

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 110057

PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08.11.78 (P. 210839)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 22.10.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Państwa Polskiej

Int. Cl.³ C08F 8/24
C08F 8/32
C08F 222/08

Twórcy wynalazku: Irena Gancarz, Danuta Żuchowska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania polielektrolitów amfoterycznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polielektrolitów amfoterycznych metodą modyfikacji chemicznej. Polielektrolity uzyskane tą drogą znajdują zastosowanie szczególnie jako czynniki flokulacyjne.

Polielektrolity amfoteryczne lub poliamfolity zawierające dwa rodzaje grup jonoczynnych, zdolnych do dysocjacji na kationy oraz aniony, otrzymuje się metodą kopolimeryzacji odpowiednich monomerów lub metodą modyfikacji chemicznej polimerów. Metodą modyfikacji chemicznej polielektrolity amfoteryczne otrzymuje się z poliakrylonitrylu lub poliakryloamidu przez zastosowanie reakcji Curtisa lub degradacji Hoffmana, co prowadzi do wytworzenia poliamfolitów zawierających grupy karboksylowe i aminowe. Stosuje się także nitrowanie kopolimerów styrenu i bezwodnika maleinowego z późniejszą degradacją do grup aminowych względnie aminowanie chlorometylowanego polistyrenu α , β , γ izomerami kwasów pirydynokarboksylowych.

Znany jest sposób wytwarzania polielektrolitów amfoterycznych metodą chlorometylowania, a następnie aminowania polimerów zawierających grupy bezwodnikowe lub kwasowe. Chlorometylowanie jest metodą znaną i szeroko stosowaną do wprowadzania do związków chemicznych ugrupowań $-\text{CH}_2\text{Cl}$, których reakcja z aminami trzeciorzędowymi prowadzi do otrzymywania IV-rzędowych zasad amoniowych. Zastosowanie tej metody do modyfikowania polimerów lub kopolimerów styrenu z monomerami nie zawierającymi grup funkcyjnych np. polistyrenu czy kopolimeru styren – dwuwinylobenzen, prowadzi do otrzymywania wyłącznie polielektrolitów kationowych (usieciowanych lub nieusieciowanych). Modyfikowanie kopolimeru styrenu z bezwodnikiem maleinowym przez chlorometylowanie i następnie aminowanie może prowadzić do otrzymania polielektrolitów amfoterycznych. Obecność w łańcuchach polimeru grup funkcyjnych (np. karboksylowych) może powodować odmienny przebieg reakcji a w konsekwencji parametry prowadząc do otrzymywaniażądanego produktu są inne.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polielektrolitów amfoterycznych metodą modyfikacji chemicznej poprzez chlorometylowanie eterem monochlorometylowym w obecności katalizatorów typu Friedla-Craftsa i aminowanie aminami trzeciorzędowymi. Istota wynalazku polega na tym, że kopolimery styrenu i bezwodnika maleinowego lub estry niższych alkoholi alifatycznych kopolimerów styrenu i bezwodnika

maleinowego, o masie cząsteczkowej od 20000 do 180000, chlorometyluje się eterem monochlorometylowym w temperaturze od 303 K do 332 K, stosując jako katalizator chlorek cynku, a następnie aminuje się I-rzędowymi aminami, najkorzystniej pirydyną, trójmetyloaminą lub trójetyloaminą, w temperaturze od 293 K do 318 K. Korzystne jest stosowanie na 100 cz. wag. kopolimeru — $0,6 \cdot 10^3$ do $20 \cdot 10^3$ cz. wag. eteru monochlorometylowego i 10 do 25 cz. wag. chlorku cynku oraz używanie na 100 cz. wag. chlorometylowanego kopolimeru dodatku od 10^2 do $2 \cdot 10^4$ cz. wag. aminy i od 0 do 10^4 cz. wag. wody.

W sposób według wynalazku następuje podczas chlorometylowania podstawienie atomu wodoru w pierścieniu fenylowym przez grupę chlorometylową oraz otwarcie pierścieni bezwodnikowych z utworzeniem grup karboksylowych zaś podczas aminowania podstawienie III-rzędowymi aminami ruchliwych atomów chloru grupy chlorometylowej, co prowadzi do otworzenia silnie zasadowych czwartorzędowych grup amoniowych. Przy stosowaniu wyżej podanych dobranych ilości reagentów uzyskuje się stopień chlorometylacji do 98% i stopień aminowania do 95%. Otrzymany produkt w wodzie tworzy zawiesinę przy wartości pH do 3 do 4 natomiast przy wartości pH w zakresie 8,0 do 8,5 — jest całkowicie rozpuszczalny.

Tak uzyskane związki o charakterze poliamfolitów mają cenne właściwości jako flokulanty działające na różnego typu zawiesiny o ładunku dodatnim i ujemnym. Maksymalny efekt flokulacyjny obserwowany jest przy bardzo małych dawkach i w dość szerokim zakresie stężeń, co jest szczególnie korzystne przy praktycznym ich stosowaniu.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w czterech przykładach wykonania.

Przykład I. Etap 1. 1,0 g kopolimeru styrenu i bezwodnika maleinowego o masie cząsteczkowej 35000 i 11,5 g eteru monochlorometylowego oraz 0,12 g chlorku cynku ogrzewa się w temperaturze 332 K przez 10 godzin, a następnie dodaje 10 ml dioksanu. Produkt oczyszcza się przez wytrącenie wodą i odmycie do zaniku reakcji na chlorki. Zawartość chlorku w produkcie wynosi 6,65% co odpowiada stopniowi chlorometylowania 45%.

Etap 2. 1,0 g chlorometylowego kopolimeru i 1,0 g pirydyny oraz 50 g wody destylowanej ogrzewa się w temperaturze 293 K przez 48 godzin, następnie dodaje 100 g wody destylowanej i nadmiar pirydyny oddestylowuje azeotropowo pod ciśnieniem 10 mm Hg. Po destylacji produkt stanowi zawiesinę wodną o pH = 3,5 i zawartości azotu 1,2% to jest stopień aminowania 21,0%. Działanie flokulacyjne tak otrzymanego polielektrolitu, sprawdzone na zawieszynie krzemionki przy stosowaniu dawki 0,25 — 1 Og/100 g SiO_2 , pozwala na uzyskanie stopnia sedymentacji 75% po 1,5 godziny. Stosowanie nieograniczonego koagulantu w postaci chlorku wapnia w ilości 30 g/100 g SiO_2 , pozwala na uzyskanie stopnia sedymentacji 25%, po tym samym czasie.

Przykład II. Etap 1. 1,0 g kopolimeru styrenu i bezwodnika maleinowego o masie cząsteczkowej 35000 i 14 g eteru monochlorometylowego oraz 0,25 g chlorku cynku ogrzewa się w temperaturze 332 K przez 10 godzin, a następnie dodaje 10 ml dioksanu. Produkt oczyszcza się przez kolejne wytrącenie do wody i rozpuszczanie w dioksanie. Uzyskuje się zawartość chloru w produkcie 12,5%, to jest stopień chlorometylowania 93%.

Etap 2. 1,0 g chlorometylowanego kopolimeru i 100 g pirydyny ogrzewa się w temperaturze 293 K przez 48 godzin, a następnie postępuje analogicznie jak w przykładzie I, etapie 2. Otrzymuje się zawartość azotu 4,3%, oraz stopień aminowania 75%.

Stopień sedymentacji zawiesiny krzemionki wynosi 95% po 1,5 godziny.

Przykład III. Etap 1. 1,0 g kopolimeru styrenu i bezwodnika maleinowego o ciężarze cząsteczkowym 180000 i 14 g eteru monochlorometylowego oraz 0,25 g chlorku cynku ogrzewa się w temperaturze 332 K przez 10 godzin, a następnie dodaje 15 ml dioksanu. Produkt oczyszcza się przez wytrącenie do wody i kolejne rozpuszczanie w dioksanie i wytrącenie do wody. Otrzymuje się zawartość chloru 3,8% i stopień chlorometylowania 25%.

Etap 2. 1,0 g chlorometylowanego kopolimeru, 3 g pirydyny i 100 g wody destylowanej ogrzewa się w temperaturze 318 K przez czas 10 godzin i postępuje dalej jak w przykładzie I etapie 2. Uzyskuje się zawartość azotu 1,29%, a stopień aminowania 26%.

Stopień sedymentacji zawiesiny krzemionki wynosi 90% po 1,5 godziny.

Przykład IV. Etap 1. Postępuje się jak w przykładzie III. Etap 2. 1,0 g chlorometylowanego kopolimeru i 50 g alkoholu metylowego ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 15 godzin, a następnie wydziela się ester monometylowy przez odparowanie rozpuszczalnika. 1,0 g monoestru i 2 g pirydyny oraz 80 g wody ogrzewa się w temperaturze 318 K przez 18 godzin, a następnie postępuje jak w przykładzie I etapie 2. Uzyskuje się zawartość azotu 1,5% i stopień aminowania 33%. Stopień sedymentacji zawiesiny krzemionki wynosi 80% po 1,5 godziny, a po 24 godzinach 92%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polielektrolitów amfoterycznych metodą modyfikacji chemicznej poprzez chlorometylowanie eterem monochlorometylowym w obecności katalizatorów typu Friedla-Craftsa i aminowanie

aminami trzeciorzędowymi, z n a m i e n n y t y m, że kopolimery styrenu i bezwodnika maleinowego, o masie cząsteczkowej od 20000 do 180000, chlorometyluje się eterem monochlorometylowym w temperaturze od 303 K do 332 K stosując jako katalizator chlorek cynku, a następnie aminuje się trzeciorzędowymi aminami, najkorzystniej pirydyną, trójmetyloaminą lub trójetyloaminą, w temperaturze od 293 K do 318 K.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że na 100 cz. wag. chlorometylowanego kopolimeru stosuje się od $0,6 \cdot 10^3$ do $20 \cdot 10^3$ cz. wag. eteru monochlorometylowego od 10 do 25 cz. wag. chlorku cynku.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że na 100 cz. wag. chlorometylowanego kopolimeru dodaje się od 10^2 do $1 \cdot 10^4$ cz. wag. aminy oraz do 10^4 cz.wag. wody.

4. Sposób wytwarzania polielektrolitów amfoterycznych metodą modyfikacji chemicznej przez chlorometylowanie i aminowanie, z n a m i e n n y t y m, że estry niższych alkoholi alifatycznych kopolimerów styrenu i bezwodnika maleinowego, o masie cząsteczkowej od 20000 do 180000, chlorometyluje się eterem monochlorometylowym w temperaturze od 303 K do 332 K stosując jako katalizator chlorek cynku, a następnie aminuje się trzeciorzędowymi aminami, najkorzystniej pirydyną, trójmetyloaminą lub trójetyloaminą, w temperaturze od 293 K do 318 K.

5. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że na 100 cz. wag. chlorometylowanego kopolimeru stosuje się od $0,6 \cdot 10^3$ do $20 \cdot 10^3$ cz. wag. eteru monochlorometylowego i od 10 do 25 cz. wag. chlorku cynku.

6. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że na 100 cz. wag. chlorometylowanego kopolimeru dodaje się od 10^2 do $1 \cdot 10^4$ cz. wag. aminy oraz do 10^4 cz.wag. wody.