



# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

**261537**  
(11) (B1)

[51] Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 B 16/00

[22] Prihlášené 22 12 86  
[21] (PV 9742-86.N)

[40] Zverejnené 15 07 88

[45] Vydané 15 05 89

(75)

Autor vynálezu

DAŠKO LUBOMÍR ing., BEREK DUŠAN ing. CSc.,  
NOVÁK IVAN ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy mikročastíc celulózy guľovitého tvaru

1

2

Účelom spôsobu prípravy mikročastíc celulózy guľovitého tvaru je zlepšenie vlastností celulóзовých materiálov pre využitie v separačných procesoch. Účel sa dosiahne tým, že sa vodný roztok xantogenátu celulózy disperguje v ropnom oleji s kinematickou viskozitou 4,5 až 45 mm<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup> meranou pri teplote 98 °C a za miešania pri teplote 5 až 30 °C sa celulóza regeneruje. Možno použiť aj ropný olej s prímiesami 0,2 % obj. polymetylsiloxánu a/alebo 0,1 až 2 % obj. sukcinimidov a/alebo 0,05 až 1 % obj. tenzidu. Spôsob prípravy mikročastíc celulózy guľovitého tvaru môže nájsť použitie v organickej chémii.

Vynález sa týka spôsobu prípravy mikročastíc celulózy guľovitého tvaru.

Je známych niekoľko spôsobov prípravy sférickej celulózy z vodných roztokov xantogenátu celulózy. Podstatou väčšiny spôsobov prípravy je rozdispergovanie vodného roztoku xantogenátu celulózy v kvapalinách, ktoré sa nemiešajú s vodou, ako napr. minerálne oleje alebo organické rozpúšťadlá. V prípade využitia minerálnych olejov ako dispergačného média sa celulóza najskôr regeneruje tepelnou koaguláciou vodného roztoku xantogenátu celulózy pri teplotách 30 až 100 °C a dokončí sa kyselinou (CS AO č. 172 640), alebo sa regeneruje priamo kyselinou (US pat. č. 3 597 350).

Pri tepelnej koagulácii vodných roztokov xantogenátu celulózy sa používajú oleje s kinematickou viskozitou 100 až 300 mm<sup>2</sup> . s<sup>-1</sup>. Rozmery dispergovaných častíc sa regulujú predovšetkým viskozitou dispergačného média. Intenzita miešania a prítomnosť povrchovo aktívnej látky majú len druhotný vplyv. Proces tepelnej koagulácie vodných roztokov xantogenátu celulózy je energeticky náročný.

Ďalej je známy spôsob prípravy partikulovej celulózy dispergáciou roztoku xantogenátu celulózy v kvapaline, ktorá sa s vodou nemieša, o hustote 1 až 1,2 g . cm<sup>-3</sup> a celulóza sa regeneruje tepelnou koaguláciou (CS AO č. 210 703).

Nevýhodou tohto spôsobu prípravy sú opäť vyššie nároky na energiu. Regenerácia celulózy sa dá uskutočniť aj vymývaním xantogenánových skupín nadbytkom vody o teplote 5 až 100 °C, s výhodou 70 až 100 °C (CS AO č. 210 701).

Nevýhodou tohto postupu prípravy je problém s likvidáciou vymytých xantogenánových skupín.

Pri iných spôsoboch prípravy sférickej celulózy sa vodný roztok xantogenátu celulózy pretláča veľkou rýchlosťou do roztoku kyseliny (JP pat. č. 7 321 718, JP pat. číslo 7 360 753).

Nevýhodou tohto spôsobu je, že rozmer častíc je tiež väčší ako 80 μm, že vyžaduje značné nároky na technické zariadenie.

Uvedené nevýhody v podstatnej miere odstraňuje spôsob prípravy mikročastíc celulózy guľovitého tvaru, ktorého podstata spočíva v tom, že sa vodný roztok xantogenátu celulózy disperguje v ropnom oleji s kinematickou viskozitou 4,5 až 45 mm<sup>2</sup> . s<sup>-1</sup> meranou pri teplote 98 °C a za stáleho miešania pri teplote 5 až 30 °C sa celulóza regeneruje. Možno použiť aj ropný olej s prímiesami 0,2 % obj. polymetylsiloxánu a/alebo 0,1 až 2 % obj. sukcinimidov a/alebo 0,05 až 1 % obj. tenzidu.

Rozpustnosť org. kyselín a dokonca i rozpustnosť minerálnych kyselín v olejoch postačuje na to, aby sa vykonala regenerácia celulózy v kvapôčkach vodného roztoku xantogenátu celulózy. Molekuly kyseliny rozpustené v oleji difundujú do kvapôčiek

vodného roztoku xantogenátu celulózy. Tým sa poruší počiatočná rovnováha, v oleji sa rozpustí ďalšia kyselina a celý proces sa opakuje pokiaľ neprebehne úplná regenerácia celulózy.

Výhodou použitého dispergačného systému je účinné dispergovanie vodného roztoku xantogenátu celulózy nenáročné na prístrojové vybavenie. Priama regenerácia celulózy kyselinami pri teplote v rozmedzí 5 až 30 °C tiež znižuje nároky na energiu v procese prípravy. Týmto spôsobom možno získať mikrosférické častice celulózy s rozmermi menšími ako 50 μm.

#### Príklad 1

Do dispergačného média zloženého zo 600 mililitrov ropného motorového oleja s kinematickou viskozitou 9,6 mm<sup>2</sup> . s<sup>-1</sup> meranou pri teplote 98 °C, pridáme 200 ml vodného roztoku xantogenátu celulózy, ktorý obsahuje 8 % hmot. celulózy a 6 % hmot. hydroxidu sodného. Miešaním pri 60 otáčkach za minútu pri teplote 15 °C sa vytvorí disperzia, z ktorej sa celulóza regeneruje prikvapávaním 99 % hmot. roztoku kyseliny octovej. Kyselina sa pridáva dovtedy, kým sa pôvodne červenohnedá disperzia roztoku xantogenátu celulózy zafarbí do bledohneda a začnú vypadávať mikročastice celulózy guľovitého tvaru, resp. dovtedy, kým pH zmesi klesne pod 6. Vzniknuté mikrogulôčky sa premyjú 520 ml chloridu uhličitého, 210 ml 96 % hmot. etanolu a 180 ml vody. Získa sa 150 g vlhkej celulózy guľovitého tvaru s obsahom sušiny 10,2 % hmot. s rozmermi pod 50 μm.

#### Príklad 2

Do 600 ml ropného oleja s kinematickou viskozitou 4,5 mm<sup>2</sup> . s<sup>-1</sup> meranou pri teplote 98 °C s obsahom 0,1 % obj. sukcinimidu, 0,05 % obj. dodecylbenzénsulfónanu sodného sa pridá 100 ml vodného roztoku xantogenátu celulózy, ktorý obsahuje 7,5 % hmot. celulózy a 6 % hmot. hydroxidu sodného. Miešaním pri 60 otáčkach za minútu pri teplote 5 °C sa vytvorí disperzia a za stáleho miešania sa pridá po kvapkách 25 % hmot. vodný roztok kyseliny sírovej. Vzniknuté mikrogulôčky premyjeme 520 ml chloridu uhličitého, 210 ml 96 % hmot. etanolu a 140 mililitrami vody a získa sa 75 g vlhkej celulózy guľovitého tvaru s obsahom sušiny 9,8 percenta hmot. s rozmermi menej ako 50 μm.

#### Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako dispergačné médium sa použije 1 200 ml ropného oleja s kinematickou viskozitou 11 mm<sup>2</sup> . s<sup>-1</sup> meranou pri teplote 98 °C. Pridá sa 300 ml vodného roztoku xantogenátu celulózy, ktorý obsahuje 7 % hmot.

celulózy a 5,5 % hmot. hydroxidu sodného. Miešaním pri teplote 21 °C sa vytvorí disperzia a celulóza sa regeneruje 30 % hmot. kyselinou mravčou. Získa sa 225 g vlhkej celulózy guľovitého tvaru s obsahom sušiny 9 % hmot. s rozmermi pod 50  $\mu\text{m}$ .

#### Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 2 s tým rozdielom, že ako dispergačné médium sa použije 600 ml ropného oleja s kinematickou viskozitou 14  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  meranou pri teplote 98 °C. Pri 60 otáčkach za minútu sa pridá 200 ml vodného roztoku xantogenátu celulózy, ktorý obsahuje 6 % hmot. celulózy a 4 % hmot. hydroxidu sodného. Zo vzniknutej disperzie sa celulóza regeneruje za stáleho miešania pri teplote 25 °C pridávaním po kvapkách 35 % hmot. kyseliny trihydrogénfosforečnej. Získa sa 150 g vlhkej celulózy guľovitého tvaru s obsahom sušiny 7,8 percenta hmot. s rozmermi menej ako 50 mikrometrov.

#### Príklad 5

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že 600 ml dispergačného média je zložených z ropného oleja s obsahom 0,2 % obj. polymetylsiloxánov, 2 % obj. sukcinimidov a 1 % obj. tenzidu. Dispergačné médium má kinematickú viskozitu 45  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pri teplote 98 °C. Počas miešania pri 60 otáčkach za minútu sa pridá 200 ml vodného roztoku xantogenátu celulózy, ktorý obsahuje 6,8 % hmot. celulózy a 5 % hmot. hydroxidu sodného. Zo získanej disperzie sa celulóza regeneruje pri teplote 30 °C vodným roztokom kyseliny chlorovodíkovej s

koncentráciou 2 mólov  $\cdot \text{l}^{-1}$ , ktoré sa pridáva po kvapkách za stáleho miešania. Získa sa 150 g vlhkej celulózy guľovitého tvaru s obsahom sušiny 7,5 % hmot. s rozmermi pod 50  $\mu\text{m}$ .

Pre porovnanie doteraz známych spôsobov prípravy mikročastíc celulózy guľovitého tvaru z vodných roztokov xantogenátu celulózy s nami navrhovaným spôsobom prípravy uvádzame nasledovný príklad (CS AO č. 172 640):

#### Príklad 6

100 g vodného roztoku xantogenátu celulózy, ktorý obsahuje 8,2 % hmot. celulózy a 6 % hmot. hydroxidu sodného sa suspenduje v 400 ml transformačného oleja v litrovej sulfonáčnej banke pri 460 otáčkach za minútu pri teplote 20 °C. Suspenzia sa za stáleho miešania zahrieva 1,5 hodiny na teplotu 90 °C, odsaje sa a ihneď sa premyje 96 % hmot. etanolom. Rozklad xantogenátu celulózy sa dokončí jednohodinovým miešaním v roztoku 20 ml 99 % hmot. kyseliny octovej a v 80 ml 96 % hmot. etanolu. Po dôkladnom premytí benzénom, etanolom, vodou sa suší pri tlaku 5 kPa a získa sa 32,8 mililitra [sypný objem] makropórovitých guľôčok. Frakcia s rozmermi 0,35 až 0,15 milimetra predstavuje 85 % obj.

Spôsob prípravy mikročastíc celulózy guľovitého tvaru môže nájsť použitie v organickej chémii pri príprave náplní kolón kvapalinovej chromatografie pre analytické i preparatívne separácie. Mikročastice sa môžu použiť priamo alebo po fyzikálnej a chemickej úprave ako nosič iónovymenných, chelátotvorných a pod. funkčných skupín.

#### PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob prípravy mikročastíc celulózy guľovitého tvaru dispergáciou vodného roztoku xantogenátu celulózy v minerálnom oleji a následnou kyslou regeneráciou celulózy, vyznačujúci sa tým, že sa vodný roztok xantogenátu celulózy disperguje v ropnom oleji s kinematickou viskozitou 4,5 až 45  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , meranou pri teplote 98 °C za

miešania pri teplote 5 až 30 °C sa celulóza regeneruje.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa pridá k ropnému oleju 0,2 % obj. polymetylsiloxánu a/alebo sukcinimidu v množstve 0,1 až 2 % obj. a/alebo tenzidu v množstve od 0,05 až 1 % obj.