



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

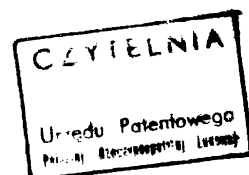
Int. Cl.⁴ C08L 2/02

Zgłoszono: 83 11 18 (P. 244666)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 84 09 24

Opis patentowy opublikowano: 1987 09 30



Twórcy wynalazku: Tadeusz Skwarski, Henryk Struszczyk, Stanisław Koch,
Halina Skórecka- Kubicka, Bogumił Łaskiewicz, Edward Rybicki,
Krzysztof Krajewski, Józef Maciejewski, Włodzimierz Gatecki,
Marian Przekwas, Danuta Bołdowicz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka, Łódź;
Chodakowskie Zakłady Włókien Chemicznych
„CHEMITEX“,
Sochaczew (Polska)

Sposób wytwarzania modyfikowanej mikrokrystalicznej celulozy

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania modyfikowanej mikrokrystalicznej celulozy zawierającej kompozycje polimerowe.

Znany jest z opisów patentowych nr nr 3 573 058 i 3 539 365 Stanów Zjednoczonych Ameryki, RFN nr 1 190 112, Wielkiej Brytanii nr 1 010 477, NRD nr 127 606 oraz materiałów konferencyjnych firmy Lehmann und Voss, Co, RFN, Warszawa, 1980 r., sposób otrzymywania mieszanin mikrokrystalicznej celulozy, wytwarzanej w drodze hydrolizy celulozy, ze związkami wielocząsteczkowymi jak oleje roślinne, polioksyglikole, pochodne celulozy, żelatyna, guma arabska czy alginiany. Sposoby te polegają na fizycznym zmieszaniu mikrokrystalicznej celulozy w postaci suchej lub zdyspergowanej w wodzie z wymienionymi substancjami, przy czym zalecane jest ich dodatkowe mielenie. Handlową odmianą tego rodzaju produktów zawierających karboksymetylocelulozę jest Avicel typu RC. W omawianych sposobach otrzymywane produkty są mieszaniną fizyczną mikrokrystalicznej celulozy oraz substancji modyfikującej, gdzie ta ostatnia znajduje się, w najlepszym przypadku, na powierzchni mikrokrystalicznej celulozy, a przede wszystkim tworzy samodzielne, niezależne cząstki. Z uwagi na własności mikrokrystalicznej celulozy wytworzonej w drodze hydrolizy celulozy jak i na sposób wytwarzania produktów, substancje modyfikujące nie wnikają w strukturę kapilarną celulozy. Parametrem charakteryzującym stopień związania polimerów modyfikujących z mikrokrystaliczną celulozą jest energia tworzonych wiązań wodorowych, która w znanych sposobach charakteryzuje się niską wartością rzędu 2-4,5 kcal. Wartość tego parametru jest typowa dla mieszanin fizycznych mikrokrystalicznej celulozy i polimerów modyfikujących.

Znane sposoby nie zapewniają otrzymywania kompozycji polimerowych, w których substancja modyfikująca wprowadzona została w strukturę mikrokrystalicznej celulozy, co wpływa na własności użytkowe otrzymywanego produktu. Równocześnie znane sposoby wymagają dodatkowego procesu mielenia przy równoczesnych trudnościach w dobrym rozproszczeniu mieszanych substancji.

Sposób wytwarzania modyfikowanej mikrokrystalicznej celulozy według wynalazku związany z otrzymywaniem mikrokrystalicznej celulozy modyfikowanej polimerami posiadającymi ugrupowania zdolne do tworzenia wiązań wodorowych z grupami wodorotlenowymi celulozy, jak alkohol poliwinylowy, octan poliwinylowy, karboksymetylocelulozę lub jej sól sodową, octan celulozowy czy etoksylocelulozę, polega na tym, że do uwodnionej mikrokrystalicznej celulozy o rozwiniętej powierzchni wewnętrznej, charakteryzującej się zwłaszcza wartością wskaźnika wtórnego pęcznienia WRV wyższą od 100% i średnim stopniem polimeryzacji wyższym od 40, w rozpuszczalniku spęczniającym polimer, takim jak metanol, etanol, woda czy propanol, wprowadza się polimery modyfikujące, rozpuszczone lub zdyspergowane w rozpuszczalniku ułatwiającym penetrację mikrokrystalicznej celulozy jak metanol, etanol, aceton czy woda, korzystnie przy stosowaniu intensywnego mieszania w czasie dłuższym od 10 minut i w temperaturze nie przekraczającej temperatury wrzenia zawiesiny. Otrzymany produkt wydziela się w drodze wytrącania, filtracji czy wirowania, oczyszcza się, w razie konieczności suszy, ewentualnie miesza się z substancją organiczną posiadającą zdolność do wytwarzania mieszanin azotropowych z wodą, jak glikol etylenowy, glikol monopropylenowy czy benzen, po czym przeprowadza się destylację azotropową, zwłaszcza w temperaturze w zakresie 50-100°C i przy podciśnieniu rzędu 13,33-79,98 kPa, do otrzymania żądanej postaci produktu, jak zawiesiny, pasty czy proszku.

Sposób według wynalazku związany z otrzymywaniem mikrokrystalicznej celulozy modyfikowanej polimerami posiadającymi ugrupowania zdolne do tworzenia wiązań wodorowych z grupami wodorotlenowymi celulozy, jak polialkohol winylowy, octan poliwinylowy, karboksymetylocelulozę lub jej sól sodową, octan celulozy czy etoksylocelulozę, polega również na tym, że polimery modyfikujące wprowadza się do uwodnionej mikrokrystalicznej celulozy w etapie jej wytwarzania, zwłaszcza po etapie hydrolizy celulozy, bądź w trakcie wytrącania celulozy z wiskozy lub w procesie oczyszczania mikrokrystalicznej celulozy, korzystnie w drodze mieszania w czasie dłuższym od 5 minut, w temperaturze wyższej od 20 °C, po czym otrzymany produkt wydziela się, oczyszcza i w razie konieczności suszy, ewentualnie miesza z substancją organiczną i poddaje destylacji azeotropowej w warunkach jak wyżej.

Sposób według wynalazku zapewnia otrzymywanie kompozycji polimerowych, w których mikrokrystaliczna celuloza stanowi matrycę wiążącą wprowadzone polimery za pomocą wiązań II rzędu, zwłaszcza wiązań wodorowych o wysokiej energii rzędu 4,5-7 kcal. Tego rodzaju powiązania zabezpieczają wprowadzone polimery przed wymywaniem powodowanym przez typowe rozpuszczalniki organiczne i nieorganiczne jak metanol, etanol czy woda. W sposobie według wynalazku jest możliwe wprowadzenie do wewnętrznego systemu kapilarnego inter- i intramicelnego polimerów modyfikujących, które są związane za pomocą silnych wiązań wodorowych, równocześnie proces suszenia umożliwia zamykanie systemu kapilarnego, zwiększając stopień związania polimerów modyfikujących. Ułatwione jest także wprowadzenie polimerów modyfikujących do mikrokrystalicznej celulozy w postaci uwodnionej, zwłaszcza dzięki zwiększeniu procesu dyfuzji.

Powyższe zjawiska potwierdzają badania spektrofotometryczne w podczerwieni, badania rentgenograficzne, badania procesu dyfuzji i badania skanningowej mikroskopii elektronowej.

Szczególnie przydatna do tego celu jest metoda oznaczania energii wiązań wodorowych za pomocą analizy spektrofotometrycznej w podczerwieni. W przypadku mieszanin fizycznych wartość energii wiązań wodorowych tworzonych głównie na powierzchni celulozy nie jest wyższa od 4,5 kcal. W przypadku dyfuzji polimerów modyfikujących, który to proces jest odpowiedzialny za uzyskany efekt w sposobie według wynalazku, otrzymywane produkty charakteryzują się znacznie wyższą wartością tego parametru.

Sposób według wynalazku zapewnia otrzymanie produktów o dużej zdolności do pęcznienia i tworzenia trwałych zawiesin, przewyższających znacznie dotychczas otrzymywane produkty celulozowe. Zapewnia także otrzymywanie trwałych układów polimerowych bez konieczności wzajemnej reakcji chemicznej. W otrzymanych produktach polimer modyfikujący znajduje się w przeważającej ilości wewnątrz struktury mikrokrystalicznej celulozy, a jedynie w niewielkim stopniu jest związany na powierzchni. Parametrem charakteryzującym powierzchnię wewnętrzną mikrokrystalicznej celulozy jest wskaźnik wtórnego pęcznienia WRV, przy czym w przypadku produktów otrzymanych z mikrokrystalicznej celulozy wytworzonej w drodze regeneracji z wiskozy oraz soli sodowej karboksymetylocelulozy wartość wskaźnika wtórnego pęcznienia WRV na mokro przekracza 500%, a na sucho jest wyższa od 250%, zaś w przypadku produktów otrzymania-

abrorpcyjnego odpowiadającego grupie -OH w ugrupowaniu -COOH przy częstotliwości 1420 cm^{-1} . Wytworzony produkt charakteryzował się energią wiązań wodorowych równą 6,8 kcal. Natomiast produkt o nazwie handlowej Avicel PH-101 charakteryzował się energią wiązań wodorowych równą 4,45 kcal.

Przykład V. Do mieszalnika wprowadzono 10 części wagowych mikrokrystalicznej celulozy o rozwiniętej powierzchni wewnętrznej, o własnościach jak w przykładzie IV oraz 200 części objętościowych wody. Po 3 godzinach, przy intensywnym mieszaniu, wprowadzono 1,5 części wagowych poli (alkoholu winylowego) o $DP = 1212$ rozpuszczonego w 100 częściach objętościowych wody. Zawartość mieszalnika mieszano dalej w czasie 30 minut w temperaturze 20°C , po czym produkt odsączono, przemywano wodą i suszono do stałej masy przy podciśnieniu 1,33 kPa w temperaturze 50°C . Otrzymano produkt w postaci proszku o barwie białej, charakteryzujący się $WRV = 81\%$ na sucho.

Przykład VI. Do mieszalnika wprowadzono 10 części wagowych mikrokrystalicznej celulozy o rozwiniętej powierzchni wewnętrznej o własnościach jak w przykładzie IV oraz 200 części objętościowych etanolu. Po 3 godzinach wprowadzono, przy ciągłym mieszaniu, 5 części wagowych poli (octanu winylu) o średnim stopniu polimeryzacji $DP = 9300$. Po następnych 3 godzinach produkt odsączono, przemywano etanolem i suszono jak w przykładzie V. Otrzymano produkt w postaci proszku o barwie białej, charakteryzujący się $WRV = 139\%$ na sucho, odznaczający się energią wiązań wodorowych równą 7,5 kcal, podczas gdy mieszanina fizyczna charakteryzowała się wartością tego parametru równą 3,95 kcal.

Przykład VII. Do kąpieli kwaśnej zawierającej 3,2 g/l kwasu siarkowego wprowadzono przy intensywnym mieszaniu roztwór wiskozy o zawartości 0,7% wagowych celulozy z udziałem 0,175% wagowych soli sodowej karboksymetylocelulozy typu Glikocel As 60, o własnościach jak w przykładzie I. Proces mieszania prowadzono w czasie 50 minut w temperaturze 60°C , po czym produkt oczyszczano, odsączono i wysuszono. Otrzymano produkt o barwie białej, charakteryzujący się $WRV = 670\%$ na mokro. Produkt odznaczał się energią wiązań wodorowych równą 7,3 kcal. Natomiast produkt o nazwie handlowej Avicel RC-401 charakteryzował się energią wiązań wodorowych równą 4,45 kcal.

Przykład VIII. Do kąpieli kwaśnej jak w przykładzie VII wprowadzono przy intensywnym mieszaniu roztwór wiskozy o zawartości 0,7% wagowych celulozy z udziałem 0,175 wagowych polialkoholu winylowego. Proces wytrącania prowadzono w temperaturze 60°C w ciągu 1 godziny, po czym produkt oczyszczono i wysuszono. Otrzymano produkt o barwie białej, charakteryzujący się wartością $WRV = 850\%$ na mokro i $WRV = 380\%$ na sucho. Produkt charakteryzował się energią wiązań wodorowych równą 7,2 kcal.

Przykład IX. Do kąpieli kwaśnej jak w przykładzie VII wprowadzono przy intensywnym mieszaniu roztwór wiskozy o zawartości 0,7% wagowych celulozy z udziałem 0,175 części wagowych metylohydroksyetylocelulozy w ciągu 50 minut w temperaturze 60°C , a następnie produkt oczyszczano, odsączono i wysuszono. Otrzymano produkt o barwie białej, charakteryzujący się $WRV = 805\%$ na mokro i $WRV = 218\%$ na sucho. Produkt odznaczał się energią wiązań wodorowych równą 6,3 kcal.

Przykład X. Do mieszalnika wprowadzono 20 części wagowych mikrokrystalicznej celulozy o rozwiniętej powierzchni wewnętrznej o własnościach jak w przykładzie IV oraz 300 części objętościowych metanolu. Po 5 godzinach odfiltrowano nadmiar rozpuszczalnika, po czym, przy ciągłym mieszaniu, pozostałość zalano 10 częściami wagowymi poli (octanu winylowego) o masie cząsteczkowej 500 000 rozpuszczonego w 150 częściach objętościowych metanolu. Po następnych 3 godzinach produkt odsączono, przemywano metanolem i suszono jak w przykładzie V. Otrzymano produkt w postaci proszku o barwie białej, o $WRV = 160\%$ na sucho. Energia wiązań wodorowych występujących w produkcie wynosiła 7,0 kcal.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania modyfikowanej mikrokrystalicznej celulozy za pomocą polimerów posiadających ugrupowania zdolne do tworzenia wiązań wodorowych z grupami wodorotlenowymi celulozy jak alkohol poliwinylowy, karboksymetyloceluloza i jej sole, octan celulozy czy eto-

nych z udziałem polimerów winylowych wartość WRV na mokro wynosi 150-300% a na sucho 100-200%. Otrzymane produkty charakteryzują się równomierną strukturą, co wpływa w istotny sposób na ich własności użytkowe.

Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość otrzymywania kompozycji polimerowych w trakcie procesu wytwarzania mikrokrystalicznej celulozy, co znacznie upraszcza proces technologiczny. Na uproszczenie procesu technologicznego ma także wpływ wyeliminowanie procesu mieleńia substratów. Zaletą jest również możliwość otrzymywania produktu w różnych formach: od zawiesiny do proszku, co ułatwia jego zastosowanie praktyczne.

Produkty polimerowe otrzymane sposobem według wynalazku znajdują zastosowanie szczególnie w przemyśle kosmetycznym, spożywczym, chemicznym, czy chemii gospodarczej w charakterze stabilizatorów emulsji i zawiesin, koloidów ochronnych czy nośników.

Sposób według wynalazku charakteryzują niżej podane przykłady nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do kolby reakcyjnej zaopatrzonej w mieszadło wprowadzono 100 części wagowych mikrokrystalicznej celulozy w postaci zawiesiny o zawartości 6% wagowych celulozy o wartości wskaźnika wtórnego pęcznienia na mokro $WRV = 735\%$ i $pH = 5,9$ oraz 0,6 części wagowych soli sodowej karboksymetylocelulozy, o nazwie handlowej Glikocel As 60, o lepkości 2% roztworu równej $0,06 N \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$, po czym zawartość mieszaną w ciągu 1 godziny w temperaturze $50^{\circ}C$. Otrzymany produkt suszono do stałej masy. Otrzymany produkt w postaci proszku o barwie kremowej charakteryzował się wartością $WRV = 965\%$ na mokro i $WRV = 268\%$ na sucho, nadto charakteryzował się energią wiązań wodorowych oznaczaną metodą spektrofotometrii w podczerwieni równą 6,5 kcal, podczas gdy fizyczne zmieszanie pozwala na otrzymanie produktu w postaci mieszaniny charakteryzującej się energią 3,8 kcal. Natomiast produkt o nazwie handlowej Avicel RC-401 charakteryzował się energią wiązań wodorowych równą 4,45 kcal.

Przykład II. Do mieszalnika zawierającego 3 części wagowe soli sodowej karboksymetylocelulozy o własnościach jak w przykładzie I, rozpuszczonej w 100 częściach objętościowych wody, wprowadzono przy intensywnym mieszaniu 10 części wagowych mikrokrystalicznej celulozy zawierającej 5,5% wagowych wody oraz charakteryzującej się średnim stopniem polimeryzacji $DP = 46,6$ i wskaźnikiem wtórnego pęcznienia $WRV = 82,2\%$. Otrzymaną mieszaninę ogrzewano w temperaturze $80^{\circ}C$ w ciągu 1 godziny. Następnie zawartość mieszalnika chłodzono do temperatury pokojowej, osad odwirowano i suszono w temperaturze $105^{\circ}C$ do stałej masy. Otrzymano produkt w postaci proszku o barwie kremowej zawierający 27,5% wagowych soli sodowej karboksymetylocelulozy, charakteryzującej się występowaniem pasma absorpcyjnego grupy -OH w ugrupowaniu COOH przy częstotliwości $1415 cm^{-1}$, podczas gdy pasmo to w soli sodowej karboksymetylocelulozy występuje przy częstotliwości $1425 cm^{-1}$. Równocześnie produkt charakteryzował się energią wiązań wodorowych równą 7 kcal, podczas gdy mieszanina fizyczna odznacza się wartością tego parametru równą 4,1 kcal. Natomiast produkt o nazwie handlowej Avicel PH-101 charakteryzował się energią wiązań wodorowych równą 4,45 kcal.

Przykład III. Do mieszaniny jak w przykładzie I, po odwirowaniu, wprowadzono do masy mikrokrystalicznej celulozy, glikol etylenowy w stosunku wagowym 1:1, po czym otrzymany roztwór poddano procesowi destylacji azeotropowej pod zmniejszonym ciśnieniem 60,24 kPa w temperaturze $90^{\circ}C$. Otrzymano produkt w postaci proszku o barwie jasno kremowej, zawierający 16,7% wagowych soli sodowej karboksymetylocelulozy, charakteryzujący się występowaniem pasma absorpcyjnego odpowiadającego grupie -H w ugrupowaniu COOH, przy częstotliwości $1418 cm^{-1}$. Produkt odznaczał się energią wiązań wodorowych równą 7,1 kcal. Natomiast produkt o nazwie handlowej Avicel RC-401 charakteryzował się energią wiązań wodorowych równą 4,45 kcal.

Przykład IV. Do mieszalnika wprowadzono 100 części wagowych wodnej zawiesiny mikrokrystalicznej celulozy o rozwiniętej powierzchni wewnętrznej, zawierającej 5,4% wagowych celulozy charakteryzującej się $DP = 280$ oraz $WRV = 350\%$ na sucho oraz 0,54 części wagowych soli sodowej karboksymetylocelulozy o własnościach jak w przykładzie I. Zawartość mieszalnika mieszaną w temperaturze $80^{\circ}C$ w ciągu 1 godziny, a następnie produkt wydzielano i suszono jak w przykładzie III. Otrzymano produkt w postaci proszku o barwie kremowej, zawierający 4,14% wagowych soli sodowej karboksymetylocelulozy, charakteryzujący się występowaniem pasma

ksyceluloza, **znamienny tym**, że do uwodnionej mikrokrystalicznej celulozy o rozwiniętej powierzchni wewnętrznej, charakteryzującej się zwłaszcza wartością wskaźnika wtórnego pęcznienia WRV wyższą od 100% i średnim stopniu polimeryzacji wyższym od 40, w rozpuszczalniku spęczniającym polimer, takim jak metanol, etanol, woda czy propanol, wprowadza się polimery modyfikujące, rozpuszczone lub zdyspergowane w rozpuszczalniku ułatwiającym penetrację mikrokrystalicznej celulozy jak metanol, etanol, aceton czy woda, korzystnie przy stosowaniu intensywnego mieszania w czasie dłuższym od 10 minut i w temperaturze nie przekraczającej temperatury wrzenia zawiesiny, po czym otrzymany produkt wydziela się w drodze wytrącania, filtracji czy wirowania, oczyszcza się i w razie konieczności suszy, ewentualnie miesza się z substancją organiczną posiadającą zdolność do wytwarzania mieszanin azeotropowych z wodą, jak glikol etylenowy, glikol monopropylenowy czy benzen, po czym przeprowadza się destylację azeotropową, zwłaszcza w zakresie 50-100°C i przy podciśnieniu rzędu 13,33-79,98 kPa do otrzymania żądanej postaci produktu.

2. Sposób wytwarzania modyfikowanej mikrokrystalicznej celulozy za pomocą polimerów posiadających ugrupowania zdolne do tworzenia wiązań wodorowych z grupami wodorotlenowymi celulozy jak alkohol poliwinylowy, octan poliwinylowy, karboksymetyloceluloza i jej sole, octan celulozy czy etoksyloceluloza, **znamienny tym**, że polimery posiadające ugrupowania zdolne do wytwarzania wiązań wodorowych z grupami wodorotlenowymi celulozy, wprowadza się do uwodnionej mikrokrystalicznej celulozy w etapie jej wytwarzania, zwłaszcza po etapie hydrolizy, bądź w trakcie wytrącania z wiskozy czy w procesie oczyszczania mikrokrystalicznej celulozy, korzystnie w drodze mieszania w czasie dłuższym od 5 minut i w temperaturze wyższej od 20 °C, po czym otrzymany produkt wydziela się, oczyszcza i w razie konieczności suszy, ewentualnie miesza się z substancją organiczną posiadającą zdolność do wytwarzania mieszanin azeotropowych z wodą, jak glikol etylenowy, glikol monopropylenowy czy benzen, po czym przeprowadza się destylację azetropową, zwłaszcza w temperaturze w zakresie 50-100°C i przy podciśnieniu rzędu 13,33-79,98 kPa, do otrzymania żądanej postaci produktu.