



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 775

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 03 06 81
(21) PV 4118-81

(51) Int. Cl.³

C 08 B 15/00

(40) Zveřejněno 29 01 82
(45) Vydáno 01 07 84

(75)
Autor vynálezu BENEŠ MILAN ing. CSc., ŠTAMBERG JIŘÍ ing. CSc., PRAHA
GEMEINER PETER ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Způsob výroby thiolevých derivátů sférické regenerované celulózy

Podstata způsobu výroby thiolevých derivátů sférické regenerované celulózy spočívá v tom, že se vysílá sférické celulózy nebo jejího hydroxyalkylderivátu nechá nejprve zreagovat s přebytkem xanthogenanu alkalického kovu ve vodním prostředí nebo ve směsi vody s rozpouštědlem s vodu mísícím jako je ethanel, prepanel, ethylenglykol při teplotě 50-120 °C po dobu 5 - 30 hodin a vzniklý S-celulóza-O-ethylthiouhličitán se na thiol hydrolyzuje vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu nebo se amonolyzuje vodným roztokem amoniaku. Jako hydroxyalkylderivát pro přípravu výšejšího vysílátu se používá 2-hydroxyethyl- nebo 2-hydroxypropylcelulóza.

Vynález se týká způsobu výroby thioleových derivátů sférické celulózy.

Polymery s thioleovými skupinami se uplatňují hlavně jako selektivní sorbenty iontů těžkých kovů. Thioleové deriváty celulózy a jiných polysacharidů se mohou, díky nízké nespecifické sorpci samotného skeletu pro většinu biologických materiálů, s výhodou použít také k imobilizaci a při kovalentní chromatografii enzymů a jiných bílkovin s thioleovými skupinami.

Thioleová celulóza se připravuje vždy víceetapovou reakcí. V prvním stupni se převede celulóza na reaktivní derivát a ten se analogicky jako při přípravě nízkomolekulárních thiolů převede na thiol přímo nebo přes meziprodukt. Jako reaktivní deriváty byly u celulózy použity tosylát, nitrát, chloreoxycelulóza, chloracetylcelulóza, 2,3-epoxypropyl, nebo 3-chlor-2-hydroxy-propylcelulóza a 2,3-dibrompropylcelulóza. Těmito deriváty se pak alkyluje hydrogensulfid (na př.: Izard E.F., Morgan P.W.: Ind. Eng. Chem. 41, 617 (1949); Marchant W.N.: Environmental Science & Technology 8, 993 (1974) a získá se tak thiol přímo nebo thioamečovina (Izard E.F., Morgan P.W.: Ind. Eng. Chem. 41, 617 (1949), thiooctan (Muneroni Sakamoto, Yoshio Yamada, Hiroaki Tonami: J. Appl. Polymer Sci. 13, 1645 (1969)) či thioisíran (Kelova A.F., Komar V.P., Skernasek I.V., Virnik A.P., Žbankov R.G., Rogovin Z.A.: Cell. Chem. Technol. 12, 553 (1978)). Polymerní thiol se z reakčních meziproduktů po alkylaci štěpí většinou alkalyckou hydrolyzou. Jen Bunteho sůl, vzniklá alkylací thioisíranu, se štěpí v případě celulózy lépe reduktivně (Gemeiner P., Zemek J.: Cell. Czech. Chem. Commun.).

Zavedení výroby sférické makroperezní regenerované celulózy, která má, ve srovnání s dosud užívanými formami jako je mikrokrytalická nebo prášková celulóza, podstatně lepší tekové vlastnosti při použití v koleně, vytvořilo také základnu pro výrobu derivátů s těmito výhodnými tekovými vlastnostmi. Pro sorpční chování derivátů má velký význam porozita. Výchozí sférická celulóza má až 90% objemových pórů a obsahuje až 5,6g vody/g sušiny. Dosavadní postupy přípravy reaktivních derivátů sférické celulózy vycházejí vesměs ze suchého produktu. Pokud se sférická celulóza suší z vody přímo, dochází k nevratnému snížení porozity. Z mokré celulózy byl přímo připraven jen nitrát a tosylát (AO 212131). Alkylace thioamečoviny nitrátem sférické celulózy (AO 180898) je při vyšším obsahu nitrátu provázána vývojem nitrozních plynů. Tosylát sférické celulózy reaguje s thioamečovinou dobře, ale jak se ukázalo, xanthogenan draselný nebo sodný reagují lépe.

Podstata způsobu výroby thioleových derivátů sférické regenerované celulózy spočívá v tom, že se tosylát celulózy sférické nebo jejího hydroxyalkylderivátu nechá nejprve zreagovat s přebytkem xanthogenanu alkalického kovu ve vodném prostředí nebo ve směsi vody s rozpouštědlem s vodou mísícím jako je ethanol, propanol, ethylenglykol při teplotě 50 - 120 °C po dobu 5 - 30 hodin a vzniklý S-celulóza-O-ethyldithiouhličitán se na thiol hydrolyzuje vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu nebo se amonolyzuje vodným roztokem amoniaku. Jako hydroxyalkylderivát pro přípravu výchozího tosilátu se používá 2-hydroxyethyl- nebo 2-hydroxypropylcelulóza.

Výhodou tohoto postupu je, že ve srovnání s dosavadními, při něm dochází jen k malému snížení porozity původní celulózy a že příprava prekurzoru - S-celulóza-O-ethyldithiouhličitánu - s použitím dobře dostupného činidla se dá uskutečnit za kratší dobu případně při nižší teplotě než při cestě přes isothiuroniovou sůl.

Způsob výroby je v dalším ilustrován ne však omezen následujícími příklady.

Příklad 1

4-Toluensulfonylcelulóza

Do 138 objemových dílů acetonu se za míchání přidá 100 hmotnostních dílů odsáté perlové regenerované celulózy (obsah vody 83% hmot.) a při teplotě 20 - 25 °C se míchá 30 minut. Pak se míchání přeruší, celulóza se nechá sednout a od hladiny se odtáhne 50 objemových dílů vodného acetonu. Pak se přidá 50 objemových dílů acetonu a míchá se dalších 30 minut. Po sednutí celulózy při přerušeném míchání se odtáhne 50 objemových dílů vodného acetonu. Za míchání se pak přidá 9,20 hmotnostních dílů 50% roztoku hydroxidu sodného a míchá se 1 hodinu. Pak se při teplotě 0 - 5 °C po částech přidá 20,1 hmotnostních dílů čistého 4-toluensulfochloridu a bez chlazení se míchá ještě 1,5 hodiny. Produkt se oddělí od kapalné fáze, promyje se acetonem, vodou a převede se do ethanolu. Obsah S v sušině: 2,69%.

Merkaptodeoxycelulóza

4-toluensulfonylcelulóza se přidá do 120 objemových dílů ethanolu a za míchání se zahřívá se 6,5 d. hmot. xanthogenanu draselného 16 hodin k varu. Produkt se oddělí od kapalné fáze, promyje se vodou a nechá se za občasného promíchání stát se 100 objemovými díly 5% vodného roztoku amoniaku. Thiolová celulóza se oddělí od kapalné fáze, promyje se vodou, 0,1 M kyselinou chlorovodíkovou a vodou. Obsah S v sušině: 2,93%.

Příklad 2

2-(4-Toluensulfonyloxy)ethylcelulóza

Připraví se ze 100 hmotnostních dílů perlové 2-hydroxy-ethylcelulózy (obsah vody 78,6% hmot.) stejným způsobem jako 4-toluensulfonylcelulóza v příkladu 1. Produkt obsahuje 3,16% v sušině.

2-Merkaptoethylcelulóza

2-(4-Toluensulfonyloxy)ethylcelulóza se přidá do 100 ml ethanolu a za míchání se 6,87 hmotnostními díly xanthogenanu draselného se zahřívá 16 hodin k varu. Produkt se oddělí od kapalné fáze, promyje se vodou a nechá se za občasného promíchání stát se 100 objemovými díly 5% vodného roztoku amoniaku. Thiolová celulóza se oddělí od kapalné fáze, promyje se vodou, 0,1 M kyselinou chlorovodíkovou a vodou. Obsah S v sušině: 2,95%.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby thiolových derivátů sférické regenerované celulózy vyznačený tím, že se tosylát sférické celulózy nebo jejího hydroxyalkylderivátu nechá nejprve zreagovat s přebytkem xanthogenanu alkalického kovu ve vodném prostředí nebo ve směsi vody s rozpouštědlem s vodou se mísícím jako ethanol, propanol, ethylenglykol při teplotě 50 - 120 °C po dobu 5 - 30 hodin a vzniklý S-celulóza-O-ethyldithiouhličitán se na thiol hydrolyzuje vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu nebo amonolyzuje vodným roztokem amoniaku.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že jako hydroxyalkylderivát se použije 2-hydroxyethyl- nebo 2-hydroxypropylcelulóza.