

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19)



RU

(11)

2 208 017

(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: [2001125749/04](#), 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 A, 02.06.1978. SU 757540
A, 23.08.1980. US 883375, 1.04.1957. US
2681846 A, 22.06.1954. US 580352 A,
25.12.1951.

Адрес для переписки:

656099, г.Барнаул, пр. Ленина, 61 А, 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 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. На предварительно активированный материал на основе целлюлозы действуют сульфоалкилирующим реагентом в среде изопропилового спирта. Активацию проводят 28%-ным раствором гидроксида натрия при температуре 80-82°C в течение 1 ч. В качестве материала на основе целлюлозы

используют лигноуглеводный материал, состоящий из целлюлозы, лигнина, гемицеллюлозы, без его разделения на компоненты. В качестве реагента используют 2-(β-хлорэтокси)этансульфонат натрия, реакцию проводят при температуре кипения изопропилового спирта в течение 2 ч при мольном 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, улучшается экологическая обстановка. 3 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 промысловых 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. св. 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 винилсульфо кислоту. 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. св. 168967 ЧССР. Способ получения сульфоэтилцеллюлозы, растворимой в воде и водных щелочных растворах / Pasty 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% раствором NaOH в течение 30 мин. Реакцию проводят в среде изопропилового спирта. 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 2-(β -хлорэтокси)этансульфонатом натрия в среде изопропилового спирта.

Задачей изобретения является получение натриевых солей сульфоалкилированных материалов, растворимых в воде до 75% и в 2% растворе щелочи до 82%.

Заявляемое изобретение имеет ряд существенных отличительных от прототипа признаков. Во-первых, 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 с NaOH, которая проводится как с целью образования алкилпроизводных лигноуглеводных материалов, так и с целью разрушения морфологической структуры лигноуглеводных материалов и повышения доступности для действующего реагента гидроксильных групп основных компонентов лигноуглеводных материалов. В-третьих, в качестве действующего реагента используется 2-(β -хлорэтокси)этансульфонат натрия, с помощью которого вводится не только сульфогруппа и алкильный радикал, но и простая эфирная связь, что позволит расширить спектр свойств получаемого продукта.

Осуществление изобретения достигается следующим образом. Лигноуглеводный материал в виде опилок (5 г) перемешивают с 15 мл 28% щелочи и 100 мл изопропилового спирта при температуре кипения изопропилового спирта в течение 0,5-2,5 ч, после чего опилки высушивают в сушильном шкафу. Активированный таким образом лигноуглеводный материал смешивают с 2-(β -хлорэтокси)этансульфонатом Na (соотношение OH-группы : реагент = 1: 0,25-2) и проводят реакцию при температуре кипения изопропилового спирта (82°C) в течение 0,5-4 ч. Продукт с наибольшей растворимостью получается при соотношении реагентов 1: 2 и продолжительности реакции 2 ч. Получение 2-(β -хлорэтокси)этансульфоната натрия проводили по методике, описанной в [Pat. 692838 Germ. / Becker W. // Chem. Abstr. 1941. Vol. 35. 4607].

Для выделения полученного продукта отгоняют изопропиловый спирт и остаток высушивают. Состав полученных продуктов идентифицируют по данным анализа на содержание серы и по ИК-спектрам.

Пример

К навеске древесных опилок массой 5 г добавляют 15 мл 28% водного раствора NaOH и 100 мл изопропилового спирта, нагревают до кипения и выдерживают при этой температуре в течение 1 ч, после чего опилки высушивают в сушильном шкафу. Затем смешивают с 28,74 г 2-(β -хлорэтокси)этансульфонатом Na (соотношение реагентов 1:1), реакцию проводят при температуре кипения в течение 2 ч. Свойства полученного продукта описаны в табл. 1-3.

Формула изобретения

Способ сульфоалкилирования материалов на основе целлюлозы, заключающийся в том, что на предварительно активированный материал на основе целлюлозы

действуют сульфоалкилирующим реагентом в среде изопропилового спирта, отличающийся тем, что в качестве материала на основе целлюлозы используют лигноуглеводный материал, состоящий из целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз, без его разделения на компоненты, активацию проводят 28%-ным раствором гидроксида натрия при температуре 80-82°C в течение 1 ч, в качестве реагента используют 2-(β -хлорэтокси)этансульфонат натрия, реакцию проводят при температуре кипения изопропилового спирта в течение 2 ч при мольном соотношении реагентов 1:2.0

Таблица 1

Влияние времени щелочной предобработки на свойства продуктов
сульфоалкилирования древесины березы

Время щелочной обработки, ч.	S, %	α	Растворимость, %		η/c
			NaOH, 2%	H ₂ O	
0,5	7,70	0,28	69,4	58,5	1,20
1,0	8,31	0,31	75,0	68,0	1,15
1,5	8,00	0,30	71,3	62,0	1,18
2,0	7,24	0,25	63,1	51,3	1,24
2,5	6,42	0,21	54,1	47,0	1,28

Мольное соотношение реагентов 1 : 1, время синтеза 2 часа, T = 82°C

α — степень превращения; η/c — приведенная вязкость, где η — относительная вязкость щелочного раствора продукта (в 2% NaOH), c — растворимость продукта в 2% растворе NaOH, %

Таблица 2

Влияние времени основной реакции на свойства продуктов
сульфоалкилирования древесины березы

Время реакции, ч.	S, %	α	Растворимость, %		η/c
			NaOH, 2%	H ₂ O	
0,5	5,91	0,19	50,2	43,4	1,33
1	7,52	0,27	67,1	54,2	1,21
2	8,20	0,31	74,8	66,8	1,16
3	9,01	0,36	79,0	70,0	1,09
4	9,82	0,42	82,0	75,2	0,98

* Мольное соотношение реагентов 1 : 1, время щелочной предобработки 1 ч., T = 82°C

Таблица 3

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

Мольное соотно- шение реагентов	S, %	α	Растворимость, %		η/c
			NaOH, 2%	H ₂ O	
1 : 0,25	2,41	0,06	24,1	11,3	1,44
1 : 0,5	4,03	0,11	42,3	35,0	1,36
1 : 0,75	6,60	0,22	59,3	50,1	1,25
1 : 1	8,23	0,31	74,8	66,8	1,16
1 : 2	9,44	0,39	80,0	73,0	1,06

*Время реакции 2 ч., T = 82°C, время щелочной предобработки 1 ч.

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А - Досрочное прекращение действия патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

(21) Регистрационный номер заявки: [2001125749](#)

Дата прекращения действия патента: 25.09.2005

Извещение опубликовано: [20.11.2006](#)БИ: 32/2006