



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2010114935/05**, **13.04.2010**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.04.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **13.04.2010**(43) Дата публикации заявки: **20.10.2011** Бюл. № 29(45) Опубликовано: **20.02.2012** Бюл. № 5(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2130947 C1, 27.05.1999. RU 2131884 C1, 20.06.1999. RU 2374264 C1, 24.03.2008. RU 2135517 C1, 27.08.1999. JP 9208601 A, 12.08.1997. CN 101230547 A, 30.07.2008.**

Адрес для переписки:

**656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн.801,
Алтайский государственный университет,
отдел информации, Н.А. Богатыревой**

(72) Автор(ы):

**Маркин Вадим Иванович (RU),
Колосов Петр Владимирович (RU),
Базарнова Наталья Григорьевна (RU),
Заздравных Людмила Юрьевна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Алтайский государственный
университет" (RU)****(54) СПОСОБ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОУГЛЕВОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения карбоксиметилловых эфиров лигноуглеводных материалов для использования в качестве реагентов для бурения нефтяных и газовых скважин, в строительной индустрии, в качестве химических реагентов при флотации, в горноперерабатывающей промышленности.

Лигноуглеводный материал обрабатывают водным раствором, содержащим 24,5% уксусной кислоты, 6,5% пероксида водорода и 2% серной кислоты при 100°C при жидкостном модуле (2-20) и выдерживают в течение 15-90 мин. Обработанный твердый

продукт промывают дистиллированной водой и проводят щелочную обработку в мольном соотношении ОН-группы ЛУМ : NaOH, равном 1:1, при температуре 60°C и продолжительности 120 мин. Затем добавляют монохлорацетат натрия в мольном соотношении ОН-группы ЛУМ : ClCH₂COONa, равном 1:0,5, и выдерживают в течение 15-120 мин при температуре 25-80°C. Полученный продукт отмывают подкисленным минеральной кислотой этанолом и высушивают на воздухе. Способ позволяет получить продукт, характеризующийся высоким содержанием карбоксиметильных групп и высокой вязкостью растворов. 4 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010114935/05, 13.04.2010**(24) Effective date for property rights:
13.04.2010

Priority:

(22) Date of filing: **13.04.2010**(43) Application published: **20.10.2011 Bull. 29**(45) Date of publication: **20.02.2012 Bull. 5**

Mail address:

**656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, komn.801,
Altajskij gosudarstvennyj universitet, otdel
informatsii, N.A. Bogatyrevoj**

(72) Inventor(s):

**Markin Vadim Ivanovich (RU),
Kolosov Petr Vladimirovich (RU),
Bazarnova Natal'ja Grigor'evna (RU),
Zazdravnykh Ljudmila Jur'evna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Altajskij gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF CARBOXYMETHYLATION OF LIGNIN CARBOHYDRATE MATERIALS**

(57) Abstract:

FIELD: immunology and bioengineering.

SUBSTANCE: invention refers to the way of production of carboxymethyl esters of lignin carbohydrate materials in order to use them as chemical agent in the course of oil and gas well-sinking, in building industry, as chemical agents during flotation, in mining and processing industry. The lignin carbohydrate material is treated with the water solution containing 24.5 % of acetic acid, 6.5 % of hydrogen peroxide and 2 % of sulphuric acid at 100°C with the hydronic module (2-20) and is kept within 15-90 min. The treated solid product is rinsed

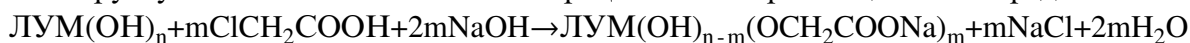
with distilled water and undergoes alkaline treatment with the mole ratio of LCM OH-group:NaOH that equals 1:1 at the temperature of 60°C and within 120 min. Then natrium acetate monochloride is added with the mole ratio of LCM OH-group:CLCH₂COONa that equals 1:0.5 and is kept within 15-120 min. at the temperature of 25-80°C. The obtained product is washed with ethanol that is acidified with a mineral acid and is dried in the air.

EFFECT: product characterized by a high content of carboxymethyl groups and a high viscosity of solutions.

1 dwg, 4 tbl, 24 ex

Изобретение относится к химической модификации лигноуглеводных материалов (ЛУМ) и предназначено для получения карбоксиметилловых эфиров лигноуглеводных материалов. Полученные таким образом материалы могут найти применение в качестве химических добавок для регулирования эксплуатационных свойств промывочных жидкостей при бурении, а также для стабилизации растворов в строительной индустрии; в качестве химических реагентов для флотации в горноперерабатывающей промышленности.

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.



Так, в патенте [1] предложен способ карбоксиметилирования, заключающийся в том, что исходный лигноуглеводный материал обрабатывают раствором гидроксида натрия в изопропиловом спирте в течение 0,5-6,0 ч при 20-150°C, 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%.

В патенте [2] предлагают смешивать лигноуглеводный материал в виде опилок с твердыми монохлорацетатом натрия (Na-МХУК), NaOH и водой (гидромуль составляет ≈0,3). Смесь подвергают интенсивному механическому измельчению при 20-80°C в течение 0,5-3 ч, в результате чего образуются водорастворимые карбоксиметилированные продукты. Растворимость в воде полученных продуктов - 87,9-96,0%, относительная щелочных растворов вязкость - 1,08-1,30.

В патенте [3] карбоксиметилирование лигноуглеводных материалов осуществляют твердофазным способом в отсутствие воды смешиванием твердых опилок лигноуглеводного материала, Na-МХУК, NaOH. Смесь подвергают интенсивному механическому измельчению при 10°C в течение 5-30 мин, в результате чего образуются водорастворимые карбоксиметилированные продукты. Растворимость в воде - 61,0-99,0%, относительная вязкость - 1,03-1,07.

Известно [4], что при карбоксиметилировании лигноуглеводных материалов стадия предварительной обработки лигноуглеводного материала оказывает определяющее влияние на свойства конечных продуктов. Цель предварительной стадии - разрушить надмолекулярную структуру основных компонентов лигноуглеводного материала и обеспечить доступность реагента к гидроксильным группам основных компонентов ЛУМ. Основные способы предварительной обработки - это щелочная обработка [1], механохимическая активация [2] и др.

В патенте РФ [5] используют варочный раствор, содержащий пероксид водорода (H₂O₂), уксусную кислоту (CH₃COOH), воду (H₂O) в присутствии сернокислотного (H₂SO₄) катализатора в различных соотношениях, для получения целлюлозы из древесины. Процесс происходит при высокой температуре и продолжительном воздействии.

В наиболее близком к заявляемому изобретению патенте [1], принятом нами за прототип, на стадии предварительной обработки лигноуглеводного материала предлагают использовать гидроксид натрия в среде пропанола-2.

Основным недостатком прототипа является то, что в результате карбоксиметилирования по данному способу (в указанных условиях) образуются продукты с низкими значениями относительной вязкости щелочных растворов,

следовательно, и низкими значениями степени полимеризации (СП) карбоксиметилированной целлюлозы в составе карбоксиметилированного лигноуглеводного материала.

Задачей изобретения является разработка способа получения карбоксиметилированного ЛУМ монохлорацетатом натрия и щелочью, позволяющего получить продукт, характеризующийся высоким содержанием карбоксильных групп (COOH) и высокими значениями вязкости кадоксеновых растворов.

Сущность изобретения заключается в том, что ЛУМ подвергают обработке водным раствором, содержащим 24,5% уксусной кислоты, 6,5% пероксида водорода и 2% серной кислоты при 100°C при жидкостном модуле (2-20), выдерживают в течение (15-90) мин. Твердый продукт нейтрализуют 40%-ным раствором гидроксида натрия до нейтральной реакции и проводят щелочную обработку в мольном соотношении OH-группы ЛУМ: NaOH, равном 1:1, при температуре 60°C и продолжительности 120 мин; добавляют монохлорацетат натрия в мольном соотношении OH-группы ЛУМ: ClCH₂COONa, равном 1:0,5, и выдерживают в течение 15-120 мин при температуре 25-80°C, после чего продукт отмывают подкисленным минеральной кислотой этанолом и высушивают на воздухе. Данный способ получения карбоксиметилированного лигноуглеводного материала позволяет получить продукт, характеризующийся высоким содержанием карбоксильных групп (COOH), сохраняя при этом высокие значения вязкостей кадоксеновых растворов и, следовательно, высокими значениями СП. В этом и состоит технический результат изобретения.

В качестве примера исходного ЛУМ используют древесину сосны или осины с фракцией опилок 0,63-0,315 мм с влажностью до 5%. По нашим данным, исходная древесина сосны в среднем содержит 49% целлюлозы, 27% лигнина, а древесина осины - 45% целлюлозы, 22% лигнина.

Общим для прототипа и заявляемого изобретения является карбоксиметилирование лигноуглеводного материала в среде пропанола-2 в присутствии гидроксида натрия. В качестве исходного сырья для карбоксиметилирования используют лигноуглеводные материалы без разделения их на отдельные гидроксилсодержащие компоненты.

Данное изобретение отличается от прототипа тем, что:

- 1) ЛУМ предварительно обрабатывают смесью, содержащей пероксид водорода, уксусную кислоту, воду в присутствии сернокислотного катализатора;
- 2) в качестве карбоксиметилирующего реагента используют монохлорацетат натрия.

Способ поясняется примерами.

Пример 1-6

Древесину осины (фракция опилок 0,63-0,315 мм) массой 5 г подвергают обработке водным раствором, содержащим 24,5% уксусной кислоты, 6,5% пероксида водорода и 2% серной кислоты при 100°C при жидкостном модуле (2-20), выдерживают в течение 15 мин. Твердый продукт нейтрализуют 40%-ным раствором гидроксида натрия до нейтральной реакции, добавляют 35 мл пропанола-2 и 2,91 г гидроксида натрия (мольное соотношение OH-группы исходного ЛУМ: NaOH, равное 1: 1) и выдерживают при температуре 60°C в течение 120 мин. Затем добавляют 4,24 г монохлорацетата натрия (мольное соотношение OH-группы исходного ЛУМ: ClCH₂COONa равное, 1:0,5), и выдерживают в течение 60 мин при температуре 60°C, после чего продукт отмывают подкисленным минеральной кислотой этанолом и

высушивают на воздухе. В полученных продуктах определяют содержание карбоксиметильных групп (КМГ), приведенную вязкость в растворе кадоксена ($\eta_{\text{привед}}$) и вычисляют условную степень полимеризации (СП*), проводят расчет из предположения, что образующийся продукт является карбоксиметилцеллюлозой.

5 Пример 7-12

Способ осуществляют аналогично примеру 1, только в качестве исходного сырья используется древесина сосны.

10 В таблице 1 приведены свойства продуктов карбоксиметилирования древесины осины и сосны при различном жидкостном модуле проведения предварительной обработки водным раствором, содержащим 24,5% уксусной кислоты, 6,5% пероксида водорода и 2% серной кислоты.

Пример 13-14

15 Способ осуществляют аналогично примеру 1, только обработку водным раствором, содержащим 24,5% уксусной кислоты, 6,5% пероксида водорода и 2% серной кислоты при жидкостном модуле 3, проводят в течение 30-60 мин.

Пример 15-17

20 Способ осуществляют аналогично примеру 1, только обработку водным раствором, содержащим 24,5% уксусной кислоты, 6,5% пероксида водорода и 2% серной кислоты при жидкостном модуле 3, проводят в течение 30-90 мин.

25 В таблице 2 приведены свойства продуктов карбоксиметилирования древесины осины и сосны при различном жидкостном модуле (3-5) проведения предварительной обработки водным раствором, содержащим 24,5% уксусной кислоты, 6,5% пероксида водорода и 2% серной кислоты в течение 15-90 мин.

Пример 18-21

30 Способ осуществляют аналогично примеру 1, только обработку водным раствором, содержащим 24,5% уксусной кислоты, 6,5% пероксида водорода и 2% серной кислоты при жидкостном модуле 5, проводят в течение 60 мин. После добавления монохлорацетата натрия выдерживают в течение 15-120 мин при температуре 60°C. Результаты приведены в таблице 3.

Пример 22-24

35 Способ осуществляют аналогично примеру 1, только обработку водным раствором, содержащим 24,5% уксусной кислоты, 6,5% пероксида водорода и 2% серной кислоты при жидкостном модуле 5, проводят в течение 60 мин.

После добавления монохлорацетата натрия выдерживают в течение 60 мин при температуре 25-80°C. Результаты приведены в таблице 4.

40 Карбоксиметилированные ЛУМ, подвергнутые предварительной обработке водным раствором, содержащим 24,5% уксусной кислоты, 6,5% пероксида водорода и 2% серной кислоты в различных условиях, в целом обладают более высокими значениями вязкости кадоксеновых растворов и содержанием карбоксиметильных групп.

45 Библиографический список

1. Патент РФ №2130947. Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Галочкин А.И., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Заставенко Н.В., Крестьянникова Н.С. / 27.05.1999.

50 2. Патент РФ №2131884. Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Галочкин А.И., Токарева И.В. / 20.06.1999.

3. Патент РФ №2135517. Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / Базарнова Н.Г., Токарева И.В., Галочкин А.И., Маркин В.И. / 27.08.1999.

4. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Маркин В.И. Химическое модифицирование древесины // Российский химический журнал. 2004. Т.XLVIII. №3. С.108-115.

5. Патент РФ №2150538. Способ получения целлюлозного полуфабриката / Данилов В.Г., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н. / 10.06.2000.

5 Таблица 1 - Свойства карбоксиметилированных производных ЛУМ в зависимости от жидкостного модуля предварительной обработки смесью $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Пример	ЛУМ	Жидкостный модуль	КМГ, % $\Delta\pm 0,6$	$\eta_{\text{привед}}$ (р-р кадоксен)	СП* $\Delta\pm 20$
Контрольный образец	осина	-	9,2	3,20	830
10 1	осина	2	8,6	2,34	570
2	осина	3	11,3	4,20	1150
3	осина	5	14,8	2,73	690
4	осина	10	15,9	3,44	910
5	осина	15	14,4	3,74	1000
6	осина	20	14,9	3,16	820
15 Контрольный образец	сосна	-	10,2	3,08	800
7	сосна	2	6,2	1,52	370
8	сосна	3	12,1	2,35	570
9	сосна	5	24,8	3,34	650
10	сосна	10	11,6	3,40	660
20 11	сосна	15	9,4	3,45	670
12	сосна	20	10,3	3,20	620

$\eta_{\text{привед}}$ - приведенная вязкость, СП* - условная степень полимеризации, КМГ - содержание карбоксиметильных групп

25 Таблица 2 - Свойства карбоксиметилированных производных древесины осины ЛУМ в зависимости от продолжительности предварительной обработки смесью $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Пример	Продолжительность, мин	Жидкостный модуль	КМГ, % $\Delta\pm 0,6$	$\eta_{\text{привед}}$	СП* $\Delta\pm 20$
2	15	3	11,3	4,20	1150
13	30	3	13,2	4,20	1150
30 14	60	3	16,8	2,18	530
3	15	5	14,9	3,55	690
15	30	5	12,2	5,62	1540
16	60	5	12,9	6,64	1820
17	90	5	11,1	6,01	1650

35 Таблица 3 - Свойства карбоксиметилированных производных древесины осины в зависимости от продолжительности обработки монохлорацетатом натрия после предварительной обработки смесью $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Пример	Продолжительность, мин	КМГ, % $\Delta\pm 0,6$	$\eta_{\text{привед}}$	СП* $\Delta\pm 20$
18	15	11,9	7,00	1920
19	30	12,5	6,70	1850
40 16	60	12,9	6,64	1820
20	90	14,8	5,53	1510
21	120	10,1	-	-

45 Таблица 4 - Свойства карбоксиметилированных производных древесины осины в зависимости от температуры обработки монохлорацетатом натрия после предварительной обработки смесью $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Пример	Температура, °С	КМГ, % $\Delta\pm 0,6$	$\eta_{\text{привед}}$	СП* $\Delta\pm 20$
22	25	10,3	7,66	2100
23	40	12,4	7,07	1940
50 16	60	12,9	6,64	1820
24	80	10,8	6,38	1750

Формула изобретения

Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов, заключающийся в том, что лигноуглеводные материалы (ЛУМ) обрабатывают в среде пропанола-2 гидроксидом натрия, а затем монохлорацетатом натрия (Na-МХУК), отличающийся

5 тем, что ЛУМ предварительно обрабатывают водным раствором, содержащим 24,5% уксусной кислоты, 6,5% пероксида водорода и 2% серной кислоты при 100°C при жидкостном модуле (2-20) в течение 15-90 мин, образующийся твердый продукт

10 нейтрализуют 40%-ным раствором гидроксида натрия до нейтральной реакции и проводят щелочную обработку в мольном соотношении ОН-группы ЛУМ : NaOH, равном 1:1 при температуре 60°C в течение 120 мин, добавляют монохлорацетат натрия в мольном соотношении ОН-группы ЛУМ : ClCH₂COONa, равном 1:0,5 и выдерживают в течение 15-120 мин при температуре 25-80°C, после чего продукт

15 отмывают подкисленным минеральной кислотой этанолом и высушивают на воздухе.

20

25

30

35

40

45

50