



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

211 789

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 08 B 5/02

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 B/ 2427 791

(22) 25.08.82

(44) 25.07.84

(71) ADW DER DDR, INSTITUT FUER POLYMERENCHEMIE, TELTOW-SEEHOF, DD  
(72) WAGENKNECHT, WOLFGANG, DR. DIPL.-CHEM.; PHILIPP, BURKART, PROF. DR. DIPL.-CHEM.;  
KOLDITZ, LOTHAR, PROF. DR. DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYHYDROXYPOLYMERESTERN, INSBESONDERE VON  
CELLULOSEESTERN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyhydroxypolymerestern, insbesondere Celluloseestern mit komplexen Estergruppen. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, in homogener Lösung, den im System Distickstofftetroxid, aprotisches organisches Lösungsmittel, zunächst gebildeten Polyhydroxypolymernitritester mit salzartigen Nitrosylverbindungen, insbesondere Nitrosyltetrafluoroborat oder Nitrosylhexachloroantimonat durch partielle Umesterung und anschließende Abspaltung der noch vorhandenen instabilen Nitritestergruppen so umzusetzen, daß Reaktionsprodukte im Bereich variabel einstellbarer niedriger bis mittelhoher Substitutionsgrade mit besonders gleichmäßiger Substituentenverteilung erhalten werden. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyhydroxypolymerester, insbesondere Celluloseester, können in verschiedenen Industriezweigen zur Herstellung von Produkten mit günstigen bakteriziden und fäulnishemmenden Folien, Fasern oder Fäden verwendet werden.

Dr. Wolfgang Wagenknecht  
Prof. Burkart Philipp  
Prof. Lothar Kolditz

Teltow, den 14. 03. 1984

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Polyhydroxypolymerestern,  
insbesondere von Celluloseestern.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyhydroxypolymerestern, insbesondere von Celluloseestern, die in verschiedenen Industriezweigen zur Herstellung von Produkten mit bakteriziden und fäulnishemmenden Eigenschaften, insbesondere von derartig beschaffenen Folien, Fasern oder Fäden verwendet werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt ist die Verwendung von Nitrosylverbindungen in aprotischen Flüssigkeiten, wie z.B. Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid zur Veresterung von Polyhydroxypolymeren, insbesondere von Cellulose zu den entsprechenden Nitritmischestern. So wird in DD-PS 111 381 die Herstellung von Cellulosenitritsulfatmischestern unter Einsatz von Nitro-

syldihydrogensulfat und in DD-PS 129 556 die Herstellung des jeweiligen Cellulosenitritmischesters unter Verwendung von salzartigen Nitrosylverbindungen mit komplexem Anion, wie Nitrosyltetrafluoroborat bzw. Nitrosylhexachloroantimonat beschrieben. Nachteilig bei diesen Verfahren ist, daß beim Einsatz von  $\approx 3$  Mol Nitrosyl<sup>S</sup>verbindung je Anhydroglucoseeinheit die Veresterung nur im heterogenen Medium möglich ist, wodurch bei erzielbaren niedrigen bis mittleren Substitutionsgraden nur eine ungleichmäßige Verteilung der Estergruppen resultiert. Für die Herstellung von vollständig im Reaktionsgemisch löslichen Cellulosemischestern, d.h. Veresterung im quasihomogenen System, sind  $\approx 3$  Mol Nitrosylverbindung je Anhydroglucoseeinheit erforderlich, da nur so, zusammen mit der verwendeten aprotischen Flüssigkeit, eine ausreichende Solvatisierungswirkung dieses Lösungsmittelgemisches für den Cellulosenitritmischester erreicht wird und nach Abspaltung der Nitritestergruppen Celluloseester mit o.g. komplexen Estergruppen bei relativ gleichmäßig verteiltem Substituenten erhalten werden. Neben der ökonomischen Belastung dieser Verfahrensweise, insbesondere bei Verwendung von Nitrosylverbindungen mit komplexen Anionen, besteht ein weiterer Nachteil darin, daß die erzielbaren Veresterungsgrade nur in einem engen Bereich variierbar sind.

Eine weitere Optimierung des Gleichmäßigkeitsgrades hinsichtlich der Verteilung der Substituenten im veresterten Endprodukt wäre nur denkbar, wenn das Polymer zuvor in einem geeigneten Lösungsmittelsystem aufgelöst wird und anschließend die Veresterungsreaktion unter streng homogenen Bedingungen durchgeführt wird. Die Veresterung von Polyhydroxypolymeren mit komplexe Anionen enthaltenden Nitrosylverbindungen im homogenen System ist bisher jedoch nicht beschrieben worden. Bekannt ist dagegen, daß sich niedrig- bis mittelhochsubstituierte Polyhydroxypolymerester mit sehr gleichmäßiger Verteilung der Estergruppen im homoge-

nen Medium, nach vorheriger Auflösung des Polyhydroxypolymeren im System Distickstofftetroxid/N-Dialkylamid, z.B. durch Umsetzung mit anorganischen (DE-OS 2 120 964) oder organischen Säureanhydriden (DD-PS 135 913) herstellen lassen.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisch vorteilhaftes und technisch einfaches, unter schonenden Bedingungen verlaufendes Verfahren zur Herstellung von Polyhydroxypolymerestern, vorzugsweise von Celluloseestern, mit komplexen Substituenten zu entwickeln. Die Endprodukte sollten besonders günstige bakterizide und fäulnishemmende Eigenschaften besitzen, wozu eine relativ breite Variabilität des Substitutionsgrades im Bereich von niedrig bis mittelhoch und gleichzeitig eine besonders gleichmäßige Substituentenverteilung angestrebt wird.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

#### - Aufgabenstellung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Polyhydroxypolymerester, insbesondere Celluloseester, mit komplexen Estergruppen herzustellen, wobei unter homogenen, den Kettenlängenabbau der Polymere weitgehend vermeidenden Bedingungen, wie sie in der Lösung eines Polyhydroxypolymeren, insbesondere von Celluloselösungen, im System Distickstofftetroxid/aprotisches Lösungsmittel z.B.  $N_2O_4$ /DMF vorliegen, eine partielle Umesterung der dort gebildeten Polyhydroxypolymernitritester mit salzartigen Substanzen, die geeignete, insbesondere komplexe Anionen besitzen, so durchzuführen ist, daß eine relativ breite Variabilität im Substitutionsgrad von niedrig bis mittelhoch und eine sehr gleichmäßige Verteilung der komplexen Estergruppen, auch

bei niedrigen Substitutionsgraden, erreicht wird.

- Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß den im System  $N_2O_4$ /aprotisches Lösungsmittel (z.B. DMF) als Nitritester gelösten Polyhydroxypolymeren, insbesondere der als Nitritester gelösten Cellulose, salzartige Nitrosylverbindungen, vorzugsweise solche mit komplexem Anion, insbesondere Nitrosyltetrafluoroborat oder Nitrosylhexachloroantimonat zugesetzt werden, wobei es sich überraschenderweise gezeigt hat, daß unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens die erforderliche partielle Umesterungsreaktion durchführbar ist und nach anschließender Abspaltung der noch vorhandenen instabilen Nitritestergruppen außer mittelhoch substituierten Produkten, erstmalig auch niedrigsubstituierte Polyhydroxypolymerester mit gleichmäßig verteilten komplexen Estergruppen erhalten werden können.

Neben der Erzielung einer besonders gleichmäßigen Verteilung der Substituenten sind von weiterem Vorteil die im Bereich von niedrig bis mittelhoch in weiten Grenzen variabel einstellbaren Substitutionsgrade und der aus der homogenen Umesterungsreaktion resultierende sehr geringe Kettenlängenabbau der eingesetzten Polyhydroxypolymeren.

Vorteilhaft ist weiterhin, daß die verwendeten Nitrosylsalze mit komplexem Anion nur noch in der zur Substitution am Polymer unbedingt benötigten Menge eingesetzt zu werden brauchen, da allein das Gemisch aus z.B.  $N_2O_4$ /DMF zur Erzielung des homogenen Lösungszustandes dient.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt folgende Reaktionsschritte:

Nach Auflösung des Polyhydroxypolymeren, insbesondere von Cellulose, z.B. im System  $N_2O_4$ /DMF, wird die salzartige Nitrosylverbindung in einem molaren Verhältnis je Anhydroglucoseeinheit von 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,2 bis

2 entweder direkt oder vorzugsweise gelöst in einem aprotischen polaren Medium, insbesondere als Lösung im DMF, unter Rühren bei einer Temperatur von 0 bis 70 °C, vorzugsweise 20 bis 40 °C zugetropft und die Umesterungsreaktion während einer Gesamtdauer von 0,5 bis 5 h, vorzugsweise 1 bis 3 h fortgesetzt. Alle diese Reaktionsschritte müssen unter weitgehendem Ausschluß von Feuchtigkeit erfolgen.

Zur Abspaltung der noch vorhandenen instabilen Nitritestergruppen und gleichzeitiger Fällung des durch komplexe Estergruppen modifizierten Polyhydroxypolymeresters wird eine protische Flüssigkeit wie z.B. Wasser, Alkohol und deren Mischungen bzw. Wasser oder Alkohol im Gemisch mit einer stark desolvatisierend wirkenden Flüssigkeit, wie z.B. Aceton, zugesetzt.

Das Fällungsprodukt wird abschließend bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand nachstehender Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

#### Ausführungsbeispiele

1. 3 g bei 105 °C getrocknete Baumwollinters (Cuoxam DP 1300) wurden in 150 ml DMF 1 h bei Raumtemperatur vorgequollen. Zur Auflösung der Cellulose unter Nitritesterbildung wurden anschließend 6,7 g  $N_2O_4$ , gelöst in 50 ml DMF, unter Rühren zugefügt. Zu der klaren hochviskosen Lösung wurde dann eine Lösung von 5,5 g Nitosyltetrafluoroborat in 50 ml DMF unter Rühren zuge-  
tropft und 2,5 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Durch Zugabe von 750 ml Methanol wurden die noch vorhandenen instabilen Nitritestergruppen abgespalten und der Celluloseester der Tetrafluorborsäure gefällt, der anschließend abfiltriert, dreimal mit Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet wurde. Das Produkt enthielt 12 Masse-% Fluor.

2. 3 g bei 105 °C getrocknete Baumwollinters (Cuoxam DP 1300) wurden in 150 ml DMF 1 h bei Raumtemperatur vorgequollen. Anschließend wurden 6,7 g gasförmiges  $N_2O_4$  unter Rühren eingeleitet und bis zur Auflösung der Cellulose unter Nitritesterbildung weitergerührt. Zu der klaren hochviskosen Lösung wurde dann eine Lösung von 7 g Nitrosylhexachloroantimonat in 50 ml DMF unter Rühren zugetropft und 2,5 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Zur Abspaltung der noch vorhandenen instabilen Nitritestergruppen und Ausfällung des Celluloseesters der Hexachloroantimonsäure wurde das Reaktionsgemisch in 750 ml Methanol eingerührt, anschließend der abgeschiedene Ester abfiltriert, dreimal mit Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. Das Produkt enthielt 4 Masse-% Antimon.
3. 3 g bei 105 °C getrockneter Fichtensulfitzellstoff (Cuoxam DP 590) wurden in 100 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) 1 h bei Raumtemperatur vorgequollen. Anschließend wurden 6,7 g gasförmiges  $N_2O_4$  unter Rühren eingeleitet und bis zur Auflösung der Cellulose unter Nitritesterbildung weitergerührt. Zu der klaren viskosen Lösung wurde eine Lösung von 3,5 g Nitrosylhexachloroantimonat in 50 ml DMF unter Rühren rasch zugegeben, auf 40 °C erwärmt und 3 h weitergerührt. Zur Abspaltung der noch vorhandenen Nitritestergruppen und gleichzeitigen Ausfällung des Celluloseesters der Hexachloroantimonsäure wurde das Reaktionsgemisch mit 500 ml Ethanol versetzt, das ausgefallene Produkt abfiltriert, dreimal mit DMSO und dreimal mit Ethanol gewaschen und bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. Das Produkt enthielt 5,6 Masse-% Antimon.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Polyhydroxypolymerestern, insbesondere von Celluloseestern im Bereich niedriger bis mittelhoher, variabel einstellbarer Substitutionsgrade bei gleichzeitiger gleichmäßiger Verteilung der Substituenten, gekennzeichnet dadurch, daß in homogener Lösung ein im System Distickstofftetroxid/organisches, aprotisches Lösungsmittel gebildeter Polyhydroxypolymernitritester, insbesondere Cellulosenitritester mit salzartigen Nitrosylverbindungen, die ein komplexes Anion besitzen, bei einem molaren Verhältnis der Nitrosylverbindung mit komplexem Anion je Anhydroglucoseeinheit von 0,1 bis 3, einer Temperatur von 0 bis 70 °C und eine Reaktionsdauer von 0,5 bis 5 h partiell umgeestert wird, die noch vorhandenen instabilen Nitritestergruppen durch anschließende Behandlung der Reaktionslösung mit protischen Flüssigkeiten in an sich bekannter Weise abgespalten werden und das anfallende Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise isoliert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als organische aprotische Lösungsmittel vorzugsweise DMF und/oder DMSO eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 3, gekennzeichnet dadurch, daß als Nitrosylverbindung mit komplexem Anion vorzugsweise Nitrosyltetrafluoroborat oder Nitrosylhexachloroantimonat eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die salzartige Nitrosylverbindung mit komplexem Anion direkt oder vorzugsweise gelöst in einem aprotischen Lösungsmittel, das mit der Nitrosylverbindung nicht irreversibel reagiert, insbesondere gelöst in DMSO oder einem N,N-Dialkylamid, vorzugsweise in Dimethylformamid, verwendet wird.