



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010114933/05, 13.04.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.04.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.04.2010

(45) Опубликовано: 20.12.2011 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2374264 C1, 27.11.2009. RU 2008137062
A, 20.03.2010. RU 2130947 C1, 27.05.1999. JP
58176202 A, 15.10.1983. SU 1028676 A,
15.07.1983.

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

**Маркин Вадим Иванович (RU),
Базарнова Наталья Григорьевна (RU),
Колосов Петр Владимирович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Алтайский государственный
университет" (RU)****(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СШИТОГО КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОГО
ЛИГНОУГЛЕВОДНОГО МАТЕРИАЛА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической модификации лигноуглеводного материала и предназначено для получения карбоксиметилового эфира лигноуглеводного материала. Лигноуглеводный материал обрабатывают гидроксидом натрия (NaOH) в мольном соотношении OH-группы ЛУМ : NaOH, равном 1:1, при температуре 60°C и продолжительности 120 мин. Добавляют монохлорацетат натрия в мольном соотношении OH-группы ЛУМ : ClCH₂COONa, равном 1:0,5, и трихлоруксусную кислоту (Cl₃CHCOOH) в мольном соотношении OH-группы ЛУМ : Cl₃CHCOOH, равном 1:(0,025-

0,6). Реакционную смесь выдерживают в течение 60 мин при температуре 60°C. Полученный продукт отмывают подкисленным минеральной кислотой этанолом и высушивают на воздухе. Полученный продукт характеризуется высоким содержанием карбоксильных групп и вязкостью щелочных растворов. Полученный карбоксиметиловый эфир может быть использован в различных областях, например в качестве реагента для бурения нефтяных и газовых скважин, для стабилизации растворов в строительной индустрии, в качестве химических реагентов при флотации, в горноперерабатывающей промышленности. 1 табл.

RU 2 436 797 C1

RU 2 436 797 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08B 11/12 (2006.01)
C08H 8/00 (2010.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010114933/05, 13.04.2010**

(24) Effective date for property rights:
13.04.2010

Priority:

(22) Date of filing: **13.04.2010**

(45) Date of publication: **20.12.2011 Bull. 35**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Markin Vadim Ivanovich (RU),
Bazarnova Natal'ja Grigor'evna (RU),
Kolosov Petr Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) METHOD FOR SYNTHESIS OF CROSS-LINKED CARBOXYMETHYLATED LIGNIN-CARBOHYDRATE MATERIAL

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: lignin-carbohydrate material (LCM) is treated with sodium hydroxide (NaOH) in molar ratio of OH groups of LCM: NaOH equal to 1: 1 at temperature 60°C for 120 minutes. Sodium monochloroacetate is then added in molar ratio of OH-groups of the LCM: ClCH₂COONa equal to 1: 0.5 and trichloroacetic acid (Cl₃CHCOOH) is added in molar ratio of OH groups of LCM: Cl₃CHCOOH equal to 1: (0.025-0.6). The reaction mixture is held

for 60 minutes at 60°C. The obtained product is washed with ethanol which is acidified with mineral acid and dried in air. The obtained product is characterised by high content of carboxyl groups and viscosity of alkaline solutions.

EFFECT: obtained carboxymethyl ether can be used in different fields, for example, as a reagent for drilling oil and gas wells, for stabilising mortar in the construction industry, as chemical reagents during floatation and in mining and processing industry.

1 tbl, 9 ex

Изобретение относится к области химической технологии и предназначено для получения натриевых солей карбоксиметилловых эфиров лигноуглеводных материалов (ЛУМ), которые могут быть использованы в качестве химических добавок для регулирования свойств промывочных жидкостей при бурении, для стабилизации растворов в строительной индустрии, в качестве химических реагентов при флотации, в горноперерабатывающей промышленности.

Известны способы карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов, основанные на протекании реакции гидроксильных групп основных компонентов лигноуглеводного материала (целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы) с монохлоруксусной кислотой или монохлорацетатом натрия в щелочной среде.

Так, в патенте [1] предложен способ карбоксиметилирования, заключающийся в том, что исходный лигноуглеводный материал обрабатывают раствором гидроксида натрия в изопропиловом спирте в течение 0,5-6,0 ч при 20-150°C, затем монохлоруксусной кислотой (МХУК) в течение 0,5-4,0 ч при 20-60°C. При этом образуются водорастворимые продукты (на 30-94%) с содержанием карбоксиметильных групп 6,2-13,6%.

В патенте [2] предлагается смешивать лигноуглеводный материал в виде опилок с твердыми монохлорацетатом натрия (Na-МХУК), NaOH и водой (гидромодуль составляет $\approx 0,3$). Смесь подвергают интенсивному механическому измельчению при 20-80°C в течение 0,5-3 ч, в результате чего образуются водорастворимые карбоксиметилированные продукты. Растворимость в воде полученных продуктов - 87,9-96,0%, относительная щелочных растворов вязкость - 1,08-1,30.

В патенте [3] карбоксиметилирование лигноуглеводных материалов осуществляют твердофазным способом в отсутствие воды смешиванием твердых опилок лигноуглеводного материала, Na-МХУК, NaOH. Смесь подвергают интенсивному механическому измельчению при 10°C в течение 5-30 мин, в результате чего образуются водорастворимые карбоксиметилированные продукты. Растворимость в воде - 61,0-99,0%, относительная вязкость - 1,03-1,07.

Известны способы получения сшитых карбоксиметилированных лигноуглеводных материалов. Так, в патенте [4] авторы предлагают после предварительного удаления из воздушно-сухого лигноуглеводного материала экстрактивных и водорастворимых веществ путем 3-ступенчатой последовательной экстракции спиртобензольной смесью, холодной и горячей водой, проводить обработку формальдегидом при соотношении OH-группы ЛУМ : формальдегид, равном 1:(3-5) в присутствии щелочного катализатора. После чего сшитый лигноуглеводный материал промывают и карбоксиметилируют монохлоруксусной кислотой (МХУК) и щелочью в соотношении OH-группы ЛУМ: $\text{ClCH}_2\text{COOH} : \text{NaOH}$, равном 1:3:27, при 45-65°C в течение не менее 3 ч, после чего карбоксиметилированный продукт отделяют, обрабатывают минеральной кислотой для перевода карбоксильных групп в Н-форму, промывают водой до нейтральной реакции фильтрата и высушивают. Изобретение позволяет получить продукт, характеризующийся содержанием карбоксильных групп 0,8-2,5% и повышенной обменной емкостью, при этом обладающий устойчивостью к действию водных и неводных сред.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому изобретению относится способ получения сшитого карбоксиметилированного лигноуглеводного материала [5], принятый за прототип, который включает предварительную обработку лигноуглеводного материала формальдегидом в среде пропанола-2 в мольном соотношении формальдегид : OH-

группы ЛУМ, равном (1-5):(1-90), в присутствии кислотного катализатора (например, H_2SO_4) при $40^\circ C$ и выдерживание в течение 180 мин. Затем проводят щелочную предобработку в мольном соотношении ОН-группы ЛУМ : NaOH, равном 1:1, при температуре $60^\circ C$ и продолжительностью 120 мин. Далее добавляют монохлорацетат натрия в мольном соотношении ОН-группы ЛУМ : $ClCH_2COONa$, равном 1:0,5, и выдерживают в течение 60 мин при температуре $60^\circ C$. Полученный продукт отмывают подкисленным минеральной кислотой этанолом и высушивают на воздухе. После стадии обработки формальдегидом возможно осуществление термической обработки при температуре $105^\circ C$ и продолжительности 15-90 мин. Изобретение позволяет получить продукт, характеризующийся высоким содержанием карбоксильных групп и повышенной обменной емкостью, обладающий при этом устойчивостью к действию водных и неводных сред.

К недостаткам прототипа следует отнести следующее - в качестве сшивающего реагента используется такой легколетучий и токсичный реагент, как формальдегид. В процессе сшивания он превращается в метилольные производные, которые в жестких условиях использования сшитого карбоксиметилированного ЛУМ могут отщепляться в виде формальдегида и оказывать неблагоприятное воздействие на окружающую среду.

Сущность изобретения заключается в том, что предлагаемый способ получения сшитого карбоксиметилированного лигноуглеводного материала позволяет получить продукт, характеризующийся высоким содержанием карбоксильных групп ($COOH$) и повышенной устойчивостью к действию водных растворов с экстремальными значениями рН. Кроме того, в качестве сшивающего реагента используется трихлоруксусная кислота, которая добавляется в реакционную смесь на стадии карбоксиметилирования совместно с монохлорацетатом натрия, что позволяет сократить общую продолжительность процесса, исключив отдельную стадию сшивания. В этом и состоит технический результат изобретения.

Способ осуществляется следующим образом. ЛУМ подвергают обработке гидроксидом натрия (NaOH) в мольном соотношении ОН-группы ЛУМ : NaOH, равном 1:1, при температуре $60^\circ C$ и продолжительности 120 мин; добавляют монохлорацетат натрия в мольном соотношении ОН-группы ЛУМ : $ClCH_2COONa$, равном 1:0,5, трихлоруксусную кислоту ($Cl_3CHCOOH$) в мольном соотношении ОН-группы ЛУМ : $Cl_3CHCOOH$, равном 1:(0,025-0,6), и выдерживают в течение 60 мин при температуре $60^\circ C$, после чего продукт отмывают подкисленным минеральной кислотой этанолом и высушивают на воздухе.

В качестве примера исходного ЛУМ используют древесину сосны или осины с фракций опилок 0,63-0,315 мм с влажностью до 5%. По нашим данным исходная древесина сосны в среднем содержит 49% целлюлозы, 27% лигнина, а древесина осины - 45% целлюлозы, 22% лигнина.

Общим для прототипа и заявляемого изобретения является карбоксиметилирование лигноуглеводного материала, а также использование сшивающего реагента. В качестве исходного сырья для карбоксиметилирования используют ЛУМ без разделения их на отдельные гидроксилсодержащие компоненты.

Данное изобретение отличается от прототипа:

- 1) отсутствием стадии предварительного сшивания;
- 2) использованием в качестве сшивающего реагента трихлоруксусной кислоты.

Способ поясняется примерами.

Пример 1-6

К 5 г древесины осины добавляют 35 мл пропанола-2 и 2,9 г NaOH (мольное соотношение OH-группы ЛУМ : NaOH, равное 1:1) и выдерживают при температуре 60°C в течение 120 мин постоянно перемешивая. Далее в реакционный сосуд добавляют 4,24 г монохлорацетата натрия (мольное соотношение OH-группы ЛУМ : $\text{ClCH}_2\text{COONa}$, равное 1:0,5) и трихлоруксусную кислоту в мольном соотношении OH-группы ЛУМ : Cl_3CHCOOH , равном 1:(0,025-0,600), и выдерживают в течение 60 мин при температуре 60°C постоянно перемешивая. Полученный продукт отмывают подкисленным уксусной кислотой 70%-ным этанолом и высушивают на воздухе.

Пример 7-9

Способ осуществляют аналогично примеру 1, только в качестве исходного сырья используется древесина сосны.

В полученных продуктах определяют содержание карбоксиметильных групп (КМГ), относительную вязкость щелочных растворов (η). Результаты представлены в таблице.

Из представленных данных следует, что предлагаемый способ позволяет получать шитые карбоксиметилированные ЛУМ с более высоким содержанием карбоксиметильных групп и относительной вязкостью щелочных растворов, при этом сокращается процесс на одну стадию (совмещается со стадией карбоксиметилирования).

| Свойства продуктов карбоксиметилирования древесины осины сосны, полученной в присутствии трихлоруксусной кислоты | | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------------|--------|--------|
| Пример | ЛУМ | Количество ТХУК, моль на 1 моль $\text{OH}_{\text{древ}}$ | КМГ, % | η |
| Контрольный образец | осина | - | 13,5 | 1,17 |
| 1 | осина | 0,025 | 14,4 | 1,39 |
| 2 | осина | 0,050 | 15,2 | 1,49 |
| 3 | осина | 0,100 | 16,8 | 1,55 |
| 4 | осина | 0,150 | 19,0 | 1,47 |
| 5 | осина | 0,300 | 15,6 | 1,33 |
| 6 | осина | 0,600 | 7,7 | 1,21 |
| Контрольный образец | сосна | - | 12,3 | 1,15 |
| 7 | сосна | 0,025 | 14,2 | 1,25 |
| 8 | сосна | 0,100 | 17,0 | 1,40 |
| 9 | сосна | 0,300 | 16,2 | 1,28 |

Библиографический список

1. Патент №2130947 (Россия). Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Галочкин А.И., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Заставенко Н.В., Крестьянникова Н.С. / Оpubл. 1999.05.27. Бюл. №15.

2. Патент №2131884 (Россия). Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Галочкин А.И., Токарева И.В. / Оpubл. 1999.06.20. Бюл. №17.

3. Патент №2135517 (Россия). Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Базарнова Н.Г., Токарева И.В., Галочкин А.И., Маркин В.И. / Оpubл. 1999.08.27. Бюл. №24.

4. Патент №2252941 (Россия). Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Броварова О.В., Беляев В.Ю., Кочева Л.С., Карманов А.П. / Оpubл. 2005.05.27. Бюл. №15.

5. Патент №2374264 (Россия). Способ получения шитого карбоксиметилированного лигноуглеводного материала / Колосов П.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Генералова Е.Н. / Оpubл. 27.11.2009. Бюл. №23.

Формула изобретения

Способ получения шитого карбоксиметилированного лигноуглеводного материала, включающий щелочную обработку в среде пропанола-2 в мольном соотношении ОН-группы ЛУМ: NaOH равное 1:1 при температуре 60°C в течение 120 мин и последующее карбоксиметилирование монохлорацетатом натрия при мольном соотношении ОН-группы ЛУМ: ClCH₂COONa равное 1:0,5 в течение 60 мин при температуре 60°C, отличающийся тем, что совместно с монохлорацетатом натрия добавляют трихлоруксусную кислоту при мольном соотношении ОН-группы ЛУМ: Cl₃CHCOOH равное 1:(0,025-0,600), после чего продукт отмывают подкисленным минеральной кислотой этанолом и высушивают на воздухе.

15

20

25

30

35

40

45

50