



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223256

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 29 05 81
(21) (PV 3993-81)

(40) Zveřejněno 31 12 82

(45) Vydáno 15 03 86

(51) Int. Cl.³
C 08 B 11/14

(75)
Autor vynálezu

TOKAR OLDŘICH, NOVÁK JIŘÍ ing. CSc., STRAKOVÁ VĚNCESLAVA,
ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob přípravy celulózy obsahující 3-N-aminoarylamino-2-hydroxy-propylové funkční skupiny

1

2

Účelem vynálezu bylo připravit dosud neznámý modifikát celulózy, který by byl vhodným chromatografickým nosičem a výchozím meziproduktem pro přípravu chelatačních sorbentů.

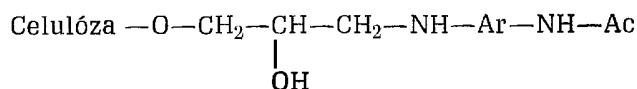
Uvedeného účelu se dosáhlo použitím domácí suroviny — epichlorhydrinu — jako pojícího můstku mezi celulózou a aromatickým diaminem. Nejdříve se nechá reagovat epichlorhydrin s primárním aromatickým diaminem, jehož jedna aminová skupina je chráněna acylovou skupinou. Vzniklé 3-chlor-2-hydroxypropylové deriváty se převedou působením hydroxidu alkalického kovu na glycidylové deriváty a ty pak reagují v alkalickém prostředí s hydroxylovými skupinami celulózy.

Dalšími obory použití mohou být: energetika, výzkumná pracoviště, potravinářský průmysl.

Vynález se týká způsobu přípravy celulózy obsahující 3-N-aminoarylamino-2-hydroxypropylové funkční skupiny.

Sorbenty s primárními aromatickými aminoskupinami nalézají široké uplatnění v laboratorní i průmyslové praxi buď přímo jako takové, nebo jako výchozí surovina pro přípravu selektivních měničů iontů. Materiálů tohoto typu byla připravena celá řada, především s hydrofilním charakterem, na bázi polysacharidů, dextranových gelů, syntetických akrylamidových gelů nebo kopolymerů hydroxyalkylmethakrylátů s divinylíckými komonomery.

Pro zavedení aminoarylových zbytků do makromolekul polysacharidů byla vypracována celá řada postupů. Nejvýhodnější jsou ty, při nichž žádané produkty vznikají jednostupňovou reakcí. Sem patří adice aminoarylvinylsulfonů na hydroxylové skupiny celulózy za vzniku příslušných etherů. Tento způsob přípravy celulózy s aminoarylovým zbytkem v makromolekule celulózy je předmětem čs. autorského osvědčení č. 216 393. Nevýhodou tohoto postupu přípravy celuló-



kde

Ac je acyl jednosytné organické kyseliny, Ar je benzenové jádro, případně substituované alkylem C₁ až C₄, alkoxyem C₁ až C₄, halogenem, nitroskupinou, přičemž poloha skupiny $-\text{NH}-\text{Ac}$ může být v poloze 2, 3 nebo 4 spočívající v tom, že se primární aromatický di-amin, jehož jedna aminoskupina je chráněna acylovou skupinou, a 1-chlor-2,3-epoxypropan nechají v odděleném stupni za stálého míchání zreagovat v prostředí organického rozpouštědla neomezeně mísitelného s vodou s výhodou vybraného ze skupiny zahrnující aceton, tetrahydrofuran, 1,4-dioxan, 1,3-dimethoxyethan při 40 až 70 °C po dobu 3 až 10 hodin, a pak se surová reakční směs za stálého míchání přidá do suspenze celulózy a hydroxidu alkalického kovu v organickém rozpouštědle nemísitelného s vodou s výhodou vybraného ze skupiny zahrnující chlorbenzen, lakový benzin, toluen, načež se nově vzniklá reakční směs zahřívá na teplotu 60 až 130 °C po dobu 3 až 12 hodin, přičemž se organické rozpouštědlo neomezeně mísitelné s vodou během první hodiny zahřívání oddestiluje, a pak se celulóza ze suspenze oddělí filtrací a promyje organickým rozpouštědlem neomezeně mísitelným s vodou s výhodou methanolu, ethanolu a acetonu.

Jako výchozí celulóza se dá použít mikrokryсталická celulóza, celulóza ve fibrinidní formě, avšak s výhodou sférické celulózy připravené podle autorského osvědčení A. O. 172 640 (1976). Výhodou této sférické celulózy je to, že je vysoce porézní, neboť ob-

zy s primárními aromatickými aminoskupinami v postranním řetězci celulózy pomocí aminoarylvinylsulfonů je jejich náročnost syntézy spočívající v nutnosti používání čistých surovin, zejména aminoarylvinylsulfonu, a v přesném nastavení hodnoty pH během reakce, což není snadné vzhledem k tomu, že reakce probíhá v nevodném prostředí. Vícestupňové syntézy celulózy s primárními aromatickými aminoskupinami, jako například příprava p-nitrobenzyl celulózy pomocí p-nitrobenzyl chloridu a její následující redukce, přináší nevýhody spočívající v malém stupni konverze jak při vlastní přípravě p-nitrobenzyl celulózy, tak i při následující redukci, což má za následek malou koncentraci primárních aromatických aminoskupin v makromolekule celulózy, které se pohybují v rozmezí 0,15 až 0,20 mmol/g.

Nyní jsme zjistili, že uvedené nevýhody lze odstranit způsobem přípravy celulózy obsahující 3-N-aminoarylamino-2-hydroxypropylové skupiny obecného vzorce

sahuje v nabitelném stavu až 90 % objemových vody. Tato vysoká porosita způsobuje i její vyšší reaktivnost.

Jako primárního aromatického di-aminu, jehož jedna aminoskupina je chráněna acylovou skupinou, se použije aromatický di-amin, jehož acylová aminoskupina je na aromatickém jádře v poloze 2 nebo 3 nebo 4, vzhledem k primární, nechráněné aminoskupině.

Při reakci primárního aromatického di-aminu, jehož jedna aminoskupina je chráněna acylovou skupinou, s 1-chlor-2,3-epoxypropanem, se vzájemný molární poměr volí v rozmezí 1:1 až 2, a to podle toho, jaké fyzikální a chemické vlastnosti má mít výsledný produkt, s výhodou molárního poměru 1:1,1 až 1,5.

Z hydroxidů alkalických kovů se obvykle používá hydroxid sodný nebo hydroxid draselný v množství 90 až 110 % teorie, vztaženo na obsah 1-chlor-2,3-epoxypropanu a celulózy.

Výhodou postupu podle vynálezu je možnost přípravy celulózy s podstatně vyšším obsahem primárních aromatických aminoskupin (0,2 až 1,53 mmol g⁻¹) oproti dosud známému postupu používajícího p-nitrobenzyl chloridu a následující redukci vzniklé p-nitrobenzyl celulózy, kdy se dosahuje hodnot 0,15 až 0,20 mmol g⁻¹.

Celulóza připravená podle tohoto patentu obsahující 3-N-aminoarylamino-2-hydroxypropylové skupiny nebyla dosud připravena.

Další výhodou způsobu podle vynálezu je možnost získat zesíťnou celulózu použitím

1-chlor-2,3-epoxypropynu v množství vyšším než ekvimolárním vůči výchozímu di-aminu.

Příklad 1

15,0 g p-aminoacetanilidu se rozpustí ve 30 ml acetonu a při teplotě 50 °C se během 15 minut přikape 11,1 g 1-chlor-2,3-epoxypropanu. Při stejné teplotě se míchá 5 hodin. Takto připravená surová reakční směs se přilije do suspenze 14,58 g sférické celulózy ve 30 ml lakového benzínu s 8,4 g hydroxidu sodného v 8,5 ml vody. Za stálého míchání se teplota reakční směsi udržuje na 71 °C, při které oddestiluje aceton. Po jeho oddestilování se směs zahřeje na 130 °C a při této teplotě se míchá 3 hodiny. Získaný produkt se promyje acetonem, potom vodou do neutrální reakce filtrátu a nakonec se suší při 45 °C.

Produkt obsahuje 1,432 mmol 1-(N-p-aminofenyl)-amino-2-hydroxypropylových skupin/g celulózy.

Příklad 2

18,0 g oxalyl-m-fenylendiaminu se rozpustí ve 30 ml 1,4-dioxanu a při teplotě 70 °C se během 15 minut přikape 13,8 g 1-chlor-2,3-epoxypropanu. Při téže teplotě se míchá

3 hodiny. Takto připravená surová reakční směs se přilije do suspenze 14,6 g vláknité celulózy ve 30 ml chlorbenzenu s 9,6 g hydroxidu draselného v 10 ml vody. Za stálého míchání se teplota reakční směsi udržuje na 85 °C po dobu 12 hodin. Produkt se potom promyje acetonem, vodou do neutrální reakce filtrátu a nakonec se suší při 45 °C.

Získaný produkt obsahuje 0,796 mmolů 1-(N-aminofenyl)-amino-2-hydroxypropylových skupin/g celulózy.

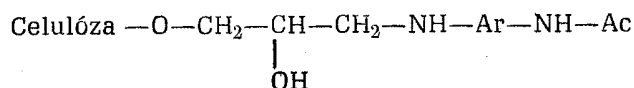
Příklad 3

13,6 g formyl-o-fenylendiaminu se rozpustí ve 30 ml acetonu a při teplotě 40 °C se během 15 minut přikape 9,3 g 1-chlor-2,3-epoxypropanu. Při stejné teplotě se míchá 10 hodin. Potom se surová reakční směs přilije do suspenze 14,6 g mikrokrytalické celulózy ve 30 ml toluenu se 7,6 g hydroxidu sodného v 8 ml vody. Při teplotě 85 °C se oddestiluje aceton, potom se teplota zvýší na 100 °C a míchá 6 hodin. Získaný produkt se promyje acetonem, potom vodou do neutrální reakce filtrátu a nakonec se suší při 45 °C.

Produkt obsahuje 0,947 mmolů 1-(N-o-aminofenyl)-amino-2-hydroxypropylových skupin/g celulózy.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy celulózy obsahující 3-N-aminoarylamino-2-hydroxypropylové funkční skupiny obecného vzorce



kde

Ac je acyl jednosytné organické kyseliny,

Ar je benzenové jádro, případně substituované alkylem C₁ až C₄, alkoxykem C₁ až C₄, halogenem, nitroskupinou, přičemž poloha skupiny —NH—Ac může být v poloze 2, 3 nebo 4, vyznačený tím, že se primární aromatický di-amin, jehož jedna aminoskupina je chráněna acylovou skupinou, a 1-chlor-2,3-epoxypropan nechají nejprve v odděleném stupni za stálého míchání zreagovat v prostředí organického rozpouštědla neomezeně mísitelného s vodou s výhodou vybraného ze skupiny zahrnující ace-

ton, tetrahydrofuran, 1,4-dioxan, 1,3-dimethoxyethan, při 40 až 70 °C po dobu 3 až 10 hodin, a pak se surová reakční směs za stálého míchání přidá do suspenze celulózy a hydroxidu alkalického kovu v organickém rozpouštědle nemísitelném s vodou s výhodou vybraného ze skupiny zahrnující chlorbenzen, lakový benzin, toluen, načež se nově vzniklá reakční směs zahřívá na teplotu 60 až 130 °C po dobu 3 až 12 hodin, přičemž se organické rozpouštědlo neomezeně mísitelné s vodou během první hodiny oddestiluje, a pak se celulóza ze suspenze oddělí filtrací a promyje organickým rozpouštědlem neomezeně mísitelným s vodou s výhodou methanolu, ethanolu a acetonu.