



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

229010

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 13 09 79
(21) (PV 6196-79)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 1/02

(40) Zveřejněno
(45) Vydáno 15 03 86

(75)
Autor vynálezu

BENEŠ MILAN ing. CSc., PEŠKA JAN ing. CSc., ŠTAMBERG JIŘÍ ing. CSc.,
PRAHA, MLEJNEK JAROMÍR, MUSIL VÁCLAV, ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob výroby nerozpustných derivátů celulosy

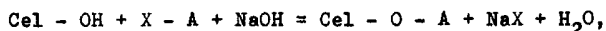
Vynález se týká způsobu výroby nerozpustných derivátů sférické celulosy založeného na polymeranalogických přeměnách, zvláště přípravy celulosových ionexů, zesítené celulosy a různých funkčních celulosových polymerů.

Sférická vysoce porézní regenerovaná celuloza připravovaná podle autorského osvědčení č. 172 640 (1976) představuje polymerní nosič nového typu, který může v řadě případů doplňovat známé syntetické nosiče na styrenové nebo akrylové bázi. Sférická celuloza nachází široké uplatnění ve své původní formě bez dalších úprav, avšak její zvláště významnou vlastností je schopnost k dalším přeměnám, aniž by došlo k porušování sférického tvaru.

Do sférické celulosy je možno zavést i disociující iontové skupiny, silně osmoticky působící na skelet a přesto sférický tvar zůstává zachován. Byly připraveny všechny základní ionexové typy s výměnnými kapacitami odpovídajícími hodnotám pro komerční nesférické celulosové ionexy (J. Peška, J. Štamberg, J. Hradil, Angew. Makromol. Chem. 53, 73 /1976/) a v žádném případě nedošlo k deformaci sférického tvaru, pokud se nepřekročila kritická mez konverze. Také J. Hradil se spolupracovníky připravil ze sférické celulosy klasickými postupy ionexové deriváty, které jsou předmětem autorského osvědčení č. 195 205, 199 420 a 188 698.

Chemické reakce vedoucí k přípravě základních ionexových derivátů celulosy jsou poměrně dobře známy a byly popsány v monografiích (M. Rybák, Z. Brada, I. M. Hais, Säulen-chromatographie an Cellulose-Ionenaustauschern, Gustav Fischer Verlag, 1966;

E. A. Peterson, Cellulosic Ion Exchangers, North-Holland Publishing Co., 1970) i v originální časopisecké literatuře (E. A. Peterson, H. A. Sober, J. Amer. Chem. Soc. 78, 751 /1956/, Biochem. Prepn. 8, 39 /1961/). Jedná se většinou o eterifikační reakce typu



kde X je halogen a A zbytek molekuly obsahující uváděnou výměnnou skupinu karboxylovou, sulfonovou, aminovou nebo kvartérní amoniovou. Většinu z těchto reakcí je možno použít i pro sférickou regenerovanou celulosu připravovanou podle autorského osvědčení č. 172 640. Nicméně tento nový celulosový materiál má značně odlišnou fyzikální strukturu od dříve užívaných výchozích forem celulosy a při jeho derivatizaci se ukazují nové problémy.

Sférická celulósa je vysoce porézní, neboť obsahuje v původním nabobtnalém stavu až 90 objemových procent vody, která zřěďuje reakční směs. K tomu, aby se dosáhlo koncentrací reakčních činidel doporučených ve známých postupech, je třeba často používat jejich značné přebytky. Je třeba, aby reakční prostředí a činidla vyplnily póry v celulosových částicích, tj. 90 % objemu částic a kromě toho i mezičástecový prostor v dostatečném množství, aby vznikla míchatelná směs.

Tak dochází k vysoké spotřebě chemikálií a derivatizační procesy se neúměrně prodražují. Kromě toho je přítomnost reakčních složek v mezičástecovém prostoru většinou nežádoucí, neboť za nepřítomnosti celulosy probíhají v reakční směsi vedlejší reakční pochody, čímž se opět zvyšuje spotřeba chemikálií a příprava se prodražuje. Tyto komplikace se uplatňují při uvádění výměnných skupin, ale také při přípravě zesítěné celulosy v zájmu získání produktů o nižší hodnotě porosity a při přípravě funkčních celulos nejrozličnějších typů. Tyto nevýhody odstraňuje způsob přípravy nerozpustných derivátů sférické celulosy podle vynálezu.

Podstata způsobu výroby nerozpustných derivátů celulosy modifikací sférické regenerované celulosy reakcí s alkylačním činidlem v přítomnosti hydroxidu alkalického kovu podle vynálezu spočívá v tom, že se reakce provádí v heterogenním prostředí tvořeném vodnou fází, která je převážně obsažena v částecích celulosy a fází organickou, v množství větším než 30 % hmot. na celulosu, přičemž organickou fází, která se nemísí s vodou a je inertní k reagujícím složkám, je kapalina nebo směs kapalin vybraných ze skupiny alifatických uhlovodíků jako jsou benziny, aromatické uhlovodíky jako jsou toluen, xylen nebo jejich halogenderiváty jako je tetrachlormethan, monochlorbenzen a s výhodou v přítomnosti 0,01-3 % smáčedla.

Novost způsobu výroby podle vynálezu spočívá především v tom, že se průběh chemických reakcí omezuje na celulosové porézní perle, tj. na vnitročástecovou oblast a vylučuje se v prostoru mezi perlami, tj. z mezičástecové oblasti. Nový způsob provedení polymeranalogických přeměn celulosy, který je možno nazvat "vnitročásteckový", přináší značné výhody. Dosud byly takto provedeny především známé etherifikační reakce vedoucí k základním ionexovým typům, tj. k silně i slabě kyselému katexu a silně i slabě basickému anexu.

Tím však není použitelnost nového postupu omezena a stejného principu je možno použít i při uskutečnění dalších reakcí. Za podobných podmínek je možno provádět například zesíťování perlové porézní celulosy a přípravu nejrozličnějších funkčních celulos jako sorbentů pro těžké kovy, nosičů k imobilizaci enzymů apod.

Vnitročásteckový způsob provedení přeměn se dosahuje uvedením inertní organické kapaliny do reakčního systému. Inertní kapalina vyplní mezičástecový prostor a usměrní vstup reakčních složek do celulosových perl. Inertní organická kapalina se nemísí s vodou a působí hromadění reakčních složek ve vodném prostředí nabobtnalých celulosových perl.

Přítomnost jakékoliv kapaliny v mezičástecovém prostoru je potřebná s ohledem na praktické provedení reakce, zvláště z technologických důvodů, v zájmu dokonalého promíchávání reakční směsi. Použití inertní s vodou nemísitelné kapaliny pak znamená snížení potřeby vodorozpustných reakčních činidel. Při klasickém způsobu provedení se používá přebytný vodný roztok reakčních činidel k zaplnění mezičástecového prostoru, tj. roztok louhu a alkylující reakční složky v případě eterifikačních reakcí.

Při novém způsobu provedení se vystačí s alkalickým louhem o nižší koncentraci a jeho spotřeba se blíží teorii. Regenerovaná porézní celulósa nevyžaduje kromě toho pro hladký průběh eterifikační reakce mercerizaci roztoky hydroxidů vysoké koncentrace (více než 15 %). Je možné použít dokonce i opačný postup přidání reakčních komponent: napřed činidlo a pak hydroxid.

Použití inertní s vodou nemísitelné kapaliny pro vyplnění mezičástecového prostoru usměrňuje reakci na vlastní hmotu perel, omezuje výskyt neúplné reakční směsi (bez celulosy) v mezičástecovém prostoru, tj. v oblastech, kde nemohou reakční činidla bezprostředně reagovat s celulosovými makromolekulami. Tím se omezuje průběh vedlejších reakcí, nevedoucích k žádoucí přeměně celulosy.

Například při reakci chloroctové kyseliny a hydroxidu sodného s celulosou, tj. při přípravě slabě kyselého katexového derivátu karboxymethylací, probíhá jako vedlejší reakce hydrolýza chloroctové kyseliny na hydroxyoctovou, čímž se snižuje konverze na žádoucí produkt. Při klasickém provedení je třeba k dosažení potřebných koncentračních poměrů použít přebytků reakčních činidel a v mezičástecovém prostoru probíhá zmíněná vedlejší reakce nerušeně, neboť pro hlavní reakci chybí celulósa jako reakční složka.

Uvedení inertní s vodou nemísitelné kapaliny do mezičástecového prostoru soustředí reakční složky ve hmotě perel a oba reakční průběhy si musí konkurovat. V takovém případě se s menším množstvím reakčních činidel dosáhne vyššího stupně přeměny. Hydrolytickými případně dalšími vedlejšími reakcemi jsou provázány i ostatní eterifikační reakce, takže i v těchto případech se může příznivě projevit přítomnost inertní kapaliny v mezičástecovém prostoru.

Použití inertní s vodou nemísitelné kapaliny také příznivě ovlivní tepelný režim modifikačního procesu. Vzhledem k tomu, že celulósa s reakčními složkami je rozptýlena jako drobné částice v inertním dispersním prostředí, nedochází k akumulaci reakčního tepla v případě exothermních přeměn a v opačných případech je možno potřebné teplo prostřednictvím inertního prostředí snadno přivádět. Přítomnost inertní kapaliny v reakční směsi tak usnadňuje dodržování potřebné reakční teploty.

Pořadí a způsob v jakém se jednotlivé složky reakční směsi při vnitročástecových přeměnách sferické celulosy za přítomnosti inertní kapaliny vzájemně mísí mohou být různé. Inertní kapalina se např. promíchá se suchou celulosou a k suspensi se najednou nebo postupně přidá vodný roztok reakčních činidel. Je možno také postupovat tím způsobem, že se inertní kapalina promíchá s celulosou, která byla před tím ekvilibrována s vodou, nebo s částečnou případně úplnou vodnou směsí reakčních činidel. Reakci je možno uvést dodáváním některého z reakčních činidel nebo zvýšením teploty. K usnadnění převodu reakčních činidel mezi fázovým rozhraním a ke stabilizaci suspence se používá povrchově aktivních látek například kyseliny olejové, alkylbenzensulfonátů, alkyl-naftalensulfonátů.

Způsobem dle vynálezu lze s výhodou provést různé modifikace perlové celulosy, a to 3-sulfo-2-hydroxypropylací za použití 1-chlor-2-hydroxy-3-propansulfonátu sodného, karboxymethylací kyselinou chloroctovou, 3-trimethyl-aminoethylací 3-chlor-2-hydroxy-propyl-trimethylamonium chloridem, 2-diethyl-aminoethylací hydrochloridem 2-chlorethyl-diethyl-aminu, případně 3-diethyl-amino-2-hydroxypropylací hydrochloridem 1-chlor-2-hydroxy-3-diethyl-aminopropanu nebo 1,1-diethyl-3-hydroxy-azetidinem chloridem.

Významný technický účinek předloženého vynálezu spočívá v tom, že se zásadně usnadňuje technologické provedení derivatizace sferické poresní celulosy a ve srovnání s dosud známými postupy se dosahuje úspor reakčních činidel.

Všechny díly a procenta v příkladech jsou díly a procenta hmotnostní.

P ř í k l a d 1

3-sulfo-2-hydroxypropyl derivát celulosy

K 88,5 d. chlorbenzenu postupně přidáno 12,2 d. 50 % vodného roztoku hydroxidu sodného, 1,3 d. kyseliny olejové a 100 d. mokré perlové celulosy (obsah vody 85 %) a při teplotě místnosti mícháno 1 hodinu. Pak přidáno 27,3 d. pevného 1-chlor-2-hydroxy-3-propansulfonanu sodného a za míchání zahříváno 3 hodiny na 60 °C. Produkt oddělen od kapalných fází, promyt ethanolem a vodou. Kapacita: 0,57 mmol $-SO_3H/g$, botnavost: 4,9 g vody/g.

1-chlor-2-hydroxy-3-propansulfonan sodný

K roztoku 100 d. pyrosiřičitanu sodného v 119 d. vody zahřátém na 55 °C bylo za intenzivního míchání přidáno postupně po malých množstvích 102,8 d. 1-chlor-2,3-epoxypropanu tak, aby teplota nepřestoupila 70 °C. Pak přidáno 20 d. ethanolu a při 70 °C mícháno ještě 2 hodiny. Reakční směs ponechána za míchání ochladit na teplotu místnosti, vyloučený krystalický produkt odsát, promyt ethanolem a vysušen na vzduchu: 186,5 d. Zahuštěním matečného louhu se získá dalších 10,2 d. produktu.

P ř í k l a d 2

3-sulfo-2-hydroxypropyl derivát celulosy

K suspenzi 100 d. suché perlové celulosy (obsah vody 1 %) v 550 d. chlorbenzenu a 2,5 d. kyseliny olejové přidáno za míchání 165 d. 30% vodného roztoku hydroxidu sodného. Po 1 hodině míchání při teplotě místnosti přidán horký roztok 242,5 d. 1-chlor-2-hydroxy-3-propansulfonanu sodného v 310 d. vody a reakční směs zahřívána za míchání 4 hodiny při 60 °C. Produkt oddělen, promyt ethanolem a vodou. Kapacita: 0,91 mmol $-SO_3H/g$, botnavost: 4,5 g vody/g.

P ř í k l a d 3

3-sulfo-2-hydroxypropyl derivát celulosy

K 100 d. mokré perlové celulosy (obsah vody 85 %) přidáno 410 d. acetonu a mícháno 1 hodinu při 40 °C. Pak kapalná fáze odsáta a celuloza přidána do suspenze 15 d. 50% vodného roztoku hydroxidu sodného v 144 d. chlorbenzenu a 2 d. kyseliny olejové. Po 1 hodině míchání při teplotě místnosti reakční směs zahřívána na 60 °C a přidán teplý roztok 1-chlor-2-hydroxy-3-propansulfonanu sodného v 44 d. vody a při 60 °C mícháno ještě 3 hodiny. Produkt oddělen, promyt ethanolem a vodou. Kapacita: 0,74 mmol $-SO_3H/g$, botnavost: 7,8 g vody/g.

P ř í k l a d 4

3-sulfo-2-hydroxypropyl derivát celulosy

K roztoku 1,3 d. kyseliny olejové v 74 d. chlorbenzenu přidáno postupně 100 d. mokré perlové celulosy (obsah vody 85 %), 0,2 d. hydroxidu sodného, 31 d. bezvodého síranu sodného a směs míchána 1 hodinu při 40 °C. Pak přidáno 5,9 d. práškového hydroxidu sodného a 1 hodinu mícháno při teplotě místnosti a po přidání 27,3 d. 1-chlor-2-hydroxy-3-propan-

sulfonanu sodného 3 hodiny při 60 °C. Po ochlazení produkt oddělen, promyt ethanolem a vodou. Kapacita: 0,66 mmol $-\text{SO}_3\text{H}/\text{g}$, botnavost: 5,7 g vody/g.

Příklad 5

Karboxymethyl derivát celulosy

K 120 d. lakového benzínu a 2 d. kyseliny olejové přidáno za míchání 38 d. 50% vodného roztoku hydroxidu sodného a pak 100 d. mokré síťované perlové celulosy (obsah vody 76 %). Po 1 hodině míchání při teplotě místnosti přidáno po částech 21 d. kyseliny chloroctové a zahříváno 3 hodiny na 70 °C. Produkt po ochlazení oddělen, promyt ethanolem a vodou. Kapacita: 1,5 mmol $-\text{COOH}/\text{g}$, botnavost: 4,2 g vody/g.

Příklad 6

3-trimethylamino-2-hydroxypropyl derivát celulosy

K 110 d. chlorbenzenu, 2 d. kyseliny olejové a 1 d. 50% vodného roztoku hydroxidu sodného přidáno za míchání 100 d. mokré perlové celulosy (obsah vody 85 %), zahřáto na 60 °C a přidáno 26, 1 d. 3-chlor-2-hydroxypropyl-trimethylamonium chloridu. Po 1 hodině přidáno 10,2 d. 50% vodného roztoku hydroxidu sodného a při 60 °C mícháno ještě 5 hodin. Produkt oddělen, promyt ethanolem a vodou. Kapacita: 1,0 mmol $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}/\text{g}$, botnavost: 5,6 g vody/g.

Příklad 7

3-trimethylamino-2-hydroxypropyl derivát celulosy

K 85 d. chlorbenzenu, 1,3 d. kyseliny olejové přidáno 100 d. mokré perlové celulosy (obsah vody 85 %) a pak 6,1 d. práškového hydroxidu sodného a 1 hodinu mícháno při teplotě místnosti. Pak přidáno 52,2 d. 50% vodného roztoku 3-chlor-2-hydroxypropyl-trimethylamonium chloridu a při 60 °C mícháno 5 hodin. Produkt oddělen, promyt ethanolem a vodou. Kapacita: 1,0 mmol $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}/\text{g}$, botnavost: 5,8 g vody/g.

Příklad 8

2-diethylamino derivát celulosy

K 120 d. lakového benzínu a 3,2 d. roztoku smáčedla sulfonanového typu (dodecylbenzensulfonan sodný) a 100 d. mokré síťované celulosy (obsah vody 76 %) přidáno 38,4 d. hydrochloridu 2-diethylamino-ethylchloridu a 1 hodinu mícháno při 40 °C. Pak přidáno 38 d. 50% vodného roztoku hydroxidu sodného a mícháno 5 hodin při 60 °C. Produkt oddělen, promyt ethanolem a vodou. Kapacita: 2,85 mmol $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{g}$, botnavost: 4,2 g vody/g.

Příklad 9

3-diethylamino-2-hydroxypropyl derivát celulosy

Ke 104 d. lakového benzínu přidáno 100 d. mokré síťované perlové celulosy (obsah vody 76 %), 3,2 d. kyseliny olejové a 19,4 d. práškového hydroxidu sodného. Po 1 hodině míchání při teplotě místnosti přidáno 45,2 d. hydrochloridu 1-chlor-2-hydroxy-3-diethylaminopropanu a mícháno 5 hodin při 90 °C. Po ochlazení produkt oddělen, promyt ethanolem a vodou. Kapacita: 0,96 mmol $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{g}$, botnavost: 4,0 g vody/g.

Příprava 1-chlor-2-hydroxy-3-diethylaminopropanu hydrochloridu

Směs 50 d. diethylaminu, 64,4 d. 1-chlor-2,3-epoxypropanu a 2,1 d. vody míchána 6 hodin při teplotě 28 až 30 °C. Reakční směs pak za chlazení neutralizována 161 d. 15,5% kyseliny chlorovodíkové a na rotační vakuové odparce pak odpařena do sucha.

P ř í k l a d 10

3-diethylamino-2-hydroxypropyl derivát celulosy

K 116 d. chlorbenzenu a 3,2 d. kyseliny olejové a 19,4 d. 50% vodného roztoku hydroxidu sodného přidáno 100 d. mokré síťované celulosy (obsah vody 76 %). Po 1 hodině míchání při teplotě místnosti přidáno 37,1 d. 1,1-diethyl-3-hydroxyazetidinium chloridu a mícháno 5 hodin při 90 °C. Po ochlazení produkt oddělen, promyt ethanolem a vodou. Kapacita: 0,91 mmol $-N(C_2H_5)_2/g$, botnavost: 4,0 g vody/g.

Příprava 1,1-diethyl-3-hydroxy-azetidinium chloridu

K 50 d. diethylaminu a 2,1 d. vody přidáno za míchání během 30 minut 64,3 d. 1-chlor-2,3-epoxypropanu a 6 hodin udržována teplota na 25 až 30 °C. Po 48 hodinách stání při teplotě místnosti přidáno za míchání 35 d. etheru. Vyloučený krystalický produkt oddělen a promyt etherem: 94 d.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby nerozpustných derivátů celulosy modifikací sférické regenerované celulosy reakcí s alkylačním činidlem v přítomnosti hydroxidu alkalického kovu, vyznačený tím, že se reakce provádí v heterogenním prostředí tvořeném vodnou fází, která je převážně obsažena v částech celulosy a fází organickou, v množství větším než 30 % hmot. na celulosu, přičemž organickou fází, která se nemísí s vodou a je inertní k reagujícím složkám je kapalina nebo směs kapalin vybraných ze skupiny alifatických uhlovodíků jako jsou benzíny, aromatické uhlovodíky jako jsou toluen, xylen nebo jejich halogenderiváty jako je tetrachlormethan, monochlorbenzen a s výhodou v přítomnosti 0,01 až 3 % smáčedla.