

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

257144

(11)

(B1)



ÚRAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

(22) Prihlášené 11 07 86

(21) {PV 5281-86.J}

(40) Zverejnené 17 09 87

(45) Vydané 15 11 88

{51} Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 J 3/12

[75]

Autor vynálezu

BEREK DÚŠAN ing. CSc., NOVÁK IVAN ing. CSc.,  
DAŠKO LUBOMÍR ing., BRATISLAVA

## [54] Spôsob prípravy mikrogulôčkovej celulózy

1

2

Účelom spôsobu prípravy mikrogulôčkovej celulózy je zlepšenie spôsobu prípravy celulóзовých sorbentov. Uvedený účel sa dosiahne tým, že sa roztok xantogenátu celulózy zmieša s dispergačným médiom tvoreným polypropylénoxidom alebo propoxylovaným 2,2-bis(hydroxymetyl)-1-butanolom a/alebo blokovým kopolymérom metyloxiranu a oxiranu s mólovou hmotnosťou 900 až 10 000 g.mól<sup>-1</sup>, pričom roztok xantogenátu celulózy, ktorý obsahuje 5,5 až 8 % hmot. celulózy, sa k dispergačnému médiu pridáva v pomere od 1 : 3 do 1 : 6. Spôsob prípravy mikrogulôčkovej celulózy má použitie v organickej chémii pri príprave sorbentov pre chromatografiu.

Vynález sa týka spôsobu prípravy mikrogulôčkovej celulózy s rozmermi menej ako 50  $\mu\text{m}$ .

Sú známe rôzne spôsoby prípravy guľovitých častíc celulózy z roztokov xantogenátu celulózy. Väčšinou sú založené na konvenčnom dispergovaní roztokov xantogenátu celulózy v kvapalinách, ktoré sa s ním nemiešajú. V nasledujúcom kroku sa celulóza regeneruje tepelnou koaguláciou (CS AO 172 640) alebo zrážaním roztokom kyseliny sírovej (JP pat. 73 21, 738) a (JP pat. 73 60, 753). Je známy tiež postup, pri ktorom sa roztok xantogenátu celulózy pretláča otvormi rozkmitanej trysky do inej kvapaliny a vzniknuté guľovité útvary sa tepelne koagulujú (CS AO 209 630). Ako dispergačné médiá sa používajú nízkomolekulové rozpúšťadlá ako parafinické uhľovodíky, arómáty a ich zmesi. Nevýhodou týchto postupov je, že rozmery vzniknutej guľôčkovej celulózy sú pomerne veľké, obyčajne nad 100  $\mu\text{m}$ , a ani optimálnou voľbou parametrov, ktoré ovplyvňujú dispergovanie — rýchlosť miešania, doba miešania, atď, nedarí sa pripraviť mikrogulôčky celulózy s rozmermi menej ako 50  $\mu\text{m}$ .

Uvedené nevýhody v podstatnej miere odstraňuje spôsob prípravy mikrogulôčkovej celulózy podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že roztok xantogenátu celulózy zmieša s dispergačným médiom tvoreným polymérom polypropylénoxidom alebo propoxylovaným 2,2-bis(hydroxymetyl)-1-butanolom a/alebo blokovým kopolymérom metyloxiranu a oxiranu s mólovou hmotnosťou 900 až 10 000 g.  $\text{mól}^{-1}$ , pričom roztok xantogenátu celulózy, ktorý obsahuje 5,5 až 8 % hmot. celulózy, sa k dispergačnému médiu pridáva v pomere od 1 : 3 do 1 : 6.

Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy mikrogulôčiek celulózy oproti doterajším postupom prípravy je, že sa získajú mikrosférické častice celulózy s rozmermi menšími ako 50  $\mu\text{m}$ , a v závislosti od spôsobu prvotného dispergovania, t. j. od intenzity premiešania roztoku xantogenátu celulózy s dispergačným médiom, aj menej ako 10  $\mu\text{m}$ . Ďalšia výhoda využitia makromolekulového dispergačného média je ďalej v jeho vyváženej polarite a viskozite, ktoré umožňujú nenáročnú a účinnú dispergovanie vodnej fázy za vzniku stabilného mikrodisperzného systému. Fázová separácia mikrogulôčiek roztoku xantogenátu celulózy je spôsobená nielen rozdielom polaritý polymeru a roztoku xantogenátu celulózy, ale hlavne neznášanlivosťou sa makromolekúl celulózy a polymeru.

#### Príklad 1

100 ml roztoku xantogenátu celulózy, ktorý obsahuje 5,5 % hmot. celulózy a 4 % hmot. hydroxidu sodného, pri koloidnochemickej zrelosti 6° Hottenroth, sa v nádobe

opatrenej miešadlom zmieša pri 60 otáčkach za minútu a teplote 25 °C s 300 ml polypropylénoxidu s mólovou hmotnosťou v rozsahu 2 600 až 3 100 g.  $\text{mól}^{-1}$ . Po vytvorení disperzie sa za miešania pridáva 10 % obj. roztok kyseliny octovej vo vode, kým pH disperzie nepoklesne na hodnotu 5,8. Vytvorené guľovité mikročastice regenerovanej celulózy sa oddeľia od dispergačného média a reakčných splodín premytím 96 % obj. roztokom etanolu a nakoniec vodou. Získa sa tak 60 g vlhkej mikrosférickej celulózy s obsahom sušiny 12 % hmot. Rozmery častíc sú menej ako 50  $\mu\text{m}$ .

#### Príklad 2

Do 1 500 ml propoxylovaného 2,2-bis(hydroxymetyl)-1-butanolu s distribúciou mólovej hmotnosti 2 200 až 2 900 g.  $\text{mól}^{-1}$  sa za miešania motorovým miešadlom pri 400  $\text{ot. min}^{-1}$  a teplote 25 °C pridáva 280 ml roztoku xantogenátu celulózy, ktorý obsahuje 8 % hmot. celulózy a 6 % hmot. hydroxidu sodného, pri koloidnochemickej zrelosti 5° Hottenroth. Po vytvorení homogénnej disperzie sa za miešania po kvapkách pridáva 99 % hmot. kyselina octová dovtedy, kým pH disperzie nepoklesne na hodnotu menej ako 6.

Farba disperzie sa pri neutralizácii postupne mení z tmavožltej do bledožltej až bielej, pričom viskozita prostredia vzrastie. Dispergačné médiom a reakčné splodiny sa odstránia premytím 4 litrami 99 % hmot. roztokom metanolu a 0,5 litrami vody. Získa sa 160 g vlhkej mikrosférickej celulózy s obsahom sušiny 17 % hmot. Rozmery guľôčiek sú pod 30  $\mu\text{m}$ .

#### Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 2 s tým rozdielom, že sa použije 1 220 ml propoxylovaného 2,2-bis(hydroxymetyl)-1-butanolu s distribúciou mólovej hmotnosti 1 500 až 2 400 g.  $\text{mól}^{-1}$  a v ňom sa rozdisperguje pri teplote 10 °C 340 ml roztoku xantogenátu celulózy. Celulóza sa regeneruje pomocou 30 % hmot. roztoku kyseliny mravčej. Získa sa 210 g vlhkej mikrosférickej celulózy s obsahom sušiny 17 % hmot. Rozmery častíc sú menej ako 30  $\mu\text{m}$ .

#### Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že v 600 ml polypropylénoxidu s mólovou hmotnosťou 3 200 až 4 300 g.  $\text{mól}^{-1}$  sa rozdisperguje pri teplote 20 °C 200 ml roztoku xantogenátu celulózy. Celulóza sa regeneruje 65 % hmot. roztokom kyseliny mravčej. Získa sa 120 g vlhkej celulózy s obsahom sušiny 12 % hmot. Rozmery častíc sú pod 30  $\mu\text{m}$ .

## Príklad 5

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že do 600 ml polypropylénoxidu s mólovou hmotnosťou v rozmedzí 900 až 1 900 g. $\cdot$ mól<sup>-1</sup> sa pridá 200 ml roztoku xantogenátu celulózy pri teplote 10 °C. Celulóza sa regeneruje 3 mól.l<sup>-1</sup> roztokom kyseliny chlorovodíkovej. Získa sa 120 g vlhkej mikrosférickej celulózy s obsahom sušiny 12 perc. hmot. Rozmery častíc sú pod 30  $\mu$ m.

## Príklad 6

Postupuje sa ako v príklade 2 s tým rozdielom, že do 600 ml propoxylovaného 2,2-bis(hydroxymetyl)-1-butanolu s mólovou hmotnosťou v rozmedzí 3 600 až 4 800 g. $\cdot$ mól<sup>-1</sup> sa pridá 200 ml roztoku xantogenátu celulózy pri teplote 40 °C. Celulóza sa regeneruje 25 % hmot. roztokom kyseliny sírovej. Získa sa 100 g vlhkej celulózy s obsahom sušiny 9 % hmot. Rozmery častíc sú pod 30  $\mu$ m.

## Príklad 7

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako dispergačné médium sa použije 600 ml blokového kopolyméru metyloxiranu a oxiranu s mólovou hmotnosťou v rozsahu 3 300 až 5 200 g. $\cdot$ mól<sup>-1</sup>, do ktorého sa pridá 10 ml metanolu, 60 ml hexánu a 100 ml chloridu uhličitého. Po premiešaní sa pridá 200 ml roztoku xantogenátu celulózy pri teplote 20 °C. Celulóza sa regeneruje pomocou 65 % hmot. roztoku kyseliny trihydrogénfosforečnej. Získa sa 120 g vlhkej mikrosférickej celulózy s obsahom sušiny 8 % hmot., rozmery častíc sú pod 30  $\mu$ m.

## Príklad 8

Postupuje sa ako v príklade 2 s tým rozdielom, že 600 ml dispergačného média tvorí blokový kopolymér metyloxiranu a oxiranu s mólovou hmotnosťou v rozmedzí 5 000 až 10 000 g. $\cdot$ mól<sup>-1</sup>, do ktorého sa pridá 10 ml etanolu, 20 ml toluénu a 10 ml chloroformu. Po premiešaní sa pridá 200 ml roztoku xantogenátu celulózy pri teplote 30 °C. Celulóza sa regeneruje 30 % hmot. roztokom kyseliny trihydrogénfosforečnej. Získa sa 120 g vlhkej mikrosférickej celulózy s obsahom sušiny 12 % hmot. Rozmery častíc sú pod 30  $\mu$ m.

## Príklad 9

Postupuje sa ako v príklade 2 s tým rozdielom, že 600 ml dispergačného média je zložené z 300 ml 2,2-bis(hydroxymetyl)-1-butanolu a z 300 ml blokového kopolyméru metyloxiranu a oxiranu s mólovou hmotnosťou v rozsahu 3 500 až 6 800 g. $\cdot$ mól<sup>-1</sup>. Po zamiešaní sa pridá 200 ml roztoku xantogenátu celulózy pri teplote 25 °C. Celulóza sa regeneruje 85 % hmot. roztokom kyseliny trihydrogénfosforečnej. Získa sa 100 g vlhkej mikrosférickej celulózy s obsahom sušiny 12 % hmot. Rozmery častíc sú pod 30  $\mu$ m.

## Príklad 10

Postupuje sa ako v príklade 2 s tým rozdielom, že 600 ml dispergačného média je zložené z 300 ml polypropylénoxidu s mólovou hmotnosťou v rozsahu 1 800 až 4 000 g. $\cdot$ mól<sup>-1</sup> a z 300 ml blokového kopolyméru metyloxiranu a oxiranu s mólovou hmotnosťou v rozsahu 3 200 až 8 000 g. $\cdot$ mól<sup>-1</sup>. Za miešania pri teplote 20 °C pridá sa 200 mililitrov roztoku xantogenátu celulózy. Celulóza sa regeneruje 20 % hmot. roztokom kyseliny trihydrogénfosforečnej.

Získa sa 120 g vlhkej mikrosférickej celulózy. Obsah sušiny je 12 % hmot. rozmery častíc sú pod 30  $\mu$ m.

Pre porovnanie doteraz známych spôsobov prípravy guľôčkových častíc celulózy z roztokov xantogenátu celulózy s nami navrhovaným spôsobom prípravy sa uvádza nasledovný príklad [CS AO 172 640].

## Príklad 11

100 g technickej viskózy obsahujúcej 8,2 perc. hmot. hydroxidu sodného sa suspenduje v 400 ml transformátorového oleja v litrovej sulfonačnej banke pri 460 otáčkach za minútu pri teplote 20 °C. Suspenzia sa za stáleho miešania zahrieva 1,5 hodiny na teplotu 90 °C. Potom sa odsaje a ihneď premyje 96 % obj. etanolom. Rozklad xantogenátu celulózy sa dokončí jednogodinovým miešaním v roztoku 20 ml kyseliny octovej v 80 ml 96 % obj. etanolu. Po dôkladnom premytí benzénom, etanolom a vodou a usušení pri tlaku 5 kPa sa získa 32,8 ml (sypný objem) makropórovitých guľôčiek. Frakcia veľkosti 0,35 až 0,15 mm bolo 85 % obj.

Spôsob prípravy mikrogulôčiek celulózy môže nájsť široké použitie v organickej chémii, pri príprave mikrogulôčiek celulózy pre kvapalinovú chromatografiu.

## PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy mikroguľôčkovej celulózy s rozmermi menej ako  $50 \mu\text{m}$  zmiešaním roztoku xantogenátu celulózy s dispergačným médiom a kyslou regeneráciou celulózy, vyznačujúci sa tým, že sa roztok xantogenátu celulózy zmieša s dispergačným médiom, tvoreným polymérom polypropylénoxidom alebo propoxylovaným 2,2-

-bis(hydroxymetyl)-1-butanolom a/alebo blokovým kopolymérom metyloxiranu a oxiranu s molovou hmotnosťou 900 až 10 000 g  $\cdot$  mol $^{-1}$ , pričom roztok xantogenátu celulózy, ktorý obsahuje 5,5 až 8 hmot. celulózy, sa k dispergačnému médiu pridáva v pomere od 1 : 3 do 1 : 6.