

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

238884

(11)

(B1)

{51} Int. Cl.⁴
D 21 C 3/02

(22) Prihlášené 10 11 83
(21) {FV 8304-83}

(40) Zverejnené 15 05 85

(45) Vydané 15 05 87

[75]

Autor vynálezu

EBRINGEROVÁ ANNA ing., CSc., ANTAL MIROSLAV ing. CSc.,
ŠIMKOVIC IVAN ing., BRATISLAVA

[54] Spôsob prípravy katiónaktívnych hemicelulóz

1

2

Vynález sa týka prípravy katiónaktívnych hemicelulóz. Podstata prípravy spočíva v tom, že sa drevné piliny aktivujú 3,5 až 25 percentným vodným roztokom hydroxidu sodného alebo 5 až 30 %-ným vodným roztokom hydroxidu draselného pri teplote 15 až 30 °C po dobu 30 až 120 minút, za tým sa alkylujú 10 až 50 %-ným vodným roztokom 3-chlór-2-hydroxypropyltrimetylamónium-chloridu pri teplote 40 až 70 °C po dobu 1 až 4 h pri váhovom pomere drevné piliny : hydroxid sodný alebo hydroxid draselný : alkylačné činidlo 1 : 0,3 až 1,5 : 0,7 až 3,0 a z modifikovaných pilín sa získajú extrakciou vodou a následne 5 až 10 %-ným vodným roztokom hydroxidu sodného alebo hydroxidu draselného. Vynález má využitie v priemysle celulózo-papierenskom, textilnom, chemickom a farmaceutickom.

Vynález sa týka spôsobu prípravy kationaktívnych hemicelulóz.

Postupy modifikácie hemicelulóz, izolovaných z rôznych zdrojov, alkanolamínmi a epichlórhydrínom v alkalickom prostredí, poskytujú kationaktívne preparáty s filmotvornými a flokulačnými vlastnosťami (US pat. 3 833 527; US pat. 3 832 313). Prakticky sa tieto postupy zatiaľ nevyužívajú pre nedostatočnú komerčnú dostupnosť východiskovej suroviny — hemicelulóz, ktorých výroba nie je po ekonomickej stránke uspokojivo vyriešená.

Izolácia hemicelulóz z efluentov, vznikajúcich pri várke dreva, bielení, zušľachtovaní a mercerizácii buničiny, je energeticky náročná pre ich nízku koncentráciu v uvedených roztokoch. Z drevnej hmoty sa hemicelulózy izolujú extrakciou zriedenými roztokmi alkálií len vo veľmi malých výťažkoch, značne kontaminované lignínom. Vyššie výťažky a čistota hemicelulóz sa dosiahne len po predchádzajúcej delignifikácii, čím sa súčasne zvýšia výrobné náklady hemicelulóz.

Uvedené nevýhody v podstatnej miere odstraňuje spôsob prípravy kationaktívnych hemicelulóz, ktorého podstata spočíva v tom, že sa ako východiskový materiál použijú drevné piliny, ktoré sa po aktivácii 3,5 až 25 %-ným vodným roztokom hydroxidu sodného alebo 5 až 30 %-ným vodným roztokom hydroxidu draselného pri teplote 15 až 30 °C a po dobu 30 až 120 minút za miešania alkyluje pôsobením 10 až 50 %-ného vodného roztoku 3-chlór-2-hydroxypropyltrimetylamóniumchloridu pri váhovom pomere drevné piliny : hydroxid sodný alebo draselný : alkylačné činidlo 1 : 0,3 až 1,5 : 0,7 až 3,0 pri teplote 40 až 70 °C po dobu 1 až 4 h.

Reakcia sa zastaví pridaním 0 až 96 %-ného vodného etylalkoholu a modifikované piliny sa premývajú vodou alebo 70 až 90 percentným vodným etylalkoholom do neutrálnej reakcie, prípadne sa neutralizujú zriedeným roztokom kyseliny chlór vodíkovej. Z vodných premývacích roztokov sa hemicelulózy získajú zrážaním v dvojnásobnom objeme 96 %-ného etylalkoholu, premývaním zrazeniny 70 až 90 %-ným vodným etylalkoholom a vysušia sa.

Z modifikovaných etylalkoholom premývaných pilín sa získajú extrakciou vodou alebo 5 až 10 %-nými vodnými roztokmi hydroxidu sodného alebo draselného. Z extraktov sa izolujú zrážaním v prebytku etylalkoholu už vyššie opísaným spôsobom.

Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy kationaktívnych hemicelulóz oproti iným spôsobom je, že predmetný spôsob je ekonomicky efektívnejší, pretože ako surovinu používa hemicelulózy v ich natívnej forme, bez ich predchádzajúcej izolácie z lignocelulózových materiálov.

Týmto spôsobom je možné využiť odpady z mechanického a chemického spracovania drevnej hmoty vo forme pilín, múčky, drte

ako aj odpad poľnohospodárskych rastlín (sláma, kukuričné šúpolie a pod.). Získa sa 40 až 75 % v dreve prítomných hemicelulóz vo forme vodo- a alkaliorozpustných kationaktívnych hemicelulóz.

V prípade použitia listnatých drevín a jednoročných rastlín sa získajú kationaktívne hemicelulózy xylánového typu. Lignocelulózový zbytok po extrakcii hemicelulóz má vlastnosti silne bázičného iónomeniča s výmennou kapacitou 0,1 až 0,5 mmol/g.

Príklad 1

5 kg vzduchosuchých bukových pilín sa aktivuje 41,3 l 3,5 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného za miešania pri teplote 15 °C po dobu 30 minút. Potom sa za stáleho miešania piliny alkylujú 7,5 l 50 %-ného vodného roztoku 3-chlór-2-hydroxypropyltrimetylamóniumchloridu pri teplote 50 °C po dobu 2 h.

Modifikované piliny sa premývajú vodou do neutrálnej reakcie na fenoltaleín, 96 percentným etylalkoholom a vysušia na vzduchu. Z vodného roztoku sa po jeho zahustení na jednu desatinu pôvodného objemu vyzrážajú hemicelulózy pridaním dvojnásobného objemu 96 %-ného etylalkoholu a vysušia pri tlaku 3 kPa a teplote 60 °C. Získa sa 7,8 % vodorozpustných kationaktívnych hemicelulóz s obsahom dusíka 0,85 percenta.

Pôsobením 15 l 5 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného na modifikované piliny sa vyextrahujú alkaliorozpustné kationaktívne hemicelulózy. Z extraktu sa získajú po dialýze alkálií lyofilizáciou vo výťažku 4,6 % s obsahom dusíka 0,61 %.

Lignocelulózový zbytok po extrakcii vo výťažku 51,0 % má obsah dusíka 0,10 %.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako východiskový materiál sa použijú piliny hrabového dreva, na aktiváciu sa použije 4,7 l 25 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného a doba 120 minút a na alkyláciu 37,5 l 10 %-ného vodného roztoku 3-chlór-2-hydroxypropyltrimetylamóniumchloridu pri 60 °C po dobu 4 h. Reakcia sa zastaví pridaním 5 %-ného vodného roztoku kyseliny chlór vodíkovej do neutrálnej reakcie a modifikované piliny sa premývajú vodou.

Výťažok vodorozpustných kationaktívnych hemicelulóz je 5,6 % s obsahom dusíka 0,46 percenta a alkaliorozpustných 12,0 % s obsahom dusíka 0,35 %.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa ako východiskový materiál použijú smrekové piliny, na aktiváciu 28 l

5 %-ného vodného roztoku hydroxidu draselného pri teplote 30 °C po dobu 2 h. Na alkyláciu sa použije 31 l 50 %-ného vodného roztoku 3-chlór-2-hydroxypropyltrimetyl-amóniumchloridu pri teplote 70 °C po dobu 1 h.

Reakcia sa zastaví pridaním 36 l 96 %-ného etylalkoholu. Modifikované piliny sa premývajú 70 %-ným vodným etylalkoholom do neutrálnej reakcie na fenolftaleín. Vodorozpustné kationaktívne hemicelulózy sa získajú extrakciou modifikovaných pilín vodou pri hydromodule 1 : 10 po dobu 2 h vo výťažku 11,8 % s obsahom dusíka 1,9 % a alkalirozpustné kationaktívne hemicelulózy extrakciou zvyšku 10 %-ným vodným roztokom hydroxidu draselného vo výťažku 8,9 % s obsahom dusíka 0,95 %.

Lignocelulózový zvyšok má obsah dusíka 0,21 %.

Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 3 s tým rozdielom, že sa ako východiskový materiál použije zmes listnatých a ihličnatých pilín, na aktiváciu 19,5 l 30 %-ného vodného roz-

toku hydroxidu draselného pri teplote 30 °C po dobu 30 minút a na alkyláciu sa použije teplota 40 °C a doba 4 h.

Výťažok vodorozpustných kationaktívnych hemicelulóz je 10,6 % s obsahom dusíka 2,08 % a alkalirozpustných 14,7 % s obsahom dusíka 0,68 %.

Lignocelulózový zvyšok má obsah dusíka 0,56 %.

Kationaktívne hemicelulózy sú rozpustné vo vode a zriedených roztokoch alkálií a majú obsah dusíka od 0,8 do 2,0 %, čo zodpovedá výmennej kapacite 0,6 až 1,4 mmol na gram. Vyznačujú sa vlastnosťami silne bázického iónomeniča, flokulačnými a adhezívnymi vlastnosťami. To umožňuje ich široké uplatnenie v rôznych technických aplikáciach, v priemysle celulózo-papierenskom, textilnom, chemickom a farmaceutickom.

Kationaktívne hemicelulózy sú vhodné ako prídavné činidlo pri výrobe papiera na zlepšenie niektorých fyzikálno-chemických a mechanických vlastností, na zvýšenie retencie plnidiel, glejov, krátkych vlákien a aniónaktívnych prísad. Majú vlastnosti adsorbentov reaktívnych farieb a zvýšenú odolnosť voči biodegradácii.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy kationaktívnych hemicelulóz vyznačený tým, že sa drevné piliny aktivujú 3,5 až 25 %-ným vodným roztokom hydroxidu sodného alebo 5 až 30 %-ným vodným roztokom hydroxidu draselného pri teplote 15 až 30 °C po dobu 30 až 120 minút, zatým sa alkylujú 10 až 50 %-ným vodným roztokom 3-chlór-2-hydroxypropyltrimetyl-

amóniumchloridu pri teplote 40 až 70 °C po dobu 1 až 4 h pri váhovom pomere drevné piliny : hydroxid sodný alebo hydroxid draselný : alkylačné činidlo 1 : 0,3 až 1,5 : 0,7 až 3,0 a z modifikovaných pilín sa získajú extrakciou vodou a následne 5 až 10 %-ným vodným roztokom hydroxidu sodného alebo hydroxidu draselného.