



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014111843/05, 26.03.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.03.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.03.2014

(45) Опубликовано: 20.07.2015 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2130947 C1, 27.05.1999. RU 2135517 C1, 27.08.1999. RU 2131884 C1, 20.06.1999. RU 2139710 C2, 20.03.2008. SU 1073237 A1, 15.02.1984

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВПО
"Алтайский государственный университет",
отдел охраны интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Маркин Вадим Иванович (RU),
Базарнова Наталья Григорьевна (RU),
Катраков Игорь Борисович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Алтайский
государственный университет" (RU)

(54) СПОСОБ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОУГЛЕВОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической модификации лигноуглеводных материалов (ЛУМ) и предназначено для получения карбоксиметилловых эфиров лигноуглеводных материалов в виде калиевых солей. Лигноуглеводный материал в водной среде обрабатывают гидроксидом калия (KOH) при температуре 30-80°C в течение 30-120 мин; добавляют монохлоруксусную кислоту (МХУК) и выдерживают в течение 30-120 мин при температуре 30-80°C, после чего продукт отмывают подкисленной уксусной кислотой водным этанолом и высушивают на воздухе.

Изобретение позволяет получить продукт, характеризующийся высоким содержанием карбоксильных групп (9,6-21,3%) и умеренной растворимостью в воде (16-52%). Карбоксиметилловые эфиры лигноуглеводных материалов в виде калиевых солей могут быть использованы в различных областях, например, в качестве реагентов для бурения нефтяных и газовых скважин, в строительной индустрии, в качестве химических реагентов при флотации, в горноперерабатывающей промышленности и сорбентов тяжелых металлов. 1 табл.

RU 2 556 933 C1

RU 2 556 933 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2014111843/05, 26.03.2014

(24) Effective date for property rights:
26.03.2014

Priority:

(22) Date of filing: 26.03.2014

(45) Date of publication: 20.07.2015 Bull. № 20

Mail address:

656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, FGBOU VPO
"Altajskij gosudarstvennyj universitet", otdel
okhrany intellektual'noj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

Markin Vadim Ivanovich (RU),
Bazarnova Natal'ja Grigor'evna (RU),
Katrakov Igor' Borisovich (RU)

(73) Proprietor(s):

federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Altajskij
gosudarstvennyj universitet" (RU)

(54) **METHOD OF CARBOXYMETHYLATION OF LIGNOCARBOHYDRATE MATERIALS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemical modification of lignocarbhydrate materials (LCM) and is intended for obtaining carboxymethyl ethers of lignocarbhydrate materials in form of potassium salts. Lignocarbhydrate material in water medium is processed with potassium hydroxide (KOH) at temperature 30-80°C for 30-120 min; monochloroacetic acid (MCAA) is added with further exposure for 30-120 minutes at temperature 30-80°C, after which product is washed with water ethanol acidified with

acetic acid and air-dried. Carboxymethyl ethers of lignocarbhydrate materials in form of potassium salts can be used in different fields, for instance, as reagents for drilling oil and gas wells, in construction industry, as chemical reagents in flotation, in mining and processing industry and as sorbents of heavy metals.

EFFECT: invention makes it possible to obtain product, characterised by high content of carboxyl groups (9,6-21,3%) and moderate solubility in water (16-52%).

1 tbl

Изобретение относится к области химической технологии и предназначено для получения калиевых 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 и в качестве сорбентов тяжелых металлов.

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 [Патент РФ №2131884 /Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Галочкин А.И., Токарева И.В. / Опублик. 1999.06.20. Бюл. №17.; Патент РФ №2135517 /Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Базарнова Н.Г., Токарева И.В., Галочкин А.И., Маркин В.И. / Опублик. 1999.08.27. Бюл. №24], которые заключаются в обработке исходного растительного сырья (лигноуглеводного материала) монохлорацетатом натрия в среде растворителя (суспензионный способ) или без него (твердофазный способ) с получением водорастворимых продуктов с различным содержанием карбоксиметильных групп.

Наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому изобретению относится - [Патент РФ №2130947/ Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Галочкин А.И., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Заставенко Н.В., Крестьянникова Н.С. / Опублик. 1999.05.27. Бюл. №15], принятый за прототип. Способ получения карбоксиметилированного лигноуглеводного материала включает предварительную обработку лигноуглеводного материала раствором гидроксида натрия в изопропиловом спирте в течение 0,5-6,0 ч при 20-150°C, а 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%.

К недостаткам прототипа следует отнести следующее - в качестве основного продукта образуется натриевая соль карбоксиметилированного лигноуглеводного материала, а в качестве реакционной среды используется изопропиловый спирт.

Сущность изобретения заключается в том, что лигноуглеводный материал без предварительного разделения в водной среде обрабатывают гидроксидом калия (КОН) при температуре 30-80°C от 30 до 120 мин; добавляют монохлоруксусную кислоту (МХУК) и выдерживают от 30 до 120 мин при температуре 30-80°C, после чего продукт отмывают подкисленной уксусной кислотой водным этанолом и высушивают на воздухе.

Предлагаемый способ получения карбоксиметилированного лигноуглеводного материала позволяет получить продукт в виде калиевой соли карбоксиметилированного лигноуглеводного материала. Продукт характеризуется умеренной растворимостью в воде и высоким содержанием карбоксиметильных групп. В этом и состоит технический результат изобретения.

Общим для прототипа и заявляемого изобретения является проведение карбоксиметилирования лигноуглеводного материала монохлоруксусной кислотой. В качестве исходного сырья для карбоксиметилирования используют лигноуглеводные материалы без предварительного разделения их на отдельные гидроксилсодержащие компоненты (целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы).

Данное изобретение отличается от прототипа:

1) Использованием в качестве растворителя (суспензионной среды) воды;

2) использованием гидроксида калия на стадии обработки лигноуглеводного материала щелочью.

Способ осуществляется в две стадии: I - обработка водным раствором гидроксида калия при температуре от 30 до 80°C в течение от 60 до 120 мин и последующее карбоксиметилирование (стадия II) монохлоруксусной кислотой в течение от 60 до 120 мин при температуре от 30 до 80°C, после чего продукт отмывают подкисленной уксусной кислотой водным этанолом и высушивают на воздухе, и поясняется примерами:

Пример 1.

Навеску опилок древесины сосны (5 г) помещают в фарфоровую ступку, прибавляют 3,9 г предварительно измельченного гидроксида калия растворенного в 50 мл воды; энергично растирают в ступке пестиком и количественно переносят в колбу Эрленмейера и нагревают в течение 2 ч при температуре 60°C (стадия I). Затем добавляют 6,6 г монохлоруксусной кислоты, тщательно перемешивают, до получения однородной массы и нагревают в течение 1 ч при температуре 60°C (стадия II).

Полученный продукт отмывают водным раствором этанола (70%), добавляя для нейтрализации 90%-ную уксусную кислоту, до отрицательной реакции на щелочь по фенолфталеину и на хлорид ионы с раствором нитрата серебра, а затем сушат на воздухе.

Пример 2-4.

Способ осуществляют аналогично примеру 1, только в качестве исходного сырья используется древесина осины, березы и солома пшеницы.

Пример 5.

Способ осуществляют аналогично примеру 1, только температура на стадии I и стадии II 30°C.

Пример 6.

Способ осуществляют аналогично примеру 1, только температура на стадии I и стадии II 80°C.

Пример 7

Способ осуществляют аналогично примеру 1, только продолжительность стадии I составляет 60 мин.

Пример 8

Способ осуществляют аналогично примеру 7, только продолжительность стадии II составляет 120 мин.

Пример 9

Способ осуществляют аналогично примеру 1, только продолжительность на стадиях I и II составляет по 30 мин.

В полученных продуктах определяют содержание карбоксиметильных групп (КМГ) и растворимость в воде. Результаты представлены в таблице.

Из представленных данных следует, что предлагаемый способ позволяет получать умеренно водорастворимые карбоксиметилированные ЛУМ в виде калиевых солей с высоким содержанием карбоксиметильных групп. Более низкая растворимость калиевых солей карбоксиметилированных лигноуглеводных материалов позволяет рекомендовать в качестве сорбентов тяжелых металлов, по аналогии с карбоксиметилированными лигноуглеводными материалами в виде натриевых солей.

45

Свойства карбоксиметилированных ЛУМ в виде калиевых солей

Таблица

Пример	Исходный ЛУМ	Температура, °С	Продолжительность, мин		КМГ, %	Растворимость в воде, %
			Стадия I	Стадия II		
1	сосна	60	120	60	18,3	36
2	осина	60	120	60	15,6	30
3	береза	60	120	60	14,3	32
4	солома пшеницы	60	120	60	16,1	40
5	сосна	30	120	60	12,1	25
6	сосна	80	120	60	21,3	52
7	сосна	60	60	60	13,4	28
8	сосна	60	60	120	19,6	45
9	сосна	60	30	30	9,6	16

Примечание. ЛУМ – лигноуглеводный материал, КМГ – карбоксиметильные группы

Формула изобретения

Способ получения карбоксиметилированного лигноуглеводного материала, заключающийся в том, что карбоксиметилирование лигноуглеводного материала проводят с монохлоруксусной кислотой, отличающийся тем, что процесс осуществляют в две стадии: лигноуглеводный материал без предварительного разделения в водной среде обрабатывают гидроксидом калия (КОН) при температуре 30-80°С в течение 30-120 мин; затем добавляют монохлоруксусную кислоту (МХУК) и выдерживают в течение 30-120 мин при температуре 30-80°С, после чего продукт отмывают подкисленным уксусной кислотой водным этанолом и высушивают на воздухе.