



PATENTCHRIFT 140 049

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 140 049 (44) 06.02.80 Int. Cl.³ 3 (51) C 08 B 11/12
C 08 B 11/193
(21) WP C 08 B / 209 347 (22) 28.11.78

-
- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD
(72) Loth, Fritz, Dr. Dipl.-Chem., DD
(73) siehe (72)
(74) Institut für Polymerenchemie, Patentbüro, 153 Seehof Post Teltow,
Kantstraße 55
-

(54) Verfahren zur Herstellung von Cellulosemischäthern

(57) Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß zur Verbesserung der Produkteigenschaften und zur Vereinfachung des Verfahrens Alkalicellulose mit Monochloressigsäure und/oder deren Natriumsalz bis zu Substitutionsgraden von 0,1 bis 0,5 umgesetzt wird und während oder nach der Carboxymethylierung ein weiteres gasförmiges Verätherungsmittel, vorzugsweise Methylchlorid, Äthylenoxid, Propylenoxid oder deren Mischung, bei erhöhter Temperatur ohne Anwendung eines Überdruckes durch die Reaktionsmischung geblasen bzw. im Kreislauf geführt wird. Die Umsetzung erfolgt vorteilhafterweise in Gegenwart von 0,5 bis 6 Masse-Teilen Äthanol und/oder iso-Propanol je Masse-Teil Cellulose. Die nach diesem Verfahren hergestellten Celluloseäther können z.B. in der Textil-, Papier-, Erdöl- und Lebensmittelindustrie sowie in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie Anwendung finden.



Dr.Fritz Loth

Teltow, den 21.11.1978

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Cellulosemischäthern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosemischäthern mit ionischen und nichtionischen funktionellen Gruppen, vorzugsweise Carboxymethylmethylcellulose, Carboxymethylhydroxyäthylcellulose und Carboxymethylhydroxypropylcellulose. Die nach diesem Verfahren hergestellten Celluloseäther können in Form ihrer wäßrigen Lösungen z.B. als Verdickungs-, Dispergier- oder Bindemittel in der Textil-, Papier-, Erdöl- oder Lebensmittelindustrie aber auch in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie und vielen anderen Industriezweigen Anwendung finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Methylcellulosemischäther und Hydroxyalkylcellulosemischäther durch Umsetzung von Alkalicellulose mit Methylchlorid bzw. Alkylenoxid und den entsprechenden Verätherungsmitteln herzustellen. Auch ist bekannt, Carboxymethylmethylcellulose in der Weise herzustellen, daß man Cellulose in eine Lösung des Carboxymethylierungsmittels taucht, abpreßt, die Mischung in 40 bis 50 %ige Natronlauge taucht, erneut abpreßt und mit Methylchlorid bei erhöhter

Temperatur unter Druck methyliert (US-PS 2 476 331). Bekannt ist weiter die Herstellung von Hydroxypropylcellulose mit zusätzlichen ionischen Gruppen (DE-OS 1 543 008) und die Verbesserung der Löslichkeit von Alkyl- und Hydroxyalkyläthern der Cellulose durch zusätzliche Umsetzung mit Chloressigsäure (DE-OS 1 643 888).

Desweiteren ist bekannt, die Methylierung von Alkalicellulose so durchzuführen, daß man flüssiges oder gasförmiges Methylchlorid unter Druck durch die Alkalicellulose zirkulieren läßt (DE-AS 1 942 159, DE-PS 522 575). Es ist auch bekannt, die Alkalisierung von Cellulose in Gegenwart des Verflüssigten Alkylierungsmittels bei 15 bis 40 °C und die Verätherung anschließend bei 50 bis 100 °C in einem Zwangsmischer mit schnellaufendem Mischwerk unter Druck durchzuführen (DD-PS 132 129).

Bei allen bekannten Verfahren erfolgt die Umsetzung von Cellulose oder Cellulosederivaten mit Methylchlorid bzw. Alkylenoxid wegen des hohen Dampfdruckes dieser Verätherungsmittel unter Druck, was einen erheblichen apparativen Aufwand zur Abdichtung der Reaktoren erfordert und damit einen wesentlichen Mangel der existierenden technischen Lösungen darstellt. Außerdem sind die nach den bekannten Verfahren erhaltenen Produkte meist nicht vollkommen klar und faserfrei in Wasser löslich.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, das Verfahren zur Herstellung der Celluloseäther durch technische Vereinfachung ökonomisch rentabler zu gestalten und gleichzeitig Produkte mit variierbaren Eigenschaften herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Aufgabenstellung

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines technisch rationellen Verfahrens zur Herstellung von Cellulosemisch-äthern aus Alkalicellulose durch eine Weiterentwicklung des Verfahrensschrittes der Verätherung.

- Merkmale der Erfindung

Die genannte Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man Alkalicellulose mit einem weiteren ionischen Substituenten liefernden Verätherungsmittel, insbesondere Monochloressigsäure oder deren Natriumsalz, bis zu einem Substitutionsgrad von 0,1 bis 0,5 umsetzt und das gasförmige Verätherungsmittel, z.B. Methylchlorid, Äthylenoxid oder Propylenoxid, drucklos in einem geeigneten Reaktor bei erhöhter Temperatur durch das Reaktionssystem strömen läßt. Umge-setztes gasförmiges Verätherungsmittel wird im Kreislauf zurückgeführt und verbrauchtes durch frisches ergänzt.

Die Herstellung der Alkalicellulose kann nach den bekannten Verfahren der Tauch- und Maischalkalisierung von Zellstoff oder Baumwollinters mit anschließender Zerfaserung oder durch Direktalkalisierung mit der entsprechenden Natronlaugemenge erfolgen. Zur Erzielung qualitativ hochwertiger, d.h. faserfrei in Wasser löslicher Produkte, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, beim Zerfasern der abgepreßten Alkalicellulose oder während der Direktalkalisierung des Cellulosematerials ein organisches Lösungsmittel, wie z.B. Äthanol oder iso-Propanol, einzuarbeiten. Die Alkalicellulose soll nach dem erfindungsgemäßen Verfahren 0,5 bis 1,5 Masse-Teile Natriumhydroxyd je Masse-Teil Cellulose und vorzugsweise 0,5 bis 6 Masse-Teile des organischen Lösungsmittels enthalten.

Bei der Umsetzung in zwei Stufen kann für die Carboxymethylierung zunächst mit Alkalicellulose gearbeitet werden, die weniger als 0,5 Masse-Teile Natriumhydroxyd je Masse-Teil Cellulose enthält, und das restliche, für die Umsetzung mit dem gasförmigen Verätherungsmittel erforder-

liche Natriumhydroxyd anschließend in fester Form oder als konzentrierte Lösung zugegeben werden.

Die Carboxymethylierung erfolgt vorteilhafterweise mit 0,1 bis 0,6 Masse-Teilen Monochloressigsäure je Masse-Teil Cellulose bei 40 bis 80 °C. Während oder nach Beendigung der Carboxymethylierung wird das gasförmige Verätherungsmittel, z.B. Methylchlorid, Äthylenoxid, Propylenoxid oder deren Mischung, durch die auf 40 bis 80 °C erhitzte Reaktionsmischung geleitet. Das verbrauchte gasförmige Verätherungsmittel kann durch frisches ersetzt werden. Um ein Austrocknen des Produktes zu verhindern werden gegebenenfalls auch das verdampfte Lösungsmittel und Wasser in den Reaktor zurückgeführt. Die Gesamtumsetzung erfordert 1 bis 6 Stunden Reaktionszeit.

Beide Reaktionen werden vorteilhafterweise in einem Reaktor durchgeführt, der ein intensives Durchmischen des Reaktionssystems unter ständiger Neubildung reaktiver Oberfläche gewährleistet. Geeignet sind hierfür Reaktoren in der bekannten Bauweise der Zerfaserer oder auch Aggregate, in denen durch hochtourig laufende Misch- und Zerkleinerungseinrichtungen ein mechanisch erzeugtes Wirbelbett vorliegt.

Falls eine Neutralisation von Restalkali und weitere Reinigung erforderlich ist, erfolgt die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes vorteilhafterweise durch Eintragen des Celluloseäthers in alkoholische Säure, z.B. alkoholhaltige Salzsäure, Auswaschen mit wässrigem Alkohol und Trocknen. Durch einen unterschiedlichen Neutralisationsgrad der Carboxylgruppen lassen sich die Produkteigenschaften in einfacher Weise variieren. So verhalten sich Produkte mit einem hohen Anteil an COONa-Gruppen wie Carboxymethylcellulose, während bei Überführung der COONa- in COOH-Gruppen sich die Produkte wie nichtionische Celluloseäther verhalten. Die nach diesem Verfahren hergestellten Cellulosemischäther sind klar und faserfrei in Wasser löslich.

Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der nachstehend aufgeführten Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

50 Masse-Teile eines vorzerkleinerten Buchenzellstoffes werden in einem Zerfaserer mit 100 Masse-Teilen 45 %iger Natronlauge und 100 Masse-Teilen Äthanol 1,5 Stunden bei Raumtemperatur alkalisiert. Anschließend wird die Alkalicellulose auf 50 °C aufgeheizt und eine Lösung von 20 Masse-Teilen Monochloressigsäure und 50 Masse-Teilen Äthanol zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde wird die Reaktionsmischung auf 75 °C aufgeheizt und ebenfalls auf 75 °C vorgeheiztes gasförmiges Methylchlorid durch den Reaktor geleitet. Nach weiteren 2 Stunden wird das Reaktionsprodukt abgekühlt, in 80 %igem Äthanol aufgeschlämmt und mit Salzsäure die überschüssige Natronlauge neutralisiert. Anschließend wird die Mischung abgesaugt und das Produkt mit 80 %igem Äthanol salzfrei gewaschen und getrocknet.

Der Substitutionsgrad an Carboxylgruppen beträgt 0,4 und an Methoxylgruppen 0,8. Das Produkt ist vollkommen klar und faserfrei in Wasser löslich.

Beispiel 2

100 Masse-Teile einer durch Tauchen in 45 %iger Natronlauge und Abpressen hergestellten Alkalicellulose der Zusammensetzung 32 % Cellulose, 30 % Natriumhydroxyd und 38 % Wasser werden in einem Zerfaserer 1,5 Stunden bei Raumtemperatur zerkleinert. Dann werden 15 Masse-Teile Monochloressigsäure zugesetzt, die Mischung auf 50 °C aufgeheizt und 2 Stunden bei dieser Temperatur zerfasert. Anschließend wird die Temperatur auf 80 °C erhöht und noch 1 Stunde auf 80 °C vorgeheiztes Methylchlorid durch den Reaktor geblasen. Die Aufarbeitung des Rohproduktes er-

folgt wie in Beispiel 1.

Die erhaltene Carboxymethylmethylcellulose ist sehr gut in Wasser löslich. Der Substitutionsgrad an Carboxylgruppen beträgt 0,3 und an Methoxylgruppen 0,5.

Beispiel 3

50 Masse-Teile eines vorzerkleinerten Fichtenzellstoffes werden in einem Zerfaserer mit 100 Masse-Teilen 45 %iger Natronlauge und 100 Masse-Teilen iso-Propanol 1,5 Stunden bei Raumtemperatur alkalisiert. Anschließend wird die Alkalicellulose auf 50 °C aufgeheizt und die Lösung von 10 Masse-Teilen Monochloressigsäure und 50 Masse-Teilen iso-Propanol zugegeben.

Nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde wird gasförmiges Äthylenoxid durch den Reaktor geleitet. Nach weiteren 2 Stunden wird das Reaktionsprodukt abgekühlt, in 80 %igem Äthanol aufgeschlämmt und mit Salzsäure die überschüssige Natronlauge neutralisiert. Anschließend wird die Mischung abgesaugt und das Produkt mit 80 %igem Äthanol salzfrei gewaschen und getrocknet. Das Produkt ist vollkommen klar und faserfrei in Wasser löslich. Der Substitutionsgrad an Carboxylgruppen beträgt ca. 0,1.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Cellulosemischäthern aus Alkalicellulose, Carboxyalkylierungsmitteln und Alkylhalogeniden oder Alkylenoxiden in einem Einstufenverfahren, gekennzeichnet dadurch, daß man die Alkalicellulose mit dem Carboxyalkylierungsmittel, insbesondere Monochlor-essigsäure und/oder deren Natriumsalz, bis zu Substitutionsgraden von 0,1 bis 0,5 carboxyalkyliert und während oder nach der Carboxyalkylierung zusätzlich mit dem Alkylhalogenid und/oder Alkylenoxid drucklos, gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, umsetzt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Alkylhalogenid Methylchlorid und als Alkylenoxid Äthylenoxid und/oder Propylenoxid verwendet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Alkylhalogenid und/oder Alkylenoxid im Kreislauf durch die Reaktionsmischung geführt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, vorzugsweise 0,5 bis 6 Masse-Teile Äthanol und/oder iso-Propanol je Masse-Teil Cellulose, vorgenommen wird.