



(19) **RU**<sup>(11)</sup> **2 202 558**<sup>(13)</sup> **C2**  
(51) МПК<sup>7</sup> **C 08 B 1/00, 1/02, 1/06**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 99124792/04, 09.04.1998  
(24) Дата начала действия патента: 09.04.1998  
(30) Приоритет: 25.04.1997 FR 9705430  
(43) Дата публикации заявки: 27.09.2001  
(46) Дата публикации: 20.04.2003  
(56) Ссылки: US 4399275, 16.04.1983. WO 96/30411, 22.03.1996. US 5473061, 05.12.1995. SU 952852, 23.08.1982. SU 914563, 23.08.1982.  
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 25.11.1999  
(86) Заявка РСТ: EP 98/02092 (09.04.1998)  
(87) Публикация РСТ: WO 98/49200 (05.11.1998)  
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", Е.В.Томской, рег.№ 0106

(71) Заявитель: РОДИА АЦЕТОВ (DE)  
(72) Изобретатель: КАРСТЕНС Тис (DE), ШТАЙН Армин (DE), ШТАЙНМАЙЕР Ханс (DE)  
(73) Патентообладатель: РОДИА АЦЕТОВ (DE)  
(74) Патентный поверенный: Томская Елена Владимировна

(54) РЕАКЦИОННОСПОСОБНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

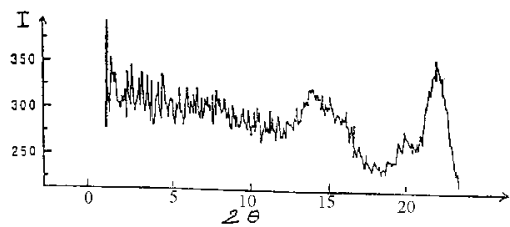
(57) Изобретение относится к технологии получения модифицированных целлюлоз и может быть использовано для изготовления бумаги, текстильных волокон, пластмасс и аналогичных материалов. Способ получения модифицированной целлюлозы включает активацию целлюлозы, частичное удаление активирующего агента до его остаточного содержания ниже 10 мас.%, введение полученной целлюлозы в реакцию с замещающим органическим соединением, удаление остатка активирующего агента и побочных продуктов реакции замещения.

Полученная целлюлоза обладает степенью замещения гидроксильных групп органическими группами ниже 0,2 и степенью кристалличности ниже 10%. Изобретение позволяет увеличить степень разрушения кристаллических областей целлюлозы, что приводит к полному или частичному замещению с равномерным распределением гидроксильных групп и позволяет легче получить химические производные целлюлозы. Удешевляется процесс получения целлюлозы, исчезает необходимость в промежуточной стадии промывки. 2 с. и 18 з.п.ф-лы, 3 табл., 2 ил.

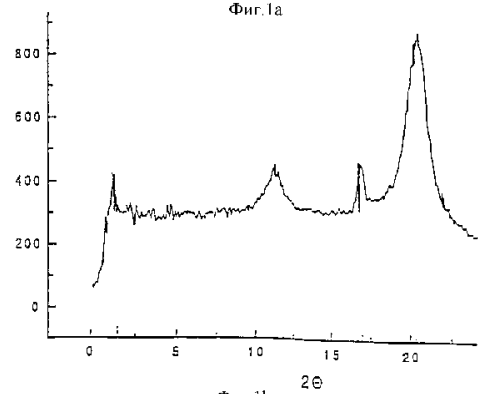
RU 2 202 558 C2

RU 2 202 558 C2

RU 2202558 C2



Фиг. 1a



Фиг. 1b

RU 2202558 C2



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 202 558** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 08 B 1/00, 1/02, 1/06**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

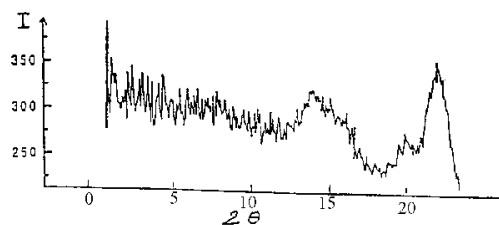
(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 99124792/04, 09.04.1998  
(24) Effective date for property rights: 09.04.1998  
(30) Priority: 25.04.1997 FR 9705430  
(43) Application published: 27.09.2001  
(46) Date of publication: 20.04.2003  
(85) Commencement of national phase: 25.11.1999  
(86) PCT application:  
EP 98/02092 (09.04.1998)  
(87) PCT publication:  
WO 98/49200 (05.11.1998)  
(98) Mail address:  
129010, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i  
Partnery", E.V.Tomskoj, reg.№ 0106

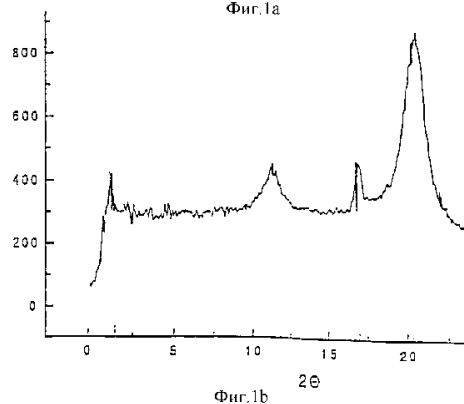
(71) Applicant:  
RODIA ATsetOV (DE)  
(72) Inventor: KARSTENS Tis (DE),  
ShTAJN Armin (DE), ShTAJNMAJER Khans (DE)  
(73) Proprietor:  
RODIA ATsetOV (DE)  
(74) Representative:  
Tomskaja Elena Vladimirovna

(54) **REACTIVE CELLULOSE AND PROCESS OF PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:  
FIELD: paper-and-pulp industry.  
SUBSTANCE: modified cellulose for manufacturing paper textile fibers, plastics, and similar materials is prepared in the process involving activation of cellulose, partial removal of activating agent to its residual content below 10%, introducing thus prepared cellulose into reaction with substituting organic compound, and removing the rests of activating agent and substitution reaction by-products. Resulting product is characterized by degree of substitution of hydroxyl groups with organic groups below 0.2 and degree of crystallinity below 10%. Invention allows degree of destruction of crystalline regions of cellulose to be increased, which gives rise to full or partial substitution with uniform distribution of hydroxyl groups facilitating cellulose derivative formation. EFFECT: enhanced process efficiency, reduced expenses, and eliminated need of intermediate washing step. 20 cl, 4 dwg, 3 tbl, 23 ex



Фиг. 1а



Фиг. 1б

Настоящее изобретение относится к модифицированной целлюлозе с низкой степенью замещения и способу получения такой целлюлозы. Более конкретно, изобретение относится к целлюлозе с низкой степенью замещения, обладающей повышенной реакционной способностью и низкой степенью кристаллизации.

Целлюлоза представляет собой природный полимер, находящийся в природе в значительных количествах в различных формах, таких как растения (древесина, хлопок, лен и т.п.) или животные (моллюски...). Этот природный полимер используется в течение долгого времени, в частности, для изготовления бумаги, текстильных волокон, пластмасс или аналогичных материалов.

Синтезировались также модифицированные формы, такие как сложные или простые эфиры целлюлозы. Наиболее часто используемым сложным эфиром целлюлозы является ацетат целлюлозы, применяемый в качестве пластического материала для изготовления литых или экструдированных изделий в форме волокон или нитей в текстильной промышленности или, например, для сигаретных фильтров. Простые эфиры целлюлозы являются производными целлюлозы, которые обычно растворимы в таких растворителях, как вода или органические растворители. Простые эфиры целлюлозы используются, в частности, в качестве загущающих агентов, агентов, регулирующих текучесть или вязкость сред, и диспергирующих агентов. Они могут быть также использованы для образования коллоидов, жидких кристаллов или в качестве матрицы для изготовления пленок.

Обладая интереснейшими свойствами, производные целлюлозы, за исключением лишь нескольких производных, таких как ацетат целлюлозы или карбоксиметилцеллюлоза, не приобрели большого коммерческого развития.

Действительно, производные целлюлозы получают реакцией соединений, замещающих гидроксильные функции в структуре целлюлозы. Для получения гомогенного продукта и при этом растворимого в растворителях необходимо произвести замещение на всех или на большинстве гидроксильных групп целлюлозы и, если нужно заместить только часть групп, распределение заместителей по всему объему целлюлозы должно быть равномерным.

Однако целлюлоза обладает структурой, которая состоит из кристаллических и аморфных частей. Вследствие этого, в отсутствие предварительной обработки целлюлозы, замещение гидроксильных групп, находящихся в кристаллических частях, является затруднительным.

С учетом этого были предложены способы активации целлюлозы. Цель этих способов состояла в разрушении кристаллических областей целлюлозы, чтобы сделать их аморфными и доступными для замещающих соединений, что могло бы позволить осуществление полного замещения или частичного замещения с равномерным распределением гидроксильных групп.

Активирующие агенты обычно

используются одновременно с замещающими соединениями и представляют собой растворы гидроксидов, таких как гидроксиды металлов (например, гидроксид натрия), аммиака, аминов, диметилформамидов, диметилсульфоксидов, уксусной кислоты, гидроксидов четвертичного аммония. В качестве активирующего агента наиболее часто используют гидроксид натрия, который может также выполнять роль катализатора в реакциях получения простых эфиров.

Для получения существенной активации и, следовательно, по возможности более полного разрушения кристаллических частей используют значительные количества активирующего агента. В результате этого в упомянутые выше способы необходимо включать стадии очистки производных целлюлозы, что удорожает эти способы и отчасти объясняет недостаточность промышленного и экономического развития производных целлюлозы, за исключением некоторых из этих производных.

Таким образом, открытие новых способов получения производных целлюлозы более экономичным путем при достижении более высокой степени чистоты могло бы создать предпосылки для экономического развития этих продуктов.

Патент США 4399275 описывает способ получения целлюлозы, который состоит в мерсеризации особенной целлюлозной массы, а именно "никогда не сушившейся целлюлозной пульпы" (см. пример 1), а затем, без изменения концентрации гидроксида натрия, осуществляют гидроксиалкилирование этой обработанной целюльозы.

Способ, описанный в патенте США 4399275, позволяет понизить степень кристалличности целлюлозы, но до величины, превышающей 10%. Начальная степень кристалличности целлюлозы, описанной в патенте США 4399275, была измерена. Она составила 75%. После обработки 10%- и 12%-ными растворами гидроксида натрия согласно методике, описанной в примере 1 этого патента, степени кристалличности составили соответственно 70 и 60%. Из этого следует, что степень кристалличности целлюлозы, описанной в патенте США 4399275, всегда выше 10%. Поэтому целлюлоза по п.1 нова по сравнению с целлюлозой по патенту США 4399275.

Более того, этот патент не описывает факт удаления активирующего агента для получения остаточного содержания этого агента ниже 10 мас.%. Поэтому способ по изобретению нов по сравнению со способом по патенту США, который к тому же не позволит получить целлюлозу со степенью кристалличности ниже 10% и степенью замещения ниже 0,2.

Патент США 4399275 не упоминает и не наводит на мысль специалиста о том, что степень кристалличности целлюлозы могла бы быть ниже 10% и что можно частично удалить активирующий агент в способе, так чтобы получить остаточное количество активирующего агента в количестве ниже 10 мас.%.  
Никакая информация из патента США 4399275 не позволяет специалисту узнать или сделать вывод о том, что удаление части активирующего агента до концентрации ниже

10 мас.% позволит сохранить малую степень кристалличности, или аморфный характер целлюлозы.

Малое количество гидроксида натрия, используемое для мерсеризации в способе по патенту США 4399275, является следствием специфической природы целлюлозной массы, то есть, как было указано выше, целлюлозной пульпы, никогда не подвергавшейся сушке.

В этих условиях гидроксикалированная целлюлоза сохраняет значительную кристалличность, так как замещение происходит только на волокнах, взаимодействующих с гидроксидом натрия, который, однако, не может проникнуть в кристаллы целлюлозы. Поэтому замещение целлюлозы, осуществляемое таким образом по патенту США, не может быть гомогенным.

Одной из целей настоящего изобретения является преодоление названной выше проблемы путем использования реакционноспособной целлюлозы, то есть целлюлозы, обладающей очень низкой степенью кристалличности и которую можно получить с повышенной степенью чистоты. Такая новая реакционноспособная целлюлоза используется, в частности, в качестве исходного материала при получении простых эфиров целлюлозы.

Для этой цели в изобретении предлагается реакционноспособная целлюлоза, замещенная органическими группами при степени замещения (СЗ) ниже 0,2 и предпочтительно от 0,04 до 0,2.

Степень замещения определяется в целлюлозной промышленности как среднее число гидроксильных групп, замещенных остатками ангидрида глюкозы. Поскольку каждая молекула ангидрида глюкозы содержит три доступные гидроксильные группы, максимальная степень замещения составляет 3.

Согласно преимущественному варианту изобретения, целлюлоза изобретения обладает степенью кристалличности ниже 10%.

Таким образом, целлюлоза изобретения, не содержащая кристаллических частей или содержащая их лишь в малой пропорции, позволит получить производные целлюлозы без необходимости введения сопутствующей и вносящей загрязнения стадии активации. Кроме того, целлюлозные производные, полученные из реакционноспособной целлюлозы настоящего изобретения, обладают лучшим распределением заместителей в целлюлозе, большая равномерность которого выражается в улучшенной растворимости производных целлюлозы при более низкой степени замещения.

Согласно другому преимущественному варианту изобретения, органическими группами, замещенными гидроксильными группами, являются углеводородные группы, которые могут включать гетероатомы. В качестве примера могут быть названы следующие органические группы:

нормальные или разветвленные алкильные радикалы, содержащие от 1 до 6 атомов углерода, арильные, алкиларильные и арилалкильные радикалы, алкильные радикалы, содержащие поляризующие группы, такие как

карбоксовая, нитрильная и гидроксильная.

Примерами подходящих для изобретения органических групп являются метил, этил, пропил, бензил, гидроксикал, такой как гидроксипропил или гидроксизтил, карбоксиметил, цианозтил, сульфозтил.

Естественно, целлюлозы изобретения могут включать замещающие органические группы различной природы.

Предметом изобретения являются также способы получения описанных выше реакционноспособных целлюлоз. Эти способы состоят в обработке целлюлозы, полученной из природной целлюлозы из растительных источников, таких как древесина, хлопок, лен, китайская крапива, джут, некоторые водоросли, отходы агропищевой промышленности, или из животных, бактериальных, грибковых или амёбных источников.

Названные источники природной целлюлозы обрабатывают концентрированными растворами оснований для удаления гемицеллюлозы и выделения целлюлозы удовлетворительной чистоты.

Согласно изобретению, выделенная таким образом целлюлоза подвергается на стадии активации обработке активирующим агентом с целью сделать гидроксильные группы доступными для замещения, после чего на эту активированную целлюлозу действуют по меньшей мере одним замещающим агентом, таким как этерифицирующий или эстерифицирующий агент, и затем выделяют модифицированную реакционноспособную целлюлозу.

В первом варианте осуществления способа изобретения перед смешением с агентом замещения активированную целлюлозу вводят в стадию частичного удаления активирующего агента. Целесообразно, чтобы остаточное массовое содержание агента активации после названной стадии его удаления составляло менее 10%.

Удаление активирующего агента осуществляют либо промывкой, либо испарением активирующего агента, либо путем его выноса, например, при промывании активирующего агента растворителем, в котором целлюлоза не растворима.

Стадия удаления активирующего агента позволяет, в частности, когда активирующий агент является щелочным раствором, удалить значительную часть этого агента и получить аморфную целлюлозу, не загрязненную этим агентом.

Активация может быть осуществлена с помощью чистого жидкого аммиака, вводимого в контакт с активируемой целлюлозой при повышенных давлении и температуре, с последующим активированием целлюлозы либо путем резкого понижения давления в закрытом объеме, содержащем аммиачно-целлюлозную смесь, либо путем экстракции или перелива пропитанной аммиаком целлюлозы и ее резкого дросселирования. Оба приведенные выше способа активации описаны соответственно в заявках на патенты DE 19511061 и WO 96/30411.

Удаление аммиака из активированной целлюлозы целесообразно производить путем упаривания до получения остаточного содержания аммиака ниже 2%.

Активация целлюлозы может быть также произведена путем обработки целлюлозы щелочным раствором, например, раствором едкого натра по известному методу, называемому "мерсеризацией".

После активации целлюлозу отмывают от едкого натра растворителем, например метанолом или этанолом, до достижения массовой концентрации щелочи ниже 10% и предпочтительно от 2 до 10%.

Полученные активированные целлюлозы с пониженным содержанием активирующего агента подвергают реакции замещения, добавляя замещающий агент в различных условиях, определяемых природой замещающего агента.

Количество добавляемого замещающего агента обычно соответствует его стехиометрическому количеству, необходимому для получения желаемой степени замещения (СЗ), и предпочтительно, чтобы оно соответствовало молярному избытку ниже 150% по отношению к названному стехиометрическому количеству.

Реакцию замещения можно проводить либо в присутствии катализатора, либо в его отсутствие. Так, в реакциях эстерификации используют классические катализаторы эстерификации.

Замещающие агенты являются соединениями, содержащими определенную выше замещающую органическую группу и функциональную группу, которая взаимодействует с гидроксильными группами. В качестве пригодных реактивных функциональных групп могут быть, например, названы следующие: карбоксильная, ангидридов кислот, галоген-ангидридов кислот, эпоксидная, изоцианатная, галогеновая, активированные этиленовые связи, такие как в акрилонитриле или винилсульфонате. В качестве замещающего агента можно также использовать сероуглерод  $CS_2$ , который приводит к образованию ксантата целлюлозы. В качестве подходящих для изобретения замещающих агентов могут быть названы уксусный ангидрид (ацетат целлюлозы), муравьиная кислота (формиат целлюлозы), хлорацетат натрия (карбоксиметилцеллюлоза), окись этилена (гидроксиэтилцеллюлоза), окись пропилена (гидроксипропилцеллюлоза), алкилгалогенид (алкилцеллюлоза), бензилгалогенид (бензилцеллюлоза), акрилонитрил (цианоэтилцеллюлоза), мочевиная (карбамат), хлорэтансульфонат натрия (сульфоэтилцеллюлоза).

При активации целлюлозы с использованием аммиака обработку активированной целлюлозы стехиометрическим количеством едкого натра, соответствующим желаемой степени замещения, осуществляют предварительно реакцией с замещающим агентом, когда перед реакцией с гидроксильными группами в функциональной группе последнего содержится атом галогена.

Замещенную целлюлозу, полученную реакцией с замещающим агентом, целесообразно подвергнуть очистке, например, с помощью промывки водой. Стадия очистки не является обязательной и проводится единственно в том случае, когда она необходима для получения желаемой степени чистоты.

Таким образом, стадия очистки часто оказывается ненужной, когда активированную аммиаком целлюлозу вводят непосредственно в реакцию с замещающим агентом.

В другом варианте способа осуществления получения реакционноспособных целлюлоз изобретения замещающий агент добавляют в аммиаке перед стадией активации. Такой вариант подходит для замещающих агентов, растворимых или диспергируемых в чистом жидком аммиаке.

Замещающий агент, кроме того, должен быть химически инертен по отношению к аммиаку.

В качестве замещающего агента, пригодного для названного выше второго варианта осуществления способа изобретения, могут быть названы замещающие агенты, уже перечисленные выше, например оксазолин.

Таким образом, замещающий агент равномерно распределен в целлюлозной структуре и вступает в реакцию с гидроксильными группами, главным образом, вслед за стадией понижения давления и испарения аммиака. С этой целью пропитанную замещающим агентом целлюлозу вводят в условия температуры и давления, подходящие для протекания реакции замещения.

Такой вариант осуществления способа изобретения позволяет непосредственно получать реакционноспособную целлюлозу, минуя промежуточную стадию промывки и не прибегая к использованию едкого натра.

Реакционноспособные целлюлозы с низкой степенью кристалличности в соответствии с изобретением являются устойчивыми промышленными продуктами, представляющими собой удобные в эксплуатации первичные материалы в процессах приготовления целлюлозных производных, таких как простые или сложные эфиры целлюлозы.

Применение названных выше целлюлоз с низкой степенью кристалличности не ограничивается описанным выше применением и может включать их применение в качестве полимерной матрицы для получения композиций для формирования с помощью традиционных способов формовки, таких как литье под давлением, экструзия.

Другие задачи, преимущества и подробности изобретения будут с большей определенностью выявлены в примерах, приведенных ниже с единственной целью проиллюстрировать изобретение без его ограничения, и на фигурах, из которых:

фиг. 1a, 1b и 1c представляют диаграммы рефракции рентгеновских лучей соответственно для необработанной целлюлозы, целлюлозы, активированной взрывом в аммиаке, и целлюлозы, бензилированной согласно изобретению, а фиг. 2 представляет картину дифракции рентгеновских лучей, полученную с бензилцеллюлозой из примера 5.

Приведенные ниже примеры описывают получение разных реакционноспособных целлюлоз с низкой степенью кристалличности в соответствии с различными вариантами способа изобретения и различными замещающими органическими группами.

Реакционная способность

соответствующих изобретению целлюлоз доказываются тестами на реакцию этих целлюлоз с замещающими агентами, в качестве которых принято использовать силилирующий агент, в частности гексаметилендисилозан. Эти тесты проводятся следующим образом.

Тест на силилирование

Реакционная способность производных целлюлозы контролируется с помощью смеси 0,5 г обрабатываемого производного с 10 мл гексаметилендисилозана и 1 мл N-метилпирролидона. Добавляют активное количество (100 мг) хлорида аммония. Смесь при перемешивании нагревают до 80°C. Реакционная масса медленно вздувается, образуя не поддающуюся перемешиванию вязкую массу - состояние, свидетельствующее о завершении реакции силилирования. Реакцию, однако, прекращают через 4,5 час, если при этом еще возможно перемешивание. Реакционная способность определяется методом наблюдения внешнего вида раствора перед прекращением реакции и возрастает в порядке (+/-: менее реакционноспособен; +++: более реакционноспособен):

+/-: от 10 до 50% волокон в набухшем состоянии,

+: менее 10% волокон в набухшем состоянии,

++: в растворе наблюдается помутнение,

+++ : раствор прозрачный,

( ): продолжительность реакции, если она прервана до истечения 4,5 час.

Реакционную способность целлюлоз в соответствии с изобретением обычно сравнивают с реакционной способностью немодифицированной целлюлозы в традиционных процессах силилирования.

ПРИМЕР 1: Получение активированной аммиаком целлюлозы

800 г листовой коммерческой химической целлюлозы, содержащей приблизительно 90 мас.% альфа-целлюлозы и приблизительно 8 мас.% воды, разрезают на куски размером 1,3 x 1,3 см. Эти куски помещают в автоклав с двойными стенками. Через имеющийся в автоклаве затвор вводят под давлением жидкий аммиак. Нагревают систему до 10°C, поддерживая давление в автоклаве на уровне приблизительно 20 бар. Выдерживают систему в этих условиях в течение 60 сек. После этого целлюлозу переносят через затвор во взрывной реактор. У отверстия затвора давление аммиака в целлюлозе быстро падает, вызывая в целлюлозе своего рода взрыв и разрушение целлюлозных волокон.

Концентрация аммиака в целлюлозе вследствие применения пониженного давления снижается до значения ниже 0,2% от массы целлюлозы.

ПРИМЕРЫ 2-6: Получение бензилцеллюлозы

Бензилцеллюлозу получают реакцией бензилхлорида с целлюлозой.

В соответствии с одним из вариантов осуществления способа изобретения активированную аммиаком целлюлозу, полученную в примере 1 и характеризующуюся остаточной массовой концентрацией аммиака, выраженной в виде  $[NH_3]$ , диспергируют в растворе едкого натра с массовой концентрацией, выраженной в

виде  $[Na]_{aq}$  (400 мл раствора щелочи на 10 г целлюлозы). Реакционную среду выдерживают в течение 1 часа при 20-25°C. Модифицированную целлюлозу отжимают и промывают этанолом для удаления щелочи. Остаточное массовое содержание едкого натра (NaOH) в 100 г целлюлозы, выраженное в процентах, приведено в таблице I в виде  $[OH^-]$ .

Активированную и отжатую целлюлозу суспендируют в органическом растворителе (N-метилпирролидоне), содержащем бензилтриметиламмонийхлорид, массовая концентрация которого выражена в виде  $[R_4N]$ . Раствор подвергают действию пониженного до 20 мбар давления при 40°C, что влечет за собой удаление спирта. После восстановления атмосферного давления раствор бензилхлорида в N-метилпирролидоне добавляют в интенсивно перемешиваемую реакционную среду.

После проведения реакции в течение 1 часа при 40°C полученную целлюлозу фильтруют и промывают водой до достижения pH промывных вод, близкого к 7. Реакционноспособную целлюлозу после этого сушат при 80°C под давлением, пониженным до 1 мм рт.ст.

Реакционную способность модифицированной целлюлозы контролируют с помощью тестов на силилирование.

Соотношения и концентрации каждого реагента, а также результаты тестов собраны в таблице I.

Степень замещения (СЗ) определяется с помощью ИК-анализа.

Фигура 1 графически представляет дифракцию рентгеновских лучей на необработанной целлюлозе (Фиг.1а), целлюлозе, активированной взрывом в аммиаке, как это описано в примере 1 (Фиг.1б), и бензилированной целлюлозе из примера 5.

ПРИМЕРЫ 7-20

Цианэтилцеллюлозу получают реакцией целлюлозы с акрилонитрилом. Это соединение получают следующим образом.

Активированную целлюлозу из примера 1 диспергируют в щелочном растворе едкого натра и аммиака. Приготовленную смесь выдерживают 1 час при 5°C и затем перемешивают в течение 15-30 мин. После этого к смеси добавляют определенные количества акрилонитрила до получения определенного молярного отношения акрилонитрила к эквиваленту ангидрида глюкозы ( $Ac/R_{цел}$ ). После перемешивания реакционную среду выдерживают в течение 1,5-3 час при 45°C и затем в течение приблизительно 2 час при низкой температуре (приблизительно 0°C). Среду нейтрализуют уксусной кислотой. Модифицированную целлюлозу выделяют фильтрацией и промывают водой и спиртом. Целлюлозу после этого сушат в вакууме при 80°C. Ее реакционную способность контролируют описанным выше тестом на силилирование.

Различные молярные соотношения и результаты тестов реакционной способности собраны в таблице II.

ПРИМЕРЫ 21 и 22: Получение бензоата целлюлозы

Полученную по методу примера 1 активированную аммиаком целлюлозу

аналогичным образом смешивают с раствором едкого натра в течение 1 часа при 20-25°C. После отжима и удаления избытка щелочи активированную целлюлозу смешивают с растворителем (N-метилпирролидоном) и для обеспечения обмена между растворителем и водой смесь выдерживают в течение 12 час. Целлюлозу вновь отжимают для удаления загрязненного растворителя и растворяют в чистом N-метилпирролидоне. После охлаждения до 15°C добавляют бензилтриметиламмонийхлорид. К реакционной среде добавляют раствор бензилхлорида в N-метилпирролидоне. Реакционную среду в течение 3 час нагревают до 50°C, охлаждают до комнатной температуры и выдерживают в течение 12 час. Полученный полимер отфильтровывают, промывают водой, затем этанолом и сушат в вакууме при 80°C.

Реакционную способность замещенной целлюлозы контролируют с помощью описанного выше теста на силилирование.

Концентрации разных реагентов и результаты теста на силилирование даны в таблице III.

ПРИМЕР 23: Получение формиата целлюлозы

10 мг целлюлозы, активированной в соответствии с примером 1, с остаточным содержанием аммиака ниже 0,2% по отношению к массе целлюлозы промывают метанолом (дважды по 200 мл) и отжимают до содержания метанола, не препятствующего проведению последующей стадии обработки муравьиной кислотой. На этой стадии 200 мл технической муравьиной кислоты (98%) добавляют в 500-мл колбу с приготовленной выше активированной целлюлозой. Смесь перемешивают в течение 4 час при комнатной температуре и отделяют муравьиную кислоту от формиата целлюлозы фильтрацией. После промывки с отжиманием сначала метанолом и затем водой продукт сушат в вакууме. Определение C3 (формиатными группами) производится с помощью щелочного (NaOH) гидролиза и оттитровывания избытка щелочи. C3 составляет 0,2.

Формиат целлюлозы, полученный в соответствии с описанным способом, устойчив в кипящей воде и разлагается в щелочной среде, начиная с pH ~9. Могут быть приготовлены растворы формиата целлюлозы в диметилацетамиде с концентрациями 10%.

#### Формула изобретения:

1. Целлюлоза, отличающаяся тем, что она обладает степенью замещения гидроксильных групп органическими радикалами ниже 0,2 и степенью кристалличности ниже 10%.

2. Целлюлоза по п. 1, отличающаяся тем, что органические радикалы представляют собой остатки органических соединений, содержащие углеводородные радикалы, которые могут включать гетероатомы.

3. Целлюлоза по п.2, отличающаяся тем, что органический радикал выбирают из группы, содержащей нормальные или разветвленные алкильные радикалы с 1-6 атомами углерода, арильные, алкиларильные, арилалкильные радикалы, алкильные радикалы, содержащие поляризующие группы, такие, как карбоксильная, нитрильная и гидроксильная группы.

4. Целлюлоза по п.3, отличающаяся тем, что органический радикал выбирают из группы, содержащий метил, этил, пропил, бензил, карбоксиметил, цианоэтил, сульфозтил, гидроксипропил, гидроксиэтил.

5. Способ получения целлюлозы по любому из пп.1-4, характеризующийся тем, что он предусматривает следующие этапы: активацию целлюлозной пульпы обработкой активирующим агентом; частичное удаление активирующего агента до достижения его остаточного массового содержания ниже 10 мас.%; введение полученной выше активированной целлюлозы в реакцию с органическим соединением или сероуглеродом; возможное удаление остатка активирующего агента и побочных продуктов реакции замещения.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что органическое соединение добавляют в стехиометрическом отношении к замещенным гидроксильным группам целлюлозы.

7. Способ по п.5, отличающийся тем, что органическое соединение добавляют в молярном избытке в количестве, меньшем, чем в 1,5 раза, по отношению к стехиометрическому количеству, определяемому по отношению к гидроксильным группам замещаемой целлюлозы.

8. Способ по любому из пп.5-7, отличающийся тем, что органическое соединение выбирают из группы органических соединений, содержащей углеводородный радикал, который может включать гетероатомы и функциональную группу, способную взаимодействовать с гидроксильными группами, или сероуглерод.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что функциональную группу, взаимодействующую с гидроксильными группами выбирают из группы, содержащей карбоксильные группы, ангидрид кислоты, галогенангидрид кислоты, эпоксидную, изоцианатную группу, галоген, активированную этиленовую связь, такую, как акрилонитрильную или винилсульфонатную группу.

10. Способ по пп.8 и 9, отличающийся тем, что замещающее органическое соединение выбирают из группы, содержащей уксусный ангидрид, хлорацетат натрия, окись этилена, окись пропилена, алкил- и бензилгалогениды, акрилонитрил, мочевины или хлорэтансульфонат натрия.

11. Способ по любому из пп.5-10, отличающийся тем, что активирующий агент выбирают из группы, содержащей гидроксиды щелочных металлов, аммиак.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что активирующими агентами являются гидроксид натрия или аммиак.

13. Способ по п.11, отличающийся тем, что активирующим агентом является чистый жидкий аммиак, а целлюлозу обрабатывают аммиаком под давлением, равным, по меньшей мере, 6 бар, в закрытой камере, после чего резко снижают давление аммиака в той же камере.

14. Способ по п.11, отличающийся тем, что активирующим агентом является чистый жидкий аммиак, а целлюлозу обрабатывают аммиаком под давлением в закрытой камере, после чего извлекают из этой камеры и подвергают резкому снижению давления.

15. Способ по п.13 или 14, отличающийся тем, что активированную аммиаком целлюлозу вводят в реакцию с замещающим агентом, выбранным из группы соединений, содержащей изоцианаты, мочевины, соединения с нитрильной функцией, соединения с активированной этиленовой связью.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что замещающее соединение вводят в контакт с целлюлозой предварительно на стадии активации.

17. Способ по п.15, отличающийся тем, что активирующее соединение растворяют или диспергируют в жидком аммиаке.

18. Способ по п.13 или 14, отличающийся тем, что активированную целлюлозу обрабатывают щелочным гидроксидом в количестве, равном стехиометрическому количеству замещаемых гидроксильных групп в целлюлозе для обеспечения желаемой степени замещения, после чего обработанную гидроксидом целлюлозу вводят в реакцию с замещающим соединением, выбранным из

группы, содержащей алкилгалогениды, сероуглерод, органические соединения с поляризованными двойными связями, а полученный продукт может быть промыт для удаления остатков гидроксида.

5 19. Способ по п.18, отличающийся тем, что щелочным гидроксидом является гидроксид натрия.

20. Способ по любому из пп.5-12, отличающийся тем, что целлюлозу подвергают мерсеризации гидроксидом натрия, после чего промывают растворителем от едкого натра до получения концентрации гидроксида натрия ниже 10 мас.%, а обработанную целлюлозу вводят затем в реакцию с замещающим соединением, выбранным из группы, содержащей алкилгалогениды, сероуглерод и органические соединения с по меньшей мере одной поляризованной ненасыщенной связью, вслед за чем замещенную целлюлозу промывают для удаления остаточного гидроксида натрия и избыточных продуктов реакции.

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица I

Пример	Активация целлюлозы				Бензилирование			Результаты	
	Активация аммиаком	[NH <sub>3</sub> ], %	[Na] <sub>aq</sub> , %	Степень набухания, %	[OH <sup>-</sup> ], %	[R <sub>4</sub> N], %	Мол. отношение RX/цел	СЗ	Силилирование
2	да	0,46	14	347	28,9	4,2	0,9:1	0,12	+++
3	да	0,015	6	336	15,5	3,9	1:1	<0,1	+++
4	да	3,05	2	310	-	3,9	2:1	<0,1	++
5	да	1,2	4	425	55	3,9	2:1	0,08	+++
6	да	1,55	1	240	1,7	4,0	2:1	<0,1	+

RU 2202558 C2

RU 2202558 C2

Таблица II

Пример	Активация аммиаком	[NH <sub>3</sub> ], % мас.	Растворитель	Мас. отношение ангидрида глюкозы к растворителю R <sub>дел</sub> /р-ль	Мол. отношение акрилонитрила к ангидриду цел-зы АСН/R <sub>дел</sub>	СЭ	Силилирование
7	да	0,13	NaOH 2%	1:27	1:1	0,063	++ (2,5)
8	да	~	NaOH 2%	1:25	2:1	0,105	+++
9	да	0,05	NaOH 1%	1:25	0,2:1	0,024	++ (1,5)
10	да	~	NaOH 1%	1:39	4:1	0,18	+++
11	да	0,1	NaOH 0,5%	1:25	2:1	0,139	++
12	да	0,1	NaOH 0,25%	1:23	2:1	0,03	+++
13	да	1	NaOH 0,5%	1:20	2:1	0,066	+
14	да	~	NaOH 5%	1:17	4:1	0,0046	++
15	да	8,1	H <sub>2</sub> O	1:20	2:1	<0,0035	++
16	да	(1)	NaOH 0,5%	1:10	2:1	0,284	+++
17	да	(1)	NaOH 0,5%	1:10	1:1	0,07	+++
18	да	(1)	NaOH 0,5%	1:10	0,5:1	0,02	+++
19*	да	~	-	-	~1:1		++
20	да	-	NaOH 2%	1:40	2:1	0,086	+

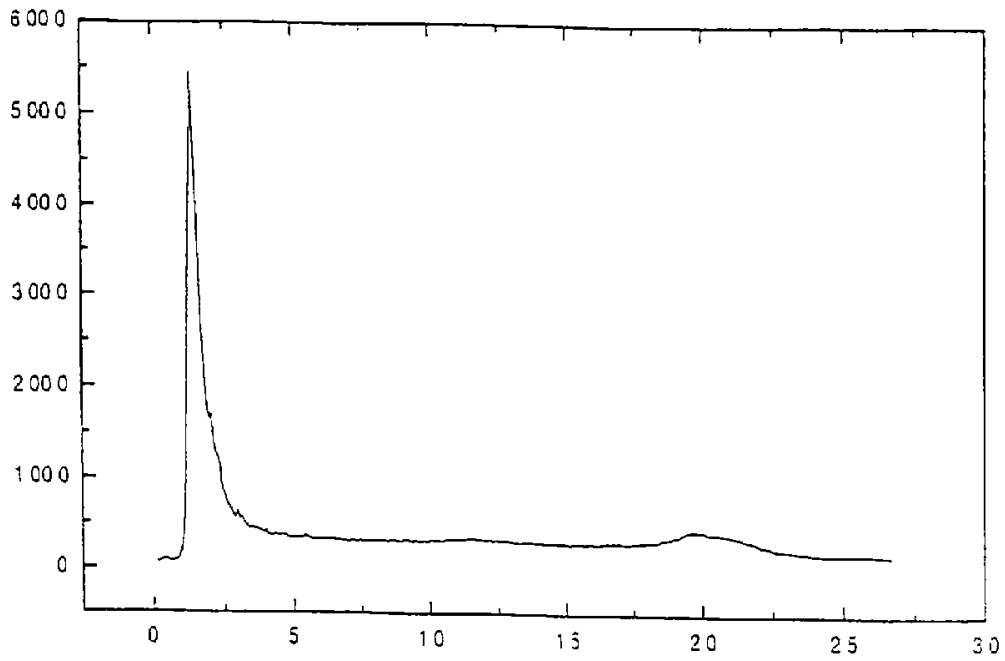
(1) целлюлоза была использована непосредственно после активации аммиаком без предварительной обработки щелочным раствором

\* акрилонитрил был смешан с целлюлозой перед взрывом путем растворения акрилонитрила в жидком аммиаке

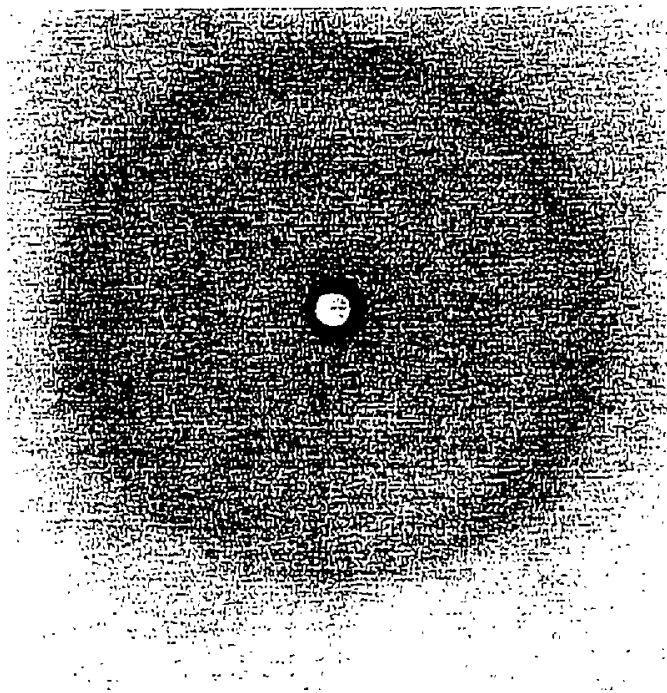
~ пренебрежимо малая концентрация аммиака

Таблица III

Пример	Активация аммиаком	[NH <sub>3</sub> ], %	[Na] <sub>аэ</sub> , %	[R <sub>4</sub> N], %	[OH <sup>-</sup> ] <sub>r</sub> , %	Мол. отношение RX/цел	Силилирование
21	да	7,7	-	3,3	-	1:1	++ (1,5)
22	да	~	1	3,0	2,4	1:1	+++ (1)



Фиг.1с  $2\theta$



Фиг.2

RU 2202558 C2

RU 2202558 C2