РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU

(11) 2 208 016

(13) C2

(51) МПК
C08B 11/10 (2000.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: **2001125746/04, 24.09.2001**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.09.2001

(45) Опубликовано: **10.07.2003** Бюл. № **19**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **CZ 168967, 02.06.1978. SU 757540, 23.08.1980. US 2883375, 21.04.1957. US 2681846, 22.06.1954. US 2580352, 25.12.1951.**

Адрес для переписки:
656099, г. Барнаул, пр-т Ленина, 61А, комн.801, АГУ, отдел информации, Н.А.Богатыревой

(71) Заявитель(и):
Алтайский государственный университет

(72) Автор(ы):
Галочкин А.И.,
Ананьина И.В.,
Гончарова Ю.А.

(73) Патентообладатель(и):
Алтайский государственный университет

(54) **СПОСОБ СУЛЬФОАЛКИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОУГЛЕВОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической технологии и предназначено для получения натриевых солей сульфоалкиловых эфиров лигноуглеводных материалов, которые могут быть использованы в качестве добавок для регулирования свойств промывочных жидкостей при бурении нефтяных и газовых скважин, для стабилизации цементных растворов в строительной индустрии, в качестве химических реагентов при флотации руд в горнодобывающей промышленности. Способ заключается в том, что на предварительно активированный материал на основе целлюлозы действуют сульфоалкилирующим реагентом. Активацию проводят в вибрационной мельнице с сухим гидрооксидом натрия при комнатной температуре в течение 0,5 ч. В качестве материала на основе целлюлозы используют

лигноуглеводный материал, состоящий из целлюлозы, лигнина, гемицеллюлозы, без его разделения на компоненты. В качестве реагента используют эквимолярную смесь хлорекса-β,β-дихлорэтилового эфира и сульфита натрия. Реакцию проводят при комнатной температуре в вибрационной мельнице без растворителя в течение 0,5 ч при соотношении реагентов 1:2. Изобретение обеспечивает использование всего лигноуглеводного материала. Реализуется возможность безотходной технологии. Отпадает необходимость разделения лигноуглеводного материала на лигнин и углеводную часть. Удешевляется стоимость конечного продукта. Сульфоалкилированные лигноуглеводные материалы обладают более широким спектром свойств. 1 табл.

Изобретение относится к области химической технологии и предназначено для получения натриевых солей сульфоалкиловых эфиров лигноуглеводных материалов, которые могут быть использованы в качестве химических добавок для регулирования свойств промывочных жидкостей при бурении нефтяных и газовых скважин, для стабилизации цементных растворов в строительной индустрии, в качестве химических реагентов при флотации руд в горнодобывающей промышленности.

Известны способы сульфоалкилирования крахмала [Pat. 2883375 USA. Sulfoalkyl starch ethers / M.K. Fuller // Chem. Absr., 1959. Vol. 53, 21. 20868[d]] и целлюлозы [Pat. 124025 Swed. Cellulose ethansulfonic acid and its salts / T. Timell. // Chem. Absr., 1949. Vol. 43, 22. 9446[d]; Pat. 2681846 USA. Fibrous 2-sulfoalkyl ethers of cellulose / J.D. Guthrie, L.H. Chance, C.L. Hoffpauir // Chem. Absr., 1954. Vol. 48, 20. 12417[f]; Pat. 2580352 USA. Sulfoethyl ethers of polysaccharides / V.R. Grassie // Chem. Absr., 1952. Vol. 46, 6. 2802[b]; Авт. свид. 757540 СССР. Способ получения сульфоэтилцеллюлозы / Плиско Е. А. , Нудьга Л.А., Петропавловский Г.А. // РЖХим, 1981. 4Т36П], в которых субстрат предварительно активируют щелочью, растворенной в изопропиловом спирте или воде, с последующим отжимом или без него, смешивают с сульфоалкилирующим агентом. Реакцию проводят при 40-90°С в течение 1-20 ч, в результате чего получают водорастворимые продукты. В качестве сульфоалкилирующего агента используют как β-хлорэтилсульфонат натрия, так и винилсульфокислоту. Степень замещения зависит от температуры и продолжительности реакции, а также от соотношения реагентов.

Наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому изобретению является способ получения сульфоэтилцеллюлозы, растворимой в воде и водных щелочных растворах, предложенный [Авт. свид. ЧССР 168967. Способ получения сульфоэтилцеллюлозы, растворимой в воде и водных щелочных растворах / Pastyr J. // РЖХим, 1978. 12Т7П]. Согласно этому способу, сульфоэтилцеллюлозу получают этерификацией целлюлозы β-хлорэтилсульфонатом натрия в щелочной среде в течение 1-2 ч при 65°С при мольном соотношении - глюкозидное звено целлюлозы: β-хлорэтилсульфонат натрия: NaOH=1:0,5:2,5. Предварительную активацию проводят 40%-ным раствором NaOH в течение 30 мин. Реакцию проводят в среде изопропанола. Получают продукт, растворимый в воде и водных щелочах, со степенью замещения 0,5-0,45. Недостатком этого способа является то, что выделение целлюлозы из лигноуглеводных материалов является энергоемким процессом и сопровождается образованием большого количества отходов (до 50%).

В предлагаемом нами изобретении в реакции сульфоалкилирования используется весь лигноуглеводный материал (древесина различных пород и ее отходы, однолетние растения и т.п.), а не только целлюлоза - один из его компонентов. Преимущества в использовании лигноуглеводных материалов заключаются в том, что, во-первых, с точки зрения доступности исходного сырья, древесина, по сравнению с целлюлозой, вне конкуренции, что значительно удешевляет стоимость

конечного продукта. Во-вторых, отпадает необходимость разделения лигноуглеводного комплекса на лигнин и углеводную часть, что позволяет реализовать возможность безотходной технологии. Все основные компоненты лигноуглеводных материалов (целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы) сульфоалкилируются и в дальнейшем используются, что в значительной степени благоприятно отразится на экологической обстановке в лесозаготовительных и лесоперерабатывающих отраслях промышленности, а также на предприятиях химической переработки древесины. В-третьих, сульфоалкилированные лигноуглеводные материалы обладают более широким спектром свойств, чем сульфоалкилцеллюлоза.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в том, что лигноуглеводные материалы без разделения их на отдельные компоненты обрабатывают гидроксидом натрия, а затем эквимолярной смесью сульфита натрия и хлорекса (β,β′-дихлордиэтиловым эфиром) в вибрационной мельнице без растворителя.

Задачей изобретения является получение натриевых солей сульфоалкилированных материалов, способных к растворению в воде и в водно-щелочных растворах.

Заявляемое изобретение имеет ряд существенных отличительных от прототипа признаков. Во-первых, это использование в качестве объекта сульфоалкилирования лигноуглеводных материалов без разделения их на отдельные компоненты. Во-вторых, в данном изобретении значительное внимание уделено стадии взаимодействия лигноуглеводных материалов со щелочью, которая проводится как с целью образования алкалипроизводных лигноуглеводных материалов, так и с целью разрушения морфологической структуры лигноуглеводных материалов и повышения доступности для действующего реагента гидроксильных групп основных компонентов лигноуглеводных материалов. Причем активация проводится механохимически с использованием сухой щелочи. В-третьих, в качестве действующего реагента используется смесь сульфита натрия и хлорекса, что позволяет исключить из процесса стадию получения сульфоалкилирующего агента. В-четвертых, весь процесс проводится без участия растворителя, что позволяет исключить из процесса еще одну стадию - стадию выделения продукта. В общем предлагаемый способ более экономичный и требует значительно меньших затрат времени и реагентов.

Осуществление изобретения достигается следующим образом. Лигноуглеводный материал в виде опилок (5 г) и 2,7 г сухой щелочи загружают в реактор вибрационной мельницы и ведут размол при комнатной температуре в течение 0,5 ч. Активированный таким образом ЛУМ смешивают с эквимолярной смесью сульфита натрия и хлорекса (соотношение ОН-группы : реагент=1:0,25-2) и проводят реакцию при комнатной температуре в течение 0,5 ч. Продукт с наибольшей растворимостью получается при соотношении реагентов 1:2.

Для выделения полученного продукта его подсушивают для удаления непрореагировавшего хлорекса, затем подкисляют соляной кислотой для удаления остатков сульфита натрия в виде SO_2 и высушивают. Состав полученных продуктов идентифицируют по данным анализа на содержание серы и по ИК-спектрам. Содержание в конечном продукте хлорида натрия определяют аргентометрическим титрованием.

Свойства получаемых продуктов описаны в таблице.

Пример

Навеску древесных опилок массой 5 г и 2,7 г сухой щелочи загружают в реактор вибрационной мельницы и ведут размол при комнатной температуре в течение 0,5 ч. Затем добавляют 17,2 г сульфита натрия и порциями с интервалом 5 мин 16 мл хлорекса (соотношение реагентов 1:2), реакцию проводят при комнатной температуре

в течение 0,5 ч. По окончании реакции продукт высушивают и обрабатывают концентрированной соляной кислотой до pH≈2.

Формула изобретения

Способ сульфоалкилирования материалов на основе целлюлозы, заключающийся в том, что на предварительно активированный материал на основе целлюлозы действуют сульфоалкилирующим реагентом, отличающийся тем, что в качестве материала на основе целлюлозы используют лигноуглеводный материал, состоящий из целлюлозы, лигнина, гемицеллюлозы, без его разделения на компоненты, активацию проводят в вибрационной мельнице с сухим гидрооксидом натрия при комнатной температуре в течение 0,5 ч, в качестве реагента используют эквимолярную смесь хлорекса-β,β-дихлорэтилового эфира и сульфита натрия, реакцию проводят при комнатной температуре в вибрационной мельнице без растворителя в течение 0,5 ч при соотношении реагентов 1:2.4

Влияние соотношения реагентов в реакции сульфоалкилирования древесины березы на свойства получаемых продуктов

Соотношение реагентов	S, %	α	Растворимость, %		η/с
			NaOH, 2%	H_2O	
1 : 0,25	2,00	0,05	25,7	20,3	1,16
1 : 0,5	2,81	0,07	31,2	27,0	1,12
1 : 0,75	3,24	0,09	35,0	30,1	1,08
1 : 1	4,17	0,12	42,9	35,8	1,03
1 : 1,5	4,35	0,12	43,5	36,2	1,00
1 : 2	4,40	0,13	44,1	36,9	0,97

*Время реакции 0,5 ч., T = 20°C, время щелочной предобработки 0,5 ч.

ИЗВЕЩЕНИЯ

MM4A - Досрочное прекращение действия патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

(21) Регистрационный номер заявки: **2001125746**

Дата прекращения действия патента: **25.09.2003**

Извещение опубликовано: **20.11.2004**БИ: **32/2004**