



GRAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

228901  
(11) (B2)

- (22) Přihlášeno 14 03 74  
(21) (PV 1864-74)
- (32) (31) (33) Právo přednosti od 14 03 73  
(73 03582-6) Švédsko
- (40) Zveřejněno 24 06 83
- (45) Vydáno 15 08 86

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 B 11/04

(72)

Autor vynálezu

LINDENFORS SVEN GEORG, WESTBERG SVEN-OLOF JOHAN,  
DOMSJÖVERKEN (Švédsko)

(73)

Majitel patentu

MODOKEMI AB, STENUNGSUND (Švédsko)

## (54) Způsob výroby alkylhydroxyalkyletheru celulózy

1

Vynález se týká způsobu výroby alkylhydroxyalkyletherů celulózy, tedy látek neiontové povahy se zlepšenými vlastnostmi, například vysokou hydrofilností vzhledem k teplotě flokulace, malými změnami v teplotě flokulace při snížené molekulové hmotnosti a tím i snížené viskozitě při specifických hydrodynamických vlastnostech molekuly, takže napak dochází k poměrnému zvýšení viskozity těchto sloučenin. Mimoto jsou produkty, které se dají získat způsobem podle vynálezu, velmi čiré, obsah gelu je nízký a teplota flokulace má široké a měnitelné rozmezí.

Deriváty celulózy, jako hydroxyethylcelulóza, hydroxypropylcelulóza, methylhydroxyethylcelulóza, ethylhydroxyethylcelulóza a methylhydroxypropylcelulóza se obvykle užívají jako pojídla, zahušťovací prostředky a filmy pro celou řadu použití. Vhodnou volbou substituentů a změnami substituce nebo stupně substituce je možno upravit vlastnosti alkylhydroxyalkyletherů celulózy podle předpokládaného použití. Obvykle se požadují deriváty celulózy s vysokou číroostí, nízkým obsahem gelu a měnitelným rozmezím teploty flokulace a viskozity.

Morfologická struktura celulózy je jednou z hlavních příčin, z nichž dochází

2

k tvorbě vláknité složky a gelové složky v roztocích etherů celulózy. I když se odstraní podíl vláknitých složek, který je viditelný pouhým okem, jsou vlastnosti etheru celulózy ovlivňovány složkami, které jsou pouhým okem neviditelné, které však přesto způsobují podstatné nevýhody při technologickém zpracování těchto sloučenin. Je známo, že užití ethylenoxidu k zavádění substituentů do celulózy i při relativně nízké hodnotě změny substituce podstatně usnadňuje zavádění dalších substituentů do molekul celulózy tak, že se zvýší prostor mezi molekulami celulózy, a to zejména v době uspořádaných oblastech celulózových vláken, a také tím, že se zvýší počet primárních hydroxyskupin na anhydroglukózovou jednotku, což má obvykle za následek zvýšenou reaktivitu celulózy. Protože je možno snadněji a rychleji substituovat molekulu celulózy, substituce bude stejnoměrnější v každém z vláken a v každé molekule celulózy, což znamená, že se usnadní i solvace a co nejvíce se sníží tvorba vláknitých a gelových složek. V případě, že se užije k zavádění substituentů do molekuly celulózy samotný ethylenoxid, vznikají nevýhody i při výrobě i při použití výsledných produktů, protože hydroxyethylcelulóza je tak hydrofilní, že teplota flokulace je vyšší než

100 °C. To znamená, že tento derivát není možno čistit použitím horké vody, z toho důvodu je nutno užít organických kapalin, což zdražuje celou výrobu, omezuje použití z hygienických důvodů a má za následek vysoký obsah popelovin ve výsledném produktu. Protože rovnováha hydrofilních a lipofilních skupin v etherech celulózy je vždy vysoká, není molekula tohoto typu vhodná pro použití v systémech, které vyžadují nízkou hodnotu rovnováhy hydrofilních a lipofilních skupin.

Další vyšší homolog ethylenoxidu, například propylenoxid, nemá tytéž vlastnosti, pokud jde o zvýšení reaktivnosti při nízké substituci molekuly. Při vysoké substituci molekuly dochází k tomu, že ether celulózy je hydrofobní zavedením hydroxypropylového substituentu a teplota flokulace je tak nízká, že průmyslové použití výsledného produktu ve formě vodného roztoku je omezené.

Třetím typem etheru celulózy neiontového typu jsou tak zvané ethery alkylcelulózy, například methyl- a ethylcelulóza. Protože methylové a ethylové substituenty mají hydrofobní charakter, je teplota flokulace při rozpouštění ve vodě nižší než 55 °C, což omezuje využití těchto etherů. Aby bylo možno rozšířit možnosti užití těchto etherů celulózy, byly alkylové substituenty kombinovány s hydroxyalkylovými skupinami, čímž byly získány svrchu uvedené ethery, tj. methylhydroxyethylcelulóza, ethylhydroxyethylcelulóza a methylhydroxypropylcelulóza. Vzhledem k hydrofobnímu charakteru alkylových skupin a k hydrofilnímu nebo slabě hydrofobnímu charakteru hydroxyalkylových skupin převažuje alkylová substituce, takže produkt je možno promývat horkou vodou, čímž získá ether celulózy poměrně hydrofobní charakter.

Nyní bylo zjištěno, že existují nové typy etherů celulózy neiontové povahy, které obsahují hydroxyethylové skupiny, hydroxypropylové a/nebo hydroxybutylové skupiny a alkylové skupiny o 2 až 4 atomech uhlíku, přičemž roztoky těchto sloučenin mají velmi dobrou kvalitu a jsou podstatně hydrofilnější než dříve známé ethery alkylhydroxyalkylcelulózy při přibližně stejné teplotě flokulace. Vlastnosti těchto etherů celulózy je možno řídit prostou změnou jejich molekulové substituce vzhledem k hydroxyalkylovým skupinám a/nebo stupněm substituce, vzhledem k alkylovým skupinám. Tímto způsobem je možno vyrobit ethery celulózy s velmi dobrými vlastnostmi, rozpustné ve vodě i v organických rozpouštědlech. Vysoce kvalitní alkylhydroxyalkylethery celulózy, vyrobené způsobem podle vynálezu, mají molekulovou substituci pro hydroxyethylové skupiny 0,1 až 2,5, s výhodou 0,2 až 1,0 a molekulovou substitucí pro hydroxypropylové a hydroxybutylové skupiny celkem 0,1 až 4,0, s výhodou 0,5 až 2,5, při hodnotě stupně substituce pro alkylové skupiny v

rozmezí 0,05 až 1,5, s výhodou 0,1 až 1,0. Substituce etherů celulózy, kterou je obtížné přesně stanovit, byla stanovena kombinací analytických metod, kterou popsal Morgan v *Industrial Engineering Chemistry Anal.*, Ed. 18 500 (1946), Lemineux a Parves v *Canadian J. R. B-25*, 485 (1947), a E. Merz v *Zeitschrift für analytische Chemie* 232 (1967 : 2), 82. Při provádění těchto způsobů se etherické skupiny odštěpí kyselinou jodovodíkovou, terminální methylové skupiny se oxidují kyslíčkem chromovým a reakční produkty se kvantitativně stanoví titrací a plynovou chromatografií.

Ethylenoxid se přidává k celulóze k zvýšení dostupnosti celulózové molekuly a k získání hydrofilních vlastností. Bylo zjištěno, že v případě, že molekulová substituce je vyšší než 0,4, zvyšuje se počet polyethylenoxidových řetězců, které obsahují více než 3 ethylenoxidové jednotky, a to se zvyšující se molekulovou substitucí. Takové řetězce, které jsou velmi hydrofilní, obsahují také primární hydroxyskupinu. Za přítomnosti propylenoxidu a/nebo butylenoxidu, které reagují s primárními hydroxyskupinami a přítom mají podstatně nižší tendenci k tvorbě řetězců než ethylenoxid, dochází k blokování těchto substituentů v celé molekule celulózy. Protože hydroxypropylové i hydroxybutylové skupiny jsou méně hydrofobní než alkylové skupiny o 2 až 4 atomech uhlíku, může být molekulová substituce a tím i přímá substituce i na hydroxyskupinách anhydroglukózové jednotky vysoká, aniž přítom dochází ke vzniku příliš nízkých hodnot teploty flokulace. Zvýšení substituce a stejnoměrné rozdělení substituentů v celém řetězci celulózy má za následek zvýšenou odolnost proti enzymatické degradaci, působené mikroorganismy. Při současném použití ethylenoxidu a vyššího alkylenuoxidu vzniká postup, který je z praktického hlediska daleko vhodnější a jednodušší než postupy, při nichž se užívá například současně ethylenoxidu a methylchloridu (tyto látky jsou velmi těžké, teplota varu je -24 °C), nebo při současném využití ethylenoxidu a ethylchloridu (vysoká reakční teplota). Způsob podle vynálezu, tedy umožňuje zavádění alkylových skupin při podstatně nižších reakčních teplotách, než bylo dosud možno. Bylo zjištěno, že nejvýhodnějších vlastností výsledných produktů se dosahuje tak, že se použije co nejvyšší množství vyššího alkylenuoxidu, například propylenoxidu a/nebo butylenoxidu v jednom stupni. Z tohoto hlediska je podstatnou výhodou pro praktické provádění způsobu podle vynálezu, že reakce propylenoxidu s butylenoxidem probíhá daleko méně exotermicky než reakce ethylenoxidu.

Jak již bylo uvedeno, bylo zjištěno, že ethery celulózy, vyrobené způsobem podle vynálezu, jsou podstatně hydrofilnější než běžně získávané ethery alkylhydroxyalkyl-

celulózy při přibližně stejných teplotách flokulace. Příčina tohoto jevu není vysvětlena. Při provádění způsobu podle vynálezu je možno teplotu flokulace a hydrofilnost výsledného produktu řídit na žádané hodnoty tak, že se volí vhodný poměr substituce propylenoxidem, butylenoxidem a alkylovými skupinami, což dosud nebylo možno. Vysoká hydrofilita vzhledem k teplotě flokulace etherů celulózy, získávaná způsobem podle vynálezu, může být prokázána následujícím pokusem, při němž byly podrobeny odstředění vodné suspenze různých etherů celulózy při vysokých teplotách. Obsah pev-

ných látek v etherech celulózy po odstředění je mírou jejich schopnosti zaručovat vodu. Nízký obsah pevných látek znamená, že zkoumaný ether celulózy je vysoce hydrofilní.

Výsledky tohoto pokusu ukazují, že ether celulózy podle vynálezu, ethylhydroxyethylhydroxypropylcelulózy, je navzdory podstatně nižší teplotě flokulace daleko hydrofilnější než běžné ethery ethylhydroxyethylcelulózy.

V tabulkách a příkladech se molekulová substituce označuje zkratkou MS, stupeň substituce je zkracován jako DS.

TABULKA I

Derivát	Flokulační teplota °C	Obsah pevných látek %
ethylhydroxyethylcelulóza (EHEC)		
DS <sub>ethyl</sub> = 0,9		
MS <sub>hydroxyethyl</sub> = 0,8	70	41
ethylhydroxyethylhydroxypropylcelulóza (EHEHPC)		
DS <sub>ethyl</sub> = 0,15		
MS <sub>hydroxyethyl</sub> = 0,7		
MS <sub>hydroxypropyl</sub> = 2,0	67,5	25
ethylhydroxyethylhydroxypropylcelulóza (EHEHPC)		
DS <sub>ethyl</sub> = 0,25		
MS <sub>hydroxyethyl</sub> = 0,7		
MS <sub>hydroxypropyl</sub> = 2,0	63	34

Neočekávaná hydrofilnost se projevuje také sníženou citlivostí na elektrolyty ve srovnání s běžnými ethery alkyhydroxyalkylcelulózy se stejnými nebo i vyššími flokulačními teplotami. Tato skutečnost je zřejmá z tabulky II, kde EHEC a EHEHPC jsou

tytéž ethery celulózy jako v tabulce I se stejnými flokulačními teplotami. Údaje znamenají nejvyšší množství soli v gramech na 100 ml roztoku, kterou lze přidat před vysolením etheru celulózy.

TABULKA II

Sůl	EHEC, flokulační teplota 70 °C	EHEHPC, flokulační teplota 63 °C
AlCl <sub>3</sub>	41	nasycení
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5	6
NaCl	8	17
vínan sodný	4,5	11
citronan sodný	4	7,5

Hydrofilní charakter je žádoucí vlastnost, které je možno využít v celé řadě oborů.

Mimo svrchu uvedené výhody mají ethery celulózy, vyrobené způsobem podle vynálezu velmi vysokou viskozitu. Oproti tomu, co bylo nutno očekávat, bylo zjištěno, že se viskozita zvyšuje při alkylaci hydroxyskupin etheru celulózy. Je známo, že mnoho derivátů celulózy neiontové povahy prochází maximem viskozity ve vodném roztoku při zvyšování substituce. Při dalším zvyšování substituce přechází deriváty celulózy do sta-

dia pravého roztoku a pak do stavu gelu, čímž dochází ve stavu pravého roztoku ke snížení viskozity. Při vhodném stupni substituce ethylenoxidem a vyšším alkylenoxidem je možné získat produkty, které přejdou maximem gelu a které jsou velmi kvalitní. Při provádění alkylace pak rostou hydrofobní vlastnosti a snižuje se teplota flokulace, což má za následek vzestup viskozity při zachování dobré rozpustnosti. Je známo, že v modifikované Staudingerově rovnici

$$[\eta] = KM^a,$$

kde

$[\eta]$  je vnitřní viskozita,

K je empirická konstanta a

M je molekulová hmotnost, znamená koeficient míru rozprostření molekuly v roztoku, přičemž tento koeficient je tím menší, čím hydrofobnější je ether celulózy. Z tohoto důvodu je překvapující, že se viskozita zvyšuje v případě, že se způsobem podle vynálezu zavede do molekuly, která je ve formě pravého roztoku silně hydrofobní skupina. Proč v tomto případě nedochá-

zí k očekávanému snížení viskozity, není dosud vysvětleno. Pozorované zvýšení viskozity má velký význam, protože běžně není obtížné získat deriváty celulózy s nízkou viskozitou, není však vždy možné získat viskozitu dostatečně vysokou.

Je rovněž známo, že flokulační teplota etheru celulózy závisí nejen na typu substituentu a na stupni substituce, nýbrž také na molekulové hmotnosti. Při viskozitách nižších než 100 mPa . s (2% roztok, Brookfieldův viskozimetr) flokulační teplota vzrůstá pomaleji nebo rychleji, jak je zřejmé z následující tabulky III.

TABULKA III

Viskozita mPa . s	Flokulační teplota °C	
	EHEC DS <sub>ethyl</sub> = 0,9 MS <sub>hydroxyethyl</sub> = 0,6	EHEHPC DS <sub>ethyl</sub> = 0,25 MS <sub>hydroxyethyl</sub> = 0,7 MS <sub>hydroxyethyl</sub> = 2,0
10 000	—	63
100	65,5	63,5
10	78	69,5

Vzrůst flokulační teploty při snížené viskozitě je velkou nevýhodou zejména v tom případě, že výrobky s nízkou viskozitou mají být promývány horkou vodou. Jak je zřejmé z tabulky III, výrobky podle vynálezu nezávisí na hodnotách viskozity v rozmezí 10 až 10 000 mPa . s, což je překvapující.

Podle vynálezu spočívá způsob výroby alkyhydroxyalkyletheru celulózy převedením celulózy na alkaliceleulózu a reakcí získané alkylicelulózy s alkyhalogenidem a alkylenoxidem, v tom, že se alkaliceleulóza nechá reagovat v přítomnosti organického ředidla s

a) alespoň jedním alkyhalogenidem s 2 až 4 atomy uhlíku,

b) ethylenoxidem a

c) propylenoxidem a/nebo butylenoxidem, přičemž reakce se provádí až v etheru celulózy dosáhne stupeň substituce alkylovými skupinami od 0,05 do 1,5, molekulová substituce hydroxyethylovými skupinami od 0,1 do 2,5 a celková molekulová substituce hydroxypropylovými a/nebo hydroxybutylovými skupinami od 0,1 do 4,0.

Při provádění způsobu podle vynálezu je výhodné, když se alkyhalogenid sloužící také jako organické ředidlo použije v množství od 0,4 do 3,0 dílů hmotnostních, vztaženo na hmotnost celulózy.

Výhodným znakem vynálezu je, když se uvede v reakci celulóza, mercerizovaná hydroxidem alkalického kovu a ethylenoxidem, propylenoxidem a/nebo butylenoxidem a alespoň jedním alkyhalogenidem s 2 až 4 atomy uhlíku v přítomnosti organického reakčního prostředí, načež se popřípadě výsledný ether celulózy promyje, zbývající hydroxid alkalického kovu se neutralizuje

a ether celulózy se suší na obsah pevných látek 90 % hmotnostních.

Zvláště účelně se podle vynálezu postupuje tak, že se celulóza, mercerizovaná hydroxidem alkalického kovu uvede v suspenzi v reakčním prostředí, které je tvořeno alespoň jedním alkychloridem o 2 až 4 atomech uhlíku, alkoxyluje se ethylenoxidem a propylenoxidem a/nebo butylenoxidem při teplotě 50 až 75 °C, načež se alkyluje alkychloridem s 2 až 4 atomy uhlíku při teplotě 70 až 120 °C, účelně 90 až 115 °C a s výhodou 100 až 110 °C, přičemž reakční prostředí sloužící zároveň jako alkylační činidlo je přítomno v množství 0,2 až 5,0, s výhodou 0,4 až 3,0 dílu hmotnostních na 1 díl hmotnostní celulózy.

Výhodným znakem provedení vynálezu je, když se alkoxylace provádí alespoň ve dvou stupních, přičemž ethylenoxid se přivádí v prvním stupni a propylenoxid a/nebo butylenoxid se přivádí společně, popřípadě s dalším ethylenoxidem v následujících stupních.

Přitom se podle výhodného provedení po promytí vodou a po neutralizaci ether celulózy suší v alespoň 2 stupních, přičemž v prvním stupni se zvýší podíl pevných látek nad 60 % a v jednom nebo více dalších stupních na alespoň 90 %.

Základní i výhodné znaky vynálezu jsou detailněji rozebrány dále s ohledem na širší souvislosti.

Alkyhydroxyalkylethery celulózy neiontové povahy, vyrobitelné způsobem podle vynálezu se tedy v podstatě mohou připravit tak, že se celulóza, mercerizovaná hydroxidem alkalického kovu uvádí v reakci s ethylenoxidem, propylenoxidem a/nebo butylenoxidem a alespoň jedním alkyhaloge-

nidem o 2 až 4 atomech uhlíku za přítomnosti organického reakčního prostředí, načež se popřípadě výsledný ether celulózy promývá, zbývající hydroxid alkalického kovu se neutralizuje a ether celulózy se suší na 90 % hmotnosti pevných látek. Reakčním prostředím může být inertní organické rozpouštědlo, jako xylen, aceton, pentan, hexanol nebo dichlormethan, obvykle je však výhodné použití alkyhalogenidu, například ethylchloridu, propylchloridu, butylchloridu, ethylbromidu a podobně, protože sloučenina sloužící za rozpouštědlo může být současně užita jako reakční složka k zavádění vhodných alkylových skupin do etheru celulózy.

Celulóza, která má být mercerizována hydroxidem alkalického kovu, je s výhodou dřevovina nebo krátká bavlna, která může být užita ve formě listů, vloček nebo prášků. Mercerizace se provádí obvykle hydroxidem sodným o koncentraci 10 až 50 %, zvláště 15 až 30 % a s výhodou 18 až 24 % při teplotě 10 až 30 °C po dobu 15 až 180 minut. Mercerizovaná celulóza se pak ždímá na faktor 2,0 až 3,5, s výhodou 2,2 až 3,0. Tento faktor znamená poměr mezi hmotností dřevoviny a vodným roztokem zásady po vyždímání a hmotností výsledného materiálu před mercerizací. Při provádění způsobu podle vynálezu je dostatečné, aby při změně na ether bylo přítomno 1,2 molu zásady na 1 mol anhydroglukózových jednotek, což se dříve pokládalo za příliš malý podíl v případech, že cílem postupu byla výroba běžných vysoce kvalitních alkyhydroxyalkyletherů celulózy.

Mercerizovaná a vyždímaná celulóza se rozvlákní, načež se uvede do autoklávy, kde se udržují známá opatření ke snížení stupně polymerace celulózy. S výhodou se postupuje tak, že většina alkylenuoxidů se přidává při teplotě 50 až 75 °C, kdežto alkyhalogenid vstupuje do reakce při teplotě 70 až 120 °C, s výhodou 90 až 115 °C a zejména při teplotě 100 až 110 °C. Alkylenuoxidy je možno přivádět v jednom nebo několika podílech, přičemž ethylenoxid se s výhodou přivádí na začátku postupu. Je to z toho důvodu, že ethylenoxid je reaktivnější než ostatní alkylenuoxidy a vytváří primární hydroxyskupiny, které pak snadněji reagují s propylenoxidem a butylenoxidem, než sekundární hydroxyskupiny, jak již bylo uvedeno. Ethylenoxid, propylenoxid a butylenoxid se s výhodou přivádějí v přibližně dvojnásobném množství, než množství, kterého je nutně zapotřebí k průběhu reakce.

V průběhu výroby etherů celulózy se často užívalo některých dalších přísad, například alkoholů nebo etherů s nízkou molekulovou hmotností, protože tyto látky zlepšují vlastnosti výsledných produktů při výrobě alkyhydroxyalkyletherů celulózy běžného typu. Tyto přísady také zlepšují reakci ethylenoxidu s celulózą, kdežto alkylace je tímto způsobem brzděna a zjistitelná

množství například ethylových skupin vstupuje v reakci jen při teplotách vyšších než 80 °C. Užije-li se v podstatě čistý alkyhalogenid o 2 až 4 atomech uhlíku jako reakční prostředí, je možno alkylovat ethery celulózy s obsahem hydroxyethylových a vyšších hydroxyalkylových skupin při velmi nízkých teplotách, což je překvapující. Tato skutečnost je způsobena pravděpodobně tím, že ve směsi není přítomna žádná ze složek, které brzdí alkylaci, avšak usnadňují zavádění hydroxyalkylových skupin. Při provádění způsobu podle vynálezu je tedy možné zavádět alkylové skupiny již při teplotách 70 °C, i když je obvykle výhodnější alkylace provádět při teplotách vyšších.

Z technologického a hospodářského hlediska je žádoucí užít co nejmenší množství organického reakčního prostředí. Z hlediska průběhu reakce bylo rovněž zjištěno, že je vhodné užít jako reakční prostředí alkyhalogenid v tak malém množství, že mercerizovaná celulóza se nachází ve stavu suspenze v plynné fázi alkyhalogenidu. K tomuto účelu se množství reakčního prostředí pohybuje v rozmezí 0,2 až 5 váhových dílů, s výhodou 0,4 až 3,0 váhových dílů, vztaženo na váhové díly celulózy. Za těchto podmínek dochází k alkylaci v malém množství při teplotě 70 °C, přičemž reakční rychlost se silně zvyšuje s rostoucí teplotou, a to s výhodou při teplotě 100 až 110 °C, kdy reakční doba nemusí převýšit 2 hodiny.

Specifické hydrofilní vlastnosti produktů, vyrobených způsobem podle vynálezu mohou způsobit, že výrobky s nízkou flokulační teplotou za některých podmínek mohou vytvářet gely, které pak není snadné zpracovat na prášky. Na druhé straně je schopnost produktu podle vynálezu zadržovat vodu podstatnou vlastností pro použití v celé řadě oborů. Při provádění způsobu podle vynálezu je však možno získat výrobky, které nevytvářejí gel, nýbrž granula nebo prášky tak, že se rychle suší produkt s obsahem vody, promývá se a neutralizuje ve 2 nebo více stupních, přičemž v prvním stupni se obsah pevných látek zvýší nad 60 %. Aby nedocházelo ke zchlazení produktu, je zapotřebí provádět kontinuální sušení okamžitě po provedení prvního stupně, přičemž sušení se má provádět na obsah pevných látek vyšší než 90 %.

Ethery celulózy, vyrobené způsobem podle vynálezu mají široké použití. Je například možno je přimísit do barev s akrylátovým základem na latexy s vysokou propustností. Zvláště vhodné k tomuto účelu jsou ethery celulózy s takovou molekulovou substitucí, že jejich flokulační teploty jsou 60 až 70 °C. V tomto případě je žádoucí poměrně vysoká flokulační teplota, protože teplota, již je latex podroben při výrobě a skladování má být nižší než flokulační teplota. Další použití etheru podle vynálezu je možné jako zahušťovacích prostředků, napří-

klad v potravinářství, jako pojidel a stabilizačních prostředků. Mimoto je možno těchto látek užít v textilním průmyslu a k povlékání papíru a výrobků z papíru. V případě, že molekulová substituce hydroxypropylovými a hydroxybutylovými skupinami je vysoká, získávají ethery celulózy velmi dobré termoplastické vlastnosti.

Řízením množství ethylenoxidu v celulóze je možno měnit rozpustnost etheru celulózy ve vodě od nerozpustných etherů až k vysoce rozpustným etherům bez ztráty termoplastických vlastností. Je tedy možné zaváděním propylenoxidu a butylenoxidu do molekuly celulózy a změnou jejich vzájemného poměru měnit i rozpustnost a flokulační teplotu výsledného etheru celulózy. Termoplastický ether celulózy může být užit sám o sobě nebo ve směsi s dalšími termoplastickými látkami k výrobě plastických obalů nebo k výrobě pojidel, laků a dalších barevných látek.

Vynález bude osvětlen následujícími příklady. Díly a procenta jsou míněny hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.

#### Příklad 1

Celulóza ve formě listů, vhodného typu k výrobě acetátu celulózy v množství 1 díl se mercerizuje 20% roztokem hydroxidu sodného ve vodě 30 minut při teplotě místnosti. Po skončené mercerizaci se celulóza ždímá na faktor 2,5, to znamená, že alkalická celulóza má celkovou hmotnost 2,5 dílu. Tento materiál se pak rozruší a přenesení do autoklávu. Z autoklávu se vyčerpá vzduch, načež se do něj uvede reakční směs, sestávající z 1,5 dílu ethylchloridu, 1,4 dílu propylenoxidu a 0,3 dílu ethylenoxidu. Po skončeném přidávání se teplota zvýší na 70 °C

za 30 minut a tato teplota se pak udržuje 3 hodiny. Pak se reakce zastaví a zbývající ethylchlorid se odstraní. Reakční produkt se pak uvede v suspenzi v horké vodě při teplotě 95 °C, zbývající zásada se neutralizuje kyselinou octovou, odstraní se voda, produkt se suší, mele a pak se analyzuje a podíl tohoto produktu se rozpustí a v roztoku se zkoumá činnost, viskozita, podíl vláknitých složek a flokulační teplota. Čiřost se měří běžným způsobem jako propustnost při 550 nm, viskozita se stanoví Brookfieldovým viskozimetrem LVT při 20 °C. Obsah vlákniny a flokulační teplota se stanoví způsobem podle publikace „The Modocoll E Manual“, která byla vydána Mo och Domsjö AB, Švédsko, září 1960, str. 40 a 41. Analýza prokázala, že produktem byl ether celulózy s  $MS_{\text{hydroxyethyl}} = 0,7$ ,  $MS_{\text{hydroxypropyl}} = 2,0$  a  $DS_{\text{ethyl}} = 0,25$ . Viskozita produktu byla 3560 mPa . s, čiřost 96,9 %, obsah vlákniny 0 %, flokulační teplota 63,5 °C. Výsledný ether celulózy měl velmi dobré vlastnosti a vysokou kvalitu. Mimoto měl neočekávaně vysokou molekulovou substituci hydroxyalkylovými skupinami vzhledem k substituci alkyleneoxidem.

#### Příklady 2 až 5

Ethery celulózy v těchto příkladech byly vyrobeny obdobným způsobem jako ether celulózy v příkladu 1 s tím rozdílem, že užitá celulóza byla vyrobena jiným způsobem (nižší stupeň polymerace), přičemž užitě množství propylenoxidu se měnilo v rozmezí 0,7 až 1,4 dílu na váhový díl sušiny výchozího materiálu. Tímto způsobem byly získány výsledky, uvedené v následující tabulce.

TABULKA  
(příklady 2 až 5)

Příklad	2	3	4	5
propylenoxid díly/hmotnostní díly celulózy	0,7	0,9	1,2	1,4
substituce				
$MS_{\text{hydroxyethyl}}$	0,7	0,7	0,7	0,7
$MS_{\text{hydroxypropyl}}$	1,0	1,3	1,6	2,0
$DS_{\text{ethyl}}$	0,15	0,20	0,25	0,25
viskozita mPa . s	4600	5700	2400	2450
čiřost %	89,8	92,5	92,7	95,8
obsah vláknitých složek %	1,4	1,0	0,5	0
flokulační teplota °C	85	77	69	64

Z výsledků je zřejmé, že zvýšená adice propylenoxidu má za následek získání výrobků s vyšší čiřostí a nižší flokulační teplotou. Adice 1,4 dílu na 1 díl sušiny celulózy odpovídá přibližně hodnotě 4,0 molekuly propylenoxidu na anhydroglukózovou jednotku, při použití tohoto poměru se zís-

ká celulóзовý derivát s vysokou čiřostí a velmi nízkým obsahem vláknitých složek. Přesto měl takto získaný ether celulózy vysokou viskozitu 2450 mPa . s, což je důkazem toho, že ether celulózy, vyrobený podle tohoto příkladu je vysoce kvalitním materiálem.

Příklady 6 až 8

Produkty podle těchto příkladů byly získány tímto způsobem jako produkt z pří-

kladu 1 s tím rozdílem, že bylo měněno množství ethylenchloridu. Tímto způsobem bylo dosaženo výsledků, které jsou uvedeny v následující tabulce.





Z těchto příkladů je zřejmé, že použití ethylchloridu v množství 0,4 až 2,5 dílu na 1 díl celulózy vede k získání etheru celulózy, které mohou uspokojit vysoké požadavky na důležité vlastnosti jako jsou viskozita, čírost a obsah vláknitých látek. Tyto sloučeniny mají poměrně nízké flokulační teploty, takže pravděpodobně došlo k vysoké přeměně ethylenoxidu. Příklad 15 ukazuje, že při vysokém obsahu ethylchloridu dojde k tomu, že se uvede v suspenzi vyšší podíl celulózy, přítomné v reakční směsi, takže se získá výsledný produkt, který nemá tak dobré vlastnosti jako produkty, získané v příkladech, v nichž reakční prostředí tvoří 0,4 až 2,5 dílu.

## Příklady 16 až 19

Průmyslová celulóza ve formě drti byla mercerizována 20% vodným roztokem hyd-

roxidu sodného 30 minut, načež se část roztoku hydroxidu sodného odstraní ždímáním na faktor 2,5. Mercerizovaná celulóza se pak rozruší a přenesse do autoklávu, určeného k provádění reakce, do tohoto autoklávu se také uvede 1,5 dílu ethylchloridu a množství ethylenoxidu a butylenoxidu, tak jak je uvedeno v následující tabulce. Reakční směs se zahřívá na teplotu 30 ° až 70 °C nebo 75 °C, jak je rovněž uvedeno v tabulce na dobu 30 minut, načež se reakční směs udržuje na uvedené teplotě 3 hodiny. Výsledná reakční směs se uvede v suspenzi ve vodě při teplotě 95 °C a současně se neutralizuje přebytek zásady kyselinou octovou. Pak se získaný produkt zbaví vody, suší a mele se a podíl takto získaného produktu se rozpustí k provádění zkoušek na čírost, viskozitu, obsah vláken a flokulační teploty. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

TABULKA  
(příklady 16 až 19)

Příklady	16	17	18	19
ethylenoxid				
díly/díly celulózy	0,55	0,82	0,55	0,82
butylenoxid				
díly/díly celulózy	0,68	0,90	0,68	0,90
Reakční teplota °C	70	70	75	75
Substituce				
MS <sub>hydroxyethyl</sub>	1,0	1,5	1,0	1,5
MS <sub>hydroxybutyl</sub>	0,7	1,0	0,8	1,0
DS <sub>ethyl</sub>	0,20	0,20	0,30	0,30
Viskozita mPa . s	2240	1690	1640	1600
Čírost %	96,8	98,6	93,7	98,3
Obsah vláknitých složek %	0,0	0,0	0,6	0,0
Flokulační teplota °C	61,5	53,5	53,5	48,5

Vyrobené ethery celulózy měly velmi dobrou kvalitu a vytvářely roztoky s vysokou číroostí a nízkým obsahem vláknité hmoty. Z těchto příkladů je možno pozorovat, že flokulační teploty je možno řídit prostou úpravou reakční teploty a množství ethylenoxidu a butylenoxidu vhodným způsobem.

## Příklady 20 až 23

Mercerizovaná vysoce čištěná celulóza by-

la podrobena alkoxyloaci ethylenoxidem, propylenoxidem a butylenoxidem, přičemž množství alkylenoxidu se pohybovalo v rozmezí 1,0, 2,0 a 0,0 až 0,6 molu na 1 mol anhydroglukózových jednotek. Reakce byla prováděna za přítomnosti 1,5 dílu ethylchloridu na 1 díl celulózy 150 minut při teplotě 75 °C. Takto získané ethery celulózy měly vlastnosti, uvedené v následující tabulce:

TABULKA  
 (příklady 20 až 23)

Příklady	20	21	22	23
Butylenoxid mol na anhydroglukózovou jednotku	—	0,2	0,4	0,6
Substituce				
MS <sub>hydroxyethyl</sub>	0,7	0,7	0,7	0,7
MS <sub>hydroxypropyl</sub>	1,0	1,0	1,0	1,0
MS <sub>hydroxybutyl</sub>	—	0,1	0,2	0,3
DS <sub>ethyl</sub>	0,3	0,3	0,3	0,3
Viskozita mPa . s	21 000	22 500	24 500	33 000
Čiřost %	24,8	31,3	37,4	38,3
Obsah vláknitých složek %	25,1	19,8	13,5	8,1
Flokulační teplota °C	78	70	65	61

Výsledky ukazují, že viskozita prudce stoupá se zvyšujícím se stupněm substituce hydroxybutylovými skupinami. Výsledky rovněž ukazují, že dobrého zlepšení, pokud jde o čiřost a obsah vláknitých složek je možno dosáhnout se zvyšováním substituce hydroxybutylovými skupinami. Vysoká viskozita při nízké čiřosti a vysokém obsahu vláknitých složek se vysvětluje skutečností, že jako výchozí látka byla užita papírovina s nízkou reaktivitou.

## Příklady 24 až 25

Průmyslová celulóza ve formě listů nebo acetátová celulóza se mercerizuje 30 minut při teplotě místnosti a při použití 20% vodného roztoku hydroxidu sodného, alkalizovaná celulóza se ždímá na faktor 2,5 a pak se rozruší. Rozrušená alkalická celulóza se uvádí v množství 2,5 dílu spolu s 1,5 dílu

ethylchloridu, 0,25 dílu ethylenoxidu a 1,1 dílu propylenoxidu do autoklávu, načež se teplota postupně zvyšuje na 70 °C v průběhu 30 minut a na této hodnotě se udržuje 3 hodiny. Pak se reakce zastaví a zbývající ethylchlorid se odstraní, načež se výsledný ether celulózy dále zpracovává promýváním, neutralizací, odstraněním vody, sušením a mletím.

Další ether celulózy byl vyroben stejným způsobem jako svrchu, s tím rozdílem, že po proběhnutí reakce při teplotě 70 °C byla teplota zvýšena v průběhu 25 minut na 105 °Celsia a na této hodnotě byla udržena 75 minut. Pak byla reakce zastavena a přebývající ethylchlorid byl odstraněn, načež byl takto získaný výsledný ether celulózy dále zpracováván stejným způsobem jako svrchu. Takto vyrobený ether celulózy měl vlastnosti, které jsou uvedeny v následující tabulce.

 TABULKA  
 (příklady 24 až 25)

Příklady	24	25
Substituce		
MS <sub>hydroxyethyl</sub>	0,5	0,5
MS <sub>hydroxypropyl</sub>	1,5	1,5
DS <sub>ethyl</sub>	0,25	0,40
Viskozita mPa . s	1170	1540
Čiřost %	99,7	96,0
Obsah vláknitých složek %	0	0
Flokulační teplota °C	69	52

Ether celulózy s DS<sub>ethyl</sub> = 0,4, měl neočekávaně vyšší viskozitu než ether celulózy s DS<sub>ethyl</sub> = 0,25, přestože obsahoval větší množství hydrofobních skupin a přestože byl zpracováván při 105 °C 75 minut, což samo o sobě degraduje ether celulózy a tím snižuje jeho viskozitu.

## Příklady 26 až 27

Dva další různé ethery celulózy byly připraveny způsobem podle příkladů 23 a 24 tak, že jeden z nich byl zpracováván při vyšší teplotě a ethylenoxid a propylenoxid byly přidány v množství 0,6 a 0,4 dílu na 1 díl celulózy. Bylo dosaženo těchto výsledků:

TABULKA  
(příklady 26 a 27)

Příklady	26	27
Substituce		
MS <sub>hydroxyethyl</sub>	1,3	1,3
MS <sub>hydroxypropyl</sub>	0,5	0,5
DS <sub>ethyl</sub>	0,25	0,80
Viskozita mPa . s	640	2750
Čiřost %	98,2	99,7
Obsah vláknitých složek %	0	0
Flokulační teplota °C	95	62

V tomto případě měl také ether celulózy s vyšší substitucí ethylovými skupinami podstatně vyšší viskozitu než druhý produkt.

#### Příklady 28 až 30

1 díl acetátové průmyslové celulózy se mercerizuje 30 minut 20% vodným roztokem hydroxidu sodného při teplotě místnosti, vyždímá se na faktor 2,5 a rozruší. Vzniklá alkalická celulóza se vnese do autoklá-

vu spolu s 1,5 dílu alkylchloridu, 0,3 dílu ethylenoxidu a 1,4 dílu propylenoxidu. Alkylchlorid se mění, v jednotlivých příkladech jde o ethylchlorid, propylchlorid a butylchlorid. Po 3 hodinách reakce při 70 °C se teplota zvýší na 105 °C v průběhu 25 minut a na této úrovni se udržuje 75 minut, načež se zbývající alkylchlorid odvádí a výsledný ether celulózy se zpracovává. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

TABULKA  
(příklady 28 až 30)

Příklady	28	29	30
Reakční prostředí	ethylchlorid	n-propylchlorid	n-butylchlorid
Substituce			
MS <sub>hydroxyethyl</sub>	0,7	0,6	0,5
MS <sub>hydroxypropyl</sub>	2,0	1,9	1,7
DS <sub>ethyl</sub>	0,6	~0,6	~0,6
Viskozita mPa . s	1280	1460	1260
Čiřost %	98,7	98,6	97,9
Obsah vláknitých složek %	0,1	0,0	0,0
Flokulační teplota °C	50,0	43,5	38,5

Výsledné ethery měly dobrou viskozitu, čiřost a obsah vláknitých složek. Je také

zřejmé, že flokulační teplota klesá se zvýšením dávky alkylových řetězců.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby alkylhydroxyalkyletheru celulózy převedením celulózy na alkalickou celulózu a reakcí získané alkalické celulózy s alkylhalogenidem a alkylenoxidem, vyznačující se tím, že se alkalická celulóza nechá reagovat v přítomnosti organického ředidla s

a) alespoň jedním alkylhalogenidem se 2 až 4 atomy uhlíku,

b) ethylenoxidem a

c) propylenoxidem a/nebo butylenoxidem, přičemž reakce se provádí až v esteru celulózy dosáhne stupeň substituce alkylovými skupinami od 0,05 do 1,5, molekulová substituce hydroxyethylovými skupinami od 0,1 do 2,5 a celková molekulová substituce hydroxypropylovými a/nebo hydroxybutylovými skupinami od 0,1 do 4,0.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se alkylhalogenid sloužící také jako

organické ředidlo použije v množství od 0,4 do 3,0 dílu hmotnostních, vztaheno na hmotnost celulózy.

3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačující se tím, že se uvede v reakci celulóza, mercerizovaná hydroxidem alkalického kovu s ethylenoxidem, propylenoxidem a/nebo butylenoxidem a alespoň jedním alkylhalogenidem o 2 až 4 atomech uhlíku v přítomnosti organického reakčního prostředí, načež se popřípadě výsledný ether celulózy promyje, zbývající hydroxid alkalického kovu se neutralizuje a ether celulózy se suší na obsah pevných látek 90 % hmotnostních.

4. Způsob podle bodu 3 vyznačující se tím, že se celulóza, mercerizovaná hydroxidem alkalického kovu uvede v suspenzi v reakčním prostředí, které je tvořeno alespoň jedním alkylchloridem o 2 až 4 ato-

mech uhlíku, alkoxytuje se ethylenoxidem a propylenoxidem a/nebo butylenoxidem při teplotě 50 až 75 °C, načež se alkyluje alkylchloridem o 2 až 4 atomech uhlíku při teplotě 70 až 120 °C, účelně 90 až 115 °C a s výhodou 100 až 110 °C, přičemž reakční prostředí sloužící zároveň jako alkylační činidlo je přítomno v množství 0,2 až 5,0, s výhodou 0,4 až 3,0 dílu hmotnostních na 1 díl hmotnostní celulózy.

5. Způsob podle bodů 3 a 4 vyznačující se tím, že se alkoxylace provádí alespoň ve

dvou stupních, přičemž ethylenoxid se přivádí v prvním stupni a propylenoxid a/nebo butylenoxid se přivádí společně, popřípadě s dalším ethylenoxidem v následujících stupních.

6. Způsob podle bodů 3 až 5 vyznačující se tím, že po promytí vodou a po neutralizaci se ether celulózy suší v alespoň 2 stupních, přičemž v prvním stupni se zvýší podíl pevných látek nad 60 % a v jednom nebo více dalších stupních na alespoň 90 %.