

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08B 11/20	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/32636 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Juni 2000 (08.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08779 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. November 1999 (15.11.99) (30) Prioritätsdaten: 198 54 770.6 27. November 1998 (27.11.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WOLFF WALSRODE AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-29655 Walsrode (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHLESIGER, Hartwig [DE/DE]; Vogteistrasse 20, D-29683 Fallingb. (DE). (74) Anwalt: PETTRICH, Klaus-Günter; Bayer Aktiengesellschaft, D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF LOW-VISCOUS WATER-SOLUBLE CELLULOSE ETHERS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG NIEDRIGVISKOSER WASSERLÖSLICHER CELLULOSEETHER (57) Abstract Disclosed is a method for producing low-viscous water-soluble cellulose ethers by oxidative degradation of higher viscous cellulose ethers with hydrogen peroxide. The higher viscous cellulose ether is intensely mixed with an aqueous solution of hydrogen peroxide at temperatures of 65–125 °C. The mixing ratio is chosen in such a way that the quantity of hydrogen peroxide is 0.1–10 wt. % in relation to the dry cellulose ether, that the solids content of the mixture is not lower than 25 wt. % in relation to the whole quantity of the mixture and that the mixture is then kept in motion at temperatures of 65–125 °C until at least approximately 90 % of the hydrogen peroxide is used. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether durch oxidativen Abbau höherviskoser Celluloseether mit Wasserstoffperoxid, bei dem man den höherviskosen Celluloseether intensiv mit einer wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid bei Temperaturen von 65–125 °C mischt, wobei das Mischungsverhältnis so gewählt wird, daß der Gehalt an Wasserstoffperoxid, bezogen auf den trockenen Celluloseether, 0,1–10 Gew.-% beträgt, der Feststoffgehalt des Gemisches 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Gemischs, nicht unterschreitet und man das Gemisch dann bei Temperaturen von 65–125 °C, bis zum Verbrauch von mindestens ca. 90 % des Wasserstoffperoxides, bewegt hält.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether

Die technologischen Eigenschaften der Celluloseether hängen stark von der Viskosität ihrer Lösungen ab. Während hauptsächlich mittelviskose Celluloseether, d.h. solche mit mittlerem Molekulargewicht verarbeitet werden, haben jedoch auch hoch- und niedrigviskose Celluloseether Bedeutung erlangt.

Niedrigviskose Celluloseether, die im Vergleich zu mittel- und hochviskosen Celluloseethern auch ein niedriges Molekulargewicht haben, sind grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen herstellbar. Entweder geht man von einer niedermolekularen Alkalicellulose aus und verethert diese, oder man baut einen fertigen Celluloseether ab bis zu dem gewünschten Molekulargewicht.

Geht man von einer niedermolekularen Alkalicellulose aus und stellt hieraus durch Veretherung einen Celluloseether her, so wird der nachfolgende Reinigungsprozess erschwert. Der Celluloseether enthält einen erheblichen Kurzkettenanteil, welcher mit den Waschmedien stark quillt bzw. ausgewaschen wird.

Der als zweite mögliche Methode erwähnte Abbau höhermolekularer Celluloseether zu niedermolekularen, niedrigviskosen Celluloseethern kann durch die Einwirkung von Oxidationsmitteln, wie z.B. Hypochlorit oder Wasserstoffperoxid erfolgen.

Der oxidative Abbau höherviskoser Celluloseether kann im Anschluß an den Reinigungsprozeß durchgeführt werden. Somit werden Auswaschverluste und Schwierigkeiten während der Wäsche vermieden.

Nachstehend aufgelistete Schriften geben einen Überblick über die derzeit angewandten Verfahren zum Abbau höherviskoser Celluloseether nach der Veretherung und Wäsche:

Die DE 2 016 203 von The Dow Chemical Co. beansprucht ein Verfahren zur Viskositätsniedrigung von Celluloseethern mit Wasserstoffperoxid. Bei diesem Verfahren wird ein im wesentlichen trockener, frei fließender Celluloseether mit einem Wassergehalt von weniger als 5 Gew.% mit 10 - 50%iger Wasserstoffperoxidlösung
5 gemischt und die erhaltene Mischung auf 50 bis 150°C erhitzt.

Die DE 1 543 116 der Kalle AG beansprucht ein Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser Celluloseether durch oxidativen Abbau höherviskoser Celluloseether mit Wasserstoffperoxid. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen
10 höherviskosen Celluloseether mit einer wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid mischt, wobei der Wassergehalt des Gemisches 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, nicht überschreitet. Das Gemisch wird dann bei Temperaturen von 100°C - 250°C bis zum Verbrauch des Wasserstoffperoxids getrocknet. Der Verlust der Feuchtigkeit und des Wasserstoffperoxids verlaufen hierbei nahezu parallel der
15 Abnahme der Viskosität.

Dieses Verfahren ist gemeinsam, daß direkt aus der Abbaureaktion ein niedrigviskoser Celluloseether in trockener Pulver- oder Granulatform resultiert. Entweder wird vor der Abbaureaktion getrocknet und bei nur geringen Feuchtegehalten gearbeitet,
20 oder aus einem feuchten Produkt hin zu geringen Feuchtegehalten gearbeitet. Der Viskositätsverlust verläuft dann nahezu parallel dem Feuchtigkeitsverlust.

Aufgabe war es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die Viskositätseinstellung direkt nach der Wäsche des Celluloseethers so erlaubt, daß die nachfolgende
25 Trocknung, Formgebung (Mahlung, Granulierung) und Abmischung nicht beeinflußt wird, und daß die Abbaureaktion nicht durch die nachfolgenden Verfahrensschritte Trocknung, Formgebung (Mahlung, Granulierung) und Abmischung beeinflußt wird.

Diese Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, daß man einen höherviskosen wasserlöslichen Celluloseether, wie er nach der Wäsche vorliegt, mit einer wässrigen
30 Lösung von Wasserstoffperoxid mischt, wobei der Trockengehalt des Gemisches

25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, nicht überschreitet. Das Gemisch wird dann bei Temperaturen von 65 - 125°C, vorzugsweise 75 - 100°C, bis zum Verbrauch des Wasserstoffperoxids bewegt gehalten und anschließend getrocknet.

- 5 Durch diese Verfahren wird ein niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether erhalten. Überraschenderweise werden die nachfolgenden Verfahrensschritte zur Herstellung des verkaufsfertigen Celluloseethers wie Trocknung, Formgebung (Mahlung, Granulierung) und Abmischung nicht durch die Abbaureaktion beeinflusst. Der Feuchte- und Mahlgrad kann unabhängig von der Viskositätserniedrigung eingestellt
10 werden.

Unter niedrigviskosen Celluloseethern sollen hier Celluloseether verstanden werden, deren 2 %ige wässrige Lösungen bei 20°C und einem Schergefälle von 2,55 s⁻¹ Viskositäten von 2 bis 400, insbesondere 2 bis 100 mPa*s aufweisen (Haake Rotovisko).

- 15 Unter einem höherviskosen Celluloseether soll hier ein Celluloseether verstanden werden, dessen 2 %ige wässrige Lösungen bei 20°C und einem Schergefälle von 2,55 s⁻¹ eine Viskosität von 100 bis 100.000, vorzugsweise 400 bis 20.000 mPa*s, aufweist. Dabei beträgt die durch das erfindungsgemäße Verfahren bewirkte Viskositätserniedrigung im Endprodukt verglichen mit dem Ausgangsmaterial vorzugsweise
20 mindestens 50 %, insbesondere mindestens 70 % und ganz besonders bevorzugt mindestens 98 %.

- Als Ausgangsmaterial können ionische oder nichtionische Celluloseether dienen, wie vorzugsweise Carboxymethylcellulose, hydrophob modifizierte Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcarboxymethylcellulose, Sulfoethylcellulose, hydrophob modifizierte
25 Sulfoethylcellulose, Hydroxyethylsulfoethylcellulose, hydrophob modifizierte Hydroxyethylsulfoethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxyethylsulfoethylcellulose, hydrophob modifizierte Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Hydroxypropylcellulose sowie Gemische oder
30 Derivate davon. Als Ausgangsmaterial besonders bevorzugt sind Methylhydroxy-

ethylcellulose oder Methylhydroxypropylcellulose. Vorteilhaft kommen wasserfeuchte Filterkuchen dieser Celluloseether, wie sie nach der Wäsche und Separation vorliegen, zum Einsatz.

5 Das Verfahren kann bequem in den üblichen Produktionsablauf der Herstellung eines Celluloseethers eingefügt werden. Das höherviskose Ausgangsmaterial wird nach der Wäsche bis zu einem Trockengehalt von 25 bis 80 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht, abgeschleudert.

10 Anschließend wird eine wässrige Lösung von Wasserstoffperoxid bei Temperaturen von 65 - 125°C, gegebenenfalls stufenweise, intensiv eingemischt, wobei das Mischungsverhältnis so gewählt wird, daß der Gehalt an Wasserstoffperoxid, bezogen auf die Trockensubstanz, 0,1 - 10 Gew.-% beträgt, der Trockengehalt des Gemisches 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, nicht unterschreitet. Man hält das
15 Gemisch dann bei Temperaturen von 65 - 125°C, bevorzugt Temperaturen von 75 - 100°C bis zum Verbrauch von mindestens ca. 90 %, vorzugsweise von mindestens 95 % des eingesetzten Wasserstoffperoxides, bewegt. Ganz besonders bevorzugt ist es, das Gemisch bis zum völligen Verbrauch des Wasserstoffperoxides bewegt zu halten. Die weiteren Verfahrensschritte wie Additivierung, Vernetzung mit Dialde-
20 hyden, Verdichtung, Trocknung und Mahlung können dann in gewohnter Weise durchgeführt werden.

Bevorzugt wird in dem Verfahren ein höhermolekularer Celluloseether mit einem Trockengehalt von 35 - 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 40 - 55 Gew.-% be-
25 zogen auf die Gesamtmenge, eingesetzt.

Zum Abbau des höherviskosen Celluloseethers werden 0,1 bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid, bezogen auf den trocknen Celluloseether, eingesetzt, bevorzugt wird man mit 0,2 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt mit 0,5 bis 1,8 Gew.-%
30 Wasserstoffperoxid, bezogen auf den trockenen Celluloseether, arbeiten.

Aus der Abbaureaktion resultieren je nach Ausgangsmaterial Produkte, deren 2 gew.-%ige wässrige Lösungen saure pH-Werte von 3 bis 5 aufweisen. Es hat sich hier als sinnvoll erwiesen, vor, während oder nach der Abbaureaktion, in jedem Fall jedoch vor jedem weiteren Verarbeitungsschritt wie Trocknung oder Formgebung, die Einstellung des pH-Wertes der Produkte durchzuführen. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn die Einstellung des pH-Werts nach der Abbaureaktion vorgenommen wird. Die Einstellung des pH-Werts wird mit wässrigen Lösungen von Salzen vorgenommen, die einen pH-Wert von 5 bis 12 besitzen und gegebenenfalls vollständig oder in Teilen das erforderliche Wasserstoffperoxid enthalten. Diese Lösungen werden in solchen Mengen dem Reaktionsgemisch zugesetzt, daß der pH-Wert des Gemischs nach der Zugabe auf größer 4,5, vorzugsweise auf 6 bis 7 eingestellt ist. Vorteilhafterweise werden wässrige Lösungen von Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Trinatriumphosphat, Dinatriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat oder wässrige Lösungen von Gemischen dieser Salze eingesetzt. Ebenso können Alkalisalze schwacher Säuren wie insbesondere die der Zitronensäure oder Bernsteinsäure in Form von wässrigen Pufferlösungen eingesetzt werden.

Ein Vorteil des beanspruchten Verfahrens liegt darin, daß hier der eigentliche Molekulargewichtsabbau vollständig von einer nachfolgenden Trocknung entkoppelt ist. Dieses hat den Vorteil, daß beliebige Trocknungsaggregate mit unterschiedlichen Verweilzeitverhalten der zu trocknenden Celluloseetherpartikeln eingesetzt werden können, ohne daß ein Einfluß auf die Abbaureaktion eintritt. Des weiteren ist nur ein Aggregat, der Mischer, in welchem die Abbaureaktion durchgeführt wird, von den korrosiven Eigenschaften des eingetragenen Wasserstoffperoxids betroffen. Insbesondere ist es möglich, Additive und Modifikatoren im Anschluß an die Abbaureaktion, jedoch vor der Trocknung in den lösungsmittelfeuchten (z.B. wasserfeuchten) Celluloseether, einzutragen. Hier sei speziell die Gruppe der Dialdehyde (wie z.B. Glyoxal) erwähnt. Diese Verbindungen werden zur Herstellung lösungsverzögerter Celluloseether eingesetzt. Ihr Einsatz zusammen mit dem für die Abbaureaktion benötigten Wasserstoffperoxid verbietet sich aufgrund ihrer Oxidationsempfind-

lichkeit. Auch ist es möglich, nach der Abbaureaktion und vor der Trocknung oligomere oder polymere oxidationsempfindliche Substanzen (z.B. Polysaccharide, Polysaccharidether, Polyvinylalkohol, Polyester, Polyamide) einzumischen.

- 5 Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern.

Beispiele 1-4

Jeweils 5 kg Methylhydroxyethylcellulose mit einem Gehalt an Methoxygruppen von 24,2 - 30,5 % und einem Gehalt an Hydroxyethoxygruppen von 7.5 - 14.8 % und einem Feuchtegehalt von 50 - 53 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge und mit einer in der folgenden Tabelle angegebenen Viskosität, gemessen an 2 gew.-%igen wässrigen Lösungen bei 20°C bei einem Schergefälle von $2,55 \text{ s}^{-1}$ (Haake Rotovisko), wurden mit 800 ml wässriger Wasserstoffperoxidlösung besprüht. Das so erhaltene Gemisch wurde 6 Stunden bei 75°C bewegt gehalten und anschließend getrocknet.

Die jeweils angewandte Wasserstoffperoxidmenge, die Ausgangsviskosität und die Endviskosität ist aus der Tabelle zu entnehmen. Die Mengenangaben beziehen sich auf die trockene Methylhydroxyethylcellulose.

Lfd. Nr.	Ausgangsvis- kosität (mPa*s)	H ₂ O ₂ Gew.-%	Zugabe	Endviskosität (mPa*s)
1	7.100	0,5		134
2	7.100	1,0		70
3	7.100	1,5		21
4	400	1,5		6

Beispiele 5-7

Jeweils 5 kg Methylhydroxyethylcellulose mit einem Gehalt an Methoxygruppen von 21,4 - 26,1 % und einem Gehalt an Hydroxyethoxygruppen von 5,9 - 9,8 % und einem Feuchtegehalt von 52 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge und mit einer in der folgenden Tabelle angegebenen Viskosität, gemessen an 2 gew.-%igen wässrigen Lösungen bei 20°C bei einem Schergefälle von $2,55 \text{ s}^{-1}$ (Haake Rotovisko), wurden mit 500 ml wässriger Wasserstoffperoxidlösung besprüht. Die angewandte

Wasserstoffperoxidmenge betrug 1 Gew.-%, bezogen auf die trockene Methylhydroxyethylcellulose. Das so erhaltene Gemisch wurde bis zum Verbrauch des Wasserstoffperoxid bewegt gehalten und anschließend getrocknet.

- 5 Die jeweiligen Reaktionstemperaturen, Reaktionszeiten, die Ausgangsviskositäten und die Endviskositäten sind aus der Tabelle zu entnehmen.

Lfd. Nr.	Ausgangsviskosität (mPa*s)	Endviskosität (mPa*s)	Reaktionstemperatur (°C)	Reaktionszeit (h)
5	6.000	40	75	6
6	6.000	34	85	5
7	6.000	36	95	3

10 **Beispiele 8-10**

- Jeweils 5 kg Methylhydroxyethylcellulose mit einem Gehalt an Methoxygruppen von 21,4 - 26,1 % und einem Gehalt an Hydroxyethoxygruppen von 5,9 - 9,8 % und einem Feuchtegehalt von 52 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge und mit einer in
- 15 der folgenden Tabelle angegebenen Viskosität, gemessen an 2 gew.-%igen wässrigen Lösungen bei 20°C bei einem Schergefälle von 2,55 s⁻¹ (Haake Rotovisko), wurden mit 500 ml wässriger Wasserstoffperoxidlösung besprüht. Das so erhaltene Gemisch wurde 3 Stunden bei 95°C bis zum Verbrauch des Wasserstoffperoxid bewegt gehalten und anschließend mit 250 ml einer wässrigen Lösung von Dinatriumhydro-
- 20 genphosphat und Dinatriumcarbonat besprüht und weitere 60 Minuten gemischt. Anschließend wurde getrocknet.

- Die jeweiligen Ausgangsviskositäten und die Endviskositäten, die angewandten Mengen an Dinatriumhydrogenphosphat und Dinatriumcarbonat, sowie die pH-Wer-
- 25 te 2 gew.-%iger Lösungen der Produkte und die angewandte Wasserstoffperoxid-

menge sind aus der Tabelle zu entnehmen. Die Mengenangaben beziehen sich auf die trockene Methylhydroxyethylcellulose.

Lfd. Nr.	Ausgangsvis- kosität (mPa*s)	Endvis- kosität (mPa*s)	Dinatrium- hydrogen- phosphat (Gew.%)	Dinatrium- carbonat (Gew.%)	pH-Werte 2 gew.-%iger wässriger Lösungen	H ₂ O ₂ - Zugabe (Gew.%)
8	6.000	36	0,25	0,2	5,6	1,0
9	6.000	29	0,25	0,3	5,9	1,0
10	6.000	19	0,25	0,5	5,0	1,5

5

Beispiele 11-12

- Jeweils 5 kg Methylhydroxyethylcellulose mit einem Gehalt an Methoxygruppen von 24,2 - 30,5 % und einem Gehalt an Hydroxyethoxygruppen von 7,5 - 14,8 % und einem Feuchtegehalt von 50 - 53 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge und mit einer in der folgenden Tabelle angegebenen Viskosität, gemessen an 2 gew.-%igen wässrigen Lösungen bei 20°C bei einem Schergefälle von 2,55 s⁻¹ (Haake Rotovisko), wurden mit 800 ml wässriger Wasserstoffperoxidlösung besprüht. Die angewandte Wasserstoffperoxidmenge betrug 1,5 Gew.-% bezogen auf die trockene Methylhydroxyethylcellulose. Zusätzlich enthielt die Wasserstoffperoxidlösung 0,5 Gew.-% (bezogen auf die trockene Methylhydroxyethylcellulose) Trinatriumcitrat. Das so erhaltene Gemisch wurde 5 Stunden bei 90°C bis zum Verbrauch des Wasserstoffperoxid bewegt gehalten und anschließend getrocknet.
- Die jeweiligen Ausgangsviskositäten und die Endviskositäten sowie die pH-Werte 2 gew.-%iger Lösungen der Produkte sind aus der Tabelle zu entnehmen.

Lfd. Nr.	Ausgangsvis- kosität (mPa*s)	Endviskosität (mPa*s)	pH-Werte wässriger Lösungen	2 gew.-%iger
11	400	30	4,8	
12	7.100	90	4,7	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether durch oxidativen Abbau höherviskoser Celluloseether mit Wasserstoffperoxid, dadurch gekennzeichnet, daß man den höherviskosen Celluloseether intensiv mit einer wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid bei Temperaturen von 65 - 125°C mischt, wobei das Mischungsverhältnis so gewählt wird, daß der Gehalt an Wasserstoffperoxid, bezogen auf den trockenen Celluloseether 0,1 - 10 Gew.-% beträgt, der Feststoffgehalt des Gemisches 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Gemischs, nicht unterschreitet und man das Gemisch dann bei Temperaturen von 65 - 125°C, bis zum Verbrauch von mindestens ca. 90 % des Wasserstoffperoxides bewegt hält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung mit der wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid stufenweise erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch bei Temperaturen von 75 - 100°C bewegt hält.
4. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 0,1 bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid, bezogen auf den trockenen Celluloseether, bevorzugt 0,2 bis 2,5 Gew.%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,8 Gew.-%, eingesetzt werden.
5. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein höhermolekularer Celluloseether mit einem Feststoffgehalt von 35 - 80 Gew.-%, bevorzugt 40 - 55 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Celluloseether und Lösungsmittel, eingesetzt wird.

6. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man vor, während oder vorzugsweise nach der Abbaureaktion durch Mischen mit einer wässrigen Lösung, die einen pH von 5 bis 12 hat und gegebenenfalls das erforderliche zur Abbaureaktion Wasserstoffperoxid gelöst enthält, den pH Wert des Gemisches auf größer 4,5, vorzugsweise 6 bis 7, einstellt.
7. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem wasserlöslichen Celluloseether um Carboxymethylcellulose, hydrophob modifizierte Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcarboxymethylcellulose, Sulfoethylcellulose, hydrophob modifizierte Sulfoethylcellulose, Hydroxyethylsulfoethylcellulose, hydrophob modifizierte Hydroxyethylsulfoethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxyethylsulfoethylcellulose, hydrophob modifizierte Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Gemische davon handelt.
8. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem wasserlöslichen Celluloseether um Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, hydrophob modifizierte Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Gemische davon handelt und wasserfeuchte Filterkuchen dieser Celluloseether, wie sie nach der Wäsche und Separation vorliegen, zum Einsatz kommen.
9. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem wasserlöslichen Celluloseether um Methylhydroxyethylcellulose oder Methylhydroxypropylcellulose handelt und wasserfeuchte Filterkuchen der

Celluloseether, wie sie nach der Wäsche und Separation vorliegen, zum Einsatz kommen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/08779

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08B11/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 480 984 A (ANGERER JOHN D ET AL) 2 January 1996 (1996-01-02) page 3, line 3-30; claim 3; example 4	1-4,7
Y	---	5,6,8,9
Y	DE 15 43 116 A (KALLE AG) 31 July 1969 (1969-07-31) cited in the application page 5, line 2-18; claims 1-3 page 7, line 1,2	5,6,8,9
A	DE 20 16 203 A (DOW CHEMICAL CO.) 8 October 1970 (1970-10-08) cited in the application page 6; claim 1; example 1; table IV page 3, line 6 --- -/--	1-4,7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 2000

Date of mailing of the international search report

10/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Radke, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08779

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 30 09 149 A (KOHJIN CO) 24 September 1981 (1981-09-24) examples 23,24,27	
A	GB 953 944 A (ICI) example 17	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08779

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5480984 A	02-01-1996	AT 167488 T AU 650273 B AU 8023191 A CA 2046089 A DE 69129608 D DE 69129608 T EP 0465992 A JP 2108432 C JP 4306245 A JP 8009680 B	15-07-1998 16-06-1994 16-01-1992 03-01-1992 23-07-1998 15-10-1998 15-01-1992 06-11-1996 29-10-1992 31-01-1996
DE 1543116 A	31-07-1969	BE 681669 A CH 461455 A FR 1481493 A GB 1139637 A LU 51202 A NL 6606972 A	28-11-1966 17-08-1967 21-02-1968 30-11-1966
DE 2016203 A	08-10-1970	GB 1251019 A JP 48019232 B US 3728331 A	27-10-1971 12-06-1973 17-04-1973
DE 3009149 A	24-09-1981	NONE	
GB 953944 A		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08779

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08B11/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 480 984 A (ANGERER JOHN D ET AL) 2. Januar 1996 (1996-01-02) Seite 3, Zeile 3-30; Anspruch 3; Beispiel 4	1-4,7
Y	----	5,6,8,9
Y	DE 15 43 116 A (KALLE AG) 31. Juli 1969 (1969-07-31) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 2-18; Ansprüche 1-3 Seite 7, Zeile 1,2	5,6,8,9
A	DE 20 16 203 A (DOW CHEMICAL CO.) 8. Oktober 1970 (1970-10-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 6; Anspruch 1; Beispiel 1; Tabelle IV Seite 3, Zeile 6	1-4,7

	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Februar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Radke, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08779

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 30 09 149 A (KOHJIN CO) 24. September 1981 (1981-09-24) Beispiele 23,24,27	
A	GB 953 944 A (ICI) Beispiel 17	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08779

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5480984 A	02-01-1996	AT 167488 T	15-07-1998
		AU 650273 B	16-06-1994
		AU 8023191 A	16-01-1992
		CA 2046089 A	03-01-1992
		DE 69129608 D	23-07-1998
		DE 69129608 T	15-10-1998
		EP 0465992 A	15-01-1992
		JP 2108432 C	06-11-1996
		JP 4306245 A	29-10-1992
		JP 8009680 B	31-01-1996
DE 1543116 A	31-07-1969	BE 681669 A	28-11-1966
		CH 461455 A	
		FR 1481493 A	17-08-1967
		GB 1139637 A	
		LU 51202 A	21-02-1968
		NL 6606972 A	30-11-1966
DE 2016203 A	08-10-1970	GB 1251019 A	27-10-1971
		JP 48019232 B	12-06-1973
		US 3728331 A	17-04-1973
DE 3009149 A	24-09-1981	KEINE	
GB 953944 A		KEINE	