

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19)



RU

(11)

2 130 947

(13)

C1

(51) МПК

C08B 11/12 (1995.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: [96115827/04](#), 31.07.1996

(45) Опубликовано: 27.05.1999

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 639898 А, 1979. SU 1696435 А1, 1991. SU 952853 А, 1982. SU 914564 А, 1982. SU 1028676 А, 1983.

Адрес для переписки:

656099, Алтайский край, Барнаул,
ул.Димитрова 66, Алтайский
государственный университет, к.307а,
научно-организационный отдел

(71) Заявитель(и):

Алтайский государственный университет

(72) Автор(ы):

Галочкин А.И.,
Маркин В.И.,
Базарнова Н.Г.,
Заставенко Н.В.,
Крестьянникова Н.С.

(73) Патентообладатель(и):

Алтайский государственный университет

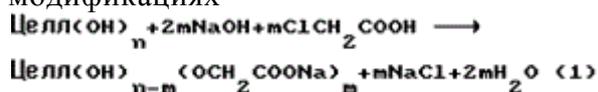
(54) СПОСОБ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОУГЛЕВОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(57) Реферат:

Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов заключается в том, что исходный материал обрабатывают раствором гидроксида натрия в изопропиловом спирте в течение 0,5 - 6,0 ч при 20 - 150°C, затем монохлоруксусной кислотой в течение 0,5 - 4,0 ч при 20 - 60°C. В качестве исходных используют лигноуглеводные материалы, содержащие 35 - 60% целлюлозы, 20 - 40% лигнина, 13 - 35% гемицеллюлоз. Способ позволяет расширить сырьевую базу. 5 табл.

Изобретение относится к модификации лигноуглеводных материалов (ЛУМ) и предназначено для получения натриевых солей карбоксиметилловых эфиров лигноуглеводных материалов (Na-КМЛУМ), которые придают определенные свойства промывочным жидкостям, используемым при бурении,

Известно несколько способов карбоксиметилирования одного из компонентов ЛУМ (целлюлозы), основанных на одной и той же реакции, но выполненных в различных модификациях



Целлюлозу обрабатывают спиртовым (изопропиловый спирт) или водным растворами гидроксида натрия (с последующим отжимом или без него) и смешением полученной щелочной целлюлозы с твердым монохлорацетатом натрия.

В данном изобретении предлагается для карбоксиметилирования использовать весь ЛУМ (древесина различных пород и ее отходы, однолетние растения, тростник, камыш и т.д.), а не только целлюлозу (один из компонентов ЛУМ), как это делается в настоящее время.

Преимущества в использовании ЛУМ заключаются в том, что, во-первых, значительно удешевляется конечный продукт (стоимости целлюлозы для химической переработки и ЛУМ несопоставимы), во-вторых, появляется возможность реализации безотходной технологии (все основные компоненты ЛУМ: целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы карбоксиметилируются и в дальнейшем используются), в третьих, отпадает необходимость разделения лигноуглеводного комплекса на лигнин и углеводную часть и, в-четвертых, Na-КМЛУМ обладают более широким спектром свойств, чем Na-КМЦ.

Предлагаемый в изобретении способ карбоксиметилирования ЛУМ совпадает с уже известными способами карбоксиметилирования целлюлозы только тем, что в его основе лежит та же реакция (1). Соотношение реагентов, продолжительность и температура проведения реакции установлены в процессе оптимизации условий карбоксиметилирования ЛУМ.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому способу карбоксиметилирования ЛУМ является следующий способ карбоксиметилирования целлюлозы [SU, 639898, 1979].

Костру кенафа с содержанием α -целлюлозы 85-87 вес.%, лигнина и пентозанов 13-15 вес.% обрабатывают раствором гидроксида натрия в течение 1,5-2 часов при 15-20°C, а затем Na-солью монохлоруксусной кислоты при 20-35°C в течение 1,5-2,5 часов. При этом образуется натрийкарбоксиметилцеллюлоза, растворимая в воде на 98-99,5%.

Общими для прототипа и заявляемого изобретения являются такие признаки: химическая реакция, лежащая в основе способа карбоксиметилирования и последовательность стадий при синтезе (обработка исходного материала сначала гидроксидом натрия, затем монохлоруксусной кислотой).

Данное изобретение отличается от прототипа тем, что в качестве исходного сырья используется широкий набор лигноуглеводных материалов (древесина хвойных и лиственных пород, однолетние растения), содержащих основные компоненты в широких пределах, а именно 35-60% целлюлозы, 20-40% лигнина, 13-35% гемицеллюлоз. Причем перечисленные компоненты образуют прочный древесный комплекс за счет химических и физических связей, со сложным анатомическим, морфологическим и надмолекулярным строением. Кроме того, в данном изобретении существенно расширены временной и температурный интервалы реакции, в результате чего получают продукты с широким спектром свойств.

К недостаткам прототипа следует отнести то, что в результате реакции получается натрийкарбоксиметилцеллюлоза. В нашем изобретении данный недостаток прототипа устраняется. При использовании различных лигноуглеводных материалов: древесина лиственных и хвойных пород, отходы с/х производства (солома), биомасса однолетних растений (камыш, тростник) и другие подобные материалы, содержащие в своем составе кроме углеводов (целлюлоза, гемицеллюлозы), еще и лигнин,

получается карбоксиметилированный лигноуглеводный материал, содержащий в своем составе натрийкарбоксиметилцеллюлозы, натрийкарбоксиметилгемицеллюлозы, натрийкарбоксиметиллигнин. Это способствует расширению сырьевой базы и ее удешевлению, а также позволяет получить материалы, обладающие более широким спектром свойств по сравнению с натрийкарбоксиметилцеллюлозой.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в том, что лигноуглеводные материалы без разделения их на отдельные компоненты последовательно обрабатывают гидроксидом натрия и монохлоруксусной кислотой в среде изопропилового спирта. Задачей изобретения является получение натриевых солей карбоксиметилированных лигноуглеводных материалов, растворимых в воде на 50-98% и способных образовывать вязкие водные растворы.

Заявляемое изобретение имеет ряд существенных отличительных от прототипа признаков.

Во-первых, это использование в качестве объекта карбоксиметилирования лигноуглеводных растительных материалов без разделения их на отдельные гидроксилсодержащие компоненты (целлюлозу, лигнин, гемицеллюлозы).

Во-вторых, в данном изобретении значительное внимание уделено стадии взаимодействия ЛУМ с NaOH, которая проводится как с целью образования алкалипроизводных ЛУМ, так и с целью разрушения морфологической структуры ЛУМ и повышения доступности действующего реагента к гидроксильным группам основных компонентов ЛУМ - целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз. В случае проведения карбоксиметилирования суспензионным методом, т.е. в среде изопропилового спирта, ЛУМ предварительно обрабатывают гидроксидом натрия при постоянном перемешивании (химический метод активации). Реакцию с NaOH проводят в отличие от прототипа в более жестких условиях по температуре (20-150°C) и продолжительности (0,5-6,0 ч). Максимальная растворимость различных пород древесины достигается при обработке NaOH при 100°C в течение 2,5 часов и карбоксиметилировании в течение 3,0 часов при 50°C.

Осуществление изобретения достигается следующим образом.

Лигноуглеводный материал в виде опилок 5 г (фракция 0,40-0,75 меш) энергично перемешивают в 200 мл изопропилового спирта с 40 мл 30%-ного водного раствора щелочи, 0,5-6 часов при 20-150°C, отжимают, промывают изопропиловым спиртом. Добавляют 30 мл изопропилового спирта и 6 г МХУК в течение 0,5 часа. Реакционную массу выдерживают 0,5-4,0 часа при 20-60°C, продукт отфильтровывают, промывают. Можно повторить процессы щелочной обработки и алкилирования последовательно несколько раз для получения высокорастворимого Na-КМЛУМ.

Пример.

Навеску 5 г воздушно-сухой древесины (фракция 0,40-0,75 меш) энергично перемешивают в 200 мл изопропилового спирта. Продолжая перемешивание, добавляют постепенно в течение 30 мин 40 мл 30% водного раствора NaOH при 20°C. Затем смесь перемешивают еще один час при этой же температуре, после чего постепенно в течение 30 мин добавляют 6 г МХУК. Сосуд с реакционной смесью закрывают алюминиевой фольгой, оставляют на 3,0 часа при 50°C. Полученный продукт отделяют декантацией, смешивают с 70% метанолом, добавляя для нейтрализации избытка щелочи 90% уксусную кислоту. Затем продукт декантируют, промывают 70% метанолом и абсолютным метанолом последовательно и сушат при 60°C.

По методике, описанной в примере, получают карбоксиметилпроизводные из древесины разных пород. Свойства описаны в табл. 1. Состав продуктов

карбоксиметилирования идентифицировали методом ИК-спектроскопии и химического анализа.

Продукты с различными свойствами (табл. 2-5) получают по методике, описанной в примере, при варьировании условий щелочной обработки древесины (продолжительность и температура) и условий обработки МХУК (продолжительность и температура).

Формула изобретения

Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов, заключающийся в том, что исходный материал обрабатывают раствором гидроксида натрия в изопропиловом спирте, затем монохлоруксусной кислотой, отличающийся тем, что в качестве исходного используют лигноуглеводные материалы, содержащие 35 - 60% целлюлозы, 20 - 40% лигнина, 13 - 35% гемицеллюлоз, обработка которых ведется раствором гидроксида натрия в изопропиловом спирте в течение 0,5 - 6,0 ч при 20 - 150°C, затем монохлоруксусной кислотой в течение 0,5 - 4,0 ч при 20 - 60°C.

Таблица 1

Свойства карбоксиметилированной древесины разных пород.

№	Порода древесины	Растворимость в воде, %	Содержание CH_2COOH групп, %
1	Осина	42	7.8
2	Пихта	45	8.4
3	Береза	32	6.4
4	Тополь	38	7.2
5	Тростник	49	8.7

Таблица 2

Свойства карбоксиметилированной древесины осины, полученной в различных условиях (температура щелочной обработки - 20°C, продолжительность карбоксиметилирования - 3.0 часа, температура карбоксиметилирования - 50°C)

№	Время щелочной обработки, час	Растворимость в воде, %	Содержание CH_2COOH групп, %
1	0.5	30	6.2
2	1.0	32	6.4
3	2.0	46	8.5
4	2.5	50	8.7
5	3.0	43	8.3
6	4.0	31	6.3
7	5.0	30	6.2
8	6.0	28	6.1

Таблица 3

Свойства карбоксиметилированной древесины осины, полученной в различных условиях (Продолжительность щелочной обработки - 2.5 часа, продолжительность карбоксиметилирования - 3.0 часа, температура карбоксиметилирования - 50°C)

№	Температура щелочной обработки, °С	Растворимость в воде, %	Содержание CH_2COOH групп, %
1	25	50	8.7
2	50	57	9.5
3	75	63	10.6
4	100	94	13.4
5	125	90	12.1
6	150	88	11.8

Таблица 4

Свойства карбоксиметилированной древесины осины, полученной в различных условиях (Продолжительность щелочной обработки - 2.5 часа, температура щелочной обработки - 100°C, продолжительность карбоксиметилирования - 3.0 часа)

№	Температура карбоксиметилирования, °С	Растворимость в воде, %	Содержание CH_2COOH групп, %
1	20	63	10.5
2	30	78	11.2
3	50	94	13.4
4	60	95	13,5

Таблица 5

Свойства карбоксиметилированной древесины осины, полученной в различных условиях (Продолжительность щелочной обработки - 2.5 часа, температура щелочной обработки - 100°C, температура карбоксиметилирования - 60°C)

№	Продолжительность карбоксиметилирования, час	Растворимость в воде, %	Содержание CH_2COOH групп, %
1	0.5	65	10,1
2	1	84	11,7
3	2	93	13,2
4	3	95	13,5
5	4	96	13,6

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А - Досрочное прекращение действия патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **01.08.2001**

Извещение опубликовано: **20.05.2003**БИ: 14/2003