ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 860

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 05 80
(21) PV 3450 - 80

(51) Int. Cl.³
C 08 G 59/10

(40) Zveřejněno 30 04 81
(45) Vydáno 01 01 84

(75)
Autor vynálezu WIESNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Polymer rozpustný ve vodě

Předmět vynálezu je stabilní polymer rozpustný ve vodě, obsahující vázaný dusík a chlór.

V řadě oblastní techniky a technologie se používají vodorozpustné polymery obsahující dusík. Využívá se tak účelně některých specifických vlastností takových polymerů, jako je kationaktivita, snižování povrchového napětí, zvyšování smáčivosti a podobně. Polymerů tohoto typu je známo větší množství, ale nejčastěji se používají produkty kondenzace nízkomolekulárních polyaminoamidových pryskyřic s epichlorhydrinem, dichlorhydrinem glycerinu, diglycidyléterem, dichloretanem, glyoxalem, divinylsulfonem, akroleinem a podobně. (brit. pat. 1,035.296; brit. pat. 917.254; US pat. 2,926.116; US pat. 3,058.873; US pat. 3,197.427; US pat. 3,240.664; US pat. 3,332.901, US pat. 3,733.290; NSR pat. 1,177.824; a podobně). Známé kondenzáty polyaminoamidových pryskyřic s epichlorhydrinem, popřípadě s dalšími látkami (kvarternizačními činidly) však mají závažný nedostatek omezující až znesnadňující jejich širší užití. Jedná se o velmi nízkou stabilitu, projevující se při skladování zpočátku dosti prudkým růstem viskozity a posléze až vznikem nerozpustného gelu. V důsledku nestability se následně mění i užité vlastnosti a produkt ztrácí na účinnosti, případně se stává nepoužitelným. Příčinou nízké stability jsou probíhající terminační a propagační reakce mezi primárními a sekundárními aminovými skupinami polyaminoamidové pryskyřice a chlormetylovými skupinami epichlorhydrinu, které jsou snížením pH roztoku (okyselením) zpomaleny, ale ne zastaveny. V literatuře zatím nebyl popsán žádný způsob zvýšení stabili-

ty nebo dosažení vodorozpustných polymerů, schopných skladování.

Nyní byl vynalezen polymer rozpustný ve vodě, obsahující dusík a případně i chlor, který má dlouhodobou stabilitu i při zvýšených teplotách, přičemž si zachovává žádané kationaktivní a další vlastnosti. Polymer podle vynálezu se připraví polykondenzací 1 mol. dílu polyaminoamidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 200 až 950 a aminovém čísle 350 až 980 mg KOH/g, získané reakcí dikarboxylové kyseliny s 2 až 10 atomy uhlíku v molekule nebo směsi těchto kyselin s polyalkylenpolyaminem o střední molekulové hmotnosti 60 až 650, kde alkylen je ethylen nebo propylen, nebo směsí těchto polyalkylenpolyaminů v molárním poměru 1:1,9 až 2,1 s 0,9 až 1,6 mol. dílů dichlorhydrinu glycerinu a/nebo epichlorhydrinu a 0,4 až 1,1 mol. dílů ethylenchlorhydrinu nebo monochlorhydrinu glycerinu. Polymer podle vynálezu má střední molekulovou hmotnost 370 až 1 00, aminové číslo 200 až 700 mg KOH/g a obsah vázaného chlorovodíku 8,2 až 27,0 % hmot.

Produkt reakce (polykondenzát) se ředí vodou na vhodnou koncentraci, nejčastěji na obsah sušiny 30 % hmot. Přídavky kyselin sledující pH nejsou nutné, protože terminační a propagační reakce v polykondenzátu jsou v plné míře ukončeny. Mimo to vodné roztoky při pH pod 5 podléhají postupné degradaci vlivem zmýdelňování amidových vazeb za katalýzy protonů. Při nativním pH (které je vyšší než 7) zmádelnění prakticky neprobíhá.

Vodorozpustný polymer podle vynálezu lze připravit několika postupy. Nejjednodušší je postup kondenzace polyaminoamidové pryskyřice s epichlorhydrinem (propagační činidlo) s monochlorhydrinem (terminační činidlo) v přítomnosti vody za varu při teplotě obvykle 102 až 105 °C, po dobu 2,5 až 4,5 hodiny. Konec reakcí se zjistí ukončením růstu obsahu ionogenního chloru (chloridu). Jiné způsoby přípravy spočívají v předběžné kondenzaci propagačního nebo terminačního činidla s polyamidy, načež se produkt posléze nechá reagovat při zvýšené teplotě s dikarboxylovou kyselinou.

S ohledem na vysokou funkčnost látek vstupujících do reakcí i vznikajících meziproduktů, nelze za současného stavu analytické a výpočetní techniky přesně popsat strukturu polymeru, který je patrně tvořen směsí polymerhomologů s dosud neznámou distribucí molekulových hmotností.

Polyaminoamidová pryskyřice se připravuje známými postupy z dikarboxylových kyselin, zejména z kyseliny jantarové, glutarové, adipové, sebakové, korkové apod. Jako polyaminů se používá nejčastěji etylendiamin, dietylentriamin, tretylentetramin, tetraetylenpentamin, směsi těchto polyaminů, propylen diaminy, dipropylentriamin, tripropylentetramin, tetrapropylenpentamin nebo směsi. Nejčastěji se polyamidace provádí při teplotách 160 až 200 °C, za postupného oddestilování reakční vody, tak dlouho, až číslo kyselosti poklesne pod 5 mg KOH/g. Pro snadnější manipulaci se polyaminoamidová pryskyřice používá ve formě vodného roztoku. Vodorozpustná pryskyřice podle vynálezu se pak připraví reakcí polyaminoamidové pryskyřice se směsí epichlorhydrinu (dichlorhydrinu glycerinu) s monochlorhydrinem glycerinu (etylenchlorhydrinem). Epichlorhydrin reaguje ve dvou stupních tak, že nejprve dochází k alkylaci primárních aminových skupin epoxidovou skupinou. Tato reakce probíhá již za chladu a je silně exotermní. Teprve v druhém stupni probíhají souběžně propagační a terminační reakce, při nichž dochází k endotermní alkylaci převážně sekundárních aminových sku-

pin skupinami - CH_2Cl, přičemž uvolněný chlorovodík se neutralizuje přítomnými terciárními dusíky. Chlor proto existuje v produktu v ionizované formě (vodný roztok) lze jej snadno argentometricky nebo merkurimetricky stanovit. Ukončení růstu obsahu ionizovaného chloru ukončení propagačních a terminačních reakcí.

Vodorozpustné polymery získané polykomdenzací polyaminoamidové pryskyřice s epichlorhydrinem v molárním poměru vyšším než 1:1,6 jsou prakticky nepoužitelné pro extrémně vysoké viskozity nebo gelovou strukturu polykondenzátů.

Příklad 1

Reakcí 2 molů dietylentriaminu s 1 molem kyseliny adipové se připraví polyaminoamidová pryskyřice (PAAP) o střední molekulové hmotnosti 399 a aminovém čísle 611,1 mg KOH/g. Pryskyřice se rozpustí ve vodě na 50% roztok. Vodorozpustný polymer se připraví tak, že se nechá při varu reagovat 1 mol polyaminoamidové pryskyřice s epichlorhydrinem a monochlorhydrinem glycerinu. Konec reakce se zjišťuje zastavením růstu obsahu ionizovatelného chloru. Parametry produktu se mění závisle na molovém poměru složek podle tabulky 1, kde je m hmotnost, n látkové množství, V viskozita při 20 °C, N aminové číslo a X obsah chloru.

Tabulka 1

PAAP		epichlorhydrin		monochlorhydrin		30% vodný roztok		
m(g)	n(mol)	m(g)	n(mol)	m(g)	n(mol)	V(mPa.s)	N(mgKOH/g)	X(% hm)
399,5	1,00	87,2	0,942	116,9	1,058	8,46	61,1	4,89
399,5	1,00	105,6	1,141	94,9	0,859	11,41	60,1	4,79
399,5	1,00	111,0	1,200	88,4	0,800	11,90	64,5	4,14
399,5	1,00	129,5	1,400	66,3	0,600	20,4	67,4	4,12
399,5	1,00	143,4	1,550	49,7	0,450	165,3	61,9	4,15

Příklad 2

Připraví se polyaminoamidová pryskyřice postupem podle příkladu 1. 1 mol 50% vodného roztoku (799 g) se nechá reagovat za varu s 1,6 molem dichlorhydrinu glycerinu (206,č g) a 0,4 molu etylenchlorhydrinu (32,2 g). Polykondenzace je ukončena po 3 hodinách. Produkt má střední molekulovou hmotnost 638,1, aminové číslo 351,7 mg KOH/g a obsahuje 11,11 % hmot. ionizovatelného chloru. Viskozita 30% roztoku ve vodě je 55,6 mPa.s/20 °C.

Příklad 3

Reakcí 1 molu kyseliny sebakové (202,2 g) se 2 moly polyaminu se připraví polyaminoamidová pryskyřice. 1 mol této pryskyřice se nechá reagovat za varu s 1,5 molu epichlorhydrinu a 0,50 molu monochlorhydrinu glycerinu po dobu 2,5 hodiny. Závisle na použitém polyaminu se získá produkt s parametry podle tabulky 2, kde M je střední molekulová hmotnost, N aminové číslo, X obsah chloru a V viskozita při 20 °C.

Tabulka 2

Polyamin	PAAP			Produkt			
	m(g)	M	N	N	M	X(% hm)	V(mPa.s)
Etylendiamin	120,2	281,3	389,9	236,1	475,3	14,93	43,6
Dietylentriamin	206,2	368,8	608,6	398,8	562,8	12,60	57,2
Trietylentetramin	292,4	450,5	747,3	520,3	644,5	11,00	62,1
Tetraetylenpentamin	378,4	542,8	825,2	605,8	736,8	9,63	65,8
Tetrapropylenpentamin	490,8	650,5	690,1	528,1	844,5	8,40	72,4

Příklad 4

Reakcí 1 molu kyseliny jantarové (118,1 g) a 1,9 molu dietylentraminu (195,9 g), se připraví polyaminoamidová pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 275,9 a aminovém čísle 793,1 mg KOH/g. 1 mol tohoto polyaminoamidu se nechá reagovat za varu s 1 molem epichlorhydrinu (92,5 g), 0,5 molu dichlorhydrinu glycerinu (64,5 g) a 0,5 molu monochlorhydrinu glycerinu (55,3 g). Po 3,5 hodinách polykondenzace se získá produkt o střední molekulové hmotnosti 485,2, aminovém čísle 446,1 mg KOH/g, obsahu chloru 18,2 % hmot. a viskozitě 30% vodného roztoku 68,6 mPa.s/20 °C.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Polymer rozpustný ve vodě, připravitelný polykondenzací 1 mol. dílu polyaminoamidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 200 až 950 a aminovém čísle 350 až 980 mg KOH/g, získané reakcí dikarboxylové kyseliny s 2 až 10 atomy uhlíku v molekule nebo směsi těchto kyselin s polyalkylenpolyaminem o střední molekulové hmotnosti 60 až 650, kde alkylen je etylen nebo propylen, nebo směsí těchto polyalkylenpolyaminů v molárním poměru 1:19 až 2,1, s 0,9 až 1,6 mol. dílu dichlorhydrinu glycerinu a/nebo epichlorhydrinu a 0,4 až 1,1 mol. dílu ethylenchlorhydrinu nebo monochlorhydrinu glycerinu.

Vytiskly Moravské tiskařské závody,
provoz 12, Leninova 21, Olomouc

Cena: 2,40 Kčs