



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212131

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 30 10 80
(21) (PV 7345-80)

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 15 05 84

(51) Int. Cl.³
C 08 B 15/00

(75)

Autor vynálezu

BENEŠ MILAN ing. CSc., PRAHA, MUSIL VÁCLAV,
TOKAR OLDŘICH, ÚSTI NAD LABEM

(54) Způsob výroby funkčních derivátů sférické celulosy

Podstata způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že modifikace regenerované celulozy reakcí s činidlem nebo směsí činidel v přítomnosti hydroxidu alkalického kovu se provádí v reakčním prostředí, kterým je homogenní směs organického rozpouštědla s vodou, která obsahuje ne méně než 30 % objemových organického rozpouštědla neomezeně mísitelného s vodou vybraného ze skupiny zahrnující aceton, methylethylketon, isopropylalkohol, tetrahydrofuran, dioxan, 1,2-methoxyfuran, 2,2-dimethoxydiethylether.

Způsobem podle vynálezu lze příslušnými činidly provádět modifikace jako fosforylaci, síťování, karboxymethylaci, tosylyci, sulfopropylaci, hydroxyethylaci, diethylaminoethylaci za vzniku příslušných derivátů sférické celulozy.

Vynález se týká způsobu výroby funkčních derivátů sferické celulózy.

Funkční deriváty celulózy - hlavně pak ionexové - našly v poslední době široké analytické i preparativní použití zejména při práci s biologickými materiály (Rybák M., Brada Z., Hais I. M.: Säulenchromatographie an Cellulose - Ionenaustauschern, Gustav Fischer Verlag, 1966; E. A. Peterson: Celulosic Ion Exchangers, North-Holland Publ. Co. 1970).

Až na malé výjimky se dosud používají deriváty odvozené od práškové nebo vláknité celulózy. Nevýhodou těchto materiálů při použití v koloně jsou špatné tokové vlastnosti. Vypracování technicky schůdného způsobu výroby sferické regenerované celulózy (AO 172 640 - 1976) otevřelo možnost přípravy ionexových derivátů na této bázi a tím i možnost tento nedostatek odstranit. Protože sferická regenerovaná celulóza je vysoce póresní materiál, nehodí se pro její modifikaci v původním nabotnalém stavu s 90 obj. % vody postupy běžně používané při přípravě derivátů ze suché celulózy. Získají se jimi buď produkty s nízkou výměnnou kapacitou nebo je potřeba používat velkého přebytku činidel (AO 195 205).

Velmi dobré výsledky se dosahují u sferické celulózy při modifikaci předem vysušeného produktu v bezvodém prostředí organického rozpouštědla (AO 199 420). Pro tento postup je potřeba celulózu nejprve v odděleném stupni vysušit. Pokud se odstraňuje voda přímo odpařením, dochází při tom ke snížení porozity.

Jak se ukázalo, ionexové deriváty na bázi sferické celulózy s potřebnými vlastnostmi je možné připravit také v heterogenním prostředí tvořeném inertním organickým s vodou se nemísícím rozpouštědlem a vodou původně přítomnou v celulóze (PV 6196-79). Touto cestou se dosáhne potřebné koncentrace hydroxidu a s činidly ve vodě rozpustnými se omezí vedlejší reakce na prostor uvnitř pórů sferické celulózy. Tím se podstatně sníží spotřeba činidel ve srovnání s postupem, který používá čistě vodného prostředí a činidel ve vodě nerozpustných.

Podstata způsobu výroby funkčních derivátů sferické celulózy modifikací regenerované sferické celulózy reakcí s činidlem nebo směsí činidel v přítomnosti hydroxidu alkalického kovu spočívá v tom, že se reakce provádí v reakčním prostředí, kterým je homogenní směs organického rozpouštědla s vodou, která obsahuje ne méně než 30 % objemových organického rozpouštědla neomezeně mísitelného s vodou vybraného ze skupiny zahrnující aceton, methyl-ethylketon, isopropylalkohol, tetrahydrofuran, dioxan, 1,2-dimethoxyethan, 2,2'-dimethoxy-diethylether.

Způsobem dle vynálezu lze regenerovanou sferickou celulózu síťovat za použití 1-chlor-2,3-epoxypropanu. Dále se dá provést fosforylace oxychloridem fosforečným, karboxymethylace kyselinou chloroctovou, případně ve směsi s 1-chlor-2,3-epoxypropanem, tosylace p-toluen-sulfonylchloridem, sulfopropylace propansultonem, hydroxyethylace oxiranem nebo 2-chlorethanolem ve směsi s 1-chlor-2,3-epoxypropanem, diethylaminoethylace 2-diethylaminoethylchlorid hydrochloridem případně ve směsi s 1-chlor-2,3-epoxypropanem.

Výhodou tohoto postupu je, že může vycházet z původní, tj. mokré, sferické celulózy. Přítomnost většího množství vody je však na závedu při alkylačních a acylačních reakcích, kterými se uvádějí na celulóзовý skelet funkční skupiny a způsobuje malé využití činidel. Proto se ve většině případů využívá mísitelnosti uvedených rozpouštědel s vodou také k jejímu odstranění ze systému. Při vlastní reakci mají rozpouštědla dvojí funkci. Jednak, a to zejména při nízkých koncentracích vody ve směsi, snižuje rozpustnost alkalického hydroxidu v kapalně fázi a tím naopak zvyšuje jeho koncentraci ve fázi celulózové a tak ji aktivuje pro žádanou reakci a omezuje vedlejší reakce v kapalně fázi. Z druhé strany činidlo, které je ve směsi rozpouštědel dobře nebo alespoň zčásti rozpustné, má přístup i k vnitřnímu povrchu aktivované celulózy.

Způsob výroby podle vynálezu umožňuje provést na makroporezní sferické celulóze řadu

reakcí, například síťování, karboxymethylaci, sulfopropylaci, fosforylaci, tozylaci, hydroxyethylaci, acylace a podobně a to samostatně nebo v kombinaci (jako je síťování a karboxymethylace) v podmínkách realizovatelných v provozním měřítku. Ve srovnání s dosud známými postupy se přitom dosahuje úspor reakčních činidel. Způsob výroby je v dalším ilustrován ne však omezován následujícími příklady.

Příklad 1

Síťování celulózy

Do 138 objemů acetonu se za míchání přidá 100 d. odsáté perlové celulózy (obsah vody 85 %) a při teplotě 20 až 25 °C se míchá 45 minut. Pak se míchání přeruší, celulóza se nechá sednout a od hladiny se odtáhne 50 objemů vodného acetonu. Přidá se 50 objemů acetonu a opět se míchá 45 minut. Pak se přeruší míchání, celulóza se nechá sednout a od hladiny se odtáhne opět 50 objemů vodného acetonu. Po rozmíchání se přidá 6,5 d. 50% roztoku hydroxidu sodného a při 20 až 25 °C se míchá 1 hodinu. Pak se přidá 6,68 d. 1-chlor-2,3-epoxypropanu a 3 hodiny se za míchání zahřívá na 55 °C. Po ochlazení se produkt odsaje a promyje vodou do neutrální reakce. Botnavost: 3,0 g H₂O/g.

Příklad 2

Síťování celulózy

Do 200 objemů acetonu se za míchání přidá 100 d. odsáté perlové celulózy (obsah vody 85 %) a při teplotě 20 až 25 °C se míchá 1 hodinu. Míchání se přeruší, celulóza se nechá sednout a od hladiny se odtáhne 113 objemů vodného acetonu. Za míchání se pak přidá 6,5 d. 50% roztoku hydroxidu sodného a při 20 až 25 °C se míchá 1 hodinu. Přidá se 6,68 d. 1-chlor-2,3-epoxypropanu a 3 hodiny se za míchání zahřívá na 55 °C. Po ochlazení se produkt odsaje a promyje vodou do neutrální reakce. Botnavost: 2,3 g H₂O/g.

Příklad 3

Sulfopropylcelulóza

Do 100 objemů acetonu se za míchání přidá 100 d. odsáté síťované perlové celulózy (obsah vody 76 %) a pak 20 d. 50% roztoku hydroxidu sodného a směs se při 20 až 25 °C míchá 1 hodinu. Po přidání 36,3 d. propensulfonu se za míchání zahřívá 3 hodiny na 45 °C. Po ochlazení se produkt odsaje a promyje vodou do neutrální reakce. Kapacita: 2,4 mekv-SO₃H/g; botnavost: 9,0 g H₂O/g.

Příklad 4

Fosfát celulózy (P celulóza)

Do 138 objemů acetonu se za míchání přidá 100 d. odsáté perlové celulózy (obsah vody 85 %) a při teplotě 20 až 25 °C se míchá 45 minut. Pak se míchání přeruší, celulóza se nechá sednout a od hladiny se odtáhne 50 objemů vodného acetonu. Přidá se 50 objemů acetonu a opět se míchá 45 minut. Pak se přeruší míchání, celulóza se nechá sednout a odtáhne se od hladiny 50 objemů vodného acetonu. Po rozmíchání reakční směsi se přidá 33,8 d. 50% roztoku hydroxidu sodného a směs se míchá 30 minut. Pak se při teplotě 0 až 10 °C přidá během 30 minut 15,1 d. oxichloridu fosforečného a při uvedené teplotě se míchá ještě 1 hodinu. Produkt se odsaje a promyje vodou do neutrální reakce eluátem. Kapacita: 2,2 mekv/g; obsah P: 4,53 %; botnavost: 4,34 g H₂O/g.

P ř í k l a d 5

Fosfát celulózy (P celulóza)

Do 138 objemů acetonu se za míchání přidá 100 d. odsáté perlové celulózy (obsah vody 85 %) a při teplotě 20 až 25 °C se míchá 45 minut. Pak se míchání přeruší, celulóza se nechá sednout a od hladiny se odtáhne 50 objemů vodného acetonu. Přidá se 50 objemů acetonu a opět se míchá 45 minut. Pak se přeruší míchání, celulóza se nechá sednout a od hladiny se odtáhne 50 objemů vodného acetonu. Po rozmíchání reakční směsi se přidá 22,5 d. 50% roztoku hydroxidu sodného a směs se míchá 30 minut. Pak se při teplotě 0 až 10 °C přidá během 30 minut 10 d. oxichloridu fosforečného a při uvedené teplotě se míchá ještě 1 hodinu. Produkt se odseje a promyje vodou do neutrální reakce eluátu. Kapacita: 1,47 mekv/g; P: 3,03 %; botnavost: 3,69 g H₂O/g.

P ř í k l a d 6

Tosylát celulózy

Do 138 objemů acetonu se za míchání přidá 100 d. odsáté perlové celulózy (obsah vody 83 %) a při teplotě 20 až 25 °C se míchá 45 minut. Pak se míchání přeruší, celulóza se nechá sednout a od hladiny se odtáhne 50 objemů vodného acetonu. Přidá se 50 objemů acetonu a opět se míchá 45 minut. Pak se přeruší míchání, celulóza se nechá sednout a od hladiny se odtáhne 50 objemů vodného acetonu. Po rozmíchání se k reakční směsi přidá 9,2 d. 50% roztoku hydroxidu sodného a směs se míchá 1 hodinu. Pak se při 0 až +5 °C přidá 20,1 d. p-toluensulfochloridu a míchá se ještě 1 hodinu. Produkt se oddělí od kapalné fáze, promyje se vodou do neutrální reakce eluátu a pak acetonem. Produkt obsahuje v sušině 2,70 % síry.

P ř í k l a d 7

Karbokymethyl celulóza

Do 138 objemů acetonu se za míchání přidá 100 d. odsáté perlové celulózy (obsah vody 83 %) a při teplotě 20 až 25 °C se míchá 45 minut. Pak se míchání přeruší, celulóza se nechá sednout a od hladiny se odtáhne 50 obj. vodného acetonu. Přidá se 50 obj. acetonu a opět se míchá 45 minut. Pak se přeruší míchání, celulóza se nechá sednout a od hladiny se odtáhne 50 obj. vodného acetonu. Po rozmíchání se k reakční směsi přidá 12,24 d. 50% roztoku hydroxidu sodného a směs se míchá 1 hodinu. Pak se přidá 4,92 d. kyseliny chloroctové a 2,91 d. 1-chlor-2,3-epoxypropanu, směs se vyhřeje na 55 °C a při této teplotě se míchá 3 hodiny. Po ochlazení se produkt oddělí od kapalné fáze, promyje se ethanollem a vodou do neutrální reakce eluátu. Kapacita: 1,68 mval -COOH/g; botnavost: 2,77 g H₂O/g.

P ř í k l a d 8

Hydroxyethyl celulóza

Do 138 objemů acetonu se za míchání přidá 100 d. odsáté perlové celulózy (obsah vody 83 %) a při teplotě 20 až 25 °C se míchá 45 minut. Pak se míchání přeruší, celulóza se nechá sednout a od hladiny se odtáhne 50 objemů vodného acetonu. Přidá se 50 objemů acetonu a opět se míchá 45 minut. Pak se přeruší míchání, celulóza se nechá sednout a od hladiny se odtáhne 50 objemů vodného acetonu. Po rozmíchání se k reakční směsi přidá 16,4 d. 50% roztoku hydroxidu sodného a směs se míchá 1 hodinu. Pak se přidá 11,2 d. 2-chlorethanolu a 3,4 d. 1-chlor-2,3-epoxypropanu, směs se vyhřeje na 55 °C a při této teplotě se míchá 3 hodiny. Po ochlazení se produkt oddělí od kapalné fáze, promyje se ethanollem a vodou do neutrální reakce eluátu. Produkt má botnavost 2,90 g H₂O/g.

Diethylaminoethyl celulóza

Do 138 objemů acetonu se za míchání přidá 100 d. odsáté perlové celulózy (obsah vody 83 %) a při teplotě 20 až 25 °C se míchá 45 minut. Pak se míchání přeruší, celulóza se nechá sednout a od hladiny se odtáhne 50 obj. vodného acetonu. Přidá se 20 obj. acetonu a opět se míchá 45 minut. Pak se přeruší míchání, celulóza se nechá sednout a od hladiny se odtáhne 50 obj. vodného acetonu. Po rozmíchání se k reakční směsi přidá 5,84 d. 50% roztoku hydroxidu sodného a směs se míchá 1 hodinu. Pak se přidá 9,02 d. 2-diethylaminoethylchloridu hydrochloridu, 0,97 d. 1-chlor-2,3-epoxypropanu a 4,68 d. 50% roztoku hydroxidu sodného, směs se vyhřeje na 55 °C a při této teplotě se míchá 3 hodiny. Po ochlazení se produkt oddělí od kapalné fáze, promyje se ethanolem a vodou do neutrální reakce eluátu. Kapacita: 1,00 mval báze/g; botnavost: 3,24 g H₂O/g.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby funkčních derivátů sferické celulózy modifikací regenerované sferické celulózy reakcí s činidlem nebo směsí činidel v přítomnosti hydroxidu alkalického kovu vyznačený tím, že se reakce provádí v reakčním prostředí, kterým je homogenní směs inertního organického rozpouštědla s vodou, obsahující ne méně než 30 % objemových rozpouštědla neomezeně mísitelného s vodou vybraného ze skupiny zahrnující aceton, methylethylketon, isopropylalkohol, tetrahydrofuran, 1,2-dimethoxyethan, 2,2'-dimethoxydiethylether.
2. Způsob výroby funkčních derivátů sferické celulózy podle bodu 1, vyznačený tím, že modifikací se rozumí síťování a činidlem je 1-chlor-2,3-epoxypropan.
3. Způsob výroby funkčních derivátů sferické celulózy podle bodu 1, vyznačený tím, že modifikací se rozumí fosforylace a činidlem je oxychlorid fosforečný.
4. Způsob výroby funkčních derivátů sferické celulózy podle bodu 1, vyznačený tím, že modifikací se rozumí karboxymethylace a činidlem je kyselina chloroctová případně ve směsi s 1-chlor-2,3-epoxypropanem.
5. Způsob výroby funkčních derivátů sferické celulózy podle bodu 1, vyznačený tím, že modifikací se rozumí tosy lace a činidlem je p-toluensulfonylchlorid.
6. Způsob výroby funkčních derivátů sferické celulózy podle bodu 1, vyznačený tím, že modifikací se rozumí sulfopropylace a činidlem je propansulfon.
7. Způsob výroby funkčních derivátů sferické celulózy podle bodu 1, vyznačený tím, že modifikací se rozumí hydroxyethylace a činidlem je oxiran nebo 2-chlorethanol případně ve směsi s 1-chlor-2,3-epoxypropanem.
8. Způsob výroby funkčních derivátů sferické celulózy podle bodu 1, vyznačený tím, že modifikací se rozumí diethylaminoethylace a činidlem je 2-diethylaminoethylchlorid hydrochlorid případně ve směsi s 1-chlor-2,3-epoxypropanem.