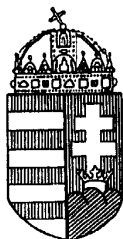


(19) Országkód:

HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

201 780 B

(22) Bejelentés napja: 1987.11.04.

(21) 4949/87

(33) PL

(32) 1986.11.04.

(31) P 262 210

(51) Int Cl⁵

C 08 B 31/12

(41) (42) Közzététel napja: 1989.05.29.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990.12.28. SZKV/1990.12.

(72) Feltalálók:

Brzozowski Zbigniew, Kaczorowski Janusz,
Sobczak Włodzimierz, Pietrzak Bogdan,
Varsó, Nowak Maciej, Sopot, Horbachewski
Andrzej, Gdansk, Pietraszewski Jerzy,
Strzesniewski Marian, Wrocław (PL)

(73) Szabadalmaz:

Politechnika Warszawska, Varsó (PL)

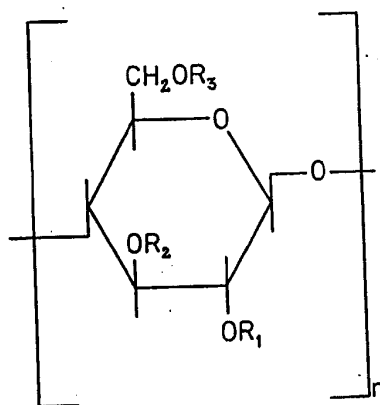
(54) ELJÁRÁS KEMÉNYÍTŐ-2,3-(DIHIDROXI-PROPI)-ÉTER ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás (I) általános képletű keményítő-2,3-(dihidroxipropil)-éter előállítására, ahol

R₁, R₂ és R₃ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy CH₂CH(OH)CH₂(OH) csoport, ahol a helyettesítési fok 0,5–3 közötti, amely-

nél a keményítőt 10:1–1:10 közötti tömegarányban 3-klór-1,2-propándiollal reagáltatják, 10:1–1:10 közötti — keményítőre vonatkoztatott — tömegarányú lúgot tartalmazó vizes oldatban, 20–120 °C közötti hőmérsékleten.



(I)

A leírás terjedelme: 3 oldal, 1 ábra

HU 201 780 B

A jelen találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű keményítő-2,3-(dihidroxipropil)-éter előállítására, ahol

R₁, R₂ és R₃ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy CH₂CH(OH)CH₂(OH) csoport, ahol a helyettesítési fok 0,5–3 közötti.

A vegyület felhasználási területei: tixotropiás adalék vinil- és cellulóztartalmú festékekben, védőgél bányászatban a fűrőlyuknál, appretura adalék a textiliparban.

A keményítő módosításának eddig ismert módszere szerint a keményítőt 1,2-epoxi-3-klór-propánnal reagáltatták, az így kapott polimer azonban a keményítő (dihidroxipropil)- és klór-(hidroxipropil)-étereinek a keveréke volt.

jelentős mennyiségű keményítő-3-klór-2-(hidroxipropil)-éter jelenléte a reakciótermékben azonban csökkenti a kapott termék oldhatóságát, ami jelentősen leszűkíti annak ipari gyakorlati alkalmazási területét.

A Prum, Pot. Ravin 1975, 25/5, 298–302 [C.A. 83, 195, 618 b] irodalmi helyen szintén keményítő és 1,2-epoxi-3-klór-propán reakcióját írják le lúgos közegben. A reakcióban azonban térhálós termékek keletkeznek, amelyek csak kevésbé vagy egyáltalán nem oldódnak vízben. Ezért ezek a termékek nem alkalmazhatók festékekben sűrítőszerként.

A keményítő (dihidroxipropil)-származéka keletkezik a keményítő és az 1,2-epoxi-3-hidroxipropán reakciójából is, alkáli fémhidroxid vizes és/vagy alkoholos oldatában.

Ennek a módszernek szintén az a legnagyobb hátránya, hogy az éppen keletkező polimerek térhálósodnak, ami megnehezíti a technológiai eljárás kivitelezését, különösen ha a keményítőben több hidroxilcsoporttal helyettesített glukózgyűrűt tartalmazó termék előállítása a cél. A folyamatban a részleges térhálósodás szintén lényegesen leszűkíti az ipari alkalmazás területét.

Ezenkívül, a keményítő-(dihidroxipropil)-származékai előállításának eddig ismert módszerei nem biztosítják homogen kémiai összetételű polimerek előállítását, így ezeket festékek sűrítésére nem lehet használni. A keményítő 2,3-(dihidroxipropil)-éterének a jelen találmány szerinti előállításánál nem tapasztalhatók a fent említett hátrányok.

A találmány szerinti eljárásnál a keményítőt 3-klór-1,2-propándiollal reagáltatjuk. A reakciót vizes lúgos oldatban végezzük, a keményítő tömegéhez viszonyított 10:1–1:10 tömegarányban 3-klór-1,2-propándiollal. Lúgként előnyösen nátrium-karbonát, trinátrium-ortofoszfát vagy dinátrium-tetraborát használható, a keményítőhöz viszonyítva 10:1–1:10 tömegarányban.

A reakcióhőmérséklet 20–120 °C. A jelen találmány szerint végzett reakció terméke egységes kémiai szerkezetű polimer, amely kielégítően oldódik vízben, és a folyamatban nem jön létre térhálósodás.

A jelen találmány szerinti módszert az alábbi példákban részletesen ismertetjük.

1. példa

20 g keményítőt és 50 g vizet egy 250 cm³-es,

keverővel, csepegtető tölcseres visszafolyató hűtővel és hőmérővel ellátott háromnyakú lombikba helyezünk. A lombik tartalmát erélyes keverés közben 100 °C-ra melegítjük, míg homogén oldatot kapunk. Lassan, folytonos keverés mellett 60 g 50 tömeg%-os dinátrium-tetraborát oldatot csepegtetünk az elegyhez. Ezután, folytonos keverés közben 22 g 3-klór-1,2-propándiolt csepegtetünk a reakcióelegyhez olyan lassan, hogy a hőmérséklete ne emelkedjen 120 °C fölé. A 3-klór-1,2-propándiol teljes beadagolása után a reakcióelegyet még két órát melegítjük 110–120 °C-on, amíg a semleges reakció végbemegy. A kapott termékben a keményítő glukóz gyűrűiben a hidroxilcsoportra vonatkozó elméleti helyettesítési fok 1,6.

A termék sűrűsége 1,12 g/cm³, viszkozitása 13870 mPas. A kapott termék emulziós festékhez adva határozott tixotrop hatást mutat.

2. példa

20 g keményítőt és 6 g nátrium-karbonát 74 g vízzel készített oldatát egy 250 cm³-es, keverővel, csepegtető tölcseres visszafolyató hűtővel és hőmérővel ellátott háromnyakú lombikba teszünk. A lombik tartalmát erélyes keverés közben 100 °C-ra melegítjük, amíg homogén oldatot nyerünk. Ekkor lassan, folytonos keverés mellett 14 g 3-klór-1,2-propándiolt csepegtetünk a reakcióelegyhez, ügyelve, hogy a hőmérséklete ne emelkedjen 120 °C fölé. A 3-klór-1,2-propándiol teljes beadagolása után a reakcióelegyet még két órán át melegítjük 110–120 °C-on, míg a semleges reakció végbemegy. A kapott termékben a keményítő glukóz gyűrűiben a hidroxil-csoportra vonatkoztatott elméleti helyettesítési fok 1,0. A termék sűrűsége 1,10 g/cm³, viszkozitása 1200 mPas. A kapott termék textilipari appretúra adalékként nagyon hatásos.

3. példa

20 g keményítőt, 20 g trinátrium-ortofoszfátot és 60 g vizet egy 250 cm³-es, keverővel, csepegtető tölcseres visszafolyató hűtővel és hőmérővel ellátott háromnyakú lombikba teszünk. A lombik tartalmát erélyes keverés közben 100 °C-ra melegítjük, míg homogén oldatot nyerünk. Ekkor lassan, folytonos keverés közben 42 g 3-klór-1,2-propándiolt csepegtetünk a reakcióelegyhez, ügyelve, hogy a hőmérséklet ne emelkedjen 120 °C fölé.

A 3-klór-1,2-propándiol teljes beadagolása után a reakcióelegyet még két órát melegítjük 110–120 °C-on, amíg a semleges reakció végbemegy. A kapott termékben a keményítő glukóz gyűrűiben a hidroxil-csoportra vonatkozó elméleti helyettesítési fok 3,0. A termék sűrűsége 1,26 g/cm³, viszkozitása 34.000 mPas.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás (I) általános képletű keményítő-2,3-(dihidroxipropil)-éter előállítására, ahol

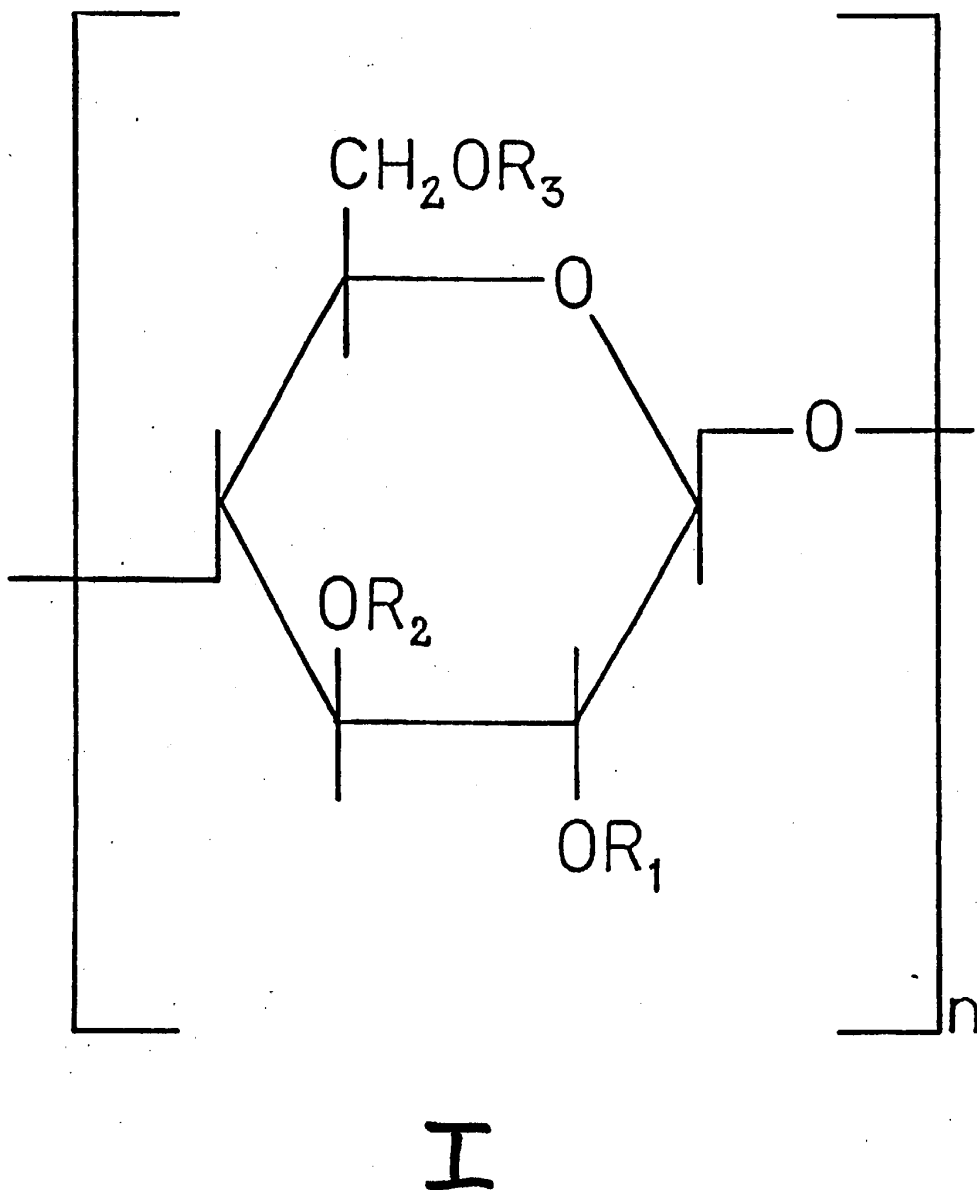
R₁, R₂ és R₃ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy CH₂CH(OH)CH₂(OH) csoport, ahol a helyettesítési fok 0,5–3 közötti, azzal jellemezve, hogy a keményítőt 10:1–1:10 közötti tö-

3

megarányban 3-klór-1,2-propándiollal reagáltatjuk, 10:1–1:10 közötti — keményítőre vonatkoztatott — tömegarányú lúgot tartalmazó vizes oldatban, 20–120 °C közötti hőmérsékleten.

4

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy lúgként nátrium-karbonátot, trinátrium-ortofoszfátot vagy dinátrium-tetraaborátot használunk.



Kiadja: Országos Találmányi Hivatal, Budapest
Felelős kiadó: dr. Szvoboda Gabriella

KÓDEX