



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY
PATENTU TYMCZASOWEGO

113 728

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

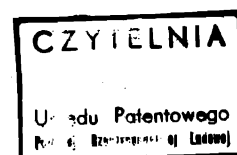
INCL C08B 15/04

Zgłoszono 24.02.79 (P. 213734)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono 28.01.80

Opis patentowy opublikowano 31.05.1982



Twórcy wynalazku: Ryszard Tadeusz Sikorski, Jan Kokociński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

**Sposób otrzymywania nowych pochodnych
karboksycelulozy**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych pochodnych karboksycelulozy o ogólnym wzorze 1, w którym X stanowi resztę amidu metoksymetylowego grupy karboksylowej o wzorze 2 i ewentualnie grupę hydroksymetylową.

Dotychczas nie jest znany sposób otrzymywania nowych pochodnych karboksycelulozy o ogólnym wzorze 1.

Natomiast znany jest sposób otrzymywania amidowych pochodnych celulozy polegający na działaniu na celulozę metylomocznikiem. Tak otrzymane produkty nie są zdolne do sieciowania, nie są rozpuszczalne w dostępnych rozpuszczalnikach, a ponadto mają małą odporność na działanie czynników mechanicznych.

Istota wynalazku polega na tym, że karboksycelulozę o zawartości 2–30% grup karboksylowych, korzystnie 12–14%, poddaje się reakcji z izocyjanianem metoksymetylowym w obecności trójetyloaminy w środowisku rozpuszczalnika, przy czym na 1 mol karboksycelulozy stosuje się 0,1–2 moli izocyjanianu metoksymetylowego, korzystnie 1 mol, 0,005–0,1 mola trójetyloaminy, korzystnie 0,02 mola, a jako rozpuszczalnik stosuje się dwumetyloformamid lub dwumetylosulfotlenek lub dwumetyloacetamid lub czterowodorofuran, korzystnie dwumetyloformamid, natomiast reakcję prowadzi się w temperaturze 293–353 K, korzystnie 333 K, aż do przebiegu reakcji izocyjanianowej, w wyniku czego otrzymuje się nowe pochodne karboksycelulozy o ogólnym wzorze 1, w którym X stanowi resztę amido-

2

ksymetylowego grupy karboksylowej o wzorze 2 i ewentualnie grupę hydroksymetylową.

Zasadniczą korzyścią wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku jest otrzymywanie nowych pochodnych karboksycelulozy, oznaczających się zdolnością do usieciowania. Sieciowanie realizuje się na drodze termicznej przez ogrzewanie odpowiednio uformowanego tworzywa w temperaturze 393–413 K albo w temperaturze 373–393 K w obecności 0,1–1% takiego katalizatora kwasowego jak kwas p-toluenosulfonowy, kwas cytrynowy, kwas winowy. Tak usieciowane powłoki są mało wrażliwe na rozpuszczalniki organiczne oraz odznaczają się dobrymi własnościami mechanicznymi.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. W kolbie trójszyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zamkniętą rurką z chlorkiem wapnia, mieszadło, wkraplacz i termometr, umieszcza się 6,76 g (0–02 mola) karboksycelulozy zawierającej 12–14% grup karboksylowych, tj. statystycznie jedną grupę karboksylową w celobiozie, a następnie wprowadza się 150 cm³ dwumetyloformamidu i 0,3 g (0,029 mola) trójetyloaminy jako katalizatora. Całość termostatuje się w temperaturze 333 K, a następnie małymi porcjami dodaje się 7,47 g (0,08 mola) izocyjanianu metoksymetylowego, po czym reakcję prowadzi się przez 3 godziny do zaniku grupy izocyjanianowej. Otrzymany amid metoksymetylowy karboksycelulozy wydzie-
la się alkoholem metylowym i suszy w suszarce

próżniowej w temperaturze 323 K.

Własności nieusieciowanego amidu metoksymetylowego karboksycelulozy są następujące, a mianowicie zawartość azotu w % — 3,41, stopień podstawienia w % grup karboksylowych wyliczony z zawartości azotu — 92,9, lepkość 2% roztworu w dwumetyloformamidzie w temperaturze 293 K — 0,146 Pa.s, wytrzymałość na zrywanie w MPa — 0,412, wydłużenie w % — 3,91, twardość względem szkła — 0,45.

Własności amidu metoksymetylowego karboksycelulozy usieciowanego w temperaturze 393 K w czasie 30 minut i z zastosowaniem kwasu p-toluenosulfonowego w ilości 0,1% są następujące, a mianowicie zawartość azotu w % — 3,91, stopień usieciowania w % wyliczony z zawartości azotu — 97,5, pęcznienie w dwumetyloformamidzie w % — 93,2 po 2 godzinach, 88,3 po 8 godzinach, 84,4 po 24 godzinach, wytrzymałość na zrywanie w MPa — 0,48, wydłużenie w % — 2,10, twardość względem szkła — 0,72.

Przykład II. W kolbie jak w przykładzie I umieszcza się 7,04 (0,02 mola) karboksycelulozy o zawartości 22–25% grup karboksylowych, co stanowi statystycznie jedną grupę karboksylową w celobiozie, a następnie wprowadza się 150 cm³ dwumetyloacetamidu i 0,3 g (0,029 mola) trójetiloaminy jako katalizatora. Całość termostatuje się w temperaturze 333 K, a następnie dodaje się 3,48 g (0,04 mola) izocyjanianu metoksymetylowego. Otrzymany amid metoksymetylowy karboksycelulozy wydziela się alkoholem metylowym i suszy w suszarce próżniowej w temperaturze 310 K.

Własności nieusieciowanego amidu metoksymetylowego karboksycelulozy są następujące, a mianowicie zawartość azotu w % — 6,11 stopień podstawienia w % grup karboksylowych wyliczony z zawartości azotu — 96,3, lepkość 2% roztworu w dwumetyloformamidzie w temperaturze 293 K — 0,081 Pa.s, wytrzymałość na zrywanie w MPa — 0,206, wydłużenie w % — 1,11, twardość względem szkła — 0,55.

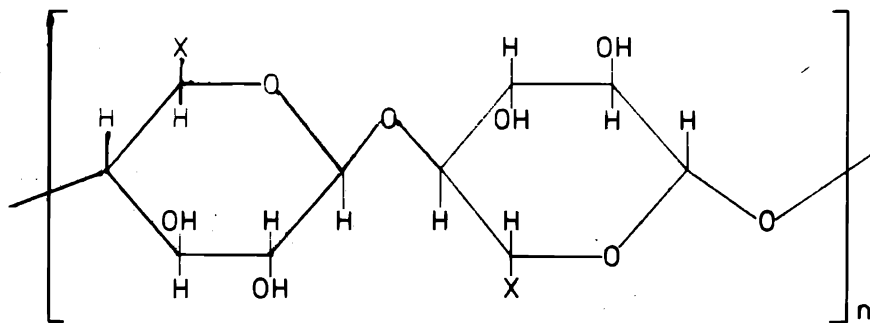
Własności amidu metoksymetylowego karboksycelulozy usieciowanego w temperaturze 393 K w czasie 30 minut i z zastosowaniem kwasu p-toluenosulfonowego w ilości 0,1% są następujące, a mianowicie zawartość azotu w % — 6,48, stopień usieciowania w % wyliczony z zawartości azotu — 98,9, pęcznienie w dwumetyloformamidzie w % — 78,1 po 2 godzinach, 76,6 po 8 godzinach, 71,0 po 24 godzinach, wytrzymałość na zrywanie w MPa — 0,206, wydłużenie w % — 0,91, twardość względem szkła 0,70.

Przykład III. Postępując jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast dwumetyloformamidu jako środowisko reakcji stosuje się dwumetylosulfotlenek, otrzymuje się amid metoksymetylenowy karboksycelulozy.

Przykład IV. Postępując jak w przykładzie II z tą różnicą, że zamiast dwumetyloacetamidu jako środowisko reakcji stosuje się czterowodorofuran, otrzymuje się amid dwumetoksymetylowy karboksycelulozy.

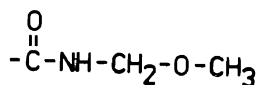
Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nowych pochodnych karboksycelulozy o ogólnym wzorze I, w którym X stanowi resztę amidu metoksymetylowego grupy karboksylowej o wzorze 2 i ewentualnie grupę hydroksymetylową, znamienny tym, że karboksycelulozę o zawartości 2–30% grup karboksylowych, korzystnie 12–14%, poddaje się reakcji z izocyjanianem metoksymetylowym w obecności trójetiloaminy w środowisku rozpuszczalnika, przy czym na 1 mol karboksycelulozy stosuje się 0,1–2 moli izocyjanianu metoksymetylowego, korzystnie 1 mol, 0,005–0,1 mola trójetiloaminy, korzystnie 0,02 mola, a jako rozpuszczalnik stosuje się dwumetyloformamid lub dwumetylosulfotlenek lub dwumetyloacetamid lub czterowodorofuran, korzystnie dwumetyloformamid, natomiast reakcję prowadzi się w temperaturze 293–353 K, korzystnie 333 K, aż do przereagowania grupy izocyjanianowej.



Wzór 1

X =



wzór 2