



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212130

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 30 10 80
(21) (PV 7344-80)

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 15 05 84

(51) Int. Cl.³
C 08 B 15/00

(75)

Autor vynálezu

BENEŠ MILAN ing. CSc., PRAHA, MUSIL VÁCLAV,
TOKAR OLDŘICH, ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob výroby 3-diethylamino-2-hydroxypropyl derivátu sférické celulosy

Způsob výroby 3-diethylamino-2-hydroxypropyl derivátu sférické celulosy.

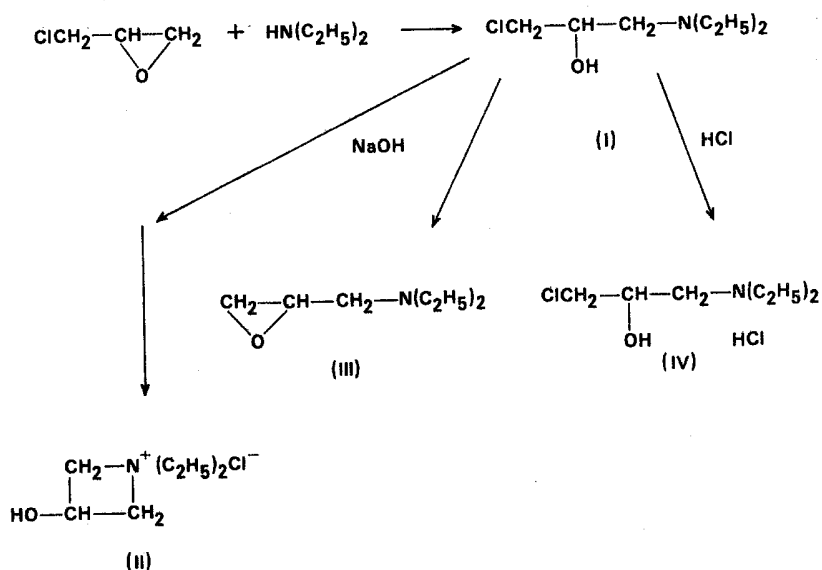
Vynález se týká oboru ionexových derivátů celulosy, zejména bázičických aniontů.

Podstatou vynálezu je způsob výroby 3-diethylamino-2-hydroxypropyl derivátu sférické celulosy, který spočívá v tom, že se diethylamin a 1-chlor-2,3-epoxypropan nechají v odděleném reakčním stupni zreagovat a vzniklou surovinou reakční směsí se potom působí na celulozu v přítomnosti hydroxidu alkalického kovu.

Způsobem podle vynálezu je možno postupovat tak, že spolu s reakční směsí diethylaminu a 1-chlor-2,3-epoxypropanu se ještě přidává další 1-chlor-2,3-epoxypropan. Jako výchozí celuloza se používá původní mokrá regenerovaná sférická celuloza nebo produkt získaný z ní síťováním.

Nejčastěji používanými ionexovými deriváty celulózy a jiných polysacharidů jsou slabě bázecké anxy. Používají se zejména pro práci s biologickými materiály pro preparativní a analytické účely. Největší význam mezi nimi mají dosud diethylaminoderiváty (DEAE). Jak se ukázalo, podobné vlastnosti mají i snáze dostupné 3-diethylamino-2-hydroxypropyl deriváty (DEAHP). Východními látkami pro zavedení této skupiny, na celulóзовý skelet je vždy diethylamin a 1-chlor-2,3-epoxypropan.

Podle literatury (Gilman H. a spol.: J. Amer. Chem. Soc. 68, 1 291 /1964/, Tsunehiko Kuwamura, Euchi Kameyama: Kogyo Kagaku Zasshi 67, 592 /1964/) vzniká při přibližně ekvimolárním poměru diethylaminu a epichlorhydrinu a v přítomnosti stop vody nejprve (3-chlor-2-hydroxypropyl)diethylamin (I), který delším stáním přechází postupně na N,N-diethyl-3-hydroxyazetidinium chlorid (II) (Gaertner V. R.: J. Org. Chem. 33, 523 /1968/). Působením hydroxidu sodného vzniká z (3-chlor-2-hydroxypropyl)diethylaminu (I) 2,3-epoxypropyldiethylamin (III) a kyselinou chlorovodíkovou pak hydrochlorid (3-chlor-2-hydroxypropyl)diethylaminu (IV).



Pro modifikaci celulózy se v původní i patentové literatuře popisuje nejčastěji použití 2,3-epoxypropyldiethylaminu (III). V čs. AO 229 010 (PV 6196-79) jsme popsali modifikace celulózy pomocí N,N-diethyl-3-hydroxyszetidinium chloridu a hydrochloridu (3-chlor-2-hydroxypropyl)diethylaminu.

Popsána je i modifikace sférické celulózy diethylaminem a 1-chlor-2,3-epoxypropanem.
(PV 1428-78, AO 195 205).

Podstata způsobu výroby 3-diethylamino-2-hydroxypropyl derivátu sférické celulózy reakcí regenerované sférické celulózy se směsí diethylaminu a 1-chlor-2,3-epoxypropanu v přítomnosti hydroxidu alkalického kovu v heterogenním prostředí tvořeným vodou a s vodou se nemísícím organickým rozpouštědlem, podle předloženého vynálezu spočívá v tom, že se diethylamin a 1-chlor-2,3-epoxypropan nechají nejprve v odděleném stupni zreagovat a pak se surová reakční směs nechá v přítomnosti hydroxidu alkalického kovu působit na celulózu při teplotě 55 až 110 °C. Jako výchozí celulóza se dá použít jak původní mokrá regenerovaná sférická celulóza, tak produkt získaný z ní síťováním, který obsahuje 55 až 90 % vody. Spolu s reakční směsí diethylaminu a 1-chlor-2,3-epoxypropanu se přidává ještě další 1-chlor-2,3-epoxypropan.

Výhodou způsobu výroby podle vynálezu oproti postupům, které používají na modifikaci sférické regenerované celulózy hotová činidla je vždy úspora jednoho reakčního kroku při přípravě činidla. Proti postupu s hydrochloridem 3-chlor-2-hydroxypropyldiethylaminu se kromě toho ušetří ještě ekvivalent kyseliny chlorovodíkové při přípravě činidla a pak odpovídající množství hydroxidu při vlastní modifikaci celulózy. Ve srovnání se všemi známými postupy, ale zejména proti modifikaci celulózy přímo nezreagovanou směsí diethylaminu a 1-chlor-2,3-epoxypropylaminu, je kromě toho u postupu podle vynálezu vyšší využití diethylaminu a 1-chlor-2,3-epoxypropanu pro modifikaci. Současné použití činidla s dalším 1-chlor-2,3-epoxypropanem při modifikaci umožňuje vycházet z původní nesítěné mokré regenerované sférické celulózy a regulovat botnavost i poměr slabě a silně bázičských skupin v produktu a tím měnit v širokém rozmezí jeho sorpční vlastnosti.

Postup je ilustrován následujícími příklady, aniž se na ně omezuje.

P ř í k l a d 1

K 100 obj. d. lakového benzinu se při 20 až 25 °C za míchání postupně přidá 20,9 d. 50 % roztoku hydroxidu sodného, 1 d. kyseliny olejové a 100 d. síťované sférické celulózy (obsah vody 75,2 %). Po 1 hodině se přidá roztok činidla, reakční směs se vyhřeje na 90 °C a při této teplotě se míchá 5 hodin. Po ochlazení se produkt oddělí od kapalně fáze, promyje se ethanolom a vodou do neutrální reakce eluátu. Produkt má 1,16 mekv báze/g sušiny, obsah N: 1,6 %; botnavost: 3,0 g H₂O/g.

Příprava činidla

Směs 17,9 d. diethylaminu, 23,1 d. 1-chlor-2,3-epoxypropanu a 0,74 d. vody se míchá 6 hodin při 28 až 30 °C. Reakční směs se nechá přes noc při 4 °C a pak se použije pro funkcionalizaci.

P ř í k l a d 2

K 93 obj. d. lakového benzinu se při 20 až 25 °C postupně za míchání přidá 13,44 d. 50% roztoku hydroxidu sodného, 0,1 d. dodecylbenzensulfonanu sodného a 100 d. nesíťované sférické celulózy (obsah vody 83 %). Po 1 hodině míchání se přidá roztok činidla, reakční směs se vyhřeje na 90 °C a při této teplotě se míchá 5 hodin. Po ochlazení se produkt oddělí od kapalně fáze, promyje se ethanolom a vodou do neutrální reakce eluátu. Produkt má 0,76 mekv báze/g sušiny, obsah N: 1,03 %; botnavost: 4,1 g H₂O/g.

Příprava činidla

Směs 10,6 d. diethylaminu, 13,6 d. 1-chlor-2,3-epoxypropanu a 0,44 d. vody se míchá 6 hodin při 28 až 30 °C. Reakční směs se nechá stát přes noc při 4 °C a pak se použije pro funkcionalizaci.

P ř í k l a d 3

K 100 obj. d. lakového benzinu se při 20 až 25 °C postupně přidá za míchání 20,12 d. 50% roztoku hydroxidu sodného, 0,1 d. dodecylbenzensulfonanu sodného a 100 d. nesíťované sférické celulózy (obsah vody 83 %). Po 1 hodině míchání se přidá roztok činidla a 6,8 d. 1-chlor-2,3-epoxypropanu, reakční směs se vyhřeje na 90 °C a při této teplotě se míchá 5 hodin. Po ochlazení se produkt oddělí od kapalně fáze, promyje se ethanolom a vodou do neutrální reakce eluátu. Produkt má 0,85 mekv báze/g sušiny, obsah N: 1,15 %; botnavost: 3,83 H₂O/g.

Příprava činidla jako v předchozím příkladu 2.

P ř í k l a d 4

K 100 obj. d. lakového benzinu se při 20 až 25 °C postupně přidá za míchání 13,0 d. 50% roztoku hydroxidu sodného, 0,1 d. dodecylbenzensulfonanu sodného a 100 d. nesíťované sférické celulózy (obsah vody 84 %). Po 1 hodině míchání se přidá roztok činidla a 2,62 d. 1-chlor-2,3-epoxypropanu. Reakční směs se vyhřeje na 90 °C a při této teplotě se míchá 5 hodin. Po ochlazení se produkt oddělí od kapalné fáze, promyje se ethanolom a vodou do neutrální reakce eluátu. Produkt má 0,55 mekv báze/g sušiny, obsah N: 0,80 %; botnavost: 4,79 g H₂O/g.

Příprava činidla

Směs 8,2 d. diethylaminu, 10,6 d. 1-chlor-2,3-epoxypropanu a 0,34 d. vody se míchá 6 hodin při 28 až 30 °C. Reakční směs se ponechá stát přes noc při 4 °C a pak se použije pro funkcionalizaci.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby 3-diethylamino-2-hydroxypropyl derivátu sférické celulózy reakcí regenerované sférické celulózy se směsí diethylaminu a 1-chlor-2,3-epoxypropanu v přítomnosti hydroxidu alkalického kovu v heterogenním prostředí tvořeným vodou a s vodou se nemísícím organickým rozpouštědlem vyznačený tím, že se diethylamin a 1-chlor-2,3-epoxypropan nechají nejprve v odděleném stupni zreagovat a pak se surová reakční směs nechá v přítomnosti hydroxidu alkalického kovu působit na celulózu při teplotě 55 až 110 °C.

2. Způsob výroby podle bodu 1 vyznačený tím, že se jako výchozí celulóza používá původní mokrá regenerovaná sférická celulóza nebo zesíťný sférický produkt, který obsahuje 55 až 90 % vody.

3. Způsob výroby podle bodu 1 vyznačený tím, že se kromě reakční směsi diethylaminu a 1-chlor-2,3-epoxypropanu přidává ještě další 1-chlor-2,3-epoxypropan.