



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

202 374

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 13 11 78

(21) PV 7362-78

(51) Int. Cl.³ C 08 B 37/00

(40) Zverejnené 30 04 80

(45) Vydané 01 04 83

(75)

Autor vynálezu ANTAL MIROSLAV ing. a KUNIAK ĽUDOVÍT ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby derivátov polysacharidov obsahujúcich kvartérne amóniové skupiny

1

Prihláška vynálezu sa týka spôsobu výroby silne bázičného aneksu za použitia polysacharidu, trimetyl 2-hydroxy 3-chlór propylamónium chloridu v alkalickom prostredí.

Pri doteraz známych postupoch prípravy polysacharidov s kvartérnou amóniovou skupinou sa využívala reakcia dialdehydov polysacharidov s hydrazidmi, ktoré obsahovali kvartérnu amóniovú skupinu [C. L. Mehlretter, T. E. Yeates, G. E. Hamerstrand, B. T. Hoffreiter and C. E. Rist, Tappi 45, 750 (1962)]. Uvedený spôsob prípravy je pomerne komplikovaný, pretože sa jedná o dvojstupňovú syntézu, pri ktorej je v prvom stupni nutné pripraviť jodistannou oxidáciou dialdehyd polysacharidu. Okrem tohto spôsobu prípravy je možné deriváty polysacharidov s kvartérnou amóniovou skupinou pripraviť reakciou polysacharidu so zmesou epichlórhydrín-trietylamin, resp. trietanolamin v molárnom pomere 3:1 v alkalickom prostredí [Berni, Ralph J.; Benerito, Ruth R.; Mc Kelvey, John B. United States Dept. of Agriculture U.S. 3, 464,781 Cl. 8-116. 2; D 06 m, C 08 b, 02 Sep 1969, Appl. 02 May 1967; 3 pp.]. Pri tomto postupe epichlórhydrín, ktorý je v reakčnej zmesi v nadbytku východiskový polysacharid sieťuje. U silne zosieteného polysacharidu je prístupnosť kvartérnych amóniových skupín obmedzená hlavne pre vysokomolekulárne substráty, čím sa znižujú úžitkové vlastnosti pripraveného iontomeniča. Veľmi zaužívaným postupom je následná N-alkylácia derivátov polysacharidov s terciárnou aminoskupinou (najznámejšia je DEAE-celulóza a DEAE-Sephadex) pomocou alkylhalogenidov, resp. epoxiderivátov. Týmto spôsobom boli pripravené reakciou DEAE-celulózy s epichlórhydrínom pri 95 °C kvartérne amóniové deriváty [Soignet, Donald M.;

202 374

Benerito, Ruth R.; Berni Ralph H. United States Dept. of Agriculture U.S. 3,494,719 Cl. 8-116; D 06m, 10 Feb 1970, Appl. 16 jun 1967 3 pp.). V priebehu reakcie dochádza k sieťovaniu a k vzniku dikvartérnych amóniových derivátov. Mono a dikvartérne amóniové deriváty celulózy boli pripravené reakciou DEAE-celulózy s C_1-C_{18} alkylhalogénmi, alebo C_5-C_{10} alkyl-dihalogénmi v nevodnom prostredí. Pri týchto reakciách sa dosiahol stupeň konverzie 35 %. Pri použití alkyldihalogenidov dochádza k sieťovaniu DEAE-celulózy. (Perrier, Dorothy M.; Benerito, Ruth R. South. Res. Cent. ARS, New Orleans La. J. Appl. Polym. Sci. 1975 19(12) 3211-20].

Uvedené nedostatky možno odstrániť novým postupom, ktorý umožňuje prípravu kvartérnych amóniových derivátov polysacharidov s veľmi dobrými parametrami, pričom možno ako základný nosič použiť nesieťovaný, alebo sieťovaný polysacharid. Podstata vynálezu spočíva v tom, že v prvom stupni nerozpustný polysacharid aktivuje so 17,5 % až 25 % vodným roztokom NaOH, v prípade voľo resp. alkaliorozpustných polysacharidov pevným Na_2CO_3 alebo nasýteným vodným roztokom Na_2CO_3 po dobu 30 až 60 min. pri 15 až 25 °C v molárnom pomere polysacharid/aktivujúca báza 1/0,2 až 3, pričom v druhom stupni sa éterifikuje s 0,1 až 2 mólm trimetyl-2-hydroxy-3-chlóropropylamónium chloridu pri teplote 30 až 80 °C s výhodou 40 až 60 °C, 2 až 6 h.

Ako polysacharid možno použiť škrob alebo celulózu, resp. ich sieťované analógy. Podľa zloženia reakčnej zmesi možno pripraviť preparáty v rozsahu výmennej kapacity 0,18 až 0,68 mekv/g. Vzhľadom k tomu, že DEXTROSIL je 50 %-vodný roztok trimetyl-2-hydroxy-3-chloropropylamónium chloridu je možné v prípade alkali, resp. vodorozpustných polysacharidov aktivácie prevádzkať pevným Na_2CO_3 , pretože po pridaní éterifikačného činidla sa aktivujúca báza v reakčnom prostredí rozpustí. Reakciu môžeme previesť v heterogénnej fáze, čo je z technologického hľadiska výhodné. Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy derivátov polysacharidov s kvartérnou amóniovou skupinou je, že:

- všetky potrebné základné suroviny sa vyrábajú v ČSSR,
- reakcia prebieha v heterogénnej fáze, čím sa zabezpečí dokonalé premiešanie zmesi v reaktore a jednoduché premývanie po skončení reakcie,
- umožňuje pripraviť vodorozpustné, alebo vodonerozpustné silne bázické anexy so širokou škálou výmenných kapacít a možnosti použitia.

Príklad 1

K 162 g práškovej celulózy pridáme 243 ml 17,5 % NaOH. Zmes necháme premiešavať 0,5 hod. pri 20 °C. Potom pridáme k zmesi 405 ml DEXTROSILU a necháme reagovať za stáleho miešania 4 h. pri 60 °C. Po skončení reakcie premyjeme vodou do neutrálnej reakcie a cyklujeme 1 % NaOH 1 h. pri lab. teplote. Po cyklovaní premyjeme vodou do neutrálnej reakcie acetónom a vysušíme do konštantnej váhy. Výmennú kapacitu vzniklého iontomeniča stanovíme potenciometrickou titráciou s 0,1 M HCl. Výmenná kapacita produktu je 0,68 mekv/g.

Príklad 2

K 162 g práškovej celulózy pridáme 162 ml 25 % NaOH. Zmes necháme premiešavať 0,5 h.

pri 20 °C. Potom k zmesi pridáme 324 ml DEXTROSILU a necháme reagovať za stáleho miešania 2 h. pri 50 °C. Premývanie, cyklovanie a titrácia je ako v príklade 1. Výmenná kapacita produktu je 0,37 mekv/g.

Príklad 3

K 162 g sieťovanej celulózy WHATMAN pridáme 583 ml 17,5 % NaOH. Zmes premiešavame 0,5 h. pri 20 °C. Potom k zmesi pridáme 243 ml Dextrosilu a necháme za stáleho miešania reagovať 4 h. pri 60 °C. Premývanie, cyklovanie a titrácia je ako v príklade 1. Výmenná kapacita produktu je 0,34 mekv/g.

Príklad 4

K 162 g vodorozpustnej hydroxyetylcelulózy pridáme 12 g bezvodého Na_2CO_3 a 40 ml DEXTROSILU. Reakčnú zmes necháme reagovať za stáleho miešania 2 h. pri 40 °C. Po skončení reakcie premyjeme 1 % etanolicou HCl, acetónom a vysušíme. Produkt obsahuje 0,25 % N, čo zodpovedá výmennej kapacite 0,18 mekv/g.

Príklad 5

K 162 g škrobu rozpustného za studena vo vode pridáme 12 g bezvodého Na_2CO_3 a 40 ml DEXTROSILU. Reakčnú zmes necháme reagovať za stáleho miešania 2 h. pri 40 °C. Po skončení reakcie premyjeme 1 % etanolicou HCl, acetónom a vysušíme. Produkt obsahuje 0,69 % N, čo zodpovedá výmennej kapacite 0,49 mekv/g.

Príklad 6

K 162 g škrobu rozpustného za studena vo vode pridáme 243 ml nasýteného vodného roztoku Na_2CO_3 . Zmes premiešavame 0,5 h pri 20 °C. Potom k zmesi pridáme 162 ml DEXTROSILU a necháme reagovať za stáleho miešania 2 h pri 50 °C. Po skončení reakcie premyjeme 1 % etanolicou HCl, acetónom a vysušíme. Produkt obsahuje 0,84 % N, čo zodpovedá výmennej kapacite 0,60 mekv/g.

Vodorozpustné deriváty možno využiť ako flokulant pri flokulácii polymérneho materiálu celulóзовého typu, napr. pri flokulácii odpadných vôd celulózo-papiernického priemyslu. Vodnerozpustné deriváty možno využiť pri iónovej adsorpcii enzýmov a iného biologicky aktívneho materiálu a tiež ako silne bázičky anex v iónexovej chromatografii.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy derivátov polysacharidov obsahujúcich kvartérne amóniové skupiny, vyznačujúci sa tým, že v prvom stupni sa nerozpustný polysacharid aktivuje so 17,5 % až 25 % vodným roztokom hydroxidu sodného, v prípade vodo, resp. alkalirozpustných polysacharidov pevným uhličitanom sodným alebo nasýteným vodným roztokom uhličitanu sodného po dobu 30 až 60 min. pri 15 až 25 °C a molárnom pomere polysacharid/aktivujúca báza 1/0,2 až 3, pričom v druhom stupni sa éterifikuje s 0,1 až 2 mólm trimetyl-2-hydroxy-3-chlóropropylamónium chloridu pri teplote 30 až 80 °C s výhodou 40 až 60 °C po dobu 2 až 6 h.