(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C08B 11/145 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0039598
(43) 공개일자 2007년04월12일

(21) 출원번호 10-2007-7004228
(22) 출원일자 2007년02월22일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2007년02월22일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/007538
국제출원일자 2005년07월12일
(87) 국제공개번호 WO 2006/010468
국제공개일자 2006년02월02일

(30) 우선권주장 10 2004 035 869.9 2004년07월23일 독일(DE)

(71) 출원인 볼프 첼룰로직스 게엠베하 운트 콤파니 카게
독일 29656 발스로데

(72) 발명자 엥겔하르트, 쥐르겐
독일 29683 바트 폴링보스텔 비에르더 베크 12
브라크하겐, 마이놀프
독일 29664 발스로데 베케르스베르크 3
나흐트캄프, 클라우스
독일 29664 발스로데 플라타넨링 51
코흐, 볼프강
독일 29699 봄리츠 안 데어 바르나우 40
슐체, 토마스
독일 07407 루돌스타트 슈로스스트라쎄 22
마이스터, 프란크
독일 07407 루돌스타트 아우구스트-베벨-스트라쎄 2아

(74) 대리인 장수길
김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 아미노기를 함유하는 셀룰로오스 유도체의 제조 방법, 및화장용 제제, 수처리 및 종이 제조에서의 상기 유도체의용도

(57) 요약

본 발명은 알칼리 셀룰로오스 또는 알칼리 셀룰로오스 유도체를 하기 화학식의 시약과 반응시켜 아미노기를 함유하는 셀룰로오스 유도체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

$$X-(CH_2)_n-NR_1R_2$$

상기 식에서,

X는 이탈기, 바람직하게는 염소, 불소, 요오드 또는 술폰산 라디칼 $R'SO_3$ (R'는 1 내지 24 개의 C 원자를 갖는 방향족 또는 지방족 라디칼, 예컨대 파라-톨루일 또는 메틸)이고,

n은 반드시 2 이상이며,

라디칼 R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 1 내지 24 개의 C 원자를 갖고 헤테로원자에 의해 임의로 치환된 지방족 또는 분지형 또는 환형 알킬 또는 아릴 치환기, 또는 H이거나, 두 라디칼 R_1 및 R_2는 질소와 함께 고리를 형성할 수 있다.

본 발명은 물을 반응 매질로서 사용하고 셀룰로오스 대 물의 비가 무수글루코오스 단위(AGU) 당 1:5 내지 1:40 몰인 것을 특징으로 한다. 본 발명은 또한 특정 총 치환도를 갖는 아미노기를 함유하는 셀룰로오스 유도체, 및 화장용 제제, 수처리 또는 종이 제조에서의 그것의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

물을 반응 매질로서 사용하고 셀룰로오스 대 물의 비가 무수글루코오스 단위(AGU) 당 1:5 내지 1:40 몰인 것을 특징으로 하는, 알칼리 셀룰로오스 또는 알칼리 셀룰로오스 유도체를 하기 화학식의 시약과 반응시켜 아미노기를 함유하는 셀룰로오스 유도체를 제조하는 방법.

$$X-(CH_2)_n-NR_1R_2$$

상기 식에서,

X는 이탈기, 바람직하게는 염소, 불소, 요오드 또는 술폰산 라디칼 $R'SO_3$ (R'는 1 내지 24 개의 C 원자를 갖는 방향족 또는 지방족 라디칼, 예컨대 파라-톨루일 또는 메틸)이고,

n은 반드시 2 이상이며,

라디칼 R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 1 내지 24 개의 C 원자를 갖고 헤테로원자에 의해 임의로 치환된 지방족 또는 분지형 또는 환형 알킬 또는 아릴 치환기, 또는 H이거나, 두 라디칼 R_1 및 R_2는 질소와 함께 고리를 형성할 수 있다.

청구항 2.

제1항에 있어서, AGU 당 0.1 내지 3 몰의 에테르화 시약을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 셀룰로오스 에테르가 셀룰로오스 유도체로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제3항에 있어서, 알킬 치환기의 평균 치환도 ($DS_{알킬}$)가 0 내지 2.5이고 특히 바람직하게는 0 내지 1.7이며, 히드록시알킬 치환기의 몰 치환도 ($MS_{히드록시알킬}$)가 0 내지 3.5이고 특히 바람직하게는 0 내지 2.5이며, 총 치환도가 0.01 내지 4이고 바람직하게는 0.1 내지 3인 셀룰로오스 에테르가 셀룰로오스 유도체로서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 무수글루코오스 단위 당 0.01 내지 1.5 몰의 에테르화 시약을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 셀룰로오스 대 물의 비가 무수글루코오스 단위의 몰 당 1:10 내지 1:30 몰인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

a) $-(CH_2)_n-NR_1R_2$형의 치환기를 함유하고 (상기 식에서, n은 2 이상이고 R_1 및 R_2 라디칼은 서로 독립적으로 1 내지 24 개의 C 원자를 갖고 헤테로원자로 임의로 치환된 지방족 또는 분지형 또는 환형 알킬 또는 아릴 치환기, 또는 H이거나, 두 라디칼 R_1 및 R_2는 질소와 함께 고리를 형성할 수 있음),

b) 바람직하게는 $-(CH_2)_m-CH_3$ (m=0 내지 3이고 DS>0.1)인 R_3형의 알킬 치환기를 함유하며,

c) [치환기 $-(CH_2)_n-NR_1R_2$ 에 대한] 질소 함량으로부터 측정되거나 또는 [치환기 R_3에 대한] 지젤(Zeisel) 절단 후에 측정되는, 치환기 $-(CH_2)_n-NR_1R_2$ 및 R_3의 총 치환도 (개별 치환도의 합)가 무수글루코오스 단위 당 0.8 내지 2인,

아미노기를 함유하는 셀룰로오스 유도체.

청구항 8.

a) 셀룰로오스 또는 측쇄, 에컨대 히드록시알킬쇄에 결합된 $-(CH_2)_n-NR_1R_2$형의 치환기를 함유하고 (상기 식에서, n은 2 이상이고 R_1 및 R_2 라디칼은 서로 독립적으로 1 내지 24 개의 C 원자를 갖고 헤테로원자로 임의로 치환된 지방족 또는 분지형 또는 환형 알킬 또는 아릴 치환기, 또는 H이거나, 두 라디칼 R_1 및 R_2는 질소와 함께 고리를 형성할 수 있음),

b) 바람직하게는 $-(CH_2)_m-CH_3$ (m=0 내지 3이고 $DS_{알킬}$>0.1)인 R_3형의 알킬 치환기를 함유하며,

c) 바람직하게는 $-CH_2-CH(C_pH_{2p+1})O-\{CH_2-CH(C_pH_{2p-1})O\}_q-C_rH_{2r+1}$ (여기서 p=0 또는 1, q=0 내지 30, r=0 또는 1이고 $MS_{히드록시알킬}$>0.1)인 R_4형의 히드록시알킬 치환기를 함유하고,

d) [치환기 $-(CH_2)_n-NR_1R_2$ 에 대한]질소 함량으로부터 측정되거나 또는 [치환기 R_3 및 R_4에 대한] 지젤(Zeisel) 절단 후에 측정되는, 치환기 $-(CH_2)_n-NR_1R_2$, R_3 및 R_4의 총 치환도 (개별 치환도의 합)가 무수글루코오스 단위 당 0.8 내지 2.5인,

아미노기를 함유하는 셀룰로오스 유도체.

청구항 9.

제1항에 따라 얻을 수 있는 아미노기를 함유하는 셀룰로오스 유도체의 화장용 제제에서의 용도.

청구항 10.

제1항에 따라 얻을 수 있는 아미노기를 함유하는 셀룰로오스 유도체의 수처리 또는 종이 제조에서의 용도.

명세서

기술분야

본 발명은 알칼리 셀룰로오스를 이미노기 함유 시약과 반응시켜 아미노기를 함유하는 셀룰로오스 유도체를 제조하는 방법에 관한 것으로, 비치환 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체로부터 시작하는 한 개의 반응 단계에서 수용성 또는 수분산성 반응 생성물을 얻는 것이 가능하다.

배경기술

키토산(2-아미노-2-데옥시셀룰로오스)은 다량으로 이용가능한 양이온성 폴리사카라이드로서만 많은 가능한 용도를 갖는다. 그 중에서도 특히 화장용 제제 중의 산안정성 증점제로서, 종이 첨가제로서, 그리고 킬레이트제 및 응집제로서 사용된다. 그러나, 이 천연 폴리사카라이드의 분리는 고가의 공정이었고, 이것은 높은 제품의 가격으로 반영되었다. 높은 가격은 키토산의 광범위한 이용을 제한하였다.

셀룰로오스 및 그 유도체, 주로 히드록시에틸기를 함유한 셀룰로오스 에테르는, 예를 들어 일반식 Cl-$(CH_2)_n$-NR_2의 아미노알킬 클로라이드와 반응하여 아미노기를 함유하는 셀룰로오스 유도체로 전환될 수 있다. 배치의 충분한 혼합이 필요한데, 예컨대 US-A 2 623 042에 기재된 것과 같이 비교적 다량의 유기 용매를 사용하여 확실하게 한다. 여기서 얻어지는 에테르화의 정도는 대부분의 경우에 낮고 목적하지 않는 부산물의 양은 많다.

DE-A 1 946 722는 이러한 문제에 반죽기(kneader)를 이용하여 대처할 수 있다고 제안하고 있다. 이 경우에 대부분의 이미 수용성인 셀룰로오스 유도체가 용매/물 혼합물에서 반죽되고 N-(2-클로로에틸)-N,N-디에틸-암모늄 클로라이드와 반응하여 무수글루코오스 단위 당 0.3 내지 1.0의 치환도를 달성한다. 그러나, 이것의 단점은 공업적 규모로 연소성이고 휘발성인 유기 용매 (주로 인용된 특허의 피옥사이드-형성 디옥산)를 취급할 경우, 안전성을 확보하기 위해 비용이 증가되어야만 한다는 것이다.

수성 용매 및 용매 혼합물의 워크업 및 회수에는, 예컨대 증류 컬럼과 같은 고도의 투자가 필요하고, 예컨대 증류 잔류물에 대한 처리 비용이 증가한다. 더욱이, 연소성 용매의 사용으로 인해 화재 및 폭발의 위험이 증가한다.

본 발명의 목적은 아미노기를 함유하는 셀룰로오스 유도체의 제조를 위한 환경 친화적이고 안전하며 비용 효율이 높은 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

따라서 본 발명은, 물을 반응 매질로서 사용하고 셀룰로오스 대 물의 비가 무수글루코오스 단위(AGU) 당 1:5 내지 1:40 몰인 것을 특징으로하는, 알칼리 셀룰로오스 또는 알칼리 셀룰로오스 유도체를 하기 화학식의 시약과 반응시켜 아미노기를 함유하는 셀룰로오스 유도체를 제조하는 방법을 제공한다.

$$X\text{-}(CH_2)_n\text{-}NR_1R_2$$

상기 식에서,

X는 이탈기, 바람직하게는 염소, 불소, 요오드 또는 술폰산 라디칼 $R'SO^3$ (R'는 1 내지 24 개의 C 원자를 갖는 방향족 또는 지방족 라디칼, 예컨대 파라-톨루일 또는 메틸)이고,

n은 반드시 2 이상이며,

라디칼 R_1 및 R_2은 서로 독립적으로 1 내지 24 개의 C 원자를 갖고 헤테로원자에 의해 임의로 치환된 지방족 또는 분지형 또는 환형 알킬 또는 아릴 치환기, 또는 H이거나, 또는 두 라디칼 R_1 및 R_2은 질소와 함께 고리를 형성할 수 있다.

본 발명에 따른 방법에 의하면, 상기 언급한 단점을 피하는 것이 가능하다. 놀랍게도 반응 동안 유기 용매를 이용하지 않는 것이 완전히 가능하다는 것을 발견했다. 본 발명에 의하면, 물이 반응 매질로서 이용된다. 시약의 가수분해의 증가가 예상됨에도, 수율이 놀랍게도 매우 좋아서 수용성 또는 적어도 수분산성의 셀룰로오스 유도체가 셀룰로오스로부터 한 단계로 제조될 수 있다. 유기 용매가 없는 방법은 또한 배치의 워크업을 상당히 단순화시킨다. 얻어지는 생성물은 제조에서 사용되는 유기 용매의 잔류물, 예컨대 디옥산을 함유하지 않는다.

매우 다양한 기원 및 특성 프로파일을 가진 셀룰로오스가 본 발명의 방법에서 이용될 수 있는데, 예컨대 부스러기, 섬유 또는 분말 형태로 기계적으로 세분된 셀룰로오스 (너도밤나무, 가문비나무, 소나무, 유칼립투스, 면)가 바람직하다.

셀룰로오스 유도체 역시 사용될 수 있는데, 그 예로는 카르복시메틸, 히드록시에틸, 히드록시프로필, 메틸 및 에틸 셀룰로오스, 및 혼합 카르복시메틸, 히드록시에틸, 히드록시프로필, 메틸 및 에틸 치환기를 갖는 폴리사카라이드가 있다. 메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스, 메틸 히드록시에틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 에틸 히드록시에틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 셀룰로오스, 메틸 히드록시프로필 셀룰로오스 및 에틸 히드록시프로필 셀룰로오스가 특히 바람직하다.

수불용성 셀룰로오스 에테르 또는 물에서 열 응집점 (thermal flocculation point)을 갖는 셀룰로오스 에테르를 사용하는 것이 바람직하다.

본 반응에 이용되는 셀룰로오스 유도체의 총 치환도는 바람직하게는 0.01 내지 4이고, 특히 바람직하게는 0.1 내지 3이다. 알킬 치환기의 평균 치환도($DS_{알킬}$)는 0 내지 2.5이고, 바람직하게는 0 내지 1.7이다. 히드록시알킬 치환기의 몰 치환도 ($MS_{히드록시알킬}$)는 0 내지 3.5이고, 바람직하게는 0 내지 2.5이다.

적절한 에테르화제는 하기 화학식의 화합물이다.

$$X\text{-}(CH_2)_n\text{-}NR_1R_2$$

상기 식에서,

X는 이탈기, 바람직하게는 염소, 브롬, 요오드 또는 술폰산 라디칼 $R'SO^3$ (R'는 1 내지 24 개의 C 원자를 갖는 방향족 또는 지방족 라디칼, 예컨대 파라-톨루일 또는 메틸)이고,

n은 반드시 2 이상이며,

라디칼 R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 1 내지 24 개의 C 원자를 갖고 헤테로원자에 의해 임의로 치환된 지방족 또는 분지형 또는 환형 알킬 또는 아릴 치환기, 또는 H이다. 두 라디칼 R_1 및 R_2은 질소와 함께 고리를 형성할 수 있다.

X는 특히 바람직하게는 염소이다.

본 발명에 따라 사용되는 에테르화제의 예는 N-2-클로로에틸디이소프로필아민, N-2-클로로에틸디에틸아민, N-3-클로로프로필디에틸-아민, N-2-클로로에틸디메틸아민 및 N-2-클로로프로필디메틸아민이다. R_1 및 R_2 라디칼은 질소와 함께 환형 라디칼을 형성할 수 있다. 두 개의 라티칼 R_1 및 R_2가 질소와 함께 고리를 형성하는 본 발명의 에테르화 시약의 예는 N-2-클로로에틸피롤리딘, N-2-클로로에틸피페리딘 및 N-2-클로로에틸모르폴린이다. 에테르화 시약은 암모늄의 염, 바람직하게는 염산염의 형태로 이용될 수 있다. 고체, 또는 물 또는 다른 용매 중의 예컨대 65 중량% 또는 50 중량%의 용액 중 어느 것도 사용할 수 있다.

N-2-클로로에틸디이소프로필아민 염산염 및 N-2-클로로에틸디에틸아민 염산염을 사용하는 것이 바람직하다.

셀룰로오스가 출발 물질로 이용되는 경우, 무수글루코오스의 몰 당 약 0.1 내지 3 몰, 바람직하게는 약 0.3 내지 2 몰, 특히 바람직하게는 약 1 내지 2 몰의 에테르화 시약이 이용된다.

셀룰로오스 유도체가 이용되는 경우, 무수글루코오스의 몰 당 0.01 내지 1.5 몰, 바람직하게는 0.1 내지 1 몰, 그리고 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.8 몰의 에테르화 시약이 충분하다.

반응 전에, 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체가 약 5 내지 60 중량%, 바람직하게는 30 내지 55 중량%의 염기 수용액, 바람직하게는 수산화나트륨 수용액으로 알칼리화된다. 알칼리화는 반응 기구 내에서 직접 수행될 수 있다.

또한 반응 전에, 예를 들어 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체가 염기, 바람직하게는 수산화나트륨의 5 내지 60 중량% 수용액으로 처리될 수 있고, 10 내지 120 분 동안 실온에서 교반될 수 있다. 그 다음 일정한 잔류 수분 함량까지 압착(squeezing-off)한다. 이런 방식으로 활성화되는 셀룰로오스, 예컨대 알칼리 셀룰로오스 또는 암모늄 히드록시드로 임의로 팽윤된 셀룰로오스, 또는 활성화된 셀룰로오스 유도체가 이어서 반응 기구로 옮겨진다. 셀룰로오스와는 별도로, 수불용성 셀룰로오스 유도체 역시 이러한 형태의 활성화에 적당하다.

이론상, 예컨대 테트라알킬암모늄 히드록시드 또는 탄산나트륨을 염기로 사용하는 것도 가능하지만, 알칼리 금속 히드록시드, 특히 수산화나트륨을 사용하는 것이 바람직하다. 염기의 일부가 고체로 첨가될 수 있다.

에테르화 시약의 몰 당 바람직하게는 0.1 당량 이상, 특히 바람직하게는 0.3 당량 이상의 염기가 사용된다. 에테르화 시약의 몰 당 이용되는 염기의 양은 2 당량 이하, 바람직하게는 1.5 몰 이하이고, 특히 바람직한 실시태양에서는 1.2 몰 이하이다.

에테르화 시약이 암모늄의 염, 예컨대 염산염의 형태로 이용된다면 그에 따라 염기의 양이 증가해야 한다. 그러한 경우에, 암모늄의 염, 예컨대 염산염으로부터 아민을 방출시키기 위해, 암모늄염 기준으로 적어도 염기의 동몰량을 도입하는 것이 추가로 필요하다.

셀룰로오스 대 물의 비는 무수글루코오스 단위의 몰 당 1:5 내지 1:40 몰이어야 하고 바람직하게는 1:10 내지 1:30 중량부여야 한다.

반응 혼합물은 15 내지 95 ℃의 온도에서 30 분 내지 12 시간의 기간동안 처리되는데, 40 내지 80 ℃ 및 1 내지 4 시간이 바람직하게 선택되는 파라미터이다.

분자량의 감소를 피하고 최소화하기 위해, 반응은 불활성 기체, 예컨대 질소 또는 아르곤 하에서 전체적으로 또는 부분적으로 수행된다.

적당한 반응 기구는 당업자에게 공지되어 있고 규모결정(sizing) 실험으로 결정될 수 있다. 상기 기구는 반응 물질의 완전한 혼합 또는 가열을 가능케 해야 한다.

특히 적당한 반응 기구는 예컨대, 종종 Z-형 또는 시그마-형으로 생긴 두 개의 반죽날이, 임의로 서로 긁으면서 회전하고 반죽 공간의 거의 전부를 커버하는 분리형 반죽통 반죽 챔버에 기반한 반죽기이다. 함께 더 근접하여 그리고 더 이격하여 번갈아 움직이는 날 표면으로 인해, 고압축, 인장 및 전단력이 반죽 물질 전반에 작용한다. 이것은 또한 고점도의 물질이 완전히 혼합되게 한다. [Ramesh R. Hemrajani in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, "Mixing and Blending; 12. Mixing of Dry Solids and Pastes"; John Wiley & Sons, 1995. DOI: 10.1002/0471238961.1309240908051318.a01, Article Online Posting Date: December 4, 2000.]

반응 배치를 물 또는 용매/물 혼합물 속에 위치하고, 임의로는 중화하고, 적당한 용매로 세척하고, 건조하고 임의로는 분쇄한다.

생성물을 세척하기에 적당한 용매는 제품이 조금만 팽윤하거나 전혀 팽윤하지 않는 용매이다. 본 발명에 의한 방법에서는, 중화가 생략된다면 아미노기를 함유하는 셀룰로오스 유도체가 바람직하게는 물로 정제된다. 여과물이 pH>7, 바람직하게는 pH>8인 경우 (1 중량% 수용액에서 측정), 생성물은 팽윤하거나 단지 약간만 용해된다. 필요한 경우, 이어서 추가 세척을 임의로는 수성의 유기 용매 또는 용매 혼합물, 예컨대 아세톤으로 수행할 수 있다. 그리고 나서 생성물을 유리 아민의 형태로 추가로 처리하거나 산으로 완전히 또는 부분적으로 암모늄 형태로 전환하고 이어서 더 처리할 수 있다.

필요한 경우, 반응 후에 미네랄산 또는 유기산을 포함하는 군에서 선택된 산으로, 바람직하게는 염산으로 반응 배치를 처리할 수도 있다. 추가의 세척을 임의로는 수성의 유기 용매 또는 용매 혼합물, 예컨대 수성 아세톤으로 수행하는 것이 바람직하다. 만일 생성물이 이런 방식으로 중화되면, 그것의 pH는 바람직하게는 7 내지 4이고 특히 바람직하게는 약 6.5 내지 5이다.

요구되는 경우, 질소 함량을 증가시키고 그로 인해 DS를 증가시키기 위해 반응 생성물을 특수한 정제 없이 동일한 유형으로 추가로 반응시킬 수 있다. 본 발명에 의한 방법에 기재된 방식에 따른 추가의 가능성은 아미노기를 함유한 상이한 에테르화 시약과의 혼합 에테르화이다.

본 발명에 의한 방법은 단순한 절차 및 셀룰로오스의 온화한 처리가 특징이다. 이것은 다수의 셀룰로오스에 보편적으로 적용할 수 있다. 0.5 내지 1.5의 치환도를 갖는 아미노기 함유 셀룰로오스 유도체가 한 반응 단계에서 비치환 셀룰로오스로부터 얻어질 수 있다. 유기 용매를 사용하지 않음으로써, 대부분의 경우에 있어 내폭발성 기구의 이용이 불필요하다.

본 발명은 또한,

a) 셀룰로오스 또는 측쇄, 예컨대 히드록시알킬쇄에 결합된 $-(CH_2)_n-NR_1R_2$형의 치환기를 함유하고 (상기 식에서, n은 2 이상이고 R_1 및 R_2 라디칼은 서로 독립적으로 1 내지 24 개의 C 원자를 갖고 헤테로원자로 임의로 치환된 지방족 또는 분지형 또는 환형 알킬 또는 아릴 치환기, 또는 H이거나, 또는 두 개의 라디칼 R_1 및 R_2는 질소와 함께 고리를 형성할 수 있음),

b) 바람직하게는 $-(CH_2)_m-CH_3$ (m=0 내지 3이고 $DS_{알킬}$>0.1)인 R_3형의 알킬 치환기를 함유하며,

c) 바람직하게는 히드록시에틸, 히드록시프로필 및 히드록시부틸을 포함하는 그룹으로부터 선택된 히드록시알킬 치환기를 함유하고 ($MS_{히드록시알킬}$>0.1),

e) [치환기 $-(CH_2)_n-NR_1R_2$에 대한] 질소 함량으로부터 또는 지젤(Zeisel) 절단 [치환기 R_3 및 히드록시알킬에 대한 $DS_{알킬}$] 후에 측정되는, 치환기 $-(CH_2)_n-NR_1R_2$, R_3 및 히드록시알킬의 총 치환도 (개별 치환도의 합)가 0.8 내지 2.5인,

아미노기를 함유하는 셀룰로오스 유도체를 제공한다.

생성되는 아미노기를 함유하는 셀룰로오스 유도체는, 예컨대 화장용 제제, 특히 모발 보호 제품 및 샴푸에서 다양한 용도를 지닐 수 있다. 이것은 또한 수처리에서 특히 응집 보조제로서, 또는 종이 제조에서 특히 보유 보조제 (retention aids)로서 사용될 수 있다.

실시예

실시예 1

대기중의 수분을 함유한 243 g (1.5 mol)의 분쇄 가문비나무 술파이트 펄프를 5 l의 24% 수산화나트륨 용액에서 알칼리화하고, 1:4:29의 AGU:NaOH:물의 비로 압착해내고(squeeze-off) 5 l 용량의 수평 반죽기에 옮겼다. 65 ℃로 가열한 후, 323 g의 물 중의 600 g (3 몰)의 N,N-디이소프로필-아미노에틸 클로라이드 염산염 용액 (65% 용액)을 강력한 반죽과 함께 첨가하고, 3 시간 더 반죽을 계속했다. 이로 인해 액 중의 반응물 비 AGU:NaOH:작용제:물이 1:4:2:40이 되었다. 형성된 반응 생성물을 흡인에 의해 과량의 반응 용액으로부터 분리하고 유출되는 세척수의 pH가 일정하게 유지될 때까지 온수로 세척했다. 건조 후 수득된 흰색 분말은 질소 함량이 5.80% (DS=1.14)였다.

실시예 2

5 l의 25% 수산화나트륨 용액을 243 g (1.5몰)의 펄프에 붓고 혼합물을 1 시간 동안 실온에서 교반했다. 이것을 무수글루코오스:NaOH:물 비가 1:4:20일 때까지 압착해냈다. 491 g (3 몰)의 N,N-디이소프로필-아미노에틸 클로라이드 (유리 염

기)를 5 분에 걸쳐 형성된 알칼리 셀룰로오스에 첨가하고 온도를 65 ℃로 상승시켰다. 3 시간의 반응 시간 후, 형성된 고점도 덩어리를 물에 채우고 기계로 세분하였다. 염 및 부산물을 집중적인 세척으로 제거하였다. 원소 분석에 의해 측정된 질소 함량은 5.85% (DS = 1.44)였다.

실시예 3

243 g (1.5 몰)의 셀룰로오스를 5 l의 31% 수산화나트륨 용액에서 알칼리화하고 부분적으로 압착된 필터 케이크를 무수글루코오스:NaOH:물의 비가 1:4:20일 때까지 다시 압착해냈다. 55 ℃까지 가열한 후, 600 g (3 몰)의 N,N-디이소프로필아미노에틸 클로라이드의 염산염을 고체 형태에 첨가하고 혼합물을 40 min^{-1}에서 3 시간 동안 강력하게 반죽했다. 반응 생성물을 물로 세척했다. 건조 후 측정된 질소 함량은 5.45% (DS = 1.26)였다.

실시예 4

595 ml의 17% 수산화나트륨 용액을 169 g (1 mol)의 N,N-디메틸아미노에틸 셀룰로오스 (%N: 0.87 - DS: 0.10)에 첨가하여 AGU:NaOH:물의 비를 1:3:32.5로 하고, 이어서 혼합물을 완전히 반죽했다. 반죽기에서 80 ℃로 가열한 후, 327 g (2 mol)의 N,N-디이소프로필아미노에틸 클로라이드를 첨가했다. 4 시간 동안 반죽한 후, 반응 혼합물을 에탄올/물 (1:1 v/v)로 처리하고 묽은 염산으로 중화했다. 이런 방식으로 가용화된 중합체를 NaOH를 첨가하여 침전시키고, 아세톤으로 헹구고 건조시켰다. 다시 측정된 질소 함량은 6.03% (DS = 1.22)였다.

실시예 5

327 g (2 mol)의 N,N-디이소프로필아미노에틸 클로라이드를 162 g (1 몰)의 나무 펄프에 첨가하고 공기를 배제한 채 혼합물을 실온에서 12 시간 동안 보관했다. 이어서 300 ml의 30% 수산화나트륨 용액을 첨가하고 배치를 4 시간 동안 60 ℃에서 반죽했다. 그 결과 액 중의 반응물 비는 무수글루코오스:NaOH:작용제:물 = 1:3:2:15.5였다. 반응이 종결되면, 생성물을 압착해내고 유출되는 세척수가 거의 중성일때까지 물로 반복해서 세척했다. 건조한 후, 흰색 생성물이 과립화되었다. 원소 분석에 의해 발견된 질소 함량은 5.97% (DS = 1.50)였다.

실시예 6

50%의 수산화나트륨 용액 (6 몰)을 243 g (1.5 몰)의 대기중의 수분을 함유한 분쇄 펄프에 혼합기에서 첨가하고, 상기 성분들을 45 분 동안 혼합했다. 3 mol의 N,N-디이소프로필아미노에틸 클로라이드 (65% 용액)을 첨가하고 추가로 4 시간 동안 반응을 계속했다. 그 결과 반응 혼합물 중의 반응물 비 AGU:NaOH:작용제:물은 1:4:2:21.5였다. 형성된 반응 생성물을 흡인하여 과량의 반응액으로부터 분리하고, 유출되는 세척수의 pH가 일정하게 유지될 때까지 온수로 세척했다. 건조 후 얻어진 흰색 분말은 질소 함량이 5.80% (DS = 1.14)였다.