



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

197 914

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 12 06 78
(21) PV 3799-78

(51) Int. Cl.³ C 07 H 5/08

(40) Zverejnené 31 08 79
(45) Vydané 01 6 82

(75)

Autor vynálezu EBRINGEROVÁ ANNA ing. CSc. a PASTÝR JÁN ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy sulfoalkylpolysacharidov pre výrobu šlichtovacích, apretačných a pracích prostriedkov

1

Vynález sa týka spôsobu prípravy sulfoalkylpolysacharidov (rozpustných vo vode, alebo zriedených alkáliách) priamo z natívnych alebo delignifikovaných rastlinných materiálov.

Rastlinné materiály (drevo, kôra, poľnohospodárske rastliny, tráv a pod.) obsahujú zmes organických látok v rozdielnom kvalitatívnom a kvantitatívnom zložení, ku ktorým patria extraktívne látky (živice, tuky, vosky a pod.), lignín a polysacharidy, celulóza, hemielulózy, pentózanového a hexózanového typu, pektíny, škrob a pod. V drevospracujúcom, potravinárskom a textilnom priemysle, ako aj príbuzných odvetviach sa v prevažnej miere využíva polysacharidická zložka rastlinných materiálov. Podľa druhu využívanej zložky rastlinných materiálov a ich spracovania vznikajú odpady natívneho materiálu (drevný odpad, piliny, múčka, kôra, slama, kukuričné oklasky a pod.), lignocelulózový odpad (vznikajúci pri hydrolýze pentózanovej zložky) a rôzne efluenty.

Tieto odpady nachádzajú zatiaľ len veľmi obmedzené a neúplné využitie, najčastejšie formou premeny na tepelnú energiu, alebo krmoviny. Odpady nie sú z ekonomického hľadiska zanedbateľné, pretože napr. pri výrobe buničiny predstavujú 30 až 50 % drevnej suroviny.

Snaha o lepšie využitie drevnej hmoty (polysacharidickej zložky) sa prejavila v posledných rokoch v prácach o príprave niektorých celulóзовých éterov, napr.: karboxymetylcelulózy (D. F. Durso: Svensk Papperst. 2 (1976) s. 50) a trimetoxalátu celulózy (M. Rebek, B. Jurkowsch: Das Papier 31 (1977) č. 9 s. 371) priamo z dreva a iných rastlinných mate-

197 914

riálov. Doteraz známe postupy prípravy sulfoalkylpolysacharidov ako východiskovú surovinu používajú hlavne klasické materiály - buničinu, bavlnu, mikrokryštalickú celulózu a škrob, ktorých samotná príprava je spojená so vznikom organického odpadu (Ľ. Kuniak, J. Pastýr: Čs. pat. 140 983 (1971), J. Pastýr, Ľ. Kuniak: Čs. AO 168 967 (1975), Ebringerová A., Pastýr J.: Čs AO (PV 1172-78), Grassie V. R.: US Pat. 2.580 352 (1951), Dickey J. B., Nally J. G.: US Pat. 2.422 000 (1974).

Podstata vynálezu spočíva v tom, že ako východiskový polysacharidický materiál na prípravu sulfoalkylderivátov sa použijú natívne rastlinné materiály (drevné piliny, múčka, kôrová drť, slama, kukuričné oklasky a i.), do rôzneho stupňa delignifikované materiály (polobuničina, holocelulóza), lignocelulózové odpady a pod. Tieto materiály sa po alkaliizácii a depolymerizácii vzdušným kyslíkom derivatizujú v prostredí organického rozpúšťadla (izopropylalkohol, acetón, benzén, toluén, dioxan a pod.) jedným zo známych sulfoalkylačných činidiel (halogénsulfonáty, etiónové kyseliny, vinylsulfonové kyseliny, propánsulton, karbysulfát) pri teplotách do 65 °C.

Získaný reakčný produkt obsahuje frakcie sulfoalkylovaných polysacharidov rôzneho priemerného polymeračného stupňa a substitučného stupňa, ktoré spolu s distribúciou substituentov určujú ich rozpustnosť a extrahovateľnosť. Extrakciu je možné previesť jednorázovým alebo frakčným postupom za použitia vody a zriedených alkálií. Prípadne vznikajúci zbytok tvoria nerozpustné vysokomolekulárne podiely polysacharidov a podstatná časť prítomnej lignínovej zložky. Vodné extrakty sa používajú buď vo forme zahustených roztokov alebo sa niektorým zo známych spôsobov odvodnia /sušenie, lyofilizácia, výmena vody alkoholom a i.). Z alkalických extraktov sa po neutralizácii kyselinou octovou alebo soľnou vyzrážajú sulfoalkylpolysacharidy (vo forme soli alebo kyseliny) po premytí 80 % etanolom a acetónom vysušia alebo spracujú na vodné roztoky.

Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy sulfoalkylpolysacharidov je, že:

- ich príprava je lacnejšia, pretože sa nepoužíva drahý celulózový materiál (buničina, bavlna, mikrokryštalická celulóza a pod.),
- využíva sa celkový polysacharidický podiel rastlinných materiálov a rôzne odpady (drevné piliny, múčka, kôrová drť, kukuričné oklasky a pod.),
- prispieva k racionálnejšiemu zúžitkovaniu drevnej hmoty,
- vhodnými parametrami alkalizácie a aktivácie východiskového materiálu je možné pripraviť vodo- a alkaliorozpustné sulfoalkylpolysacharidy temer v 100 % výťažkoch.

Vodorozpustné podiely sulfoalkylpolysacharidov, izolované z nedelignifikovaných materiálov, sú mierne sfarbené, čo obmedzuje ich aplikáciu.

Príklady prevedenia

Príklad 1

1 kg vzduchosuchých bukových pilín (0,3 až 1,7 mm) sa za miešania postupne vsype do emulzie 0,8 až 1,3 litra 30 až 40 % hydroxidu sodného v 15% izopropylalkoholu a v miešaní sa pokračuje pri teplotách 25 až 40 °C počas 1 až 4 hodín vo vzdušnej atmosfére. Potom sa

zmes nechá reagovať s 1,2 až 1,7 kg propánsulfonu za miešania pri 65 °C počas 1 až 3 hod. Získaný produkt sa po neutralizácii kyselinou octovou a filtrácii premyje 80 % etylalkoholom, acetónom a vysuší sa pri 60 °C. Produkt (asi 1,2 kg) má obsah síry 2,3 %. Izolácia sulfoalkylpolysacharidov sa prevedie jednorázovou extrakciou vodou, 5 % hydroxidom sodným alebo 10 % hydroxidom sodným pri teplote miestnosti hydromodule 1 : 10 až 15 po dobu 1/2 až 2 hodiny za miešania. Vodný extrakt sa odparí vo vákuu do sucha. Alkalické extrakty sa neutralizujú kyselinou octovou a vyzrážajú prebytkom alkoholu alebo acetónu (pomer 1 : 4 až 5) po filtrácii premyjú od solí 80 % etylalkoholom, acetónom a vysušia sa pri teplote 60 °C.

Jednorázová extrakcia

Extrakt	Výťažok %	SS (z % síry)
H ₂ O	29,7	0,15
5 % NaOH	54,1	0,13
10 % NaOH	56,8	0,13
Celkový extrakt	56,8	0,14

Zvyšok: 43,2 %, síra 2,1 % a Klasonov lignín 71,5 %.

Príklad 2

Postup ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako východiskový materiál sa použijú vzduchsuché piliny hrabu a ako reakčné činidlo 1 až 2 kg β -chlóretylsulfonátu sodného a ako organické rozpúšťadlo sa použil acetón. Získaný produkt (cca 1,2 kg) má obsah síry 3,16 %. Po jednorázových extrakciách:

Jednorázová extrakcia

Extrakt	Výťažok %	SS (z % síry)
H ₂ O	59,4	0,12
5 % NaOH	69,7	0,18
10 % NaOH	74,5	0,18
Celkový extrakt	74,5	0,18

Zvyšok: 25,5 %, síra 2,85 % a Klasonov lignín 70,2 %.

Príklad 3

Postup ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako východiskový materiál sa použijú chloritanom delignifikované piliny hrabu (Klauditz W.: Holzforsch. 11, (1957) s. 110), ako reakčné činidlo (0,4 až 0,8 kg) vinylsulfonátu sodného a ako organické rozpúšťadlo sa použil benzén. Získaný produkt po odparení izopropylalkoholu (cca 1,4 kg) má obsah síry 4,75 %.

197 914

Postupná extrakcia

Extrakt	Výťažok %	SS (z % síry)
H ₂ O	71,2	0,28
5 % NaOH	26,6	0,30
Celkový extrakt	99,8	

Príklad 4

Postup ako v príklade 2 s tým rozdielom, že ako východiskový materiál sa použijú rozdrvené kukuričné oklasky a ako sulfoalkylačné činidlo sa použije chlórmetylsulfonát sodný. Získaný produkt (cca 1,3 kg) má obsah síry 3,26 %.

Jednorázová extrakcia

Extrakt	Výťažok %	SS (z % síry)
H ₂ O	47,5	0,20
5 % NaOH	58,6	0,19
10 % NaOH	72,1	0,15

Príklad 5

Postup ako v príklade 3 s tým rozdielom, že ako východiskový materiál sa použijú chloritanom delignifikované kukuričné oklasky (Wise L. E.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17 (1945) s. 63). Produkt (cca 1,4 kg) má obsah síry 4,28 %.

Postupná extrakcia

Extrakt	Výťažok %	SS (z % síry)
H ₂ O	67,3	0,28
5 % NaOH	31,0	0,26
Celkový extrakt	98,3	

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy sulfoalkylpolysacharidov pre výrobu šlichtovacích, apretačných a pracích prostriedkov, vyznačujúci sa tým, že na natívny, prípadne delignifikovaný rastlinný materiál alebo lignocelulózový odpad sa pôsobí roztokom 30 až 40 % hydroxidu sodného pri teplote 25 až 40 °C po dobu 1 až 4 hodín za prístupu vzduchu, potom sa pridáva sulfoalkylačné činidlo s počtom uhlíkov v alkylovom reťazci 1 až 3 s výhodou β -chlóretylsulfonát sodný alebo vinylsulfonát sodný pri molárnom pomere polysacharid - alkálie - sulfoalkylačné činidlo 1 : 2,0 až 3,0 : 0,5 až 1,5 v prostredí organického rozpúšťadla výhodne izopro-

pylalkoholu, izobutylalkoholu, acetónu, benzénu, dioxánu pri teplotách 40 až 65 °C po dobu 2 až 4 hodín a reakčná zmes sa po odparení organického rozpúšťadla jednorázove alebo postupne extrahuje vodou alebo zriedenými alkáliami, vodný extrakt sa vákuove zahustí a vysuší, alkalický extrakt sa zneutralizuje kyselinou octovou alebo kyselinou soľnou, vy-zráža sa prebytkom metanolu alebo etanolu, acetónu v pomere 1 : 4 až 5, odsolí sa a vysuší.