

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 790 858**

51 Int. Cl.:

C08F 271/00 (2006.01)

C08F 283/00 (2006.01)

C08F 291/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2015 PCT/JP2015/055891**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15146486**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2015 E 15769422 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 3124513**

54 Título: **Polímero de injerto y método para producir el mismo**

30 Prioridad:

24.03.2014 JP 2014060419

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.10.2020

73 Titular/es:

NITTO BOSEKI CO., LTD (100.0%)

1 Aza Higashi Gonome

Fukushima-shi, Fukushima 960-8161, JP

72 Inventor/es:

WATANABE KOJI y

BUNYA MASARU

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 790 858 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímero de injerto y método para producir el mismo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un polímero de injerto tal como se define en las reivindicaciones que puede producirse de manera segura y estable con un bajo coste de introducción y un funcionamiento sencillo, y a un método para producir el mismo tal como también se define en las reivindicaciones.

10

Antecedentes de la técnica

Como medio adecuado para impartir una propiedad deseada a un polímero o un compuesto polimérico, se usan ampliamente polimerización de injerto para injertar una cadena lateral que tiene un grupo funcional en una cadena polimérica principal, y un polímero de injerto obtenido de ese modo

15

Los ejemplos de un método conocido para producir un polímero de injerto que tiene un polímero de alilamina como cadena principal incluyen un método por modificación química y un método que usa una radiación.

20

Los ejemplos del método conocido por modificación química incluyen un método para modificar un polímero que tiene un grupo funcional para reaccionar con un grupo amino (por ejemplo, un grupo aldehído, un grupo carboxilo, un grupo haluro de ácido, un grupo isocianato, un grupo epoxi o un grupo acrilóilo) en un extremo del polímero como una cadena de injerto (por ejemplo, véanse los documentos de patente 1 y 2), un método para modificar un compuesto que tiene un grupo funcional radicalmente polimerizable y un grupo funcional para reaccionar con un grupo amino en una cadena principal de polímero y posteriormente realizar polimerización (por ejemplo, véase el documento de patente 3), y un método para polimerizar un compuesto que tiene un grupo funcional radicalmente polimerizable y un grupo funcional para reaccionar con un grupo amino en un extremo de un polímero como una cadena de injerto y posteriormente realizar una reacción de un polímero que tiene un grupo amino (por ejemplo, véase el documento de patente 4).

25

30

Los ejemplos del método conocido que usa una radiación incluyen un método para provocar que una cadena polimérica principal induzca que vaya a usarse un radical como punto de inicio de la polimerización irradiando un sustrato (por ejemplo, poliolefina o celulosa) con un haz electrónico y polimerizando un monómero como cadena de injerto (por ejemplo, remítase al documento de patente 5).

35

Se conoce un polímero de injerto que incluye un polímero de alilamina. Mientras tanto, también se conoce un derivado obtenido mediante una reacción entre un polímero de alilamina y un compuesto epoxídico, pero se desconoce un polímero de injerto del derivado.

40

Lista de referenciasBibliografía de patentes

Documento de patente 1: JP 2004-89787 A

45

Documento de patente 2: US 2010-0029544 A

Documento de patente 3: JP 2006-36830 A

50

Documento de patente 4: JP 2004-225181 A

Documento de patente 5: JP 2005-154973 A

Sumario de la invención

55

Problema técnico

Sin embargo, en un grupo funcional reactivo tal como aldehído o un haluro de ácido, existe la preocupación sobre la posible toxicidad debido a la alta reactividad del mismo. Es difícil manejar el grupo funcional reactivo como material de partida debido a que el grupo funcional reactivo se hidroliza fácilmente. Una reacción con un grupo carboxilo necesita una alta temperatura de 130°C o más debido a una reacción de deshidratación. Además, en este método, es necesario producir un polímero troncal y un polímero como cadena de injerto por separado, y el coste de los mismos es alto. Además, una reacción con un grupo amino provoca la conversión de un grupo funcional. Por tanto, una mayor razón de introducción de la cadena de injerto hace el grupo amino menor. Por tanto, permanece el problema de que, por ejemplo, las características de una amina requeridas como polímero de alilamina se pierden.

60

El método que usa una radiación no requiere una temperatura tan alta tal como se describió anteriormente, pero es

65

5 posible la producción en un recipiente. Sin embargo, el coste de instalación es alto, por ejemplo, un dispositivo de irradiación por radiación es muy costoso, y es necesario usar un dispositivo para manejar una radiación. Además, una radiación requiere una alta energía y, por tanto, su coste es alto. Además, en un haz de electrones, tal como una radiación, existe una preocupación sobre la influencia en el cuerpo humano y persiste el problema de garantizar la seguridad en la producción.

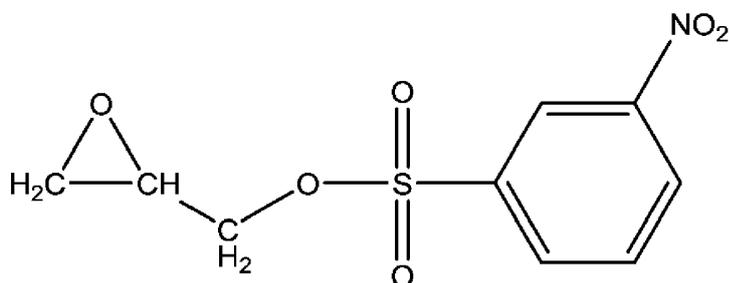
10 Los presentes inventores realizaron estudios intensivos para resolver los problemas anteriores que permanecen en la técnica anterior. Como resultado, los presentes inventores han encontrado un método de polimerización de injerto capaz de una producción segura y estable con un coste de introducción más bajo que la técnica anterior y un funcionamiento más sencillo, y un polímero de injerto que puede obtenerse de ese modo, y han alcanzado la presente invención. La presente invención se aplica de manera particularmente adecuada a la polimerización de injerto de un polímero de alilamina.

15 Solución al problema

Es decir, una primera invención de la presente solicitud se refiere a

20 [1] un polímero de injerto de poliamina que puede obtenerse polimerizando un derivado de poliamina que puede obtenerse mediante una reacción entre (a) un compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino y (b) un compuesto que tiene al menos un grupo epoxi; y (c) un monómero etilénicamente insaturado, en el que

25 el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi es al menos un compuesto seleccionado de óxido de etileno, glicidol, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de 2,3-butileno, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxihexadecano, glicidil metil éter, etil glicidil éter, glicidil isopropil éter, isocianurato de triglicidilo, epiclorhidrina, epibromohidrina, 2-(clorometil)-1,2-epoxibutano, 1,2-epoxiciclopentano, 1,2-epoxiciclohexano, 3,4-epoxitetrahydrofurano, óxido de estireno, glicidil fenil éter, 4-glicidiloxicarbazol, 1,2:3,4-diepoxibutano, diglicidil éter de 1,4-butanodiol, diglicidil éter de etilenglicol, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil(dimetoxi)metilsilano, 1,2-epoxi-1H, 1H, 2H, 3H, 3H-heptadecafluoroundecano, ácido succínico epoxídico, butirato de glicidilo, N-glicidilftalamida, nitrobenzulfonato de glicidilo que tiene la siguiente fórmula



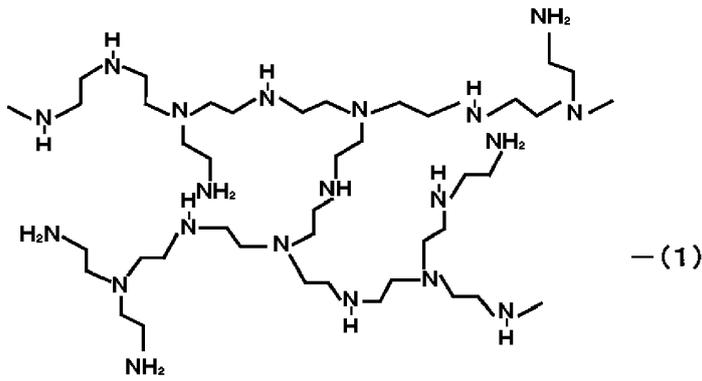
y p-toluenosulfonato de glicidilo.

35 El punto siguiente [2] es una realización preferible de la presente invención.

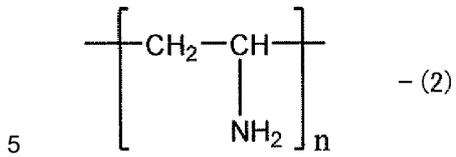
40 [2] El polímero de injerto de poliamina según el punto anterior [1], en el que el compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a) se selecciona del grupo que consiste en un (co)polímero de etilenimina que tiene una estructura representada por la fórmula general (1), un (co)polímero de vinilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (2), un (co)polímero de alilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (3), un (co)polímero de dialilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (4) y un (co)polímero de amina acrílica que tiene una estructura representada por la fórmula general (5) (en las siguientes fórmulas generales, n es un número entero de desde 10 hasta 200000, m es un número entero de desde 5 hasta 18000, l es un número entero de desde 5 hasta 15000, o es un número entero de desde 10 hasta 10000, y p es un número entero de desde 1 hasta 100).

45

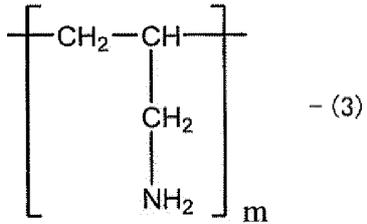
[FÓRMULA 1]



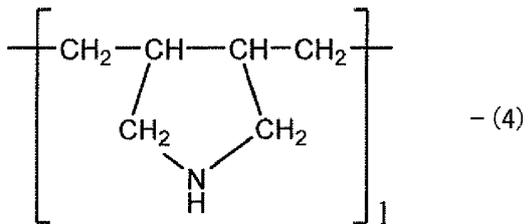
[FÓRMULA 2]



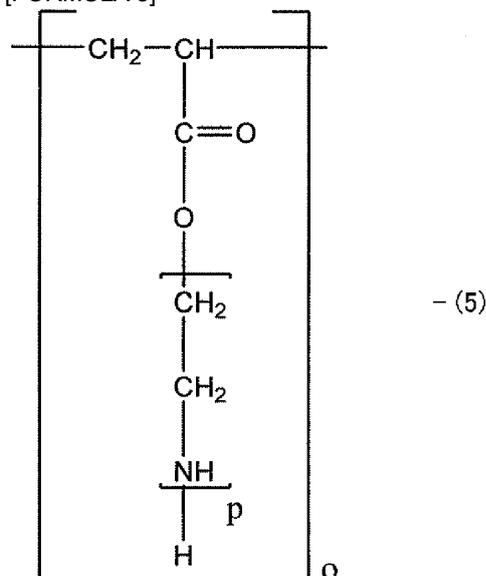
[FÓRMULA 3]



10 [FÓRMULA 4]

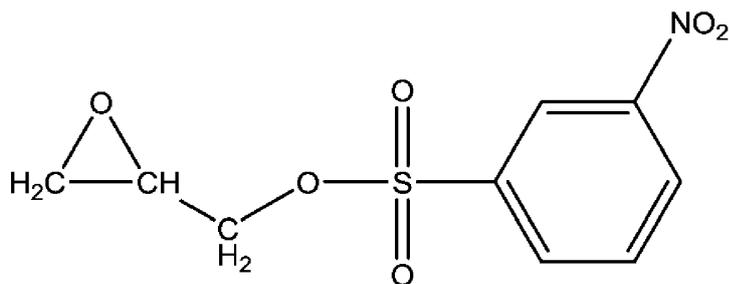


[FÓRMULA 5]



Una segunda invención de la presente solicitud se refiere a

- 5 [3] un polímero de injerto de poliamina que puede obtenerse polimerizando un derivado de poliamina que puede obtenerse polimerizando un monómero de alilamina modificado que puede obtenerse mediante una reacción entre (a') un monómero de alilamina que tiene al menos un grupo alilo y al menos un grupo amino y (b) un compuesto que tiene al menos un grupo epoxi; y (c) un monómero etilénicamente insaturado, en el que el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi es al menos un compuesto seleccionado de óxido de etileno, glicidol, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de 2,3-butileno, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxihexadecano, glicidil metil éter, etil glicidil éter, glicidil isopropil éter, isocianurato de triglicidilo, epiclorhidrina, epibromohidrina, 2-(clorometil)-1,2-epoxibutano, 1,2-epoxiciclopentano, 1,2-epoxiciclohexano, 3,4-epoxitetrahydrofurano, óxido de estireno, glicidil fenil éter, 4-glicidiloxicarbazol, 1,2:3,4-diepoxibutano, diglicidil éter de 1,4-butanodiol y diglicidil éter de etilenglicol, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil(dimetoxi)metilsilano, 1,2-epoxi-1H, 1H, 2H, 3H, 3H-heptadecafluoroundecano, ácido succínico epoxídico, butirato de glicidilo, N-glicidilftalamida, nitrobenzulfonato de glicidilo que tiene la siguiente fórmula



20 y p-toluenosulfonato de glicidilo.

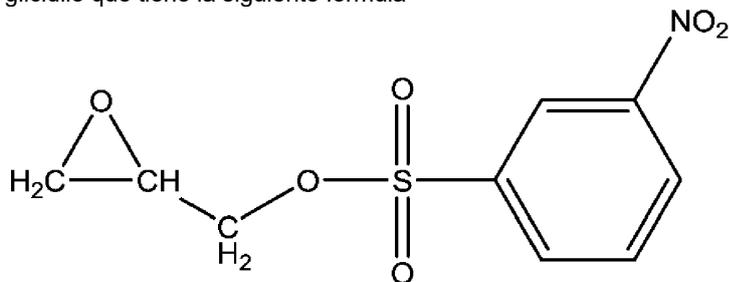
Los siguientes puntos [4] y [5] son realizaciones preferibles de la presente invención.

- 25 [4] El polímero de injerto de poliamina según el punto anterior [3], en el que el monómero de alilamina (a') es dialilamina.
- 30 [5] El polímero de injerto de poliamina según uno cualquiera de los puntos anteriores [1] a [4], en el que el monómero etilénicamente insaturado (c) se selecciona del grupo que consiste en un monómero de vinilo, un monómero de estireno, un monómero de metacrilato, un monómero de acrilato, un monómero de acrilamida, un monómero de alilo, un monómero de dialilo y un ácido carboxílico insaturado.

Una tercera invención de la presente solicitud se refiere a

- 35 [6] un método para producir un polímero de injerto de poliamina, que comprende la etapa de añadir (c) un monómero etilénicamente insaturado y un iniciador de la polimerización radicalaria a un derivado de poliamina que puede obtenerse mediante una reacción entre (a) compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino y (b) un

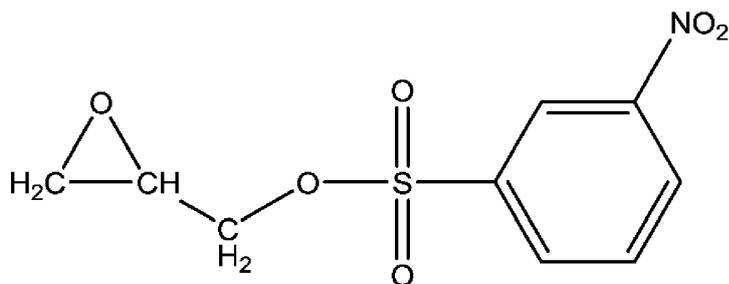
compuesto que tiene al menos un grupo epoxi para polimerizar en un disolvente polar, en el que el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi es al menos un compuesto seleccionado de óxido de etileno, glicidol, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de 2,3-butileno, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxihexadecano, glicidil metil éter, etil glicidil éter, glicidil isopropil éter, isocianurato de triglicidilo, epiclorhidrina, epibromohidrina, 2-(clorometil)-1,2-epoxibutano, 1,2-epoxiciclopentano, 1,2-epoxiciclohexano, 3,4-epoxitetrahidrofurano, óxido de estireno, glicidil fenil éter, 4-glicidiloxicarbazol, 1,2:3,4-diepoxibutano, diglicidil éter de 1,4-butanodiol, diglicidil éter de etilenglicol, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil(dimetoxi)metilsilano, 1,2-epoxi-1H, 1H, 2H, 3H, 3H-heptadecafluoroundecano, ácido succínico epoxídico, butirato de glicidilo, N-glicidilftalamida, nitrobenzulfonato de glicidilo que tiene la siguiente fórmula



y p-toluenosulfonato de glicidilo.

Una cuarta invención de la presente solicitud se refiere a

[7] un método para producir un polímero de injerto de poliamina, que comprende la etapa de añadir (c) un monómero etilénicamente insaturado y un iniciador de la polimerización radicalaria a un derivado de poliamina que puede obtenerse polimerizando un monómero de alilamina modificado que puede obtenerse mediante una reacción entre (a') un monómero de alilamina que tiene al menos un grupo alilo y al menos un grupo amino y (b) un compuesto que tiene al menos un grupo epoxi para polimerizar en un disolvente polar, en el que el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi es al menos un compuesto seleccionado de óxido de etileno, glicidol, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de 2,3-butileno, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxihexadecano, glicidil metil éter, etil glicidil éter, glicidil isopropil éter, isocianurato de triglicidilo, epiclorhidrina, epibromohidrina, 2-(clorometil)-1,2-epoxibutano, 1,2-epoxiciclopentano, 1,2-epoxiciclohexano, 3,4-epoxitetrahidrofurano, óxido de estireno, glicidil fenil éter, 4-glicidiloxicarbazol, 1,2:3,4-diepoxibutano, diglicidil éter de 1,4-butanodiol, diglicidil éter de etilenglicol, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil(dimetoxi)metilsilano, 1,2-epoxi-1H, 1H, 2H, 3H, 3H-heptadecafluoroundecano, ácido succínico epoxídico, butirato de glicidilo, N-glicidilftalamida, nitrobenzulfonato de glicidilo que tiene la siguiente fórmula



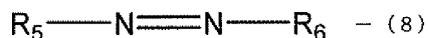
y p-toluenosulfonato de glicidilo.

Los puntos siguientes [8] a [11] son realizaciones preferibles de la presente invención.

[8] El método para producir un polímero de injerto de poliamina según el punto anterior [7], en el que el monómero de alilamina (a') es dialilamina.

[9] El método para producir un polímero de injerto de poliamina según uno cualquiera de los puntos anteriores [6] a [8], en el que el iniciador de la polimerización radicalaria se selecciona del grupo que consiste en un iniciador de tipo azo representado por la fórmula general (8), un iniciador de tipo peróxido orgánico representado por la fórmula general (9) y un iniciador de tipo persulfato inorgánico representado por la fórmula general (10) (en las siguientes fórmulas generales, R_5 y R_6 son cada uno independientemente un grupo orgánico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, R_7 y R_8 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y M es un metal alcalino o amonio).

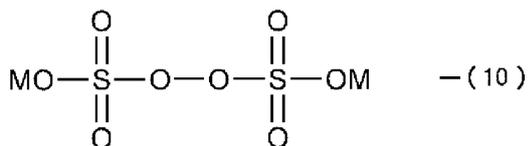
[FÓRMULA 8]



[FÓRMULA 9]



[FÓRMULA 10]



10 [10] El método para producir un polímero de injerto de poliamina según uno cualquiera de los puntos anteriores [6] a [9], en el que la etapa de polimerización usa una disolución de derivado de poliamina a una temperatura de desde 0 hasta 100°C.

15 [11] El método para producir un polímero de injerto de poliamina según uno cualquiera de los puntos anteriores [6] a [10], en el que la etapa de polimerización usa una disolución de derivado de poliamina a un pH de 0 o más.

Efectos ventajosos de la invención

20 Las invenciones primera y tercera de la presente solicitud pueden proporcionar un copolímero de injerto que puede producirse de manera segura y estable con un menor coste de introducción que la técnica anterior y un funcionamiento sencillo mientras se mantienen las características de una amina, y un método para producir el mismo. Las invenciones primera y tercera de la presente solicitud pueden usarse de manera particularmente preferible en un copolímero de injerto de alilamina.

25 Las invenciones segunda y cuarta de la presente solicitud pueden proporcionar un copolímero de injerto que puede producirse de manera segura y estable realizando una reacción con un menor coste de introducción que la técnica anterior, un funcionamiento sencillo, una eficiencia excelente y una capacidad de control excelente mientras se mantienen las características de una amina, y un método para producir el mismo.

30 Breve descripción de dibujos

La figura 1 ilustra un espectro infrarrojo de polialilamina modificada con óxido de propileno en un ejemplo de la presente invención.

35 La figura 2 ilustra un diagrama de GPC de polialilamina modificada con óxido de propileno en un ejemplo de la presente invención.

La figura 3 ilustra un diagrama de GPC de un polímero de injerto en un ejemplo de la presente invención.

40 La figura 4 ilustra un diagrama de GPC de un polímero de injerto después de la purificación en un ejemplo de la presente invención.

La figura 5 ilustra un espectro infrarrojo del polímero de injerto después de la purificación en un ejemplo de la presente invención.

45 La figura 6 ilustra un diagrama de ¹H-RMN del polímero de injerto después de la purificación en un ejemplo de la presente invención.

La figura 7 ilustra un diagrama de GPC de un polímero de injerto en otro ejemplo de la presente invención.

50 La figura 8 ilustra un diagrama de GPC de un polímero de injerto después de la purificación en otro ejemplo de la presente invención.

55 La figura 9 ilustra un espectro infrarrojo del polímero de injerto después de la purificación en otro ejemplo de la presente invención.

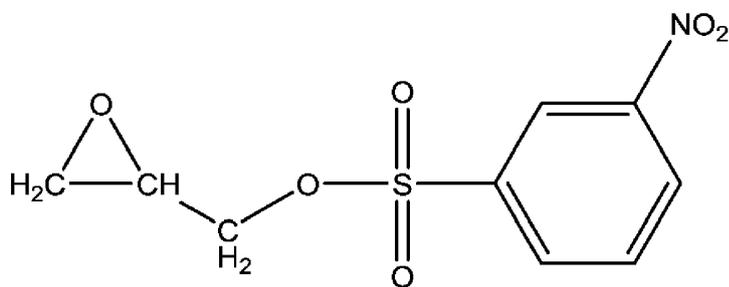
La figura 10 ilustra un diagrama de ¹H-RMN del polímero de injerto después de la purificación en otro ejemplo de la presente invención.

- La figura 11 ilustra un espectro infrarrojo de un polímero de injerto en otro ejemplo de la presente invención.
- 5 La figura 12 ilustra un diagrama de GPC de un polímero de injerto en un ejemplo de la presente invención.
- La figura 13 ilustra un espectro infrarrojo de un polímero de injerto en un ejemplo de la presente invención.
- La figura 14 ilustra un espectro infrarrojo de polialilamina modificada con epoxioctano en un ejemplo de la presente invención.
- 10 La figura 15 ilustra un espectro infrarrojo de un polímero de injerto en un ejemplo de la presente invención.
- La figura 16 ilustra un espectro infrarrojo de polialilamina modificada con diglicidil éter de etilenglicol en un ejemplo de la presente invención.
- 15 La figura 17 ilustra un espectro infrarrojo de un polímero de injerto en un ejemplo de la presente invención.
- La figura 18 ilustra un espectro infrarrojo de polialilamina modificada con óxido de estireno en un ejemplo de la presente invención.
- 20 La figura 19 ilustra un espectro infrarrojo de un polímero de injerto en un ejemplo de la presente invención.
- La figura 20 ilustra un espectro infrarrojo de polialilamina modificada con butirato de glicidilo en un ejemplo de la presente invención.
- 25 La figura 21 ilustra un espectro infrarrojo de un polímero de injerto en un ejemplo de la presente invención.
- La figura 22 ilustra un espectro infrarrojo de un polímero de injerto en un ejemplo de la presente invención.
- 30 La figura 23 ilustra un espectro infrarrojo de un polímero de injerto en un ejemplo de la presente invención.
- La figura 24 ilustra un espectro infrarrojo de polidialilamina modificada con glicidol en un ejemplo de la presente invención.
- 35 La figura 25 ilustra un diagrama de GPC de polidialilamina modificada con glicidol en un ejemplo de la presente invención.
- La figura 26 ilustra un diagrama de GPC de un polímero de injerto en un ejemplo de la presente invención.
- 40 La figura 27 ilustra un espectro infrarrojo de un polímero de injerto en un ejemplo de la presente invención.
- La figura 28 ilustra un espectro infrarrojo de polietilenimina modificada con óxido de propileno en un ejemplo de la presente invención.
- 45 La figura 29 ilustra un espectro infrarrojo de un polímero de injerto en un ejemplo de la presente invención.
- La figura 30 ilustra un espectro infrarrojo de polivinilamina modificada con óxido de propileno en un ejemplo de la presente invención.
- 50 La figura 31 ilustra un espectro infrarrojo de un polímero de injerto en un ejemplo de la presente invención.
- La figura 32 ilustra un espectro infrarrojo de polidialilamina modificada con óxido de propileno en un ejemplo de la presente invención.
- 55 La figura 33 ilustra un diagrama de GPC de polidialilamina modificada con óxido de propileno en the ejemplo de la presente invención.
- La figura 34 ilustra un diagrama de GPC de un polímero de injerto en un ejemplo de la presente invención.
- 60 La figura 35 ilustra un espectro infrarrojo de un polímero de injerto en un ejemplo de la presente invención.
- La figura 36 ilustra un diagrama de GPC de polialilamina modificada con óxido de propileno en un ejemplo de la presente invención.
- 65 La figura 37 ilustra un diagrama de GPC de un polímero de injerto en un ejemplo de la presente invención.

La figura 38 ilustra un espectro infrarrojo de un polímero de injerto en un ejemplo de la presente invención.

Descripción de las realizaciones

- 5 Una primera invención de la presente solicitud es un polímero de injerto de poliamina que puede obtenerse polimerizando un derivado de poliamina que puede obtenerse mediante una reacción entre (a) un compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino y (b) un compuesto que tiene al menos un grupo epoxi; y (c) un monómero etilénicamente insaturado; en el que
- 10 el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi es al menos un compuesto seleccionado de óxido de etileno, glicidol, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de 2,3-butileno, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxihexadecano, glicidil metil éter, etil glicidil éter, glicidil isopropil éter, isocianurato de triglicidilo, epiclorhidrina, epibromohidrina, 2-(clorometil)-1,2-epoxibutano, 1,2-epoxiciclopentano, 1,2-epoxiciclohexano, 3,4-epoxitetrahydrofurano, óxido de estireno, glicidil fenil éter, 4-glicidiloxicarbazol, 1,2:3,4-diepoxibutano, diglicidil éter de 1,4-butanodiol, diglicidil éter de etilenglicol, 3-
- 15 glicidioxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil(dimetoxi)metilsilano, 1,2-epoxi-1H, 1H, 2H, 3H, 3H-heptadecafluoroundecano, ácido succínico epoxídico, butirato de glicidilo, N-glicidilftalamida, nitrobenzulfonato de glicidilo que tiene la siguiente fórmula

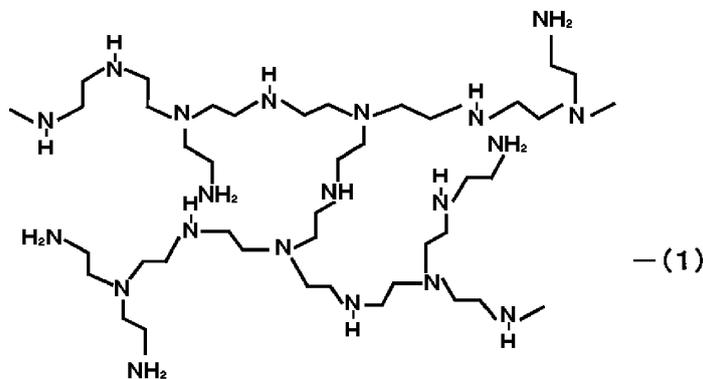


20 y p-toluenosulfonato de glicidilo.

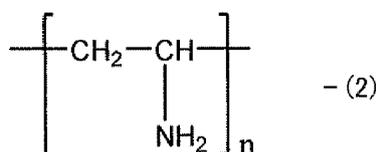
[(a) Compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino]

- 25 Como compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a) usado en la primera invención de la presente solicitud, puede usarse cualquier compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino en una estructura del mismo. Sin embargo, es preferible usar un (co)polímero de etilenimina que tiene una estructura representada por la fórmula general (1), un (co)polímero de vinilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (2), un (co)polímero de alilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (3), un (co)polímero de dialilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (4), o un (co)polímero de amina acrílica que tiene una estructura representada por la fórmula general (5). En las siguientes fórmulas generales, n es un número entero de desde 10 hasta 200000, m es un número entero de desde 5 hasta 18000, l es un número entero de desde 5 hasta 15000, o es un número entero de desde 10 hasta 10000, y p es un número entero de desde 1 hasta 100.

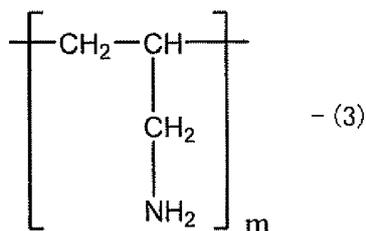
35 [FÓRMULA 12]



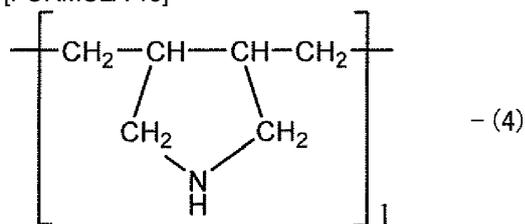
[FÓRMULA 13]



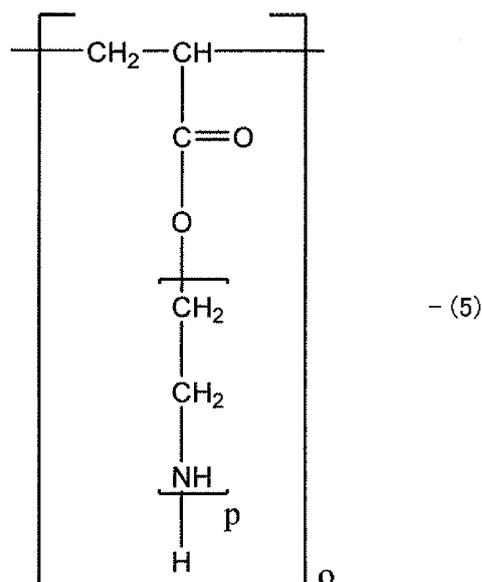
[FÓRMULA 14]



5 [FÓRMULA 15]



[FÓRMULA 16]



10 Como compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a) usado en la primera invención de la presente solicitud, se usa de manera particularmente preferible un polímero de alilamina representado por la fórmula general (3).

15 El polímero de alilamina representado por la fórmula general (3) tiene una propiedad como amina incluso después del injerto, y por tanto es muy valioso en la práctica. Además, es difícil realizar el injerto en condiciones suaves en la técnica anterior y, por tanto, la aplicación de la presente invención tiene un alto significado técnico.

20 El compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a) usado en la primera invención de la presente solicitud sólo se requiere que tenga al menos un grupo amino, y puede contener una unidad constituyente que no tiene grupo amino en unidades constituyentes del mismo. Por tanto, cada uno de los polímeros que tiene las estructuras representadas por las fórmulas generales anteriores (1) a (5) puede contener una unidad constituyente que no tiene grupo amino además de cada una de las unidades constituyentes de las estructuras representadas por las fórmulas generales anteriores (1) a (5), o no tiene que contener la unidad constituyente que no tiene grupo amino. Los ejemplos de la unidad constituyente que no tiene grupo amino incluyen dióxido de azufre, acrilamida, alcohol alílico y ácido acrílico. Sin embargo, la unidad constituyente que no tiene grupo amino no se limita a los mismos.

30 El grupo amino en el compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a) usado en la primera invención de la presente solicitud puede ser un grupo amino primario, un grupo amino secundario o un grupo amino terciario, y es de manera particularmente preferible un grupo amino primario o un grupo amino secundario.

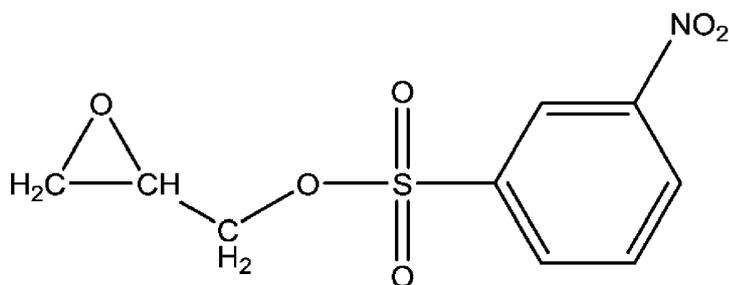
5 El número del grupo amino en el compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a) no está particularmente limitado, pero es preferiblemente desde 5 hasta 15000, y de manera particularmente preferible desde 8 hasta 3000 por polímero desde un punto de vista de reactividad, capacidad de uso y similares. En cuanto al número por peso molecular del compuesto polimérico, el número es preferiblemente desde 5 hasta 230, y de manera particularmente preferible desde 10 hasta 130 por peso molecular 10000. Cuando el número del grupo amino no es demasiado pequeño, una razón de introducción de óxido de alquileo como punto de inicio del injerto no es demasiado pequeño y se suprime el deterioro de la eficiencia del injerto.

10 El peso molecular del compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a) usado en la primera invención de la presente solicitud no está particularmente limitado, pero es preferiblemente desde 500 hasta 10000000, y de manera particularmente preferible desde 500 hasta 1000000 en cuanto a un peso molecular promedio en número desde un punto de vista de reactividad, viscosidad, manejo, rendimiento y similares.

15 El número de las unidades de repetición del compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a) usado en la primera invención de la presente solicitud no está particularmente limitado, pero es preferiblemente desde 10 hasta 150000, y de manera particularmente preferible desde 10 hasta 3000 desde un punto de vista de reactividad, viscosidad, manejo, rendimiento y similares.

20 La segunda invención de la presente solicitud es un polímero de injerto de poliamina que puede obtenerse polimerizando un derivado de poliamina que puede obtenerse polimerizando un monómero de alilamina modificado que puede obtenerse mediante una reacción entre (a') un monómero de alilamina que tiene al menos un grupo alilo y al menos un grupo amino y (b) un compuesto que tiene al menos un grupo epoxi; y (c) un monómero etilénicamente insaturado; en el que

25 el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi es al menos un compuesto seleccionado de óxido de etileno, glicidol, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de 2,3-butileno, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxihexadecano, glicidil metil éter, etil glicidil éter, glicidil isopropil éter, isocianurato de triglicidilo, epiclorhidrina, epibromohidrina, 2-(clorometil)-1,2-epoxibutano, 1,2-epoxiciclopentano, 1,2-epoxiciclohexano, 3,4-epoxitetrahydrofurano, óxido de estireno, glicidil fenil éter, 4-glicidiloxicarbazol, 1,2:3,4-diepoxibutano, diglicidil éter de 1,4-butanodiol y diglicidil éter de etilenglicol, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil(dimetoxi)metilsilano, 1,2-epoxi-1H, 1H, 2H, 3H, 3H-heptadecafluoroundecano, ácido succínico epoxídico, butirato de glicidilo, N-glicidilftalamida, nitrobenzulfonato de glicidilo que tiene la siguiente fórmula

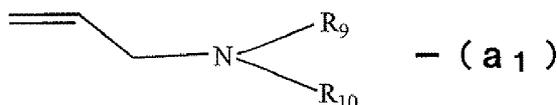


35 y p-toluenosulfonato de glicidilo.

[(a') Monómero de alilamina que tiene al menos un grupo alilo y al menos un grupo amino]

40 Como monómero de alilamina que tiene al menos un grupo alilo y al menos un grupo amino (a') usado en la segunda invención de la presente solicitud, puede usarse cualquier compuesto polimerizable que tiene al menos un grupo alilo y al menos un grupo amino en una estructura del mismo, pero es preferible un compuesto de alilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (a1).

45 [FÓRMULA 17]



50 En la fórmula general (a1), al menos uno de R₉ y R₁₀ es un átomo de hidrógeno, y el otro es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y es preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

Es particularmente preferible desde un punto de vista de la capacidad de polimerización o similar que uno de R_9 y R_{10} sea también un grupo alilo en la fórmula general (a1), es decir, el monómero de alilamina (a') es un monómero de dialilamina que tiene dos grupos alilo.

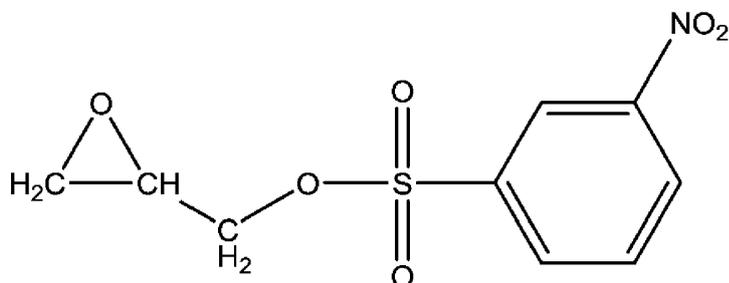
5 Es preferible que al menos una parte del monómero de alilamina (a') usado en la producción de la segunda invención de la presente solicitud es un monómero de dialilamina que tiene dos grupos alilo desde un punto de vista de obtener una alta capacidad de polimerización. Es más preferible que el 30% en moles o más del monómero de alilamina (a') sea un monómero de dialilamina. Es particularmente preferible que el 50% en moles o más del monómero de alilamina (a') sea un monómero de dialilamina.

10 En la fórmula general (a1), cuando uno de R_9 y R_{10} (por ejemplo, R_9) es un átomo de hidrógeno, el otro (en este caso, R_{10}) es preferiblemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo alilo o un grupo bencilo. Es decir, el compuesto de alilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (a1) es preferiblemente alilamina, metilalilamina, etilalilamina, dialilamina o bencilalilamina.

15 Una sal de ácido orgánico o una sal de ácido inorgánico del compuesto de alilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (a1) también puede usarse preferiblemente como monómero de alilamina que tiene al menos un grupo alilo y al menos un grupo amino (a') en la segunda invención de la presente solicitud. Como contraión en la sal de ácido orgánico o la sal de ácido inorgánico, un ion halógeno (más preferiblemente, Cl^- , Br^- o I^-), es preferible un ion sulfato de metilo, un ion sulfato de etilo, un ion metanosulfonato, un ion 2-hidroxi-1-etanosulfonato, un ion acetato o un ion hidroxiacetato.

[(b) Compuesto que tiene al menos un grupo epoxi]

25 El compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (b) usado en las invenciones primera y segunda de la presente solicitud, es al menos un compuesto seleccionado de óxido de etileno, glicidol, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de 2,3-butileno, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxihexadecano, glicidil metil éter, etil glicidil éter, glicidil isopropil éter, isocianurato de triglicidilo, epiclorhidrina, epibromohidrina, 2-(clorometil)-1,2-epoxibutano, 1,2-epoxiciclopentano, 1,2-epoxiciclohexano, 3,4-epoxitetrahydrofurano, óxido de estireno, glicidil fenil éter, 4-glicidiloxicarbazol, 1,2:3,4-diepoxybutano, diglicidil éter de 1,4-butanodiol y diglicidil éter de etilenglicol, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil(dimetoxi)metilsilano, 1,2-epoxi-1H, 1H, 2H, 3H, 3H-heptadecafluoroundecano, ácido succínico epoxídico, butirato de glicidilo, N-glicidilftalamida, nitrobenzulfonato de glicidilo que tiene la siguiente fórmula



35 y p-toluenosulfonato de glicidilo.

40 En la producción del polímero de injerto de poliamina de la primera invención de la presente solicitud, el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (b) reacciona con un grupo amino en el compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a) para generar un derivado de poliamina que tiene una cadena lateral que contiene un grupo hidroxilo en un extremo (a continuación en el presente documento, también denominado "polímero troncal 1"). El polímero troncal 1 tiene un grupo hidroxilo en una cadena lateral, y por tanto es muy reactivo con un doble enlace carbono-carbono en el monómero etilénicamente insaturado (c). Una estructura o un grupo derivado del monómero etilénicamente insaturado (c) puede injertarse en el polímero troncal 1 usando un átomo de carbono adyacente al grupo hidroxilo como punto de partida en condiciones relativamente suaves.

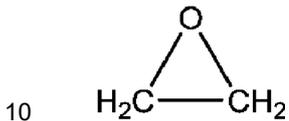
50 En la producción del polímero de injerto de poliamina de la segunda invención de la presente solicitud, el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (b) reacciona con un grupo amino en el monómero de alilamina que tiene al menos un grupo alilo y al menos un grupo amino (a') para generar un monómero de alilamina modificado. El monómero de alilamina modificado se usa en una etapa posterior. En este aspecto, la segunda invención de la presente solicitud es diferente de la primera invención de la presente solicitud en la que el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (b) reacciona con el compuesto polimérico (a). Debido a tal diferencia, el polímero de injerto de poliamina de la segunda invención de la presente solicitud puede producirse con una alta eficiencia y alta capacidad de control, y puede realizar una estructura deseada con un alto grado de libertad mediante la introducción de un componente de copolimerización o similar.

55 Los compuestos especificados que tienen al menos un grupo epoxi son preferibles porque estos compuestos son muy

reactivos con un grupo amino en el compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a) o el monómero de alilamina (a'), y pueden impartir de manera segura y estable una cadena lateral que contiene un grupo hidroxilo en un extremo en un compuesto polimérico con un funcionamiento sencillo en condiciones relativamente suaves sin requerir una alta temperatura o una radiación.

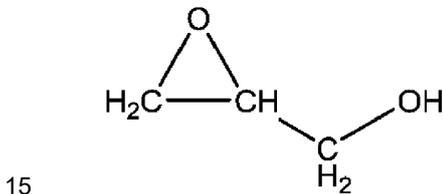
5 Los ejemplos específicos del compuesto incluyen óxido de etileno (remítase a la siguiente fórmula para una estructura del mismo),

[FÓRMULA 20]



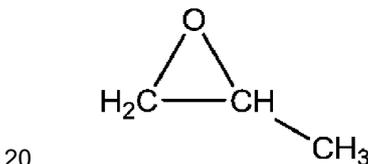
glicidol (remítase a la siguiente fórmula para la estructura del mismo),

[FÓRMULA 21]



óxido de propileno (remítase a la siguiente fórmula para la estructura del mismo),

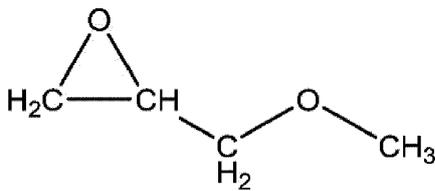
[FÓRMULA 22]



óxido de butileno, óxido de 2,3-butileno, 1,2-epoxihexano y 1,2-epoxihexadecano,

glicidil metil éter (remítase a la siguiente fórmula para la estructura del mismo),

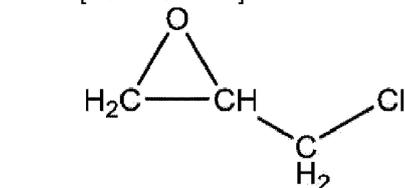
25 [FÓRMULA 23]



30 etil glicidil éter, glicidil isopropil éter e isocianurato de triglicidilo,

epiclorhidrina (remítase a la siguiente fórmula para la estructura del mismo),

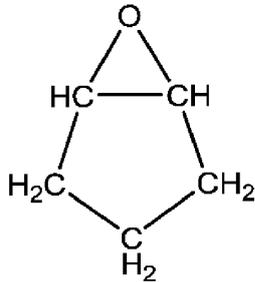
[FÓRMULA 24]



epibromohidrina y 2-(clorometil)-1,2-epoxibutano,

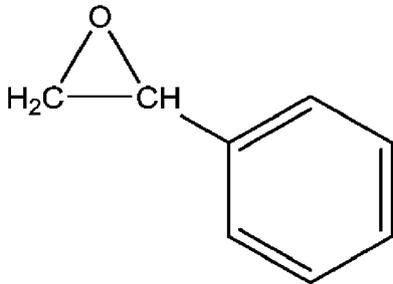
1,2-epoxiciclopentano (remítase a la siguiente fórmula para la estructura del mismo),

[FÓRMULA 26]



- 5 1,2-epoxiciclohexano y 3,4-epoxitetrahydrofurano,
 óxido de estireno (remítase a la siguiente fórmula para la estructura del mismo),

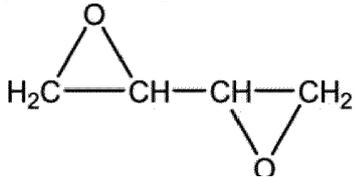
[FÓRMULA 27]



- 10 glicidil fenil éter y 4-glicidiloxicarbazol,

- 15 1,2:3,4-diepoxitbutano (remítase a la siguiente fórmula para la estructura del mismo),

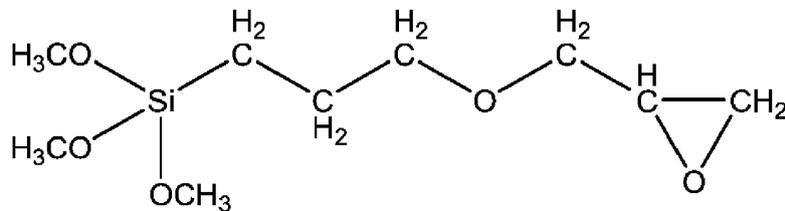
[FÓRMULA 28]



- 20 diglicidil éter de 1,4-butanodiol y diglicidil éter de etilenglicol,

- 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (remítase a la siguiente fórmula para la estructura del mismo),

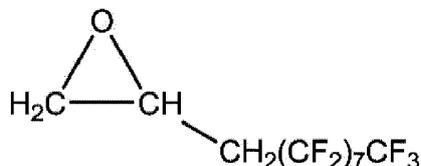
[FÓRMULA 29]



- 25 y 3-glicidiloxipropil(dimetoxi)metilsilano,

- 1,2-epoxi-1H, 1H, 2H, 3H, 3H-heptadecafluoroundecano (remítase a la siguiente fórmula para la estructura del mismo),

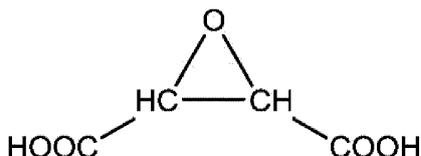
[FÓRMULA 30]



ácido succínico epoxídico (remítase a la siguiente fórmula para la estructura del mismo),

5

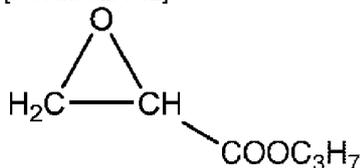
[FÓRMULA 31]



butirato de glicidilo (remítase a la siguiente fórmula para la estructura del mismo),

10

[FÓRMULA 32]

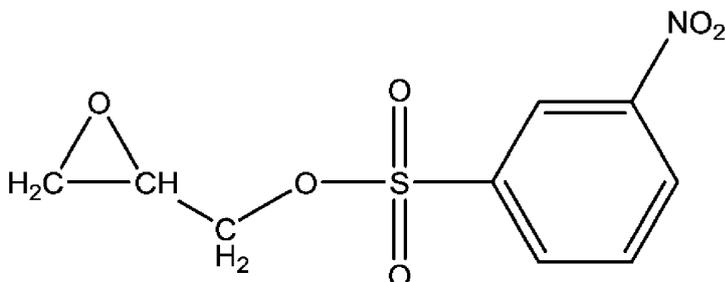


y N-glicidilftalamida, y

15

nitrobenzulfonato de glicidilo (remítase a la siguiente fórmula para la estructura del mismo),

[FÓRMULA 33]



20

y p-toluenosulfonato de glicidilo.

(Polímero troncal 1)

25

En la producción del polímero de injerto de poliamina de la primera invención de la presente solicitud, mediante una reacción entre el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (b) y el compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a), se forma el polímero troncal 1. El polímero troncal 1 tiene un grupo hidroxilo en una cadena lateral y, por tanto, es muy reactivo con un doble enlace carbono-carbono en el monómero etilénicamente insaturado (c). Una estructura de cadena lateral derivada del monómero etilénicamente insaturado (c) o un grupo funcional puede injertarse en el polímero troncal 1 usando un átomo de carbono adyacente al grupo hidroxilo como punto de partida.

30

Sólo se requiere que el polímero troncal 1 sea un derivado de poliamina que puede obtenerse mediante una reacción entre el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (b) y el compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a), y no se impone particularmente otra limitación. Sin embargo, los ejemplos particularmente preferibles del polímero troncal 1 incluye (A) un derivado de poliamina que puede obtenerse mediante una reacción entre un (co)polímero de alilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (3) y óxido de propileno, (B) un polímero de poliamina que puede obtenerse mediante una reacción entre un (co)polímero de alilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (3) y glicidol, y (C) un polímero de poliamina que puede obtenerse mediante una reacción entre un (co)polímero de dialilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (4) y glicidol, y (D) un polímero de poliamina que puede obtenerse mediante una reacción entre un (co)polímero

35

40

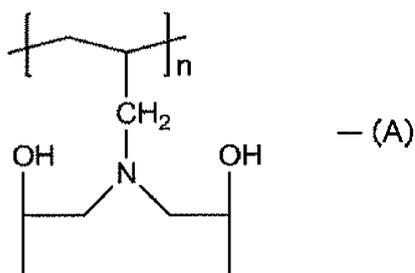
de alilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (3) y 1,2-epoxioctano.

Una razón del compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (b) para reaccionar con el compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a) no está particularmente limitada. Sin embargo, son preferibles de 0,01 a 2 equivalentes de grupos epoxi, y son particularmente preferibles de 0,1 a 2 equivalentes de los mismos con respecto a un grupo amino en el compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a).

Cuando el grupo amino es un grupo amino primario, son particularmente preferibles de 0,1 a 2 equivalentes de grupos epoxi con respecto al grupo amino. Cuando el grupo amino es un grupo amino secundario, es particularmente preferible de 0,1 a 1 equivalente de grupo epoxi con respecto al grupo amino.

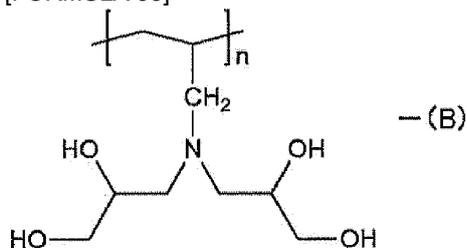
En el derivado de poliamina (A) que puede obtenerse mediante una reacción entre un (co)polímero de alilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (3) y óxido de propileno como uno de los polímeros troncales preferibles 1, una reacción se realiza preferiblemente a una razón de aproximadamente 2 equivalentes de grupos epoxi con respecto a un grupo amino en el (co)polímero de alilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (3). En este caso, el polímero troncal resultante 1 tiene una estructura representada por la siguiente fórmula (A).

[FÓRMULA 34]



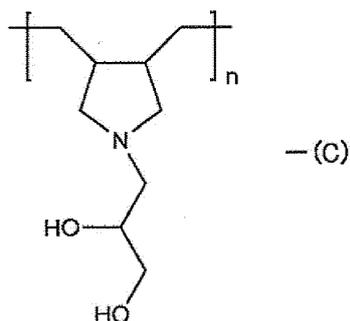
En el polímero de poliamina (B) que puede obtenerse mediante una reacción entre un (co)polímero de alilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (3) y glicidol como uno de los polímeros troncales preferibles 1, una reacción se realiza preferiblemente a una razón de aproximadamente 2 equivalentes de grupos epoxi con respecto a un grupo amino en el (co)polímero de alilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (3). En este caso, el polímero troncal resultante 1 tiene una estructura representada por la siguiente fórmula (B).

[FÓRMULA 35]



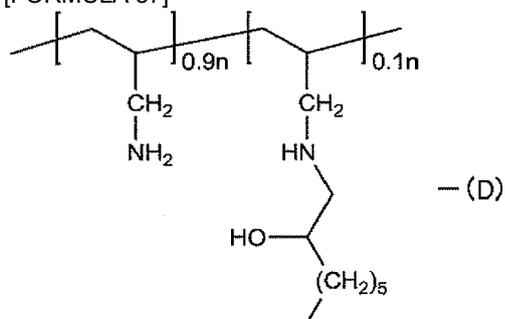
En el polímero de poliamina (C) que puede obtenerse mediante una reacción entre un (co)polímero de dialilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (4) y glicidol como uno de los polímeros troncales preferibles 1, una reacción se realiza preferiblemente a una razón de aproximadamente 1 equivalente de grupo epoxi con respecto a un grupo amino en el (co)polímero de dialilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (4). En este caso, el polímero troncal resultante 1 tiene una estructura representada por la siguiente fórmula (C).

[FÓRMULA 36]



5 En el polímero de poliamina (D) que puede obtenerse mediante una reacción entre un (co)polímero de alilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (3) y 1,2-epoxioctano como uno de los polímeros troncales 1, se realiza una reacción a una razón de aproximadamente 0,1 equivalentes de grupos epoxi con respecto a un grupo amino en el (co)polímero de alilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (3). En este caso, el polímero troncal resultante 1 tiene una estructura representada por la siguiente fórmula (D).

10 [FÓRMULA 37]



15 El peso molecular del polímero troncal 1 no está particularmente limitado, pero es preferiblemente desde 500 hasta 10000000, y de manera particularmente preferible desde 500 hasta 1000000 en cuanto a un peso molecular promedio en número desde un punto de vista de reactividad, viscosidad, manejo, rendimiento y similares. Habitualmente, el peso molecular del polímero troncal 1 se define aproximadamente por el peso molecular del compuesto que tiene al menos un grupo amino(a). Por tanto, al establecer el peso molecular del compuesto que tiene al menos un grupo amino (a) dentro del intervalo preferible anterior, puede obtenerse el polímero troncal 1 que tiene un peso molecular preferible.

20 El número de las unidades de repetición del polímero troncal 1 no está particularmente limitado, pero es preferiblemente desde 10 hasta 150000, y de manera particularmente preferible desde 10 hasta 3000 desde un punto de vista de reactividad, viscosidad, manejo, rendimiento y similares. Habitualmente, el número de las unidades de repetición del polímero troncal 1 es aproximadamente el mismo que el número de las unidades de repetición del compuesto que tiene al menos un grupo amino (a). Por tanto, al establecer el número de las unidades de repetición del compuesto que tiene al menos un grupo amino (a) dentro del intervalo preferible anterior, puede obtenerse el polímero troncal 1 que tiene un número preferible de las unidades de repetición.

(Monómero de alilamina modificado)

30 A diferencia de la primera invención de la presente solicitud, en la producción del polímero de injerto de poliamina de la segunda invención de la presente solicitud, en primer lugar, se obtiene un monómero de alilamina modificado mediante una reacción entre el monómero de alilamina que tiene al menos un grupo alilo y al menos un grupo amino (a') y el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (b). El monómero de alilamina (a') generalmente tiene menos estructuras que actúan como un impedimento estérico que un compuesto polimérico, y por tanto es muy reactivo con el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (b), puede realizar una reacción de manera eficiente, y tiene alta capacidad de control de una reacción. Por ejemplo, controlando de manera adecuada una razón de injerto o similar, o introduciendo un componente de copolimerización o similar, si es necesario, puede obtenerse fácilmente un polímero de injerto de poliamina que tiene una estructura deseada. Debido a una influencia tal como reactividad, una razón de injerto, o un componente de copolimerización, la estructura del polímero de injerto de poliamina de la segunda invención de la presente solicitud es diferente de la del polímero de injerto de poliamina de la primera invención de la presente solicitud.

Específicamente, por ejemplo, en la primera invención de la presente solicitud, cuando se selecciona polialilamina como el compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a) y se selecciona óxido de propileno como el

compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (b), el polímero troncal 1 tiene una estructura representada por la fórmula (A). Sin embargo, es difícil provocar que todos los grupos amino reaccionen con un compuesto epoxídico debido a un impedimento estérico. Por tanto, en este caso, el polímero troncal 1 contiene un grupo amino sin reaccionar. Mientras tanto, en la segunda invención de la presente solicitud, cuando se selecciona alilamina como monómero de alilamina que tiene al menos un grupo alilo y al menos un grupo amino (a') y se selecciona óxido de propileno como el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (b), un monómero de alilamina modificado se obtiene mediante una reacción entre el monómero de alilamina y óxido de propileno. Sin embargo, es posible provocar que todos los grupos amino reaccionen debido a menos impedimento estérico para obtener un solo tipo de alilamina modificada. Incluso cuando la reacción no avanza bien, es posible obtener un solo tipo de alilamina modificada retirando una sustancia sin reaccionar mediante una operación de rectificación. Mediante polimerización usando el solo tipo de alilamina modificada que puede obtenerse de este modo, un derivado de poliamina en este caso (a continuación en el presente documento, también denominado "polímero troncal 2") sustancialmente sólo tiene la estructura representada por la fórmula (A). Por tal diferencia en la estructura del polímero troncal, el polímero de injerto de poliamina de la primera invención de la presente solicitud tiene una estructura claramente diferente de la de la segunda invención de la presente solicitud.

Sólo se requiere que un método para producir el monómero de alilamina modificado anterior sea un método para provocar que el monómero de alilamina que tiene al menos un grupo alilo y al menos un grupo amino (a') reaccione con el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (b), y no está particularmente limitado. Sin embargo, por ejemplo, el monómero de alilamina modificado puede producirse disolviendo el monómero de alilamina (a') en un disolvente polar tal como agua, añadiendo gota a gota el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (b) a lo mismo mientras la disolución se enfría y se agita, y luego provocando una reacción a una temperatura de 0 a 100°C durante de 0,1 a 24 horas.

(Polímero troncal 2)

En la producción del polímero de injerto de poliamina de la segunda invención de la presente solicitud, polimerizando el monómero de alilamina modificado que puede obtenerse en la etapa anterior, se obtiene un derivado de poliamina que tiene un grupo hidroxilo en una cadena lateral ("polímero troncal 2"). Este derivado de poliamina (polímero troncal 2) tiene una estructura similar al polímero de injerto de poliamina (polímero troncal 1) producido en la producción del polímero de injerto de poliamina de la primera invención de la presente solicitud, pero tiene una estructura sustancialmente diferente a partir del mismo debido a una influencia tal como reactividad, una razón de injerto o un componente de copolimerización.

En la polimerización del polímero troncal 2, un monómero distinto del monómero de alilamina modificado que puede obtenerse mediante una reacción entre el monómero de alilamina que tiene al menos un grupo alilo y al menos un grupo amino (a') y el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (b) puede copolimerizarse como un componente de copolimerización. Sólo se requiere que el componente de copolimerización pueda copolimerizarse con el monómero de alilamina modificado anterior, y el tipo del mismo no está particularmente limitado. Sin embargo, los ejemplos preferibles del componente de copolimerización incluyen acrilamida, metacrilamida, dióxido de azufre y ácido acrílico.

La cantidad del componente de copolimerización no está particularmente limitada, pero se usan preferiblemente de 1 a 10000 moles del componente de copolimerización, y se usan de manera particularmente preferible de 10 a 1000 moles del componente de copolimerización con respecto a 100 moles del monómero de alilamina modificado.

El polímero troncal 2 tiene un grupo hidroxilo en una cadena lateral, y por tanto es muy reactivo con un doble enlace carbono-carbono en el monómero etilénicamente insaturado (c). Una estructura de cadena lateral derivada del monómero etilénicamente insaturado (c) o un grupo funcional puede injertarse en el polímero troncal usando un átomo de carbono adyacente al grupo hidroxilo como punto de partida.

El peso molecular y el número de las unidades de repetición del polímero troncal 2 no están particularmente limitados, pero son habitualmente de manera preferible similares al peso molecular y número de las unidades de repetición del polímero troncal 1.

[(c) Monómero etilénicamente insaturado]

Mediante la polimerización de injerto del monómero etilénicamente insaturado (c) con el polímero troncal 1 o el polímero troncal 2, puede obtenerse el polímero de injerto de poliamina de la primera o segunda invención de la presente solicitud. Sólo se requiere que el monómero etilénicamente insaturado (c) contenga al menos un doble enlace etilénicamente insaturado, y no se impone otra limitación. Sin embargo, el monómero etilénicamente insaturado (c) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en un monómero de vinilo, un monómero de estireno, un monómero de metacrilato, un monómero de acrilato, un monómero de acrilamida, un monómero de alilo, un monómero de dialilo y un ácido carboxílico insaturado.

El peso molecular del monómero etilénicamente insaturado (c) no está particularmente limitado, pero es preferiblemente desde 28 hasta 1100, y de manera particularmente preferible desde 28 hasta 500 desde un punto de

vista de una eficiencia de injerto o similar.

El número de los átomos de carbono en el monómero etilénicamente insaturado (c) no está particularmente limitado, pero es preferiblemente desde 2 hasta 50, y de manera particularmente preferible desde 2 hasta 30.

Los ejemplos más específicos del monómero etilénicamente insaturado (c) preferiblemente usado en la presente invención incluyen estireno, divinilbenceno, p-estirenosulfonato de sodio hidratado, cloruro de vinilbenciltrimetilamonio, acetato de vinilo, 1-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, acrilonitrilo, clorhidrato de alilamina, diclorhidrato de alilamina, clorhidrato de dimetildiamina, cloruro de dialildimetilamonio, particularmente una disolución acuosa al 60% de los mismos, dimetilacrilamida, hidroxietilacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, sal cuaternaria de dimetilaminopropilacrilamida y metilo, N-(3-dimetilaminopropil)metacrilamida, metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo, acrilato de metilo y acrilato de butilo. Entre estos monómeros, dimetilacrilamida, cloruro de dialildimetilamonio, estireno, acrilonitrilo, y similares son particularmente preferibles desde un punto de vista de reactividad con un átomo de carbono adyacente a un grupo hidroxilo en el polímero troncal, utilidad de un grupo en un extremo de una cadena lateral después del injerto, o similares.

La estructura química, el número CAS, o similar de cada uno de estos monómeros es obvio para un experto en la técnica y, por tanto, se omitirá la descripción del mismo.

El monómero etilénicamente insaturado (c) puede usarse individualmente o en combinación de dos o más tipos del mismo según un propósito de la presente invención. Cuando se usa el monómero etilénicamente insaturado (c) en combinación de dos o más tipos del mismo, todos los monómeros pueden corresponder a los ejemplos preferibles anteriores, o sólo algunos monómeros pueden corresponder a los ejemplos preferibles anteriores.

El polímero de injerto de poliamina de la primera o segunda invención de la presente solicitud puede usarse de manera adecuada para diversos usos debido a que un grupo deseado puede introducirse en un extremo de una cadena lateral de un compuesto polimérico que tiene una cadena principal relativamente estable. Particularmente, el polímero de injerto de poliamina en las invenciones primera y segunda de la presente solicitud pueden controlar de manera adecuada y fácil la reactividad con una sustancia específica y una propiedad de dispersión/agregación en un medio específico, y puede usarse adecuadamente para un uso tal como una tinta de impresión, una pintura, un agente dipersante tal como un pigmento, una sustancia farmacéutica/de administración de fármaco, un eliminador de iones metálicos, o separación o concentración de una sustancia de rastro de sangre.

El polímero de injerto de poliamina de la primera o segunda invención de la presente solicitud puede mantener una parte de los grupos amino del compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a) o el monómero de alilamina (a') si se desea, por tanto, puede tener tanto una propiedad como poliamina tal como reactividad, una propiedad básica, o una propiedad de carga y la propiedad anterior como un polímero de injerto de poliamina, y son adecuados para aplicación en diversos usos que requieren particularmente control de reactividad o una propiedad de dispersión/agregación.

Además, el polímero de injerto de poliamina de la primera o segunda invención de la presente solicitud puede producirse de manera segura y estable con bajo coste de introducción y un funcionamiento sencillo, y tiene un alto valor práctico.

Además, el polímero de injerto de poliamina de la segunda invención de la presente solicitud puede controlar una razón de injerto de manera relativamente fácil, y puede obtenerse fácilmente un polímero de injerto de poliamina que tiene una estructura deseada.

El polímero de injerto de poliamina de la primera invención de la presente solicitud se produce preferiblemente mediante un método para producir la tercera invención de la presente solicitud descrita a continuación, pero no se limita a lo mismo, y puede producirse mediante otro método.

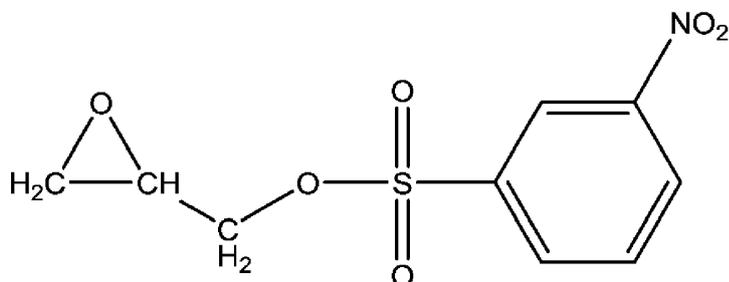
El polímero de injerto de poliamina de la segunda invención de la presente solicitud se produce preferiblemente mediante un método para producir la cuarta invención de la presente solicitud descrita a continuación, pero no se limita a lo mismo, y puede producirse mediante otro método.

[Método para producir polímero de injerto de poliamina]

Un método para producir el polímero de injerto de poliamina de la tercera invención de la presente solicitud comprende la etapa de añadir (c) un monómero etilénicamente insaturado y un iniciador de la polimerización radicalaria a un derivado de poliamina que puede obtenerse mediante una reacción entre (a) un compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino y (b) un compuesto que tiene al menos un grupo epoxi para polimerizar en un disolvente polar,

en el que el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi es al menos un compuesto seleccionado de óxido de etileno, glicidol, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de 2,3-butileno, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxihexadecano, glicidil metil éter, etil glicidil éter, glicidil isopropil éter, isocianurato de triglicidilo, epiclorhidrina, epibromohidrina, 2-

(clorometil)-1,2-epoxibutano, 1,2-epoxiciclopentano, 1,2-epoxiciclohexano, 3,4-epoxitetrahydrofurano, óxido de estireno, glicidil fenil éter, 4-glicidiloxicarbazol, 1,2:3,4-diepoxibutano, diglicidil éter de 1,4-butanodiol, diglicidil éter de etilenglicol, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil(dimetoxi)metilsilano, 1,2-epoxi-1H, 1H, 2H, 3H, 3H-heptadecafluoroundecano, ácido succínico epoxídico, butirato de glicidilo, N-glicidilftalamida, nitrobenzulfonato de glicidilo que tiene la siguiente fórmula

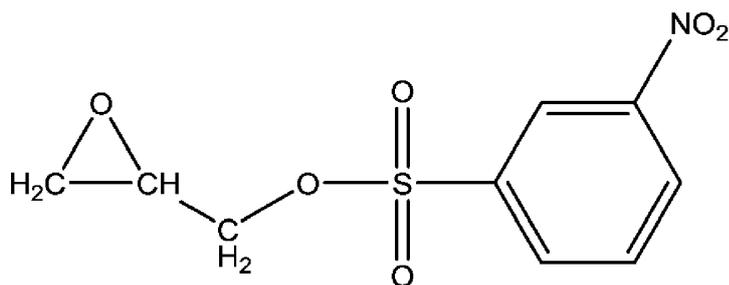


y p-toluenosulfonato de glicidilo.

El compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a), el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (b), el polímero troncal 1 (derivado de poliamina que puede obtenerse mediante una reacción entre el compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a) y el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (b)), y el monómero etilénicamente insaturado (c) usado en un método para producir la tercera invención de la presente solicitud son los mismos que los usados en la primera invención de la presente solicitud, y se han descrito anteriormente detalles de los mismos en relación con la primera invención de la presente solicitud.

Un método para producir el polímero de injerto de poliamina de la cuarta invención de la presente solicitud comprende la etapa de añadir (c) un monómero etilénicamente insaturado y un iniciador de la polimerización radicalaria a un derivado de poliamina que puede obtenerse polimerizando un monómero de alilamina modificado que puede obtenerse mediante una reacción entre (a') un monómero de alilamina que tiene al menos un grupo alilo y al menos un grupo amino y (b) un compuesto que tiene al menos un grupo epoxi para polimerizar en un disolvente polar, en el que

el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi es al menos un compuesto seleccionado de óxido de etileno, glicidol, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de 2,3-butileno, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxihexadecano, glicidil metil éter, etil glicidil éter, glicidil isopropil éter, isocianurato de triglicidilo, epiclorhidrina, epibromohidrina, 2-(clorometil)-1,2-epoxibutano, 1,2-epoxiciclopentano, 1,2-epoxiciclohexano, 3,4-epoxitetrahydrofurano, óxido de estireno, glicidil fenil éter, 4-glicidiloxicarbazol, 1,2:3,4-diepoxibutano, diglicidil éter de 1,4-butanodiol, diglicidil éter de etilenglicol, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil(dimetoxi)metilsilano, 1,2-epoxi-1H, 1H, 2H, 3H, 3H-heptadecafluoroundecano, ácido succínico epoxídico, butirato de glicidilo, N-glicidilftalamida, nitrobenzulfonato de glicidilo que tiene la siguiente fórmula



y p-toluenosulfonato de glicidilo.

El método de la cuarta invención de la presente solicitud es diferente del método de la tercera invención de la presente solicitud en que el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (b) reacciona no con el compuesto polimérico (a) sino con el monómero (a').

El monómero de alilamina que tiene al menos un grupo alilo y al menos un grupo amino (a'), el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi (b), el monómero de alilamina modificado que puede obtenerse mediante una reacción entre el monómero de alilamina (a') y el compuesto (b), el polímero troncal 2 (derivado de poliamina que puede obtenerse polimerizando el monómero de alilamina modificado) y el monómero etilénicamente insaturado (c) usado en un método para producir la cuarta invención de la presente solicitud son los mismos que los usados en la segunda invención de la presente solicitud, y se han descrito anteriormente detalles de los mismos en relación con la segunda invención de la presente solicitud.

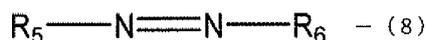
[Disolvente polar]

El disolvente polar usado en la tercera o cuarta invención de la presente solicitud no está particularmente limitado, y puede seleccionarse apropiadamente según un monómero usado para polimerización, condiciones de polimerización, y similares. Sin embargo, por ejemplo, puede usarse un disolvente que tiene una constante dieléctrica de 5 o más. Como disolvente polar, puede usarse un disolvente polar prótico tal como agua, etanol o ácido acético, y puede usarse un disolvente polar aprótico tal como acetonitrilo o acetona. Entre estos disolventes, se usa agua preferiblemente desde un punto de vista de facilidad de una reacción, seguridad, coste, o similares.

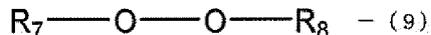
[Iniciador de la polimerización radicalaria]

Sólo se requiere que el iniciador de la polimerización radicalaria usado en la tercera o cuarta invención de la presente solicitud sea capaz de generar un radical mediante estimulación tal como calor, luz u oxidación-reducción en condiciones de polimerización de injerto, y no se impone otra limitación. En las invenciones tercera y cuarta de la presente solicitud, como iniciador de la polimerización radicalaria, un iniciador de la polimerización seleccionado del grupo que consiste en un iniciador de tipo azo representado por la fórmula general (8) (en la fórmula, R_5 y R_6 son cada uno independientemente un grupo orgánico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un grupo orgánico que tiene de 4 a 7 átomos de carbono, y preferiblemente tienen un grupo amino, un grupo amidino o un grupo imidazolilo), un iniciador de tipo peróxido representado por la fórmula general (9) (en la fórmula, R_7 y R_8 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un grupo orgánico que tiene de 4 a 7 átomos de carbono), y un iniciador de tipo persulfato inorgánico representado por la fórmula general (10) (en la fórmula, M es un metal alcalino o amonio, preferiblemente potasio, sodio o amonio) se usa preferiblemente debido al bajo coste y facilidad de manejo.

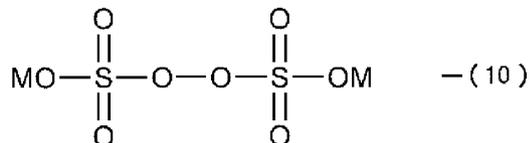
[FÓRMULA 38]



[FÓRMULA 39]

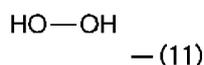


[FÓRMULA 40]

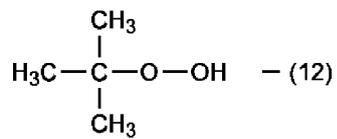


Entre los iniciadores de la polimerización radicalaria, los ejemplos más específicos del iniciador usado preferiblemente en la tercera o cuarta invención de la presente solicitud incluyen peróxido de hidrógeno (remítase a la siguiente fórmula (11) para una estructura química del mismo), hidroperóxido de terc-butilo (TBHP, remítase a la siguiente fórmula (12) para una estructura química del mismo), peróxido de benzoilo (BPO, remítase a la siguiente fórmula (13) para una estructura química del mismo), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metil-propionamidina) (nombre comercial: V-50 fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., remítase a la siguiente fórmula (14) para una estructura química del mismo), 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamidina] hidratada (nombre comercial: VA-057 fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., remítase a la siguiente fórmula (15) para una estructura química del mismo), diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (nombre comercial: VA-044 fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., remítase a la siguiente fórmula (16) para una estructura química del mismo), disulfato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] dihidratado (nombre comercial: VA-046B fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., remítase a la siguiente fórmula (17) para una estructura química del mismo), 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (nombre comercial: VA-061 fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., remítase a la siguiente fórmula (18) para una estructura química del mismo), 2,2'-azobis(2-metilpropionato de metilo) (nombre comercial: V-601 fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., remítase a la siguiente fórmula (19) para una estructura química del mismo), persulfato de amonio (APS, remítase a la siguiente fórmula (20) para una estructura química del mismo), persulfato de potasio (KPS, remítase a la siguiente fórmula (21) para una estructura química del mismo) y persulfato de sodio (SPS, remítase a la siguiente fórmula (22) para una estructura química del mismo). Entre estos iniciadores, persulfato de amonio, persulfato de potasio y persulfato de sodio son los más preferibles debido al bajo coste y fácil manejo.

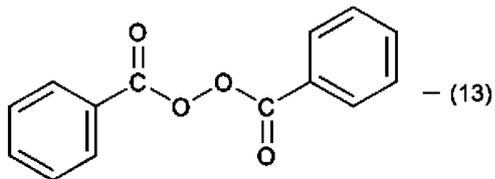
[FÓRMULA 41]



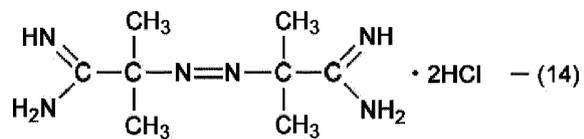
[FÓRMULA 42]



5 [FÓRMULA 43]

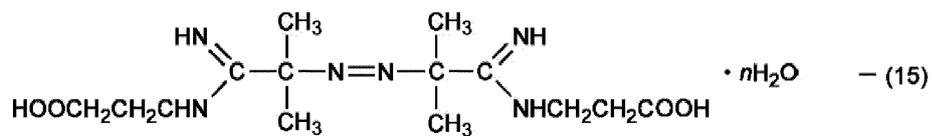


[FÓRMULA 44]

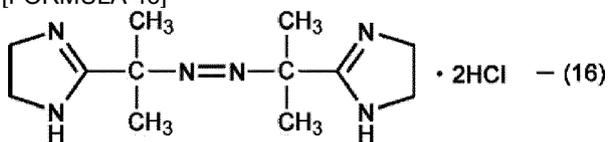


10

[FÓRMULA 45]

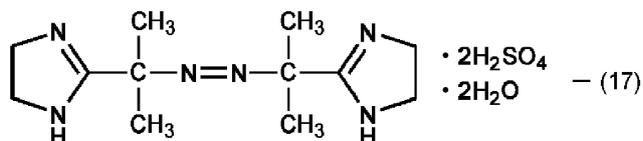


[FÓRMULA 46]



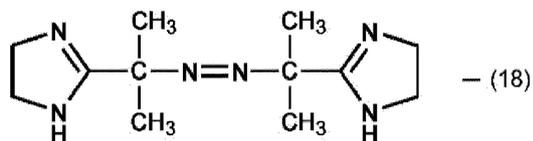
15

[FÓRMULA 47]

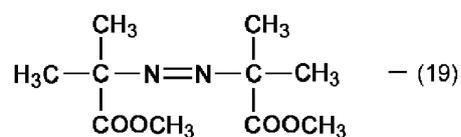


20

[FÓRMULA 48]

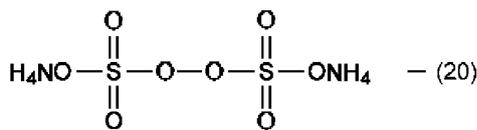


[FÓRMULA 49]

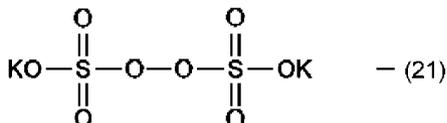


25

[FÓRMULA 50]

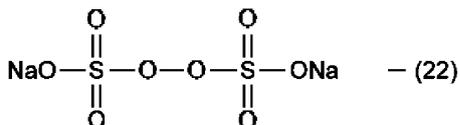


[FÓRMULA 51]



5

[FÓRMULA 52]



10 En el método para producir la tercera o cuarta invención de la presente solicitud, la temperatura de polimerización en la etapa para añadir el monómero etilénicamente insaturado (c) y un iniciador de la polimerización radicalaria al polímero troncal para polimerización no está particularmente limitado, pero se usa preferiblemente una disolución de derivado de poliamina en un intervalo de temperatura de desde 0 hasta 100°C. La disolución de derivado de poliamina en un intervalo de temperatura de desde 5 hasta 80°C es más preferible, y la disolución de derivado poliamina en un intervalo de temperatura de desde 10 hasta 60°C es particularmente preferible.

15 La polimerización de injerto en condiciones suaves a una temperatura tan relativamente baja apenas se ha logrado en la técnica anterior, y es un efecto técnico notable más allá de la predicción por un experto en la técnica. Al mismo tiempo, la polimerización de injerto es un efecto técnico que tiene un alto valor práctico en que la polimerización de injerto puede realizarse de manera segura y estable con un menor coste de introducción que la técnica anterior y un funcionamiento sencillo.

20 En el método para producir la tercera o cuarta invención de la presente solicitud, el pH (dependiendo del pKa de cada uno de los componentes) de la disolución de reacción (disolución de derivado de poliamina) en la etapa para añadir el monómero etilénicamente insaturado (c) y un iniciador de la polimerización radicalaria al polímero troncal para la polimerización no está particularmente limitado, pero el pH es preferiblemente 0 o más desde un punto de vista del avance eficiente de la polimerización de injerto. El pH es más preferiblemente 4 o más, y de manera particularmente preferible 7 o más.

30 Ejemplos

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalles con referencia a los ejemplos. El alcance de la presente invención no está limitado por estos ejemplos de ninguna manera.

35 <Medición del peso molecular promedio en peso de copolímero>

El peso molecular promedio en peso (Mw) de un copolímero se midió mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando un cromatógrafo de líquidos de alta resolución fabricado por Hitachi. Como bomba de trayectoria de flujo, se usó una bomba inerte Hitachi L-2130. Como detector, se usó un dispositivo Hitachi Chromaster (marga registrada) 5450. Se usó una columna obtenida conectando un pack Asahi de filtración en gel tipo GS-220HQ (peso molecular de límite de exclusión: 3.000) y GS-620HQ (peso molecular de límite de exclusión: 2.000.000) juntos. Se ajustaron las muestras a una concentración de 0,5 g/100 ml con un eluyente, y se usaron 20 µl del mismo. Como eluyente, se usó una disolución acuosa de cloruro de sodio 0,4 mol/l. La temperatura de columna era de 30°C, y la velocidad de flujo era de 1,0 ml/min. Se determinó la curva de calibración usando polietilenglicol que tiene un peso molecular de 106, 194, 420, 615, 1010, 1970, 3930, 7920, 12140, 18380, 21300, 25240, 50630, 77360, 116300, 199800, 278000, 454000 o 895500 como muestra patrón. El peso molecular promedio en peso (Mw) de un copolímero se determinó basándose en la curva de calibración.

45 <Medición del pH de la disolución de reacción>

50 El pH de una disolución de reacción se midió usando un medidor de pH (B-212 fabricado por Horiba Ltd.). La disolución de reacción a 25°C se añadió gota a gota a un sensor, y se usó un valor numérico después de un minuto.

(Ejemplo 1) Producción de polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y dimetilacrilamida

Se añadió gota a gota óxido de propileno (2 equivalentes con respecto a amina) a polialilamina al 20% en masa (peso molecular promedio en peso: 3000) mientras que la polialilamina se enfriaba con agua helada y se agitaba. Después de una reacción a 20°C durante 24 horas, se concentró la disolución para obtener polialilamina modificada con óxido de propileno como una disolución acuosa.

Se extrajo una parte de la disolución resultante, y se añadió ácido clorhídrico al 35% en masa a la misma para la neutralización para obtener una sal de adición. Después de eso, se realizó la reprecipitación con tetrahidrofurano, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 1 ilustra un espectro infrarrojo del sólido pulverulento blanco resultante. En la medición de IR, se observó un pico derivado de un grupo metilo alrededor de 2969 cm^{-1} , y se redujo un pico derivado de un grupo amino alrededor de 1637 cm^{-1} . Estos resultados apoyan la generación de polialilamina modificada con óxido de propileno.

El peso molecular promedio en peso mediante medición de GPC era de 3800. La figura 2 ilustra un diagrama de GPC obtenido en esta medición.

Se añadió agua a polialilamina modificada con óxido de propileno al 42% en masa preparada según el método anterior de manera que la concentración se volvió del 14% en masa, y se agitó la disolución resultante a 20°C. La disolución de reacción tenía un pH de 10. Posteriormente, cada uno de dimetilacrilamida al 65% en masa (3 equivalentes con respecto a amina) y 12,01 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (10% en moles con respecto a monómero) se añadió a la misma de manera dividida, y se realizó la polimerización durante 24 horas para obtener un polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y dimetilacrilamida como una disolución acuosa.

El peso molecular promedio en peso mediante medición de GPC era de 120000. La figura 3 ilustra un diagrama de GPC obtenido en esta medición.

A una parte de la disolución resultante, se le añadió hidróxido de sodio al 25% en masa. Después de eso, se realizó la reprecipitación con tetrahidrofurano, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se disolvió el sólido pulverulento blanco resultante en agua, y se le añadió al mismo ácido clorhídrico al 35% en masa para la neutralización para obtener una sal de adición. Después de eso, se realizó la reprecipitación con acetona, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se disolvió el sólido individual blanco resultante en agua, y se añadió al mismo hidróxido de sodio al 25% en masa. Se concentró la disolución resultante, y luego se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Las figuras 4 a 6 ilustran un diagrama de GPC, un espectro infrarrojo y ^1H -RMN del sólido blanco resultante.

Como resultado de la medición de GPC, el peso molecular promedio en peso era de 322000. La absorción derivada de un grupo amida se observó a 1617 cm^{-1} en el espectro infrarrojo. Como resultado de la medición de ^1H -RMN, un pico derivado de un grupo metilo en la estructura de polialilamina modificada con óxido de propileno se obtuvo alrededor de 1,2 ppm, y un pico derivado de un grupo metilo en la estructura de dimetilacrilamida se obtuvo alrededor de 2,9 a 3,1 ppm. La razón de integración del mismo era de 1,00:11,50. Estos resultados apoyan la generación de un polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y dimetilacrilamida.

(Ejemplo 2) Producción de polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y cloruro de dialildimetilamonio

Se añadió agua a polialilamina modificada con óxido de propileno al 50% en masa preparada de una manera similar al ejemplo 1 de manera que la concentración se volvió del 30% en masa, y se agitó la disolución resultante a 20°C. La disolución de reacción tenía un pH de 10. Posteriormente, se añadió a la misma cloruro de dialildimetilamonio al 65% en masa (3 equivalentes con respecto a amina). Además, 96,08 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (20% en moles con respecto a monómero) se añadió a la misma de manera dividida, y se realizó la polimerización durante 72 horas para obtener un polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y cloruro de dialildimetilamonio como una disolución acuosa.

El peso molecular promedio en peso mediante medición de GPC era de 24000. La figura 7 ilustra un diagrama de GPC obtenido en esta medición.

Se extrajo una parte de la disolución resultante, se realizó la reprecipitación con etanol, y se recogió un filtrado mediante filtración. Después de eso, se concentró la disolución, y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se disolvió el sólido de color amarillo pálido resultante en agua. Después de eso, se realizó la reprecipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Las figuras 8 a 10 ilustran un diagrama de GPC, un espectro infrarrojo y ^1H -RMN del sólido pulverulento blanco resultante.

Como resultado de la medición de GPC, el peso molecular promedio en peso era de 4800. La absorción derivada de un grupo metilo en la estructura de cloruro de dialildimetilamonio se observó alrededor de 3010 cm^{-1} en el espectro infrarrojo. Como resultado de la medición de ^1H -RMN, un pico derivado de un grupo metilo en la estructura de polialilamina modificada con óxido de propileno se obtuvo alrededor de 1,2 ppm, y un pico derivado de un grupo metilo

en la estructura de cloruro de dialildimetilamonio se observó alrededor de 3,15 a 3,33 ppm. Estos resultados apoyan la generación de un polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y cloruro de dialildimetilamonio.

5 (Ejemplo 3) Producción de polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y estireno

Se añadió gota a gota óxido de propileno (0,1 equivalentes con respecto a amina) a polialilamina al 20% en masa mientras que la polialilamina se enfriaba con agua helada y se agitaba. Después de una reacción a 20°C durante 24 horas, se concentró la disolución para obtener polialilamina modificada con óxido de propileno como una disolución acuosa.

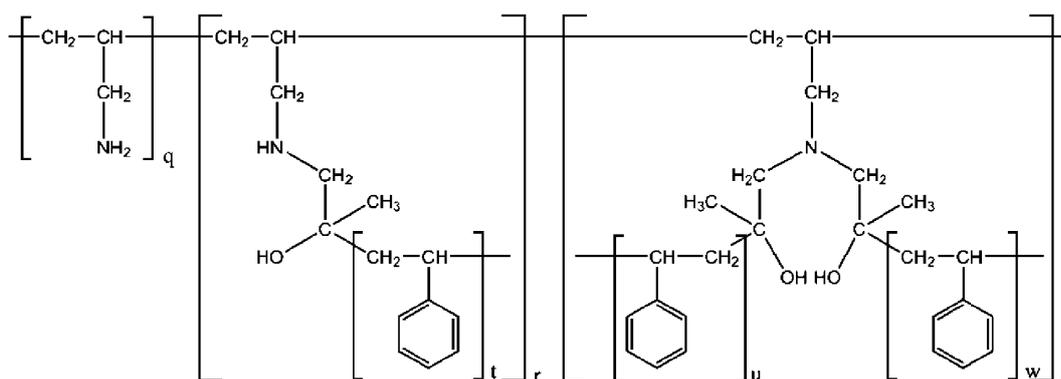
Se añadió agua a la polialilamina modificada con óxido de propileno de manera que la concentración se volvió del 20% en masa, luego se añadió a la misma estireno (0,3 equivalentes con respecto a amina), y se agitó la disolución resultante a 20°C. La disolución de reacción tenía un pH de 12. Después de eso, se añadieron a la misma 12,01 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (20% en moles con respecto a monómero), y se realizó la polimerización durante 24 horas. Después de eso, se calentó la disolución resultante a 70°C durante 24 horas para obtener un polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y estireno. El polímero de injerto tenía un diámetro de partícula promedio de 120 nm.

Se extrajo una parte de la disolución de color blanco lechoso resultante, se realizó la reprecipitación con tetrahidrofurano, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se lavó el sólido de color amarillo pálido resultante con agua. Después de eso, se separó por filtración el sólido y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se dispersó el sólido pulverulento blanco resultante en agua. Después de eso, se añadió al mismo salicilaldehído, se realizó la precipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 11 ilustra un espectro infrarrojo del sólido pulverulento amarillo resultante.

La absorción derivada de un anillo aromático se observó alrededor de 696 cm⁻¹ en el espectro infrarrojo. La absorción derivada de un grupo imino en la estructura de un producto de reacción de polialilamina modificada con óxido de propileno y salicilaldehído se observó a 1627 cm⁻¹. Estos resultados apoyan la generación de un polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y estireno.

A partir de los materiales de partida, los resultados del análisis anterior, y similares, se estimó que el polímero de injerto obtenido tenía una estructura de la siguiente fórmula (q, r, s, t, u y w son cada uno independientemente un número entero positivo).

35 [FÓRMULA 53]



40 (Ejemplo 4) Producción de polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y dimetilacrilamida (producción a pH 7)

Se añadió agua a polialilamina modificada con óxido de propileno al 42% en masa preparada de una manera similar al ejemplo 1 de manera que la concentración se volvió del 14% en masa, y se agitó la disolución resultante a 20°C. Posteriormente, se añadió a la misma ácido clorhídrico al 35% en masa para ajustar el pH a 7. Cada uno de dimetilacrilamida (3 equivalentes con respecto a amina) y 12,01 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (10% en moles con respecto a monómero) se añadió a la misma de manera dividida, y se realizó la polimerización durante 24 horas para obtener un polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y dimetilacrilamida como una disolución acuosa.

El peso molecular promedio en peso mediante medición de GPC era de 210000. La figura 12 ilustra un diagrama de GPC obtenido en esta medición.

A una parte de la disolución resultante, se le añadió hidróxido de sodio al 25% en masa. Después de eso, se realizó la reprecipitación con tetrahidrofurano, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se disolvió el sólido pulverulento blanco resultante en agua, y se añadió al mismo ácido clorhídrico al 35% en masa para la neutralización para obtener una sal de adición. Después de eso, se realizó la reprecipitación con acetona, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 13 ilustra un espectro infrarrojo del sólido individual pulverulento blanco resultante.

La absorción derivada de un grupo amida se observó a 1617 cm^{-1} en el espectro infrarrojo. Un punto de inflexión derivado de la polialilamina modificada con óxido de propileno se obtuvo alrededor de pH 3 y pH 8 mediante valoración potenciométrica. Estos resultados apoyan la generación de un polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y dimetilacrilamida.

(Ejemplo 5) Producción de polímero de injerto de polialilamina modificada con epoxioctano y cloruro de dialildimetilamonio

Se añadió agua a polialilamina al 20% en masa de manera que la concentración se volvió del 13% en masa, y se añadió gota a gota a la misma epoxioctano (0,1 equivalentes con respecto a amina) mientras que la disolución se enfriaba con agua helada y se agitaba. Después de la adición gota a gota, se dejó que la disolución reaccionara a 40°C durante 24 horas, y luego se concentró para obtener polialilamina modificada con epoxioctano como una disolución acuosa.

Se extrajo una parte de la disolución resultante, y se añadió a la misma ácido clorhídrico al 35% en masa para la neutralización para obtener una sal de adición. Después de eso, se realizó la reprecipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 14 ilustra un espectro infrarrojo del sólido pulverulento blanco resultante. En la medición de IR, se observó un pico derivado de un grupo hidroxilo alrededor de 1120 cm^{-1} . Estos resultados apoyan la generación de polialilamina modificada con epoxioctano.

Se añadió agua al polialilamina modificada con epoxioctano al 30% en masa preparada según el método anterior de manera que la concentración se volvió del 19% en masa, y se agitó la disolución resultante a 20°C. La disolución de reacción tenía un pH de 12. Posteriormente, cada uno de cloruro de dialildimetilamonio al 65% en masa (3 equivalentes con respecto a amina) y 14,42 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (10% en moles con respecto a monómero) se añadió a la misma de manera dividida, y se realizó la polimerización durante 24 horas. Después de eso, se añadieron adicionalmente a la misma de manera dividida 14,42 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (10% en moles con respecto a monómero) para obtener un polímero de injerto de polialilamina modificada con epoxioctano y cloruro de dialildimetilamonio como una disolución acuosa.

Se extrajo una parte de la disolución resultante, y se neutralizó con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 25% en masa. Después de eso, se realizó la reprecipitación con etanol, y se recogió un filtrado mediante filtración. Después de eso, se concentró la disolución, y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se disolvió el sólido de color amarillo pálido resultante en agua. Después de eso, se realizó la reprecipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se disolvió el sólido pulverulento blanco resultante en agua. Después de eso, se añadió al mismo salicilaldehído, se realizó la reprecipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 15 ilustra un espectro infrarrojo del sólido pulverulento amarillo resultante.

La absorción derivada de un grupo metilo en la estructura de cloruro de dialildimetilamonio se observó alrededor de 3010 cm^{-1} en el espectro infrarrojo. La absorción derivada de un grupo imino en la estructura de un producto de reacción de polialilamina modificada con epoxioctano y salicilaldehído se observó a 1627 cm^{-1} . Estos resultados apoyan la generación de un polímero de injerto de polialilamina modificada con epoxioctano y cloruro de dialildimetilamonio.

(Ejemplo 6) Producción de polímero de injerto de polialilamina modificada con diglicidil éter de etilenglicol y cloruro de dialildimetilamonio

Se añadió agua a polialilamina al 20% en masa de manera que la concentración se volvió del 13% en masa, y se añadió gota a gota a la misma diglicidil éter de etilenglicol (0,05 equivalentes con respecto a amina) mientras que la disolución se enfriaba con agua helada y se agitaba. Después de la adición gota a gota, se dejó que la disolución reaccionara a 40°C durante 24 horas, y luego se concentró para obtener polialilamina modificada con diglicidil éter de etilenglicol como una disolución acuosa.

Se extrajo una parte de la disolución resultante, y se añadió a la misma ácido clorhídrico al 35% en masa para la neutralización para obtener una sal de adición. Después de eso, se realizó la reprecipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 16 ilustra un espectro infrarrojo del sólido pulverulento blanco resultante. En la medición de IR, se observó un pico derivado de un grupo hidroxilo alrededor de 1120 cm^{-1} . Estos resultados apoyan la generación de polialilamina modificada con diglicidil éter de etilenglicol.

Se añadió agua a polialilamina modificada con diglicidil éter de etilenglicol al 30% en masa preparada según el método anterior de manera que la concentración se volvió del 19% en masa, y se agitó la disolución resultante a 20°C. La disolución de reacción tenía un pH de 12. Posteriormente, cada uno de cloruro de dialildimetilamonio al 65% en masa (3 equivalentes con respecto a amina) y 14,42 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (10% en moles con respecto a monómero) se añadió a la misma de manera dividida, y se realizó la polimerización durante 24 horas para obtener un polímero de injerto de polialilamina modificada con diglicidil éter de etilenglicol y cloruro de dialildimetilamonio como un gel amarillo.

Se extrajo una parte del gel resultante, y se lavó con agua. Después de eso, se separó el gel por filtración y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se dispersó el sólido de color amarillo claro resultante en agua. Después de eso, se añadió al mismo salicilaldehído, se realizó la precipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 17 ilustra un espectro infrarrojo del sólido pulverulento amarillo resultante.

La absorción derivada de un grupo metilo en la estructura de cloruro de dialildimetilamonio se observó alrededor de 3010 cm^{-1} en el espectro infrarrojo. La absorción derivada de un grupo imino en la estructura de un producto de reacción de polialilamina modificada con diglicidil éter de etilenglicol y salicilaldehído se observó a 1627 cm^{-1} . Estos resultados apoyan la generación de un polímero de injerto de polialilamina modificada con diglicidil éter de etilenglicol y cloruro de dialildimetilamonio.

(Ejemplo 7) Producción de polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de estireno y cloruro de dialildimetilamonio

Se añadió agua a polialilamina al 20% en masa de manera que la concentración se volvió del 13% en masa, y se añadió gota a gota a la misma óxido de estireno (0,1 equivalentes con respecto a amina) mientras que la disolución se enfriaba con agua helada y se agitaba. Después de la adición gota a gota, se dejó que la disolución reaccionara a 40°C durante 24 horas, y luego se concentró para obtener polialilamina modificada con óxido de estireno como una disolución acuosa.

Se extrajo una parte de la disolución resultante, y se añadió a la misma ácido clorhídrico al 35% en masa para la neutralización para obtener una sal de adición. Después de eso, se realizó la reprecipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 18 ilustra un espectro infrarrojo del sólido pulverulento blanco resultante. En la medición de IR, se observó un pico derivado de un grupo hidroxilo alrededor de 1120 cm^{-1} . Estos resultados apoyan la generación de polialilamina modificada con óxido de estireno.

Se añadió agua a polialilamina modificada con óxido de estireno al 30% en masa preparada según el método anterior de manera que la concentración se volvió del 19% en masa, y se agitó la disolución resultante a 20°C. La disolución de reacción tenía un pH de 12. Posteriormente, cada uno de cloruro de dialildimetilamonio al 65% en masa (3 equivalentes con respecto a amina) y 14,42 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (10% en moles con respecto a monómero) se añadió a la misma de manera dividida, y se realizó la polimerización durante 24 horas. Después de eso, se añadieron adicionalmente a la misma de manera dividida 14,42 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (10% en moles con respecto a monómero) para obtener un polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de estireno y cloruro de dialildimetilamonio como una disolución acuosa.

Se extrajo una parte de la disolución resultante, y se neutralizó con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 25% en masa. Después de eso, se realizó la reprecipitación con etanol, y se recogió un filtrado mediante filtración. Después de eso, se concentró la disolución, y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se disolvió el sólido de color amarillo pálido resultante en agua. Después de eso, se realizó la reprecipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se disolvió el sólido pulverulento blanco resultante en agua. Después de eso, se añadió al mismo salicilaldehído, se realizó la reprecipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 19 ilustra un espectro infrarrojo del sólido pulverulento amarillo resultante.

La absorción derivada de un grupo metilo en la estructura de cloruro de dialildimetilamonio se observó alrededor de 3010 cm^{-1} en el espectro infrarrojo. La absorción derivada de un grupo imino en la estructura de un producto de reacción de polialilamina modificada con óxido de estireno y salicilaldehído se observó a 1627 cm^{-1} . Estos resultados apoyan la generación de un polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de estireno y cloruro de dialildimetilamonio.

(Ejemplo 8) Producción de polímero de injerto de polialilamina modificada con butirato de glicidilo y cloruro de dialildimetilamonio

Se añadió agua a polialilamina al 20% en masa de manera que la concentración se volvió del 13% en masa, y se añadió gota a gota a la misma butirato de glicidilo (0,1 equivalentes con respecto a amina) mientras que la disolución

se enfriaba con agua helada y se agitaba. Después de la adición gota a gota, se dejó que la disolución reaccionara a 40°C durante 24 horas, y luego se concentró para obtener polialilamina modificada con butirato de glicidilo como una disolución acuosa.

5 Se extrajo una parte de la disolución resultante, y se añadió a la misma ácido clorhídrico al 35% en masa para la neutralización para obtener una sal de adición. Después de eso, se realizó la reprecipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 20 ilustra un espectro infrarrojo del sólido pulverulento blanco resultante. En la medición de IR, se observó un pico derivado de un grupo hidroxilo alrededor de 1120 cm⁻¹. Estos resultados apoyan la generación de polialilamina modificada con butirato de glicidilo.

15 Se añadió agua a polialilamina modificada con butirato de glicidilo al 30% en masa preparada según el método anterior de manera que la concentración se volvió del 19% en masa, y se agitó la disolución resultante a 20°C. La disolución de reacción tenía un pH de 12. Posteriormente, cada uno de cloruro de dialildimetilamonio al 65% en masa (3 equivalentes con respecto a amina) y 14,42 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (10% en moles con respecto a monómero) se añadió a la misma de manera dividida, y se realizó la polimerización durante 24 horas. Después de eso, se añadieron adicionalmente a la misma de manera dividida 14,42 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (10% en moles con respecto a monómero) para obtener un polímero de injerto de polialilamina modificada con butirato de glicidilo y cloruro de dialildimetilamonio como una disolución acuosa.

20 Se extrajo una parte de la disolución resultante, y se neutralizó con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 25% en masa. Después de eso, se realizó la reprecipitación con etanol, y se recogió un filtrado mediante filtración. Después de eso, se concentró la disolución, y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se disolvió el sólido de color amarillo pálido resultante en agua. Después de eso, se realizó la reprecipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se disolvió el sólido pulverulento blanco resultante en agua. Después de eso, se añadió al mismo salicilaldehído, se realizó la reprecipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 21 ilustra un espectro infrarrojo del sólido pulverulento amarillo resultante.

25 La absorción derivada de un grupo metilo en la estructura de cloruro de dialildimetilamonio se observó alrededor de 3010 cm⁻¹ en el espectro infrarrojo. La absorción derivada de un grupo imino en la estructura de un producto de reacción de polialilamina modificada con butirato de glicidilo y salicilaldehído se observó a 1627 cm⁻¹. Estos resultados apoyan la generación de un polímero de injerto de polialilamina modificada con butirato de glicidilo y cloruro de dialildimetilamonio.

30 (Ejemplo 9) Producción de polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y estireno

35 Se añadió agua a la polialilamina modificada con óxido de propileno preparada de una manera similar al ejemplo 3 de manera que la concentración se volvió del 20% en masa, luego se añadió a la misma estireno (0,3 equivalentes con respecto a amina), y se agitó la disolución resultante a 20°C. La disolución de reacción tenía un pH de 12. Después de eso, se añadieron a la misma 12,53 g de disolución acuosa de SPS al 28,5% en masa (20% en moles con respecto a monómero), y se realizó la polimerización durante 24 horas. Después de eso, se calentó la disolución resultante a 70°C durante 24 horas para obtener un polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y estireno. El polímero de injerto tenía un diámetro de partícula promedio de 135 nm.

40 Se extrajo una parte de la disolución de color blanco lechoso resultante, se realizó la reprecipitación con tetrahidrofurano, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se lavó el sólido de color amarillo pálido resultante con agua. Después de eso, se separó por filtración el sólido y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se dispersó el sólido pulverulento blanco resultante en agua. Después de eso, se añadió al mismo salicilaldehído, se realizó la precipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 22 ilustra un espectro infrarrojo del sólido pulverulento amarillo resultante.

45 La absorción derivada de un anillo aromático se observó alrededor de 696 cm⁻¹ en el espectro infrarrojo. La absorción derivada de un grupo imino en la estructura de un producto de reacción de polialilamina modificada con óxido de propileno y salicilaldehído se observó a 1627 cm⁻¹. Estos resultados apoyan la generación de un polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y estireno.

50 (Ejemplo 10) Producción de polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y estireno

55 Se añadió agua a la polialilamina modificada con óxido de propileno preparada de una manera similar al ejemplo 3 de manera que la concentración se convirtió en el 20% en masa, luego se añadió a la misma estireno (0,3 equivalentes con respecto a amina), y se agitó la disolución resultante a 80°C. La disolución de reacción tenía un pH de 12. Después de eso, se añadieron gota a gota a la misma 12,01 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (20% en moles con respecto a monómero), y se realizó la polimerización durante 24 horas para obtener un polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y estireno. El polímero de injerto tenía un diámetro de partícula promedio de 144 nm.

5 Se extrajo una parte de la disolución de color blanco lechoso resultante, se realizó la reprecipitación con tetrahidrofurano, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se lavó el sólido de color amarillo pálido resultante con agua. Después de eso, se separó por filtración el sólido y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se dispersó el sólido pulverulento blanco resultante en agua. Después de eso, se añadió al mismo salicilaldehído, se realizó la precipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 23 ilustra un espectro infrarrojo del sólido pulverulento amarillo resultante.

10 La absorción derivada de un anillo aromático se observó alrededor de 696 cm⁻¹ en el espectro infrarrojo. La absorción derivada de un grupo imino en la estructura de un producto de reacción de polialilamina modificada con óxido de propileno y salicilaldehído se observó a 1627 cm⁻¹. Estos resultados apoyan la generación de un polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y estireno.

15 (Ejemplo 11) Producción de polímero de injerto de polidialilamina modificada con glicidol y cloruro de dialildimetilamonio

20 Se añadió agua a dialilamina de manera que la concentración se convirtió en el 79% en masa, y se añadió gota a gota a la misma glicidol (1 equivalente con respecto a amina) mientras que la disolución se enfriaba con agua helada y se agitaba. Después de la adición gota a gota, se dejó que la disolución reaccionara a 45°C durante 24 horas, y luego se concentró para obtener dialilamina modificada con glicidol como una disolución acuosa.

25 A dialilamina modificada con glicidol al 78% en masa, se le añadió ácido clorhídrico al 35% en masa (1 equivalente con respecto a amina). Después de eso, se añadió agua a la misma de manera que la concentración se convirtió en el 50% en masa. Se calentó la disolución resultante hasta 60°C, diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (6% en moles con respecto a monómero) se añadió a la misma de manera dividida, y se realizó la polimerización durante 24 horas. Se purificó la disolución resultante mediante electrodiálisis para obtener polidialilamina modificada con glicidol como una disolución acuosa.

30 Se extrajo una parte de la disolución resultante, se realizó la reprecipitación con acetona, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 24 ilustra un espectro infrarrojo del sólido pulverulento blanco resultante. En la medición de IR, se observó un pico derivado de un grupo hidroxilo alrededor de 1035 cm⁻¹. Estos resultados apoyan la generación de polidialilamina modificada con glicidol.

35 El peso molecular promedio en peso mediante medición de GPC era de 20000. La figura 25 ilustra un diagrama de GPC obtenido en esta medición.

40 Se añadió agua a polidialilamina modificada con glicidol al 43% en masa preparada según el método anterior de manera que la concentración se convirtió en el 30% en masa, y se agitó la disolución resultante a 20°C. La disolución de reacción tenía un pH de 11. Posteriormente, cada uno de cloruro de dialildimetilamonio al 65% en masa (3 equivalentes con respecto a amina) y 36,04 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (10% en moles con respecto a monómero) se añadió a la misma de manera dividida, y se realizó la polimerización durante 24 horas. Después de eso, se añadieron adicionalmente a la misma de manera dividida 36,04 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (10% en moles con respecto a monómero), y se realizó la polimerización a 50°C durante 24 horas para obtener un polímero de injerto de polidialilamina modificada con glicidol y cloruro de dialildimetilamonio como una disolución acuosa.

45 El peso molecular promedio en peso mediante medición de GPC era de 84000. La figura 26 ilustra un diagrama de GPC obtenido en esta medición.

50 Se extrajo una parte de la disolución resultante, y se neutralizó con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 25% en masa. Después de eso, se añadió a la misma ácido dodecanoico, se realizó la reprecipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se disolvió el sólido de color amarillo pálido resultante en agua. Después de eso, se realizó la reprecipitación con etanol, y se recogió un filtrado mediante filtración. Después de eso, se concentró la disolución, y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 27 ilustra un espectro infrarrojo del sólido pulverulento blanco resultante.

55 La absorción derivada de un grupo metilo en la estructura de cloruro de dialildimetilamonio se observó alrededor de 3010 cm⁻¹ en el espectro infrarrojo. Un punto de inflexión derivado de polidialilamina modificada con glicidol se obtuvo alrededor de pH 4 y pH 9 mediante valoración potenciométrica. Estos resultados apoyan la generación de un polímero de injerto de polidialilamina modificada con glicidol y cloruro de dialildimetilamonio.

60 (Ejemplo 12) Producción de polímero de injerto de polietilenimina modificada con óxido de propileno y cloruro de dialildimetilamonio

65 Se añadió gota a gota óxido de propileno (0,1 equivalentes con respecto a amina) a polietilenimina al 47% en masa (peso molecular promedio en peso: 2000) mientras que la polietilenimina se agitaba. Se dejó reaccionar la disolución

resultante a 20°C durante 24 horas para obtener una disolución acuosa de polietilenimina modificada con óxido de propileno.

5 Se extrajo una parte de la disolución resultante, y se realizó la medición de IR. La figura 28 ilustra el espectro infrarrojo resultante. En la medición de IR, se observó un pico derivado de un grupo metilo alrededor de 2930 cm^{-1} , y un pico derivado de un grupo amino se observó alrededor de 1580 cm^{-1} . Estos resultados apoyan la generación de polietilenimina modificada con óxido de propileno.

10 Se añadió agua a polietilenimina modificada con óxido de propileno al 50% en masa preparada según el método anterior de manera que la concentración se convirtió en el 14% en masa, y se agitó la disolución resultante a 20°C. La disolución de reacción tenía un pH de 12. Posteriormente, cada uno de cloruro de dialildimetilamonio al 65% en masa (3 equivalentes con respecto a amina) y 31,23 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (10% en moles con respecto a monómero) se añadió a la misma de manera dividida, y se realizó la polimerización durante 24 horas para obtener un polímero de injerto de polietilenimina modificada con óxido de propileno y cloruro de dialildimetilamonio como una disolución acuosa.

15 Se extrajo una parte de la disolución resultante, y se neutralizó con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 25% en masa. Después de eso, se realizó la reprecipitación con etanol, y se recogió un filtrado mediante filtración. Después de eso, se secó la disolución a presión reducida, y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se disolvió el sólido amarillo resultante en agua. Después de eso, se realizó la reprecipitación con 2-propanol, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 29 ilustra un espectro infrarrojo del sólido amarillo resultante.

20 La absorción derivada de un grupo metilo en la estructura de cloruro de dialildimetilamonio se observó alrededor de 3010 cm^{-1} en el espectro infrarrojo. Un punto de inflexión derivado de polietilenimina modificada con óxido de propileno se obtuvo alrededor de pH 10, pH 7, pH 6 y pH 4 mediante valoración potenciométrica. Estos resultados apoyan la generación de un polímero de injerto de polietilenimina modificada con óxido de propileno y cloruro de dialildimetilamonio.

25 (Ejemplo 13) Producción de polímero de injerto de polivinilamina modificada con óxido de propileno y cloruro de dialildimetilamonio

30 Se añadió gota a gota óxido de propileno (0,1 equivalentes con respecto a amina) a polivinilamina al 15% en masa (peso molecular promedio en peso: 150000) mientras que la polivinilamina se agitaba. Después de una reacción a 20°C durante 24 horas, se concentró la disolución para obtener una disolución acuosa de polivinilamina modificada con óxido de propileno al 23% en masa.

35 Se extrajo una parte de la disolución resultante, y se realizó la medición de IR. La figura 30 ilustra el espectro infrarrojo resultante. En la medición de IR, se observó un pico derivado de un grupo metilo alrededor de 2930 cm^{-1} , y un pico derivado de un grupo amino se observó alrededor de 1580 cm^{-1} . Estos resultados apoyan la generación de polivinilamina modificada con óxido de propileno.

40 Se añadió agua a polivinilamina modificada con óxido de propileno al 23% en masa preparada según el método anterior de manera que la concentración se convirtió en el 15% en masa, y se agitó la disolución resultante a 20°C. La disolución de reacción tenía un pH de 12. Posteriormente, cada uno de cloruro de dialildimetilamonio al 65% en masa (3 equivalentes con respecto a amina) y 31,23 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (10% en moles con respecto a monómero) se añadió a la misma de manera dividida, y se realizó la polimerización durante 24 horas para obtener un polímero de injerto de polivinilamina modificada con óxido de propileno y cloruro de dialildimetilamonio como una disolución acuosa.

45 Se extrajo una parte de la disolución resultante, y se neutralizó con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 25% en masa. Después de eso, se realizó la reprecipitación con etanol, y se recogió un filtrado mediante filtración. Después de eso, se secó la disolución a presión reducida, y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se disolvió el sólido amarillo resultante en agua. Después de eso, se realizó la reprecipitación con 2-propanol, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 31 ilustra un espectro infrarrojo del sólido amarillo resultante.

50 La absorción derivada de un grupo metilo en la estructura de cloruro de dialildimetilamonio se observó alrededor de 3010 cm^{-1} en el espectro infrarrojo. Un punto de inflexión derivado de polietilenimina modificada con óxido de propileno se observó alrededor de pH 7 y pH 4 mediante valoración potenciométrica. Estos resultados apoyan la generación de un polímero de injerto de polivinilamina modificada con óxido de propileno y cloruro de dialildimetilamonio.

55 (Ejemplo 14) Producción de polímero de injerto de polidialilamina modificada con óxido de propileno y cloruro de dialildimetilamonio

60 Se añadió agua a dialilamina de manera que la concentración se convirtió en el 78% en masa, y se añadió gota a gota

a la misma óxido de propileno (0,1 equivalentes con respecto a amina) mientras que la disolución se enfriaba con agua helada y se agitaba. Se dejó que la disolución reaccionara a 20°C durante 24 horas para obtener dialilamina modificada con óxido de propileno como una disolución acuosa.

5 A dialilamina modificada con óxido de propileno al 79% en masa, se le añadió ácido clorhídrico al 35% en masa (1 equivalente con respecto a amina) para obtener clorhidrato de dialilamina modificada con óxido de propileno al 59% en masa como una disolución acuosa. Se añadió agua a los 41,33 g resultantes de clorhidrato de dialilamina modificada con óxido de propileno al 59% en masa de manera que la concentración se convirtió en el 7% en masa, y se calentó la disolución resultante hasta 60°C. Después de eso, se añadieron a la misma de manera dividida 123,99 g de clorhidrato de dialilamina modificada con óxido de propileno al 59% en masa y diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (5,6% en moles con respecto a monómero), y se realizó la polimerización durante 24 horas. Se purificó la disolución resultante mediante electrodiálisis para obtener polidialilamina modificada con óxido de propileno como una disolución acuosa.

15 Se extrajo una parte de la disolución resultante, se realizó la reprecipitación con tetrahydrofurano, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 32 ilustra un espectro infrarrojo del sólido pulverulento blanco resultante. En la medición de IR, se observó un pico derivado de un grupo hidroxilo alrededor de 1060 cm⁻¹. Estos resultados apoyan la generación de polidialilamina modificada con óxido de propileno.

20 El peso molecular promedio en peso mediante medición de GPC era de 3000. La figura 33 ilustra un diagrama de GPC obtenido en esta medición.

Se añadió agua a polidialilamina modificada con óxido de propileno al 30% en masa preparada según el método anterior de manera que la concentración se convirtió en el 24% en masa, y se agitó la disolución resultante a 20°C. La disolución de reacción tenía un pH de 12. Posteriormente, cada uno de cloruro de dialildimetilamonio al 65% en masa (3 equivalentes con respecto a amina) y 14,42 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (10% en moles con respecto a monómero) se añadió a la misma de manera dividida, y se realizó la polimerización durante 24 horas. Después de eso, se añadieron adicionalmente a la misma de manera dividida 14,42 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (10% en moles con respecto a monómero), y se realizó la polimerización a 60°C durante 24 horas para obtener un polímero de injerto de polidialilamina modificada con óxido de propileno y cloruro de dialildimetilamonio como una disolución acuosa.

El peso molecular promedio en peso mediante medición de GPC era de 19000. La figura 34 ilustra un diagrama de GPC obtenido en esta medición.

35 Se extrajo una parte de la disolución resultante, y se neutralizó con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 25% en masa. Después de eso, se realizó la reprecipitación con etanol, y se recogió un filtrado mediante filtración. Después de eso, se concentró la disolución, y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se dispersó el sólido de color amarillo claro resultante en agua. Después de eso, se realizó la reprecipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 35 ilustra un espectro infrarrojo del sólido pulverulento amarillo resultante.

45 La absorción derivada de un grupo metilo en la estructura de cloruro de dialildimetilamonio se observó alrededor de 3010 cm⁻¹ en el espectro infrarrojo. Un punto de inflexión derivado de polidialilamina modificada con óxido de propileno se obtuvo alrededor de pH 4 y pH 10 mediante valoración potenciométrica. Estos resultados apoyan la generación de un polímero de injerto de polidialilamina modificada con óxido de propileno y cloruro de dialildimetilamonio.

(Ejemplo 15) Producción de polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y cloruro de dialildimetilamonio (peso molecular promedio en peso: 2000, producción usando polialilamina modificada con óxido de propileno en la que el óxido de propileno se ha añadido en una cantidad de 0,1 equivalentes con respecto a amina)

55 Se añadió gota a gota óxido de propileno (0,1 equivalentes con respecto a amina) a polialilamina al 15% en masa (peso molecular promedio en peso: 1600) mientras que la polialilamina se enfriaba con agua helada y se agitaba. Después de una reacción a 20°C durante 24 horas, se concentró la disolución para obtener polialilamina modificada con óxido de propileno como una disolución acuosa.

El peso molecular promedio en peso mediante medición de GPC era de 2000. La figura 36 ilustra un diagrama de GPC obtenido en esta medición.

60 Se añadió agua a polialilamina modificada con óxido de propileno al 30% en masa preparada según el método anterior de manera que la concentración se convirtió en el 18% en masa, y se agitó la disolución resultante a 20°C. La disolución de reacción tenía un pH de 10. Posteriormente, cada uno de cloruro de dialildimetilamonio al 65% en masa (3 equivalentes con respecto a amina) y 14,42 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (10% en moles con respecto a monómero) se añadió a la misma de manera dividida, y se realizó la polimerización durante 24 horas. Después de eso, se añadieron de manera adicional a la misma de manera dividida 14,42 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (10% en moles con respecto a monómero), y se realizó la polimerización a 60°C durante 24

horas para obtener un polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y cloruro de dialildimetilamonio como una disolución acuosa.

5 El peso molecular promedio en peso mediante medición de GPC era de 16000. La figura 37 ilustra un diagrama de GPC obtenido en esta medición.

10 Se extrajo una parte de la disolución resultante, y se neutralizó con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 25% en masa. Después de eso, se realizó la reprecipitación con etanol, y se recogió un filtrado mediante filtración. Después de eso, se concentró la disolución, y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se dispersó el sólido de color amarillo claro resultante en agua. Después de eso, se realizó la reprecipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. Se dispersó el sólido pulverulento amarillo resultante en agua. Después de eso, se añadió al mismo salicilaldehído, se realizó la reprecipitación con alcohol 2-propílico, y se separó por filtración el precipitado y se secó a 40°C durante 24 horas a vacío. La figura 38 ilustra un espectro infrarrojo del sólido pulverulento amarillo resultante.

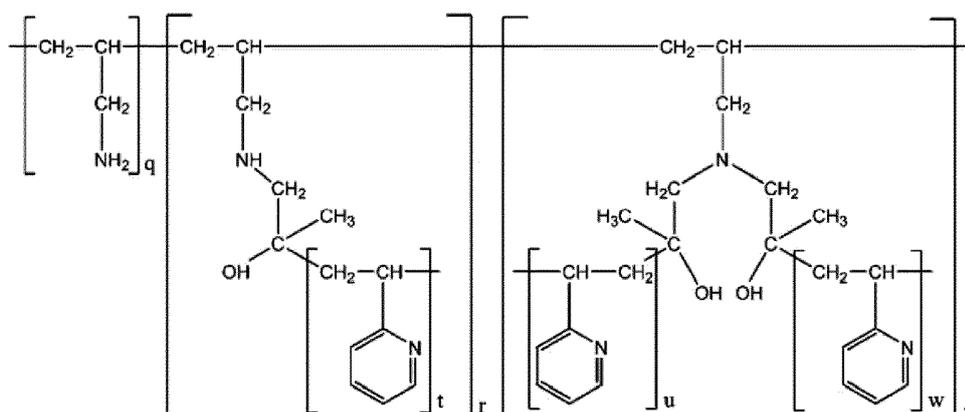
15 La absorción derivada de un grupo metilo en la estructura de cloruro de dialildimetilamonio se observó alrededor de 3010 cm⁻¹ en el espectro infrarrojo. La absorción derivada de un grupo imino en la estructura de un producto de reacción de polialilamina modificada con óxido de propileno y salicilaldehído se observó a 1627 cm⁻¹. Estos resultados apoyan la generación de un polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y cloruro de dialildimetilamonio.

(Ejemplo 16) Producción de polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y 2-vinilpiridina

25 Se añadió agua a polialilamina modificada con óxido de propileno preparada de una manera similar al ejemplo 3 de manera que la concentración se convirtió en el 20% en masa. Posteriormente, se añadió a la misma 2-vinilpiridina (0,3 equivalentes con respecto a amina), y se agitó la disolución resultante a 20°C. La disolución de reacción tenía un pH de 12. Después de eso, se añadieron gota a gota a la misma 12,01 g de disolución acuosa de APS al 28,5% en masa (20% en moles con respecto a monómero), y se realizó la polimerización durante 24 horas para obtener un polímero de injerto de polialilamina modificada con óxido de propileno y 2-vinilpiridina. El polímero de injerto tenía un diámetro de partícula promedio de 225 nm.

A partir de los materiales de partida y similares, se estimó el polímero de injerto obtenido para tener una estructura de la siguiente fórmula (q, r, s, t u, y w son cada uno independientemente un número entero positivo).

35 [FÓRMULA 54]



40 **Aplicabilidad industrial**

Los polímeros de injerto en las invenciones primera y tercera de la presente solicitud y los métodos para producir los mismos hacen posible producir los polímeros de injerto de manera segura y estable con un menor coste de introducción que la técnica anterior y un funcionamiento sencillo mientras que se mantienen las características de una amina y, por tanto, tienen un alto valor de utilidad y alta aplicabilidad en diversas industrias.

45 Los polímeros de injerto en las invenciones segunda y cuarta de la presente solicitud y los métodos para producir los mismos hacen posible producir los polímeros de injerto de manera segura y estable realizando una reacción con un menor coste de introducción que la técnica anterior, un funcionamiento sencillo, una eficiencia excelente y una capacidad de control excelente mientras se mantienen las características de una amina y, por tanto, tienen un valor de utilidad y alta aplicabilidad en diversas industrias.

REIVINDICACIONES

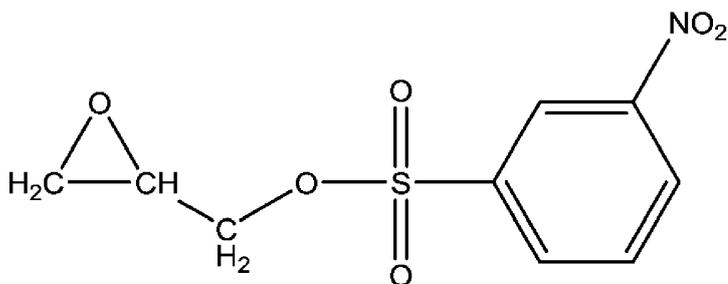
1. Polímero de injerto de poliamina que puede obtenerse polimerizando un derivado de poliamina y (c) un monómero etilénicamente insaturado, en el que el derivado de poliamina puede obtenerse mediante:

i) una reacción entre (a) un compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino y (b) un compuesto que tiene al menos un grupo epoxi; o

ii) polimerización de un monómero de alilamina modificado que puede obtenerse mediante una reacción entre (a') un monómero de alilamina que tiene al menos un grupo alilo y al menos un grupo amino y (b) un compuesto que tiene al menos un grupo epoxi;

en el que el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi es al menos un compuesto seleccionado de

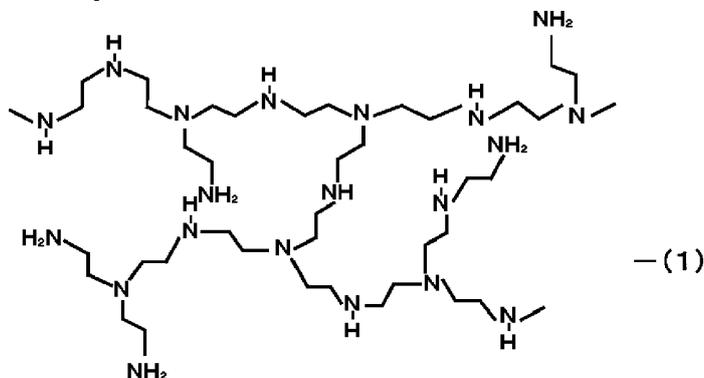
óxido de etileno, glicidol, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de 2,3-butileno, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxihexadecano, 1,2-epoxioctano, glicidil metil éter, etil glicidil éter, glicidil isopropil éter, isocianurato de triglicidilo, epiclorhidrina, epibromohidrina, 2-(clorometil)-1,2-epoxibutano, 1,2-epoxiciclopentano, 1,2-epoxiciclohexano, 3,4-epoxitetrahydrofurano, óxido de estireno, glicidil fenil éter, 4-glicidiloxycarbazol, 1,2:3,4-diepoxybutano, diglicidil éter de 1,4-butanodiol, diglicidil éter de etilenglicol, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil(dimetoxi)metilsilano, 1,2-epoxi-1H, 1H, 2H, 3H, 3H-heptadecafluoroundecano, ácido succínico epoxidico, butirato de glicidilo, N-glicidilftalamida, nitrobenzulfonato de glicidilo que tiene la siguiente fórmula



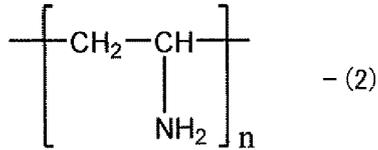
y p-toluenosulfonato de glicidilo.

2. Polímero de injerto de poliamina según la reivindicación 1, en el que el compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino (a) se selecciona del grupo que consiste en un (co)polímero de etilenimina que tiene una estructura representada por la fórmula general (1), un (co)polímero de vinilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (2), un (co)polímero de alilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (3), un (co)polímero de dialilamina que tiene una estructura representada por la fórmula general (4) y un (co)polímero de amina acrílica que tiene una estructura representada por la fórmula general (5) (en las siguientes fórmulas generales, n es un número entero de desde 10 hasta 200000, m es un número entero de desde 5 hasta 18000, l es un número entero de desde 5 hasta 15000, o es un número entero de desde 10 hasta 10000, y p es un número entero de desde 1 hasta 100)

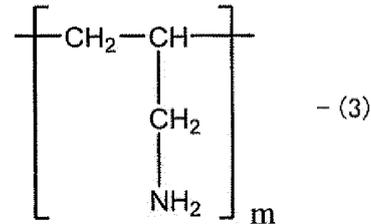
[FÓRMULA 1]



[FÓRMULA 2]

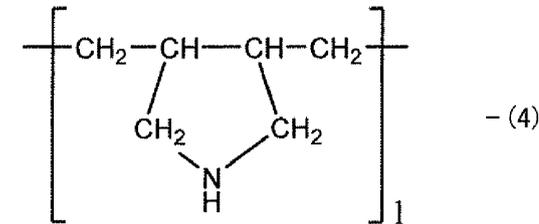


[FÓRMULA 3]



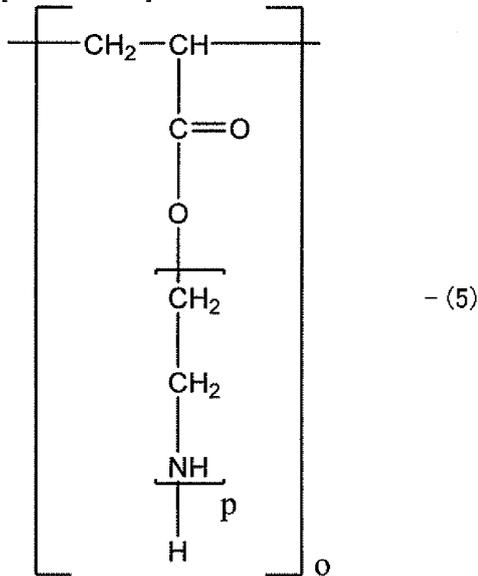
5

[FÓRMULA 4]



10

[FÓRMULA 5]



3. Polímero de injerto de poliamina según la reivindicación 1 alternativa ii), en el que el monómero de alilamina (a') es dialilamina.

15

4. Polímero de injerto de poliamina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el monómero etilénicamente insaturado (c) se selecciona del grupo que consiste en un monómero de vinilo, un monómero de estireno, un monómero de metacrilato, un monómero de acrilato, un monómero de acrilamida, un monómero de alilo, un monómero de dialilo y un ácido carboxílico insaturado.

20

5. Método para producir un polímero de injerto de poliamina, que comprende la etapa de añadir (c) un monómero etilénicamente insaturado y un iniciador de la polimerización radicalaria a un derivado de poliamina para polimerizar en un disolvente polar, en el que el derivado de poliamina puede obtenerse mediante

25

i) una reacción entre (a) un compuesto polimérico que tiene al menos un grupo amino y (b) un compuesto que tiene al menos un grupo epoxi, o

ii) polimerización de un monómero de alilamina modificado que puede obtenerse mediante una reacción entre (a') un monómero de alilamina que tiene al menos un grupo alilo y al menos un grupo amino y (b) un compuesto que tiene al menos un grupo epoxi,

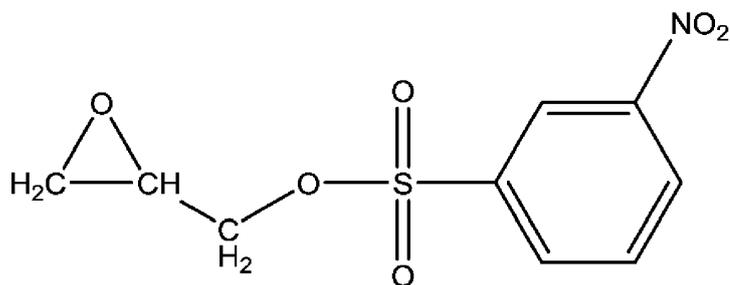
5

en el que

10

15

el compuesto que tiene al menos un grupo epoxi es al menos un compuesto seleccionado de óxido de etileno, glicidol, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de 2,3-butileno, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxihexadecano, 1,2-epoxioctano, glicidil metil éter, etil glicidil éter, glicidil isopropil éter, isocianurato de triglicidilo, epiclorhidrina, epibromohidrina, 2-(clorometil)-1,2-epoxibutano, 1,2-epoxiciclopentano, 1,2-epoxiciclohexano, 3,4-epoxitetrahydrofurano, óxido de estireno, glicidil fenil éter, 4-glicidiloxicarbazol, 1,2:3,4-diepoxybutano, diglicidil éter de 1,4-butanodiol, diglicidil éter de etilenglicol, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil(dimetoxi)metilsilano, 1,2-epoxi-1H, 1H, 2H, 3H, 3H-heptadecafluoroundecano, ácido succínico epoxidico, butirato de glicidilo, N-glicidilftalamida, nitrobenzulfonato de glicidilo que tiene la siguiente fórmula



20

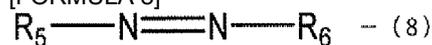
y p-toluenosulfonato de glicidilo.

25

30

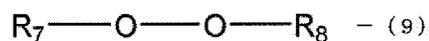
6. Método para producir un polímero de injerto de poliamina según la reivindicación 5 alternativa ii), en el que el monómero de alilamina (a') es dialilamina.
7. Método para producir un polímero de injerto de poliamina según una cualquiera de las reivindicaciones 5 y 6, en el que el iniciador de la polimerización radicalaria se selecciona del grupo que consiste en un iniciador de tipo azo representado por la fórmula general (8), un iniciador de tipo peróxido representado por la fórmula general (9) y un iniciador de tipo persulfato inorgánico representado por la fórmula general (10) (en las siguientes fórmulas generales, R₅ y R₆ son cada uno independientemente un grupo orgánico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, R₇ y R₈ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y M es un metal alcalino o amonio)

[FÓRMULA 8]

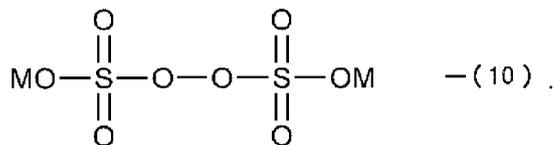


35

[FÓRMULA 9]



[FÓRMULA 10]



40

45

8. Método para producir un polímero de injerto de poliamina según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que la etapa de polimerización usa una disolución de derivado de poliamina a una temperatura de desde 0 hasta 100°C.
9. Método para producir un polímero de injerto de poliamina según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que la etapa de polimerización usa una disolución de derivado de poliamina a un pH de 0 o más.

FIG. 1

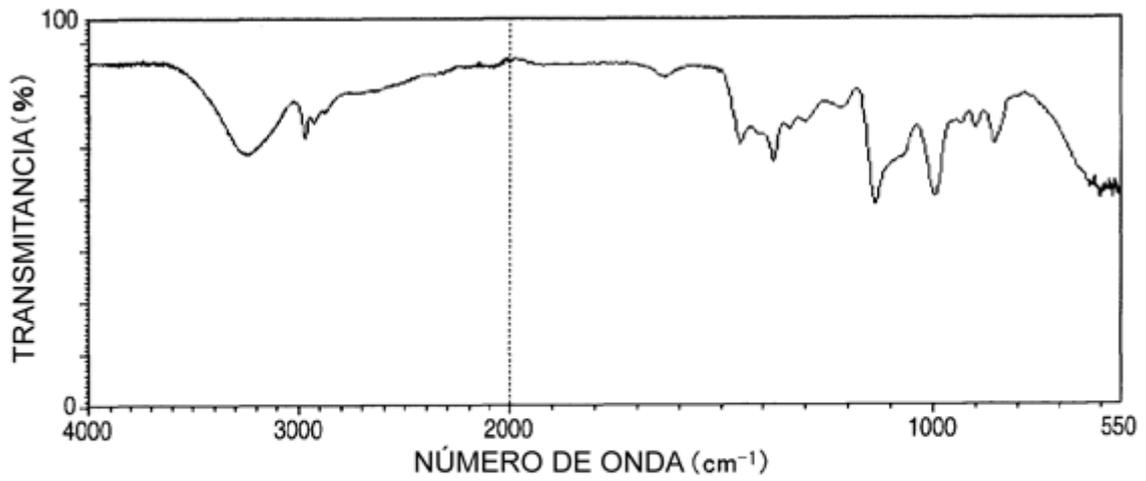


FIG. 2



FIG. 3

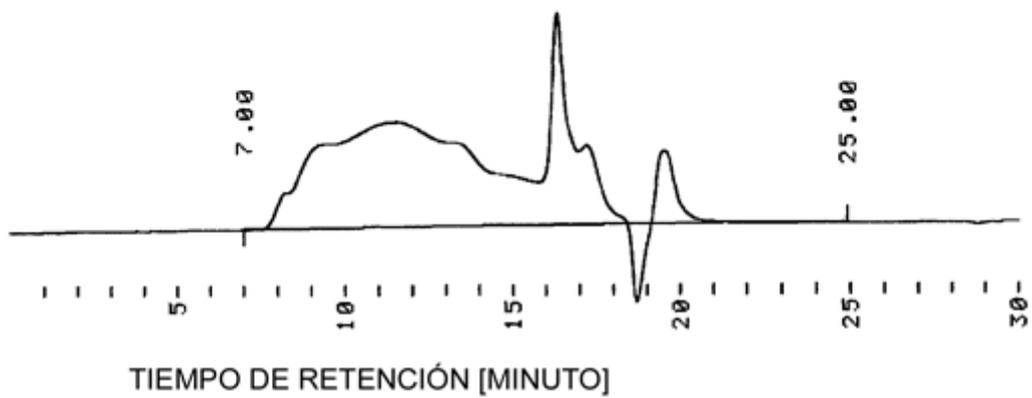


FIG. 4

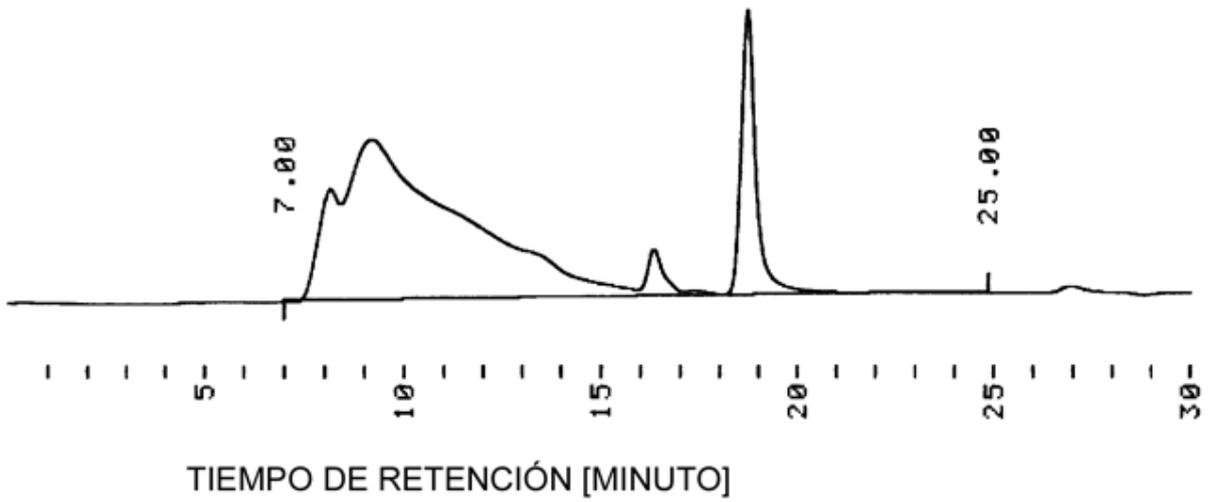


FIG. 5

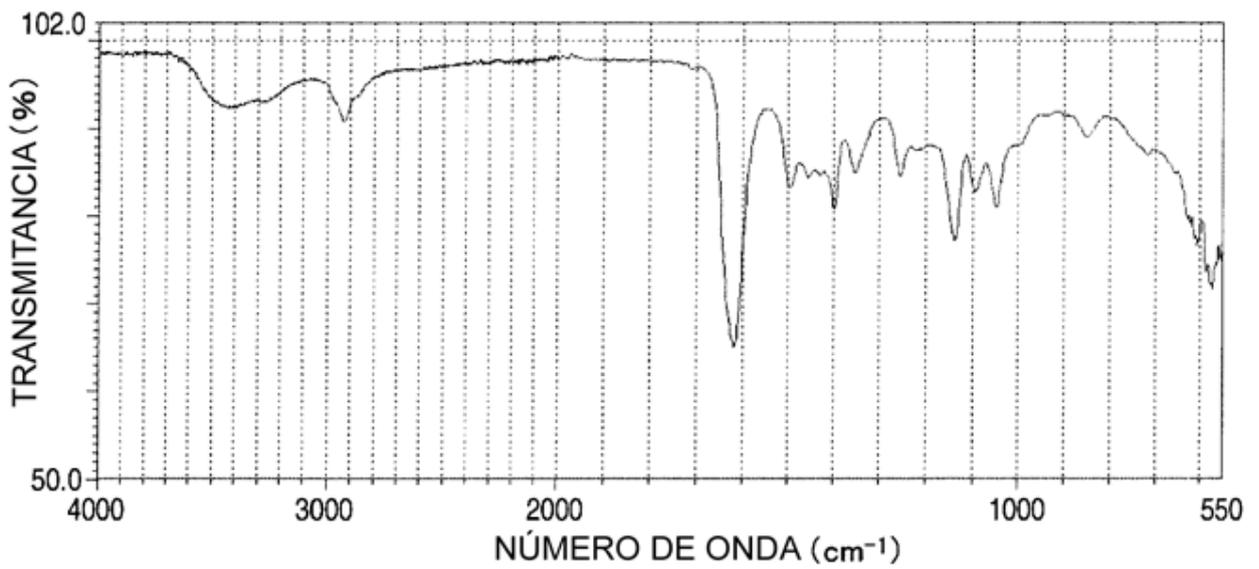
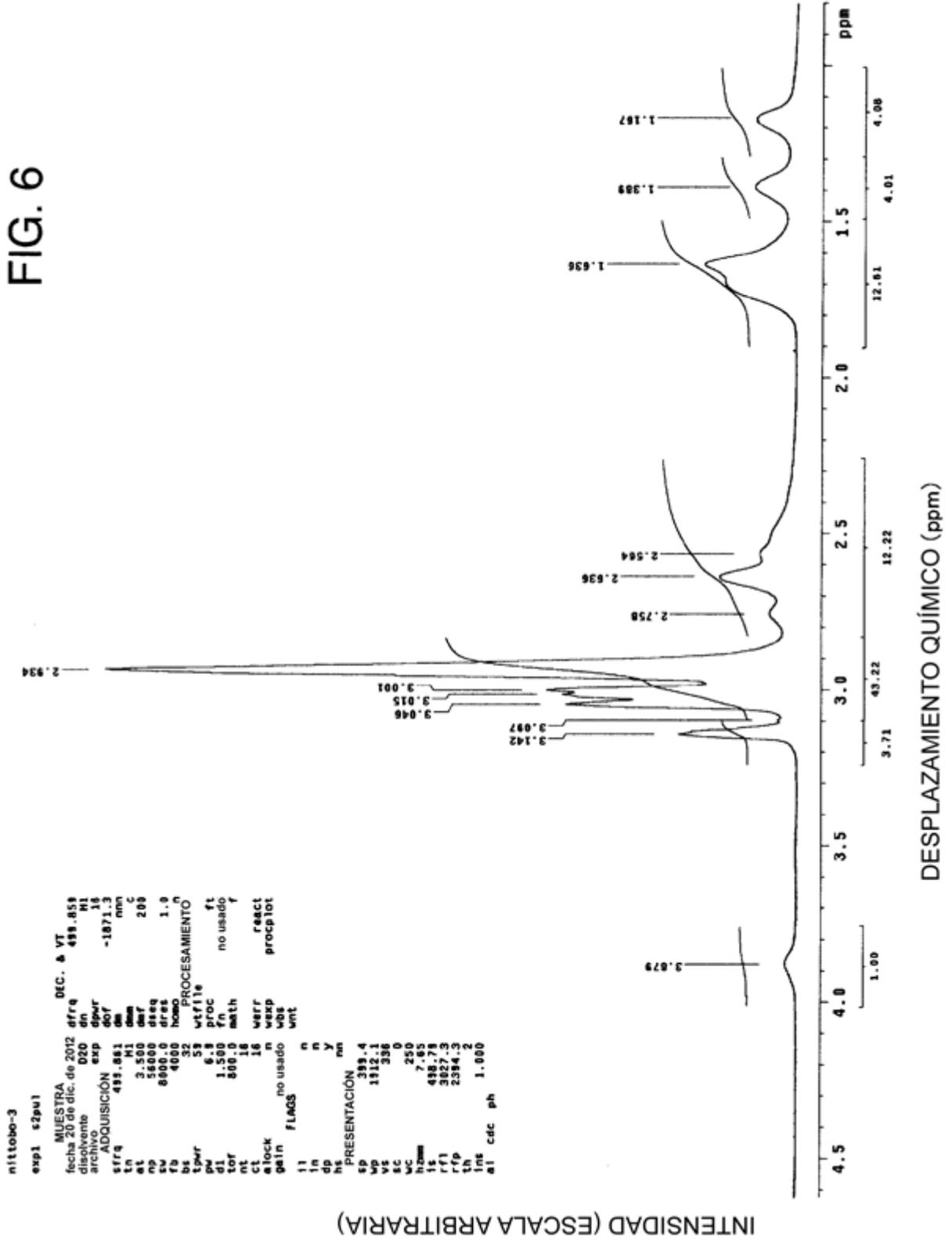


FIG. 6



```

nitobo-3
exp1  szpu1
MUESTRA
fecha 20 de dic. de 2012   DEC. & VT  499.859
disolvente  D2O           sp      14
archivo     exp          dof      -1871.3
ADQUISICIÓN
tn         499.851      H1      nm
at         3.500      def      200
su         8000.0     dres     1.0
fs         4000      homo
bs         32         PROCESAMIENTO
spwr       53         wtrfile
dl         1.500      proc     no usado
tof        800.0     math
ct         16         verr     react
alock      no usado  n       exp   react
gain       no usado  vbs     procplot
vnt
FLAGS
ll         n
in         n
dp         y
hs
PRESENTACIÓN
sp         399.4
wp         1312.1
vs         336
vc         0
hcnm      255
ls         700
rf1       488.78
rff       3827.3
th        2384.3
ins       1.000
al         cdc ph
    
```

FIG. 7

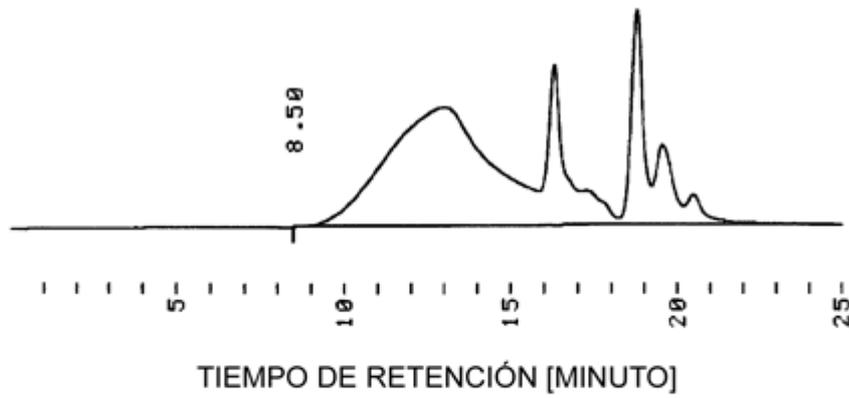


FIG. 8

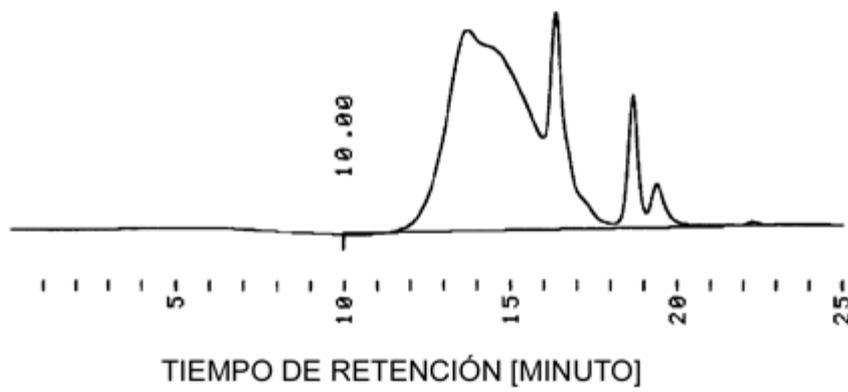


FIG. 9

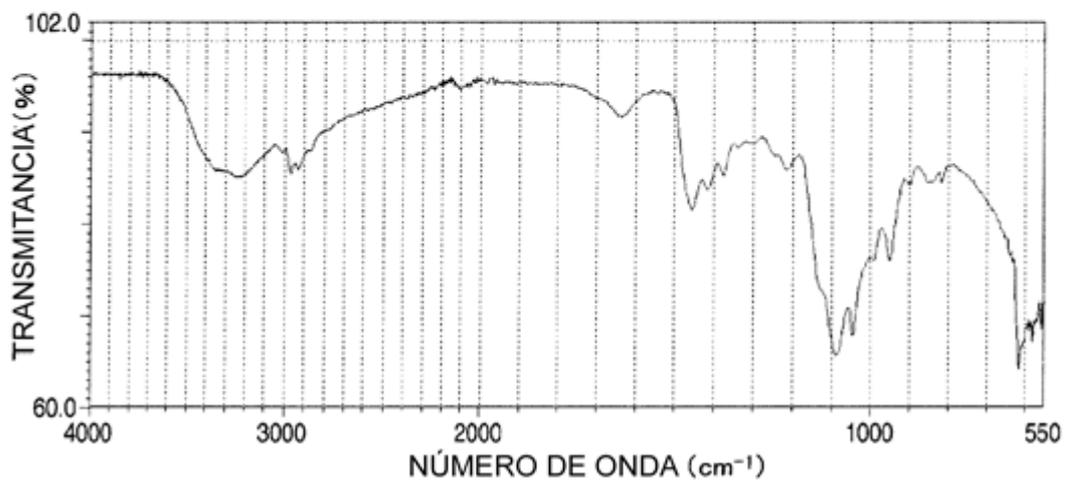


FIG. 10

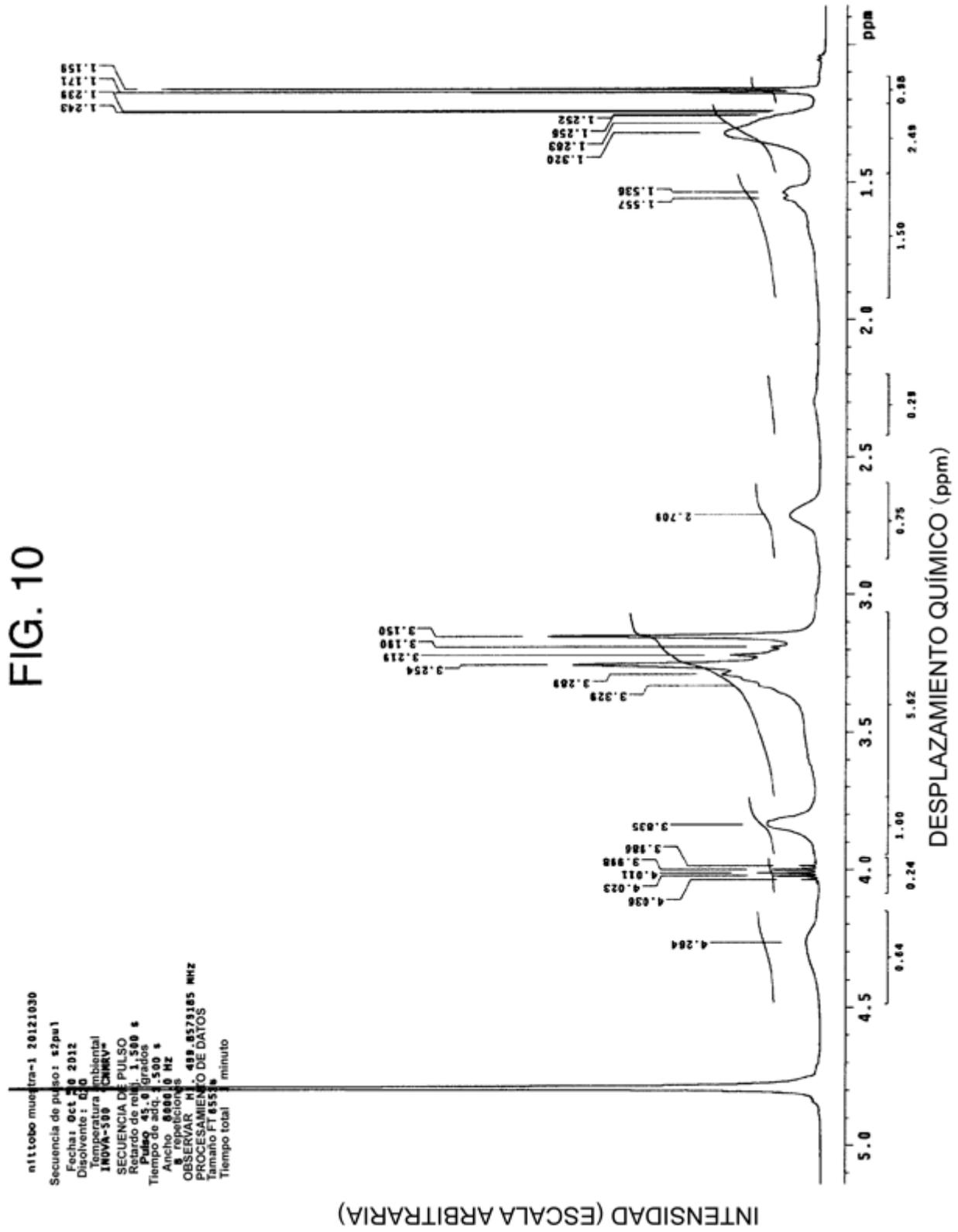


FIG. 11

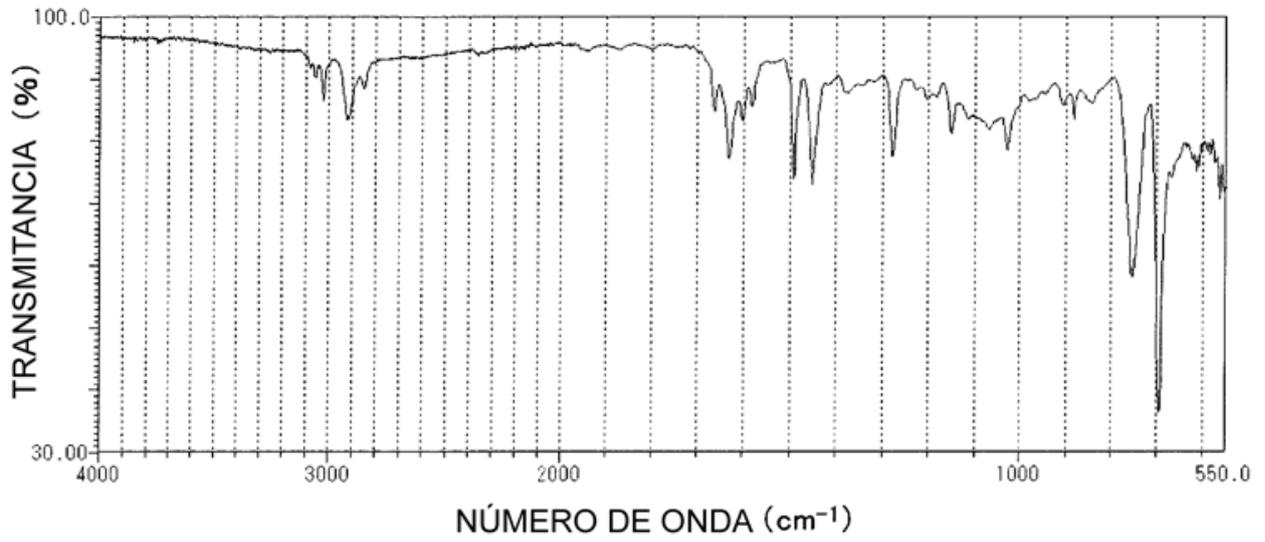


FIG. 12

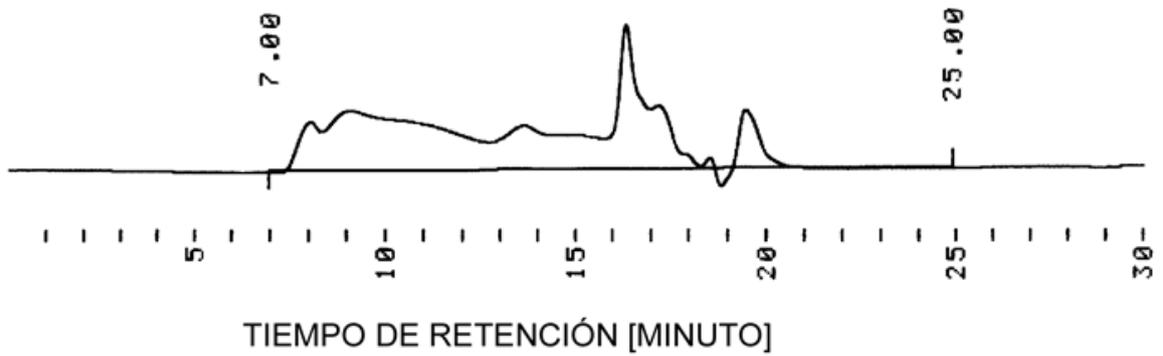


FIG. 13

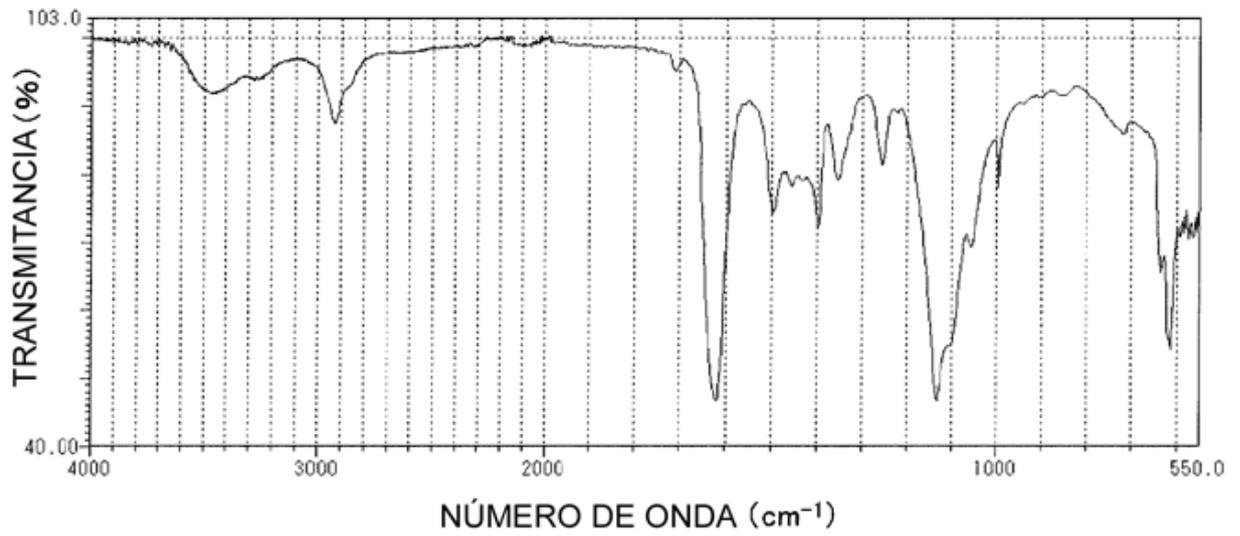


FIG. 14

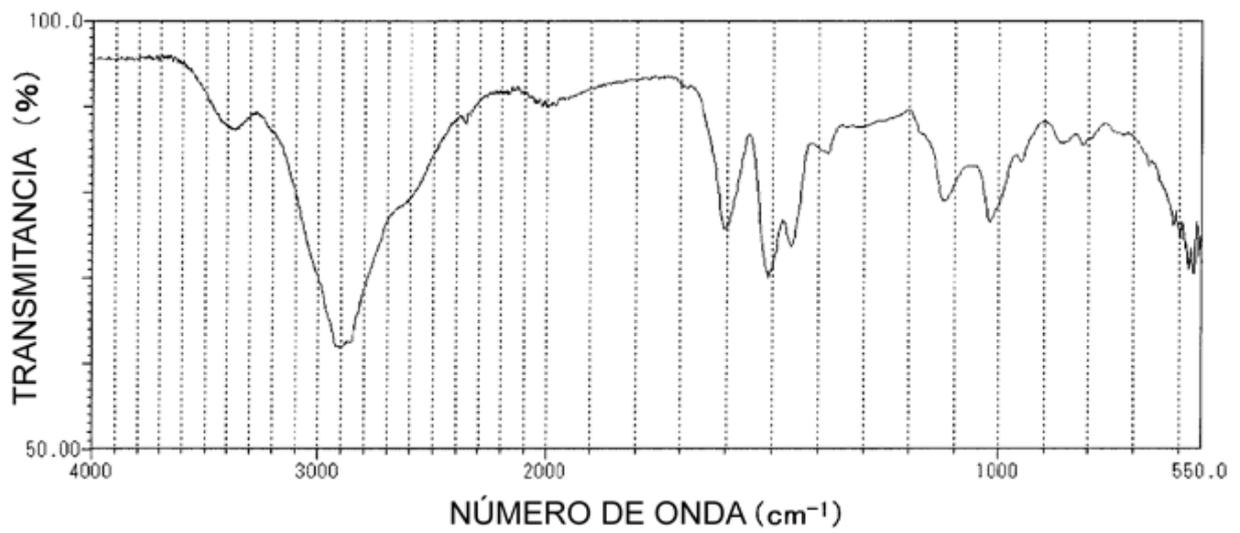


FIG. 15

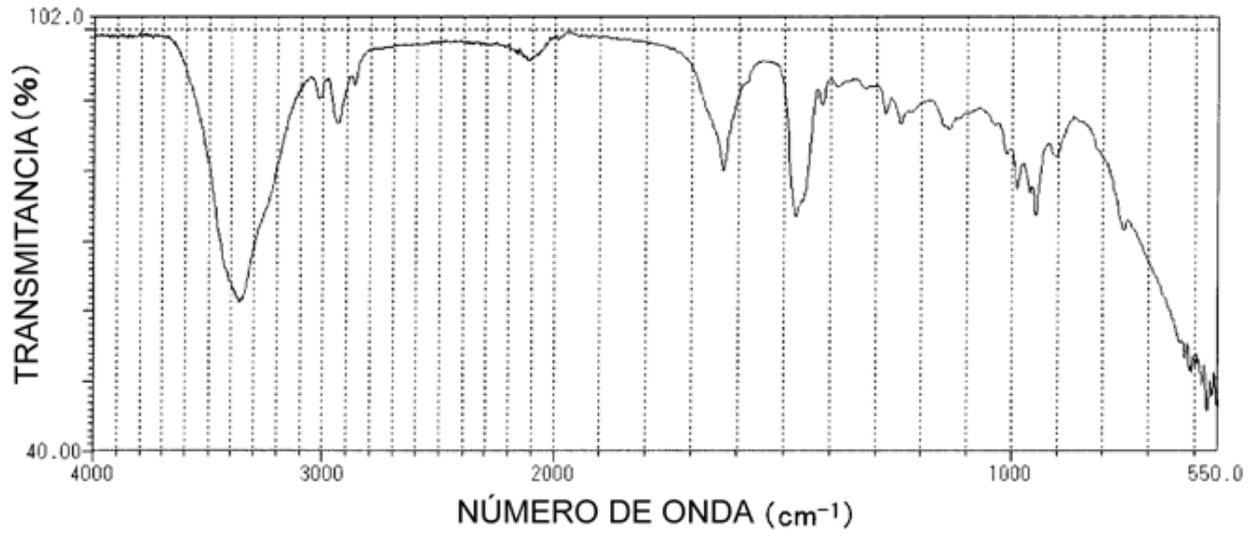


FIG. 16

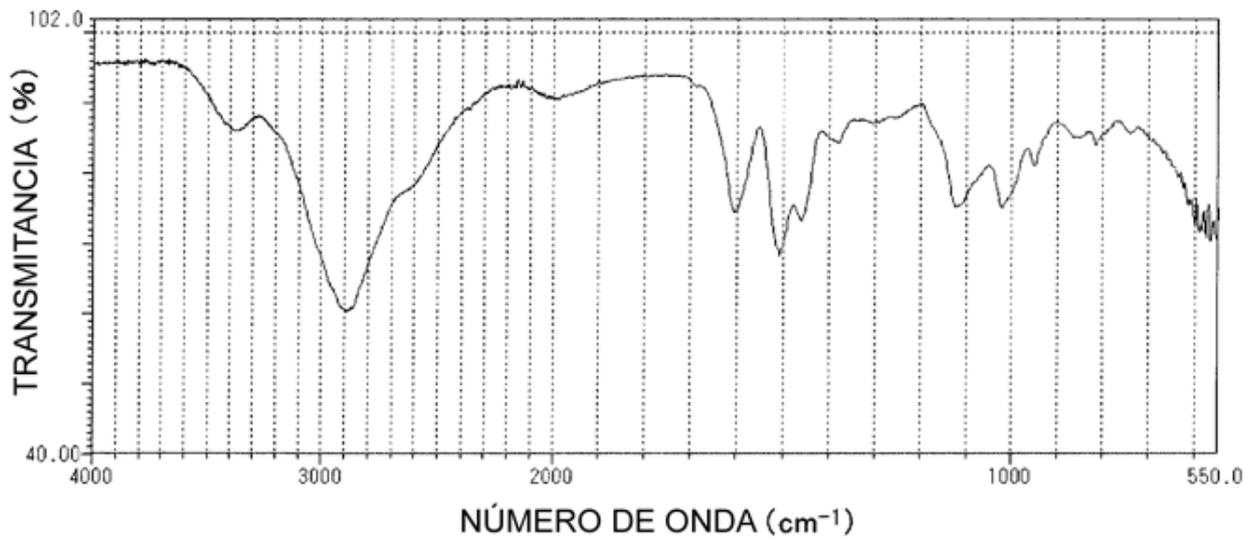


FIG. 17

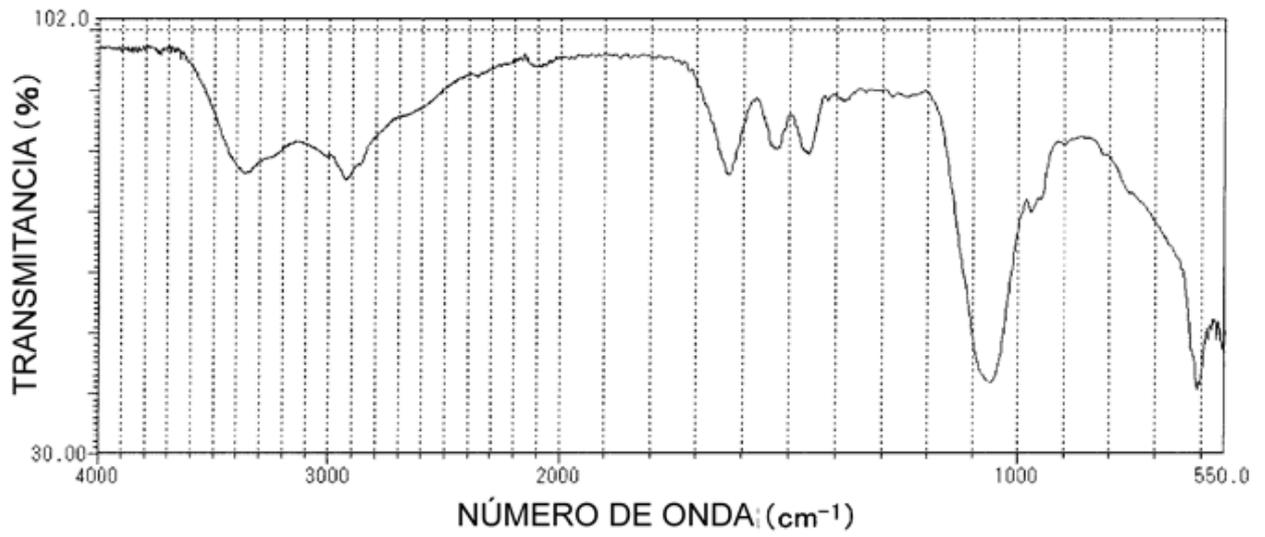


FIG. 18

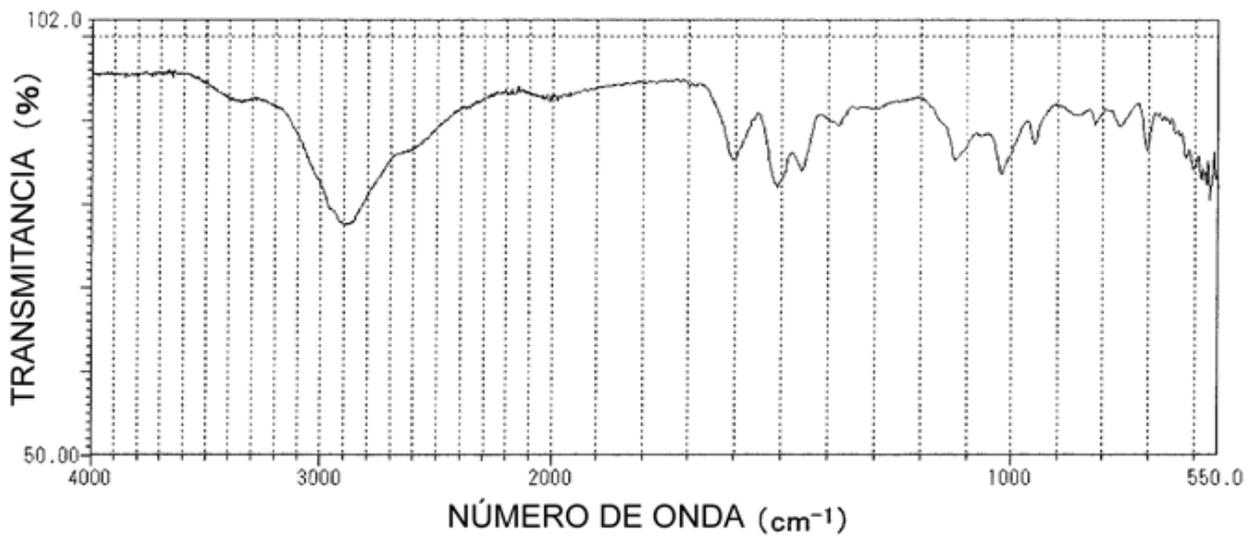


FIG. 19

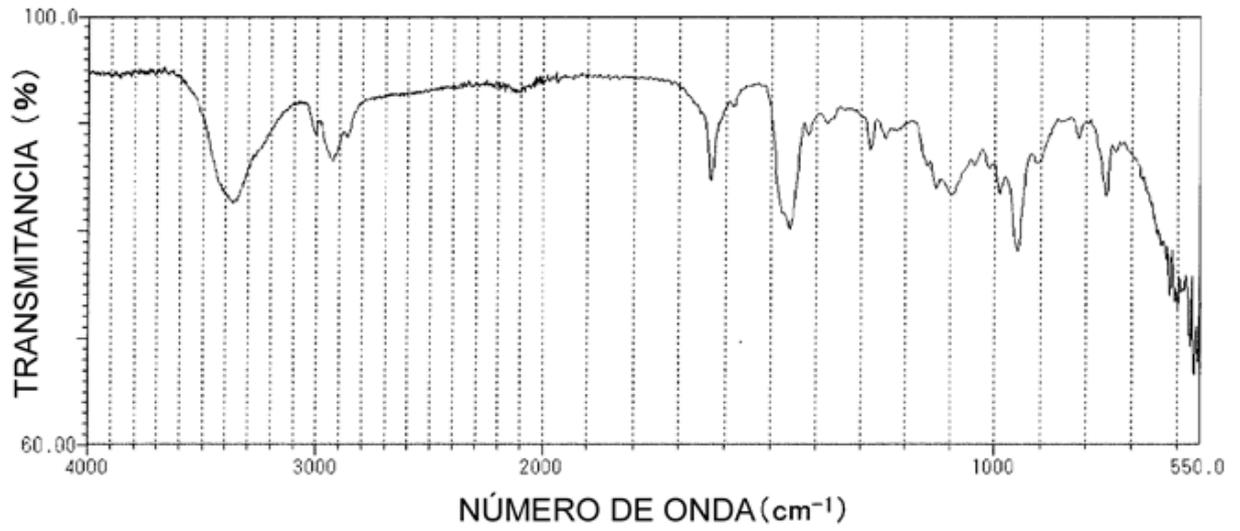


FIG. 20

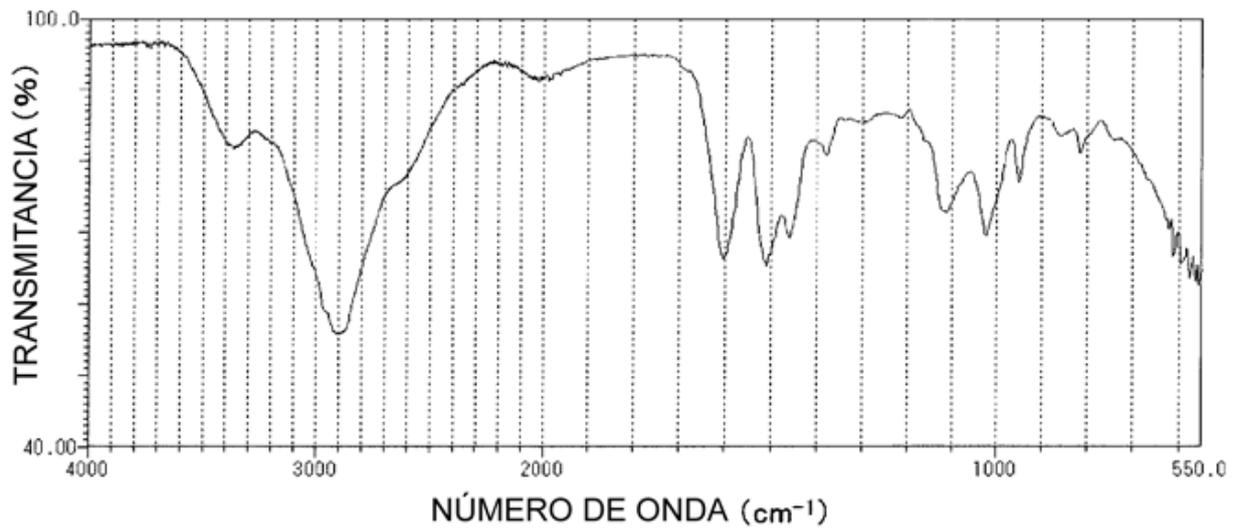


FIG. 21

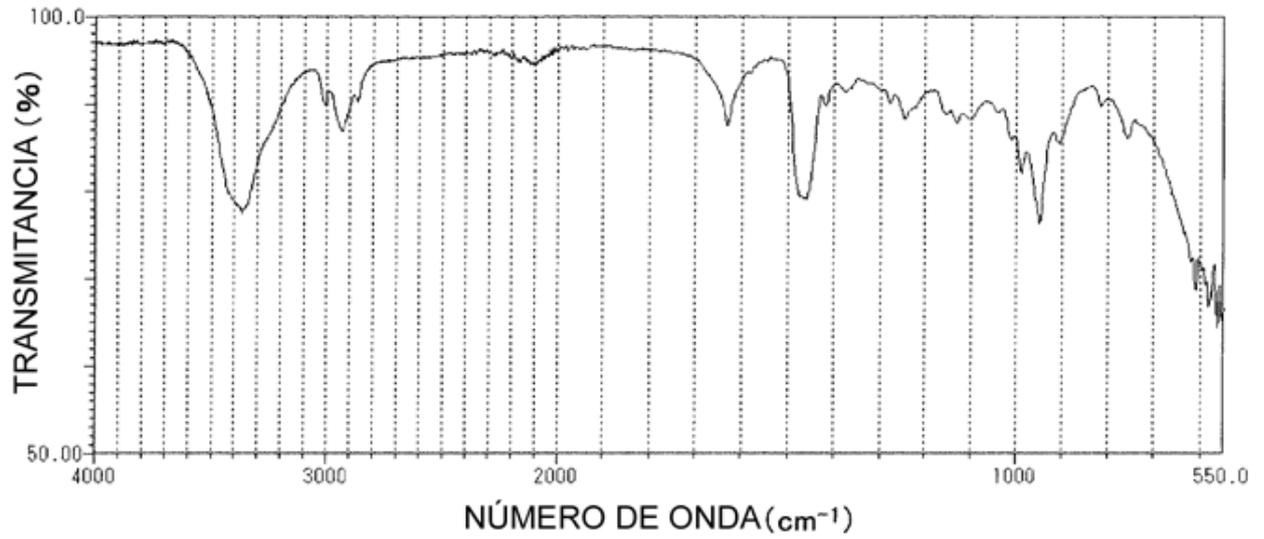


FIG. 22

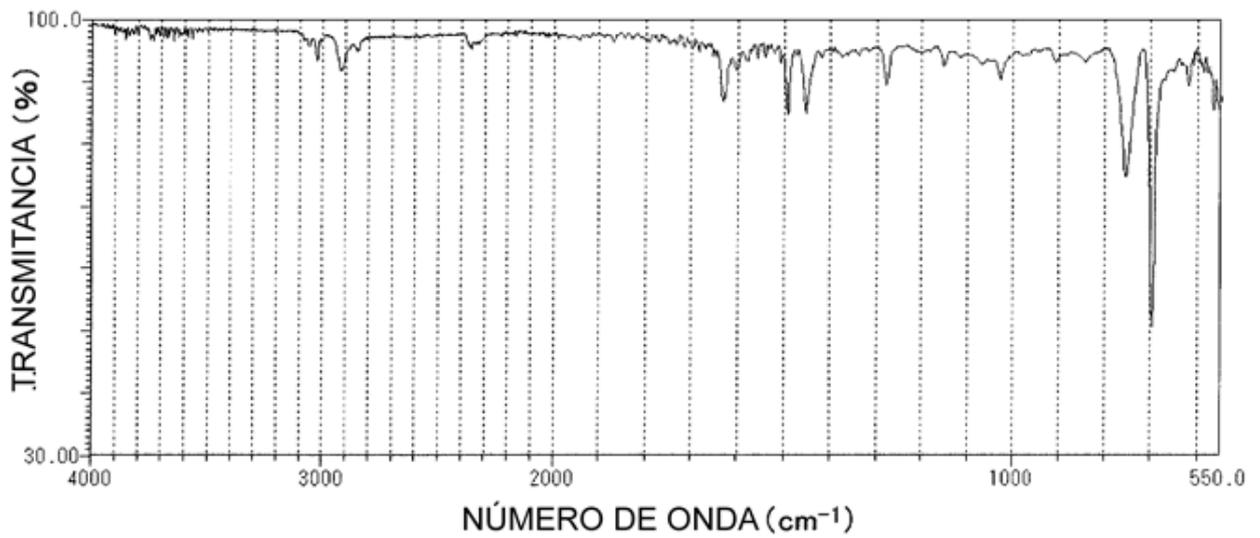


FIG. 23

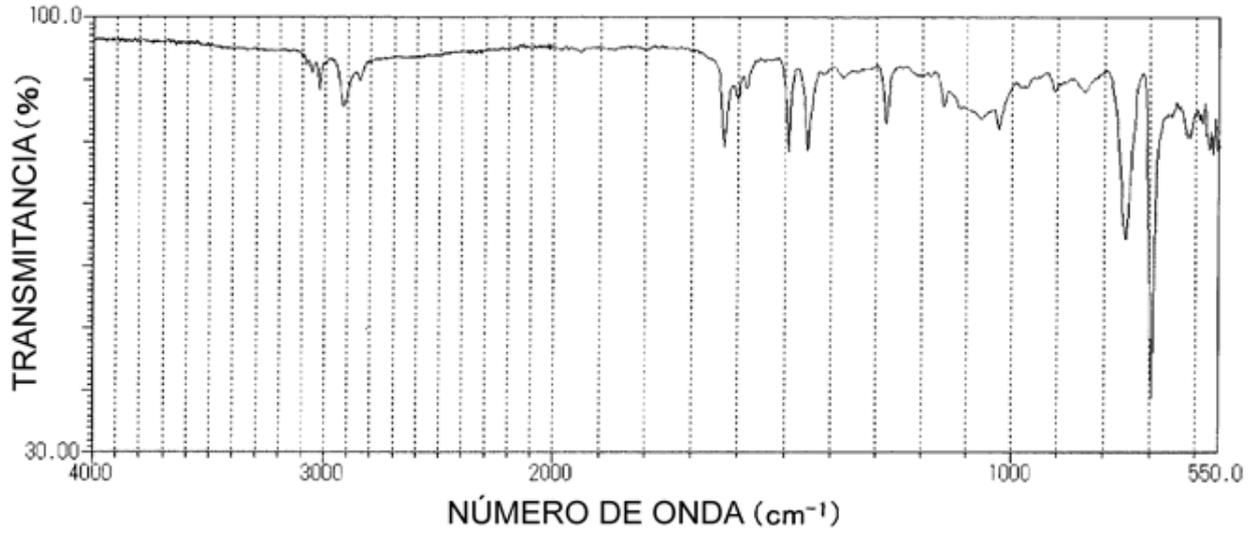


FIG. 24

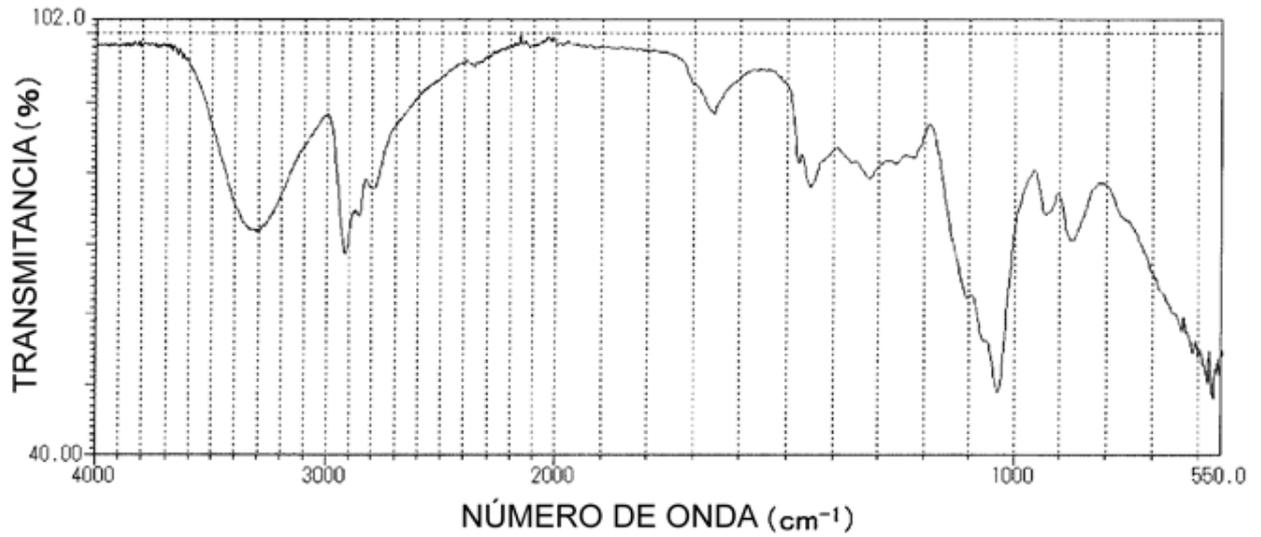


FIG. 25

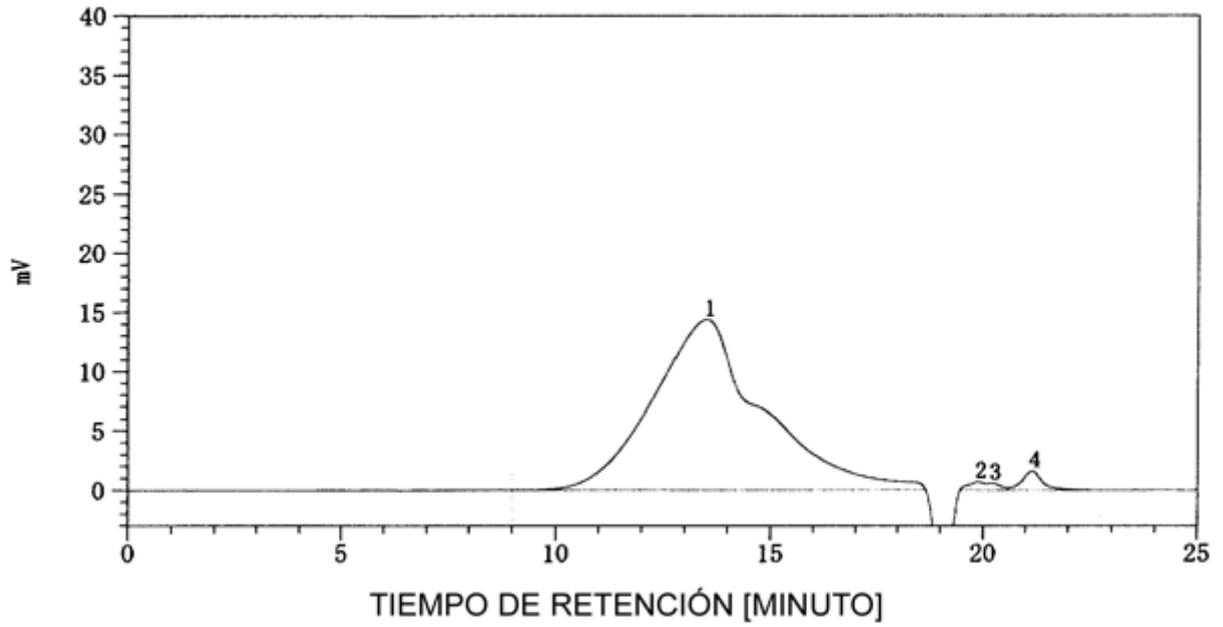


FIG. 26

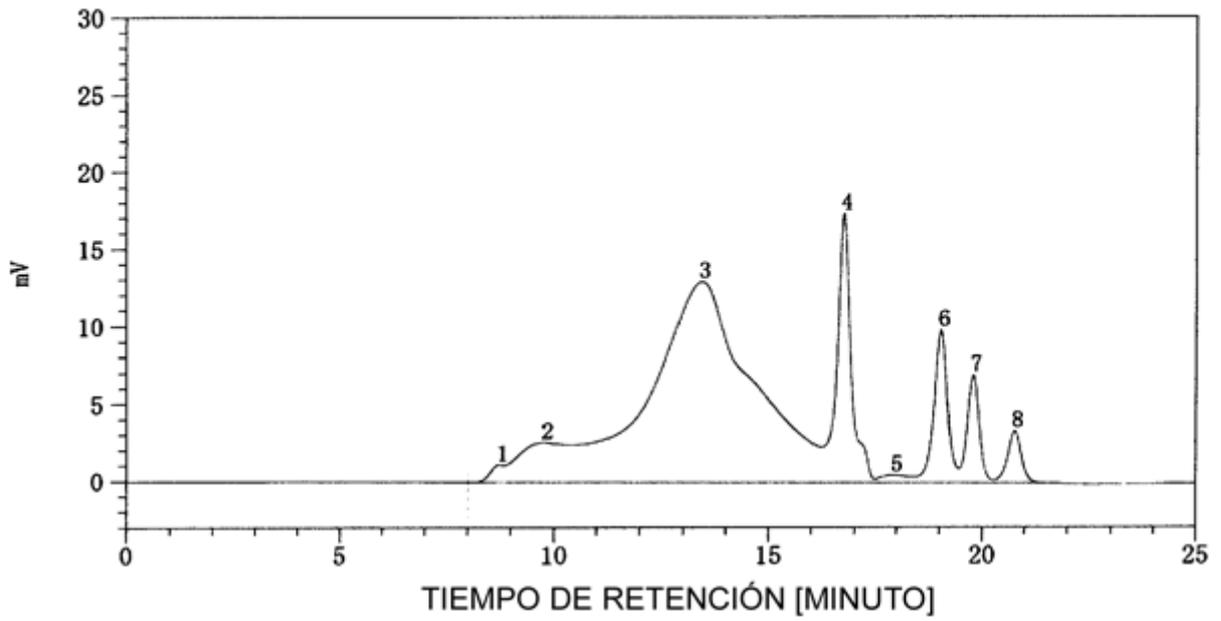


FIG. 27

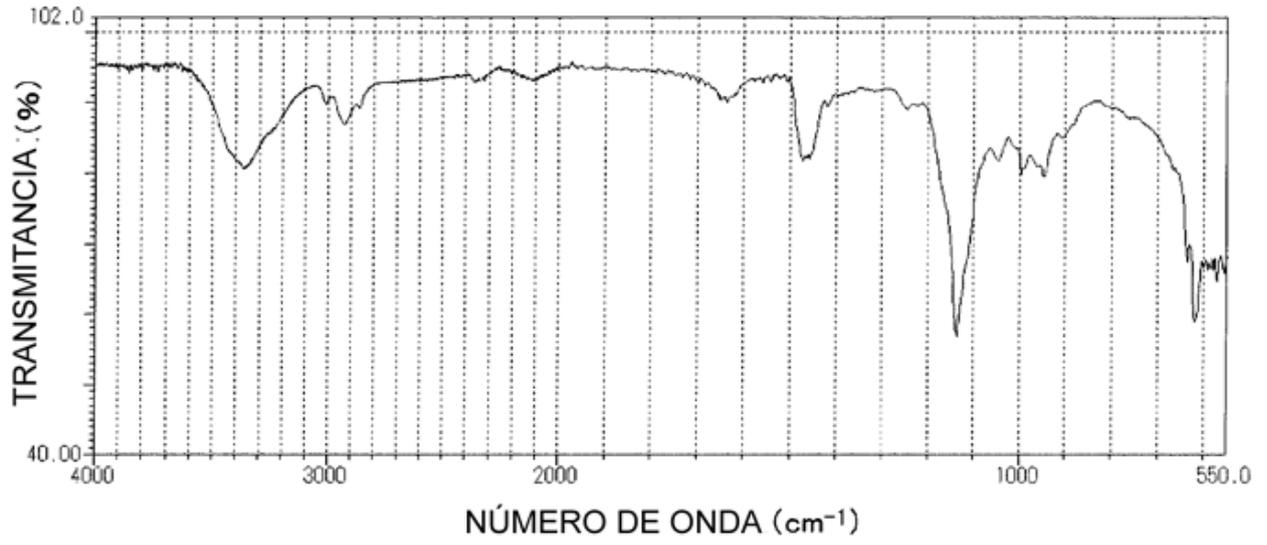


FIG. 28

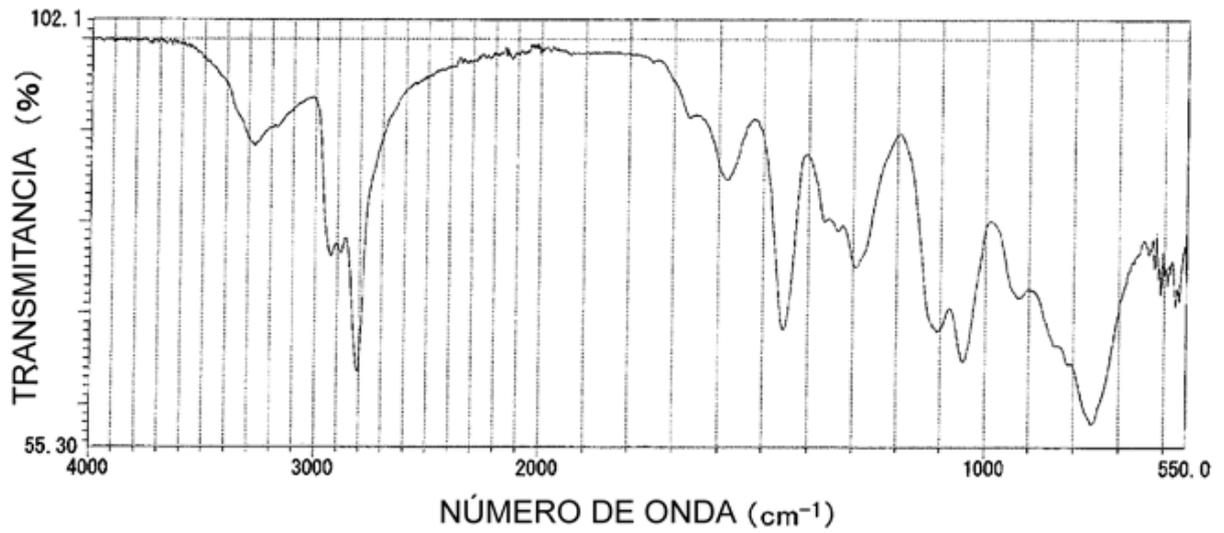


FIG. 29

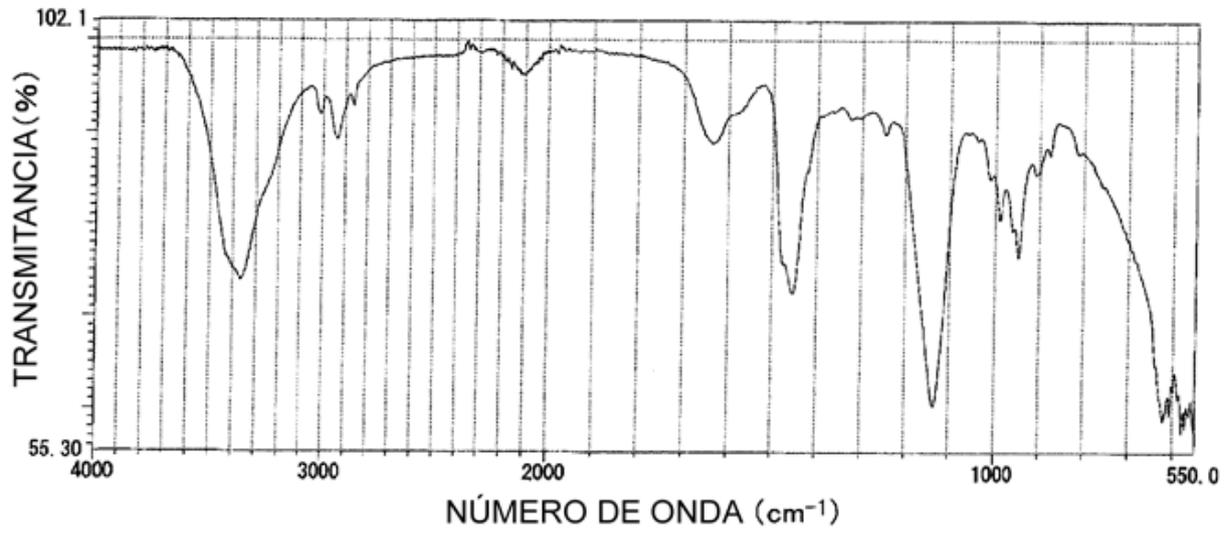


FIG. 30

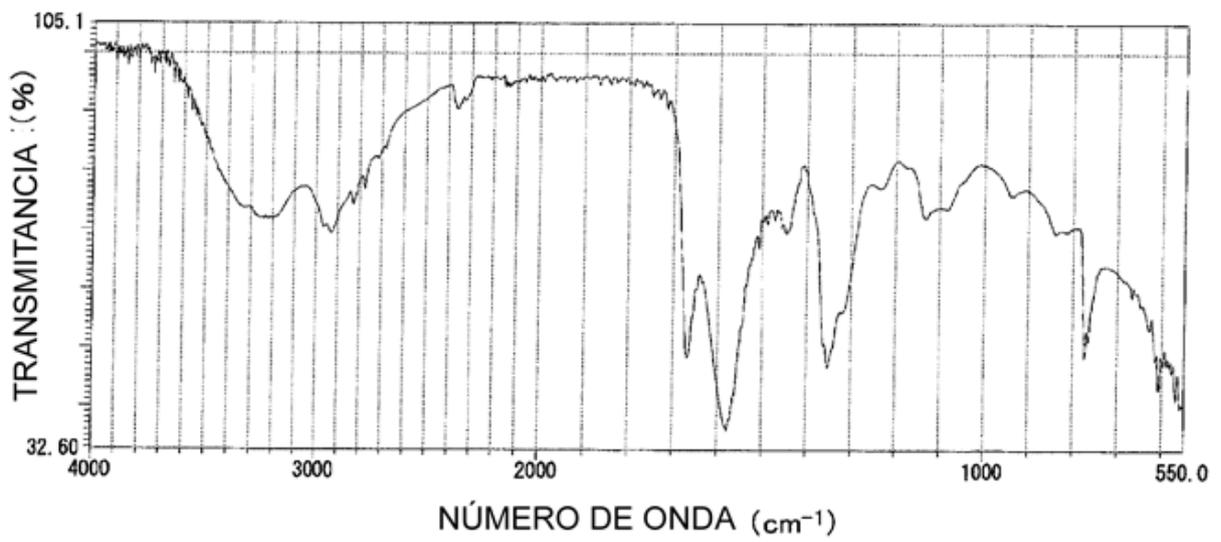


FIG. 31

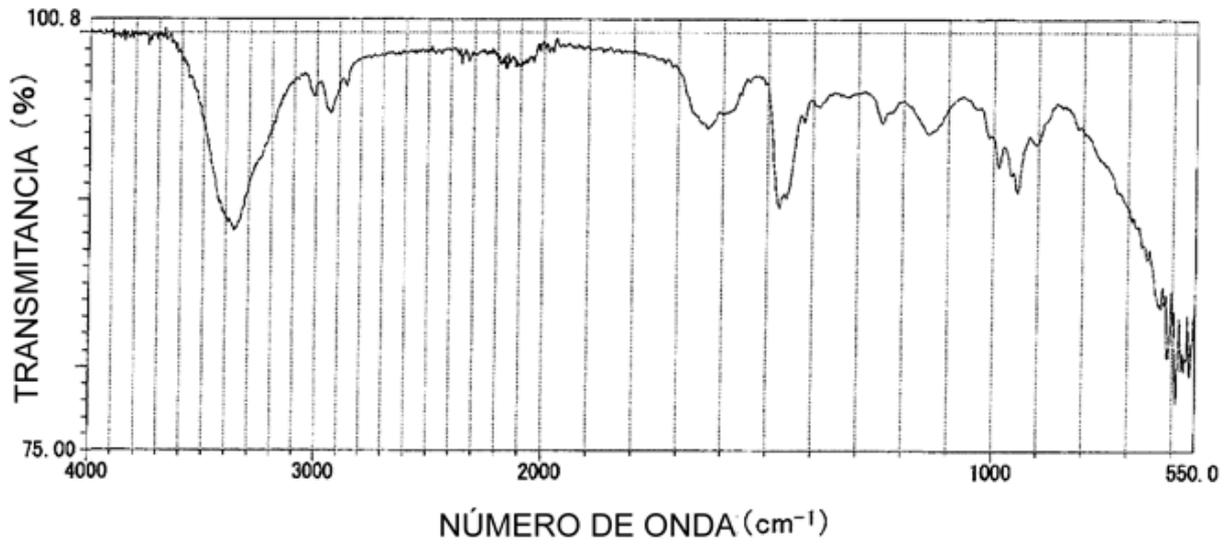


FIG. 32

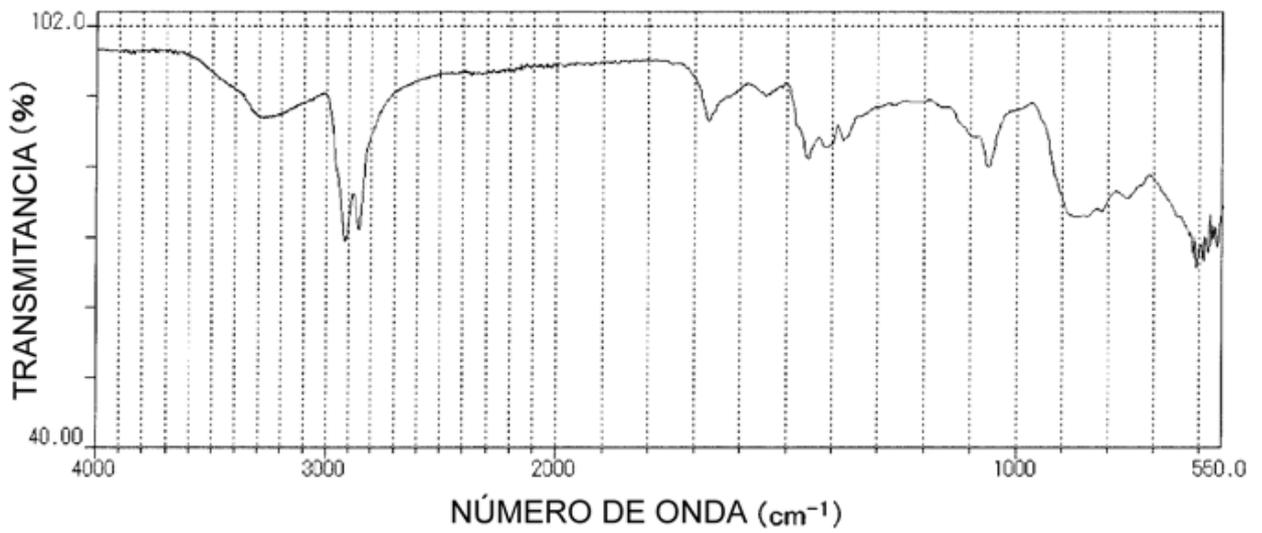


FIG. 33

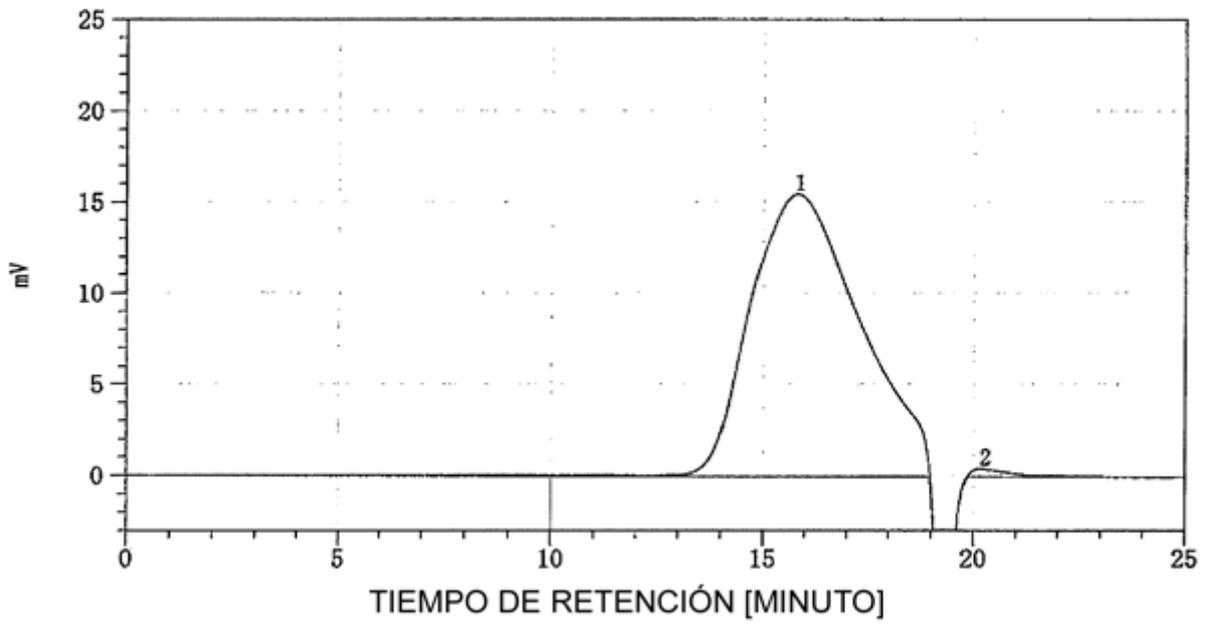


FIG. 34

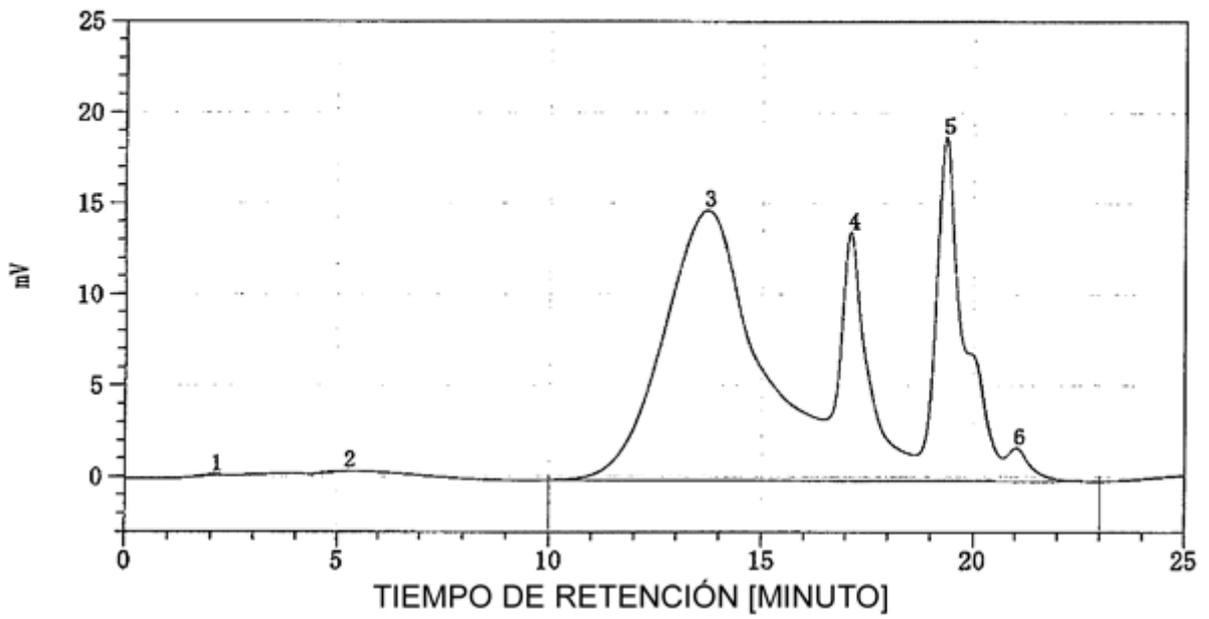


FIG. 35

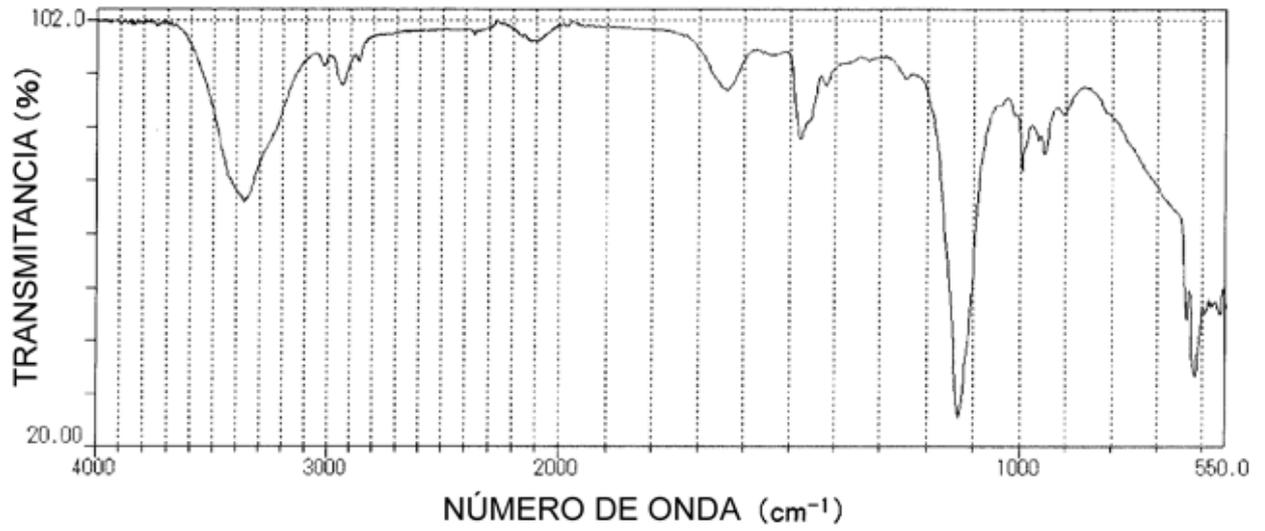


FIG. 36

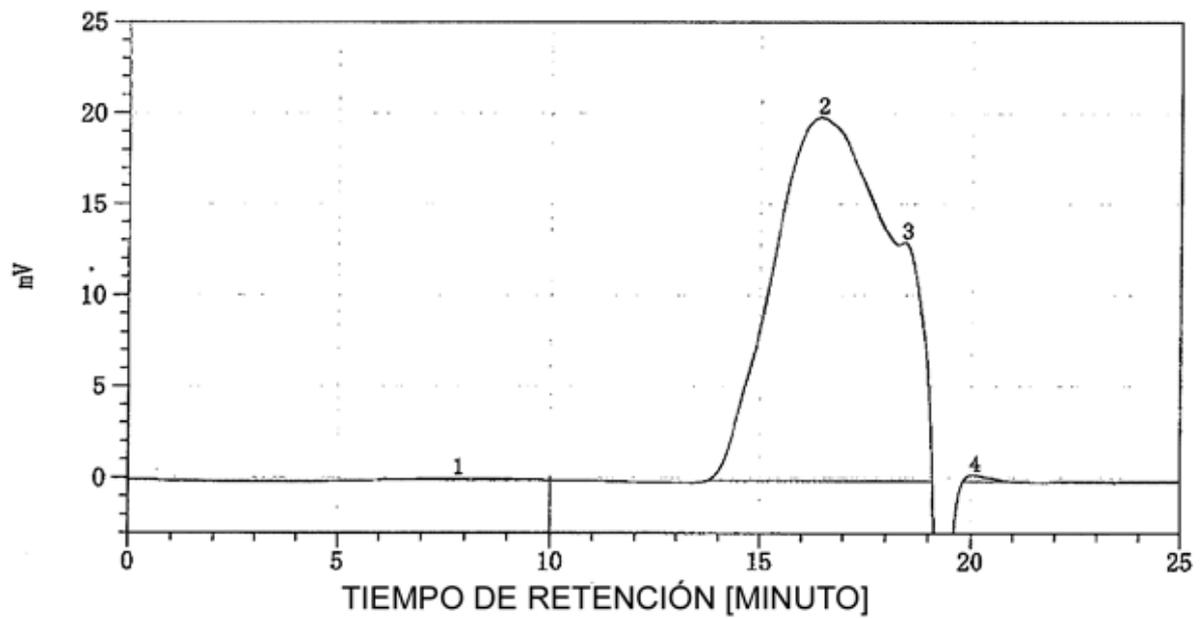


FIG. 37

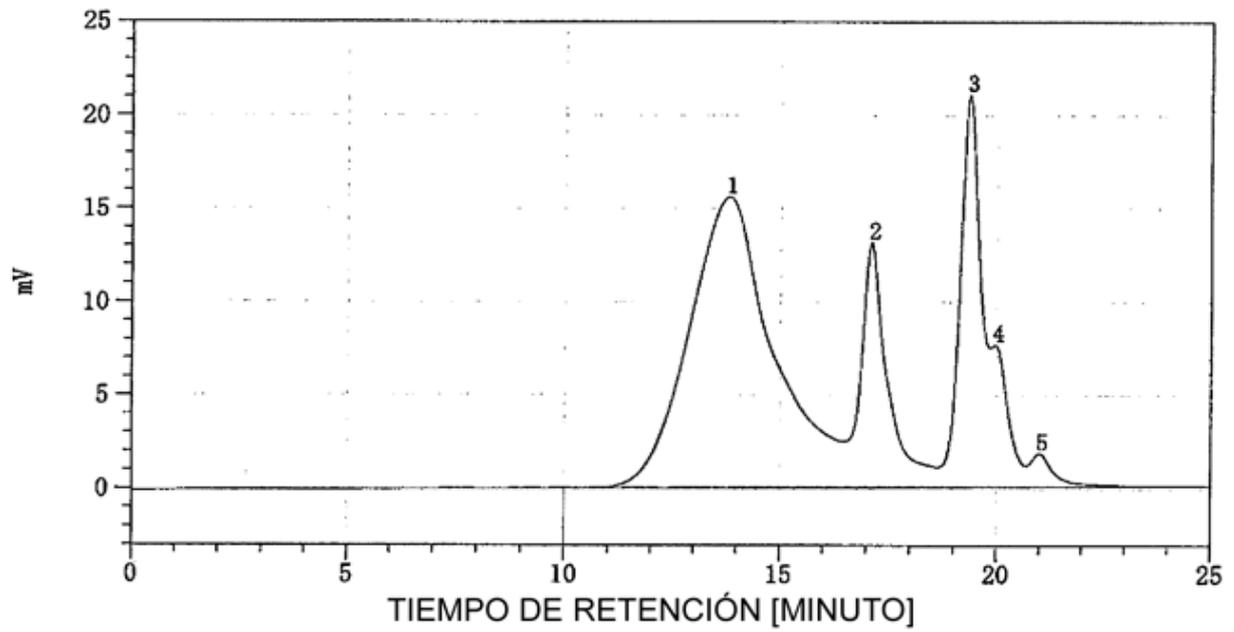


FIG. 38

