

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

113337

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

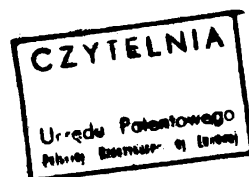
Zgłoszono: 24.02.79 (P. 213732)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.01.80

Opis patentowy opublikowano: 27.02.1982

Int. Cl.².
C08B 15/04



Twórcy wynalazku: Ryszard Tadeusz Sikorski, Jan Kokociński
Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania nowych pochodnych estrowych celulozy

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych pochodnych estrowych celulozy o ogólnym wzorze 1, w którym X stanowi resztę estru grupy karboksylowej i 3-chloro-2-hydroksypropanolu-1 o wzorze 2 i ewentualnie grupę hydroksymetylową.

Dotychczas nie jest znany sposób otrzymywania nowych pochodnych estrowych celulozy o ogólnym wzorze 1, w którym X ma wyżej podane znaczenie.

Natomiast znane są sposoby otrzymywania takich pochodnych celulozy typu estrowego jak azotan celulozy, octan celulozy, maślan celulozy i ksantogenian celulozy. Azotan celulozy otrzymuje się w wyniku reakcji kwasu azotowego z celulozą. Octan celulozy lub maślan celulozy otrzymuje się przez działanie kwasu octowego lub masłowego na celulozę. Ksantogenian celulozy otrzymuje się przez działanie na alkalicelulozę dwusiarczkiem węgla.

Zasadnicze wady wyżej wymienionych estrów celulozy to mała odporność na działanie czynników agresywnych, niemożliwość dalszego ich sieciowania oraz palność, wynikająca z braku aktywnego atomu wodoru.

Istota wynalazku polega na tym, że karboksycelulozę o zawartości 2–30% grup karboksylowych, korzystnie 12–14%, poddaje się reakcji z epichlorohydryną gliceryny w obecności trójetyloaminy lub 2-etylokaprobianu cyny względnie ich mieszaniny w środowisku rozpuszczalnika, przy czym na 1 mol karboksycelulozy stosuje się 0,1–6 moli epichlorohydryny gliceryny, korzystnie 1 mol, 0,0003–0,1 mola trójetyloaminy lub 2-etylokaprobianu cyny względnie ich mieszaniny, korzystnie 0,2 mola, a jako rozpuszczalnik stosuje się dwumetyloformamid lub dwumetylosulfotlenek lub dwumetyloacetamid lub czterowodorofuran, korzystnie dwumetyloformamid, wzięty w ilości potrzebnej do wytworzenia 1–40%-owej zawiesiny karboksycelulozy, natomiast reakcję prowadzi się w temperaturze 353–423 K, korzystnie 393 K, aż do przereagowania grupy epoksydowej, w wyniku czego otrzymuje się nowe pochodne estrowe celulozy o ogólnym wzorze 1, w którym X stanowi resztę estru grupy karboksylowej i 3-chloro-2-hydroksypropanolu-1 o wzorze 2 i ewentualnie grupę hydroksymetylową.

Zasadniczą korzyścią wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku jest otrzymywanie nowych pochodnych estrowych celulozy o ogólnym wzorze 1, które dzięki zawartości aktywnych atomów wodorowych

nadaje się do dalszej modyfikacji. Obecność w nim atomów chloru polepsza odporność na działanie chemikaliów i nadaje własności samogasnące.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. W trójzcyjnej kolbie o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zamkniętą rurką szklaną z chlorkiem wapnia, mieszadło, wkraplacz i termometr, umieszcza się 6,76 g (0,02 mola) karboksycelulozy o zawartości 12–14% grup karboksylowych co stanowi jedną grupę karboksylową w celobiozie, a następnie wprowadza się 150 cm³ dwumetyloformamidu i 0,3 g (0,03 mola) trójetyloaminy jako katalizatora, po czym całość termostatuje się w temperaturze 393 K. Następnie dodaje się 1,85 g (0,02 mola) epichlorohydryny gliceryny małymi porcjami z wkraplacza, po czym reakcję prowadzi się przez 4 godziny, a w końcowym etapie oznacza się zawartość grup epoksydowych. Otrzymany ester karboksycelulozy 3-chloro-2-hydroksy-propanolu-1 wytrąca się alkoholem metylowym i suszy przy użyciu próżni. Własności powłok z tego estru są następujące, a mianowicie, zawartość chloru – 8,11%, lepkość 2% roztworu w DMF w temperaturze 293 K – 0,145 Pa.s, wytrzymałość na zrywanie w MPa – 0,373, wydłużenie w % – 4,11, udarność w MJ/m² – 1,96, tłoczność w mm – 4,46, twardość względem szkła – 0,48.

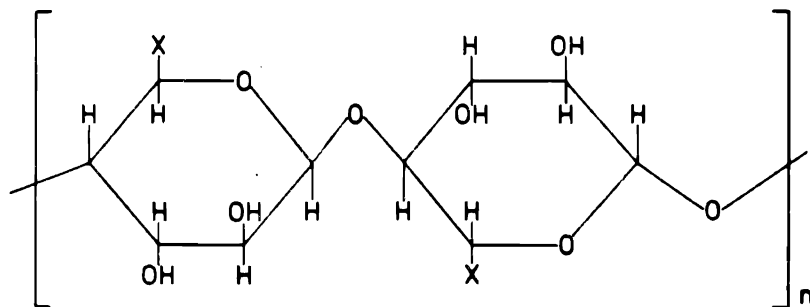
Przykład II. W kolbie jak w przykładzie I umieszcza się 7,04 g (0,02 mola) karboksycelulozy o zawartości 22–25% grup karboksylowych co stanowi dwie grupy karboksylowe w celobiozie, a następnie wprowadza się 150 cm³ dwumetyloacetamidu, 0,3 g (0,03 mola) trójetyloaminy i 0,1 g (0,0003 mola) 2-etylokapronianu cyny, po czym w temperaturze 393 K wprowadza się 3,70 g (0,04 mola) epichlorohydryny gliceryny. Reakcję prowadzi się przez 4 godziny. Po wytrąceniu i wysuszeniu jak w przykładzie I otrzymuje się ester karboksycelulozy 3-chloro-2-hydroksy-propanolu-1. Własności powłok z tego estru są następujące, a mianowicie, zawartość chloru – 12,83%, lepkość 2% roztworu w DMF w temperaturze 293 K – 0,71 Pa.s, wytrzymałość na zrywanie w MPa – 0,173, wydłużenie w % – 1,13, udarność w MJ/m² – 0,790, tłoczność w mm – 2,21, twardość względem szkła – 0,58.

Przykład III. Postępując jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast dwumetyloformamidu stosuje się jako środowisko reakcji dwumetylosulfotlenek, otrzymuje się ester karboksycelulozy 3-chloro-2-hydroksy-propanolu-1.

Przykład IV. Postępując jak w przykładzie II z tą różnicą, że zamiast dwumetyloacetamidu stosuje się jako środowisko reakcji czterowodorofuran, otrzymuje się ester karboksycelulozy 3-chloro-2-hydroksy-propanolu-1.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nowych pochodnych estrowych celulozy o ogólnym wzorze 1, w którym X stanowi resztę estru grupy karboksylowej i 3-chloro-2-hydroksy-propanolu-1 o wzorze 2 i ewentualnie grupę hydroksylo-metylową, z n a m i e n n y t y m, że karboksycelulozę o zawartości 2–30% grup karboksylowych, korzystnie 12–14%, poddaje się reakcji z epichlorohydryną gliceryny w obecności trójetyloaminy lub 2-etylokapronianu cyny względnie ich mieszaniny w środowisku rozpuszczalnika, przy czym na 1 mol karboksycelulozy stosuje się 0,1–6 moli epichlorohydryny gliceryny, korzystnie 1 mol, 0,0003–0,1 mola trójetyloaminy lub 2-etylokapronianu cyny względnie ich mieszaniny, korzystnie 0,2 mola, a jako rozpuszczalnik stosuje się dwumetyloformamid lub dwumetylosulfotlenek lub dwumetyloacetamid lub czterowodorofuran, korzystnie dwumetyloformamid, wzięty w ilości potrzebnej do wytworzenia 1–40%owej zawiesiny karboksycelulozy, korzystnie 4%-owej, natomiast reakcję prowadzi się w temperaturze 353–423 K, korzystnie 393 K, aż do przereagowania grupy epoksydowej.



Wzór 1

wzór 2

X =

