

ROMANIA
OFICIUL DE STAT
PENTRU
INVENȚII ȘI MĂRCI

BREVET DE INVENȚIE ⁽¹⁹⁾ RO ⁽¹¹⁾ 104256
(12) **DESCRIEREA INVENȚIEI**

(21) Cerere de brevet nr.: **139728**
(22) Data înregistrării : **15.05.89**
(61) Complementară la invenția
brevet nr. :
(45) Data publicării : **06.05.94**

(51) Int. Cl.⁴: **C 08 G 59/10//**
B 01 F 17/00

(86) Cerere internațională(PCT)
nr.: data:
(87) Publicarea cererii internaționale
nr.: data:
(89)

(30) Prioritate :
(32) Data :
(33) Țara :
(31) Certificat nr.

(71) Solicitant; (73) Titular: Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni", Iași
(72) Inventator: ing.Drăgan Ecaterina Stela, ing.Ghimici Luminița, Iași

**(54) Polielectroliți cationici cu proprietăți floculante și
procedeu de obținere a acestora**

(57) Rezumat

Prezenta invenție se referă la noi polielectroliți cationici cu grupa de sare cuaternară de amoniu și amină terțiară, cu o distribuție ordonată a grupelor de sare cuaternară de amoniu și la un-procedeu de obținere a acestora.

Conform procedurii, se supune reacției cu o diamină asimetrică o epoxiclорhidrină rezultată

din reacția unei amine secundare alifatică cu epiclорhidrină, în condiții de temperatură și raport molar care asigură obținerea unei soluții apoase de polimer cu o concentrație de 40 ... 50% și o viscozitate dinamică de 500 ... 700 cP, la 20°C. Polimerii cationici astfel obținuți au o viscozitate intrinsecă de 0,1 ... 1,0 dl/g în NaCl 1 M, la 25°C.

(19)RO⁽¹¹⁾104256

Prezenta invenție se referă la polielectroliți cu proprietăți floculante și la un procedeu de obținere a acestora.

Polielectroliții cationici cu grupe de sare cuaternară de amoniu sunt frecvent citați în literatura de brevete pentru utilizările lor multiple în domenii, cum sunt:

- purificarea apelor de suprafață;
- epurarea apelor uzate;
- spargerea emulsiilor de ulei în apă;
- cationizarea latexurilor în vederea coagulării;

- auxiliari la vopsirea textilelor;
- biocizi;
- antistatizanți.

Polimeri liniari cu unități numai de sare cuaternară de amoniu în catena macromoleculară principală se obțin și prin polimerizarea condensativă a aminelor secundare alifatică cu epiclорhidrina. Ca amină secundară, este citată dimetilamina, aminele superioare având o reactivitate mult mai mică. Oricum, chiar polimerii obținuți prin polimerizarea condensativă a dimetilaminei cu epiclорhidrina au mase moleculare mici, și deci, utilizări limitate.

Polimerii cationici cu mase moleculare mari care să conțină în catena macromoleculară principală grupe de sare cuaternară de amoniu, în concentrație variabilă,

5

10

15

20

25

30

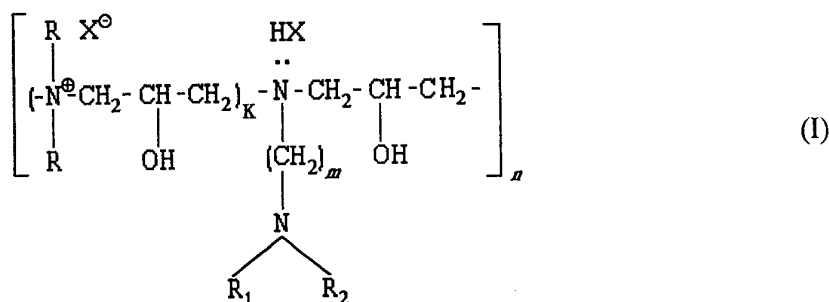
se pot obține prin polimerizarea condensativă a unei epiclорhidrine cu un amestec de amină secundară și amină polifuncțională. Din sinteză rezultă polimeri solubili în apă, ramificați, cu o distribuție întâmplătoare a unităților structurale conținând grupe de sare cuaternară de amoniu. Ca amină secundară, este citată numai dimetilamina, aminele secundare cu un număr mare de atomi de carbon fiind mai puțin reactive comparativ cu aminele polifuncționale.

Pentru anumite domenii de utilizare este necesar ca polimerii cationici să aibă o distribuție ordonată a grupelor de sare cuaternară de amoniu și radicali alchil cu un număr mai mare de atomi de carbon decât metil.

Scopul prezentei invenții este obținerea unor noi polielectroliți cu grupe de sare cuaternară de amoniu și de amină terțiară, care au o distribuție ordonată a celor două tipuri de grupări funcționale.

Problema pe care o rezolvă invenția este stabilirea structurii chimice a polimerilor, precum și a parametrilor optimi de lucru, care conduc la realizarea scopului propus.

Polielectroliții cationici, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că au structura chimică corespunzătoare formulei generale (I):



în care: k=1-4;

R=CH₃, C₂H₅;

m=2,3,4.

R₁, R₂= radicali alchil identici sau diferiți: metil, etil, n-propil, n-butil și

35

posedă o distribuție ordonată a grupelor de sare cuaternară de amoniu și de amină terțiară, au o vîscozitate intrinsecă de 0,1...1,0 dl/g în NaCl 1 M, la 25°C și un conținut procentual în clor ionic de

19 ... 22%.

Procedeul de obținere a polielectroliților cationici, conform invenției, constă în reacția unei amine secundare alifatică cu 2 ... 4 atomi de carbon, anhidră sau soluție într-un solvent protic, cu o epihalohidrină, la un raport molar amină/epihalohidrină de 1/(1,2 ... 2,0), cu adăugarea aminei la epihalohidrină la o temperatură de 18 ... 28°C, la o turație a agitatorului de 200 ... 300 rot/min, regimul termic, în continuare, fiind de 0,5 ... 3h, la 20 ... 30°C și 0 ... 30h, la 50 ... 60°C, obținându-se o epoxiclorhidrină cu un coeficient epoxidic de 0,1 ... 0,44 echivalent/100g, după care la o temperatură de 20 ... 30°C, se adaugă o diamină alifatică, care conține o grupă de amină primară și una terțiară, cu un debit de (1-2) $\times 10^{-2}$ moli diamină/mol amină secundară x minut, după care temperatura se menține 2 ... 6h, la 50 ... 60°C și 1 ... 15 h, la 80 ... 85°C, în final efectuându-se o diluare intermitentă a masei de reacție cu apă pentru a menține viscozitatea la 500 ... 1000 CP.

În continuare, se dau exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Într-un vas de reacție, cu capacitatea de 250 ml, s-au introdus 30 ml epiclorhidrină (0,3827 moli), după care, la temperatura de 18 ... 20°C, s-au adăugat 32,1 ml soluție apoasă de dimetilamină cu concentrația de 35,05% (0,25 moli), la o turație a agitatorului de aproximativ 230 rot/min. După ce toată soluția de dimetilamină a fost adăugată, temperatura s-a ridicat la 30°C, menținându-se aproximativ 3h. Intermediarul astfel obținut a fost caracterizat printr-un coeficient epoxidic de 0,23 echivalent/100 g și un conținut procentual în clor ionic de 18%. În continuare, la o temperatură de 20 ... 30°C, s-au adăugat 15 ml N,N-dimetilaminopropilamină (0,1216 moli), durata adăugării fiind de aproximativ 30 min.

La sfârșitul adăugării aminei asimetrice, viscozitatea amestecului de reacție fiind circa 1000 cP, s-a efectuat diluarea cu 25 ml apă. În continuare, amestecul de reacție s-a menținut la 50 ... 60°C, timp de 4 h, urmărindu-se creșterea viscozității dinamice. Cind viscozitatea s-a stabilit la 500 ... 600 cP, s-a întrerupt încălzirea și agitarea.

Polimerul separat din soluția apoasă, prin precipitare cu acetonă, a avut o viscozitate intrinsecă de 0,3 dl/g în soluție apoasă de NaCl 1 M, la 25°C. Conținutul procentual în clor ionic a fost de 21,8%.

Exemplul A (comparativ). Acest exemplu ilustrează faptul că, prin procedeul de polimerizare condensativă a epiclorhidrinei cu un amestec de dietilemină și N,N-dimetilaminopropilamină nu se pot obține polimeri cationici solubili în apă.

Într-un vas de reacție cilindric cu capacitatea de 2 l, prevăzut cu un capac cu flanșă și 4 găuri pentru agitator, pâlnie de picurare, termometru și refrigerent s-au introdus 237 ml dietilamină (2,285 moli), 400 ml apă și 285 ml N,N-dimetilaminopropilamină (2,285 moli). După o agitare a soluției apoase de amine, timp de aproximativ 30 min, la o temperatură de 16 ... 26°C, s-au adăugat 313 ml epiclorhidrină (4 moli), realizând un raport molar inițial între amine și apiclorhidrină de 1/0,87. Agitarea s-a mai continuat aproximativ 45 min, la 28 ... 30°C, după care temperatura s-a ridicat la 50 ... 55°C. După 80 min de agitare la această temperatură, masa de reacție s-a gelificat.

Exemplul 2. Într-un vas de reacție cilindric cu capacitatea de un litru, echipat ca în exemplul comparativ A, s-au introdus 180 ml epiclorhidrină (2,296 moli). La temperatura de 25 ... 28°C s-au adăugat 119 ml dietilamină (1,1484 moli), durata adăugării fiind de 3 h, la o turație a agitatorului de 250 ... 280 rot/min, după care temperatura s-a menținut la 50 ... 55°C, timp de 22 h. Intermediarul obținut după acest interval a

avut un coeficient epoxidic de 0,3 echivalent/100 g și un conținut procentual în clor ionic de 13,64%. În continuare, temperatura masei de reacție s-a coborât la 18 ... 20°C, și s-a diluat cu 100 ml apă. După omogenizare, la o turație a agitatorului de 250 ... 260 rot/min, s-a adăugat 129 ml N,N-dimetilaminopropilamină (1,043 moli), temperatura menținându-se la 20 ... 30°C, durata adăugării fiind de 70 min. Agitarea s-a continuat la aceeași temperatură, timp de 30 min, după care temperatura s-a ridicat la 50 ... 55°C, urmărindu-se creșterea viscozității soluției. După 6 h, masa de reacție s-a diluat cu 100 ml apă, viscozitatea fiind de circa 1000 cP. Temperatura s-a ridicat apoi la 80 ... 85°C, menținându-se în acest interval, timp de 13 h. Când viscozitatea a crescut din nou peste 1000 cP, masa de reacție s-a diluat cu 100 ml apă, final

5

10

15

20

obținându-se o soluție apoasă de polimer cationic cu concentrație de 45 g substanță uscată/100 g soluție.

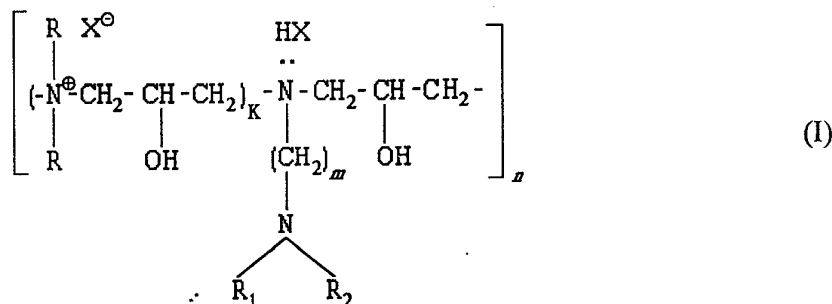
Polimerul uscat a avut o viscozitate intrinsecă de 0,45 dl/g, în soluție apoasă de NaCl de 19,30%.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- se elimină utilizarea solvenților toxici și inflamabili;
- lărgirea gamei de floclanți macromoleculari;
- polimerii cationici rezultați sunt eficienți la condiționarea pigmentilor anorganici.

Revendicări

1. Polielectroliți cationici cu proprietăți floclante, **caracterizați prin aceea că** au structură chimică corespunzătoare formulei generale (I):



X = Cl⁻, Br⁻ (I)

n = grad de polimerizare = 50-500

prin aceea că se efectuează reacția unei amine secundare alifatică cu 2 ... 4 atomi de carbon, anhidră sau soluție într-un solvent protic, cu o epihalohidrină, la un raport molar amină/epihalohidrină de 1/(1,2 ... 2,0) cu adăugarea aminei la epihalohidrină, la o temperatură de 18 ... 28°C, la o turație a agitatorului de 200 ... 300 rot/min, regimul termic în continuare fiind de 0,5 ... 3h, la 20 ... 30°C și 0 ... 30 h la 50 ... 60°C, obținându-se o epoxiclorhidrină cu un coeficient epoxidic de 0,1 ... 0,44 echivalent/100g, după care la temperatura de 20 ... 30°C se adaugă o amină alifa-

în care: k=1-4;

R=CH₃, C₂H₅;

m=2,3,4.

R₁, R₂= radicali alchil identici sau diferiți: metil, etil, n-propil, n-butyl, posedă o distribuție ordonată a grupelor de sare cuaternară de amoniu și de amină terțiară, au o viscozitate intrinsecă de 0,1 ... 1,0 dl/g în NaCl 1 M, la 25°C și un conținut procentual în clor ionic de 19 ... 22%.

2. Procedeu de obținere a unor polielectroliți cationici cu proprietăți floclante, conform revendicării 1, **caracterizat**

25

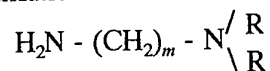
30

35

tică care conține o grupă de amină primară și una terțiară, cu un debit de $(1-2) \times 10^{-2}$ moli diamină/mol amină secundară x min, după care temperatura se menține 2 ... 6h, la 50 ... 60°C și 1 ... 15 h, la 80 ... 85°C, în final efectuându-se o diluare intermitentă a masei de reacție cu apă, pentru a menține viscozitatea la 500 ... 1000 cP.

3. Procedeu, conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că amina secundară este reprezentată de dimetilamina, iar diamina alifatică are structura:

5



în care:

$m = 2-4$ și

R = metil, etil, *n*-propil sau *n*-butil.

(56)Referințe bibliografice

Brevet RO nr.96180

Brevet SUA nr.3953330

Președintele comisiei de examinare: ing. Panin Elena

Examinator: ing.Barbu Mara