

**RU**

(11)

2 146 263

(13)

C1

(51) МПК

[C08B 3/16 \(2000.01\)](#)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21)(22) Заявка: [97121715/04](#), 24.12.1997(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.12.1997

(45) Опубликовано: 10.03.2000 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Хитт Г.Д. и др. Производные целлюлозы. В: Целлюлоза и ее производные./Под ред. Н.Байклза и др. - М.: Мир, 1974, т.2, с.82.Роговин З.А. Химия целлюлозы. - М.: Химия, 1972, с.338-343. SU 1419987 А, 07.06.85.

Адрес для переписки:

656099, Барнаул, ул.Димитрова, 66,
Алтайский госуниверситет, Научно-
организационный отдел, комн.307а

(71) Заявитель(и):

Алтайский государственный университет

(72) Автор(ы):

Галочкин А.И.,
Базарнова Н.Г.,
Черданцева И.В.

(73) Патентообладатель(и):

Алтайский государственный университет

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТОВАЛЕРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической технологии, а именно к способу получения ацетовалератов целлюлозы и может быть использовано в производстве пластических масс, перерабатываемых в различные изделия технического и базового назначения. Описывается способ получения ацетовалератов целлюлозы, заключающийся в том, что целлюлозу обрабатывают ацилирующей смесью карбоновой кислоты и ангидрида карбоновой кислоты в присутствии катализатора. Ацилирование целлюлозы проводят при 80 - 100°C смесью уксусный ангидрид: валериановая кислота в присутствии

катализаторов: сульфата аммония, перхлората магния или сернокислого анилина, при соотношении реагентов 1 моль ОН-групп целлюлозы - 10 моль уксусного ангидрида - 10 моль валериановой кислоты, масса катализатора - 10% от навески целлюлозы. Технический результат - упрощение процесса. 1 табл.

Заявляемое изобретение относится к химической технологии, а именно к способу получения смешанных сложных эфиров целлюлозы, и может быть использовано в производстве пластических масс, перерабатываемых в различные изделия технического и бытового назначения.

Известны способы получения смешанных сложных эфиров целлюлозы и карбоновых кислот путем предварительной активации целлюлозы и последующим ацилированием ее смесью ангидрида высшей кислоты с низшей кислотой [З.А. Роговин. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972, с. 338-343] либо путем обработки целлюлозы уксусным ангидридом, карбоновой кислотой в среде трифторуксусной кислоты [А. С. СССР, N1419987, МКИ кл. С 08 В 3/06, 1985], которые имеют ряд недостатков. Недостатком этих способов является то, что целлюлоза подвергается предварительной активации. Это дополнительная стадия в технологическом процессе. Кроме того, ацилирующие смеси в своем составе содержат более дорогостоящие, чем уксусный ангидрид, ангидриды карбоновых кислот или трифторуксусную кислоту.

Из известных технических решений наиболее близким по научной и технической сущности к заявляемому объекту является способ получения ацетовалерата путем предварительной активации целлюлозы водой, вытеснением ее уксусной кислотой и добавлением в реакционную среду валерианового ангидрида и катализатора (серной кислоты) [Целлюлоза и ее производные. Под ред. Н.Байклза и Л. Сегала. М. : Мир, 1974, т. 2, с. 82.] (прототип). Основными недостатками прототипа являются: наличие стадии активации, усложняющей технологический процесс, применение в качестве катализатора серной кислоты, что сопровождается сульфатированием целлюлозы и требует дополнительного процесса стабилизации продуктов реакции, использование дорогостоящего валерианового ангидрида.

Сущность изобретения заключается в том, что ацилирование целлюлозы осуществляется смесью: уксусный ангидрид и валериановая кислота в присутствии катализаторов (перхлората магния, сульфата аммония, анилина сернокислого) без предварительной активации ее водой и уксусной кислотой. Соотношение реагентов - 1 моль ОН-групп: 10 моль уксусного ангидрида: 10 моль валериановой кислоты.

Предлагаемое нами изобретение позволяет упростить и удешевить процесс за счет использования ацилирующей смеси, состоящей из уксусного ангидрида, валериановой кислоты и катализатора (сульфат аммония, перхлорат магния, сернокислый анилин). Это позволяет использовать неактивированную целлюлозу, т. е. исключается стадия активации. Особенно важно то, что более дорогостоящие ангидриды заменяются карбоновыми кислотами. Использование солей в качестве катализаторов исключает деструкцию и сульфатирование целлюлозы, в связи с чем отпадает необходимость в дополнительной обработке образующихся смешанных сложных эфиров с целью стабилизации.

Осуществление изобретения достигается следующим образом: в реакционную колбу, снабженную обратным холодильником, вносят валериановую кислоту (10 моль), уксусный ангидрид (10 моль), катализатор (10% от навески целлюлозы). Смесь термостатируют при температуре реакции 80-100°C до растворения катализатора (15-20 минут). Затем в колбу вносят навеску воздушно-сухой целлюлозы (из расчета на 1 моль ОН-групп в макромолекуле целлюлозы) и выдерживают при определенной температуре до достижения "чистоты поля". Реакционную смесь в виде раствора

выливают в изопропиловый спирт или воду. Продукт реакции в виде волокнистого осадка отфильтровывают, промывают от кислот и катализатора, сушат.

В ИК-спектрах смешанных сложных эфиров отсутствует полоса в области 3600-3200 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям свободных ОН-групп. Интенсивные полосы в области 1740, 1370, 1220 см^{-1} свидетельствуют о том, что полученный продукт содержит сложноэфирные группировки. Кроме того, в спектре в отличие от исходной целлюлозы имеются пики, характеризующие группу CH_3COO - в ацетил целлюлозе (600 см^{-1}), и пики (2915-2960 см^{-1}), относящиеся к колебаниям алкильных групп, а именно $-(\text{CH}_2)_n-$, и не наблюдающиеся в ацетилцеллюлозе.

Методом ГЖХ определено количественное содержание связанных уксусной и другой кислот. Продукты реакции полностью растворимы в хлороформе и частично в ацетоне.

Проведение реакции ниже 80°C нецелесообразно, т.к. при этом значительно снижаются степень замещения, продукты и растворяются в органических растворителях. С увеличением температуры реакции до 110°C степень замещения в эфире практически не изменяется.

Понижение соотношения реагентов сопровождается снижением степени замещения в образующихся продуктах, так при соотношении 1 моль ОН-групп целлюлозы: 3 моль уксусного ангидрида: 3 моль валериановой кислоты получают ацетовалераты с содержанием связанных уксусной кислоты - 35.1%, валериановой - 4.5%.

Пример 1.

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, вносят 15 мл уксусного ангидрида, 13 мл валериановой кислоты и 0.1 г сульфата аммония, смесь термостатируют при 80°C в течение 20 минут. После этого в реакционную смесь вносят 1 г воздушно-сухой целлюлозы и выдерживают при 80°C до "чистоты поля". Раствор ацетовалерата, образовавшийся по окончании реакции, выливают в 300 мл изопропилового спирта, при этом выпадает белый волокнистый осадок, который отделяют на фильтре Шотта (ПОР 40), промывают небольшими порциями изопропилового спирта от кислот и сульфата аммония. Продукт сушат при 60°C до постоянной массы. Растворимость в хлороформе 100%, содержание связанной уксусной кислоты 43.6%, связанной валериановой кислоты 20.1%.

Примеры 2-9 выполнены аналогично примеру 1, но при других температурах реакции и в присутствии различных катализаторов (см. таблицу 1).

Формула изобретения

Способ получения ацетовалератов целлюлозы, заключающийся в том, что целлюлозу обрабатывают ацилирующей смесью карбоновой кислоты и ангидрида карбоновой кислоты, в присутствии катализатора, отличающийся тем, что ацилирование целлюлозы проводят при 80 - 100°C смесью уксусный ангидрид: валериановая кислота в присутствии катализаторов: сульфата аммония, перхлората магния или серноокислого анилина, при соотношении реагентов: 1 моль ОН-групп целлюлозы - 10 моль уксусного ангидрида - 10 моль валериановой кислоты, масса катализатора - 10% от навески целлюлозы.

Свойства ацетовалератов целлюлозы, полученных в различных условиях
(соотношение реагентов 1 моль ОН-групп : 10 моль УА : 10 моль ВК)

№ примера	Катализатор	Температура, °С	Содержание связанных кислот, %		Растворимость	
			уксусная кислота	валериановая кислота	в хлороформе	в ацетоне
1	сульфат аммония	80	43.6	20.1	р.	ч.р.
2	сульфат аммония	90	55.6	27.0	р.	ч.р.
3	сульфат аммония	100	55.9	25.8	р.	ч.р.
4	сернокислый анилин	80	20.1	17.9	р.	ч.р.
5	сернокислый анилин	90	56.2	25.0	р.	ч.р.
6	сернокислый анилин	100	56.7	23.1	р.	ч.р.
7	перхлорат магния	80	51.2	36.8	р.	ч.р.
8	перхлорат магния	90	51.7	35.6	р.	ч.р.
9	перхлорат магния	100	52.3	34.6	р.	ч.р.

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: 27.01.2003БИ: 03/2003