



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

222 791

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 15 03 82

(21) PV 1770-82

(51) Int. Cl. ³ C 08 B 31/18

(40) Zverejnené 30 11 82

(45) Vydané 01 02 84

(75)

Autor vynálezu **TEHLÁRIK KAROL ing.CSc., BRATISLAVA**

(54) Spôsob prípravy karboxyderivátov škrobu

Vynález se týka spôsobu prípravy karboxyderivátov škrobu. Podstata spôsobu prípravy spočíva v tom, že sa škrob selektívne oxiduje oxidom dusičitým. Produkt sa esterifikuje kyselinou monochlóroctovou a nízkomolekulové zložky sa vymyjú metanolom, etanolom alebo dialýzou.

Vynález má použiť v textilnom priemysle, ako náhrada alginátov a ako slabo kyslý vymieňač iónov.

Vynález sa týka spôsobu prípravy karboxyderivátov škrobu.

Oxidácia škrobu oxidom dusičitým sa uskutočňuje plynným oxidom dusičitým bez použitia rozpúšťadla /R. W. Kerr: J. Am. Chem. Soc. 72, 86 /1950/; Čs AO 118 765 /1966//, prípadne v suspenzii v nepolárnom rozpúšťadle, ako je chloroform, chlorid uhličitý a iné /US pat. 2,472 590 /1949//. Oxidácia škrobu oxidom dusičitým prebieha prakticky kvantitatívne na uhlíku C_6 glukózovej jednotky polysacharidu za vzniku karboxylovej skupiny, ktorá v značnej miere tvorí laktón s hydroxylovou skupinou uhlíka C_3 , prípadne C_2 glukózovej jednotky. Pri oxidácii klesá stupeň polymerizácie polysacharidu podľa podmienok až o 50 %. Vnesenie karboxylovej skupiny do sacharidovej jednotky polysacharidu zvyšuje stabilitu jeho roztokov a ich viskozitu v porovnaní s parentným polysacharidom. Pri oxidácii však, ako už bolo uvedené, klesá stupeň polymerizácie a vždy dochádza aj k čiastočnej oxidácii sekundárnych hydroxylových skupín na uhlíku C_2 resp. C_3 sacharidovej jednotky polysacharidu glukánového typu za tvorby karbonylovej skupiny a to v rozsahu 15 až 35 %. Táto oxidácia je neželaná, lebo zhoršuje kvalitu produktu. V alkalickom prostredí /v ktorom sa produkt prevažne aplikuje/ je totiž možná keto-enolová izomerizácia na uhlíkoch $C_2 - C_3$ takejto sacharidovej jednotky za vzniku endiolového zoskupenia, kde potom dochádza k neželaným deštruktívnym reakciám. Dôsledkom je zhoršenie hodnôt viskozity v porovnaní s očakávanými.

Uvedené nedostatky v podstatnej miere odstraňuje spôsob prípravy karboxyderivátov škrobu oxidáciou plynným oxidom dusičitým kukuričného alebo zemiakového škrobu pri teplote 15 až 26 °C po dobu 8 až 48 h podľa vynálezu podstata ktorého spočíva v tom, že sa po oxidácii produkt aeruje alebo inak odstránia plynné oxidy dusíka a produkt sa podrobí éterifikácii kyselinou monochlóroctovou v alkalickom alkoholickom prostredí pri teplote 15 až 60 °C. Nízkomolekulových zložiek sa produkt zbaví premývaním etanolom alebo metanolom, prípadne dialýzou proti destilovanej vode.

Postup kladie minimálne požiadavky na rozpúšťadla, pretože oxidácia prebieha bez rozpúšťadla a pri karboxymetylácii je potrebný len etanol alebo metanol. Popri zvýšení viskozity roztokov produktu v porovnaní s viskozitou produktu pred karboxymetyláciou značí vnesenie karboxymetylovej skupiny do makromolekuly súčasne aj vítané zvýšenie hydrofilnosti produktu.

Príklad 1

10 g obchodného kukuričného škrobu sa v uzavretej sklenenej nádobe vo vrstve 3 až 5 mm vystaví pôsobeniu plynného oxidu dusičitého počas 16 až 48 h pri teplote 15 až 26 °C. Plynný oxid dusičitý sa uvoľňuje odparovaním z vlozenej nádoby s 50 ml kvapalného oxidu dusičitého, ktorý bol zmiešaný s 5 g oxidu fosforečného. Po uplynutí reakčnej doby sa plynné oxidy dusíka odstránia vhodne aeráciou. Potom sa produkt prenesie do roztoku 2 g kyseliny monochlóroctovej v 50 ml 90 %-ného etanolu, ktorý bol upravený 2 mól vodným roztokom hydroxidu sodného na pH 6 až 7. Za miešania sa alkalita zmesi upraví a udržiava pridávaním toho istého roztoku hydroxidu sodného na pH 8,6 až 9,5 počas 2 až 3 h pri teplote 20 až 26 °C. Ďalšie 2 až 3 h sa zmes zahrieva pod spätným chladičom na teplotu 50 až 60 °C. Po ochladení sa zmes neutralizuje 2 mól kyselinou octovou na pH 7, produkt sa odfiltruje a premyva 90 %-ným etanolom do odstránenia solí na požadovaný stupeň. Produkt sa po premytí suší na vzduchu a pri teplote 80 °C vo vákuu vodnej vývevy počas 5 h. Výťažok: 8,0 g, obsah karboxylových skupín: 23,0 až 24,0 %, rozpustnosť vo vode: 94 až 96 %, kinematická viskozita 1 %-ného vodného roztoku: $1,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Príklad 2

10 g obchodného zemiakového škrobu sa oxiduje podľa príkladu 1 a karboxymetylácia sa uskutoční s tým rozdielom, že produkt po aerácii sa pridá k roztoku 2 g kyseliny monochlóroctovej v 50 ml metanolu, ktorý bol upravený 2 mól metanoleovým roztokom hydroxidu draselného na pH 7. Za miešania sa alkalita zmesi upraví a udržiava pridávaním toho istého

roztoku hydroxidu draselného na pH 9,0 až 9,5 počas 5 až 6 h pri teplote 15 až 25 °C. Po uplynutí reakčnej doby sa zmes neutralizuje 2 mól kyselinou octovou na pH 7 a podrobí sa dialýze proti destilovanej vode počas 24 až 36 h. Dialyzát sa zahustí za zníženého tlaku na rotačnej odparke pri 40 °C asi na pätinu pôvodného objemu, vyzráža sa metanolom, odfiltruje a suší ako v príklade 1. Výťažok: 7,1 g, obsah karboxylových skupín: 23,5 až 25,5 %, rozpustnosť vo vode: 96 až 98 %, kinematická viskozita 1 %-ného vodného roztoku: $1,8 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Príklad 3

10 g obchodného kukuričného škrobu sa vystaví pôsobeniu plynného oxidu dusičitého v guľatej zábrusovej banke obsahu 250 ml, upevnenej na laboratórnej vibračnej trepačke bežného typu. Plynný oxid dusičitý sa vyvíja primeranou rýchlosťou v oddelenom pomocnom zariadení pridávaním 90 %-nej kyseliny sírovej k práškovitému, pri teplote 80 °C vo vákuu vodnej vývevy sušenému dusitanu sodnému a do banky so škrobom sa privádza prostredníctvom pružnej spojovacej hadice z vhodného materiálu. Za účinnej vibrácie, ktorá zabezpečuje dobré dispergovanie častíc škrobu v plynnej fáze sa nechá oxid dusičitý pôsobiť na škrob 8 až 12 h pri teplote 15 až 20 °C. Po uplynutí reakčnej doby a odpojení prívodu oxidu dusičitého sa banka s oxidovaným škrobom zbaví oxidov dusíka evakuovaním vo vákuu vodnej vývevy počas 2 h. Éterifikácia kyselinou monochlóroctovou, dialýza, izolácia a sušenie sa uskutoční podľa príkladu 2. Výťažok: 7,0 g, obsah karbonylových skupín: 22 až 23 %, rozpustnosť vo vode 96 až 98 %, kinematická viskozita 1 %-ného vodného roztoku: $1,8 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Rôznymi činidlami oxidovaný škrob, obsahujúci karboxylové skupiny, nachádza v súčasnosti stále väčšie uplatnenie v textilnom priemysle, ako náhradka alginátov, ako vymieňač iónov a i. z dôvodu, že pomerne jednoduchým technologickým postupom získava východiskový škrob nové požadované fyzikálne alebo chemické vlastnosti. Produkt získaný podľa spôsobu prípravy má vhodné použitie všade tam, kde je pri aplikácii ne-

žadúca prítomnosť primárnych hydroxylových skupín glukózových jednotiek polysacharidu /napr. pri použití ako zložky zähustku pre reaktívne textilné farbivá/.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

222 791

Spôsob prípravy karboxyderivátov škrobu oxidáciou plynným oxidom dusičitým vyznačuje^{sa} tým, že sa po oxidácii produkt aeruje a podrobí éterifikácii kyselinou monochlóroctovou v alkalickom alkoholovom prostredí pri teplote 15 až 60 °C a nízkomolekulových zložiek sa zbaví premývaním etanolom alebo metanolom, prípadne dialýzou proti destilovanej vode.