



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

212 969

Int.Cl.³

3(51)

C 08 J 3/24

C 08 B 15/10

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 J/ 2467 887

(22) 30.12.82

(44) 29.08.84

(71) ADW DER DDR, INSTITUT FUER POLYMERENCHEMIE, TELTOW-SEEHOF, DD
(72) BORRMEISTER, BODO; DAUTZENBERG, HORST, DR. DIPL.-CHEM.; LOTH, FRITZ, DR. DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR MODIFIZIERUNG VON CARBOXYMETHYLCELLULOSE

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung von Carboxymethylcellulose. Danach wird wasserlösliche Carboxymethylcellulose (CMC) mit einem anderen Polysaccharid oder Polysaccharidderivat bei einem Anteil dieser Polymere von mindestens 5%, vorzugsweise 20 bis 50%, durch innere Veresterung zwischen Carboxyl- und Hydroxylgruppen der Komponenten in einem teilnichtwässrigen Medium quervernetzt. Erfindungsziel ist ein Verfahren, welches den Einbau fremder Vernetzerbrücken vermeidet und zu vorzugsweise physiologisch unbedenklichen CMC-Produkten mit modifizierten Eigenschaften, beispielsweise mit abgewandeltem Quell-, Löse-, Viskositäts-, Adhäsions- und Kohäsionsverhalten, führt. Hierzu werden CMC und Vernetzungskomponente in einem teilnichtwässrigen Medium, bestehend aus einem Nichtlöser, wie z. B. einem niederen Alkohol oder Keton, und mindestens 40%, vorzugsweise 65 bis 85% Wasser, bei hoher Stoffkonzentration hochgequollen bis kolloiddispers zerteilt. Sodann wird ein definierter Teil, vorzugsweise 20 bis 50%, der Carboxylgruppen in deren Säureform überführt und bei vorzugsweise 50 bis 100°C vernetzt. Das Verfahren kann zur Herstellung von Produkten, die beispielsweise als Klebe-, Binde-, Verdickungs-, Verarbeitungshilfsmittel geeignet sind, in der Chemie, Pharmazie, Kosmetik, Nahrungsmittelindustrie und auf anderen Gebieten angewandt werden.

Teltow, den 23.11.1982

Verfahren zur Modifizierung von Carboxymethylcellulose

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung von Carboxymethylcellulose (CMC), wobei CMC-Produkte erhalten werden, die beispielsweise als Klebe-, Binde-, Verdickungs- oder Verarbeitungshilfsmittel in der Chemie, Pharmazie, Medizin, in der Textil-, Papier- und Nahrungsmittelindustrie sowie auf verschiedenen anderen Gebieten angewandt werden können.

Der Stand der Technik bietet eine Vielzahl von Verfahren zur Modifizierung von CMC, deren Ziel zumeist die Erhöhung des Gebrauchswertes für konventionelle Einsatzgebiete durch optimale Anpassung von Produkteigenschaften an den jeweiligen Verwendungszweck ist.

00057 2000 058984

Unter diesem Aspekt werden gelegentlich auch spezielle Mischungen der CMC mit anderen Polysacchariden oder Polysaccharidderivaten vorgeschlagen, so beispielsweise nach der US-PS 4 123 366 Mischungen mit Carboxymethylstärke als Bohrhilfsmittel oder nach der DE-OS 2 011 899 Mischungen mit Alginat als Haftmittel für Zahnprothesen, jeweils mit verbesserten Eigenschaften im Vergleich zu CMC bzw. zu den Ausgangskomponenten allein. Zumeist jedoch werden zur Modifizierung der CMC weitere chemische Umsetzungen an ihren funktionellen Gruppen, besonders auch nukleophile Substitutionsreaktionen an den Hydroxylgruppen, ausgeführt. Bedeutungsvoll sind hier auch Modifizierungen der CMC durch Vernetzungsreaktionen.

Eine Umsetzung und Teilvernetzung der CMC mit reaktiven, niedermolekularen Verbindungen führt zu CMC-Produkten mit in unterschiedlicher Weise mehr oder minder stark veränderten Eigenschaften. Es werden dazu polyfunktionelle, vorzugsweise bifunktionelle, Vernetzungsmittel aus den verschiedensten Stoffklassen, wie beispielsweise Epoxy-, Halocarbonyl-, Dicarbonyl-, Acrylamido-, Methylol-, Polyhalogenverbindungen vorgeschlagen.

Nach der US-PS 2 148 952 erhält man durch definierte Vernetzung von CMC mit Epichlorhydrin Produkte, die hochviskose Lösungen bzw. Gele bilden. Die US-PS 3 574 188 beschreibt eine vernetzende Umsetzung mit Anteilen von Trichloressigsäure zu Produkten mit erhöhter Lösungsviskosität und die DE-OS 1 468 836 mit Anteilen von Dichloressigsäure zu Produkten, welche kolloiddisperse Lösungen von Gelteilchen mit verbesserten Suspendier- und Stabilisierungseigenschaften bilden. Andere Verfahren beschreiben beispielsweise die Umsetzung von CMC mit geringen Mengen eines Vernetzungsmittels, vorzugsweise einem Dialdehyd wie Glyoxal, zu Produkten mit verzögertem und steuerbarem Quell- und Löseverhalten (z. B. DE-OS 1 518 213).

Mit Ausnahme der US-PS 2 148 952, in der auch eine Variante zur homogenen Vernetzung von alkalilöslicher CMC in starker Alkalilösung genannt ist, beschreiben alle bekannten Verfahren die Vernetzung von CMC mit einem niedermolekularen Vernetzungsmittel in heterogener Reaktion.

Nachteilig ist bei derartigen Verfahren, daß die erforderlichen Vernetzungsmittel teuer, oft mehr oder minder toxisch oder problematisch in der Handhabung sind. Ferner werden Vernetzerbrücken von Fremdstoffen in die CMC eingeführt, welche den Einsatz der Produkte für bestimmte Anwendungen ausschließen können.

Ein anderer Weg zur Modifizierung von CMC durch Vernetzungsreaktionen, der ohne zusätzliches Vernetzungsmittel auskommt, besteht in der Auslösung von Quervernetzungen zwischen funktionellen Gruppen der CMC selbst. Nach diesem Prinzip wird in verschiedenen Verfahren, z. B. nach der US-PS 3 723 413 in Anwesenheit von Salzen aus der Herstellung und nach der DE-OS 2 920 019 nach Behandlung mit trockenem Salzsäuregas, durch eine Temperung bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C CMC zu weitgehend unlöslichen Produkten mit hohem Wasserrückhaltevermögen quervernetzt. Gemäß der US-PS 3 379 721 können durch eine Temperung trockener CMC auch Produkte mit erhöhter (bis etwa zum Faktor 2.3) Lösungsviskosität erhalten werden.

Die schwierig zu beherrschende Prozeßführung bei einer Temperung ergibt jedoch kaum ausreichend reproduzierbare Produkteigenschaften. Darüber hinaus tritt beim Tempern zu- meist eine Verfärbung der Produkte auf.

Anders als vorstehend, beschreibt die DE-OS 1 518 171 eine Vernetzung von CMC durch Bildung von Estergruppen, die bereits bei Raumtemperatur erfolgen kann, indem man CMC in Wasser oder wasserhaltiger organischer Flüssigkeit löst oder verteilt, auf einen pH-Wert von 0 bis 2 ansäuert und nach einer Reaktionszeit von z. B. einer Stunde neutralisiert und abtrennt. Man erhält quervernetzte Produkte, die in Wasser hochviskose Gele von creme- und salbenartiger Konsistenz bei ausgesprochen geringer Kohäsion bilden und auf

Grund ihrer speziellen Eigenschaften nur sehr begrenzte Anwendungsmöglichkeiten haben.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein neuartiges Verfahren zur Modifizierung der Produkteigenschaften löslicher Carboxymethylcellulosen, das technisch einfach sowie ökonomisch günstig ist, von fertig vorliegenden technisch üblichen Carboxymethylcellulosen ausgehen kann, Nachteile und Mängel vergleichbarer bekannter Verfahren überwindet und zu physiologisch unbedenklichen Produkten führt, die insbesondere in ihrem Quell- und Löseverhalten, im Viskositäts- sowie im Adhäsions- und Kohäsionsverhalten abgewandelt sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Aufgabenstellung

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur gezielten Veränderung der Eigenschaften löslicher Carboxymethylcellulosen durch Vernetzung mit anderen Polysacchariden oder Polysaccharidderivaten, das die vorhandenen funktionellen Gruppen der Polymere zur Vernetzung nutzt und ohne ein zusätzliches Vernetzungsmittel auskommt.

- Merkmale der Erfindung

Überraschend wurde gefunden, daß sich eine effektive Modifizierungsmöglichkeit von Carboxymethylcellulose eröffnet, wenn man sie mit anderen Polysacchariden oder Polysaccharidderivaten als Vernetzungskomponente in quellenden teilnichtwäßrigen Medien unter relativ milden Reaktionsbedingungen durch "innere Veresterung" zwischen den funktionellen Gruppen der Komponenten partiell quervernetzt.

Dabei werden CMC-Produkte erhalten, deren Eigenschaften sich von denen der einfachen Ausgangsmischungen erheblich unterscheiden. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird CMC in Mischung mit einem geeigneten anderen Polysaccharid oder Polysaccharidderivat in einem teilnichtwäßrigen Medium aus Wasser und einem Nichtlöser für CMC, einem niederen Alkohol oder Keton, unter geeigneten Maßnahmen, wie beispielsweise Rühren, Umwälzen oder Kneten hochgequollen und zerteilt bzw. kolloiddispers gelöst. Ein definierter Teil der Carboxylgruppen der Polymermischung, und zwar mehr als 5 %, vorzugsweise 20 bis 50 %, wird durch Zugabe einer äquivalenten Menge einer starken Säure, vorzugsweise Salzsäure, in die freie Säureform überführt und durch Temperaturerhöhung über Raumtemperatur, vorzugsweise auf 50 bis 100 °C, mit einem Teil der Hydroxylgruppen der anwesenden Polymere durch innere Veresterung umgesetzt und quervernetzt. Dies kann beispielsweise unter ständiger Bewegung und Durchmischung der Massen in 15 bis 180 Minuten, zumeist jedoch in 30 bis 90 Minuten, erfolgen. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden als teilnichtwäßrige Medien Mischungen von Wasser mit niederen Alkoholen und Ketonen, insbesondere Ethanol, Isopropanol, tertiär-Butanol und Aceton, mit einem Wasseranteil von mehr als 40 %, vorzugsweise 65 bis 85 %, eingesetzt. Aufgrund ihres hohen Solvatationsvermögens wird wasserlösliche CMC in solchen teilnichtwäßrigen Medien sehr hoch gequollen und kolloiddispers zerteilt bis gelöst. Für die Vernetzungskomponenten aus wasserlöslichen Polysacchariden oder Polysaccharidderivaten trifft dies ebenfalls mehr oder minder bzw. in einem für das erfindungsgemäße Verfahren ausreichendem Maße zu.

Die Polymermischungen und Vernetzungsprodukte zeigen in den genannten teilnichtwäßrigen Medien im Vergleich zu rein wäßrigen Systemen ein weit geringeres Viskositätsniveau, so daß erheblich höhere Stoffkonzentrationen bearbeitet und umgesetzt werden können, wobei der erzielte hohe Quell- und Zerteilungszustand eine relativ homogene Reaktionsführung unter ständigem Stoffaustausch gestattet. Es werden pro Masseteil Polymermischung aus CMC und Vernetzungskomponente mehr als 0,5 Teile, vorzugsweise 2 bis 10 Teile, des teilnichtwäßrigen Mediums eingesetzt. Die erforderliche Säurezugabe kann problemlos vor, während oder nach Homogenisierung der zu vernetzenden Polymerkomponenten erfolgen.

Ein deutlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die genannten teilnichtwäßrigen Medien die CMC bzw. die Polymerkomponenten relativ gleichmäßig benetzen und durchdringen, wodurch die bekannten Schwierigkeiten rein wäßriger Lösungen, wie schwer lösliche Verklumpungen, weitgehend entfallen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird wasserlösliche Carboxymethylcellulose mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad (DS) größer als 0,4, vorzugsweise von 0,5 bis 1,5, eingesetzt und mit einem wasserlöslichen Polysaccharid oder Polysaccharidderivat als Vernetzungskomponente quervernetzt. Als Vernetzungskomponente kommen beispielsweise Substanzen wie Alginat, Agar, Dextran, lösliche Stärke, Traganth oder auch Etherderivate von Polysacchariden, wie Carboxymethylstärke, Hydroxyethyl-, Methylcellulose, in Betracht. Der Anteil an Vernetzungskomponente in der zu vernetzenden Polymermischung beträgt dabei mindestens 5 %, vorzugsweise 20 bis 50 %.

Nach Ausführung der Vernetzungsreaktion kann der nicht umgesetzte Anteil an Carboxylgruppen in der Säureform wieder ganz oder teilweise in die Natriumform überführt werden. Wegen der Unbeständigkeit der gebildeten inneren Estergruppen gegen starke Alkalien erfolgt dies vorteilhaft mit einem schwach alkalischen Mittel, beispielsweise Natriumhydrogencarbonat.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Vernetzungsprodukte können aus dem teilnichtwässrigen Medium durch Erhöhung des Nichtlöseranteils darin um mindestens 10 %, vorzugsweise auf einen Anteil von 50 bis 80 %, infolge Dehydratation koaguliert und ausgefällt werden.

Das Vernetzungsprodukt kann dann als Feststoff nach üblichen Verfahren von der flüssigen Phase abgetrennt und aufgearbeitet, z. B. mit wässrigem Methanol, 80 Vol %, gewaschen oder/und getrocknet und gegebenenfalls zerkleinert und nach der Korngröße klassiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat noch den Vorteil, daß dabei körnige Produkte erhöhter Schüttdichte erhalten werden, und daß diese über den Wassergehalt in der nach der Fällung überstehenden flüssigen Phase in gewissen Grenzen reguliert werden kann.

Ausführungsbeispiele

1. Zu einer Polymermischung aus 35,8 Masse-Tl. gereinigter Carboxymethylcellulose vom DS 0,81 mit einer reduzierten spezifischen Viskosität " $\eta_{\text{spezifisch}}/c$ " von 0,295 (0,1 g CMC in 100 ml Cuoxam) und mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 16,3 % und 16,2 Masse-Tl. eines teilhydrolysierten Stärkeproduktes mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 7,4 % wurde am Knetmischer ein teilnichtwässriges Medium aus 70 Masse-Tl. Isopropanol, 150 Masse-Tl. Wasser und 5,4 Masse-Tl. Salzsäure, 18 %ig, zugegeben. Die Substanzen wurden 30 Minuten gemischt und homogenisiert, wobei durch den Säureanteil etwa 25 % der Carboxymethylgruppen der CMC in deren Säureform überführt wurden.
Unter Umwälzen wurde die gebildete pastenartige, weitgehend homogene Masse auf 70 °C erwärmt und 120 Minuten lang behandelt.

Zur Fällung des Produktes wurden sodann unter Abkühlung auf nahe Raumtemperatur 90 Masse-Tl. Isopropanol langsam zugegeben und durch Zusatz von 1 Masse-Tl. Natriumbicarbonat unvernetzte Säuregruppen wieder in die Natriumform zurückgeführt.

Das ausgefällte Produkt wurde von der flüssigen Phase abgetrennt, mehrmals mit wäbrigem Methanol, 80 Vol %, gewaschen und bei 105 °C getrocknet.

Es resultierte ein körniges Vernetzungsprodukt mit einer Schüttdichte des Korngrößenanteils kleiner als 0,3 mm von etwa 0,7 g/ml. Aus dem Vernetzungsprodukt ließen sich beispielsweise wäßrige Gele mit einer im Vergleich zur Ausgangsmischung um 50 % erhöhten Scherfestigkeit herstellen.

2. Zu einer Polymermischung aus 35,8 Masse-Tl. CMC aus Beispiel 1 und 17,0 Masse-Tl. Natriumalginat, 11,8 % Feuchtigkeitsgehalt, wurde am Knetmischer ein teilnichtwäßriges Medium aus 60 Masse-Tl. Isopropanol, 130 Masse-Tl. Wasser und 11,1 Masse-Tl. Salzsäure, 18 %ig, zugegeben und 30 Minuten homogenisiert. Durch den Säurezusatz wurden dabei etwa 30 % der insgesamt vorliegenden Carboxylgruppen aus CMC und Alginatkomponente in die freie Säureform überführt. Die Masse wurde auf 70 °C erwärmt und 90 min bei dieser Temperatur behandelt, sodann wurden unter Abkühlen 100 Masse-Tl. Isopropanol langsam zugegeben und das Vernetzungsprodukt gefällt. Nicht umgesetzte Säuregruppen wurden durch Zugabe von 2 Masse-Tl. Natriumbicarbonat neutralisiert. Das gefällte Produkt wurde von der flüssigen Phase abgetrennt, mehrmals mit wäbrigem Methanol, 80 Vol %, gewaschen und bei 105 °C getrocknet. Es wurde ein körniges Vernetzungsprodukt mit einer Schüttdichte von 0,65 g/ml für den Korngrößenbereich kleiner als 0,3 mm erhalten.

Aus dem Vernetzungsprodukt ließen sich beispielsweise wäßrige Gele mit im Vergleich zur Ausgangsmischung nahezu verdoppelter Scherfestigkeit herstellen.

3. Eine Polymermischung aus 33,3 Masse-Tl. gereinigter Carboxymethylcellulose mit einem Trockengehalt von 90,1 %, einem DS von 0,79 und einem Wert für " η spezifisch/c" von 0,458 und aus 16,9 Masse-Tl. Traganth mit einem Trockengehalt von 88,8 % wurde am Knetmischer mit einem teilnichtwäßrigen Medium aus 66,6 Masse-Tl. Isopropanol, 107,7 Masse-Tl. Wasser und 28,5 Masse-Tl. 1-normaler Salzsäure gemischt und homogenisiert. Das teilnichtwäßrige Medium enthielt dann 67,5 % Wasser und bildete mit der Polymermischung eine gut mischbare, pastenförmige Masse mit einem Polymergehalt von 18 %. Die Säuremenge entsprach zu 25 % dem Äquivalent der Natriumcarboxylatgruppen der CMC-Komponente. Die Masse wurde auf 70 °C erwärmt und 120 min lang behandelt. Nach Abkühlung auf etwa 30 °C wurde das teilvernetzte Produkt durch Zugabe von 140 Masse-Tl. Isopropanol gefällt und durch Zugabe von 1,5 Masse-Tl. Natriumhydrogencarbonat annähernd neutralisiert. Das Produkt wurde sodann angetrennt, mit wäßrigem Methanol, 80 Vol %, gewaschen und bei 105 °C getrocknet. Das derart erhaltene Vernetzungsprodukt zeigte im Vergleich zu den Ausgangskomponenten und deren Mischung sowie zu einer entsprechenden Mischung mit in analoger Weise allein teilvernetzter CMC erheblich erhöhte Lösungsviskositäten.

Nachfolgende Tabelle zeigt dazu die mit einem Rotationsviskosimeter ermittelten dynamischen Viskositätswerte bei verschiedenen Schubspannungen:

Schubspannung:	1,5	3,0	4,5	9,0	24,3	(s ⁻¹)
Carboxymethylcellulose allein, 1,33 %	690	575	515	440	340	(cP)
Traganth allein, 0,67 %	1080	815	670	470	265	(cP)
Mischung, enthaltend 1,33 % CMC und 0,67 % Traganth	340	280	245	200	145	(cP)
Mischung, enthaltend 1,33 % in analoger Weise teilver- netzter CMC und 0,67 % Tra- ganth	500	380	325	250	170	(cP)
2,0 % erfindungsgemäßes Vernetzungsprodukt aus CMC und Traganth, 2:1	6500	4840	4070	2950	1750	(cP)

4. Analog dem Beispiel 3, jedoch unter Einsatz einer Hydroxyethylcellulose (HEC) anstelle von Traganth als Vernetzungskomponente, wurde ein Vernetzungsprodukt erhalten, welches hochviskose wäßrige Lösungen ergab, wie nachfolgende Tabelle zeigt:

Schubspannung:	1,0	1,5	3,0	4,5	9,0	(s ⁻¹)
Carboxymethylcellulose allein, 1,33 %	-	690	575	515	440	(cP)
Hydroxyethylcellulose allein, 0,67 %	-	300	235	205	160	(cP)
Mischung, enthaltend 1,33 % CMC und 0,67 % HEC	4950	4540	3600	3130	2420	(cP)
2,0 % erfindungsgemäßes Ver- netzungsprodukt aus CMC und HEC, 2:1	8850	7700	6000	5000	3650	(cP)

5. Es wurden 21,6 Masse-Tl. eines teilhydrolysierten Stärkeproduktes, Trockengehalt 92,6 %, in einer Mischung aus 70,8 Masse-Tl. Wasser und 37,5 Masse-Tl. Ethanol, 96 %ig, in der Wärme gelöst, abgekühlt, mit 7,6 Masse-Tl. 5-normaler Salzsäure versetzt und die Lösung am Knetmischer zu 44,4 Masse-Tl. einer Carboxymethylcellulose, Trockengehalt 90,1 %, DS 0,79, η spezifisch/c = 0,46, zudosiert. Die resultierende Masse aus stark gequollenen Teilchen wurde 30 min gemischt, dann wurden 91,3 Masse-Tl. Ethanol, 96 %ig, zudosiert und so der Wassergehalt im Flüssigkeitsanteil auf 50 % abgesenkt.

Die Masse wurde auf 70 °C erwärmt, 2 h umgesetzt und abgekühlt. Durch Zusatz von 190 Masse-Tl. Ethanol, 96 %ig, wurde der Alkoholgehalt im Flüssigkeitsanteil auf 70 % erhöht und so das Produkt dehydriert und verfestigt. Es wurde mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, abgetrennt, mit wäbrigem Methanol, 80 Vol %, gewaschen und bei 105 °C getrocknet.

Es resultierte ein dichtes, körniges Produkt, welches im Vergleich zur Mischung der eingesetzten Substanzen bzw. zur CMC in Wasser um ein Mehrfaches verlängerte Lösezeiten zeigte und sich durch einheitliche und rasche Anquellung und ein ausgezeichnetes Gelbildungsvermögen auszeichnete.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Modifizierung von Carboxymethylcellulose durch partielle Veresterung, gekennzeichnet dadurch, daß Carboxymethylcellulose in Mischung mit einem weiteren Polysaccharid oder Polysaccharidderivat, dessen Anteil an der Polymermischung 5 bis 95 %, vorzugsweise 20 bis 50 %, beträgt, durch eine teilweise Veresterung zwischen Carboxylgruppen und Hydroxylgruppen der Komponenten quervernetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymermischung in Gegenwart von mehr als 0,5 Teilen je Teil Polymermischung, eines teilnichtwäßrigen Mediums aus Wasser und einer damit mischbaren organischen Flüssigkeit bei Temperaturen zwischen 40 und 100 °C und einer Reaktionszeit von 15 bis 180 min. umgesetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß das teilnichtwäßrige Medium aus einem Nichtlöser für CMC, und zwar aus einem niederen Alkohol oder Keton, beispielsweise Ethanol, Isopropanol, tertiär-Butanol oder Aceton, und zu mehr als 40 % aus Wasser besteht.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß mehr als 5 % der Carboxylgruppen in der Polymermischung durch Zusatz einer äquivalenten Menge einer starken Säure, beispielsweise Salzsäure, zur Durchführung der Vernetzungsreaktion in die Säureform überführt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß wasserlösliche Carboxymethylcellulose mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad größer als 0,4 eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß als Vernetzungskomponenten wasserlösliche Polysaccharide oder Polysaccharidderivate, beispielsweise Substanzen wie Alginat, Stärke, Traganth oder auch Etherderivate, wie Hydroxyethylcellulose, allein oder in Mischung eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß das Vernetzungsprodukt aus dem teilnichtwässrigen Medium durch Erhöhung des Nichtlöseranteils im System um mindestens 10 % dehydratisiert und ausgefällt wird.