



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225376
(11) (B1)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 04 82
(21) PV 4238-82

(51) Int. Cl.³
C 08 B 15/06

(40) Zveřejněno 24 06 83

(45) Vydáno 30 06 85

(75)
Autor vynálezu

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

(54) Způsob výroby oligo(ethyleniminových) derivátů perlové celulózy

Vynález se týká způsobu výroby oligo(ethyleniminových) derivátů perlové celulózy.

Oligo(ethyleniminy) — ethylendiamin, diethylentriamin, triethyltetramin) a vyšší oligomery ethyleniminu — se vyznačují tvorbou velmi stabilních chelátů s ionty těžkých kovů. Pro tuto vlastnost se využívají v analytické chemii k separaci nebo maskování těžkých kovů.

Oligo(ethyleniminy) byly již dříve navázány na nerozpustném polymerním skeletu — na styrendivinylnbenzenových kopolymerech [J. Chromatogr. 14,244 (1964), Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 99,363 (1979)]. V této formě se používají k zachycování těžkých kovů z roztoků a jsou i komerčně dostupné (Diaion CR 20). Navázání oligo(ethyleniminů) na jiných polymerních nosičích je popisováno v literatuře jen ojediněle. Je známa příprava chelatuujících filtračních papírů s navázaným diethylentriaminem pro koncentraci stopových množství těžkých kovů, které se připravují částečnou přeměnou celulózy na chlordeoxyderivát a následnou reakcí s diethylentriaminem [Angev. Makromol. Chem. 72, 105 (1979)]. Podobným způsobem byly navázány

oligo(ethyleniminové) zbytky i na textilní celulóзовá vlákna (U. S. pat. 3698857). Jsou známy i polyethyleniminové celulózy, v nichž je polyamin vázán buď jen fyzikálně (komerční PEI celulózy), nebo chemicky pomocí epichlorhydrinu (čs. patent 159467).

Nevýhodou polystyrenových pryskyřic s navázanými oligo(ethyleniminy) je malá rychlost sorpce kovů, což je důsledek pomalé difuze iontů kovů hydrofobním polystyrenovým gelem. Jistý nedostatek lze spatřovat i v jejich přípravě — vychází se z chlor-methylovaných kopolymerů styrenu s divinylbenzenem, při jejichž výrobě se pracuje s karcinogenním methyl-chlormethyletherem.

Podstata způsobu výroby oligo(ethyleniminových) derivátů perlové celulózy podle vynálezu spočívá v tom, že se 4-toluensulfonyl-derivát perlové celulózy nechá reagovat s oligo(ethyleniminem) při teplotě 40 až 150 °C, případně v přítomnosti rozpouštědla.

Použité oligo(ethyleniminy) obsahují 1 až 10 ethyleniminových jednotek. Tyto oligo(ethyleniminy) mohou být v reakci použity buď individuálně nebo ve směsi. Jako roz-

pouštědla se při způsobu reakce podle vynálezu používá voda, nižší alkoholy s 1 až 5 atomy uhlíků nebo jejich směsí.

Při reakci podle vynálezu se oligo(ethyleniminy) alkylují převážně na jednom, ale i na více dusíkových atomech. Při vícenásobné alkylaci dochází současně k síťování celulóзовých řetězců. K reakci se užívají lineární nebo větvené oligo(ethyleniminy), a to buď individuální nebo ve směsi. Výhodné je užití snadno dostupných nižších oligomerů, ale reakce sama není na ně omezena. Reakci lze provést v přebytku oligo(ethyleniminu) nebo v rozpouštědle, které nereaguje nebo jen nesnadno s oběma reakčními komponentami. S výhodou se dají použít nižší alkoholy a voda nebo jejich směsí. Reakce se provádí při teplotách od 40 do 150 °C.

Výhodou způsobu výroby podle vynálezu je především lepší dostupnost tosylátu jako alkylujícího derivátu celulózy a též jeho vyšší reaktivita než je tomu u chlordeoxycelulózy. Použití hydrofilní a vysoce porézní perlové celulózy jako nosiče oligo(ethyleniminových) skupin přináší s sebou velké zrychlení sorpce kovů a snadnou přístupnost všech aktivních skupin. Oligo(ethyleniminové) deriváty perlové celulózy podle vynálezu se používají jako sorbenty pro zachycování nebo separaci těžkých kovů z roztoků, případně jako meziprodukty pro další přeměny.

Příklad 1

K suspensi 16 ml 4-toluensulfonylderivátu perlové celulózy (obsahujícího 4,3 mmol tosylových skupin) v 30 ml ethanolu se přidá 4 g diethylentriaminu a reakční směs se za-

hřívá na teplotu 80 °C po dobu 10 hodin. Produkt se promyje po řadě ethanolem, vodou, ca 0,1M NaOH a znovu vodou. Produkt obsahuje 1,65 mmol vázaného diethylentriaminu/g sušiny.

Příklad 2

S 6 g triethylentetraminu a 4-toluensulfonylderivátem perlové celulózy ve stejné kvalitě a množství jako v příkladu 1 bylo postupováno stejně jako v příkladu 1. Produkt obsahoval 1,2 mmol vázaného triethylentetraminu/g sušiny.

Příklad 3

Směs 100 dílů vlhkého tosylátu perlové celulózy (obsahujícího 0,70 g ethanolu/g sušiny a 0,65 mmol tosylových skupin/g sušiny) v 100 objemových dílech ethanolu a 4,5 dílu ethylen-diaminu se zahřívá za míchání k varu po dobu 16 hodin. Produkt se odsaje, promyje vodou, 0,5M NaOH a vodou do neutrální reakce. Produkt obsahuje 0,36 mmol ethylen-diaminu/g sušiny a 1,75 g vody/g sušiny.

Příklad 4

Směs 100 dílů vlhkého tosylátu perlové celulózy (obsahujícího 3,16 g vody/g sušiny a 2,1 mmol tosylových skupin/g sušiny), 133 objemových dílů diethylentriaminu a 200 objemových dílů vody se zahřívá za míchání k varu po dobu 20 hodin. Produkt se odsaje, promyje vodou, 0,5M NaOH a vodou do neutrální reakce. Produkt obsahuje 1,55 mmol diethylentriaminu/g sušiny a 4,35 g vody/g sušiny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby oligo(ethyleniminových) derivátů perlové celulózy, vyznačený tím, že se 4-toluensulfonylderivát perlové celulózy nechá reagovat s oligo(ethyleniminem) při teplotě 40 až 150 °C, případně v přítomnosti rozpouštědla.
2. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačující se tím, že oligo(ethyleniminy) obsahují 1 až 10 ethyleniminových jednotek.
3. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačující se tím, že oligo(ethyleniminy) s 1 až 10 ethyleniminových jednotek mohou být v reakci použity buď individuálně nebo ve směsi.
4. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačující se tím, že rozpouštědlem je voda, nižší alkoholy s 1 až 5 atomy uhlíku nebo jejich směsí.