



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014111842/05, 26.03.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.03.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.03.2014

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2015 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 10.12.2015 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Heinze T., Erler U., Nenls I., Klemm D. Demermination of the substituent pattern of heterogeneously and homogeneously synthesized carboxymethyl cellulose by using high-performance liquid chromatography. Die Angewandte Makromolekulare Chemie. 1994. V. 215.N1. Pp. 93-106. RU 2393169 C1, 27.06.2010. RU 2001040 C1, 15.10.1993. US 2517577 A1, 08.08.1950.

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),
Чепрасова Марина Юрьевна (RU),
Базарнова Наталья Григорьевна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

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

(54) СПОСОБ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ N,N-ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД - LiCl ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химическому модифицированию целлюлозы и предназначено для получения карбоксиметилцеллюлозы, может быть использовано в качестве реагентов для бурения нефтяных и газовых скважин, в строительной индустрии, в качестве химических реагентов при флотации, в горно-перерабатывающей промышленности, а также фармацевтической промышленности. Способ карбоксиметилирования целлюлозы заключается в том, что порошковую целлюлозу растворяют в N,N-диметилацетамиде и подвергают воздействию микроволнового излучения мощностью 700 Вт в течение 60 с, охлаждают до 100°C и добавляют хлорид лития LiCl, смесь охлаждают до комнатной температуры и

перемешивают в течение 8 ч, прибавляют NaOH и подвергают воздействию микроволнового излучения мощностью 700 Вт в течение 60 с, затем добавляют монохлоруксусную кислоту и подвергают воздействию микроволнового излучения мощностью 700 Вт в течение 60 с, высаживают в 70%-ный этиловый спирт, отфильтровывают и промывают этанолом, подкисленным уксусной кислотой, высушивают на воздухе. Изобретение позволяет значительно сократить продолжительность процесса карбоксиметилирования и получить продукт, характеризующийся высокими степенью замещения, степенью полимеризации и растворимостью в воде. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2014111842/05, 26.03.2014

(24) Effective date for property rights:
26.03.2014

Priority:

(22) Date of filing: 26.03.2014

(43) Application published: 10.10.2015 Bull. № 28

(45) Date of publication: 10.12.2015 Bull. № 34

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),
Cheprasova Marina Jur'evna (RU),
Bazarnova Natal'ja Grigor'evna (RU)

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD FOR CARBOXYMETHYLATION OF CELLULOSE IN N,N-DIMETHYLACETAMIDE - LiCl MEDIUM UNDER IMPACT OF MICROWAVE RADIATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemical cellulose modification and is intended for obtaining carboxymethylcellulose, and can be used as reagents for drilling oil and gas wells, in construction industry, as chemical reagents in flotation, mining and processing industry, as well as in pharmaceutical industry. Method for cellulose carboxymethylation consists in the following: powder cellulose is dissolved in N,N-dimethylacetamide and exposed to microwave radiation with power 700 W for 60 s, cooled to 100°C with further addition of lithium chloride LiCl, mixture is cooled to room temperature and mixed for 8 hours, with

the following addition of NaOH, and exposed to microwave radiation with power 700 W for 60 s, with further addition of monochloroacetic acid, and exposed to microwave radiation with power 700 W for 60 s, placed into 70% ethyl alcohol, filtered and washed with ethanol, acidified with acetic acid, and air-dried.

EFFECT: invention makes it possible to considerably reduce duration of carboxymethylation process and obtain product, characterised by high degree of substitution, degree of polymerisation and water solubility.

1 tbl

RU 2 570 079 C 2

RU 2 570 079 C 2

Изобретение относится к области химической технологии и предназначено для получения натриевых солей карбоксиметилцеллюлозы, используется в качестве химических добавок для регулирования свойств промывочных жидкостей при бурении, для стабилизации растворов в строительной индустрии, в качестве химических реагентов при флотации, в горно-перерабатывающей промышленности, а также в фармацевтической и пищевой промышленности.

Известны суспензионные способы получения натриевой соли карбоксиметилирования целлюлозы в среде воды, спиртов и других органических растворителей [1, 2], которые предполагают суспендирование целлюлозы в среде растворителя и дальнейшее проведение процесса карбоксиметилирования в одну или две стадии в условиях термического нагрева. Данные способы позволяют получить карбоксиметилцеллюлозы со степенью замещения (СЗ) 0,8-1,2.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому изобретению относится гомогенный способ получения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в растворе LiCl - N,N-диметилацетамид [3] - прототип, при котором нагревают целлюлозу (1 г) в N,N-диметилацетамиде (60 мл) в течение 2 ч при 130°C; охлаждают до 100°C и добавляют 3 г LiCl, охлаждают до комнатной температуры при постоянном перемешивании до полного растворения целлюлозы. Через сутки в течение 10 мин добавляют суспензию монохлоруксусной кислоты (2,15 г) в 20 мл N,N-диметилацетамида, а затем в течение 10 мин суспензию NaOH (1,48) в 20 мл N,N-диметилацетамида при интенсивном перемешивании при комнатной температуре. Температуру повышают до 70°C и выдерживают в течение определенного времени. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и осаждают в этаноле. Растворяют в воде и вновь переосаждают из этанола. Продукты промывают этанолом и сушат в вакууме при 50°C. Недостатки прототипа - высокая продолжительность процесса растворения и карбоксиметилирования (10-72 ч).

Сущность изобретения: способ карбоксиметилирования целлюлозы, заключающийся в том, что порошковую целлюлозу растворяют в N,N-диметилацетамиде и подвергают воздействию микроволнового излучения мощностью 560-700 Вт в течение 40-60 с, охлаждают до 100°C, добавляют хлорид лития LiCl, смесь охлаждают до комнатной температуры и перемешивают в течение 8 ч, прибавляют NaOH и смесь подвергают воздействию микроволнового излучения мощностью 700 Вт в течение 60 с, затем добавляют монохлоруксусную кислоту и подвергают воздействию микроволнового излучения мощностью 560-700 Вт в течение 40-60 с. Получают водорастворимый продукт, характеризующийся высоким содержанием карбоксиметильных групп (высокой СЗ), за значительно более короткое время, сокращается продолжительность процесса растворения целлюлозы в ≈ 3 раза, а общая продолжительность процесса карбоксиметилирования более чем в 36000 раз. В этом и состоит технический результат изобретения.

Способ осуществляется следующим образом.

Порошковую целлюлозу предварительно растворяют в системе LiCl - N,N-диметилацетамид с использованием микроволнового излучения. К полученному раствору целлюлозы прибавляют NaOH и подвергают воздействию микроволнового излучения мощностью 560-700 Вт в течение 40-60 с. Затем добавляют монохлоруксусную кислоту и подвергают воздействию микроволнового излучения мощностью 560-700 Вт в течение 40-60 с. Полученный продукт высаживают в 70%-ный этиловый спирт.

Отфильтровывают и промывают 70%-ным этанолом, подкисленным уксусной кислотой, до отрицательной реакции на щелочь по фенолфталеину и на хлорид-ионы с раствором

нитрата серебра, а затем сушат на воздухе.

Общим для прототипа и заявляемого изобретения является карбоксиметилирование целлюлозы в растворе LiCl - N,N-диметилацетамид.

Данное изобретение отличается от прототипа:

- 5 1) Использованием микроволнового излучения на стадии растворения целлюлозы в растворе LiCl - N,N-диметилацетамид;
- 2) Двухстадийностью процесса карбоксиметилирования (последовательное добавление NaOH и монохлорацетата натрия);
- 3) Использованием микроволнового излучения на стадии обработки NaOH и стадии
10 взаимодействия с монохлоруксусной кислотой.

Способ поясняется примерами.

Пример 1.

Навеску 1 г воздушно-сухого образца целлюлозы (Полицелл ГЩС) помещают в колбу, добавляют 60 мл N,N-диметилацетамида и подвергают воздействию
15 микроволнового излучения мощностью 700 Вт в течение 60 с. Смесь охлаждают до 100°C, добавляют 3 г безводного хлорида лития. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры и перемешивают в течение 8 ч до чистоты поля. Полученную смесь разбавляют 20 мл N,N-диметилацетамида.

К раствору целлюлозы в LiCl и N,N-диметилацетамиде прибавляют суспензию
20 измельченного NaOH (1,48 г) в 20 мл N,N-диметилацетамида. Полученную смесь подвергают воздействию микроволнового излучения мощностью 560 Вт в течение 40 с. Затем добавляют суспензию 1,7 г монохлоруксусной кислоты в 20 мл N,N-диметилацетамида и подвергают воздействию микроволнового излучения мощностью 560 Вт в течение 40 с.

25 Полученный продукт высаживают в 70%-ный этиловый спирт. Отфильтровывают и промывают 70%-ным этиловым спиртом, подкисленным уксусной кислотой, до отрицательной реакции на щелочь по фенолфталеину и на хлорид - ионы с раствором нитрата серебра, а затем сушат на воздухе.

Пример 2.

30 Так же, как в примере 1, только продолжительность обработки NaOH и монохлоруксусной кислотой по 60 сек.

Пример 3.

Так же, как в примере 1, только мощность микроволнового излучения на стадиях
обработки NaOH и монохлоруксусной кислотой 700 Вт.

35 Пример 4.

Так же, как в примере 3, только продолжительность на стадии обработки NaOH 60 сек.

Пример 5.

40 Так же, как в примере 3, только продолжительность на стадии обработки монохлоруксусной кислотой 60 сек.

Пример 6.

Так же, как в примере 3, только продолжительность на стадиях обработки NaOH и
монохлоруксусной кислотой по 60 сек.

45 В полученных продуктах определяют содержание карбоксиметильных групп, степень замещения (СЗ), степень полимеризации (СП), растворимость в воде. Результаты представлены в таблице.

Из представленных данных следует, что предлагаемый способ карбоксиметилирования позволяет не только значительно сократить продолжительность

стадии растворения целлюлозы, общую продолжительность процесса карбоксиметилирования, но и получить при этом продукты с более высокой степенью замещения, растворимостью в воде и степенью полимеризации, чем в прототипе.

Источники информации

1. Патент №2517577 (US). Preparation of carboxyalkyl ethers of cellulose / Klug E.D., Tinsley J.S. / 1950.
2. Григорьева Т.А., Давыдова М.И. Процессы получения КМЦ // Пластические массы. 1981. №11. С. 42-43.
3. Heinze T., Erler U., Nehls I., Klemm D. Determination of the substituent pattern of heterogeneously and homogeneously synthesized carboxymethyl cellulose by using high-performance liquid chromatography // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. 1994. V. 215. N1. Pp. 93-106.

Свойства карбоксиметилцеллюлозы, полученной под воздействием микроволнового излучения в системе LiCl – N,N-диметилацетамид

Таблица

Пример	Мощность, Вт	Продолжительность стадии обработки (сек)		СЗ	Растворимость в воде, %	СП
		NaOH	Na-MХУК			
*	–	48 ч		1,35	78,0	470
1	560	40	40	1,60	72,1	540
2	560	60	60	1,65	75,3	560
3	700	40	40	1,83	78,9	620
4	700	60	40	1,91	86,4	640
5	700	40	60	2,42	77,1	640
6	700	60	60	2,54	85,7	720

Примечания. * Контроль. Повторение процесса согласно [3] без использования микроволнового излучения; СЗ – степень замещения; СП – степень полимеризации.

Формула изобретения

Способ карбоксиметилирования целлюлозы, заключающийся в том, что порошковую целлюлозу растворяют в N,N-диметилацетамиде и подвергают воздействию микроволнового излучения мощностью 700 Вт в течение 60 с, охлаждают до 100°C и добавляют хлорид лития LiCl, смесь охлаждают до комнатной температуры и перемешивают в течение 8 ч, прибавляют NaOH и подвергают воздействию микроволнового излучения мощностью 700 Вт в течение 60 с, затем добавляют монохлоруксусную кислоту и подвергают воздействию микроволнового излучения мощностью 700 Вт в течение 60 с, высаживают в 70%-ный этиловый спирт, отфильтровывают и промывают этанолом, подкисленным уксусной кислотой, высушивают на воздухе.