientes sustancias polifuncionales



Butan-1,4-bis-glicidiléter y

Triglicidiléter de 1 mol de trimetilolpropano, ...

10 moles de óxido etilénico y 3 moles de epíclorohidrina.

#### Poliamina 8.-

La poliamina se obtiene análogo a las poliaminas 6 y 7 de 80 g de la solución acuosa al 50% de la amina polivalente conteniendo grupos amida A/5, 60 g de agua y 7,4 g de epíclorohidrina.

La solución acuosa al 22,5% de la poliamina 8, así obtenida, muestra una viscosidad de 343 mPas a 25°C.

Poliamina 9.-

5 Esta poliamina se obtiene análogo a la poliamina 1 de 80 g de la solución acuosa al 50% de la amina polivalente conteniendo grupos amida A/5 y 9,0 g de 1,2-dicloroetano.

La solución acuosa al 22,5% de la poliamina tiene una viscosidad de 404 mPas a 25°C.

Poliamina 10.-

10 3,6 kg de la solución acuosa al 50% de la amina polivalente A/1 se calientan en un recipiente cerrable a 75°C y después con la ventilación cerrada se mezcla en porciones con 1,2-dicloroetano bajo buena agitación. Aquí demuestra ser  
15 ventajoso el agregar el dicloroetano lo más finamente repartido por debajo de la superficie de la mezcla de reacción, por ejemplo, por introducción con tobera. La temperatura de la mezcla de reacción deberá subir en el transcurso de la reacción a 115 - 120°C.

20 Al alcanzar una viscosidad de 1000 mPas, referido a 25°C, se termina la adición de 1,2-dicloroetano, consumo total aproximadamente 0,68 kg. Después de seguir agitando durante aproximadamente 30 minutos se destensa el recipiente de reacción y mediante aplicación de un vacío de 200-25 mbar se enfria la mezcla de reacción a 60-70°C. La mezcla de reac-  
25 ción así obtenida es estable al almacenamiento también sin la adición de ácido. Con un ajuste al 22,5% muestra una viscosidad de 500 mPas a 25°C y un valor pH de 7,8.

Poliamina 11.-

30 En un recipiente de reacción dotado de refrigerador de reflujo se calientan 95 g (0,5 Val) de la solución al

50% de la amina polivalente A/8 con 11 g (0, 12 moles) de epíclorohidrina y 50 g de agua a 68-70°C. Se agita a esta temperatura hasta alcanzar una viscosidad de 100 mPas. Después se diluye con 30 g de agua y se agita a 68-70°C hasta alcanzar una viscosidad de 300-320 mPas. La solución se mezcla entonces con 20 g de HCl concentrado y 34 g de agua, y se enfría. La solución al 25% así obtenida tiene un pH de 5 y una viscosidad entre 300 y 500 mPas.

#### Poliamina 12.-

Esta poliamina se obtiene análogo a la poliamina 1 de 80 g de la solución acuosa al 50% de la amina polivalente que contiene grupos amida A/9 y 14,6 g de 1,2-dicloroetano.

La solución acuosa al 22,5% de la poliamina tiene una viscosidad de 382 mPas a 25°C.

#### Poliamina 13.-

En un recipiente de reacción dotado de refrigerador de reflujo se agita una mezcla de 100 g de la solución acuosa al 50% de la amina polivalente que contiene grupos amida A/12, 80 g de agua y 6,5 g de 1,2-dicloroetano a 80 hasta 90°C hasta que la viscosidad de la mezcla de reacción haya subido aproximadamente a 480 mPas a 80°C, (aproximadamente después de 7 horas). Después se mezcla la solución con ácido clorhídrico concentrado a un pH de 5,0 y agua hasta un contenido de un 22,5% de la poliamina. La viscosidad de la solución tiene un valor de 544 mPas a 25°C.

#### Poliamina 14.-

En un recipiente de reacción dotado de refrigerador de reflujo se calienta una mezcla de 90 g (0,5 Val) de la solución acuosa al 50% de la amina polivalente conteniendo

grupos amida A/13 con 50 g de agua y 14 g (0,15 moles) de epíclorohidrina a 68-70°C y se agita a esta temperatura hasta que la viscosidad de la solución de la reacción haya ascendido a 100 mPas. Después se diluye con 40 g de agua y se condensa a 68 - 70°C hasta alcanzar una viscosidad de 350-380 mPas. La solución se mezcla entonces con 30 g de HCl concentrado y 14 g de agua y se enfría. La solución al 22,5% así obtenida tiene un pH de 4,5 y una viscosidad de 500-900 mPas a 25°C.

#### Poliamina 15.-

La poliamina se obtiene análogo a la poliamina 4 de 80 g de la solución acuosa al 50% de la amina polivalente que contiene grupos amida A/14, 60 g de agua y 8 g de epíclorohidrina. Después de agregar ácido clorhídrico concentrado hasta un pH de 3,0, para lo cual se necesitan 30,9 g, y agua hasta una solución acuosa al 22,5% de la poliamina muestra el producto una viscosidad de 387 mPas a 25°C.

#### Poliamina 16.-

La poliamina se obtiene análogo a la poliamina 4 de 80 g de la solución acuosa al 50% de la amina polivalente conteniendo grupos amida A/15, 60 g de agua y 8,8 g de epíclorohidrina. Después de agregar ácido clorhídrico hasta un pH de 4,5, para lo cual se necesitan 30,5 g y agua hasta una solución acuosa al 22,5% de la poliamina muestra el producto una viscosidad de 412 mPas a 25°C.

#### Poliamina 17.-

La poliamina se obtiene análogo a la poliamina 4 de una mezcla de 40 g de la solución acuosa al 50% de la amina polivalente que contiene grupos amida A/14, 40 g de la solución acuosa al 50% de la amina polivalente que contiene grupos amida A/15, 60 g de agua y 8,4 g de epíclorohidrina.

La solución acuosa al 22,5% tiene una viscosidad de 457 mPas a 25°C.

Poliamina 18.-

5 La poliamina se obtiene análogo a la poliamina 1 de una mezcla de 40 g de la solución acuosa al 50% de la amina polivalente que contiene grupos amida A/14, 40 g de la solución acuosa al 50% de la amina polivalente que contiene grupos amida A/15 y 8,9 g de 1,2-dicloroetano.

10 La solución acuosa al 22,5% tiene una viscosidad de 442 mPas a 25°C.

EJEMPLO 1.-

15 En una máquina de fabricación de papel de laboratorio (tipo "Kämmerer") se preparan de un 70% de celulosa sulfítica de madera de pino blanqueada y 30% de celulosa de sulfato de haya unos papeles (aproximadamente 80 g/m<sup>2</sup>). Se trabaja aquí por una parte en margen ácido, en otra parte en valores pH neutros:

a) Margen ácido:

20 Adición de un 30% de China Clay como material de carga,

1% de cola de resina y

3% de sulfato de aluminio

a la masa de papel. El pH se ajusta con ácido sulfúrico a 4,8.

b) Margen neutro:

25 Adición de un 30% de carbonato de calcio, como material de carga,

1% de Aquapel 360 XZ (cola sintética

a base de diceteno estearílico de la firma Hercules Inc) a la masa de papel, El pH se ajusta con lejía sódica a 7,8 - 8.

30 Delante de la salida del material de la máquina

de fabricación de papel se dosifican mediante la bomba dosificadora las soluciones acuosas al 1% de las poliaminas al 22,25% 1 hasta 18. Como comparación se dosificaron asimismo diluciones al 1% de los siguientes productos conocidos:

5 Las "poliamidaminas" Ia conocidas como agentes de retención (= ejemplo 1 de la patente alemana 1.771.814) IIa/2 (= ejemplo 5 de la patente US 3.320.215) y IIb (= ejemplo 1 de la patente US 2.926.154) así como la polialquilenpoliamina III conocida como agente de retención (=ejemplo 1 de la patente alemana  
10 2.351.754).

Como medida para el efecto de retención se determinó el contenido en sólidos en las aguas residuales de la máquina de fabricación de papel. Contra menor sea este contenido en sólidos mejor es el efecto de retención.

15 La tabla 1 a continuación refleja que las poliaminas de la presente invención, tanto en margen ácido como en margen neutro, poseen un efecto de retención muy bueno y que éste es mejor que aquel que se obtiene al emplear los agentes de retención de "poliamidamina" y agentes resistentes  
20 a la humedad. Como se aprecia alcanzan las poliaminas de la presente invención en el medio neutro hasta debilmente alcalino hasta no solo principalmente la eficacia de las polialquilenpoliaminas, sino que en muchos casos hasta las superan considerablemente, mientras en medio ácido siempre son mejores  
25 y hasta en su mayor parte considerablemente mejores que aquellas. Las cantidades a agregar se refieren en cada caso al peso de la celulosa secada al aire así como a la solución al 22,5% del agente de retención.

TABLA 1

	Agente de retención	Cantidad de aditivo [%]	Residuo seco en las aguas residuales	
			a) margen ácido pH 4,8	b) margen neutro pH 7,8
			[mg/l]	[mg/l]
5	sin poliamina	1	617	751
	"	0,1	153	146
	"	2	156	156
	"	3	165	185
	"	4	190	262
	"	5	154	151
10	"	6	182	192
	"	7	184	196
	"	8	187	198
	"	9	171	191
	"	10	152	141
	"	11	192	276
	"	12	158	169
15	"	13	163	179
	"	14	195	289
	"	15	202	304
	"	16	181	211
	"	17	168	191
	"	18	157	163
20	Ia	"	192	376
	Ib	"	203	410
	IIa/1	"	233	437
	IIa/2	"	241	443
	IIb	"	254	447
	III	"	201	195

EJEMPLO 2.-

25 Como medida para la aceleración en la deshidratación a esperar en una máquina de fabricación de papeles en la práctica se determinó el grado de molturación según Schopper-Riegler. Contra más se reduzca el grado de molturación por el agente de retención agregado mejor es la aceleración de la

30 deshidratación a esperar.

Papel viejo mezclado se batió en un agitador rápido y se ajustó al pH:

a) margen ácido: adición de 0,5% de sulfato de aluminio, ajuste al pH de 4,5 con ácido sulfúrico.

5 b) Margen neutro: ajuste al pH de 7,2 con lejía sódica.

A 200 cc de la suspensión del material de papel al 1% preparado según a) ó b) se completó en cada caso la solución al 1% con agua a 1000 cc y con ayuda del aparato de Schopper-Riegler se determinó el grado de molturación.

10 Las cantidades de aditivos se refieren en cada caso al peso del material del papel secado al aire así como a la solución al 22,5% de las poliaminas 1 hasta 19.

15 La siguiente tabla 2 muestra el buen efecto de deshidratación de las poliaminas según la presente invención tanto en margen ácido como en margen neutro. Como comparación se dosificaron asimismo los agentes de retención conocidos, mencionados en el ejemplo 1, así como sus mezclas.

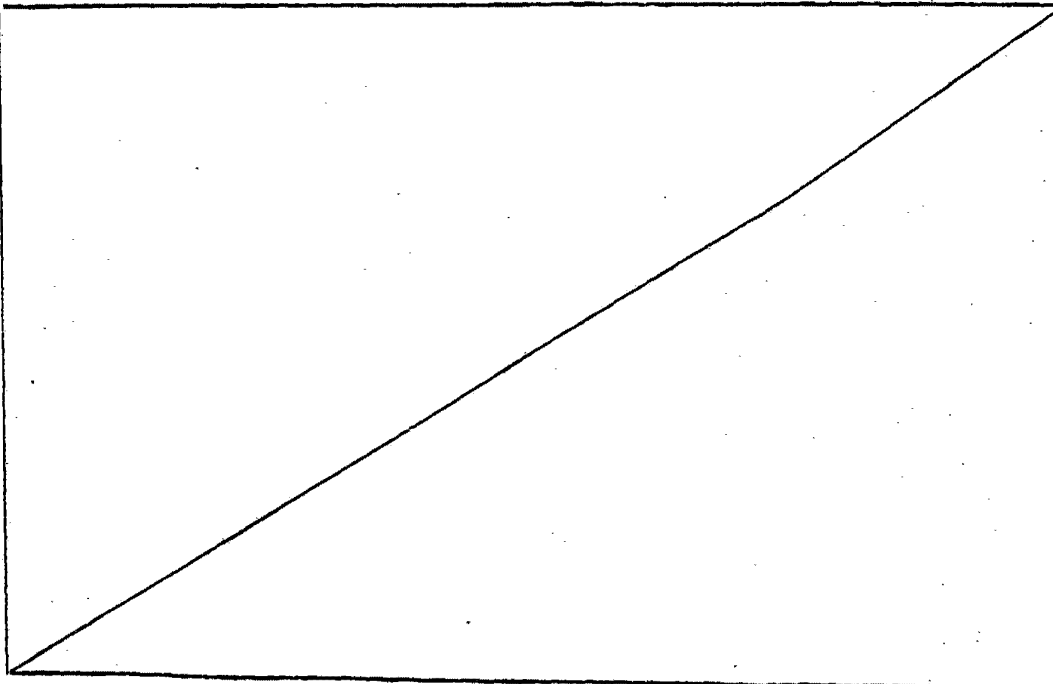


TABLA 2

	Agente acelerador de la deshidratación	Cantidad de aditivo [%]	Grado de molturación [°SR]	
			a) margen ácido pH 4,5	b) margen neutro pH 7,3
5	sin poliamina		56	61
	"	1	43	38
	"	2	44	39
	"	3	45	41
	"	4	47	44
	"	5	44	38
	"	6	46	42
10	"	7	46	43
	"	8	47	44
	"	9	46	42
	"	10	43	37
	"	11	47	45
	"	12	45	39
15	"	13	45	40
	"	14	47	45
	"	15	48	46
	"	16	46	42
	"	17	46	41
	"	18	44	38
20	Ia	"	47	49
	Ib	"	48	50
	IIa/1	"	51	53
	IIa/2	"	51	52
	IIb	"	52	53
	III	"	50	42

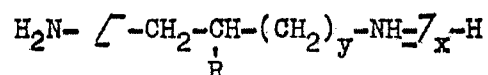
25

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de poliaminas hidrosolubles, no autoreticulantes, caracterizado porque se hacen reaccionar

- 5 A) una o varias aminas polivalentes, que contienen grupos amida, solubles o dispersables en agua, obtenidas por condensación de a) 1 mol de ácidos dicarboxílicos o bien sus derivados funcionales, b) 0 hasta 30 moles de ácidos aminocarboxílicos conteniendo como mínimo 3 átomos de carbono, o  
10 sus lactamas y c) 1,4 hasta 30 moles de polialquilenpoliaminas de fórmula



15 donde R significa H ó CH<sub>3</sub>, y es igual o diferente al número 0 ó 1 y x significa un número de 4 hasta 15, o las mezclas de estas polialquilenpoliaminas con aminas de la misma fórmula donde, sin embargo, x significa un número de 1 hasta 3 y

- B) compuestos polifuncionales con respecto a los grupos amino.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como aminas polivalentes A se emplean los productos de condensación que se obtienen de las mezclas de las polialquilenpoliaminas c.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque como aminas polivalentes A se emplean los productos de condensación que se obtienen de polietilenpoliaminas.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como aminas polivalentes A se emplean los productos de condensación que se obtienen de productos de reacción liberados de etilendiamina de 1 mol de 1,2-dicloroetano con 6 hasta 30 moles de amoníaco.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como aminas polivalentes A se emplean los productos de condensación que se obtienen de los productos de reacción liberados de etilendiamina y dietilentriamina de 1 mol de 1,2-dicloroetano con 6 hasta 30 moles de amoníaco.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como aminas polivalentes A se emplean los productos de condensación que se obtienen de los productos de reacción liberados de etilendiamina y dietilentriamina de 1 mol de 1,2-dicloroetano con 3 hasta 30 moles de amoníaco en presencia de 0,1 hasta 1 mol de etilendiamina.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como aminas polivalentes A se emplean los productos de condensación que se obtienen de ácidos dicarboxílicos saturados conteniendo 4 hasta 12 átomos de carbono.

25 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque como aminas polivalentes A se emplean los productos de condensación que se obtienen por condensación de A un mol de ácido dicarboxílico con c 1,4 hasta 3,0, especialmente 1,75 hasta 2,5 moles de polialquilenpoliaminas.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 7, caracterizado porque como aminas polivalentes A se emplean los productos de condensación que se obtienen por condensación de a) 1 mol de ácido dicarboxílico, b) 0,2 hasta 3 moles de ácidos aminocarboxílicos, conteniendo como mínimo 3 átomos de carbono, o sus lactamas y c) 1,4 hasta 3,0 moles de polialquilenpoliaminas.

10 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque como aminas polivalentes A se emplean los productos de condensación que se obtienen por condensación de a) 1 mol de ácidos dicarboxílicos, b) 10 hasta 30 moles de ácidos aminocarboxílicos conteniendo como mínimo 3 átomos de carbono, o sus lactamas, y c) 10 hasta 30 moles de polialquilenpoliaminas.

15 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado porque como aminas polivalentes A se emplean los productos de condensación que en estado anhidro muestran una viscosidad inferior a 500 mPas a 150°C.

20 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado porque como aminas polivalentes A, se emplean los productos de condensación que en estado anhidro muestran una viscosidad inferior a 250 mPas a 150°C.

25 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado porque como aminas polivalentes A se emplean los productos de condensación que en estado anhidro muestran una viscosidad inferior a 150 mPas a 150°C.

14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 13, caracterizado porque como compuestos polifuncionales se emplean los dihaluros de  $\alpha, \omega$ -alquileo.

5 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque como compuesto polifuncional se emplea 1,2-dicloroetano.

10 16.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 15, caracterizado porque los compuestos polifuncionales se emplean en cantidades de 0,1 hasta 0,5, especialmente 0,15 hasta 0,3 moles por mol de nitrógeno de base de la amina polivalente A.

17.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 16, caracterizado porque presentan un peso molecular medio superior a 5000.

15 18.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 16, caracterizado porque en forma de una solución acuosa al 10% presentan una viscosidad de como mínimo 20 mPas a 25°C.

20 19.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 18, caracterizado porque la reacción de los reactivos A y B se efectúa en medio acuoso a temperaturas de 0 hasta 120°C, a una concentración total de un 10 hasta 60% y valores pH superiores a 6.

20.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 has-

5 ta 19, caracterizado porque los compuestos polifuncionales con respecto a los grupos amino se emplean en una cantidad tal de manera que no se sobrepase esencialmente la cantidad mínima necesaria para la formación del grado de condensación de la poliamina hidrosoluble deseada.

21.- Procedimiento para la obtención de poliaminas hidrosolubles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 DIC. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMA  
p. p. Firmados J. Suarez Diaz

