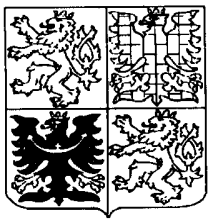
ČESKÁ REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 28.03.94

(32) 15.04.93

(31) 93/93201097

(33) EP

(40) 13.03.96

(21) 2658-95

(13) A3

6(51) C 08 B 11/15

(71) AKZO NOBEL N. V., Arnhem, NL;

(72) Batelaan Jan Gererdus, Arnhem, NL;
Van Der Horts Peter Marten, Arnhem, NL;

(54) Způsob amidace materiálu, majícího slespoň jeden polysacharid s obsahem karboxylové skupiny, tento materiál a jeho použití

(57) Způsob amidace materiálu, majícího alespoň jeden polysacharid s obsahem karboxylové skupiny zahrnuje první krok, v němž reagují karboxylové skupiny s donorem amonných iontů o obecném vzorci NH k vytvoření odpovídající polysacharidové karboxylamonné sole, a druhý krok, v němž je polysacharidová karboxylamonná sůl zahřívána k přeměně amonných skupin na odpovídající amidové skupiny. Polysacharidy s obsahem karboxylu, modifikované amidem s dlouhým alifatickým řetězcem, a zejména karboxymethylovaná celuloza, modifikovaná amidem s dlouhým alifatickým řetězcem, mohou být široce používány, například v oblasti biologicky odbouratelných plastů, jako činidla, zabraňující opětnému usazování nečistot pro syntetická vlákna, jako polymerní emulgační činidla, jako dispergující činidla pro pigmenty, v kosmetických aplikacích, jako zahušťovadla, jako olejové vrtné kapaliny, jako superabsorpční činidla a úpravě minerálů.

PV 2658-95
č.j.
28 XII 95
PŘÍL.

Způsob amidace materiálu, majícího alespoň jeden polysacharid s obsahem karboxylové skupiny, tento materiál a jeho použití

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu amidace materiálu s obsahem alespoň jednoho polysacharidu, obsahujícího karboxyl. Vynález se týká také takto získatelných hydrofobně modifikovaných polysacharidů s obsahem karboxylových skupin.

Dosavadní stav techniky

Způsob amidace materiálu, majícího alespoň jeden polysacharid s obsahem karboxylové skupiny, byl předložen v US patentu č. 4963664 Yalpaniho se spoluautory. V popsaném způsobu materiál, mající nejméně jeden polysacharid s obsahem karboxylu, reaguje s donorem amonných iontů o obecném vzorci >NH, tak, aby došlo k přeměně karboxylových skupin na amidové skupiny. Tato metoda se však nezdá životaschopná. Předkládaný způsob zahrnuje nevhodně dlouhé reakční doby a vykazuje nízkou konverzi, což celkově znemožňuje použití způsobu v komerčně přijatelném měřítku. Nadto uváděný způsob při získávání polysacharidu, pozměněného kvarterním amoniem, dokonce nedostačuje k poskytnutí požadovaného výsledku amidace. Typickými uváděnými donory amonných iontů jsou amoniak, amonné sole, primární a sekundární aminy, polypeptidy, bílkoviny a podobně. Pokud tedy Yalpani vede pracovníka s běžnou zkušeností v oboru k výrobě mnoha aminů jako donorů amonných iontů, objev neodpovídá na takové modifikace, jaké budou představovat hydrofobní polysacharidy s obsahem karboxylových skupin.

Z US patentu č. 4988806 (Grüning) je známá esterifikace karboxymethylované celulózy (CMC) alkylchloridem a reakce takto získaného esteru s diaminem k vytvoření aminamidu CMC, který je následně kvarterizován. Způsob je poměrně komplikovaný a bylo by žádoucí vyhnout se použití alkylchloridu, který je nepříjemnou a poměrně drahou sloučeninou a kromě toho

končí jako odpadní produkt. Dále je způsob omezen na aminy s krátkým řetězcem a nezdá se být vhodný pro učinění karboxymethylované celulózy (CMC) hydrofobní látkou.

Obecně je velmi obtížné, pokud musí hydrofilní materiál, jako jsou polysacharidy s obsahem karboxylových skupin, reagovat s hydrofobními látkami jako jsou aminy s dlouhým alifatickým řetězcem. Nicméně hydrofobně derivované polysacharidy jsou v oboru známé.

Tak US patent č. 4228277 (Landoll I) předkládá ethery celulózy, které mají dostatečný stupeň neiontové (methylové, hydroxyethylové, hydroxypropylové) substituce k tomu, aby je činila vodou rozpustnými a dále jsou substituovány uhlovodíkovým radikálem, majícím asi 10-24 uhlíkových atomů, v množství mezi asi 0,2 hmotn. % a množstvím, které tyto méně než 1% celulosové ethery činí rozpustné ve vodě. Přichycení uhlovodíkového radikálu na ether celulózy se dosáhne reakcí s modifikačním činidlem o dlouhém řetězci, kterým může být alkylhalid, epoxid, isokyanát, kyselina nebo acylhalid. Uváděné látky vykazují lepší viskozitní účinek a také určitou povrchovou aktivitu.

US patent 4243802 (Landoll II) předkládá podobné ethery celulózy, u nichž je objem substituce uhlovodíky C_{10}-C_{24} takový, že učiní ether celulózy vodou nerozpustným. Tyto látky se používají ke zvýšení viskozity v roztocích povrchově aktivních látek, nebo jako emulgační činidla ve vodných systémech.

Podobné ethery celulózy, u nichž je substituentem C_{10}-C_{24} alkylarylová skupina, jsou uvedeny v US patentu č. 5120838 Justa a spoluautorů.

Hydrofobně substituované, vodou rozpustné kationtové polysacharidy jsou známé z EP 189935. Podstatou těchto látek je to, že mají vedlejší řetězec, který má začleněny jednu nebo více kvarterních amonných skupin. Kromě kvarterních amonných skupin může vedlejší řetězec rovněž obsahovat uhlovodíkový řetězec C_{12}-C_{18}. Látky jsou v zásadě vodou rozpustné a mohou poskytovat vodné roztoky

s vyšší viskozitou, pěnivostí a povrchovými vlastnostmi. Bylo zjištěno, že jsou užitečné při osobní hygieně, v emulzích a čističích.

EP 512319 předkládá urethanové deriváty polysacharidů, připravované reakcí polysacharidů s obsahem uhličitanových skupin s protickým nukleofilem, jako je amin. Polysacharid obsahující uhličitan se získává reakcí polysacharidu s fosgenem. Popis vynálezu se netýká amidace a rovněž není předkládaný postup žádným způsobem hodný doporučení, neboť používá nebezpečné chemikálie jako fosgen a pyridin a výtěžek je nízký (asi 25 %).

EP 566118 (nezveřejněný) předkládá vytváření polysacharidů s příčnými vazbami. Navrhovaný způsob zahrnuje smísení polysacharidu se síťujícím činidlem v roztoku, získání polysacharidu z roztoku a poté jeho zahřátí ke vzniku příčných vazeb.

Podstata vynálezu

Tento vynález se nyní snaží poskytnout způsob amidace, který by byl oproti postupu, popsanému Yalpanim, proveditelný a komerčně přitažlivý. Vynález rovněž usiluje o předložení způsobu, který by umožňoval učinit polysacharidy s obsahem karboxylových skupin hydrofobními. Dále je pak zacílen na poskytnutí způsobu, pomocí něhož by mohl být modifikován podstatný podíl karboxylových skupin, nebo alespoň způsob, kterým mohou být začleněny téměř téměř všechny přidané amonné donory. Vynález se zvláště snaží poskytnout metoduvytvoření amidem modifikovaného polysacharidu s obsahem karboxylu, která by byla použitelná pro aminy s dlouhým alifatickým řetězcem.

Způsob podle předkládaného vynálezu se skládá z postupu amidace materiálu, majícího nejméně jeden polysacharid s obsahem karboxylu,při němž reagují karboxylové skupiny s donorem amonných iontů o obecném vzorci >NH. Reakce probíhá ve dvou následných stupních, z nichž první je reakce karboxylových skupin s donorem amonných iontů k vytvoření amonné soli

odpovídajícího polysacharidu a druhým stupněm je zahřátí amonné soli polysacharidu tak, aby došlo k přeměně amonných skupin na odpovídající amidové skupiny.

Použitím tohoto způsobu lze připravit mnoho různých produktů na bázi polysacharidů různé povahy, obsahujících karboxylové skupiny (tj. na bázi celulózy, škrobu, guarové gumy nebo jiných polysacharidů), polymery o různých délkách řetězce (např. CMC je dostupná s různými stupni polymerace) a s různým aniontovým charakterem (pomocí různých stupňů substituce karboxylu).

K vhodným polysacharidům s obsahem karboxylových skupin patří ty, které byly zmíněny v dříve uvedeném objevu Yalpaniho, tj. celulózy s obsahem karboxylu, zejména karboxymethylovaná celulóza (CMC), škroby, zvláště karboxymethylovaný škrob, guarové gumy, zvláště karboxymethylguar, chitiny, chitosany, glykany, galaktany, glukany, xanthanové gumy, alginové kyseliny, polymannurové kyseliny, polyglykosuronové kyseliny, polyglukuronové kyseliny, mannany, dextriny, cyklodextriny, stejně jako jiné syntheticky karboxylované nebo přirozeně se vyskytující karboxylované polysacharidy, které mohou být rovné nebo větvené.

Podle vynálezu se dává přednost tomu, aby byl karboxylovaný polysacharid zvolen ze skupiny, zahrnující karboxymethylovanou celulózu (CMC), smíšené celulózové ethery CMC jako je karboxymethylovaná hydroxyethylcelulóza, hydroxypropylkarboxymethylovaná celulóza (HP-CMC), dihydroxypropylkarboxymethylovaná celulóza (DHP-CMC), karboxymethylovanou celulózu s obsahem kvarterního dusíku (QN-CMC) jako je CMC, etherifikovaná chloridem glycidyltrialkylamonnným, karboxymethylethylsulfonátovou celulózu (CM-ESC), methylkarboxymethylovanou celulózu (M-CMC), karboxymethylovaný škrob (CMS), směsné ethery CMS jako QNCMS, karboxymethylovanou guarovou gumu (CMG), směsné ethery CMG jako jsou HP-CMG a QN-CMG, karboxymethylovaný inulin a směsné ethery karboxymethylinulinu. Připraveny mohou být také směsi těchto polysacharidů.

Polysacharidy s obsahem karboxylových skupin, připravené k okamžitému použití, jsou snadno dostupné nebo připravitelné, např. etherifikací kyseliny monochloroctové. Dostupnost a dosažitelnost polysacharidů s karboxylovými skupinami je známa odborníkům s běžnou zkušeností v oboru a nemusí zde být vysvětlována.

Velmi rozdílný může být i donor amonných iontů, což značně zvyšuje počet dosažitelných produktů. Použity mohou být například amonné donory zmíněné Yalpanim. Úspěšně jsou používány zvláště amoniak a butylamin, ale také aromatické aminy, zejména benzylamin, jsou životaschopnými donory amonných iontů. Použita může být také směs aminů, např. směs alkoholaminu, jako je ethanolamin a aminu s dlouhým alifatickým řetězcem. Mohou tak být vytvořeny směsné amidové karboxymethylované polysacharidy. K vhodným aminům dále patří aminoethylpiperazin, ethanolamin a di- nebo polyaminy. Příkladem posledně uvedených jsou ethylendiaminové oligomery, prodávané pod obchodním názvem "Delamine", jako pentaethylenhexamin.

Vzhledem k možnému použití polyaminů by mělo být zmíněno, že obsah výše uvedeného dřívějšího zveřejnění evropské patentové přihlášky č. EP 566118 zahrnuje použití polyaminových síťovacích činidel. Tento objev je však omezen na polysacharidy vázané příčnými vazbami, zatímco předkládaný vynález je zaměřen na množství možných modifikací. Ačkoli produkci karboxylovaného polysacharidu s příčnými vazbami je volbou v souhlasu s vynálezem ve ztělesnění, v němž jsou polyaminy používány jako donor amonných iontů, vynález je v zásadě zaměřen na dosažení modifikace karboxylových skupin, např. začleněním dlouhých uhlovodíkových řetězců nebo začleněním kationtových skupin. Příčné provázání polysacharidů, obsahujících karboxylové skupiny, kterého lze dosáhnout poměrně malým množstvím síťovacího činidla, je značně odlišné od modifikace, vyžadující ke svému průběhu reakci zásadního podílu karboxylových skupin. Tohoto výsledku není možné dosáhnout prostředky způsobu, předloženého v EP 566118, vyžaduje spíše dvoustupňový postup, jímž je odpovídající karboxylamonná sůl vytvářena podle tohoto vynálezu.

Způsob je zvláště vhodný k přípravě aminů s dlouhým alifatickým řetězcem. Předkládaný postup tedy poskytuje řešení výše zmíněného problému reakce hydrofilních a hydrofobních látek při přípravě hydrofobně modifikovaných polysacharidů (v tomto případě polysacharidů, nesoucích amin s dlouhým alifatickým řetězcem). K tomu účelu byly předem spojeny reaktivní části hydrofilních a hydrofobních molekul pomocí poměrně jednoduché tvorby amonné soli polysacharidu.

Vhodné aminy s s dlouhým alifatickým řetězcem k vytváření amidových skupin karboxylovaných polysacharidů modifikovaných aminy s dlouhým alifatickým řetězcem podle tohoto vynálezu obecně zahrnují nasycené nebo nenasycené uhlovodíkové skupiny o 8 až 30 atomech uhlíku. Vyloučeny nejsou ani větvené uhlovodíkové skupiny, ale přednost se dává rovným řetězcům. Radikál s dlouhým alifatickým řetězcem s výhodou pochází z C_{12} až C_{24} aminů s dlouhým alifatickým řetězcem. Tyto aminy jsou známé lidem s běžnými znalostmi oboru. Zvláště výhodné výsledky se získají, pokud je amin s dlouhým alifatickým řetězcem zvolen ze skupiny, která se skládá z n-dodecylaminu, n-hexadecylaminu, n-oktadecylaminu, aminu odvozeného z kokosu, aminu odvozeného z loje, hydrogenovaného lojového aminu, aminu kyseliny olejové, N-kokosového-1-3-diaminopropanu, N-lojového-1,3-diaminopropanu, N-hydrogenovaného lojového-1,3-diaminopropanu a N-oleyl-1,3-diaminopropanu. Takové aminy s dlouhým alifatickým řetězcem jsou známé pod výrobními názvy Armeen a Duomeen (Akzo Chemicals).

Dalším prostředkem pro odlišení produktů, dosažitelných způsobem podle tohoto vynálezu, je řízení počtu karboxylových skupin, přeměněných na karboxylovou amonnou sůl. Tato přeměna se bude většinou provádět obměnou sodíku (nebo protiontů jiné soli) donorem amonných iontů. Stupeň výměny je definován jako α a udává poměr stupně substituce aminu a substituce karboxylu. V případě aminu s dlouhým alifatickým řetězcem (označovaného jako FA, fatty amine) a karboxymethylových skupin (CM) se používá následující vzorec (přičemž DS udává stupeň substituce):

$$0 \leq \alpha = DS_{FA}/DS_{CM} \leq 1$$

Tento způsob, tj. ve kterém se používá sůl a s výhodou pak sodná sůl karboxylovaného polysacharidu, je jednou z upřednostňovaných cest k dokončení prvního kroku. Zahrnuje rozptýlení uvedené sole ve vodném alkoholickém prostředí, tj. prostředí, obsahujícím jak vodu, tak i alkohol, s výhodou alkohol snadno mísitelný s vodou jako ethanol, k vytvoření řídké kaše, mající s výhodou nejvýše asi 50% koncentraci a ještě lépe asi 10 - 40% koncentraci, přidání donoru amonných iontů a rovněž kyseliny, např. chlorovodíkové, sírové, dusičné nebo octové a naředění řídké kaše vodou. Bylo zjištěno, že přídavek vody značně napomáhá tvorbě karboxylové amonné sole, zřejmě rozpuštěním výměnného chloridu sodného v takto vodou obohaceném alkoholickém prostředí, čímž dochází k posunutí rovnováhy do požadovaného směru. Rozpuštěná sůl (NaCl) může být vymyta, např. během filtrace amonné sole polysacharidu.

Ke vhodným alkoholům patří methanol, ethanol, propanol, isopropylalkohol, butanol, t-butylalkohol, ethylenglykol, propylenglykol či glycerol. Použity mohou být také ethery a ketony (např. aceton).

Jinou upřednostňovanou cestou provedení prvního kroku je použití karboxylovaného polysacharidu v kyselé formě a jeho prostého smísení s donorem amonných iontů ve formě volné báze. Dostupné polysacharidy s obsahem karboxylových skupin jsou obvykle ve formě sole, která musí být nejprve přeměněna na volnou kyselinu (např. přidáním kyseliny jako je HCl a/nebo promytím takovou kyselinou). Výhodou této metody je to, že bude získána čistá karboxylamonná sůl polysacharidu bez rizika ztrát nezreagovaného aminu.

K získání přijatelné konverze karboxylamonných skupin na aminoskupiny by měl druhý krok všeobecně obsahovat zahřátí karboxylamonné sole polysacharidu s výhodou na teplotu asi od 100°C a lépe 140°C do 250°C. Přesná horní mez je dána teplotou, při které se danný polysacharid začíná rozkládat. Dále se dává přednost udržování teploty pod bodem, při kterém polysacharid začíná

podléhat dobře známé Maillardově reakci (kolem 150°C), která vyvolává zhnědnutí polysacharidového produktu což je většinou nežádoucí. S rostoucí teplotou se značně snižuje doba reakce. Přednost se dává provádění reakce po několik hodin při 140-150°C.

I když pro zahřívání kvarterní amonné sole polysacharidu (suché nebo mokré) mohou být použita různá prostředí, včetně vzduchu a dusíku, riziko vzniku Maillardovy reakce je nejmenší, pokud zahřívání probíhá v prostředí organického rozpouštědla a toto rozpouštědlo má atmosferický bod varu stejný nebo vyšší než je používaná teplota. Bylo zjištěno, že jak polární, tak i nepolární prostředí fungují dobře. Polární prostředí jako glykol a glycerol mohou rozpouštět některé typy polysacharidů a polysacharidové amonné sole, mající nízký koeficient α, což může mít za následek rozpatlanost látek a vysoké viskozity. Látky s vysokým koeficientem α se na druhou stranu v glykolu a glycerolu nerozpouštějí. Jakému prostředí bude dána přednost závisí obecně na konečném použití produktu. V mnoha případech jsou upřednostňovanými prostředími apolární rozpouštědla (či látky, nemající charakter rozpouštědel) jako xylen, z nichž největší přednost se dává o-xylenu pro jeho vysoký bod varu (145°C) a možnost odstranění vody (původně přítomné a uvolňované během amidace) azeotropní destilací, která kladně ovlivňuje konverzi.

V průběhu postupu podle tohoto vynálezu je obecně žádoucí vyvarovat se formování esterových vazeb.Tvorba esteru probíhá jako vedlejší reakce, zvláště pokud jsou přítomny karboxylové skupiny v kyselé formě, které mohou intramolekulárně nebo intermolekulárně reagovat s hydroxylovými skupinami, které jsou rovněž přítomny v polysacharidu. Intermolekulární tvorba esteru vede k příčným vazbám, které činí polysacharid nerozpustný a je ve většině případů nežádoucí. Ovšem estery mohou působit jako meziprodukt při amidaci a vzniklé esterové vazby mohou být přeměněny na amidové, pokud se během amidace použije malý přebytek amidu. Pokud esterové vazby nemohou být zcela přeměněny a pokud je žádoucí se jich zbavit, je účinná následná úprava pomocí např. ekvimolárních množství žíravé sody nebo amoniaku.

Tvorba esterových vazeb není vždy považována za nevýhodu a může být dokonce využita k prospěšnému působení za takovým účelem, jako je alternativní cesta přípravy amidem modifikovaných polysacharidů s obsahem karboxylu podle tohoto vynálezu. Takový postup vychází od polysacharidu, obsahujícího volné karboxylové skupiny (získaného např. v případě CMC úpravou komerčně dostupné sodné sole CMC pomocí HCl), který je zahříván k vyvolání tvorby esteru a poté reaguje s donorem amonných iontů. Tento postup je značně odlišný od postupu, který zahrnuje použití alkylchloridu, popsaného Gruningem v US 4988806.

Vynález se rovněž týká nových a vhodně hydrofobně derivovaných polysacharidů, dosažitelných výše popsaným postupem. Vzniklé materiály tvoří novou třídu amidovaných polysacharidů s obsahem karboxylu, která je charakterizována tím, že amidované karboxylové skupiny jsou skupiny amidu s dlouhým alifatickým řetězcem. Skupina hydrofobně derivovaných polysacharidů s obsahem karboxylových skupin podle tohoto vynálezu poskytuje mnohé možnosti pro odlišení složek materiálů, stejně jako reakčních podmínek a prostředí, k uzpůsobení vlastností materiálů a tím i jejich úpravě ke speciálním účelům. Vzhledem ke specifickým složkám těchto produktů je zde činěn odkaz na výše poskytnutý popis.

K materiálům, kterým se dává přednost, patří polysacharid zvolený ze skupiny, tvořené karboxymethylovanou celulózou (CMC), směsnými celulózovými ethery CMC, karboxymethylovaným škrobem (CMS), směsnými ethery CMS, karboxymethylovanou guarovou gumou (CMG), směsnými ethery CMG a směsmi těchto látek, a amin s dlouhým alifatickým řetězcem je zvolen ze skupiny, tvořené dodecylaminem, tridecylaminem, myristylaminem, laurylaminem, aminem odvozeným od lojových kyselin, aminem odvozeným od kokosových kyselin, aminem odvozeným od kyseliny olejové, N-kokosovým-1,3-diaminopropanem, N-lojovým-1,3-diaminopropanem, N-hydrogenovaným lojovým-1,3-diaminopropanem, N-oleyl-1,3-diaminopropanem a směsmi těchto látek.

S výhodou mohou být široce používány amidem modifikované polysachari-

dy s obsahem karboxylu podle tohoto vynálezu, zejména amidové deriváty s dlouhým alifatickým řetězcem.

Produkty připravené v souhlasu s předkládaným vynálezem se tedy mohou používat v oblasti biologicky odbouratelných (biodegradabilních) plastů. Ačkoli je možné připravovat biodegradabilní plasty z materiálů podle tohoto vynálezu, jejich nejvýhodnější použití v této oblasti je použití jako biodegradabilního přídavku v polymerech, např. těch, které jsou na bázi škrobu. To platí zvláště pro hydrofobní (modifikovaný amidem s dlouhým alifatickým řetězcem) CM škrob nebo CMC. Takové hydrofobní, se škrobem slučitelné přídavné látky slouží k vyřešení obtíže, že polymery na bázi škrobu jsou pro mnohá použití příliš hygroskopické. Přídavek produktů podle vynálezu k plastům na bázi škrobu může také zamezit retrogradaci kostry škrobového polymeru. Amidem s dlouhým alifatickým řetězcem modifikované polysacharidy s obsahem karboxylových skupin podle tohoto vynálezu mohou být použity také k pokrytí povrchu plastů na bázi škrobu k tomu, aby byl tento povrch hydrofobní. Dále mohou být amidovaný karboxymethylovaný škrob nebo amidovaná karboxymethylovaná celulóza, obě látky nerozpustné ve vodě, rozpuštěny ve vodě s obsahem druhého rozpouštědla (např. asi 10 % butylglykoletheru). Plasty na bázi škrobu pokryté takovými roztoky vykazují zlepšenou odolnost vůči vodě. Výrobky podle vynálezu jsou rovněž užitečné jako kompatibilizační činidla pro polymery na bázi škrobu, tj. usnadňují smísení polymerů na bázi škrobu s jinými polymery, jako je polyethylen.

Výrobky podle tohoto vynálezu jsou také životaschopná činidla pro syntetická vlákna, působící proti opětnému usazování nečistot. Například CMC je široce používaná k prevenci opětovného usazování nečistot na bavlněná vlákna, je však méně účinná v případě syntetických vláken. Neiontové celulózové ethery jsou poněkud lepší, ale stále nedostatečné a také poměrně nákladné. Výrobky podle tohoto vynálezu, zvláště amidem s dlouhým alifatickým řetězcem modifikované CMC, vykazují příznivé výsledky jako činidla vůči opětnému ušpinění v případě syntetických vláken. Ve srovnání s CMC vykazují zvýšenou kapacitu adsorpce na syntetická vlákna. Díky jejich slučitelnosti s kapalnými čistícími prostředky

mohou být amidem s dlouhým alifatickým řetězcem modifikované polysacharidy s obsahem karboxylových skupin, jako je takovým amidem modifikovaná CMC, použity v těchto prostředcích jako činidla, zabraňující opětnému usazování nečistot. Dále mohou být amidem s dlouhým alifatickým řetězcem modifikované polysacharidy, zejména CMC, používány jako dispergující činidla pro zeolity, zvláště v koncentrovaných kapalných čistících prostředcích.

Dispergující vlastnosti amidem modifikovaných polysacharidů s obsahem karboxylových skupin, zvláště amidem s dlouhým alifatickým řetězcem modifikované CMC, mohou být využity při jejich použití jako činidla, dispergujícího pigment (barvivo) v krycích vrstvách na vodné bázi. Adsorpci výrobků podle vynálezu je možné jednotlivým pigmentům přizpůsobit pozměněním modifikovaných polysacharidů s obsahem karboxylových skupin použitím aminů s funkčními skupinami, které zlepšují adsorpční charakteristiky, jako je benzylamin nebo 1-(2-aminoethyl)piperazin.

K dalším oblastem použití patří polymerní emulgátory, činidla zabraňující vzniku usazenin, činidla pozměňující reologii (deformaci látek), zvláště u živičné emulze, kosmetické aplikace, asociativní plnidla, olejové vrtné kapaliny, superabsorpční činidla, úprava minerálů a široké množství jiných využití.

Vynález bude dále dokreslen ve vztahu k následujícím příkladům, na něž se neomezuje.

Příklady použití vynálezu

Příklad 1

(a) V jednolitrové reakční nádobě, vybavené míchadlem, bylo suspendováno 100 g sodné karboxymethylované celulózy o stupni karboxymethylace (DS_{CM}) 0,77 a obsahu vlhkosti přibližně 6 % ve 200 g 80% vodného ethanolu. Do této suspenze bylo přidáno 16,6 g látky Armeen®HTD, což je komerčně dostupná směs

(firmy Akzo Chemicals) primárních alkylaminů, obsahujících 64 % alkylaminuC_{18}, 31 % alkylaminu C_{16} a 5 % alkylaminů C_{14} a C_{12}. Přidáno bylo rovněž takové množství HCl, které bylo ekvimolární s množstvím primárního aminu, v tomto případě 19,5 g 12% vodného roztoku HCl. K úplnému rozpuštění aminu s dlouhým alifatickým řetězcem byla reakční směs zahřívána na 40°C. Dále bylo přidáno množství 150 ml vody a míchání při 40°C pokračovalo 1 hodinu. Po ochlazení byl produkt zfiltrován a promyt vodným ethanolem. Obsah dusíku byl v suchém produktu stanoven za použití Kjeldahlovy metody pro analýzu dusíku a činil 0,64 hmotnostních %, což odpovídá stupni substituce karboxylamonné sole s dlouhým alifatickým řetězcem pro CMC ($DS_{FAsůl}$) = 0,12.

(b) 90 g sloučeniny, tvořené CMC s amonnou solí o dlouhém alifatickém řetězci, která byla připravena podle 1a, bylo suspendováno ve 150 ml o-xylenu a zahříváno pod zpětným chladičem (do refluxu) 3 hodiny při 140°C. Po těchto 3 hodinách bylo do horké reakční směsi přidáno nádavkové množství 4 g látky Armeen HTD a reakce pokračovala při 140°C další dvě hodiny. Po ochlazení byla směs zfiltrována, promyta 50 ml o-xylenu a poté dvakrát 50 ml ethanolu. Vysušený produkt obsahoval 0,06 hmotnostních % dusíku.

(c) Jak ukázala analýza v infračerveném světle (IR), produkt připravený podle 1b obsahoval, kromě amidu, některé zbytkové esterové vazby, které byly přeměněny na sodné karboxymethylové skupiny suspendováním produktu podle 1b ve 200 ml vodného ethanolu. Po přidání 10 g 20% roztoku (hmotn. %) NaOH byla směs 45 minut zahřívána při 50°C. Po ochlazení a neutralizaci byla směs zfiltrována, promyta vodným ethanolem a vysušena. Některé z parametrů reakce a DS_{FA} jsou uvedeny v Tabulce 1.

Příklad 2

(a) V jednolitrové reakční nádobě bylo suspendováno 100 g sodné karboxymethylované celulózy o DS_{CM} 0,77 a obsahu vlhkosti 6 hmotn. % v 200 g 80% vodného ethanolu. Do této suspenze bylo přidáno 88,1 g primárního

alkylaminu, nazývaného Armeen HTD. Pak bylo za míchání přidáno 108 g 12% vodného roztoku HCl. Po zahřátí reakční směsi na 40°C bylo přidáno 500 ml vody a míchání při 40°C pokračovalo po další 2 hodiny. Pak byla směs ochlazena na laboratorní teplotu, zfiltrována a promyta vodou a poté ethanolem. Obsah dusíku ve vysušené sloučenině CMC-amonná sůl s dlouhým alifatickým řetězcem byl 2,38 hmotnostních %, což odpovídá DS_{AF} 0,70.

(b) 150 g sloučeniny CMC-amonná sůl s dlouhým alifatickým řetězcem, připravené podle 2a, bylo za míchání suspendováno v 500 ml ethylenglykolu a 2 hodiny zahříváno na 150°C. Pak bylo do horké reakční směsi přidáno přebytkové množství 10 g látky Armeen HDT a zahřívání na 150 °C pokračovalo další 2 hodiny. Po ochlazení na 50°C bylo přidáno 15 g 20% roztoku NaOH (hmot. %) a míchání pokračovalo 30 minut. Poté byla reakční směs zfiltrována a promyta vodou a následně ethanolem. Vysušený produkt obsahoval 2,50 hmotn. % dusíku, což odpovídá DS_{FA} 0,72, jak je rovněž uvedeno v Tabulce 1.

Příklady 3 - 5

Produkty byly v těchto příkladech připraveny podle způsobu přípravy, popsaného v Příkladu 1. Produkty se odlišují stupněm amidace.

Výsledky příkladů 1-5 jsou uvedeny v Tabulce 1.

CMC, použitou v příkladech 1-5, byla látka o čištěné komerční čistotě, vyráběná Akzo Chemicals Group (> 99 % suché hmotnosti) o vysoké molekulové hmotnosti s 1% Brookfieldovou viskozitou (30 otáček za minutu, demineralizovaná voda, 20°C) o 3 000 mPa.s, DS_{CM} 0,77 a obsahu vlhkosti zmýdelňování 6 %.

Aminem, používaným v Příkladech 1-5, byla látka Armeen HTD, která je komerčním výrobkem firmy Akzo Chemical group. Složení této látky je uvedeno v příkladu 1.

Množství aminu a vody, použitá pro přípravu sloučeniny CMC-amonná sůl s dlouhým alifatickým řetězcem, jak jsou uvedena ve sloupcích 3 a 4 Tabulky 1, jsou vztažena na použití 100 g CMC, nejprve suspendovaných ve 200 ml 80% vodného ethanolu.

K přípravě sloučeniny CMC-amonná sůl s dlouhým alifatickým řetězcem byla množství použité HCl ekvimolární s množstvími aminu.

Amidace v příkladech 1, 3, 4 a 5 byly prováděny refluxováním o-xylenu. Jak je uvedeno v příkladu 2, amidace příslušného produktu byla prováděna v glykolu.

Tabulka 1

příklad	množství aminu (g)	množství vody (g)	$DS_{FA\ sůl}$	přebytek aminu	DS_{FA}	rozpustnost vodou
1	16,6	150	0,12	0,03	0,06	ano
2	88,1	500	0,70	0,09	0,72	ne
3	56,0	500	0,42	0,04	0,33	ne
4	5,6	130	0,03	0,015	0,021	ano
5	4,2	110	0,022	0,009	0,013	ano

Příklady 6 - 11

Ke zjištění jejich reologického chování byly série produktů, jejichž charakteristiky jsou uvedeny v Tabulce 2, připraveny způsobem přípravy, který je popsaný v příkladu 1.

CMC, použitá pro přípravu těchto produktů, byla stejná jako CMC, použitá v příkladech 1-5. Použitým aminem byl Armeen CD, komerční výrobek firmy Akzo Chemicals Group, který je směsí primárních alkylaminů, obsahujících 6 % C_8, 6 % C_{10}, 50 % C_{12}, 19 % C_{14}, 10 % C_{16} a 10 % C_{18} alkylaminu.

Tabulka 2

příklad	obsah N (hm. %)	DS_{FA}	DS_{FA}/DS_{CM} (α)	rozpustnost vodou
6	2,05	0,46	0,60	ne
7	0,46	0,08	0,10	ano
8	0,29	0,051	0,066	ano
9	0,071	0,012	0,016	ano
10	0,046	0,008	0,010	ano
11	0,015	0,003	0,004	ano

Viskozita produktů z příkladů 8-11 byla měřena jako funkce rychlosti střihu a bylo zjištěno, že ve vodném roztoku vykazují produkty více pseudoplasického chování s rostoucím obsahem hydrofobní složky. Tyto výsledky jsou uvedeny v Tabulce 3, která je tabulkovým vyjádřením reogramu, získaného těmito měřeními.

Tabulka 3

Viskozita (log mPa.s)

příklad:	8	9	10	11
střihová rychlost (1000/s)				
0,00001	2,742	2,849	3,626	5,770
0,0001	2,742	2,795	3,572	5,234
0,001	2,715	2,768	3,465	4,403
0,01	2,608	2,634	3,090	3,572
0,1	2,340	2,366	2,661	2,902
1,0	1,911	1,938	2,098	2,286

Příklady 12 - 15

(a) 50 g vyčištěné NaCMC s 1% Brookfieldovou viskozitou 100 mPa.s (30 otáček za minutu, demineralizovaná voda, 20°C), DS_{CM} 0,56 a 6% obsahu vlhkosti bylo suspendováno ve 150 ml 80% vodného ethanolu v jednolitrové reakční nádobě. K této suspenzi bylo přidáno 100 g roztoku 50% (hm. %) alkylamonné sole Armeen CD-HCl v ethanolu. Pak bylo přidáno 800 ml vody a míchání při laboratorní teplotě pokračovalo další 2 hodiny. Produkt byl zfiltrován, promyt vodou a poté ethanolem. Vysušený produkt obsahoval 2,55 hmotn. % dusíku, což odpovídá hodnotě α 0,98.

(b) CMC-amonná sůl s dlouhým alifatickým řetězcem, připravená podle 12a byla 4 hodiny zahřívána v pícce při 145°C. Poté byl produkt suspendován ve 300 ml 70% vodného ethanolu, který obsahoval malé množství žíravé sody. Po zahřívíní 1 hodinu při 50°C byla směs zfiltrována a promyta 70 % vodným ethanolem a poté čistým ethanolem. Obsah dusíku ve vysušené sloučenině amidu s dlouhým aromatickým řetězcem-CMC činil 2,48 hmotnostních %.

Produkty uvedené v Tabulce 4 byly připraveny za použití stejné NaCMC a stejného aminu, spojovaných v různých poměrech podle metody z příkladu 12. pro každý příklad bylo nejprve suspendováno 50 g CMC ve 150 ml 80% vodného ethanolu.

Tabulka 4

příklad	množství 50 hm.% aminu-HCl (g)	množství vody (g)	DS_{FA}	DS_{FA}/ DS_{FC} (α)
13	100	1000	0,55	0,98
14	50	250	0,21	0,37
15	10	125	0,017	0,03
16	5	75	0,006	0,01

Příklad 16

(a) 100 g vyčištěné NaCMC s 1% Brookfieldovou viskozitou 2000 mPa.s (30 otáček za minutu, demineralizovaná voda, 20°C), DS_{CM} 0,98 a obsahu vlhkosti 6 % bylo suspendováno ve 400 ml 70% vodného ethanolu. K této suspenzi bylo přidáno 100 g 20% roztoku HCl. Po 30 minutách míchání byla suspenze zfiltrována a promyta 20 g 20% roztoku HCl a poté dvakrát 250 ml 70% vodného ethanolu.

(b) HCMC, vytvořená podle 16a, byla suspendována ve 150 ml 90% vodného ethanolu. Poté bylo přidáno 70 g pentaethylenhexaminu (PEHA) a míchání pokračovalo 1 hodinu. Po zfiltrování a promytí vodným ethanolem byl produkt vysušen. Hmotnost suchého produktu činila 126 g.

(c) Produkt, připravený podle 16b, byl 3 hodiny refluxován ve 300 ml o-xylenu. Po přidání 25 g PEHA pokračoval reflux po další 1,5 hodiny, pak byl produkt zfiltrován a promyt ethanolem a acetonem.

Příklad 17

(a) 50 g sodného karboxymethylovaného škrobu s DS_{CM} 0,25 bylo suspendováno ve 100 ml 80% vodného ethanolu. K této suspenzi bylo přidáno 40 g 50% (hm. %) roztoku Armeen CD-HCl. Po 2 hodinách míchání při laboratorní teplotě byla reakční směs zfiltrována a promyta 80% vodným ethanolem. Obsah dusíku v suchém produktu činil 1,28 hmotn. %.

(b) CSM-amonná sůl s dlouhým alifatickým řetězcem, připravená podle 17a, byla suspendována ve 100 ml o-xylenu a 3 hodiny refluxována. Po filtraci a promytí byly esterové vazby, přítomné v produktu, přeměněny na sodné karboxymethylové skupiny mírným ovlivněním žíravou sodou. Obsah dusíku ve vyčištěném produktu činil 0,96 hmotn. %, což odpovídá hodnotě α 0,64.

Příklad 18

(a) K suspenzi 50 g CMC s DS_{CM} 0,77, obsahu vlhkosti 6 % a 1% Brookfieldovou viskozitou 3000 mPa.s (30 otáček za minutu, demineralizovaná voda, 20°C) ve 200 ml 80% vodného ethanolu bylo přidáno 12 g roztoku koncentrované HCl. Po filtraci a promytí 80% vodným ethanolem byl vlhký produkt vakuově vysoušen 5 hodin při 140°C.

(b) Zesíťovaný CMC-ester, připravený podle 18a, byl suspendován ve 150 ml o-xylenu. Po přidání 75 g směsi Armeen CD byl refluxován 3 hodiny při 140°C. Pak byla směs zfiltrována a promyta o-xylenem a ethanolem. Infračervené spektrum vysušeného produktu vykázalo amidovou vazbu při 1655 cm^{-1} a obsah dusíku v produktu činil 2,05 hmotn. %, což odpovídá DS_{FA} 0,44.

Příklad 19

500 g vyčištěné NaCMC s 1% Brookfieldovou viskozitou 800 mPa.s (30 otáček za minutu, demineralizovaná voda, 20°C), DS_{CM} 0,74 a obsahem vlhkosti 6% bylo suspendováno v 1,5 litru 75% vodného ethanolu. Během míchání této suspenze při laboratorní teplotě bylo přidáno 21,3 g HCl (36%), zředěné 100 ml vody. Po jedné hodině míchání byla řídká směs zfiltrována a promyta 500 ml 96% ethanolu, který obsahoval 68,2 g látky Duomeen HT. Míchání pokračovalo 2 hodiny při 50°C, během nichž byla směs ethanolu a vody vakuově odpařena. Vlhký produkt byl pak vysušen a 5 hodin v pícce amidován při 150°C. DS_{FA} produktu, jak byl vypočítán z obsahu dusíku vyčištěného vzorku, činilo 0,07 %.

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob amidace materiálu, majícího alespoň jeden polysacharid s obsahem karboxylové skupiny, kde jsou karboxylové skupiny přeměňovány na amidové skupiny reakcí s donorem amonných iontů obecného vzorce >NH, v y z n a č u j í c í s e t í m, že reakce se provádí ve dvou následných krocích, přičemž prvním krokem je reakce karboxylových skupin s donorem amonných iontů k vytvoření odpovídající polysacharidové karboxylamonné sole a druhým krokem je zahřívání polysacharidové karboxylamonné sole tak, aby došlo k přeměně skupin karboxylamonné sole na odpovídající amidové skupiny.

2. Způsob amidace materiálu podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že první krok zahrnuje rozptýlení sole polysacharidu, obsahujícího karboxylovou skupinu, ve vodném alkoholickém prostředí k vytvoření řídké kaše, mající koncentraci přibližně 5 % - 50 %, přidání donoru amonných iontů a kyseliny a zředění řídké kaše vodou.

3. Způsob amidace materiálu podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že první krok zahrnuje smísení polysacharidu s obsahem volných karboxylových skupin s donorem amonných iontů.

4. Způsob amidace materiálu podle kteréhokoli z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že druhý krok zahrnuje zahřívání polysacharidové karboxylamonné sole na teplotu od asi 120°C do asi 150°C.

5. Způsob amidace materiálu podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahřívání se provádí v prostředí organického rozpouštědla, které má atmosferický bod varu stejný jako je používaná teplota, nebo vyšší.

6. Způsob amidace materiálu podle kteréhokoli z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že donor amonných iontů je zvolen ze skupiny, zahrnující aminy s dlouhým alifatickým řetězcem, benzylamin, aminoethylpiperazin, alkohol-

aminy, diaminy, polyaminy a směsi těchto látek.

7. Způsob přípravy karboxymethylované celulózy (CMC), modifikované amidem s dlouhým alifatickým řetězcem, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje následující kroky:

- reakci CMC nebo její sole s aminem o dlouhém alifatickém řetězci k vytvoření odpovídající CMC-karboxylové amonné sole s dlouhým alifatickým řetězcem;

- zahřátí CMC-karboxylové amonné sole s dlouhým alifatickým řetězcem na teplotu od asi 120°C do asi 150°C k přeměně amonných skupin na odpovídající amidové skupiny.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že první krok obsahuje:

- rozptýlení alkalické sole CMC ve vodném alkoholickém prostředí k vytvoření řídké kaše o koncentraci přibližně 10-40 %;

- přidání aminu s dlouhým alifatickým řetězcem a silné minerální kyseliny;

- naředění řídké kaše vodou;

a druhý krok zahrnuje zahřívání CMC-kvarterní amonné sole s dlouhým alifatickým řetězcem v xylenu.

9. Způsob amidace materiálu, majícího alespoň jeden polysacharid s obsahem karboxylové skupiny, kde jsou karboxylové skupiny přeměňovány na amidové skupiny reakcí s donorem amonných iontů obecného vzorce >NH, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že polysacharid s obsahem karboxylových skupin je podroben úpravě, přeměňující volné karboxylové skupiny na karboxylové esterové skupiny a tyto karboxylové esterové skupiny reagují s donorem amonných iontů k vytvoření odpovídajících amidových skupin.

10. Materiál, mající nejméně jeden polysacharid, obsahující amidovaný karboxyl, v y z n a č u j í c í s e t í m , že amidované karboxylové skupiny jsou amidové skupiny s dlouhým alifatickým řetězcem.

11. Materiál podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polysacharid je zvolen ze skupiny, zahrnující karboxymethylovanou celulózu (CMC), směsné celulózové ethery CMC, karboxymethylovaný škrob (CMS), směsné ethery CMS, karboxymethylovanou guarovou gumu (CMG), směsné ethery CMG a směsi těchto látek.

12. Materiál podle nároku 10 nebo 11, v y z n a č u j í c í s e t í m , že radikálem s dlouhým alifatickým řetězcem, vytvářejícím amidové skupiny s dlouhým alifatickým řetězcem, je nasycená nebo nenasycená alkylová skupina, mající 8 až 30 atomů uhlíku.

13. Materiál podle nároku 12, , v y z n a č u j í c í s e t í m , že radikál s dlouhým alifatickým řetězcem je zvolen ze skupiny, tvořené dodecylaminem, tridecylaminem, myristylaminem, laurylaminem, aminem odvozeným z loje, aminem odvozeným z kokosu, aminem kyseliny olejové, N-kokosovým-1,3-diaminopropanem, N-lojovým-1,3-diaminopropanem, N-hydrogenovaným lojovým-1,3-diaminopropanem, N-oleyl-1,3-diamino-propanem a směsmi těchto látek.

14.Karboxymethylovaná celulóza (CMC), modifikovaná amidem s dlouhým alifatickým řetězcem.

15. Použití karboxymethylované celulózy, modifikované amidem s dlouhým alifatickým řetězcem a/nebo karboxymethylovaného škrobu, modifikovaného amidem s dlouhým alifatickým řetězcem, jako přísad do polymerů k dodání hydrofobnosti.

16. Použití polysacharidů s obsahem karboxylových skupin, modifi-

kovaných amidem o dlouhém alifatickém řetězci, jako látek rozptylujících pigmenty ve vodných systémech.

17. Použití polysacharidu s obsahem amidem modifikovaného karboxylu jako kompatibilizačního činidla k učinění polymerů na bázi škrobu slučitelných s jinými polymery.

Zastupuje: