



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

224 909

(11) (B1)

(51) Int. Cl. C 08 B 15/02

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 17 06 82

(21) PV 4498 - 82

(40) Zverejnené 27 05 83

(45) Vydané 01 11 84

(75)

Autor vynálezu

PETRUŠ LADISLAV ing., CSc.,
GEMEINER PETER ing., CSc., BRATISLAVA

(54)

Spôsob prípravy 0-(3-chlór-2-hydroxypropyl)-
celulózy

Vynález sa týka nového spôsobu prípravy O-/3-chlór-2-hydroxypropyl/ celulózy.

224 909

O-/3-Chlór-2-hydroxypropyl/ celulóza je dôležitý reaktívny derivát celulózy vhodný na mnoho ďalších transformácií. Pripravuje sa reakciou suchej resp. do určitého stupňa vysušenej celulózy s chlórmetyloxiránom / epichlórhydrínom / za katalýzy Lewisovými alebo Brönstedovými kyselinami. Vo funkcii katalyzátora boli použité fluoroboritan zinočnatý / E.F.Šarkova, A.D.Virnik a Z.A.Rogovin : Vysokomol.Soeidin.8, 1450 /1966/ : P.Gemeiner a J.Zemek : Collect. Czech.Chem.Comm.46, 1693 /1981//, fluorid boritý esterát / J.Ellingboe, B.Allmé a J.Sjövall: Acta chem.Scand. 24,463 /1970/ : P.Gemeiner a J.Zemek: Collect.Czech.Chem.Comm. 46, 1693 /1981//, kyselina chloristá a kyselina chlorovodíková /P.Gemeiner, PV-3476-81/. V posledných dvoch prípadoch, keď sa použila sférická makroporézna celulóza, vznikol produkt s menším merným povrchom ako mala východisková celulóza. Bolo to spôsobené nevratnými zmenami v dôsledku " suchého " sušenia celulózy. Navyše pri pridávaní katalyzátora často dochádzalo k lokálnej mineralizácii vzorky a výsledkom bol nehomogénny produkt.

Navrhovaný postup odstraňuje nedostatky doteraz známych spôsobov. Podstata vynálezu spočíva v tom, že mokrá aktivovaná celulóza vysušená výmennou kvapalinou za 1,4-dioxán alebo suchá celulóza se nechá reagovať v 1,4-dioxánovej suspenzii s chlórmetyloxiránom za katalytického účinku kyseliny chloristej v prítomnosti vody pri teplote 90 až 100°C po dobu 2 až 4 hodiny pri mólových pomeroch reagujúcich látok celulóza /anhydroglukózová jednotka/ : chlórmetyloxirán : kyselina chloristá : voda 1:3 až 20 : 0,05 až 0,7 : 5 až 20. Vzniknutá O-/3-chlór-2-hydroxypropyl/ celulóza, ktorá sa z reakčnej zmesi izoluje odfiltrovaním a premytím tuhej fázy alkoholom a vodou, si prakticky úplne zachováva porozitu resp.stupeň napúčania východiskovej celulózy.

Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy O-/3-chlór-2-hydroxypropyl/ celulózy, ktorý bol vyvinutý predovšetkým pre modifikáciu makroporéznej sférickej celulózy, je, že východiskovú celulózu nie je potrebné sušiť do bezkvapalinového stavu. Ďalšou výhodou uvádzaného spôsobu je, že je aplikovateľný na ľubovoľný typ celulózy : na sférické, vláknité i práškové materiály tak v suchom stave ako i na preparáty aktivované napúčaním. Prítomnosť inertného rozpúšťadla navyše chráni celulózu pred mineralizáciou vplyvom

katalyzátora a zabezpečuje jeho homogénnejšiu distribúciu v reakčnom prostredí. Najpodstatnejšou výhodou je však to, že týmto spôsobom pripravená sférická O-(3-chlór-2-hydroxypropyl)celulóza na rozdiel od toho istého derivátu pripraveného "suchým" postupom si pri rovnakom stupni substitúcie zachováva porozitu východiskovej sférickej celulózy.

Príklad 1

Odsatá sférická celulóza (10 g; 15,0 % sušina) sa premyla metanolom (5 x 5 ml) a dioxánom (5 x 5 ml). K odsatej celulóze sa pridal dioxán (15 ml), voda (0,75 ml) a roztok pripravený zmiešaním chlórmetyloxiránu (7,2 ml) a zmesi (3,75 ml) 70 % kyseliny chloristej a dioxánu v pomere 1 : 9 (v/v). Reakčná zmes sa zahrievala pri 97°C 4 hodiny. Nakoniec sa tuhá fáza odsala a premyla metanolom (5 x 5 ml) a vodou (5 x 5 ml). Získala sa biela sférická O-(3-chlór-2-hydroxypropyl)celulóza (9,7 g; 17,9 % sušina, 5,1 % chlóru, SS_{CHP} (stupeň substitúcie chlórhydroxypropylovými skupinami) 0,27).

Príklad 2

Odsatá sférická celulóza (6 g; 15,0 % sušina) sa previedla do dioxánu a odsala podľa postupu v príklade 1. K odsatej celulóze sa pridala voda (0,9 ml) a po premiešaní zmesi ešte roztok pripravený zmiešaním chlórmetyloxiránu (4,5 ml) a zmesi (0,5 ml) 70 % kyseliny chloristej a dioxánu v pomere 1 : 19 (v/v). Reakčná zmes sa zahrievala pri 97°C 4 hodiny. Po odsatí tuhej fázy a jej premytí metanolom a vodou sa získala sférická O-(3-chlór-2-hydroxypropyl)celulóza (6,1 g; 16,7 % sušina, 4,6 % chlóru, SS_{CHP} 0,24).

Príklad 3

Viskózová striž (1 g) sa zmiešala s dioxánom (20 ml), vodou (1 ml) a roztokom pripraveným zmiešaním chlórmetyloxiránu (10 ml) a zmesi (5 ml) 70 % kyseliny chloristej a dioxánu v pomere 1 : 9 (v/v). Reakčná zmes sa zahrievala pri 95°C 4 hodiny. Tuhá fáza sa potom odfiltrovala, premyla metanolom (3 x 25 ml) a vysušila z éteru, čím sa získala

biela vlákniťatá O-(3-chlór-2-hydroxypropyl)celulóza (1,1 g; 2,3 % chlóru, SS_{CHP} 0,11).

Príklad 4

Viskózoá striž (2 g) sa zmiešala so 17 % vodným hydroxidom sodným (50 ml) a nechala stát pod dusíkom pri 5°C 1 hodinu. Zmes sa zneutralizovala s 10 % vodnou kyselinou octovou, odsala a premyla metanolom (3 x 50 ml). Z dioxánu odeatá aktivovaná striž sa ďalej spracovala presne podľa postupu v príklade 3, t.j. v tomto prípade sa použilo v porovnaní s postupom v príklade 3 polovičné množstvo chlór-metyloxiránu a ostatných zložiek reakčnej zmesi na celulózu. Získala sa biela vlákniťatá O-(3-chlór-2-hydroxypropyl)celulóza (2,4 g; 7,6 % chlóru, SS_{CHP} 0,43).

Príklad 5

Sieťovaná mikrokryštalická celulóza (4 g) sa aktivovala roztokom hydroxidu sodného podľa postupu v príklade 4 a ďalej sa potom spracovala presne podľa postupu v príklade 3, t.j. v tomto prípade sa použilo v porovnaní s postupom v príklade 3 štvrtinové množstvo chlór-metyloxiránu a ostatných zložiek reakčnej zmesi na celulózu. Získala sa biela sieťovaná mikrokryštalická O-(3-chlór-2-hydroxypropyl)celulóza (5,1 g; 9,6 % chlóru, SS_{CHP} 0,50).

O-(3-Chlór-2-hydroxypropyl)celulóza je nerozpustná vo vode a bežných organických rozpúšťadlách a dáva reakcie celulózy, alkylhalogenidov a halohydrínov, pričom deriváty pripravené týmto spôsobom obsahujú 40 až 60 % halohydrínových skupín.

Vynález má využitie v organickej syntéze pri príprave dôležitého medziproduktu, O-(3-chlór-2-hydroxypropyl)celulózy slúžiacej na prípravu širokej škály derivátov celulózy s uplatnením v organickej chémii, biochémií a biotechnológii.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

224 909

Spôsob prípravy O-(3-chlór-2-hydroxypropyl)celulózy pôsobením chlórmetyloxiránu za katalytického účinku kyseliny chloristej v prítomnosti vody pri zvýšenej teplote vyznačený tým, že mokrá aktivovaná celulóza vysušená výmenou kvapalín za 1,4-dioxán alebo suchá celulóza sa nechá reagovať v 1,4-dioxánovej suspenzii pri teplote 90 až 100°C po dobu 2 až 4 hodiny pri mólových pomeroch reagujúcich látok celulóza (: chlórmetyloxirán : kyselina chloristá : voda 1 : 3 až 20 : 0,05 až 0,7 : 5 až 20, pričom O-(3-chlór-2-hydroxypropyl)celulóza, ktorá sa z reakčnej zmesi izoluje odfiltrovaním a premytím tuhej fázy alkoholom a vodou, má rovnaký stupeň napúčania resp. porozitu ako východisková celulóza.