(19) **RU** (11) **2 106 359** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 08 B 3/06, 15/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: **94026773/04, 27.07.1994**

(30) Приоритет: **28.07.1993 DE P 4325352.0**

(46) Дата публикации: **10.03.1998**

(56) Ссылки: **US, патент, 3922239, кл. C 08 L 1/10, 1975. GB, патент, 2152944, кл. C 08 B 15/00, 1986.**

(71) Заявитель:
Рон-Пуленк Родиа АГ (DE)

(72) Изобретатель: **Рольф Мюльхаупт[DE], Йоахим Шэтцле[DE], Хольгер Варт[DE]**

(73) Патентообладатель:
Рон-Пуленк Родиа АГ (DE)

(54) ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЙ АЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СПОСОБЫ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Сущность изобретения: получен пластифицированный ацетат целлюлозы A, включающий привитой олигомер циклического сложного эфира и дополнительно - внешний пластификатор - олигомер B циклического сложного эфира, концевая группа которого этерифицирована спиртом и/или его производным, имеющим по меньшей мере одну свободную гидроксильную группу с температурой кипения по меньшей мере около 120°C и температурой плавления не более 180°C. Массовое соотношение A и B удовлетворяет выражению $0,3 \leq A/(A + B) \leq 0,95$. Пластифицированный ацетат целлюлозы получают введением в расплав полимера, содержащего свободные гидроксильные группы, олигомер B в форме продукта взаимодействия циклического сложного эфира с моно- и/или полифункциональным спиртом и/или содержащим по меньшей мере одну свободную группу его производным. Процесс ведут в присутствии катализатора. Либо указанный ацетат целлюлозы получают введением в расплав указанного полимера циклического сложного эфира и указанного спирта и/или его производного и катализатора. 3 с. и 22 з.п. ф-лы, 6 табл.

RU 2106359 C1

RU 2106359 C1

(19) **RU** (11) **2 106 359** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 08 B 3/06, 15/02**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 94026773/04, 27.07.1994

(30) Priority: 28.07.1993 DE P 4325352.0

(46) Date of publication: 10.03.1998

(71) Applicant:
Ron-Pulenk Rodia AG (DE)

(72) Inventor: Rol'f Mjul'khaupt[DE],
Joakhim Shehttsle[DE], Khol'ger Vart[DE]

(73) Proprietor:
Ron-Pulenk Rodia AG (DE)

(54) PLASTICIZED CELLULOSE ACETATE AND METHOD FOR ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

FIELD: production of plastics; chemistry of high molecular weight compounds. SUBSTANCE: plasticized cellulose acetate (A) comprises grafted oligomer of cyclic ester and oligomer of cyclic ester (B) which tail group is affected by esterification with alcohol and/or with its derivative having at least one free hydroxyl group, its boiling point is at least about 120 C and its melting point is not more 180 C. Mass ratio of A and B is so that $0,3 \leq A/(A+B) \leq 0,95$.. Plasticized cellulose acetate is prepared by feeding of oligomer B as product of interaction of cyclic ester with mono- and/or polyfunctional alcohol and/or with its derivative comprising at least one free group into polymer melt comprising free hydroxyl group. The process is carried out in the presence of catalyst. Or said cellulose acetate is prepared by feeding cyclic ester and said alcohol and/or its derivative together with catalyst into melt of said polymer. EFFECT: improved quality of desired product. 26 cl, 6 tbl

RU 2106359 C1

RU 2106359 C1

Изобретение относится к пластифицированному ацетату целлюлозы с содержанием модифицированного ацетата целлюлозы А, который содержит привитой олигомер циклического сложного эфира, в особенности в форме ε-капролактона, и способам его получения.

Пластифицированный ацетат целлюлозы используют при изготовлении элементарных волокон.

Известна (патент США А-3 922239) смесь из сложных или простых эфиров целлюлозы и полимерных циклических сложных эфиров, как, например, олигомер ε-капролактона. Смесь должна быть термопластичной, однако составные части смеси не обладают взаимной совместимостью, что не позволяет получить при термопластичной переработке однородный расплав.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является пластифицированный ацетат целлюлозы полученный путем взаимодействия при 120-230°С, содержащий свободные гидроксильные группы ацетата целлюлозы с циклическим сложным эфиром, в особенности в форме ε-капролактона, в присутствии катализатора (патент Великобритания 2152944, С 08 В 15/00). Массовое соотношение ацетата целлюлозы к циклическому сложному эфиру должно составлять от 1 : 99 до 95 : 5. Количество эфира, который вводится во взаимодействие с ацетатом целлюлозы, предпочтительно должно составлять 0,5-4,0 мол.ед. на единицу ангидроглюкозы ацетата целлюлозы. Температура плавления пластифицированного ацетата целлюлозы снижается за счет "внутренней" пластификации. Одновременно повышается температура разложения. Известный пластифицированный ацетат целлюлозы можно формовать из расплава в элементарные волокна и применять в текстильной промышленности и для изготовления жгута фильтрующего материала для сигарет.

Применение ацетата целлюлозы с привитым капролактоном требует высокого содержания капролактона для обеспечения переработки из расплава. Сверх того желательно снизить температуру плавления пластифицированного ацетата целлюлозы для интенсивного использования преимущества прядения из расплава по сравнению с сухим прядением.

Задача изобретения - модификация указанного пластифицированного ацетата целлюлозы для понижения его температуры плавления и способы его получения.

Поставленная задача решается пластифицированным ацетатом целлюлозы А, включающим привитой олигомер циклического сложного эфира, при этом ацетат дополнительно содержит внешний пластификатор - олигомер В циклического сложного эфира, концевая карбоксильная группа которого этерифицирована спиртом и/или его производным, имеющим по меньшей мере одну свободную гидроксильную группу с температурой кипения по меньшей мере около 120 °С и температурой плавления не более 180°С при массовом соотношении А и В, удовлетворяющим выражению

$$0,3 \leq A/(A + B) \leq 0,95.$$

Особенно предпочтительно, когда массовое соотношение А/(А+В) составляет по меньшей мере 0,5-0,9, в особенности 0,7-0,9. Если доля олигомера В повышается, то область размягчения снижается настолько, что продукт при комнатной температуре является мягким и, таким образом, невозможно никакое разумное использование продукта. Выше предельного значения 0,95 невозможна термопластичная переработка или она затрудняется таким образом, что невозможно практическое осуществление изобретения. При значении примерно 0,5 достигаются достаточные величины прочности и благоприятные низкие температуры переработки. Предпочтительное значение отношения примерно 0,8 приводит к более высокой температуре переработки; это значение дает то преимущество, что продукт обладает хорошей механической прочностью и получается рентабельным образом.

При выборе пригодного спирта или соответственно производного спирта по меньшей мере с одной свободной гидроксильной группой согласно изобретению необходимо, чтобы его температура кипения составляла по меньшей мере примерно 120 °С, предпочтительно примерно 140°С, и его температура плавления не должна превышать примерно 180°С, предпочтительно не должна быть выше примерно 160°С. Спирт может быть одно- или многоатомным, причем в особенности, если он является двух- или трехатомным. Речь может идти о первичном, вторичном или третичным спирте. Он может быть насыщенным, ненасыщенным, может содержать двойную связь, если она не оказывает никакого влияния на целевые эффекты. Например, пригодным является аллиловый спирт. Спирт может быть алифатическим, ароматическим, алициклическим или гетероциклическим. Из одноатомных спиртов особенно пригодны амиловый, гексиловый, октиловый, а также додециловый или лауриловый спирт, предпочтительно в их н-конфигурации, а также в виде изомеров; "воскообразный спирт", как н-гексадециловый или цетиловый, цериловый или мирициловый спирт. Предпочтительны спирты с 2 - 6 гидроксильными группами. При этом предпочтительны двухатомные спирты, в особенности 1,2-диолы (гликоли) такие, как этиленгликоль и пропиленгликоль, в особенности диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и тетраэтиленгликоль, и трехатомные спирты, в особенности 1,2,3-пропантриол (глицерин), 1,2,4-бутантриол и 1,2,6-гексантриол. Из четырехатомных спиртов предпочтителен эритрит; из пятиатомных - арабит, адонит и ксилит, из шестиатомных спиртов предпочтительны сорбит, маннит и дульцит. Из ароматических спиртов предпочтительны бензиловый спирт, дифенилметанол и трифенилметанол; из алициклических спиртов предпочтительны одноатомные спирты: циклобутанол, циклопентанол, циклогексанол и циклогептанол; двухатомные алициклические спирты, такие как циклогександиол.

Также пригодны производные вышеуказанных спиртов, например, в алкоксилированной форме, в особенности в

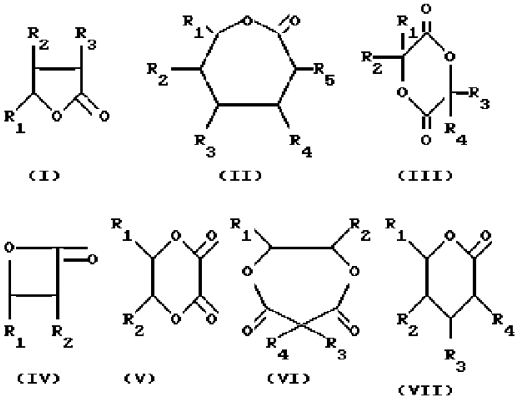
RU 2106359 C1

RU 2106359 C1

метоксилированной и этоксилированной. Гидроксильная группа вышеуказанных двухатомных и трехатомных спиртов может замещаться алкоксильной группой, в особенности метокси- или этокси-группой. Рассматриваемая алкоксильная группа предпочтительно содержит 1 - 4 атома углерода. При этом речь идет об образовании простых эфирных соединений. Кроме того, может образовываться сложноэфирная связь благодаря тому, что одна или несколько гидроксильных групп этерифицируются с помощью пригодной карбоновой кислоты, причем предпочтительно принимают во внимание уксусную кислоту. В любом случае как в случае этерификации до сложного эфира, так и в случае этерификации до простого эфира нужно иметь в наличии по меньшей мере одну гидроксильную спиртовую группу. Производные спиртов также ограничиваются минимальной температурой кипения или соответственно наивысшей температурой плавления.

Для того чтобы достичь особых эффектов, можно использовать смеси вышеуказанных спиртов соответственно спиртовых производных, в особенности в форме смеси из глицерина и сорбита, причем эта смесь содержит 5-95 мас.% в особенности 65-85 мас.% сорбита.

Также при выборе сложного циклического эфира изобретение допускает широкие возможности. Речь может идти о простых циклически сложных эфирах и также о двойных циклически сложных эфирных гидроксикарбоновых кислот. Простыми циклически сложными эфирами являются лактоны и циклически двойными сложными эфирами являются лактиды. Особенно пригодные циклически сложные эфиры содержат в кольце 3 - 6 атомов углерода, один или два атома кислорода и могут характеризоваться следующими формулами (I) - (VII):



где

R_1-R_5-алкил C_{1-10} или их изомеры;

циклоалкил с C_{3-6}, аралкил с C_{7-18};

алкиларил с C_{7-18};

гетероциклическая группа с C_{2-5}, в кольце которой находится по меньшей мере один атом кислорода, серы или азота;

фенил или нафтил либо возможно замещенные алкилом C_{1-4}-фенил или нафтил.

Предпочтительно пластифицированный ацетат целлюлозы в качестве циклического сложного эфира содержит простой сложный эфир с формулой (I) - (VII) в форме β-, δ-, ε- и с большим числом членов лактонов.

Массовое соотношение спирта или соответственно производного спирта к соответствующему сложному эфиру может колебаться в широких пределах. Предпочтительно массовое соотношение составляет примерно 90 : 10 - 10 : 90, в особенности примерно 70 : 30 - 40% 60, что в особенности имеет значение для комбинации глицерина и/или сорбита с ε-капролактоном.

В предлагаемом согласно изобретению пластифицированном ацетате целлюлозы может содержаться непревращенный ацетат целлюлозы. Для этого непрореагировавшего ацетата целлюлозы предпочтительно составляет величину менее примерно 10 мас. % в расчете на оба вышеуказанных компонента А и В. В случае, когда используется избыток спирта, в особенности глицерина, и он не связан с ε-капролактоном, то он не влияет на эффекты, достигаемые с помощью изобретения. Благодаря тому, что часть спирта соединена с ε-капролактоном, улучшается совместимость оставшегося несвязанным спирта с пластифицированным ацетатом целлюлозы. В рамках изобретения можно для достижения особых эффектов добавлять к материалу различные добавки, например, пигменты, как диоксид титана.

При выборе используемого исходного материала на основе ацетата целлюлозы существенных ограничений нет. В общем степень замещения (с3) может составлять примерно 1,2 - 2,95, в особенности примерно 1,9 - 2,9 и особенно предпочтительно примерно 1,9-2,7. Степень полимеризации (СП) здесь в общем составляет примерно 150 - 300, в особенности примерно 170 - 260.

Предлагаемый согласно изобретению пластифицированный ацетат целлюлозы можно получать по нижеописанным способам А и Б.

Предлагаемый согласно изобретению способ А отличается тем, что олигомер В в форме продукта взаимодействия циклического сложного эфира, в особенности в форме ε-капролактона, и моно- и/или многоатомного (полифункционального) спирта и/или по меньшей мере, содержащего одну свободную гидроксильную группу производного спирта, в присутствии катализатора, в расплаве, вводят во взаимодействие с содержащим гидроксильные группы ацетатом целлюлозы. При этом предпочтительно, чтобы содержащий гидроксильные группы ацетат целлюлозы взаимодействовал с олигомером В, который получают путем реакции ε-капролактона с глицерином и/или сорбитом.

Предпочтительно массовое соотношение содержащего гидроксильные группы ацетата целлюлозы к олигомеру В составляет примерно 70:30 - 30:70. Предпочтительно взаимодействие по способу А осуществлять в расплаве примерно в течение от 2 мин до 6 ч. Предпочтительно в расплаве поддерживать температуру 190 - 220°С. Массовое соотношение глицерина и/или сорбита к капролактону составляет предпочтительно примерно 90: 10 - 10:90, наиболее предпочтительно примерно 70:30 - 40:60.

Предлагаемый согласно изобретению способ Б отличается тем, что содержащий гидроксильные группы ацетат целлюлозы in situ вводят во взаимодействие с циклическим

RU 2106359 C1

RU 2106359 C1

сложным эфиром, в особенности с ε-капролактоном, и моно и/или многоатомным (полуфункциональным) спиртом и/или с содержащим по меньшей мере одну свободную гидроксильную группу производным спирта в присутствии катализатора в расплаве. При этом предпочтительно содержащий гидроксильные группы ацетат целлюлозы взаимодействует с глицерином и/или сорбитом и ε-капролактоном. Температура расплава составляет предпочтительно примерно 160-210°C. Предпочтительно массовое соотношение содержащего гидроксильные группы ацетата целлюлозы к исходной смеси глицерина и/или сорбита с ε-капролактоном составляет примерно 90:10 - 30:70. Массовое соотношение глицерина и/или сорбита к ε-капролактону предпочтительно составляет примерно 90:10 - 10:90 в особенности 70:30 - 40:60.

Оба вышеописанных способа А и Б, как показано, имеют много общих признаков. Это относится также к использованию спиртов или производных спиртов, о чем уже отмечалось выше.

Также при выборе катализаторов для осуществления предлагаемого по изобретению способа согласно вариантам А и Б, изобретение не имеет никаких ограничений. Предпочтительны металлоорганические соединения такие, как дибутилдилаурат олова, дибутил-оксид олова, ацетилацетонат цинка, дигидрат ацетата цинка, бутилат титана-(IV) и пропилат титана -(IV). При этом предпочтительно, чтобы концентрация катализатора в реакционной среде составляла примерно 0,1-1,0 мас.%.

Оба предлагаемых в изобретении варианта способа поясняются ниже, причем указаны особенно предпочтительные формы выполнения, согласно которым ε-капролактон и глицерин образуют пластифицирующую часть.

Преимущества способа Б состоят в том, что ацетат целлюлозы предварительно подвергают набуханию в смеси из спирта или его производного и циклически сложного эфира, которые могут выполнять функцию пластификатора. Это имеет значение в особенности для использования глицерина и ε-капролактона. В противоположность способу А доля ε-капролактона в расчете на смесь из ε-капролактона и глицерина может снижаться приблизительно до 25 мас.%. В способе Б ε-капролактон конкурирует с гидроксильными группами ацетата целлюлозы и глицерина.

Если ε-капролактон олигомеризуют с глицерином в присутствии содержащего гидроксильные группы ацетата целлюлозы по способу Б, то может отсутствовать проблема совместимости, а время реакции и одновременно потребность в ε-апролактоне заметно уменьшаются. Например, целлюлозо-2,5-ацетат вводят во взаимодействие с 25 мас.% ε-капролактона и 25 мас.% глицерина в течение 2 ч при 200°C в присутствии 0,5% дибутилдилаурата олова, 1000 млн. долей Irganox 1010 (антиоксидант) и 500 млн. долей Irgafos 168 (вспомогательное для переработки средство). Остаточное содержание ε-капролактона соответственно глицерина составляет менее 1,5 мас. %. Анализ с помощью гельпроникающей хроматографии показывает, что наряду с привитым целлюлозо-2,5-ацетатом образуется также олигокапролактон В.

В случае предпочтительного осуществления предлагаемого в изобретении способа по варианту А сначала ε-капролактон и глицерин согласно примеру 3 вводят во взаимодействие с получением содержащего три гидроксильные концевые группы олигокпролактона. Этот олигокапролактон В в расплаве вводят во взаимодействие с содержащим гидроксильные группы ацетатом целлюлозы. При этом первично протекает следующий процесс: присоединение олигокапролактоновой части к цепи ацетата целлюлозы путем реакции со свободной гидроксильной группой или реакции переэтерификации по ацетильной группе. Оставшийся при получении олигокапролактона В капролактон в расплаве in situ может прививаться на ацетат целлюлозы или оставшийся глицерин. Таким образом, нет необходимости в дорогостоящей обработке и очистке олигокапролактона В.

В случае способа А массовое соотношение предпочтительных исходных компонентов в виде глицерина и ε-капролактона имеет значение для получаемого пластифицированного ацетата целлюлозы. Для того чтобы исследовать влияние цепей олигокапролактона различной длины на свойства пластифицированного ацетата целлюлозы, к которому стремятся согласно изобретению, изменяют массовое соотношение глицерина к ε-капролактону от 1:1 до 1:9. Это соответствует молярному соотношению глицерин/ε-капролактон 1:1,24 соответственно 1:7,3. Средняя молекулярная масса олигокапролактона В составляет 5100 соответственно 8000 (ГПХ, по полистиролу). При сплавлении олигокапролактона В с ацетатом целлюлозы оказалось, что при высоком содержании ε-капролактона (90 мас.%), а также при более длительном времени реакции в расплаве не достигается тонкого однородного перемешивания. Доля в процентах ε-капролактона в смеси глицерин/ ε-капролактон при получении олигокапролактонов В изменяется примерно от 75 до 90 мас.%. Более высокомолекулярные, содержащие три концевые гидроксильные группы олигокапролактоны, например, не смешиваются с целлюлозо-2,5-ацетатом. Олигокапролактоны В на основе капролактона примерно с 66 мас.% ε-капролактона представляют собой особенно благоприятные пластифицирующие средства для ацетатов целлюлозы.

Температура реакции при осуществлении способа А существенна, так, при температуре ниже 190°C для вышеописанных олигокапролактонов В не получается никакого расплава. При температуре реакции 180°C даже спустя 6 ч не достигается полного смешения компонентов. Предпочтительно реакцию в расплаве осуществляют при температуре более высокой, чем примерно 200°C, в особенности примерно при 210-220 °C.

Остаточное содержание мономерного

RU 2106359 C1

RU 2106359 C1

капролактона и глицерина в случае обоих вариантов способа можно снижать путем вакуумирования по окончании реакции до значений, которыми можно пренебречь (0,1 мас.% капролактона, 0,2 мас.% глицерина).

Дальнейшие опыты показали, что увеличение доли ацетата целлюлозы в случае обоих вариантов способа ведет к повышению вязкости во время переработки. Температура размягчения и плавления снижается с увеличением доли олигокапролактона B, в то время как температура разложения повышается. Молекулярный вес (M_W) уменьшается с уменьшением содержания ацетата целлюлозы. С увеличением доли содержащего три концевые гидроксильные группы олигокапролактона увеличивается мягкость образца; напряжение при растяжении, удлинении уменьшают E-модуль и относительное удлинение при разрыве. Более высокая доля ацетата целлюлозы сдвигает свойства в направлении чистого ацетата целлюлозы, однако можно еще отчетливо наблюдать влияние капролактона.

Концентрация катализатора оказывает влияние на получаемые по способу А пластифицированные ацетаты целлюлозы. Так, быстрее достигается максимум вязкости в смесителе с повышающейся концентрацией катализатора, например, в случае концентрации 0,1 мас.% ДБДЛО (дибутилдилаурат олова) спустя 115 мин, при концентрации 0,5 мас.% спустя 95 мин и при концентрации 1 мас.% спустя 85 мин. Оказывается, что повышение концентрации катализатора вызывает отчетливое увеличение скорости реакции.

По сравнению с прививкой in situ ε-капролактона и глицерина (способ Б) проходит больше времени (1 ч) до тех пор, пока при предпочтительных температурах плавления достигается образование расплава, который обеспечивает желательное сплавление.

Достигаемые по изобретению преимущества состоят в получении пластифицированного ацетата целлюлозы, температура плавления которого понижена по сравнению с продуктами по уровню техники, причем получение этого продукта можно осуществлять рентабельно. Пластифицированные согласно изобретению ацетаты целлюлозы особенно пригодны для изготовления элементарных волокон путем прядения из расплава.

1. Сравнительный пример (прививка in situ ε-капролактона к содержащему гидроксильные группы ацетату целлюлозы). В смесителе при условиях табл. 1 в вакууме (40 мбар) и при 100°C нагревают смесь из антиоксиданта Irganox 1010 (товарное название) (1000 млн. долей) (химическое название: сложный эфир пентаэритрита 2,6-ди(трет.-бутил-1-гидроксифенил)-пропионовой кислоты); вспомогательного для переработки средства Irgafos 168 (товарное название) (500 млн.долей) (химическое название: фенол: 2,4-бис(1,1-диметилэтил)-фосфит (3:1)) и содержащего остаточные гидроксильные группы ацетата целлюлозы (СЗ: 2,5; СП: 220). Эту смесь нагревают в атмосфере N_2 до температуры реакции. После медленного добавления ε-капролактона и катализатора (дибутилдилаурат олова/ДБДЛО) начинают реакцию и в течение указанного времени при легком избыточном давлении N_2 перемешивают. Автоматически регистрируют вязкость. Выключают термостат, перемешивают до охлаждения до 160°C и затем вплоть до температуры 110°C, вакуумируют (40 мбар) для удаления непрореагировавшего мономера. Сырой продукт извлекают еще теплым. Получают твердую массу, которую размельчают в молотковой дробилке.

Отдельные параметры способа представлены в табл. 1 и 2.

Пример 1. Сплавление целлюлозо-2,5-ацетата с помощью модифицированных глицеринов. В измерительный смеситель помещают указанные в табл. 2 количества содержащего три концевые гидроксильные группы олигомера B (образец 11 согласно табл. 4 получен согласно примеру 3). В атмосфере азота нагревают до указанной температуры. После добавки целлюлозо-2,5-ацетата, Irdanox 1010, Irgafos 168 и ДБДЛО автоматически регистрируют кривые измерения.

После указанной продолжительности реакции вплоть до достижения температуры 110°C вакуумируют (40 мбар). Сырой продукт извлекают теплым (при нагревании). Получают твердую массу, которую размельчают в молотковой дробилке. Отдельные параметры видны из табл. 2.

Пример 2. Сплавление целлюлозо-2,5-ацетата с помощью ε-капролактона и глицерина. В измерительном смесителе смешивают указанные в табл. 3 количества антиоксиданта Irganox 1010 (1000 млн.долей), вспомогательного для переработки средства Irgafos 168 (500 млн.долей) и целлюлозо-2,5-ацетата, нагревают при 100°C в вакууме (40 мбар). В атмосфере азота нагревают до температуры реакции. После аккуратного добавления ε-капролактона, глицерина и катализатора начинаются реакция и перемешивание в течение указанного времени при небольшом избыточном давлении азота. После выключения термостата перемешивают далее вплоть до охлаждения до 160 °C и затем до температуры 110°C, вакуумируют (40 мбар), чтобы удалить непрореагировавший мономер. Сырой продукт извлекают теплым. Получают твердую массу, которую размельчают в молотковой дробилке. Параметры реакции представлены в табл. 3.

Пример 3. Получение используемого в примере 1 олигомера B на основе глицерина. Глицерин в указанных в приведенной табл. 4 соотношениях с ε-капролактоном и с 0,5 мас.% ДБДЛО нагревают в измерительной емкости с перемешиванием в течение 5 ч при 220°C. Во время охлаждения удаляют избыточный ε-капролактон путем вакуумирования (1 ч). Продукт теплым сливают в запасной резервуар, в котором спустя несколько часов он застывает в желтовато-белую массу воскообразной консистенции.

Пример 4. Смесь 2,5-ацетата целлюлозы с различными размыкающими цикл

RU 2106359 C1

RU 2106359 C1

компонентами и глицерином. В измерительном смесителе в указанные табл. 5 количества антиоксиданта "Ирганокс" 1010 (1000 млн.долей), вспомогательного вещества, облегчающего переработку "Иргафос 168" (500 млн.долей) и 2,5-ацетата целлюлозы перемешивают и нагревают под вакуумом (40 мбар) до температуры 100°С. Под атмосферой азота нагревают до температуры реакции. После осторожного добавления размыкающих цикл компонентов, глицерина и катализатора начинается реакция, в течение указанного времени при слегка избыточном давлении азота осуществляется перемешивание. После отключения термостата до охлаждения до 160 °С создают вакуум (40 мбар) для удаления непрореагировавшего мономера, а после этого термостат посредством охлаждающей воды охлаждают вплоть до отбора материала, что означает удлинение времени реакции приблизительно на 10 мин. Сырой продукт отбирают в теплом состоянии. Получают твердую массу, которую размельчают в молотковой дробилке. Параметры реакции представлены в табл. 5.

Пример 5. Смесь 2,5-ацетата целлюлозы с капролактоном и различными полиоленами. В измерительном смесителе перемешивают указанные в табл. 6 количества антиоксиданта "Ирганокс" 1010 (1000 млн.долей), вспомогательного вещества, облегчающего переработку "Иргафос" 168 (500 млн.долей) и 2,5-ацетата целлюлозы, и под вакуумом (40 мбар) нагревают до температуры 100°С. В атмосфере азота нагревают до температуры реакции. После осторожной добавки капролактона, полиола и катализатора начинается реакция, и в течение указанного времени при небольшом избыточном давлении азота осуществляется перемешивание. После отключения термостата вплоть до охлаждения до 160 °С создают вакуум (40 мбар) для удаления непрореагировавшего мономера, термостат охлаждают водой вплоть до отбора полученного продукта, что означает удлинение времени реакции примерно на 10 мин. Сырой продукт отбирают в теплом состоянии. Получается твердая масса, которую размельчают в молотковой дробилке. Параметры реакции приведены в табл. 6.

Формула изобретения:

1. Пластифицированный ацетат целлюлозы А, включающий привитой олигомер циклического сложного эфира, отличающийся тем, что ацетат дополнительно содержит внешний пластификатор-олигомер В циклического сложного эфира, концевая карбоксильная группа которого этерифицирована спиртом и/или его производным, имеющим по меньшей мере одну свободную гидроксильную группу с температурой кипения по меньшей мере около 120°С и температурой плавления не более 180°С при массовом соотношениие А и В, удовлетворяющем выражению $0,3 \leq A / (A + B) \leq 0,95$.

2. Ацетат целлюлозы по п.1, отличающийся тем, что он содержит олигомер В, концевая карбоксильная группа которого этерифицирована спиртом и/или его производным с температурой кипения по меньшей мере около 140°С и температурой плавления не более 160°С.

3. Ацетат целлюлозы по пп.1 и 2, отличающийся тем, что он содержит олигомер В, концевая карбоксильная группа которого этерифицирована полифункциальным спиртом.

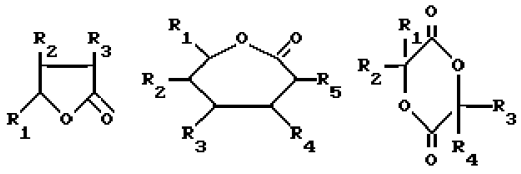
4. Ацетат целлюлозы по пп.1 - 3, отличающийся тем, что он содержит олигомер В, концевая карбоксильная группа которого этерифицирована глицерином и/или сорбитом.

5. Ацетат целлюлозы по пп.1 - 4, отличающийся тем, что он содержит А и В в массовом соотношении, удовлетворяющем выражению $0,5 \leq A / (A + B) \leq 0,9$.

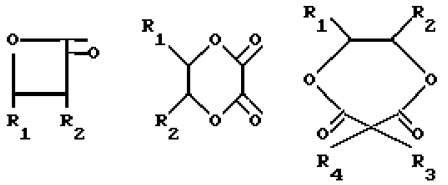
6. Ацетат целлюлозы по пп.1 - 5, отличающийся тем, что массовое соотношение в нем спирта и/или его производного с циклическим сложным эфиром составляет от 90 : 10 до 10 : 90, предпочтительно от 70 : 30 до 40 : 60.

7. Ацетат целлюлозы по пп.1 - 6, отличающийся тем, что в качестве циклического сложного эфира он содержит одноядерный или двухъядерный сложный эфир, имеющий в кольце 3 - 6 атомов углерода и 1 или 2 атома кислорода.

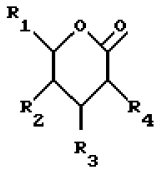
8. Ацетат целлюлозы по п.7, отличающийся тем, что в качестве циклического сложного эфира он содержит эфир со следующей струтурной формулой:



(I) (II) (III)



(IV) (V) (VI)



(VII)

где R_1 - R_5-алкил C_{1-10} или их изомеры;

циклоалкил с C_{3-6};

аралкил с C_{7-18};

алкиларил с C_{7-18};

гетероциклическая группа с C_{2-5}, в кольце которой находятся по меньшей мере один атом кислорода, серы или азота;

фенил или нафтил либо возможно замещенные алкилом C_{1-4} фенил или нафтил.

9. Ацетат целлюлозы по п.8, отличающийся тем, что в качестве циклического сложного эфира он содержит простой сложный эфир в форме β-, δ-, ε- с большим числом членов лактонов.

10. Ацетат целлюлозы по п.9, отличающийся тем, что в качестве

RU 2106359 C1

RU 2106359 C1

циклического сложного эфира он содержит ε-капролактон.

11. Способ получения пластифицированного ацетата целлюлозы А введением в расплав содержащего свободные гидроксильные группы ацетата целлюлозы соединения на основе циклического сложного эфира в присутствии катализатора, отличающийся тем, что в расплав вводят олигомер В в форме продукта взаимодействия циклического сложного эфира с моно- и/или полифункциональным спиртом и/или содержащим по меньшей мере одну свободную гидроксильную группу его производных.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют дибутилдилаурат олова, дибутилоксид олова, ацетилацетонат цинка, дигидрат ацетата цинка, бутилат титана - (IV) и/или пропилат титана - (IV).

13. Способ по пп.11 и 12, отличающийся тем, что в качестве олигомера В используют продукт взаимодействия Е-капролактона с глицерином и/или сорбитом.

14. Способ по пп.11 - 13, отличающийся тем, что взаимодействие реакционных продуктов осуществляют при 190 - 220 °С в течение 2 - 360 мин.

15. Способ по пп.11 - 14, отличающийся тем, что используют катализатор в количестве 0,1 - 1,0 мас.%.

16. Способ по пп. 11 - 15, отличающийся тем, что олигомер В вводят в массовом соотношении с содержащим гидроксильные группы ацетатом целлюлозы, равном 30 : 70 - 70 : 30.

17. Способ по пп.11 - 15, отличающийся тем, что используют продукт взаимодействия ε-капролактона с глицерином и/или сорбитом при массовом соотношении глицерина и/или сорбита к ε -капролактону от 90 : 10 до 10 : 90, предпочтительно от 70 : 30 до 40 : 60.

18. Способ получения пластифицированного ацетата целлюлозы А взаимодействием содержащего свободные гидроксильные группы ацетата целлюлозы с циклическим сложным эфиром в расплаве в присутствии катализатора, отличающийся тем, что в расплав дополнительно вводят моно- и/или полуфункциональный спирт и/или содержащее по меньшей мере одну свободную гидроксильную группу его производное.

19. Способ по п.18, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют дибутилдилаурат олова, дибутилоксид олова, ацетилацетонат цинка, дигидрат ацетата цинка, бутилат титана - (IV) и/или пропилат титана - (IV).

20. Способ по пп.18 и 19, отличающийся тем, что в качестве полифункционального спирта используют спирт с 2 - 6 гидроксильными группами.

21. Способ по пп.18 - 20, отличающийся тем, что в качестве циклического сложного эфира используют ε-капролактон, а в качестве спирта - глицерин и/или сорбит.

22. Способ по пп.18 - 21, отличающийся тем, что в рапславе устанавливают температуру 160 - 210°С.

23. Способ по пп.18 - 22, отличающийся тем, что используют катализатор в концентрации 0,1 - 1,0 мас.%.

24. Способ по пп.21 - 23, отличающийся тем, что устанавливают массовое соотношение содержащего гидроксильные группы ацетата целлюлозы с исходной смесью из глицерина и/или сорбита и ε-капролактона, равное 90 : 10 - 30 : 70.

25. Способ по пп.21 - 24, отличающийся тем, что устанавливают массовое соотношение глицерина и/или сорбита с ε-капролактоном, равное 90 : 10 - 10 : 90, предпочтительно от 70 : 30 до 40 : 60.

RU 2106359 C1

RU 2106359 C1

Таблица 1

Параметры способа при прививке in situ

Образец	Ацетат целлюлозы, ммоль (г)	ε-капролактон, моль, (г)	ДБДЛО % (г)	Irganox 1010м.д. (г)	Irgafos 168 м.д. (г)	Продолжительность*) часы
1	1,7	0,9	0,5	1000	500	6,5
	100	100	0,9	0,22	0,1	
2	1,7	0,9	0,5	1000	500	3,5
	100	100	0,91	0,2	0,1	
3	1,7	0,9	0,5	1000	500	4,25
	100	100	0,91	0,2	0,1	
4	1,7	0,9	0,5	1000	500	2,5
	100	100	0,91	0,2	0,06	
5	1,7	0,9	0,5	1000	500	6,5
	100	100	0,91	0,2	0,06	

Температура °C	Температура плавления °C	Температура разложения °C	Напряжение при растяжении МПа	Удлинение %	E-модуль МПа	Энергия mj
180	220	269	19,2	83	441	167,1
180	224	>250	18,9	92	361	149,3
180	236	>250	20,6	110	414	165,2
180	236	>250	14,4	163	214	47,0
180	248	>250	17,8	111	425	75,0

Примечание: *): продолжительность представляет собой сумму собственно времени реакции и фазы охлаждения, равной 30 минутам.

Таблица 2

Образец	Ацетат целлюлозы, ммоль (г)	Олигомер моль (г)	ДБДЛО % (г)	Irganox 1010м.д. (г)	Irgafos 168 м.д. (г)	Продолжительность*) часы
6	1,7	0,31	0,5	1000	500	4,5
	100	100	0,9	0,2	0,1	
7	1,7	0,31	0,5	1000	500	2,5
	100	100	0,91	0,2	0,1	
8	1,7	0,19	0,5	1000	500	2,5
	100	60	0,91	0,2	0,1	
9	1,7	0,19	0,1	1000	500	2,5
	100	60	0,1	0,12	0,06	
10	1,7	0,19	1	1000	500	2,5
	100	60	1,1	0,12	0,06	

Температура °C	Температура плавления °C	Температура разложения °C	Напряжение при растяжении МПа	Удлинение %	E-модуль МПа	Энергия mj
200	208	>272	7,9	40	261	553
200	214	>272	12,3	17	407	300
200	210	>272	27,5	62	738	2000
200	205	>272	9,5	13	347	140
200	206	>272	7,3	8	335	69

Примечание: *): продолжительность представляет собой сумму собственно времени реакции и фазы охлаждения, равной 30 минутам.

Таблица 3

Образец	Ацетат целлюлозы, ммоль (г)	Капролактон моль (г)	Глицерин моль (г)	ДБДЛО % (г)	Irganox 1010м.д. (г)	Irgafos 168 м.д. (г)	Продолжительность*) часы
6	1,7 100	0,16 50	0,69 50	0,5 0,9	1000 0,2	500 0,1	2

Температура °С	Температура плавления °С	Температура разложения °С	Напряжение при растяжении МПа	Удлинение %	Е-модуль МПа	Энергия mj
200	209	>272	11,4	190	78	1661

Таблица 4

Образец	Капролактон моль (г)	Глицерин моль (г)	ДБДЛО % (г)	Температура °С	Продолжительность*) часы	Выход, %
11	125 (1,71)	375 (3,3)	2,81 (0,5)	220	5	94

Таблица 5

Размыкающие цикл компоненты	Ацетат целлюлозы (ммол) (г)	Размыкающие цикл компоненты (моль) (г)	глицерин (моль) (г)	Ti $(Obut)_4$ (%) (г)	Ирганокс 1010 (млн.д.) (г)	Иргафос 168 (млн.д.) (г)
капролактон	1,7 100	0,16 50	0,69 50	0,5 1	1000 0,2	500 0,1
дилактид	1,7 100	0,43 50	0,69 50	0,5 1	1000 0,2	500 0,1
гликолид	1,7 100	0,35 50	0,69 50	0,5 1	1000 0,2	500 0,1

Продолжит. (мин)	Температура (°С)	Темп. плавления (°С)	Темп. разложения (°С)	Напряжение при растяжении (MPa)	Растяжение (%)	Е-модуль (MPa)
30	210	200	276	18	64	496
30	210	181	252	15	40	434
30	210	210	249	17	81	336

Таблица 6

Полиол	Ацетат целлюл. (ммол) (г)	Капролактон (мол) (г)	Полиол (моль) (г)	Ti (Obut)$_4$ (%) (г)	Ирганокс 1010 (млн.д.) (г)	Иргафос 168 (млн.д.) (г)
Метоксиэтанол	1,7 100	0,16 50	0,54 50	0,5 1	1000 0,2	500 0,1
Диэтиленгликоль	1,7 100	0,16 50	0,47 50	0,5 1	1000 0,2	500 0,1
Глицерин	1,7 100	0,16 50	0,69 50	0,5 1	1000 0,2	500 0,1
Сорбит	1,7 100	0,16 50	0,27 50	0,5 1	1000 0,2	500 0,1

Продолжительность (мин)	Темп. (°C)	Темпер. плавления (°C)	Темп. разложения (°C)	Напряжение при растяжении (MPa)	Растяжение (%)	E-модуль (MPa)
30	210	180	258	13	8	583
30	210	222	293	12	27	458
30	210	200	276	18	64	496
30	210	211	290	29	5	1408