



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006116156/04, 10.05.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.05.2006

(45) Опубликовано: 10.11.2007 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2143436 C1, 27.12.1999. RU 2130947
C1, 27.05.1999. SU 188948 A1, 27.12.1966. GB
1005747 A, 29.09.1965.

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн.801,
Алтайский государственный университет, отдел
информации, Н.А. Богатыревой

(72) Автор(ы):

Ефанов Максим Викторович (RU),
Галочкин Александр Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Алтайский государственный университет (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕШАННЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЛИГНОУГЛЕВОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической технологии, в частности к получению смешанных сложных эфиров лигноуглеводных материалов, и может быть использовано в производстве пластических масс для получения композиционных материалов с минеральными и органическими наполнителями. Способ получения указанных сложных эфиров включает обработку исходного материала ацилирующей смесью уксусного ангидрида и алифатической карбоновой кислоты из

расчета 0.5-3.0 моль реагентов на 1 моль гидроксильных групп материала при интенсивном механическом измельчении реакционной смеси при 25°C от 0.5 до 3 ч в присутствии катализатора - сульфата аммония в количестве 5-30% от массы лигноуглеводного материала. Изобретение обеспечивает сокращение расхода реагентов в 3-10 раз, продолжительность процесса до 0.5-3 ч, уменьшение температуры процесса от 100-130°C до 25°C, удешевление процесса. 5 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 309 960** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.

C08B 3/08 (2006.01)

C08B 3/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2006116156/04, 10.05.2006**

(24) Effective date for property rights: **10.05.2006**

(45) Date of publication: **10.11.2007 Bull. 31**

Mail address:

**656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, komn.801,
Altajskij gosudarstvennyj universitet, otdel
informatsii, N.A. Bogatyrevoj**

(72) Inventor(s):

**Efanov Maksim Viktorovich (RU),
Galochkin Aleksandr Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
Altajskij gosudarstvennyj universitet (RU)**

(54) **METHOD FOR PREPARING MIXED LIGNOCARBOHYDRATE ESTER MATERIALS**

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology.

SUBSTANCE: invention relates to a method for synthesis of lignocarbhydrate ester materials. Method for synthesis of indicated esters involves treatment of the parent material with acylating mixture of acetic anhydride and aliphatic carboxylic acid taken in the amount 0.5-3.0 mole of reagents per 1 mole of hydroxyl groups of material at intensive mechanical milling the reaction mixture, at temperature 25°C for 0.5-3 h in the presence of ammonium sulfate as a catalyst

taken in the amount 5-30% of the lignocarbhydrate material mass. Invention provides reducing consumption of reagents by 3-10 times, decreasing the process period up to 0.5-3 h and temperature of the process from 100-130°C to 25°C and lower the price of the process. Invention can be used in manufacturing plastic masses for preparing composition materials with mineral and organic filling agents.

EFFECT: improved method of synthesis.
5 tbl, 23 ex

RU 2 309 960 C1

RU 2 309 960 C1

Изобретение относится к области химической технологии и конкретно к способу получения смешанных сложных эфиров лигноуглеводных материалов и может быть использовано в производстве пластических масс и композиционных материалов с минеральными и органическими наполнителями.

5 Известен способ получения смешанных сложных эфиров древесины и других лигноцеллюлозных материалов ацилированием смесью уксусный ангидрид - алифатическая карбоновая кислота в среде трифторуксусной кислоты [М.М.Чемерис, Н.П.Мусько и др. Ацилирование лигноцеллюлозных материалов в среде трифторуксусной кислоты. // Известия ВУЗов. Лесной журнал, 2002, №1, с.116-121].

10 Основными недостатками известного способа являются применение токсичного органического растворителя и повышенная температура для проведения процесса ($50\div 90^{\circ}\text{C}$).

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому объекту является способ получения сложных эфиров древесины 15 путем обработки смесью уксусного ангидрида с предельной одноосновной карбоновой кислотой с числом атомов углерода от 2 до 8 в количестве $3\div 10$ моль на 1 моль ОН групп древесины при $100\div 130^{\circ}\text{C}$ в течение $4\div 6$ ч в присутствии в качестве катализатора перхлората магния в количестве 20% от массы древесины (прототип) [Патент РФ №2143436, 1999, БИ №36].

20 Общие признаки прототипа и предлагаемого изобретения заключаются в том, что для ацилирования используется смесь уксусного ангидрида с предельной одноосновной карбоновой кислотой с числом атомов углерода от 3 до 6 и соль в качестве катализатора. К недостаткам прототипа следует отнести длительность процесса $4\div 6$ ч, 25 повышенную температуру осуществления процесса ($100\div 130^{\circ}\text{C}$), а также высокий расход ацилирующих реагентов ($3\div 10$ моль).

Предлагаемое изобретение позволяет устранить основные недостатки прототипа. Применение интенсивного механического измельчения реакционной смеси приводит к интенсификации процесса: к уменьшению его продолжительности от $4\div 6$ до $0.5\div 3$ ч, 30 снижению расхода ацилирующих реагентов от $3\div 10$ до $0.5\div 3$ моль на 1 моль ОН групп древесины, а также позволяет уменьшить температуру проведения процесса от $100\div 130^{\circ}\text{C}$ до 25°C .

Использование вместо перхлората магния более дешевого катализатора - сульфата аммония позволяет удешевить технологический процесс.

35 Сущность предлагаемого изобретения заключается в обработке лигноуглеводных материалов ацилирующей смесью уксусный ангидрид - алифатическая карбоновая кислота с числом атомов углерода от 3 до 6 ($\text{C}_3\text{-C}_6$) в количестве $0.5\div 3$ моль каждого компонента на 1 моль ОН групп материала при интенсивном механическом измельчении при 25°C в течение $0.5\div 3$ ч в присутствии $5\div 30$ мас.% сульфата аммония в качестве катализатора.

40 Заявляемое изобретение осуществляется следующим образом.

В реактор вибромельницы (промышленный вибратор ИВ 98Б, частота - 2800 см^{-1}) с 15 стальными стержнями ($10*100$ мм) загружают навеску воздушно-сухих опилок лигноуглеводного материала массой 2.0 г и добавляют уксусный ангидрид и одноосновную 45 предельную карбоновую кислоту с числом атомов углерода от 3 до 6 (из расчета $0.5\div 3$ моль/моль ОН групп сырья). Температура в реакционной камере - 25°C (термостат). В реактор мельницы загружают $5\div 30\%$ сульфата аммония от массы сырья и реакционную смесь подвергают интенсивному механическому измельчению в течение $0.5\div 3$ ч. Затем полученные продукты выгружают из мельницы и отделяют от размалывающих тел, промывают водой от кислот и катализатора и сушат до постоянной массы.

50 Пример 1. В вибромельницу (частота - 2800 см^{-1}) с 15 стальными стержнями ($10*100$ мм) загружают навеску воздушно-сухих опилок древесины осины массой 2.0 г и добавляют уксусный ангидрид и масляную кислоту (из расчета 1 моль/моль ОН групп сырья).

Температура в реакционной камере - 25°C (термостат). В реактор мельницы загружают 20% сульфата аммония от массы сырья и реакционную смесь подвергают интенсивному механическому измельчению в течение 0.5 ч. Затем полученный продукт выгружают из мельницы и отделяют от размалывающих тел, промывают водой от кислот и катализатора и сушат до постоянной массы. Растворимость в хлороформе - 43%, содержание связанных кислот: уксусной - 12.4%, масляной - 6.5%.

Примеры 2-6 проведены в условиях, аналогичных примеру 1, но при различной продолжительности механического измельчения (табл.1). При продолжительности менее 0.5 ч получают продукты, малорастворимые в хлороформе. Увеличение продолжительности механохимической обработки свыше 3 ч нецелесообразно, так как это приводит к большим энергетическим затратам без существенного улучшения качества продуктов.

Примеры 7-10 проведены в условиях, аналогичных примеру 2, но с использованием различных лигноуглеводных материалов (древесина различных пород, недревесное растительное сырье, табл.2). Это позволяет расширить сырьевую базу.

Примеры 11-15 проведены в условиях, аналогичных примеру 2, но при различных количествах ацилирующих реагентов (табл.3). В результате уменьшения количества ацилирующих реагентов менее 0.5 моль получают продукты, малорастворимые в хлороформе. Увеличение их количества свыше 3 моль приводит к необходимости регенерации ацилирующей смеси и удорожанию процесса.

Пример 16. В вибромельницу (частота - 2800 см⁻¹) с 15 стальными стержнями (10*100 мм) загружают навеску воздушно-сухих опилок древесины осины массой 2.0 г и добавляют уксусный ангидрид и масляную кислоту (из расчета 1 моль/моль ОН групп сырья). Температуру в реакционной камере - 25°C (термостат). В реактор мельницы загружают 5% сульфата аммония от массы сырья и реакционную смесь подвергают интенсивному механическому измельчению в течение 1 ч. Затем полученный продукт выгружают из мельницы и отделяют от размалывающих тел, промывают водой от кислот и катализатора и сушат до постоянной массы. Растворимость в хлороформе - 34%, содержание связанных кислот: уксусной - 11.2%, масляной - 5.3%.

Примеры 17-19 проведены в условиях, аналогичных примеру 16, но при различном количестве катализатора - сульфата аммония (табл.4). Использование сульфата аммония в количестве менее 5%-получаются продукты, не растворимые в хлороформе. Применение сульфата аммония в количестве свыше 30% существенно не улучшает свойства продуктов и приводит к удорожанию процесса.

Пример 20 проведен для сравнения с использованием в качестве катализатора перхлората магния. Применение более дешевого сульфата аммония в количествах 5÷30% от массы сырья позволяет получать продукты со сравнимыми свойствами.

Примеры 21-23 проведены в условиях, аналогичных примеру 2, но с использованием в ацилирующей смеси различных карбоновых кислот (табл.5). Применение механохимической обработки позволяет сократить расходы реагентов в 3÷10 раз, продолжительность процесса от 4÷6 до 0.5÷3 ч, уменьшить температуру процесса от 100÷130 до 25°C за счет механохимической активации и в целом удешевить технологический процесс.

Пример	Продолжительность измельчения, ч	Растворимость в хлороформе, %	Содержание связанных кислот, %	
			уксусной	масляной
1	0.5	43	12.4	6.5
2	1.0	66	18.3	7.8
3	1.5	69	23.5	8.9
4	2.0	75	27.8	10.6
5	2.5	79	32.2	11.7
6	3.0	82	32.9	12.1

Таблица 2

Свойства ацетат-бутиратов различных лигноуглеводных материалов (мольное соотношение реагентов 1:1:1, продолжительность - 1 ч при 25°C)

Пример	Лигноуглеводный материал	Растворимость в хлороформе, %	Содержание связанных кислот, %	
			уксусной	масляной
2	Древесина осины	66	18.3	7.8
7	Древесина березы	54	16.1	5.6
8	Древесина сосны	65	17.7	6.3
9	Подсолнечная лузга	72	19.5	8.7
10	Костра льна	74	19.9	8.9

Таблица 3

Свойства ацетат-бутиратов древесины осины (продолжительность - 1 ч при 25°C)

Пример	Количество ацилирующих реагентов, моль/моль ОН групп древесины	Растворимость в хлороформе, %	Содержание связанных кислот, %	
			уксусной	масляной
2	1:1:1	66	18.3	7.8
11	0.5:0.5:1	39	10.5	4.1
12	1.5:1.5:1	72	19.8	8.7
13	2:2:1	76	21.6	9.9
14	2.5:2.5:1	79	23.2	10.7
15	3:3:1	84	24.1	11.8

Таблица 4

Свойства ацетат-бутиратов древесины осины (мольное соотношение реагентов 1:1:1, продолжительность - 1 ч при 25°C)

Пример	Масса катализатора, % от массы сырья	Растворимость в хлороформе, %	Содержание связанных кислот, %	
			уксусной	масляной
2	20	66	18.3	7.8
16	5	34	11.2	5.3
17	10	48	13.6	5.9
18	15	55	15.4	6.5
19	30	69	18.9	8.5
20*	20	60	17.2	7.2

* - катализатор - перхлорат магния.

Таблица 5

Свойства смешанных сложных эфиров древесины осины (мольное соотношение реагентов 1:1:1, продолжительность - 1 ч при 25°C)

Пример	Карбоновая кислота	Содержание связанных кислот, %		Растворимость в хлороформе, %
		уксусной	другой	
2	Масляная	18.3	7.8	66
21	Пропионовая	17.8	8.2	61
22	Валериановая	19.5	7.1	73
23	Капроновая	21.5	6.3	75

Формула изобретения

Способ получения смешанных сложных эфиров лигноуглеводных материалов, включающий обработку исходного материала ацилирующей смесью уксусного ангидрида и алифатической карбоновой кислоты C₃-C₆ в присутствии катализатора, отличающийся тем, что обработку лигноуглеводных материалов осуществляют ацилирующей смесью из расчета 0,5-3,0 моль каждого реагента на 1 моль гидроксильных групп материала при интенсивном механическом измельчении при 25°C от 0,5 до 3 ч, а в качестве катализатора используют сульфат аммония в количестве 5-30% от массы лигноуглеводного материала.