



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00709**

(22) Data de depozit: **08/10/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/04/2017** BOPI nr. **4/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2014 BOPI nr. **4/2014**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ
NR.41 A, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **COSERI SERGIU, STR. RĂZBOIENI NR. 2,
BL. 452, SC. C, ET. III, AP. 4, IAȘI, IS, RO;**

• **BILIUTA GABRIELA, STR. DR. SAVINI
NR. 7, BL. R1, SC. C, PARTER, AP. 1, IAȘI,
IS, RO;**
• **ARDELEANU RODINEL,
BD. TUDOR VLADIMIRESCU NR. 16,
BL. P 14, SC. D, AP. 9, IAȘI, IS, RO;**
• **HARABAGIU VALERIA,
SAT VALEA LUPULUI,
COMUNA VALEA LUPULUI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 122817 B1; US 6716976 B1

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A 6-CARBOXIL CELULOZEI
PRIN OXIDAREA CU OXIGEN MOLECULAR**

Examinator: **dr. inginer BERCEANU ELISABETA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și
motivată, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de
invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii
hotărârii de acordare a acesteia

RO 129374 B1

Invenția se referă la un procedeu de oxidare selectivă cu oxigen molecular a fibrelor 6-carboxil celulozice, de tip viscoză, cu posibile aplicații biomedicale.

Modificarea la suprafață a fibrelor, în general, și, în special, a celor de natură celulozică, prin utilizarea unor metode chimice sau fizice, este un procedeu esențial pentru creșterea gradului de adsorbție a coloranților și a ionilor metalelor grele, și a încărcării cu sarcini la suprafața fibrelor, ca o consecință a introducerii grupărilor carboxilice în catena celulozei.

Procedeu de obținere a produsului numit 6-carboxil celuloză constă în introducerea selectivă a grupărilor carboxilice în catena celulozei prin oxidarea carbonului din poziția 6 a ciclului piranozic, în vederea creșterii gradului de adsorbție a coloranților și a ionilor metalelor grele, și încărcării cu sarcini la suprafața fibrelor necesare aplicațiilor de decontaminare a apelor reziduale/industriale, dar și a diferitelor procese din sfera medicală.

Sunt cunoscute în literatură procedee pentru introducerea selectivă a grupărilor carboxilice prin oxidarea carbonului din poziția 6 a ciclului piranozic din catena celulozei; printre primele se numără cele care folosesc oxizii de azot (NO_2 sau N_2O_4) [Zimnitsky D. S., Yurkshtovich T. L. și Bychkovsky P. M., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2004, 42, 4785], azotitul de sodiu sau azotatul de sodiu, reacție care se desfășoară în soluție de 85% H_3PO_4 [Kumar V. și Yang T., și Carbohydr. Polym. 2002, 48, 403], sau oxidarea în lichide ionice [Safaei-Ghomi J., Hajipour A. R. și Esmaeili M., și Dig. J. Nanomater. Bios. 2010, 5(3), 865].

Una dintre cele mai utilizate metode de oxidare selectivă a celulozei utilizează drept mediator de oxidare 2,2,6,6-tetrametil piperidina și N-oxil, un radical stabil, cunoscut și sub numele de TEMPO. În acest procedeu, pe lângă TEMPO, oxidarea mai necesită și prezența hipocloritului de sodiu, drept agent de oxidare propriu-zis, dar și bromura de sodiu, utilizată drept cocatalizator [Jetten J. M., Van Den Dool R. T. M., Van Hartingsveldt W., Van Wandelen M. T. R., US 6831173 B1, 2004; Jetten J. M., Van Den Dool R. T.M., Van Hartingsveldt W., Besemer A. C., US 6716976 B1, 2004; Fleury E., Vignon M., Gomez B. S., WO 2003035699 A1, 2002].

De asemenea, din brevetul RO 122817 B1 se cunoaște un procedeu de albire a pulpei de celuloză obținute din fibre naturale celulozice, cum ar fi cânepă, in, ramie etc., sau materiale celulozice, cum ar fi paie, stuf etc., prin oxidare catalitică cu polioxometalați, destinat obținerii hârtiei de calitate superioară. Procedeu conform documentului citat se realizează prin albirea în două etape: în prima etapă, pulpa de celuloză din fibre naturale celulozice sau materiale celulozice, în concentrație de 10...15%, se suspendă într-o soluție apoasă de peroxo-polioxometalați, de concentrație 0,005...0,01 g/ml, surfactant anionic 0,01...0,1% și apă oxigenată 1...3% față de pulpa de celuloză uscată, iar în a doua etapă, pulpa de celuloză se supune unei extracții alcaline prin suspendare într-o soluție de 0,2...2 N de NaOH, ce conține 0,5...4% apă oxigenată, pH-ul soluției fiind de 10,5...11,0.

Din brevetul US 6716976 B1 se cunoaște un procedeu de oxidare a celulozei, în care un compus nitroxilic este oxidat utilizând un agent de oxidare în prezența unui complex de metal tranzițional, cum ar fi Mn, Fe, Cu, și a unui agent de complexare, cum ar fi o poliamină sau o enzimă oxidativă, cu formarea unui ion de nitrozoni, care este utilizat în continuare pentru oxidarea selectivă a grupelor 6-hidroxi-metilenice ale celulozei la grupe de carbaldehidă și grupe de acid carboxilic.

Dezavantajul metodelor de oxidare amintite mai sus constă în aceea că se utilizează condiții de reacție dure (presiune înaltă, temperatură, agenți de reacție corozivi, reactivi scumpi), produsul principal de reacție este contaminat de prezența unor produși secundari care conțin azot (în cazul oxidării cu oxizii de azot), materialul de plecare (celuloza) suferă severe procese de depolimerizare, obținându-se astfel compuși cu un grad de polimerizare redus.

Problema tehnică pe care invenția urmărește să o rezolve constă în realizarea unui procedeu de preparare a 6-carboxil celulozei prin oxidarea unor fibre celulozice de tip viscoză, în care să se păstreze neschimbat gradul de polimerizare a acestora în urma oxidării.

RO 129374 B1

Soluția propusă în prezenta invenție constă în procedeul de obținere a 6-carboxil celulozei prin oxidarea cu oxigen molecular, caracterizat prin aceea că, într-un amestec 1:1 în volum de apă bidistilată și acetonitril, N-hidroxiftalimida și un cocatalizator, selectat dintre o sare a unui metal tranzitional, ca hexanitrat de ceriu amoniacal, sau clorură de cupru (II), menținut la temperatura camerei și presiune atmosferică, se imersează sub agitare energetică un amestec heterogen format din fibre celulozice de tip viscoză, se barbotează oxigen molecular pentru un timp de la 72 h până la 96 h, apoi fibrele celulozice oxidate sunt separate din amestec prin filtrare, spălate cu etanol, acetonă și apă bidistilată, și uscate la vid pentru 48 h.

Conținutul de grupări carboxilice se determină prin titrare potențiometrică, iar masa moleculară a fibrelor se determină viscozimetric.

Prin aplicarea procedeului conform invenției, se obține un produs cu posibile aplicații biomedicale, 6-carboxil celuloza, în condiții tehnice ieftine, nepoluante, cu puritate avansată și cu masa moleculară ridicată (grad de depolimerizare aproape inexistent).

Se prezintă, în continuare, două exemple de realizare a procedeului conform invenției:

Exemplul 1

Într-un balon de sticlă cu trei gâturi, cu o capacitate de 3 l, care conține un amestec de 1,2 l de apă bidistilată și acetonitril (50:50 vol), se introduc 10 g de fibre celulozice de tip viscoză (având densitatea liniară de 1,88 dtex, lungimea fibrei de 40 mm, diametrul fibrei de 14,3 μm , densitatea 1,50 g/cm^3 , gradul de polimerizare 308, masa moleculară 49957, indicele de cristalinitate 0,25). Vasul de reacție este prevăzut cu un circuit de alimentare cu oxigen gazos de la o butelie de oxigen. N-hidroxiftalimida (NHPI) (0,33 g) se adaugă în vasul de reacție, urmată apoi de adăugarea a 1,096 g de cocatalizator: hexanitrat de ceriu amoniacal, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (CAN). După adăugarea CAN, se deschide circuitul de barbotare a oxigenului. Întreg amestecul este ținut la temperatura camerei, sub agitare viguroasă, timp de 96 h. Instalația este prevăzută, de asemenea, cu un traseu de evacuare a suprapresiunii care se poate crea prin barbotarea oxigenului. După 96 h, reacția este stopată, fibrele fiind filtrate, spălate cu alcool etilic, acetonă și apă bidistilată, apoi uscate la vid pentru 48 h. Conținutul de grupări carboxilice introduse a fost determinat prin titrare potențiometrică, fiind egal cu 60 mmol/kg. Analiza de masă moleculară determinată viscozimetric a fost găsită ca fiind egală cu 45,881, ceea ce corespunde unei valori a gradului de polimerizare de aproximativ 285, comparativ cu valoarea masei moleculare a materialului de plecare de 49,957 (grad de polimerizare = 308).

Exemplul 2

Într-un balon de sticlă cu trei gâturi, cu o capacitate de 1 l, care conține un amestec de 200 ml de apă bidistilată și acetonitril (50:50 vol), se introduc 2 g de fibre celulozice de tip viscoză (având densitatea liniară de 1,88 dtex, lungimea fibrei de 40 mm, diametrul fibrei de 14,3 μm , densitatea: 1,50 g/cm^3 , gradul de polimerizare 308, masa moleculară 49957, indicele de cristalinitate 0,25). Vasul de reacție este prevăzut cu un circuit de alimentare cu oxigen gazos de la o butelie de oxigen. N-hidroxiftalimida (NHPI) (0,067 g) se adaugă în vasul de reacție, urmată apoi de adăugarea a 0,054 g de cocatalizator: clorură de cupru, CuCl_2 . După adăugarea CuCl_2 , se deschide circuitul de barbotare a oxigenului. Întreg amestecul este ținut la temperatura camerei, sub agitare viguroasă, timp de 72 h. Instalația este prevăzută, de asemenea, cu un traseu de evacuare a suprapresiunii care se poate crea prin barbotarea oxigenului. După 72 h, reacția este stopată, fibrele fiind filtrate, spălate cu alcool etilic, acetonă și apă bidistilată, apoi uscate la vid pentru 48 h. Conținutul de grupări carboxilice introduse a fost determinat prin titrare potențiometrică, fiind egal cu 75 mmol/kg. Analiza de masă moleculară determinată viscozimetric a fost găsită ca fiind egală cu 45,881, ceea ce corespunde unei valori a gradului de polimerizare de aproximativ 285, comparativ cu valoarea masei moleculare a materialului de plecare de 49,957 (grad de polimerizare = 308).

1

Revendicare

3

5

7

9

Procedeu de preparare a 6-carboxil celulozei prin oxidarea cu oxigen molecular, **caracterizat prin aceea că**, într-un amestec 1:1 în volum de apă bidistilată și acetonitril, N-hidroxiftalimida și un cocatalizator, selectat dintre o sare a unui metal tranzițional, ca hexanitrat de ceriu amoniacal, sau clorură de cupru (II), menținut la temperatura camerei și presiune atmosferică, se imersează sub agitare energetică un amestec heterogen format din fibre celulozice de tip viscoză, se barbotează oxigen molecular pentru un timp de la 72 h până la 96 h, apoi fibrele celulozice oxidate sunt separate din amestec prin filtrare, spălate cu etanol, acetonă și apă bidistilată, și uscate la vid pentru 48 h.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 191/2017