



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014111844/05, 26.03.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.03.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.03.2014

(45) Опубликовано: 20.10.2015 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: FISHER Evaluation of molten inorganic salt hydrates as reaction medium for the derivatization of cellulose, Cellulose 2002 9, 293-300 . ЧЕПРАСОВА М.Ю.

Карбоксиметилирование растительного сырья под воздействием микроволнового излучения, Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук, Красноярск, 2012. CN102120776 А, 13.07.2011. CN101230547 В, 14.03.2012

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 ГОМОГЕННОЙ СРЕДЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химическому модифицированию целлюлозы и предназначено для получения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. Порошковую целлюлозу растворяют в расплаве соли LiClO₄·3H₂O под воздействием микроволнового излучения мощностью 560-700 Вт с получением раствора концентрации от 1,6 до 3,2%; добавляют NaOH в мольном соотношении целлюлоза : NaOH, равное 0,003-0,006:0,06, и воздействуют микроволновым излучением мощностью 560-700 Вт в течение от 30 до 40 сек и далее обрабатывают монохлорацетатом натрия при мольном соотношении целлюлоза : монохлорацетат натрия, равное 0,003:0,03, при воздействии

микроволнового излучения мощностью 560-700 Вт в течение от 30 до 40 сек. Изобретение сокращает продолжительность процесса карбоксиметилирования, получается продукт, характеризующийся высокими степенями замещения, степенью полимеризации и растворимостью в воде. Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы может быть использована в различных областях, в качестве реагентов для бурения нефтяных и газовых скважин, в строительной индустрии, в качестве химических реагентов при флотации, в горноперерабатывающей промышленности, а также и фармацевтической промышленности. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08B 11/12 (2006.01)
C08H 7/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014111844/05, 26.03.2014**(24) Effective date for property rights:
26.03.2014

Priority:

(22) Date of filing: **26.03.2014**(45) Date of publication: **20.10.2015** Bull. № 29

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 HOMOGENEOUS MEDIUM UNDER EFFECT OF MICROWAVE RADIATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method includes dissolving cellulose powder in molten $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ salt under the effect of 560-700 W microwave radiation to obtain a solution with concentration of 1.6-3.2%; adding NaOH in molar ratio cellulose:NaOH equal to 0.003-0.006:0.06, and exposing to 560-700 W microwave radiation for 30-40 s, followed by treating with sodium monochloroacetate with molar ratio cellulose:sodium monochloroacetate equal to 0.003:0.03, and under the effect of 560-700 W

microwave radiation for 30-40 s. The sodium carboxymethyl cellulose salt can be used in different fields as a reagent for drilling oil and gas wells, in the construction industry, as a chemical reagent in floatation, in the ore mining and processing industry and in the pharmaceutical industry.

EFFECT: invention cuts the duration of the carboxymethylation process, enables to obtain a product characterised by a high degree of substitution, degree of polymerisation and solubility in water.

1 tbl

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 горноперерабатывающей промышленности, а также в фармацевтической и пищевой промышленности.

Известны суспензионные способы 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.

Данным способом получают 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 расплаве $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [3] - прототип, который включает растворение 0,5 г целлюлозы в расплаве (30 г) соли $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в течение некоторого времени. Затем добавляют 2,47 г NaOH и 3,59 г монохлорацетата натрия. Смесь выдерживают при температуре 95-100°C на водяной бане при постоянном перемешивании в течение 4 ч. Полученный продукт высаживают в 70%-м этиловом спирте, промывают 70%-м этиловым спиртом, добавляя для нейтрализации уксусную кислоту. Продукт отфильтровывают и высушивают. Данный способ позволяет получить продукт, характеризующийся высоким содержанием карбоксильных групп (СЗ=1,18).

К недостаткам прототипа следует отнести следующее - длительное время проведения процесса карбоксиметилирования (4 ч).

Сущность изобретения заключается в том, что предлагаемый способ получения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с использованием микроволнового излучения, позволяет получить водорастворимый продукт, характеризующийся высоким содержанием карбоксиметильных групп (высокой СЗ) за значительно более короткое время. Предлагаемый способ позволяет сократить продолжительность процесса растворения целлюлозы в $\approx 10-20$ раз, а общую продолжительность процесса карбоксиметилирования более чем в 200 раз. В этом и состоит технический результат изобретения.

Способ осуществляется следующим образом. Порошковую целлюлозу добавляют в неорганическую соль $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и выдерживают в течение 3-6,5 мин под воздействием микроволнового излучения мощностью 560-700 Вт, пока целлюлоза полностью не растворится в расплаве соли. Затем добавляют 2,47 г NaOH и выдерживают 30-40 сек под воздействием микроволнового излучения мощностью 560-700 Вт. Затем добавляют 3,59 г монохлорацетата натрия и выдерживают 30-40 сек под воздействием микроволнового излучения мощностью 560-700 Вт. Полученный продукт высаживают в 70%-м этиловом спирте, промывают 70%-м этиловым спиртом, добавляя для нейтрализации уксусную кислоту. Высушивают на воздухе.

Общим для прототипа и заявляемого изобретения является карбоксиметилирование целлюлозы в расплаве соли $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Данное изобретение отличается от прототипа:

1) Использованием микроволнового излучения на стадии растворения целлюлозы в расплаве соли $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;

2) Двухстадийностью процесса карбоксиметилирования (последовательное добавление NaOH и монохлорацетата натрия);

3) Использованием микроволнового излучения на стадии обработки NaOH и стадии взаимодействия с монохлорацетатом натрия.

Способ поясняется примерами.

Пример 1.

5 В коническую колбу помещают навеску 30 г твердой соли $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 0,5 г порошковой целлюлозы (Полицелл ПЦС), снабжают мешалкой и подвергают воздействию МВИ мощностью 560 Вт в течение 6,5 мин до полного растворения целлюлозы. Полученную смесь обрабатывают 2,47 г NaOH и подвергают воздействию микроволновым излучением мощностью 560 Вт, в течение 30 сек. Затем добавляют 3,59
10 г монохлорацетат натрия и подвергают воздействию микроволновым излучением мощностью 560 Вт, в течение 30 сек. Полученный продукт высаживают в 70%-м этиловом спирте. Отфильтровывают и промывают 70%-м этиловым спиртом, 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
15 воздухе.

Пример 2.

Так же, как в примере 1, только мощность микроволнового излучения на всех стадиях 700 Вт и продолжительность растворения - 3 мин.

Пример 3.

20 Так же, как в примере 2, только продолжительность обработки монохлорацетатом натрия 40 сек.

Пример 4.

Так же, как в примере 3, только продолжительность обработки NaOH 40 сек.

Пример 5.

25 В коническую колбу помещают навеску 30 г твердой соли $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 1 г порошковой целлюлозы (Полицелл ПЦС), снабжают мешалкой и подвергают воздействию МВИ мощностью 700 Вт в течение 3,5 мин до полного растворения целлюлозы. Полученную смесь обрабатывают 2,47 г NaOH и подвергают воздействию микроволновым излучением мощностью 700 Вт, в течение 30 сек. Затем добавляют 3,59
30 г монохлорацетат натрия и подвергают воздействию микроволновым излучением мощностью 700 Вт, в течение 30 сек. Полученный продукт высаживают в 70%-м этиловом спирте. Отфильтровывают и промывают 70%-м этиловым спиртом, 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 в
35 эксикаторе.

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

40 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.

Библиографический список

45 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. Fischer S., Thümmel K., Pfeiffer K., Liebert T., Heinze T. Evaluation of molten inorganic salt hydrates as reaction medium for the derivatization of cellulose // Cellulose. 2002. V.9. N 3-4. Pp.293-300.

5 Свойства карбоксиметилцеллюлозы, полученной в расплаве $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ под воздействием микроволнового излучения

Таблица

Пример	Мощность, Вт	Массовая доля целлюлозы в растворе, %	Продолжительность растворения, мин	Продолжительность стадии обработки		СЗ	Растворимость в воде, %	СП
				NaOH, с	Na-МХУК, с			
*	–	1,6	60,00	4 ч		1,2	48,0	380
1	560	1,6	6,5	30	30	0,8	72,2	460
2	700	1,6	3,0	30	30	1,4	85,2	740
3	700	1,6	3,0	30	40	1,5	92,5	940
4	700	1,6	3,0	40	40	2,1	98,3	940
5	700	3,2	3,5	30	30	1,8	96,1	620

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

25 Формула изобретения

Способ карбоксиметилирования целлюлозы в гомогенной среде под воздействием микроволнового излучения, заключающийся в том, что в расплаве соли $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ целлюлозу обрабатывают NaOH и монохлорацетатом натрия, отличающийся тем, что порошковую целлюлозу растворяют в расплаве соли $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ под воздействием микроволнового излучения мощностью 560-700 Вт, а процесс карбоксиметилирования проводят в две стадии: сначала обрабатывают NaOH и затем монохлорацетатом натрия под воздействием микроволнового излучения мощностью 560-700 Вт в течение от 30 до 40 сек, после чего продукт отмывают подкисленной минеральной кислотой этанолом и высушивают на воздухе.