



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195205

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 07 03 78
/21/ /PV 1428-78/

(40) Zveřejněno 28 04 79

(45) Vydáno 15 05 82

(51) Int. Cl.³
B 01 J 43/00

(75)

Autor vynálezu

HRADIL JIŘÍ ing. CSc., PRAHA, MUSIL VÁCLAV a MLEJNEK JAROMÍR,
ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob přípravy ionexových derivátů perlové celulosy

1

Vynález se týká způsobu přípravy ionexových derivátů celulózy v perlové formě. Ionexové deriváty celulózy byly dosud připravovány téměř výlučně z fibrilární celulózy /z celulóзовých, resp. bavlněných linterů/ postupy, které jsou odvozeny od práce Petersona se Soberem /J. Am. Chem. Soc. 78, 751 /1956//. Nevýhody fibrilární formy ionexů na bázi celulózy z hlediska průtočných vlastností těchto derivátů jsou všeobecně dobře známy.

Ve formě perel lze připravit ionexové deriváty celulózy dvěma způsoby, a to suspenzním srážením rozpustných polyelektrolytů na bázi celulózy do perlového tvaru, nebo následnou chemickou přeměnou celulózy v perlové formě.

Podle prvního postupu připravil ionexové deriváty v perlové formě B. A. Anderson /Sveden pat. 382329 /1976/ a 343306 /1969/ dispergováním 3 až 10% roztoků celulóзовých polyelektrolytů /DEAE-celulózy, CM-celulózy, P-celulózy a SP-celulózy, tj. celulózy s dietylamínovými, karboxymethyllovými, fosfátovými a sulfopropylovými skupinami/, vysrážením perel ionexu pomocí kyselého činidla a následné sesítní 1-chlor-2,3-epoxypropanem. Podle uvedených příkladů mají tyto ionexové deriváty výměnnou kapacitu 0,75 až 0,95 mmol/g.

Druhý způsob, následnou chemickou přeměnu perlové celulózy, popsali Determan a Meyerem a Wielandem /Nature 223, 499 /1969//. Tento derivát s diethylaminoethyllovými skupinami na celkovou kapacitu 1,4 mmol/g a specifický objem vrstvy 8 až

2

8,5 cm³/g. Vylučovací mez dextranů je 300 000, což odpovídá vylučovací mezi pro globulární proteiny 10⁶. Jeho chemická struktura, jak plyne z titrační křivky, není zcela jednotná, vedle slabě bazických skupin obsahuje silně bazické skupiny a karbonáty. Vlastní příprava spočívá v regeneraci celulózy do kulového tvaru, následném sesítní 1-chlor-2,3-epoxypropanem a vazbou funkčních skupin přes etherové můstky postupem dle Petersona se Soberem.

Nevýhodou vedlejších reakcí při zavádění ionexových skupin v silně alkalickém prostředí 15 až 45% NaOH a také nevhodné botnací šoky při přípravě sodné soli celulózy lze odstranit přípravou sodné soli celulózy reakcí methoxidu sodného s celulózą v methanolu /R. F. Schwenker, E. Pascu: Tappi 46, 665 /1963/, které bylo použito k přípravě fibrilární DEAE-celulózy /R. J. Berni, D. M. Soignet, R. R. Benerito: Textile Res. J. 40, 999 /1970//.

Podstata způsobu přípravy ionexových derivátů perlové celulózy podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že perlová celulóza se převede v nevodném prostředí na sodnou sůl celulózy, na kterou se v nevodném prostředí působí činidlem vybraným ze skupiny zahrnující N-/chloroethyl/diethylamin, sodnou sůl kyseliny chloroctové, sodnou sůl kyseliny chlormethylfosfonové, propan-sulton, 2,3-epoxypropyldiethylamin, 1-chlor-2,3-epoxypropan s diethylaminem a N-/chloroethyl/ diethylamonium hydrochlorid.

Při provádění způsobu podle vynálezu se perlová celulóza převede na sodnou sůl celu-

lůzy působením 0,5 až 2,5 M roztoku methoxidu sodného.

Reakce podle vynálezu je možno provádět v prostředí rozpouštědel: jako např. methanol, terc.-butylalkohol, dimethylsulfoxid, dimethylformamid a toluen.

Při přípravě ionexových derivátů perlové celulózy se postupuje tak, že reakce sodné soli celulózy s činidlem vybraným ze skupiny zahrnující N-/chlorethyl/diethylamin, sodnou sůl kyseliny chloroctové, sodnou sůl kyseliny chlormethylfosfonové, propansulton, 2,3-epoxypropyldiethylamin a 1-chlor-2,3-epoxypropan s diethylaminem se provádí při teplotě 20 až 60 °C po dobu 4 až 48 hodin.

Při přípravě ionexových derivátů celulózy v perlové formě způsobem podle vynálezu se jako výchozí materiál používá perlová celulóza, např. perlová celulóza získaná podle žs. autorského osvědčení č. 172640.

Odsátá ve vodě zbotnalá perlová celulóza se několikrát promyje /tříkrát/ bezv. methanolem a působením roztoku methanolátu sodného v methanolu v konc. 0,5 až 2,0 M, připraveného rozpouštěním kovového sodíku v bezv. methanolu, se převede na sodnou sůl perlové celulózy. Takto připravená sodná sůl perlové celulózy se převede několikrát promytím /tříkrát/ do terc.-butylalkoholu, resp. dimethylsulfoxidu a v tomto prostředí se podrobí reakci s volnouází N-/2-chlorethyl/diethylaminu, resp. se sodnou sůl kyseliny chloroctové, chlormethylfosfonové, propansultonem, N-/2,3-epoxypropyl/diethylaminem, resp. 1-chlor-2,3-epoxypropanem spolu s diethylaminem. Reakce probíhá při teplotě 20 až 60 °C po dobu 4 až 48 hodin.

Vyšší účinek vynálezu spočívá především ve výhodném perlovém tvaru celulózových ionexů připravených podle vynálezu. Od dosud vyráběných celulózových ionexů ve fibrilární formě se mimo uvedeného perlového tvaru odlišují také vyšší permanentní porozitou /60 až 95 %/. V důsledku neorientované struktury celulózových řetězců v perlách má celulózový perlový ionex vysoký vnitřní povrch ve srovnání s celulózovým ionexem ve fibrilární formě, z čehož plyne také vyšší účinek perlového ionexu. Produkty mají převážně mikrokrytalický charakter v důsledku sesítení vodíkovými můstky. Mají větší mechanickou pevnost i lepší průtokové vlastnosti než ionexové deriváty celulózy v perlové formě gelovitého charakteru.

Předmět vynálezu charakterizují následující příklady.

P ř í k l a d 1

1000 dílů hmot. odsáté perlové celulózy bylo třikrát promyto 100 díly bezv. methanolu a rozmícháno v 1500 dílech hmot. 1 M methoxidu sodného a po jedné hodině působení při 25 °C odsáto a promyto třikrát 1000 hmot. díly terx.-butylalkoholu. Po odsátí přidáno 300 dílů terc.-butylalkoholu a za míchání při 25 °C přikapán roztok 95 dílů 2-chlorethyl-diethylaminu v 200 hmot. dílech terc.-butylalkoholu a dále pak zahříváno za míchání na teplotu 50 °C po dobu 18 hodin.

Produkt byl suspendován v 2000 dílech hmot. ethanolu a postupně dekantováno 2000 díly hmot. dest. vody, 1500 díly hmot. 2 M HCl a 5000 díly hmot. vody. Bylo získáno 1500 dílů perlové celulózy s koncentrací diethylaminoethylových skupin dle elementárního obsahu dusíku /3,1 % N/

2,2 mmol/g sušiny. Titračně stanovená kapacita 2,0 mmol/g svědčí o dostupnosti všech skupin. Jediný inflex titrační křivky svědčí o jednotné struktuře produktu /pK^a = 9,5/. Botnavost produktu 20,9 g H₂O/g odpovídá porositě 97 %.

P ř í k l a d 2

100 dílů hmot. odsáté perlové celulózy bylo třikrát promyto 1000 díly hmot. bezv. methanolu, odsáto a přidáno 200 dílů hmot. 2 M roztoku methoxidu sodného. Po hodině stání za občasného promíchání při 25 °C bylo odsáto a promyto třikrát 1000 díly hmot. terc.-butylalkoholu a za míchání přidáno 32 dílů hmot. chloroctanu sodného v 50 dílech hmot. terc.-butylalkoholu. Zahříváno za občasného promíchání na teplotu 50 °C po dobu 24 hodin. Získaná perlová CM-celulóza promyta dest. vodou, 1 M HCl a stanovena kapacita vůči malým kationtům, která činila 0,81 mmol/g sušiny a hmotnostní botnavost 4,56 g H₂O/g odpovídající porositě 87 %.

P ř í k l a d 3

100 dílů hmot. odsáté celulózy bylo promyto třikrát 200 díly hmot. bezv. methanolu, odsáto a přidáno 150 dílů hmot. 1 M roztoku methoxidu sodného a po jedné hodině stání při 25 °C promyto třikrát 100 hmot. díly terc.-butylalkoholu a přidáno 8,7 dílů 2,3-epoxypropyldiethylaminu /t. v. 59 až 72 °C/ 2,4 MPa/ v 50 dílech hmot. terc.-butylalkoholu. Reakce ukončena po 18 hodinách při 25 °C vlitím do 1000 dílů hmot. ethanolu, dekantováno a rozmícháno v 300 dílech hmot. 0,5 M NaCl, dekantováno vodou a stanoveny základní charakteristiky. Produkt obsahoval 0,58 % N a 0,58 mmol/g titračně stanovitelných diethylaminových skupin. Botnavost 4,91 g H₂O/g sušiny odpovídá porositě 88 %.

P ř í k l a d 4

100 dílů hmot. odsáté celulózy bylo promyto třikrát 200 díly hmot. bezv. methanolu a podroběno reakci se 150 díly hmot. 1 M roztoku methoxidu sodného, jak uvedeno na příkladě 3. Takto připravená sodná sůl perlové celulózy byla převedena do terc.-butylalkoholu a za míchání byla přidána směs 20 dílů hmot. 1-chlor-2,3-epoxypropanu s 20 díly hmot. diethylaminu v 50 dílech hmot. terc.-butylalkoholu. Reakce byla ukončena po 18 hodinách při 25 °C vlitím do 1000 dílů hmot. ethanolu, dekantováno 300 díly hmot. 0,5 M NaCl a vodou. Produkt obsahoval 1,16 mmol/g sušiny titračně stanovitelných diethylaminoethoxypropylových skupin. Jeho botnavost 12,3 g H₂O/g sušiny odpovídá porositě 95,0 %.

P ř í k l a d 5

100 dílů vysušené perlové celulózy bylo rozmícháno v 1000 dílech toluenu, zahřáto na 50 °C a přidán roztok 42 dílů NaOH ve 137 dílech vody. Potom přidáván po částech 2-chlorethyl-diethylamoniumchlorid /58 dílů/ a směs zahřívána za míchání na teplotu 50 °C po dobu dalších 16 hodin. Potom byla reakční směs rozmíchána v 800 dílech ethanolu, neutralizována 1 M HCl a promyta dest. vodou do neutrální reakce.

Byla získána perlová celulóza s diethylaminoethylovými skupinami s koncentrací skupin 1,4 mmol/g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy ionexových derivátů perlové celulózy, vyznačený tím, že perlová celulóza se převede v nevodném prostředí na sodnou sůl celulózy, na kterou se v nevodném prostředí působí činidlem vybraným ze skupiny zahrnující N-/chlorethyl/diethylamin, sodnou sůl kyseliny chloroctové, sodnou sůl kyseliny chlormethylfosfonové, propansulton, 2,3-epoxypropyldiethylamin, 1-chlor-2,3-epoxypropan s diethylaminem a N-/chlorethyl/diethylamonium hydrochlorid.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že perlová celulóza se převede na sodnou sůl celulózy působením 0,5 až 2,5 M roztoku methoxidu sodného.

3. Způsob podle bodů 1 až 2, vyznačený tím, že reakce se provádí v prostředí rozpouštědel vybraných ze skupiny zahrnující methanol, terc.-butylalkohol, dimethylsulfoxid, dimethylformamid a toluen.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že reakce sodné soli celulózy s činidlem vybraným ze skupiny zahrnující N-/chlorethyl/diethylamin, sodnou sůl kyseliny chloroctové, sodnou sůl kyseliny chlormethylfosfonové, propansulton, 2,3-epoxypropyldiethylamin a 1-chlor-2,3-epoxypropan s diethylaminem se provádí při teplotě 20 až 60 °C po dobu 4 až 48 hodin.