



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225 503

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 07 82
(21) PV 5225 - 82

(51) Int. Cl.³ C 08 B 15/04

(40) Zveřejněno 27 05 83
(45) Vydáno 01 12 84

(75)
Autor vynálezu

KAHOVEC JAROSLAV ing. CSc.,
BENEŠ MILAN ing. CSc., PRAHA,
TOKAR OLDŘICH, ÚSTÍ NAD LABEM,
MATĚJKA ZDENĚK ing. CSc., PRAHA

(54)

Komplexonové deriváty perlové celulózy

225 503

Vynález se týká komplexonových derivátů perlové celulózy a způsobu jejich přípravy.

Polymerní komplexony našly uplatnění v různých oborech chemie i chemické technologie a polystyrenové pryskyřice na bázi kyseliny iminodioctové jsou již běžně komerčně dostupné. Polykomplexony lze připravit prakticky jen dvojím způsobem. Je možno buď hotové komplexony nebo jejich deriváty imobilisovat na vhodném polymerním skeletu (čs. *autorské osvědčení 211 634*), nebo komplexonové seskupení na polymerním skeletu postupně synteticky vybudovat (J.Chromatogr. 14, 244 (1964); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 99, 363 (1979); SSSR AO 555 117 (1977)). Oba způsoby mají své přednosti i nedostatky. První způsob poskytuje jednotnější produkt, je však synteticky náročnější. Proto je tato cesta vhodná spíše pro výrobu polykomplexonů pro vědecké použití, například v analytické chemii k separaci kovů. Druhá cesta je jednodušší, avšak produkt bývá velmi nejednotný. Takto vzniklé produkty se hodí spíše k technickému použití, například v hydrometalurgii.

Jako polymerní skelet pro výstavbu komplexonového seskupení se dosud používá téměř výlučně kopolymer styren - divinylbenzen. Nevýhodou těchto skeletů je malá rychlost sorpce kovů, jež je důsledkem pomalé difuze iontů kovů hydrofobním polystyrenovým gelem. Jiný nedostatek tkví v přípravě potřebných chlormethylovaných kopolymerů styren - divinylbenzen, při níž se pracuje s karcinogenním methyl-chlormethyletherem. Tyto nevýhody nemají polymerní komplexony podle vynálezu, v nichž je komplexonové seskupení zakotveno a vybudováno na perlové celulóze jako nosiči.

Předmětem vynálezu jsou komplexonové deriváty perlové celulózy obecného vzorce $R_2N(CH_2CH_2N)_{n-1}R$, kde alespoň jeden R je celu-

lózový zbytek, ostatní pak jsou buď CH_2COOH , nebo H a $n = 1 - 10$. Komplexonové deriváty perlové celulózy se podle vynálezu připravují tím způsobem, že se na oligo(ethyleniminový) derivát perlové celulózy působí roztokem kyseliny chloroctové nebo její soli a neutralizuje se kyselost vznikající při karboxymethylaci. Výhodné je provádět karboxymethylaci oligo(ethyleniminového) derivátu perlové celulózy (připravené podle čs. A0 225376

~~-82)~~ přebytkem alkalického chloroctanu ve vodném nebo vodně-organickém roztoku při teplotě $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ až $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Je možno též použít vodný roztok kyseliny chloroctové částečně zneutralizované uhličitanem sodným a řídit reakci udržováním pH reakční směsi na $8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ až 10 postupným přidáváním uhličitanu sodného. K neutralizaci a k vlastní reakci lze ovšem použít též roztoků alkalických hydroxidů, a to za podmínek, kdy se nehydrolyzuje chlor v kyselině chloroctové. Při karboxymethylaci se využívá podstatně vyšší reaktivity aminoskupin ve srovnání s hydroxylovými skupinami; nicméně nelze vyloučit paralelně v malém rozsahu probíhající O-karboxymethylaci za vzniku etherů celulózy.

Silně hydrofilní a porézní perlová celulóza jako nosič komplexonu způsobuje neobyčejné zrychlení sorpce kovů a snadnou dostupnost všech aktivních skupin. Komplexonové deriváty perlové celulózy podle vynálezu lze použít jako sorbenty pro zachycování nebo separaci těžkých kovů v analytické chemii, v hydrometalurgii, při čištění odpadních technologických vod apod.

Příklad 1

Směs cca 15 ml vlhkého diethylenetriaminového derivátu perlové celulózy obsahujícího 1,63 mmol vázaného diethylenetriaminu/g sušiny a roztoku 9,6 g kyseliny chloroctové a 5,3 g uhličitanu sodného v 20 ml vody byla zahřívána na $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Během zahřívání bylo udržováno pH reakční směsi na $7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ až 8 přidávkou uhličitanu sodného. Potom byl produkt odsát, promyt postupně vodou, 2N HCl a vodou. Produkt obsahuje 5,32 % dusíku, tj. 1,27 mmol vázaného komplexonu/g sušiny a má kapacitu sorpce pro měď cca $6,6 \text{ mg Cu}^{++}/\text{ml}$ vlhké-

ho produktu.

Příklad 2

225 503

100 ml odsátého diethylentriaminového derivátu perlové celulózy (19,2 mmol vázaného diethylentriaminu) bylo přidáno za míchání do roztoku 53,3 g kyseliny chloroctové ve 170 ml vody. Do směsi se po částech přidává nejprve pomalu 30,5 g uhličitanu sodného, pak najednou 15,2 g uhličitanu sodného a reakční směs se vyhřeje na 75^oC. Po 3 hodinách míchání při této teplotě se přidá ještě 15,2 g uhličitanu sodného a míchá se další 3 hodiny. Produkt se odsaje a promyje vodou. Kapacita pro Cu⁺⁺: 11,6 mg Cu/ml vlhkého produktu.

Příklad 3

100 g odsátého diethylentriaminového derivátu perlové celulózy (12,8 mmol vázaného diethylentriaminu) se přidá do 138 ml acetonu a směs se 30 minut míchá při teplotě místnosti. Míchání se přeruší, celulóza se nechá sednout a odtáhne se 50 ml vodného acetonu. Přidá se 50 ml acetonu a po 30 minutách se znovu odtáhne 50 ml vodného acetonu. Potom se přidá 8,2 g 50% vodného roztoku hydroxidu sodného, po 30 minutách míchání ještě 9,7 g kyseliny chloroctové a reakční směs se 1 hodinu zahřívá na 50^oC. Pak se přidá dalších 8,2 g 50% vodného hydroxidu sodného a míchá se ještě 2 hodiny. Produkt se odsaje a promyje vodou. Kapacita pro Cu⁺⁺: 58,9 mg Cu/g suchého produktu.

Příklad 4

Roztok 29,3 g kyseliny chloroctové ve 125 ml vody se za míchání při teplotě nižší než 20^oC neutralizuje 24,8 g 50% vodného

roztoku hydroxidu sodného. K tomuto roztoku se přidá 100 g odsátého triethylentetraminového derivátu perlové celulózy (30,95 mmol vázaného triethylentetraminu) a reakční směs se míchá při 45⁶ po dobu 5 hodin. Přitom se udržuje pH 10,5¹¹ postupným přidáváním 20% roztoku hydroxidu sodného. Produkt se odsaje a promyje vodou. Kapacita pro Cu⁺⁺: 40,0 mg Cu/g suchého produktu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

225 503

1. Komplexonové deriváty perlové celulózy obecného vzorce $R_2N(CH_2CH_2N)_nR$, kde alespoň jedno R je celulózový zbytek a ostatní jsou CH_2COOH nebo H , $n = 1$ až 10 .
2. Způsob výroby komplexonových derivátů perlové celulózy, vyznačený tím, že se na oligo(ethyleniminový) derivát perlové celulózy působí přebytkem roztoku kyseliny chloroctové nebo její soli a během reakce se neutralizuje vznikající kyselost.