



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

210 220

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 08 01 80

(21) PV 177-80

(51) Int. Cl.³ C 08 B 3/06

(40) Zverejnené 30 04 81

(45) Vydané 30 08 82

(75)

Autor vynálezu EBRINGEROVÁ ANNA ing. CSc., ŠIMKOVIC IVAN ing. a PASTÝR JÁN ing. CSc.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy acetátu hemicelulózu

Vynález sa týka spôsobu prípravy acetátu hemicelulózu rozpustného v organických rozpúšťadlách.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že aktivované hemicelulózy sa spracujú etanolom a kyselinou octovou a potom sa v prostredí organického rozpúšťadla acetylujú zmesou acetanhydridu a kyseliny chloristej a po ukončení reakcie sa rozpúšťadlo vákuovo oddestiluje a acetát hemicelulózu sa izoluje známym spôsobom.

Vynález má použitie pri výrobe rýchloschnúcich lakov a krycích náterov, známych pod názvom zahraničného výrobku "Liquid Paper".

Vynález sa týka spôsobu prípravy acetátu hemicelulóz rozpustného v organických rozpúšťadlách.

Hemicelulózy sa nachádzajú vo vláknitých častiach jedno a viacročných rastlín priemerné v množstve 20 až 30 %. Vyznačujú sa na rozdiel od celulózy nevláknitým amorfným charakterom.

Priemerný polymeračný stupeň natívnych hemicelulóz xylánového a glukomanánového typu sa pohybuje medzi 300 až 400, zatiaľčo u hemicelulóz, izolovaných z rôznych odpadov chemického spracovania dreva, v ktorých sú sprevádzané depolymerovanou, čiastočne naoxidovanou celulózu, má hodnotu 20 až 200. Hemicelulózy zatiaľ nenašli priemyselné využitie v pravom slova zmysle, pretože nie sú v širšej miere komerčne dostupné. Výnimku tvorí arabinogalaktan z dreva smrekovca, z ktorého sa začal vyrábať aj xylán. V súčasnosti sa však stále viac objavujú vynálezy, chrániace postupy získavania hemicelulóz.

Chemická modifikácia mení fyzikálno-chemické vlastnosti hemicelulóz, rozširujúc tak oblasť ich praktickej aplikácie. Acetylované hemicelulózy majú schopnosť tvoriť filmy, ktorých pevnosť je závislá od stupňa substitúcie a polymerizácie. Rozpustnosť natívnych acetylovaných hemicelulóz v organických rozpúšťadlách je nízka (T. E. Timell, Adv. Carbohydr. Chem. 19, 295, 1964), čo sa zistilo v súvislosti s problémom neúplnej rozpustnosti acetátov celulózy, pripravených z drevných buničín s vyšším obsahom hemicelulóz ako bavlna. Izolované hemicelulózy sú málo reaktívne pri acetylácii, ktorá zvyčajne začína v heterogenných reakčných podmienkach. Zvýšenie reaktivity sa dosahuje napučením hemicelulóz v ľadovej kyselíne octovej, pyridíne, dimetylformamide, ktoré majú aj schopnosť rozpúšťať acetylovaný produkt, podobne ako pridávaný dichlórmetán (R. L. Whistler, Adv. Carbohydr. chem. 5, 286, 1950, Koshijima T., Timell T. E., Zinbo M., J. Polymer Sci C11, 265, 1965, H. M. Kaustinen, D. A. Kaustinen, H. A. Swenson, Carbohydr. Res. 11, 267, 1969). Uvedené postupy vyžadujú buď vysoké teploty, alebo dlhé doby acetylácie na dosiahnutie úplnej rozpustnosti derivátu, čo je spojené s degradáciou a depolymerizáciou produktu. Vysoká spotreba acetylačného činidla a rozpúšťadiel, prípadne ich cena, činia tieto postupy neekonomickými pre praktické využitie.

Uvedené nedostatky rieši navrhovaný postup acetylácie hemicelulóz tým, že reakcia prebieha rýchlo za podmienok obmedzenej degradácie hemicelulóz, pri minimálnej spotrebe reakčných činidiel.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že sa východiskové vzduchosuché hemicelulózy pred acetyláciou aktivujú napučením vo vode, alebo zriedených alkáliách, voda, prípadne soli vzniklé neutralizáciou alkálií, sa vytesnia etanolom, etanol kyselinou octovou a po odsatí činidiel 3 až 5 násobnú váhu pôvodnej navážky hemicelulóz sa bez sušenia prenesú do reakčnej nádoby, opatrenej miešadlom a vyhrievaním, resp. chladením. Po pridaní rozpúšťadla, s výhodou chloroformu, dichlórmetánu alebo trichlóretylénu v množstve 8 až 15 ml na 1 g vzduchosuchých hemicelulóz sa prikvapká po dobu 5 až 15 minút acetylačná zmes, pozostávajúca z 5 až 10 ml acetanhydridu a 0,005 až 0,05 g kyseliny chloristej na 1 g vzduchosuchých hemicelulóz. pri teplote 10 až 30 °C za miešania a acetylácie pokračuje do rozpustenia he-

micelulóz, čo trvá 10 minút až 5 hodín. Izolácia acetátu hemicelulóz z reakčného prostredia sa uskutoční po neutralizácii katalyzátora ekvivalentným množstvom kyslého uhličitanu sodného a vákuovom oddestilovaní rozpúšťadla, ktoré sa môže použiť pri ďalšej acetylácii, buď vyvrážením do desaťnásobného objemu vody s nasledujúcou filtráciou zrazeniny, ktorá sa vymyje vodou a vysuší, alebo sa extrakciou zvyšku po opakovanom vákuovom oddestilovaní reakčných činidiel vodou 30 až 50 ml chloroformu získa roztok acetátu, ktorý sa po vysušení bezvodým síranom sodným odparí do sucha, alebo vyvráža do petroléteru. Získa sa biely, práškovitý acetát hemicelulóz vo výťažkoch nad 90 %, úplne rozpustený v chlórovaných rozpúšťadlách (chloroform, dichlórmétán, trichlóretán a pod.), vhodný na prípravu rýchloschnúcich lakov a krycích náterov.

Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy acetátu hemicelulóz je, že:

- spotreba acetylačného činidla a kyseliny octovej je nízka,
- rozpúšťadlo, ktoré nahradí kyselinu octovú pri rozpúšťaní acetátu v reakčnej zmesi, sa môže regenerovať oddestilovaním a znova použiť,
- zúčítujú sa hemicelulózy rôznych pevných odpadov (drevné piliny, múčky, kôra, slama, kukuričné oklasky a i.) a odpadových výluhov chemického spracovania dreva a buničín,
- zúčítovaním odpadov sa prispieva k ochrane životného prostredia, ako aj ku komplexnému využitiu drevných a iných rastlinných materiálov.

Príklad 1

1 g hemicelulóz o zložení 85 % D-xylózy, 12 % urónových kyselín a 3 % zmesi D-galaktózy, D-glukózy a L-arabinózy, čerstvo vyvrážených z alkalického extraktu holocelulózy bukového dreva trojnásobným objemom etanolu, sa po odsatí etanolu neutralizuje kyselinou octovou v 75 % etanole, premyje 100 ml 75 % etanolu, 20 ml 96 % etanolu, dvakrát 5 ml ľadovej kyseliny octovej a po jej odsatí na 5-násobnú váhu prenesie do reakčnej nádoby, v ktorej sa mieša s 15 ml dichlórmétánu. K zmesi sa prikvapká po dobu 15 min. acetylačná zmes, pozostávajúca z 5 ml acetanhydridu a 0,01 ml kyseliny chloristej (70 %) pri teplote 15 až 16 °C za miešania. Po zvýšení teploty na 30 °C sa reakčná zmes po 10 minútach vyčíri. Reakcia sa preruší pridaním ekvivalentného množstva kyslého uhličitanu sodného v 3 ml vody. Po vákuovom oddestilovaní rozpúšťadla sa vyvráža acetát z reakčnej zmesi pridaním 200 ml studenej vody, odfiltruje a premyje vodou a vysuší vo vákuu pri 60 °C. Získa sa 1,65 g acetátu (97 %-ný výťažok), rozpustný úplne v chloroforme.

Príklad 2

1 g hemicelulóz, obsahujúcich 80 % D-xylózy, 15 % L-arabinózy a 5 % urónových kyselín, izolovaných z kukuričných oklaskov, sa nechajú napučať vo vode (3 ml) počas 2 hodín. Po pridaní 9 ml 96 % etanolu sa hemicelulózy odfiltrujú, premyjú dvakrát 3 ml ľadovej kyseliny octovej a odsajú na 3-násobnú pôvodnú váhu. Vzorka sa ako v príklade 1 acetyluje zmesou 8 ml acetanhydridu, 0,005 ml kyseliny chloristej v 10 ml chloroformu pri teplote 20 °C po dobu 1 hodiny. Po ukončení reakcie sa zmes neutralizuje ako v príklade 1, vákuovo sa oddestiluje chloroform a po pridaní 25 ml vody sa oddestiluje acetylačná zmes, čo sa dvakrát zopakuje. Z odparku sa chloroformom extrahuje acetát, chloroformový extrakt sa vymyje vo-

dou, vysuší po oddelení vody bezvodým síranom sodným a po jeho filtrácii sa odparí do sucha. Získa sa 1,55 g acetátu (výťažok 95 %).

Príklad 3

1 g hemicelulóz, vyzrážané z odpadového lúhu z výroby viskózy, ktoré majú zloženie 65 % D-xylózy, 28 % D-glukózy, 3 % D-manózy a 4 % kyselín neprchavých, sa spracujú ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa acetylujú zmesou 10 ml acetanhydridu a 0,02 ml kyseliny chloristej v 15 ml trichlóretylénu pri teplote 10 °C po dobu 3 hodín. Získa sa 1,6 g acetátu hemicelulóz, úplne rozpusteného v chloroforme (výťažok 95 %).

Uvedené príklady neobmedzujú možnosti použitia vynálezu. Vynález má praktický význam v tom, že využíva polysacharidický odpad na prípravu derivátu, ktorý môže v niektorých technických aplikáciach nahradiť celulóзовé acetáty, resp. je možné ho použiť v zmesi s nimi všade tam, kde nízky stupeň polymerizácie acetátu hemicelulóz nie je na závädu. Môže sa použiť napr. pri výrobe rýchloschnúcich lakov a krycích náterov, používaných na krytie preklepov strojových textov, známych pod názvom zahraničného výrobku "Liquid Paper".

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy acetátu hemicelulóz vyznačujúci sa tým, že vodou alebo zriedenými roztokmi alkálií aktivované hemicelulózy sa spracujú následne 75 až 96 %-ným etanolom a ľadovou kyselinou octovou a po jej odsatí na 3 až 5-násobnú pôvodnú váhu hemicelulóz sa v prostredí organického rozpúšťadla typu čiastočne chlórovaných uhlovodíkov, s výhodou chloroformu, dichlórmétanu a trichlóretylénu, acetylujú zmesou 5 až 10 ml acetanhydridu a 0,005 až 0,05 g kyseliny chloristej na 1 g vzduchosuchých hemicelulóz pri teplote 10 až 30 °C po dobu 10 minút až 5 hodín a po ukončení reakcie neutralizáciou katalyzátora sa rozpúšťadlo vákuovo oddestiluje a acetát hemicelulóz sa z reakčného prostredia izoluje niektorým zo známych postupov.