

**RU**

(11)

2 143 436

(13)

C1

(51) МПК

[C08B 3/06 \(1995.01\)](#)[C08B 3/08 \(1995.01\)](#)[B27K 3/34 \(1995.01\)](#)[B27K 3/50 \(1995.01\)](#)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: [97121795/04](#), 24.12.1997(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.12.1997

(45) Опубликовано: 27.12.1999

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 374169, 21.06.73. SU 355009,
13.11.72. SU 383597, 27.08.73.

Адрес для переписки:

656099, Барнаул, ул.Димитрова, 66,
Алтайский госуниверситет научно-
организационный отдел комн.307-а,
Рудскому В.В.

(71) Заявитель(и):

Алтайский государственный университет

(72) Автор(ы):

Галочкин А.И.,
Базарнова Н.Г.,
Гаврина О.П.,
Акимова Н.М.

(73) Патентообладатель(и):

Алтайский государственный университет

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ДРЕВЕСИНЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической технологии и конкретно к способу получения ацилированной древесины и может быть использовано в производстве пластических масс для получения композиционных материалов с минеральными и органическими наполнителями. Описывается способ получения сложных эфиров древесины, включающий обработку древесины уксусным ангидридом при нагревании в присутствии катализатора перхлората магния, отличающийся тем, что древесину в расчете на 1 моль гидроксильных групп обрабатывают смесью уксусного ангидрида с одноосновной предельной карбоновой кислотой с числом атомов углерода от 2 до 8, взятых в равном мольном соотношении соответственно по 3-10 моль при 100-130°C в течение 4-6 ч, причем количество перхлората магния берут в количестве 20% от

массы древесины. Технический результат - получение высокорастворимого в органических растворителях, а также высокозамещенного целевого продукта. 6 табл.

Заявляемое изобретение относится к области химической технологии и конкретно способу получения ацилированной древесины и может быть использовано в производстве пластических масс, композиционных материалов с минеральными и органическими наполнителями.

Известны способы приготовления сложных эфиров древесины с помощью обычных этерефицирующих агентов: уксусный ангидрид с серной кислотой в качестве катализатора. Получаемые ацилпроизводные сохраняют внешний вид исходной древесины и нерастворимы или слегка растворимы в обычных органических растворителях, что является основным недостатком этого способа, поскольку продукты не представляют большого интереса для промышленного использования (Химия древесины /Под ред. Л.Э.Уайза и Э.С.Джана, М.-Л., Гослесбумиздат, 1960, т.2, с.243).

Из известных технических решений наиболее близким по научной и технической сущности к заявляемому объекту является способ получения сложных эфиров путем обработки древесины или другого целлюлозосодержащего материала уксусным ангидридом в присутствии перхлората магния в поле токов высокой частоты (авт. св. СССР N 374169, кл. В 27 К 3/34, 1973).

Общие признаки прототипа и предлагаемого изобретения заключаются в том, что для ацилирования используются карбоновая кислота (уксусная), уксусный ангидрид и перхлорат магния в качестве катализатора. К недостаткам прототипа следует отнести низкую степень замещения (20-30% ацетильных групп) и низкую растворимость в органических растворителях.

Предлагаемое изобретение позволяет устранить недостатки прототипа: получить высокозамещенные сложные эфиры древесины, содержащие как ацетильные остатки, так и остатки других карбоновых кислот, а также имеющие высокую растворимость в органических растворителях.

Сущность изобретения заключается в том, что древесину ацилируют смесью уксусный ангидрид: предельная одноосновная карбоновая кислота с числом атомов углерода от 2 до 6: перхлорат магния, что позволяет получать смешанные сложные эфиры древесины, растворимые в органических растворителях.

Предлагаемое изобретение позволяет устранить основной недостаток прототипа - низкую растворимость в органических растворителях - и позволяет получить ацилированную древесину, растворимую в ацетоне или в хлороформе на 70-95% и содержащую в своем составе наряду с ацетатными также пропионоильные, бутиратные, валератные или каприлатные сложноэфирные группировки.

Осуществление изобретения достигается следующим образом: воздушно-сухие опилки древесины осины вносят в колбу с предварительно протермостатированной при 80-130°C реакционной смесью (уксусный ангидрид: одноосновная предельная кислота с числом атомов углерода от 2 до 6: перхлорат магния и выдерживают при определенных температуре и времени до "чистоты поля". Затем гелеобразную реакционную массу выливают в воду или смесь изопропанола и воды (1:1 по объему) при интенсивном перемешивании. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают от смеси кислот и катализатора, сушат до постоянной массы.

В ИК-спектрах ацилированной древесины, по сравнению с исходной древесиной, наблюдается незначительный пик в области 3600-3200 см⁻¹, соответствующий валентным колебаниям гидроксильных групп. В спектрах ацилированных продуктов наблюдаются очень интенсивные пики в области 1740, 1370, 1220, 600 см⁻¹, соответствующие колебаниям сложноэфирных группировок, а также пики в области

2915- 2960 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям $-(\text{CH}_2)_n-$ в пропионильных, бутирильных, валерильных или каприлатных группировках. Пики в области 1600, 1515, 1450 cm^{-1} , характерные для ароматических структур лигнинных веществ, присутствуют в спектрах, однако интенсивность их незначительна.

Пример 1. 1 г воздушно-сухих опилок древесины осины (фракция 0.40-0.75 меш.) помещают в колбу, снабженную обратным холодильником и содержащую ацилирующую смесь: 15 мл уксусного ангидрида, 13 мл масляной кислоты, 0.2 г перхлората магния, выдержанную при 100°C в течение 20 мин. Реакционную массу выдерживают 4 часа при 100°C и затем гелеобразный раствор выливают в 0.5 л воды. Выпавший осадок отфильтровывают, отмывают горячей водой от кислот и катализатора, сушат при 60°C до постоянной массы. Прибыль массы - 78%, растворимость в ацетоне - 95%, содержание связанных: уксусной кислоты - 43,7%, масляной - 18.7%.

Примеры 2-4 проведены в условиях, аналогичных примеру 1, но при разных температурах реакции (табл.1).

Пример 5. 1 г воздушно-сухих опилок древесины осины (фракция 0.40-0.75 меш.) помещают в колбу, снабженную обратным холодильником и содержащую ацилирующую смесь: 15 мл уксусного ангидрида, 13 мл масляной кислоты, 0.2 г перхлората магния, предварительно выдержанную при 90°C в течение 20 мин. Реакционную массу выдерживают 1 час при 90°C и затем гелеобразный раствор выливают в 0.5 л воды, выпавший осадок отфильтровывают, отмывают горячей водой от кислот и катализатора, сушат при 60°C до постоянной массы. Прибыль массы - 32%, растворимость в ацетоне - 3%.

Примеры 6-10 проведены в условиях аналогичных примеру 5, но при разной продолжительности реакции (табл.2).

Пример 11. 1 г воздушно-сухих опилок древесины осины (фракция 0.40-0.75 меш.) помещают в колбу, снабженную обратным холодильником и содержащую ацилирующую смесь: 15 мл уксусного ангидрида, 13 мл масляной кислоты, 0.02 г перхлората магния, выдержанную при 100°C в течение 20 мин. Реакционную массу выдерживают 4 ч при 100°C и затем гелеобразный раствор выливают в 0,5 л воды, выпавший осадок отфильтровывают, отмывают горячей водой от кислот и катализатора, сушат при 60°C до постоянной массы. Прибыль массы - 7%, растворимость в ацетоне - 2%.

Примеры 12-14 проведены в условиях, аналогичных примеру 11, но с различным содержанием катализатора(табл.3).

Пример 15. 1 г воздушно-сухих опилок древесины осины (фракция 0.40-0.75 меш) помещают в колбу, снабженную обратным холодильником и содержащую ацилирующую смесь: 15 мл уксусного ангидрида, 13 мл валериановой кислоты, 0.2 г перхлората магния, выдержанную при 100°C в течение 20 мин. Реакционную массу выдерживают 5 часов при 100°C и затем гелеобразный раствор выливают в смесь изопропилового спирта и воды в соотношении 1:1, выпавший осадок отфильтровывают, отмывают горячей водой от кислот и катализатора, сушат при 60°C до постоянной массы. Прибыль массы - 21%, растворимость в ацетоне - 81%, содержание связанных: уксусной кислоты - 42,4%, валериановой-18.7%.

Примеры 16-22 проведены в условиях аналогичных примеру 15, но при других параметрах (табл.4).

Пример 23. 1 г воздушно-сухих опилок древесины осины (фракция 0.40-0.75 меш.) помещают в колбу, снабженную обратным холодильником и содержащую ацилирующую смесь: 15 мл уксусного ангидрида, 13 мл каприловой кислоты, 0,2 г перхлората магния, выдержанную при 100°C в течение 20 мин. Реакционную массу выдерживают 5 часов при 100°C и затем гелеобразный раствор выливают в смесь изопропилового спирта и воды в соотношении 1:1, выпавший осадок

отфильтровывают, отмывают горячей водой от кислот и катализатора, сушат при 60°C до постоянной массы. Прибыль массы - 11%, растворимость в ацетоне - 82%, содержание связанных: уксусной кислоты - 36.5%, каприловой -17.3%.

Примеры 24-26 проведены в условиях аналогичных примеру 23, но при других параметрах(табл.5).

При снижении соотношения реагентов ЛУМ-ОН: уксусный ангидрид: карбоновая кислота до 1: 1: 1 содержание связанных кислот в продуктах реакции и их растворимость снижаются. В примерах 27-29 соотношение реагентов 1:1:1, образующиеся продукты реакции образуют нефiltrующиеся растворы. В примерах 30-32 соотношение реагентов 1: 3: 3. Продукты, полученные при соотношении реагентов 1: 3:3, хорошо растворимы в хлороформе. Таким образом соотношение реагентов 1:1:1 использовать нецелесообразно.

Пример 27. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, вносят 2 г опилок воздушно-сухой древесины, которую предварительно механически измельчили с 0,2 г катализатора - перхлората магния в течение 0,5 мин, после этого в реакционную колбу вносят раствор, состоящий из 2,6 мл уксусного ангидрида и 2,93 мл валериановой кислоты, и выдерживают при 100°C в течение 6 ч, раствор ацетовалерата, образовавшийся по окончании реакции, выливают в 150 мл воды, при этом выпадает волокнистый осадок, который промывают несколькими порциями воды на фильтре Шотта (пор 100), а затем эфиром. Продукт сушат при 60°C до постоянной массы.

Продукт содержит 32,3% связанной уксусной кислоты, 9,0% связанной валериановой кислоты, образует нефiltrующиеся растворы, то есть набухает в хлороформе.

Примеры 28-32 (табл. 6) выполнены аналогично примеру 27, но при других параметрах(табл.6).

Литература

1. Химия древесины. Под ред. Л.Э. Уайза и Э.С. Джана. - М. -Л.: Гослесбумиздат, 1960, т. 2, с. 243.

2. А.с. СССР N 374169, кл. В 27 К 3/34, БИ, 1973, N 15.

Формула изобретения

Способ получения сложных эфиров древесины, включающий обработку древесины уксусным ангидридом при нагревании в присутствии катализатора перхлората магния, отличающийся тем, что древесину в расчете на 1 моль гидроксильных групп обрабатывают смесью уксусного ангидрида с одноосновной предельной карбоновой кислотой с числом атомов углерода от 2 до 8, взятых в равном мольном соотношении соответственно по 3 - 10 моль, в присутствии перхлората магния при 100 - 130°C в течение 4 - 6 ч, причем количество перхлората магния берут в количестве 20% от массы древесины.

Таблица 1

Свойства ацетобутиратов древесины(90 С)

№ примера	Температура реакции, °С	Растворимость в ацетоне, %	Прибыль массы, %
1	100	95	78
2	80	10	34
3	90	20	43
4	110	97	54

Таблица 2

Свойства ацетобутиратов древесины (90 С)

№ примера	Продолжительность реакции, час	Растворимость в ацетоне, %	Прибыль массы, %
5	1	3	32
6	2	10	36
7	3	13	40
8	4	18	41
9	5	20	43
10	6	23	41

Таблица 3

Свойства ацетобутиратов древесины

№ примера	Масса катализатора, г	Растворимость в ацетоне, %	Прибыль массы, %
11	0.02	2	7
12	0.05	10	37
13	0.10	60	57
14	0.20	95	78

Таблица 4

Свойства ацетовалератов древесины

№ примера	Продолжительность реакции, час	Температура реакции, °С	Прибыль массы, %	Растворимость в ацетоне, %	Содержание связанных кислот, %	
					Уксусной	Валериановой
15	5	100	21	81	42.4	18.7
16	4	100	33	73	41.2	18.0
17	3	100	36	34	43.5	15.7
18	2	100	71	11	42.2	16.1
19	1	100	37	3	33.6	13.7
20	1	90	5	1	-	-
21	1	110	33	32	47.7	16.2
22	1	120	-	60	46.7	18.1

Таблица 5

Свойства ацетокаприлатов древесины

№ примера	Продолжительность реакции, час	Температура реакции, °С	Прибыль массы, %	Растворимость в ацетоне, %
23	5	100	11	82
24	4	100	12	71
25	1	130	-	78
26	1	120	-	72

Таблица 6

№ примера	Мольное соотношение ОН-группа : УА : КК*	Содержание связанных кислот, %	
27	1 : 1 : 1	уксусная	32.3
		валериановая	9.0
28	1 : 1 : 1	уксусная	34.6
		пропионовая	10.2
29	1 : 1 : 1	уксусная	34.1
		масляная	9.6
30	1 : 3 : 3	уксусная	44.0
		валериановая	15.7
31	1 : 3 : 3	уксусная	43.2
		пропионовая	17.2
32	1 : 3 : 3	уксусная	44.3
		масляная	15.9

* УА - уксусный ангидрид, КК - карбоновая кислота

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: **25.12.2000**

Извещение опубликовано: **10.02.2003**БИ: **04/2003**