



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

240 181

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 10 11 83
(21) PV 8303-83

(51) Int. Cl.⁴

D. 21 C 3/02

(40) Zverejnené 13 06 85
(45) Vydané 01 06 87

(75)
Autor vynálezu

ANTAL MIROSLAV ing. CSc.;
EBRINGEROVÁ ANNA ing. CSc.;
ŠIMKOVIC IVAN ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob prípravy katiónaktívnych hemicelulóz

Vynález sa týka prípravy katiónaktívnych hemicelulóz. Podstata prípravy spočíva v tom, že na delignifikovaný drevný materiál aktivuje 3,5 až 25 % vodným roztokom hydroxidu sodného alebo 5 až 30 % vodným roztokom hydroxidu draselného pri teplote 15 až 30 °C po dobu 30 až 120 min, zatým sa alkyluje 10 až 50 % vodným alebo etanolicným roztokom 3-chlór-2-hydroxypropyltrimetylamóniumchloridu pri teplote 40 až 70 °C po dobu 1 až 4 h pri váhovom pomere delignifikovaný drevný materiál: hydroxid sodný alebo hydroxid draselný: alkylačné činidlo 1 : 0,3 až 1,5 : 0,7 až 3,0 a z modifikovaného materiálu sa získajú extrakciou vodou a 5 až 10 % vodným roztokom hydroxidu sodného alebo draselného. Vynález má použitie v priemysle celulózo-papierenskom, textilnom, chemickom a farmaceutickom.

Vynález sa týka spôsobu prípravy kationaktívnych hemicelulóz.

Doterajšie postupy prípravy kationaktívnych hemicelulóz sa zakladajú na pôsobení alkanolamínov a epichlórhydrínu v alkalickom prostredí na preparáty hemicelulóz, izolované z rôznych zdrojov ako sú odpadové lúhy pri várke dreva, spracovaní buničiny [US pat. 3 832 313; US pat. 3 833 527]. Izolácia hemicelulóz z efluentov, vznikajúcich pri várke dreva, bielení a zušľachtovaní buničiny a mercerizácii buničiny v procese výroby viskózo- vých vlákien, je energeticky náročná pre ich nízku koncentráciu v uvedených roztokoch. Z drevnej hmoty sa hemicelulózy izolujú pôsobením zriedených roztokov alkálií len vo veľmi nízkych vý- ťažkoch, značne kontaminované lignínom. Vyššie výťažky a čisto- ta hemicelulóz sa dosiahne len po predchádzajúcej delignifiká- cii. Z týchto dôvodov nie sú hemicelulózy v širšom meradle ko- merčne dostupné, ich cena je v porovnaní k celulóze a škrobu mnohonásobne vyššia a preto pre prípravu derivátov nevýhodná.

Uvedené nevýhody v podstatnej miere odstraňuje navrhovaný spôsob prípravy kationaktívnych hemicelulóz, ktorého podstata spočíva v tom, že sa ako východiskový materiál použije deligni- fikovaný drewný materiál, ktorý sa po aktivácii 3,5 až 25 % vodným roztokom hydroxidu sodného alebo 5 až 30 % vodným rozto- kom hydroxidu draselného pri teplote 15 až 30 °C po dobu 30 až 120 minút za stáleho miešania alkyluje pôsobením 10 až 50 % vodného alebo etanolického roztoku 3-Chlór-2-hydroxypropyltri- metylamóniumchloridu pri váhovom pomere delignifikovaný drewný materiál : hydroxid sodný alebo hydroxid draselný : alkylačné činidlo 1 : 0,3 až 1,5 : 0,7 až 3,0 pri teplote 40 °C a po dobu 1 až 4 h. Reakcia sa zastaví prídáním 0 až 96 % vodného alko- hu a modifikovaný materiál sa premyje vodou alebo 70 až 90 % vodným alkoholom do neutrálnej reakcie, prípadne sa neutralizu- je zriedeným vodným roztokom kyseliny chlór vodíkovej. Z vodných

premývacích roztokov sa po ich zahustení na jednu desatinu pôvodného objemu kationáktívne hemicelulózy vyzrážajú v dvojnásobnom objemovom množstve 96 % etylalkoholu a ďalej premývajú 70 až 90 % vodným etylalkoholom a vysušia. Z modifikovaného drevného materiálu, premývaného etylalkoholom sa získajú extrakciou vodou a 5 až 10 % vodným roztokom hydroxidu sodného alebo hydroxidu draselného.

Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy kationáktívnych hemicelulóz oproti iným spôsobom je, že predmetný spôsob je ekonomicky efektívnejší, pretože ako surovinu používa hemicelulózy neizolované, prítomné v buničinách holocelulózového typu a iných vysokovýťažkových buničinách, drevných pilinách delignifikovaných spôsobom prípravy holocelulózy na vysoký obsah hemicelulóz [T. E. Timell: Adv. Carbohydrate Chem. 255 (1964)]. Získa sa tak 70 až 90 % prítomných hemicelulóz s vlastnosťami silne bázičného iónomeniča o výmennej kapacite 0,5 až 1,5 mmol/g extrakciou vodou a zriedenými alkáliami. Extrakčný zbytok predstavuje kationáktívny celulóзовý materiál o výmennej kapacite 0,1 až 0,5 mmol/g. Spôsob umožňuje využitie odpadov z chemického a mechanického spracovania dreva, odpady z výroby buničín a zo spracovania jednoročných rastlín (kukurličné oklasky, sláma a pod.).

Príklad 1

Vzduchosuchá holocelulóza bukových pilín (5 kg) s obsahom hemicelulóz 46,2 % sa aktivuje pôsobením 41,3 l 3,5 % vodného roztoku hydroxidu sodného za miešania pri teplote 15 °C po dobu 30 minút. Potom sa za stáleho miešania alkyluje 7,5 l 50 % vodného roztoku 3-chlór-2-hydroxypropyltrimetylamóniumchloridu pri teplote 40 °C po dobu 4 h. Po tejto dobe sa modifikovaná holocelulóza odfiltruje a premyje vodou do neutrálnej reakcie, ďalej 96 % etylalkoholom a volne vysuší na vzduchu. Z vodného roztoku po jeho zahustení na jednu desatinu pôvodného objemu sa vyzrážajú pridaním dvojnásobného objemu 96 % etylalkoholu kationáktívne vodorozpusťné hemicelulózy, ktoré sa ešte premývajú 70 až 90 % vodným etylalkoholom a vysušia nad oxidom fosforečným. Ich výťažok je 19,7 % s obsahom dusíka 0,86 %. Následnou extrakciou 5 % vodným roztokom hydroxidu sodného pri hydromodule 1 : 10 po dobu 2 h sa získajú alkalirozpusťné kationáktívne hemicelulózy vo výťažku 11,2 % s obsahom dusíka 0,64 %. Celulóзовý zbytok má obsah dusíka 0,15 %.

Príklad 2

240 181

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa ako východisková surovina použije polobuničina s obsahom hemicelulóz 14,0 %, ktorá sa aktivuje 6,4 l 5 % vodného roztoku hydroxidu draselného pri teplote 30 °C po dobu 120 minút a následne alkyluje 37,5 l 10 % vodného roztoku 3-chlór-2-hydroxypropyltrimetylamóniumchloridu pri teplote 60 °C po dobu 4 h. Reakcia sa zastaví pridaním 5 % vodného roztoku kyseliny chlór vodíkovej do neutrálnej reakcie. Výťažok vodorozpustných kationaktívnych hemicelulóz je 9,6 % s obsahom dusíka 1,04 % a alkalirozpustných 2,5 % s obsahom dusíka 0,74 %. Celulóзовý zbytok má obsah dusíka 0,30 %.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa ako východisková surovina použije holocelulóza smrekových pilín s obsahom hemicelulóz 45,9 %, ktorá sa aktivuje 4,9 l 25 % vodného roztoku hydroxidu sodného pri teplote 15 °C po dobu 2 h a alkyluje 31 l 50 % etanolického roztoku 3-chlór-2-hydroxypropyltrimetylamóniumchloridu pri teplote 70 °C po dobu 1 h. Reakcia sa zastaví pridaním 65 l 96 % etylalkoholu, modifikovaný materiál sa premýva do neutrálnej reakcie 80 % vodným etylalkoholom, Extrakciou vodou pri hydromodule 1 :10 po dobu 2 h sa získajú vodorozpustné kationaktívne hemicelulózy vo výťažku 21,5 % s obsahom dusíka 2,3 % a následnou extrakciou 10 % vodným roztokom hydroxidu draselného sa po dialýze alkálií a lyofilizácii získa 14,4 % alkalirozpustných kationaktívnych hemicelulóz s obsahom dusíka 0,85 %. Celulóзовý zbytok má obsah dusíka 0,45 %.

Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 4 s tým rozdielom, že sa ako východisková surovina použije holocelulóza zmesi drevných pilín s obsahom hemicelulóz 43,8 %, ktorá sa aktivuje 19,5 l 30 % vodného roztoku hydroxidu draselného pri teplote 30 °C po dobu 30 minút a alkyluje pri teplote 60 °C po dobu 2 h. Výťažok vodorozpustných kationaktívnych hemicelulóz je 20,8 % s obsahom dusíka 1,43 % a alkalirozpustných kationaktívnych hemicelulóz je 19,8 % s obsahom dusíka 0,78 %. Celulóзовý zbytok má obsah dusíka 0,32 %.

Katiónaktívne hemicelulózy sú rozpustné vo vode a zriedených roztokoch alkálií a majú obsah dusíka od 0,5 do 2,0 %, čo zodpovedá výmennej kapacite 0,3 až 1,5 mmol/g. Vyznačujú sa vlastnosťami silne bázických iónomeničov, flokulačnými a adhezívnymi vlastnosťami. Tó umožňuje ich široké uplatnenie v rôznych technických aplikáciach v priemysle celulózo-papierenskom, textilnom, chemickom a farmaceutickom. Katiónaktívne hemicelulózy sú vhodné ako prídavné činidlo pri výrobe papiera na zlepšenie niektorých vlastností fyzikálno-mechanických, na zvýšenie retencie plnidiel, glejov, krátkych vlákien a aniónaktívnych prísad. Majú vlastnosti adsorbentov reaktívnych farieb a zvýšenú odolnosť voči biodegradácii.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

240 181

Spôsob prípravy kationaktívnych hemicelulóz vyznačený tým, že sa delignifikovaný drevný materiál aktivuje 3,5 až 25 % vodným roztokom hydroxidu sodného alebo 5 až 30 % vodným roztokom hydroxidu draselného pri teplote 15 až 30 °C po dobu 30 až 120 minút, zatým alkyluje 10 až 50 % vodným alebo etanolickým roztokom 3-chlór-2-hydroxypropyltrimetylamóniumchloridu pri teplote 40 až 70 °C po dobu 1 až 4 h pri váhovom pomere delignifikovaný drevný materiál : hydroxid sodný alebo hydroxid draselný : alkylačné činidlo 1 : 0,3 až 1,5 : 0,7 až 3,0 a z modifikovaného materiálu sa získajú extrakciou vodou a 5 až 10 % vodným roztokom hydroxidu sodného alebo draselného.