



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

252953
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 B 1/00

(22) Prihlášené 01 08 85

(21) (PV 5620-85)

(40) Zverejnené 12 03 87

(45) Vydané 15 10 88

(75)

Autor vynálezu

KUNIAK EUDOVÍT ing. CSc., BRATISLAVA, ZEMEK JIŘÍ ing. CSc.,
LEHNICE

(54) Spôsob prípravy sieťovanej práškovej celulózy obsahujúcej kvartérne amóniové skupiny

1

2

Účelom riešenia je spôsob prípravy sieťovanej práškovej celulózy obsahujúcej kvartérne amóniové skupiny. Uvedeného účelu sa dosiahne tak, že v prvom stupni sa mikrokryštalická celulóza aktivuje vodným roztokom chloridu sodného, v druhom stupni sa alkyluje zmesou epichlórhydrín-trietanolamín pri molárnom pomere 2 : 1 pri teplote 50 až 60 °C po dobu 2 až 4 hodín a v treťom stupni sa reakčná zmes zriedi vodou, neutralizuje kyselinou octovou, premyje vodou, nakoniec sa produkt na filtri preleje roztokom octanu sodného a vysuší pri teplote do 60 °C. Spôsob prípravy sieťovanej práškovej celulózy obsahujúcej kvartérne amóniové skupiny má použitie v analytickej chémii a v medicíne.

Vynález sa týka spôsobu prípravy sieťovanej práškovej celulózy obsahujúcej kvartérne amóniové skupiny.

Jednou zo známych spôsobov prípravy polysacharidov s obsahom kvartérnych amóniových skupín je metóda, pri ktorej sa na polysacharid pôsobí v alkalickom prostredí zmesou trietylamínu, resp. trietanolamínu s epichlórhydrínom (2-chlórometyloxirán) v molárnom pomere 3 : 1 podľa US patentu 3 464 781, pri ktorom postupe sa prítomným epichlórhydrínom polysacharid súčasne sieťuje. Nevýhodou tohto postupu je, že používa pomerne vysokú reakčnú teplotu, pri ktorej dochádza i k nežiaducim degradačným reakciám polysacharidu. Ďalšou nevýhodou tohto postupu je, že účinnosť hlavnej reakcie, ktorou sa zavádza kvartérna amóniová skupina na makromolekulu polysacharidu je pomerne nízka a nepresahuje spravidla úroveň 10 % hmot., a preto je nutné pracovať s veľkým prebytkom zmesi epichlórhydrínu s trietylamínom, resp. trietanolamínom. Ďalšou a nie zanedbateľnou nevýhodou známeho postupu je, že vyžaduje vysoké nároky na chladenie reakčnej zmesi, nakoľko reakcia je vysoko exotermická a pri nedostatočnom odvode tepla môže sa celý obsah reaktora znehodnotiť. Zistili sme, že uvedené nedostatky sa dajú eliminovať vhodnou voľbou reakčných parametrov ako teploty, molárnych pomerov reagujúcich zložiek a hlavne tým, že alkylačné zložky sa nechajú s celulózou reagovať postupne za samovoľného pomalého zvyšovania teploty, pričom prednostne v prvých fázach reakcie prebieha sieťovacia reakcia celulózy s epichlórhydrínom, čo zvyšuje reaktivitu celulóзовého polyméru ku následnej alkylačnej reakcii, čím sa podstatne zvyšuje účinnosť alkylačnej reakcie pri získaní produktu s veľmi dobrými reologickými vlastnosťami pri práci v kolone.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že v prvom stupni mikrokryštalická celulóza s polymeračným stupňom 90 až 210 s veľkosťou častíc 60 až 250 μm sa aktivuje s 0,75 až 1,0 násobným množstvom roztoku hydroxidu sodného o koncentrácii 30 až 40 % hm. po dobu 1 hodiny pri teplote 15 až 25 °C, načo v druhom stupni sa aktivovaná celulóza alkyluje zmesou epichlórhydrínu a trietanolamínu v hmotnostnom pomere 2 : 1 v množstve 70 až 80 % hmot. na hmotnosť suchej celulózy pri teplote 50 až 60 °C po dobu 2 až 4 hodín, v treťom stupni sa reakčná zmes zriedi studenou vodou a zneutralizuje sa nezreagovaný hydroxid sodný s kyselinou octovou, odsaje sa na filtri a premyje destilovanou vodou, nakoniec sa produkt na filtri preleje roztokom octanu sodného o koncentrácii 3 mol . l⁻¹, odsaje sa a vysuší pri teplote do 60 °C.

Keďže výsledný produkt predmetu vynálezu sa uplatní najmä v jednorázových klinických diagnostických testoch založených na ionexovej kolonovej chromatografii je

účelné ako východziu celulózu použiť mikrokryštalickú celulózu sieťovanú s epichlórhydrínom s veľkosťou častíc od 60 až 250 μm . Optimálna koncentrácia hydroxidu sodného je 40 % hmot., pri použití hydroxidu sodného o nižšej koncentrácii je účinnosť alkylačnej reakcie nižšia. Optimálna reakčná teplota je v rozmedzí 50 až 60 °C po dobu 2 až 4 hodiny. Je však výhodné reakčnú teplotu po pridaní alkylačného reagentu zvyšovať samočinne bez zahrievania počas 2 hodín. Náhle zvyšovanie teploty po pridaní alkylačného reagentu znižuje účinnosť hlavnej alkylačnej reakcie. Je výhodné neutralizovať voľný hydroxid sodný kyselinou octovou, pretože hotový produkt sa pred použitím má cyklovať roztokom octanu sodného. Výsledný produkt má výmennú kapacitu 400 až 600 mmol . g⁻¹, čo je úplne dostatočné pre jednorázové použitie v diagnostických kolonách.

Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy práškovej celulózy obsahujúcej kvartérne amóniové skupiny je, že umožňuje podstatnou mierou zvýšiť účinnosť hlavnej alkylačnej reakcie, dovoľuje pracovať pri nižšej reakčnej teplote, výsledný reakčný produkt má veľmi dobré reologické vlastnosti pre prácu v kolonách a umožňuje dosahovať podstatne vyššie výťažky hotového produktu na pôvodnú mikrokryštalickú celulózu.

Príklad 1

K 40 kg mikrokryštalickej celulózy o polymeračnom stupni 90 s veľkosťou častíc 60 až 250 μm a sypnou hmotnosťou 200 g . l⁻¹ sa za miešania v suchom reaktore pridáva postupne 30 litrov vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentrácii 40 % hmot. v priebehu 15 minút a nechá sa celulóza aktivovať 1 hodinu pri teplote 15 °C. Po aktivácii sa do reaktora postupne pridáva v priebehu 15 minút 20 litrov epichlórhydrínu a 10 litrov trietanolamínu a reakčná zmes sa nechá reagovať pri samočinne stúpajúcej teplote až na 50 °C, čo trvá asi 2 hodiny a pri konečnej teplote 50 °C sa nechá reagovať ešte 4 hodiny. Potom sa reakčná zmes zaleje vodou o teplote 20 °C, nezreagovaný hydroxid sodný sa neutralizuje s koncentrovanou kyselinou octovou a hotový produkt sa odfiltruje na filtri, premyje destilovanou vodou až do negatívnej reakcie premývacej vody na chloridy. Nakoniec sa mokrý produkt na filtri preleje roztokom octanu sodného o koncentrácii 3 mol . l⁻¹, dobre sa odsaje a vysuší pri teplote do 60 °C. Vysušený produkt sa presituje cez sitá s priemerom ôk 60 μm a 250 μm . Výťažok správnej frakcie o veľkosti častíc od 60 do 250 μm bol 41 kg pri výmennej kapacite 600 mmol . g⁻¹ a napúšťacom objeme vo vode 4,5 ml . g⁻¹ pri veľmi dobrých tokových vlastnostiach pri práci v kolone.

Príklad 2

Postup podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že použitá mikrokryštalická celulóza má polymeračný stupeň 210 a reakčná teplota pri aktivácii s hydroxidom sodným o koncentrácii 30 % hmot. je 25 °C a teplota pri alkylácii je 60 °C po dobu 2 hodín. Výsledný produkt o výťažku 40 kg má výmennú kapacitu 500 mmol . g⁻¹ a napúčací objem vo vode 5,0 ml . g⁻¹.

Príklad 3

Postup podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že na aktiváciu celulózy sa použije 40 litrov hydroxidu sodného o koncentrácii 30 % hmot. Alkylácia sa robila pri teplote 50 °C po dobu 4 hodín. Výsledný produkt mal výmennú kapacitu 400 mmol . g⁻¹ a napúčací objem vo vode 6 ml . g⁻¹.

Príklad 4

Postup podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že ako celulóza sa použije mikrokryštalická celulóza zosietená s epichlórhydrínom podľa Čs. AO 136 062 v množstve 10 % hmot. na hmotnosť suchej celulózy. Výťažok hotového produktu je 42 kg, pri výmennej kapacite 620 mmol . g⁻¹ a napúčacom objeme vo vode 5,5 ml . g⁻¹.

Vynález môže nájsť široké využitie hlavne v klinickej diagnostike pri stanovení porfyrínov v moči v jednorázových mikrokolónach, kde ako nosič sa používa celulóza obsahujúca kvartérne amóniové skupiny. Ďalej sa môže využiť v analytickej chémii pri delení látok na princípe ionexovej chromatografie.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy sietovanej práškovej celulózy obsahujúcej kvartérne amóniové skupiny alkyláciou celulózy zmesou epichlórhydrínu a trietanolamínu v alkalickom prostredí vyznačený tým, že v prvom stupni mikrokryštalická celulóza s polymeračným stupňom 90 až 210, s veľkosťou častíc 60 až 250 μm sa aktivuje s 0,75 až 1,0 násobným množstvom roztoku hydroxidu sodného o koncentrácii 30 až 40 % hmot. po dobu 1 hodiny pri teplote 15 až 25 °C, načo v druhom stupni sa aktivovaná celulóza alkylu-

je zmesou epichlórhydrínu a trietanolamínu v hmot. pomere 2 : 1 v množstve 70 až 80 % hmot. na hmotnosť suchej celulózy pri teplote 50 až 60 °C po dobu 2 až 4 hodín, v treťom stupni sa reakčná zmes zriedi studenou vodou a zneutralizuje sa nezreagovaný hydroxid sodný s kyselinou octovou, odsaje sa na filtri a premyje destilovanou vodou, nakoniec sa produkt na filtri preleje roztokom octanu sodného o koncentrácii 3 mol . l⁻¹, odsaje sa a vysuší pri teplote do 60 °C.