



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 655 092 A5

⑫

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑤① Int. Cl.⁴: C 07 C 87/30
C 07 D 487/12
C 08 G 73/06
B 01 D 17/05

// (C 07 D 487/12, 251:04)

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 1746/82

⑦③ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

㉒ Anmeldungsdatum: 22.03.1982

③⑩ Priorität(en): 02.04.1981 GB 8110407

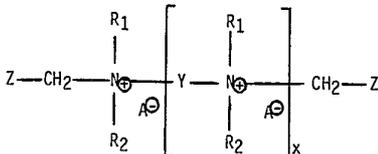
㉔ Patent erteilt: 27.03.1986

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 27.03.1986

⑦② Erfinder:
Bentham, John, Adel/Leeds (GB)
Coates, Jacqueline Anne, Leeds (GB)
Connell, David Longley, Leeds (GB)

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von verzweigten polykationischen Verbindungen.**

⑤⑦ Verzweigte polykationische Verbindungen verwendbar als Flockulationsmittel oder als emulsionsbrechende Mittel, welche durch Umsetzung von Verbindungen der Formel



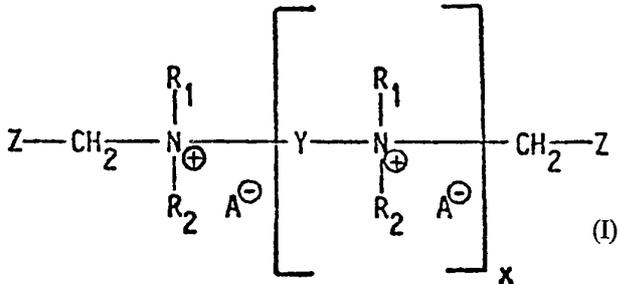
Diese polyfunktionalen Amine sollen mindestens drei reaktive Aminogruppen enthalten und können zum Teil durch mono- oder bifunktionale Amine ersetzt werden, wobei diese mono- oder bifunktionalen Amine entweder zuerst mit der Verbindung der obigen Formel reagieren und mindestens eine Gruppe Z frei lassen oder zuletzt Endgruppen bilden.

worin Z - CH-CH₂, -CHOH-CH₂Cl oder -CHOH-CH₂Br,
 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \end{array}$

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Alkyl(C₁₋₅) oder Hydroxyalkyl(C₂₋₅),
 Y Alkylen(C₂₋₆), 2-Hydroxy-1,3-propylen, -CH₂CH₂NHCONHCH₂CH₂- oder -CH₂CH₂CH₂NHCONHCH₂CH₂CH₂-,
 A⁻ ein Anion bedeutet, und
 x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 7, wobei wenn x=2 oder grösser als 2 ist, die einzelnen Bedeutungen von Y unabhängig voneinander sind,
 mit polyfunktionalen Aminen in verzweigter Form erhalten werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von verzweigten polykationischen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin, welches mindestens drei reaktive Aminogruppen enthält, mit einer Verbindung der Formel (I) oder mit einem Umsetzungsprodukt der Verbindung der Formel (I) mit einem mono- oder bifunktionalen Amin, wobei dieses Umsetzungsprodukt mindestens noch eine Gruppe Z pro Molekül aufweist, oder mit einem Gemisch solcher Verbindungen der Formel (I) umsetzt, wobei diese Verbindungen der Formel

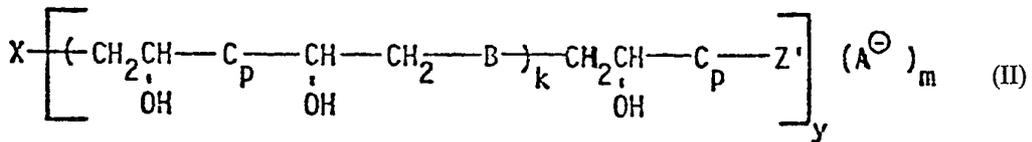


entsprechen, worin
 Z CH_2-CH- , $-CHOH-CH_2Cl$ oder $-CHOH-CH_2Br$,

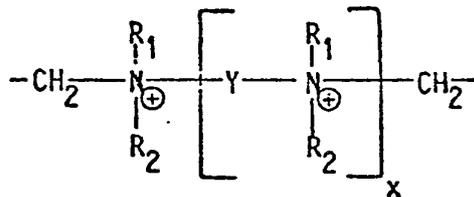

5

10

R_1 und R_2 unabhängig voneinander Alkyl (C_{1-5}) oder Hydroxyalkyl (C_{2-5}),
 Y Alkylen (C_{2-6}), 2-Hydroxy-1,3-propylen, $-CH_2CH_2NHCONHCH_2CH_2-$ oder $-CH_2CH_2CH_2NHCONHCH_2CH_2CH_2-$,
 A^{\ominus} ein Anion bedeutet, und
 x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 7, wobei wenn $x=2$ oder grösser als 2 ist, die einzelnen Bedeutungen von Y unabhängig voneinander sind, und wenn die Verbindung der Formel (I) Epoxiendgruppen enthält, die Umsetzung mit tertiären Aminen in Gegenwart von Protonenspendern erfolgt.
 2. Verbindungen der Formel (II)



worin
 C_p einen Rest (a)



30

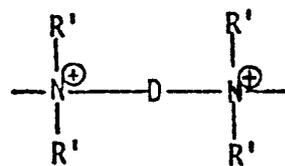
(IV)

35

(a) R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl, n eine ganze Zahl von 2 bis 150, D Alkylen (C_{2-20}) oder einen Rest der Formel (V)

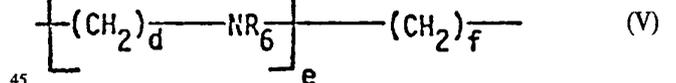
40

worin R_1 , R_2 , Y und x die im Patentanspruch 1 unter Formel (I) angegebene Bedeutung haben, B einen Rest der Formel (III)



worin R' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl (C_{1-20}), Alkenyl (C_{2-20}), Hydroxyalkyl (C_{2-6}), Aralkyl oder einen Rest der Formel (IV)

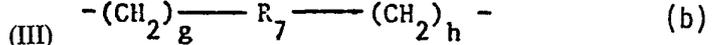
45



50

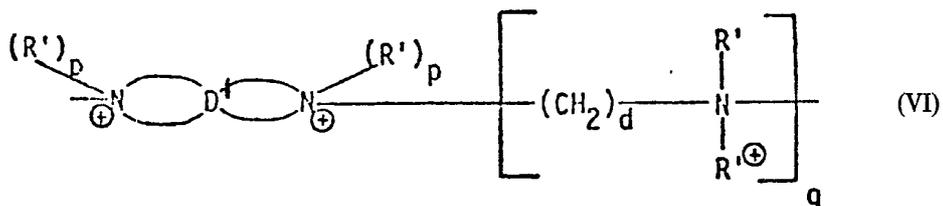
e 1 bis 5, d und f unabhängig voneinander 2 bis 5, R_6 Wasserstoff, Alkyl (C_{1-6}), Hydroxyalkyl (C_{2-6}), Haloalkyl (C_{1-6}) oder einen Rest der Formel (b)

55



60

g und h unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3, R_7 ein 5- bis 7gliedriges Ringsystem, welches ganz oder teilweise ungesättigt sein kann und welches carbocyclisch oder ein Sauerstoff- und/oder Stickstoff enthaltender Heterocyclus sein kann, oder B im weiteren einen Rest der Formel (VI)



D' zusammen mit den beiden eingezeichneten N-Atomen ein oder mehrere Ringsysteme bestehend aus 5 bis 7 Ringgliedern, die gesättigt oder ungesättigt oder aromatisch sein und weitere Stickstoffatome enthalten können,

R' und d die obige Bedeutung haben,

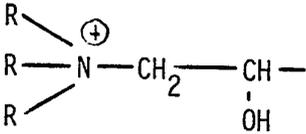
p unabhängig voneinander 0 oder 1 und

q 0 oder 1, wobei der Rest B im Falle p = q = 0 keine kationischen Gruppen enthält,

Z' unabhängig voneinander $\text{CH}_2\text{-CH-}$, $\text{R}_8\text{CH}_2\text{-CHOH-}$



oder einen Rest der Formel (VII)

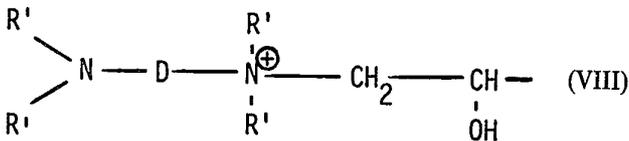


(VII)

R₈ Brom oder Chlor,

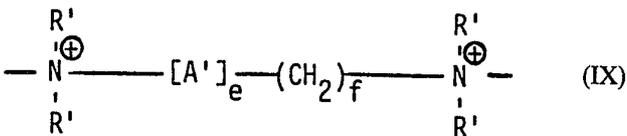
R unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₂₀), Alkenyl (C₂₋₂₀), Hydroxyalkyl(C₂₋₆), Cycloalkyl(C₃₋₈), Phenyl, Aralkyl, Alkaryl oder einen Rest der Formel (IV), oder zwei Reste R zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 7gliedrigen Ring, welcher ein oder mehrere Sauerstoff- oder weitere Stickstoffatome enthalten kann und der gegebenenfalls Alkylsubstituenten in Positionen aufweist, die nicht benachbart zum quaternären Stickstoffatom sind, oder drei Reste R mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen polycyclischen Ring, welcher weitere Sauerstoff- oder Stickstoffatome enthalten kann, oder ein aromatisches Ringsystem, welches ein oder mehrere weitere Stickstoffatome enthalten kann,

Z' im weiteren einen Rest der Formel (VIII)



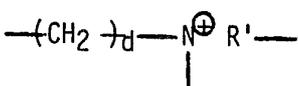
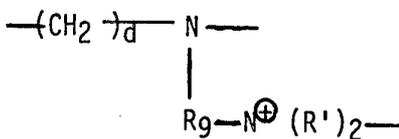
(VIII)

X einen Rest der Formel (IX)



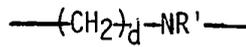
(IX)

worin jeweils R', e und f die obige Bedeutung haben, wobei für e = 1: A' einen Rest der Formel (X) oder (XI)



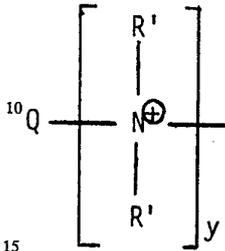
wobei die dritte Bindung eine zusätzliche Bindung des Restes X darstellt,

R₉ Alkylen(C₁₋₅), und für e > 1: jedes A' unabhängig voneinander einen Rest der Formeln (X), (XI) oder (XII)



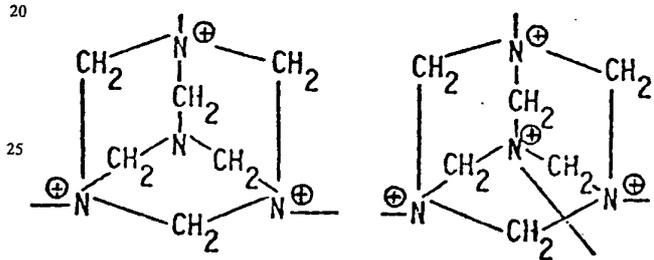
(XII),

wobei nicht alle A' einen Rest der Formel (XII) bedeuten, oder X einen Rest der Formel (XIII)



(XIII)

Q einen 3- bis 7wertigen Kohlenwasserstoffrest, oder X einen 3fach oder 4fach substituierten Rest von Hexamethylentetramin



k 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10,

y eine ganze Zahl von 3 bis 7,

A[⊖] ein Anion,

m eine ganze Zahl gleich der Anzahl der kationischen Stellen im Molekül

35 bedeuten.

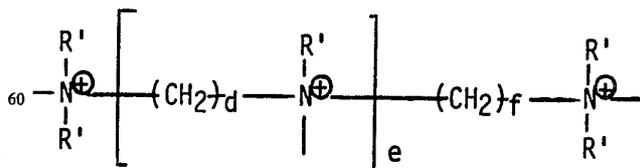
3. Verbindungen der Formel (II) nach Patentanspruch 2, worin R₁ und R₂ Methyl, x Null oder 1 und Y 2-Hydroxy-1,3-propylen bedeuten.

4. Verbindungen der Formel (II) nach den Patentansprüchen 2 und 3, worin B einen Rest der Formel (III), worin R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl oder D = D', d.h. Alkylen(C₂₋₁₂) oder einen Rest der Formel (V), in welchem e = 1, d und f unabhängig voneinander 2 oder 3 und R₆ Wasserstoff bedeutet.

5. Verbindungen der Formel (II) nach den Patentansprüchen 2 und 3, worin B einen Rest der Formel VI bedeutet, worin D' zusammen mit den beiden Stickstoffatomen einen Piperazin-Ring darstellt und p = 1, R' Wasserstoff, d = 2 und q = 0 oder 1 bedeutet.

6. Verbindungen der Formel (II) nach den Patentansprüchen 2-5, wobei Z' einen Rest der Formel (VII) bedeutet, worin sämtliche Substituenten R von Wasserstoff verschieden sind und Alkyl(C₁₋₂₀) oder Hydroxyalkyl(C₂₋₆) bedeuten.

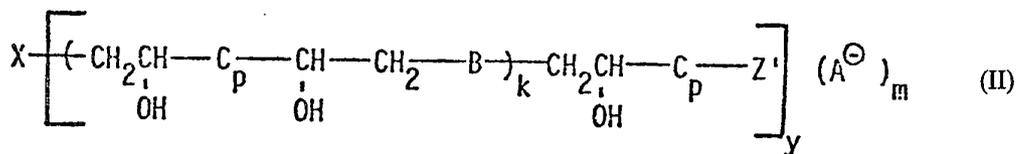
7. Verbindungen der Formel (II) nach den Patentansprüchen 2-6, worin X einen Rest der Formel



(XV),

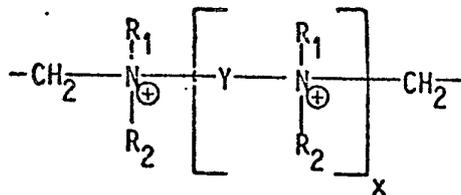
worin R' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₄) oder -CH₂-CH₂OH, d und f unabhängig voneinander 2 oder 3 und e 1-4 bedeuten.

8. Verbindungen der Formel (II) nach Patentanspruch 7, worin X

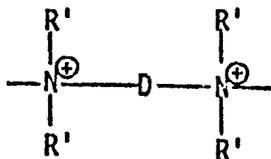


worin

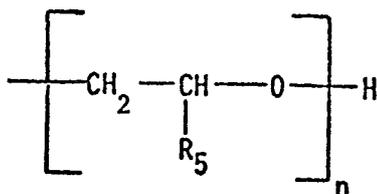
Cp einen Rest (a)



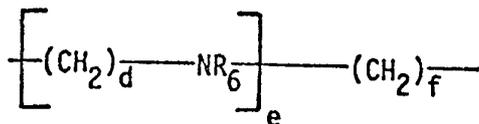
worin R₁, R₂, Y und x die obige Bedeutung haben,
B einen Rest der Formel (III)



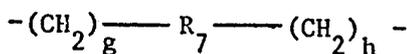
R' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₂₀),
Alkenyl(C₂₋₂₀), Hydroxyalkyl(C₂₋₆), Aralkyl oder einen Rest
der Formel (IV)



R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,
n eine ganze Zahl von 2 bis 150, vorzugsweise 2 bis 50,
D Alkylen(C₂₋₂₀), oder einen Rest der Formel (V)

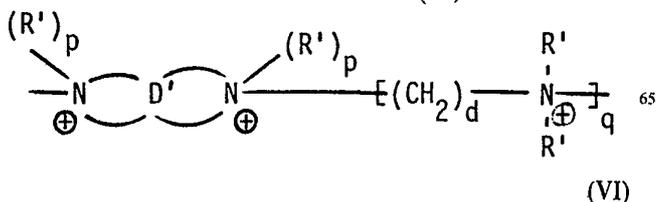


e 1 bis 5,
d und f unabhängig voneinander 2 bis 5,
R₆ Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₆), Hydroxyalkyl(C₂₋₆), Haloal-
kyl(C₁₋₆) oder einen Rest der Formel (b)



g und h unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3
R₇ ein 5- bis 7gliedriges Ringsystem, welches ganz oder
teilweise ungesättigt sein kann und welches carbocyclisch
oder ein Sauerstoff- und/oder Stickstoff enthaltender Hetero-
cyclus sein kann, oder

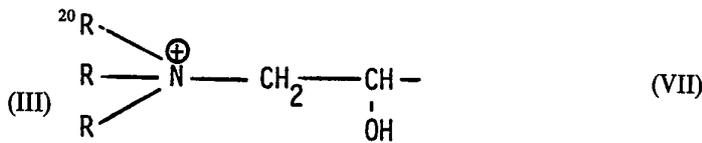
B im weiteren einen Rest der Formel (VI)



D' zusammen mit den beiden eingezeichneten N-Atomen
ein oder mehrere Ringsysteme bestehend aus 5- bis 7-Ring-
gliedern, die gesättigt oder ungesättigt oder aromatisch sein
und weitere Stickstoffatome enthalten können,
R' und d die obige Bedeutung haben,
p unabhängig voneinander 0 oder 1 und
q 0 oder 1, wobei der Rest B im Falle p = q = 0 keine ka-
tionische Gruppen enthält,

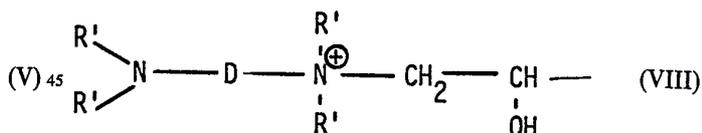
Z' unabhängig voneinander CH₂-CH-, R₈CH₂-CHOH-

oder einen Rest der Formel (VII)

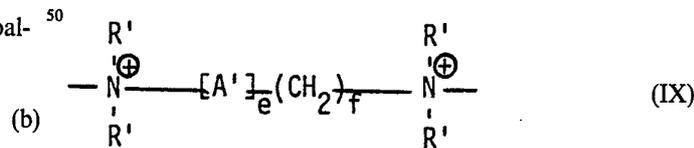


R₈ Brom oder Chlor,
R unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₂₀),
Alkenyl(C₂₋₂₀), Hydroxyalkyl(C₂₋₆), Cycloalkyl(C₃₋₈),
Phenyl, Aralkyl, Alkaryl oder einen Rest der Formel (IV),
30 oder zwei Reste R zusammen mit dem Stickstoffatom an das
sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis
7gliedrigen Ring, welcher ein oder mehrere Sauerstoff- oder
weitere Stickstoffatome enthalten kann und der gegebenen-
falls Alkylsubstituenten in Positionen aufweist, die nicht be-
nachbart zum quaternären Stickstoffatom sind, oder drei Re-
35 ste R mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind,
einen polycyclischen Ring, welcher weitere Sauerstoff- oder
Stickstoffatome enthalten kann, oder ein aromatisches Ring-
system, welches ein oder mehrere weitere Stickstoffatome ent-
halten kann,

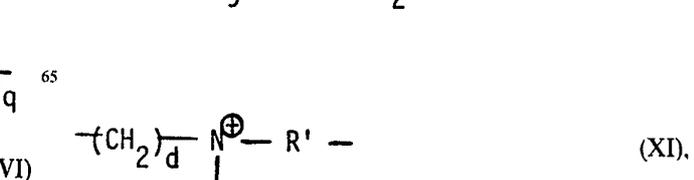
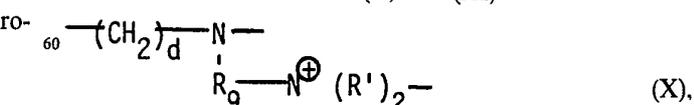
Z' im weiteren einen Rest der Formel (VIII)



X einen Rest der Formel (IX)



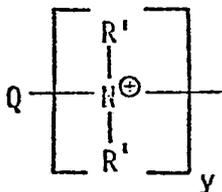
worin jeweils R', e und f die obige Bedeutung haben, wobei für
e = 1:
A' einen Rest der Formel (X) oder (XI)



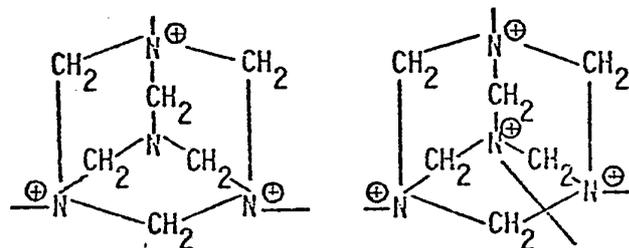
wobei die dritte Bindung eine zusätzliche Bindung des Restes X darstellt, R₉ Alkylen(C₁₋₅), und für e > 1: jedes A' unabhängig voneinander einen Rest der Formeln (X), (XI) oder (XII)



wobei nicht alle A' einen Rest der Formel (XII) bedeuten, oder X einen Rest der Formel (XIII)



Q eine 3- bis 7-wertigen Kohlenwasserstoffrest, oder X einen 3fach- oder 4fach substituierten Rest von Hexamethylenetetramin



k 0 oder eine ganze Zahl von vorzugsweise 1 bis 10, vorzugsweise 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 0 oder 1,

y eine ganze Zahl von 3 bis 7, vorzugsweise 3 oder 4
A[⊖] ein Anion,

m eine ganze Zahl gleich der Anzahl der kationischen Stellen im Molekül bedeuten.

Die molaren Verhältnisse der Reaktionskomponenten sind vorzugsweise so, dass man pro Mol des polyfunktionalen Amins mindestens 1 Mol der Verbindung der Formel (I) einsetzt, um eine genügende Verzweigung zu erhalten, wobei man verbleibende Endgruppen Z ggf. mit weiterem, vorzugsweise monofunktionalem Amin umsetzt. In diesem Sinne berechnet man die molaren Verhältnisse in bekannter Weise so, dass die gewünschte Verzweigung erhalten wird und Endgruppen Z ggf. anschliessend ausreagiert werden.

Es ist selbstverständlich, dass in jeder Verbindung gleich viele kationische und anionische Gruppen vorhanden sind, auch wenn das Anion wie z.B. im Rest A nicht ausdrücklich angegeben ist. Die Angabe des Anions ist in vielen Fällen der Einfachheit halber weggelassen. Alle Symbole, welche in einer Formel mehr als einmal erscheinen, haben in der Regel eine voneinander unabhängige Bedeutung, es sei denn, das Gegenteil sei bestimmt.

Im Rest C_p bedeuten R₁ und R₂ vorzugsweise Methyl und x unabhängig voneinander Null oder 1, vorzugsweise 1 und y 2-Hydroxy-1,3-propylen.

B bedeutet vorzugsweise einen Rest der Formel (III), worin R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl und D vorzugsweise D'', d.h. Alkylen(C₂₋₁₂), vorzugsweise -C₂H₄-, -(CH₂)₆ oder -(CH₂)₁₂ oder einen Rest der Formel (V), in welchem e = 1, d und f unabhängig voneinander vorzugsweise 2 oder 3 und R₆ Wasserstoff bedeutet. Bedeutet B einen Rest der Formel VI, so bildet D' zusammen mit den beiden Stickstoffatomen vorzugsweise einen Piperazin-Ring, wobei p = 1, R' Wasserstoff, d = 2 und q = 0 oder 1 bedeutet.

Von den Resten der Formel (III) sind im weiteren solche bevorzugt, wo ein R' Alkyl(C₈₋₂₀), vorzugsweise Alkyl(C₁₁₋₁₅) und die übrigen drei R' Wasserstoff bedeuten, und D die oben für D' angegebene Bedeutung hat.

Z' bedeutet vorzugsweise einen Rest der Formel (VII). Bevorzugt sind dabei Reste, worin sämtliche Substituenten R von Wasserstoff verschieden sind und vorzugsweise Alkyl(C₁₋₂₀) oder Hydroxyalkyl(C₂₋₆) bedeuten. Bevorzugte sind solche, in welchen entweder alle Substituenten R Hydroxyalkyl(C₂₋₄), insbesondere Hydroxyäthyl, oder ein R Alkyl(C₈₋₁₈), insbesondere Alkyl(C₁₀₋₁₄), und die beiden anderen R Alkyl(C₁₋₄), vorzugsweise Methyl, oder Hydroxyalkyl(C₂₋₄), vorzugsweise Hydroxyäthyl, bedeuten.

Z' bedeutet im weiteren vorzugsweise solche Reste der Formel (VII), in welchen 1 oder 2 Substituenten R Wasserstoff und die übrigen R Alkyl(C₁₋₂₀), Hydroxyalkyl(C₂₋₆) oder Benzyl bedeuten. Insbesondere sind Reste Z' bevorzugt, welche mindestens eine Alkyl(C₈₋₁₈)-Gruppe aufweisen, wie z.B. Derivate von Kokosnuss- oder gehärtete Talgfettsäure-20 Aminen.

Jedes Molekül enthält gleich viel Anionäquivalente wie kationische Gruppen. Die Natur des Anions ist unkritisch, doch wird als Anion vorzugsweise immer dasjenige verwendet, welches als Folge der Reaktionsprodukte im Endprodukt 25 erscheint, bei der Umsetzung mit Epichlorhydrin also Cl[⊖]. Das Anion kann aber mit an sich bekannten Methoden gegen ein anderes gewünschtes Anion auch teilweise ohne weiteres ausgetauscht werden.

Das Symbol A[⊖] steht jeweils für ein Anionäquivalent, als 30 beispielsweise bei einem polyvalenten Anion SO₄^{⊖⊖}, für 1/2 SO₄^{⊖⊖}

Bei den kationischen Gruppen ist zwischen quaternierten und protonierten kationischen Gruppen zu unterscheiden. Behandelt man eine protonierte kationische Gruppe mit Base, 35 so verwandelt sich diese in eine sekundäre oder tertiäre Amingruppe. Dies ergibt natürlich Unterschiede in der Säure/Base-Funktion und der Wasserlöslichkeit der Verbindung und liefert in Bezug auf die protonierten Verbindungen weitere reaktive Gruppen, die mit der Kupplungskomponente umgesetzt 40 werden können.

Erfindungsgemäss können durch genaue Kontrolle der Ausgangsmaterialien, deren molarer Verhältnisse in jeder 45 Verfahrensstufe, der Reaktionsbedingungen wie der Temperatur oder des pH-Wertes, die Endprodukte sehr gezielt hergestellt werden.

Die Eigenschaften der Verbindungen der Formel (II) hängen vor allem von der Kettenlänge, deren Verzweigung und Vernetzung, der kationischen Gruppen und der Art der Substituenten ab. So ist es z.B. möglich, die Verbindung der Formel (II) wasserunlöslich zu machen durch Einführung einer 50 relativ grossen Zahl lipophiler Reste, während andererseits die Verbindung der Formel (II) bei kurzkettingen Substituenten in der Regel wasserlöslich sein wird. Natürlich können auch verschiedene Amine der Formeln (IX, X und XI), entsprechend den Eigenschaften, die das Endprodukt aufweisen 55 soll, mit der Kupplungskomponente zur Reaktion gebracht werden.

Die Verbindungen der Formel (II) sind besonders wertvoll für den Einsatz als Flockulationsmittel oder als emulsi-60 sionsbrechende Mittel für Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Emulsionen.

Die Reaktionsbedingungen für die Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen hängen sowohl von dem gewünschten Endprodukt wie auch von den Eigenschaften der 65 Ausgangsmaterialien oder bei stufenweisem Aufbau von denen der Zwischenprodukte ab. Im Falle der Verwendung von reaktionsfreudigen Aminen ist die Umsetzung in der Regel exotherm, auch wenn die Kupplungskomponente in wässri-

ger Lösung vorliegt. In diesem Falle wird man durch langsame Zugabe eines Reaktionspartners die Reaktion steuern können, wobei ev. durch zusätzliche Kühlung die Reaktion unter Kontrolle zu halten ist. Die Anfangstemperaturen liegen gewöhnlich zwischen 0 und 100 °C, vorzugsweise bei 20 bis 60 °C. Die obere Temperaturgrenze richtet sich weitgehend nach dem Siedepunkt des verwendeten Amins wie auch nach dem gewünschten Endprodukt. In gewissen Fällen mag die eine oder andere Reaktionskomponente oder auch beide in wässriger Lösung vorliegen oder in Anwesenheit von Wasser umgesetzt werden. In anderen Fällen wieder wird die Abwesenheit von Wasser von Vorteil oder notwendig sein. Man kann aber auch organische Lösungsmittel, vorzugsweise polare organische Lösungsmittel, für die Umsetzung verwenden.

Enthält die Kupplungskomponente Epoxiendgruppen, so reagieren diese mit tertiären Aminen nur in Gegenwart von Protonenspendern, wie z.B. protonierten tertiären Aminen. Die Reaktion führt man vorzugsweise in leicht saurem Medium aus oder in einem protonenspendenden Lösungsmittel. Vorzugsweise enthält die Kupplungskomponente Halogenendgruppen und die Reaktionsbedingungen sind schwach sauer bis neutral.

Amine mit geringer Reaktionsfähigkeit oder geringer Wasserlöslichkeit erfordern meist eine sorgfältige Kontrolle des pH-Wertes während der Umsetzung. Ein polares Lösungsmittel ist gewöhnlich für eine gute Verteilung im Reaktionsmedium von Vorteil. Normalerweise wird es günstig sein, die Reaktionskomponenten bei Raumtemperatur zu mischen und durch Erhöhen der Temperatur die Reaktion in Gang zu setzen. Für reaktionsträge Amine wird die Reaktionstemperatur im allgemeinen höher sein als bei reaktionsfähigeren. Durch diese genannten Faktoren wird zusätzlich die Wahl des am besten geeigneten Lösungsmittels beeinflusst, dessen Siedepunkt mindestens so hoch sein soll wie die Reaktionstemperatur. Die Reaktionstemperatur liegt in der Regel zwischen 60 und 100 °C. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. niedere Alkohole, wie z.B. Äthanol oder n- oder Isopropanol, Glykole, wie Äthylenglykol oder deren Äther. Das Lösungsmittel kann, falls gewünscht, abdestilliert werden oder bei stufenweiser Umsetzung weiterhin in der Reaktionsmasse verbleiben oder u.U. eine Komponente des Endproduktes bilden. Die Kontrolle des Reaktionsverlaufes kann z.B. durch Messung des Verbrauchs des Amins oder der Kupplungskomponente erfolgen, wobei man an sich bekannte analytische Methoden verwendet.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Teile bedeuten Gewichtsteile und Grade Celsiusgrade.

Beispiel a)–c): Herstellung einer Kupplungskomponente. Beispiel a): Kupplungskomponente mit endständigem Halogen.

Zu einer Mischung von 3514 Teilen entionisiertem Wasser und 1131 Teilen einer 60%igen Dimethylaminlösung werden langsam 882 Teile 30%iger Salzsäure zugetropft, wobei die Temperatur bei 35–40° gehalten wird. Dem Gemisch werden nun unter Rühren 2093 Teile Epichlorhydrin langsam zugesetzt. Durch Kühlung wird die Temperatur bei 35–40° gehalten. Nach Beendigung der Zugabe wird die Mischung noch weitere 8 Stunden bei dieser Temperatur belassen und dann auf Raumtemperatur gekühlt. Man erhält ein 3:2 Additionsprodukt, das 2 Anion äquivalente Chlorid und 2 Mol nichtionogenes aktives Chlorid pro Mol Reaktionsprodukt enthält.

Beispiel b)

104,3 Teile 35%iger wässriger Salzsäure werden langsam zu 150 Teilen 60%igem wässrigem Dimethylamin unter Rühren und Kühlen zugesetzt, so dass die Temperatur nicht über 40° steigt. Abschliessend werden 277,5 Teile Epichlorhydrin

bei einer Temperatur von 35–40° langsam zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird eine weitere Stunde bei 50° gerührt und über Nacht stehen gelassen.

*5 Beispiel c): Kupplungskomponente mit endständigen Epoxi-
gruppen.*

Zu 50 Teilen Tetramethyläthylendiamin werden 50 Teile Wasser unter Kühlung zugetropft. Abschliessend werden 79,8 Teile Epichlorhydrin mit solch einer Geschwindigkeit zugesetzt, dass die Reaktionstemperatur bei 35–40° gehalten wird. Nach der Zugabe von ca. 25% der Gesamtmenge von Epichlorhydrin, wird das Reaktionsgemisch viskos und trübe. Weitere 80 Teile Wasser werden zugesetzt, so dass das Reaktionsgemisch klar und verdünnt wird. Die Zugabe von Epichlorhydrin wird nun über 2–3 Stunden bis zur Beendigung forgesetzt. Die Reaktionsmasse wird abschliessend für 2 Stunden auf 40° und für weitere 2 Stunden auf 60° erhitzt.

Beispiele 1–3, Verzweigungsreaktionen.

Beispiel 1

Zu dem Reaktionsgemisch erhalten in Beispiel a) werden bei einer Temperatur von 85° 103 Teile Diäthylendiamin während einer Dauer von 1 Stunde zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 18 Stunden lang bei 90° gehalten, bis die Analyse einen Maximalgehalt an anionischem Chlorid und damit auch einen erhöhten Verzweigungsgrad aufzeigt.

Beispiel 2

Dem wässrigen Reaktionsgemisch erhalten gemäss Beispiel b) werden bei 70° während 30 Minuten 140 Teile einer 25%igen wässrigen Lösung von Hexamethylentetramin zugetropft. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch während 2 Stunden auf 95° erwärmt und weitere 4 Stunden bei dieser Temperatur belassen, wobei der Gehalt an anionischem Chlorid ein Maximum erreicht.

Beispiel 3

Zu 400 Teilen der wässrigen Lösung erhalten gemäss Beispiel a) werden bei 90° 25 Teile Tetraäthylenpentamin langsam zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird solange bei 90° belassen, bis der Gehalt an anionischem Chlorid ein Maximum erreicht. Man erhält ein verzweigtes völlig ausreagiertes Produkt.

Beispiel 4

Das Produkt erhalten gemäss Beispiel 3 wird bei 90° mit 59 Teilen Triäthanolamin während 1 Stunde versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bis zur Beendigung der Reaktion bei dieser Temperatur belassen. Die reaktiven Endgruppen des Ausgangsproduktes sind nun vollständig mit Triäthanolamin umgesetzt.

Beispiel 5

Das Produkt erhalten in Beispiel 3 wird bei 30° gerührt und mit 19,2 Teilen einer 35%igen wässrigen Ammoniaklösung während einer Stunde versetzt. Das Reaktionsgemisch wird eine weitere Stunde bei 50° gerührt, wobei die Reaktion dann beendet ist.

Beispiel 6

Zum Produkt aus Beispiel 3 werden unter Rühren bei 40° 14,8 Teile einer 60%igen wässrigen Dimethylamidlösung über einen Zeitraum von einer Stunde zugefügt. Das Gemisch wird während einer weiteren Stunde bei 60° gerührt, wobei die Reaktion beendet ist.

Beispiel 7

Das Produkt aus Beispiel 3 wird bei 70° gerührt und mit

42,2 Teilen eines Dimethylalkylamingemisches während 30 Minuten versetzt. Dieses Amingemisch enthält Amine der Formel



worin R_c Alkyl bedeutet mit der folgenden Zusammensetzung:

Alkyl C_6 : 0,5 Teile; (C_8): 0,8 Teile; (C_{10}): 7,0 Teile; (C_{12}): 50,0 Teile; (C_{14}): 18,0 Teile; (C_{16}): 8,0 Teile; (C_{18}): 1,5 Teile.

Die Reaktion wird während einer weiteren Stunde während 70° gehalten, anschliessend auf 90° erwärmt und weiteren 4 Stunden gerührt. Ein klares Produkt wird erhalten. Die Produkte der Beispiele 1–7 können in Konzentrationen von 500–5000 ppm verwendet werden, um Öl in Wasseremulsionen, wie beispielsweise överschmutzte Abwässer oder Abfälle von fett- und ölhaltigen Kühl/Schmiermittel der Metallindustrie zu brechen.