Octrooiraad

(10) A **Terinzagelegging** (11) **8301051**

Nederland (19) **NL**

(54) **Gemakkelijk dispergeerbare anionische, in water oplosbare cellulosederivaten en werkwijze voor het bereiden daarvan.**

(51) Int.Cl³.: C08B 11/00.

(71) Aanvrager: Hercules Incorporated te Wilmington, Delaware, Ver. St. v. Am.

(74) Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8301051.

(22) Ingediend 24 maart 1983.

(32) Voorrang vanaf 27 april 1982.

(33) Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

(31) Nummer van de voorrangsaanvrage: 372357 .

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 16 november 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Gemakkelijk dispergeerbare anionische, in water oplosbare cellulose-derivaten en werkwijze voor het bereiden daarvan.

De uitvinding heeft betrekking op anionische, in water oplosbare polymeren die beter dispergeerbaar zijn in waterig milieu, alsmede op een werkwijze voor het bereiden daarvan. Volgens een specifieke uitvoeringsvorm heeft de uitvinding betrekking op het beter dispergeerbaar maken van deeltjesvormige, anionische, in water oplosbaar cellulose-ethers door deze te behandelen met een mengsel van glyoxal en een natriumboraat.

Nagenoeg alle deeltjesvormige, in water oplosbare polymeren zijn in zekere mate moeilijk in water te dispergeren. Dit is toe te schrijven aan hun grote affiniteit voor water. Door hun hydrofiele aard worden de deeltjes snel aan hun oppervlak gehydrateerd, waardoor zij kleverig worden en aan elkaar vast gaan plakken onder vorming van klonters of agglomeraten, die moeilijk van elkaar te scheiden zijn. Agglomeraatvorming leidt tot een slechts traag oplossen, zelfs wanneer de uit de deeltjes gevormde klonters aan een krachtige roerbewerking onder toepassing van sterke dwarskrachten worden onderworpen.

Er zijn verscheidene technieken voorgesteld om aan het genoemde probleem te verhelpen. Uit het Amerikaanse octrooischrift 3.072.635 bij voorbeeld valt te leren dat de dispergeerbaarheid van deeltjesvormige, in water oplosbare cellulose-ethers kan worden verbeterd door hun oppervlak te behandelen met een polyfunctioneel aldehyde, in het bijzonder glyoxal. Deze behandeling werkt goed en is in feite een standaardbehandeling geworden die elk jaar op miljoenen kilogram in water oplosbare cellulose-ethers wordt toegepast. Deze behandeling werkt evenwel alleen maar goed bij niet-ionische ethers, zoals methylcellulose, hydroxypropyl methylcellulose en hydroxyëthyl-cellulose. Voor anionische ethers, zoals carboxymethylcellulose en carboxymethyl hydroxyethylcellulose, is zij daarentegen nogal ontoereikend.

De tot dusver beste behandeling om deeltjesvormige, anionische, in water oplosbare cellulose-ethers beter dispergaarbaar te maken is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.309.535. Deze literatuurplaats leert dat deeltjesvormige carboxymethylcellulose of andere in water oplosbare anionische ethers dispergeerbaar kunnen worden gemaakt door ze te behandelen met een aluminiumzout. Deze behandeling vormt op het polymeeroppervlak een verknoopt netwerk, dat voldoende is om de

hydratatie te vertragen en een lading polymeer in een waterig milieu te dispergeren voordat het oppervlak van de deeltjes kleverig wordt en klonters worden gevormd. Een volledige oplossing kan daarna worden bevorderd door toevoeging van een cheleermiddel voor aluminium, teneinde de aluminiumionen van het polymeer te verwijderen, waardoor de onoplosbare verknopingen op het oppervlak van de deeltjes worden verbroken.

Soms is het lastig om de behandeling volgens het Amerikaanse octrooischrift 4.309.535 toe te passen. Grote hoeveelheden anionische, in water oplosbare polymeren worden bijvoorbeeld toegepast in vloeistoffen voor het breken van olieputten, maar het is dan dikwijls lastig om het polymeer in oplossing te brengen, omdat daarvoor niet alleen het anionische, in water oplosbare polymeer, maar ook een cheleermiddel voor aluminium aan de vloeistof moet worden toegevoegd.

Eerder is gebruik gemaakt van zowel glyoxal als boraationen, afzonderlijk, om de dispergeerbaarheid van in water oplosbaar polysacchariden te verbeteren. Hierboven is verwezen naar de toepassing van glyoxal op zichzelf voor het behandelen van cellulose-esters teneinde deze beter dispergeerbaar te maken. Het is ook bekend dat de dispergeerbaarheid van sommige andere in water oplosbare polysacchariden, bijvoorbeeld hydroxypropyl guar gom, wordt verbeterd door de aanwezigheid van een boraat.

Geen van deze reagentia is evenwel alleen in staat om tot bevredigende resultaten te leiden bij de behandeling van anionische, in water oplosbare cellulose-ethers. Er wordt aangenomen, dat een behandeling met glyoxal geen succes oplevert, omdat een dergelijke behandeling wordt uitgevoerd onder zure omstandigheden en zelfs onder zwak zure omstandigheden zijn anionische, in water oplosbare cellulose-ethers zeer gevoelig voor ester- of acetalverknoping bij blootstelling aan warmte, zoals het geval is tijdens het drogen van het behandelde produkt. Warmte-behandeling van alleen met glyoxal behandelde anionische, in water oplosbare ethers kan leiden tot een slechte oplosbaarheid, wanneer het met glyoxal behandelde polymeer later wordt toegevoegd aan een waterig milieu.

Natriumboraten zijn onbevredigend, wanneer zij alleen worden gebruikt, omdat zij hun doelmatigheid ontlenen aan hun vermogen om met cis-diolgroepen te reageren. Dergelijke groepen zijn niet in alle ge-

vallen aanwezig in de anionische, in water oplosbare cellulose-ethers, die binnen de omvang van deze uitvinding vallen.

Het is een doel van de uitvinding om behandelde, anionische, in water oplosbare cellulose-ethers te verschaffen, die gemakkelijk in waterig milieu kunnen worden gedispergeerd.

Een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een eenvoudige werkwijze voor het bereiden van gemakkelijk dispergeerbare, anionische, in water oplosbare cellulose-ethers.

De bovenstaande en andere doelstellingen worden verwezenlijkt door een anionische, in water oplosbare cellulose-ether in contact te brengen met een waterige oplossing, die glyoxal en een natriumboraat bevat, het verkregen produkt te winnen en het vervolgens te drogen.

De werkwijze volgens de uitvinding is vooral geschikt voor de behandeling van deeltjesvormige carboxymethylcellulose (hierna aangeduid als CMC) en carboxymethyl hydroxyethylcellulose (hierna aangeduid als CMHEC). Deze beide materialen worden op grote schaal toegepast als verdikkingsmiddelen voor waterige systemen en bij beide stellen zich de hierboven besproken problemen met betrekking tot hun dispergeerbaarheid.

De te behandelen CMC kan iedere in water oplosbare variëteit zijn met een substitutiegraad (hierna aangeduid als S.G) van ongeveer 0,4 - 1,2. S.G. is een in de techniek welbekende aanduiding en kan worden gedefinieerd als het gemiddelde aantal hydroxylgroepen per anhydroglucose-eenheid waarop substitutie heeft plaatsgevonden.

De CMHEC kan zowel een hydroxyethyl CMC of een carboxymethyl hydroxyethylcellulose zijn. Dat betekent, dat hetzij de hydroxyethylgroep of de carboxymethylgroep in overwegende mate de groep kan zijn die de oplosbaarheid in water verschaft. De uitvinding omvat derhalve een materiaal met een carboxymethyl S.G. tussen ongeveer 0,2 en 0,9 en een molaire substitutie aan hydroxyethyl (hierna aangeduid als M.S.) van ongeveer 0,4 tot ongeveer 3, zolang ten minste een van de substituerende groepen is gelegen binnen het gebied waarin oplosbaarheid in water wordt verkregen. M.S. is een eveneens in de techniek wel bekende aanduiding, die het gemiddelde aantal moleculen hydroxyethyl-eenheid aangeeft die per anhydroglucose-eenheid van het celluloseprodukt aanwezig zijn.

De grootte van de te behandelen deeltjes is niet kritisch. Er

kunnen deeltjes worden gebruikt met alle gebruikelijke afmetingen van in de handel verkrijgbare anionische, in water oplosbare cellulose-ethers, namelijk deeltjes waarvan de afmetingen zijn gelegen in het traject van 0,04 - 0,84 mm.

De waterige oplossing, die wordt gebruikt voor het behandelen van de anionische, in water oplosbare cellulose-ether,bevat glyoxal en een natriumboraat. Een voorbeeld van een bij voorkeur toegepast natriumboraat is natriumtetraboraat-decahydraat, dat gewoonlijk borax wordt genoemd. In het algemeen is het wenselijk om slechts zoveel water te gebruiken als nodig om het glyoxal en het natriumboraat op te lossen. Ofschoon grotere hoeveelheden dan deze minimum hoeveelheid kunnen worden gebruikt, wordt daardoor de latere trap van het drogen van de ethers moeilijker.

Het is essentieel dat de twee reagentia samen worden opgelost alvorens in contact te worden gebracht met de cellulose-ether. Afzonderlijke toevoeging van de reagentia leidt niet tot het gewenste resultaat. Voorts kunnen de reagentia niet in droge toestand aan het polymeer worden toegevoegd en pas worden opgelost wanneer het polymeer in het waterige systeem wordt gebracht om daarmee te worden verdikt. Het is wellicht zo dat het glyoxal en het natriumboraat in waterig milieu met elkaar reageren onder vorming van een complex en dat dit complex noodzakelijk is voor de behandeling van de anionische, in water oplosbare ethers.

Volgens de voorkeursuitvoeringsvorm wordt de waterige oplossing van glyoxal en het boraat toegevoegd aan een brij van de anionische, in water oplosbare cellulose-ether in een met water mengbaar verdunningsmiddel dat geen oplosmiddel voor de cellulose-ether is. Het verdunningsmiddel dient van een zodanige aard te zijn, dat het niet met het glyoxal reageert. Een kleine hoeveelheid water, ten hoogste ongeveer 20 %, mag in het verdunningsmiddel aanwezig zijn, op voorwaarde dat het water geen noemenswaardige oplossing van de cellulose-ether veroorzaakt. In feite is gevonden, dat voor bepaalde in water oplosbare cellulose-ethers,in het bijzonder voor CMC, de toevoeging van een kleine hoeveelheid water de behandeling vergemakkelijkt. Voor de meeste in water oplosbare ethers is het bij voorkeur toegepaste verdunningsmiddel aceton of een mengsel van aceton en water. Het beste oplosmiddel om met een bepaalde in water oplosbare cellulose-ether te worden gebruikt kan door

de deskundige gemakkelijk worden bepaald. De hoeveelheid verdunningsmiddel is niet kritisch, behalve dat een voldoende hoeveelheid moet aanwezig zijn voor het verkrijgen van een brij die kan worden geroerd.

Andere methodes dan het vormen van een brij, zoals het besproeien, om een deeltjesvormige anionische cellulose-ether in contact te brengen met een waterige oplossing zijn aan de deskundigen bekend en kunnen volgens de werkwijze van deze uitvinding worden aangewend.

Een hoofdoverweging bij het kiezen van de juiste verhoudingen van anionische, in water oplosbare cellulose-ether, glyoxal en een natriumboraat is de verhouding van het glyoxal tot het natriumboraat. Het heeft de voorkeur, dat er voldoende natriumboraat is om het grootste deel van het glyoxal te complexeren. Bij het gebruik van borax zijn de mogelijke verhoudingen van borax tot glyoxal, berekend op het gewicht van beide componenten, gelegen in het gebied van ongeveer 0,5/1 tot ongeveer 5/1 en is de voorkeursverhouding gelegen in het gebied van ongeveer 1/1 tot ongeveer 2/1. Het is gevonden dat wanneer de verhouding toeneemt, namelijk wanneer de relatieve hoeveelheid boraat groter is,de tijd die nodig is om de deeltjes te hydrateren afneemt en de thermische stabiliteit van het produkt toeneemt.

De minimum hoeveelheid glyoxal, die kan worden gebruikt, bedraagt ongeveer 0,1 gew.%. Bij voorkeur bedraagt de gebruikte hoeveelheid van ongeveer 0,2 tot ongeveer 0,5 gew.%, berekend op het gewicht van de droge, anionische, in water oplosbare cellulose-ether.

De samengevoegde ingrediënten worden vervolgens geroerd, teneinde contacten tussen de in water oplosbare cellulose-ether en het mengsel van glyoxal en natriumboraat te laten plaatsvinden. De tijd is niet kritisch zolang voldoende tijd in acht wordt genomen voor een volledig contact. Die tijd kan van ongeveer 15 tot ongeveer 60 minuten bedragen. Dertig minuten roeren is in het algemeen bevredigend gebleken. Het roeren kan bij omgevingstemperatuur worden uitgevoerd.

Het produkt, dat na roeren van het mengsel wordt verkregen, wordt daarna volgens gebruikelijke technieken gewonnen en tenslotte gedroogd. Het is een onverwacht voordeel van deze uitvinding dat het produkt minder warmte-gevoelig is dan het produkt verkregen door een analoge behandeling met alleen glyoxal. Het drogen kan bij gevolg onder minder nauwkeurig geregelde en meer uiteenlopende omstandigheden worden uitge-

voerd dan tot dusver mogelijk was. Het produkt kan bij verhoogde temperatuur worden gedroogd tot het gewenste vochtgehalte is bereikt. Wanneer hogere temperaturen worden vereist, wordt de benodigde tijd dienovereenkomstig korter, en wanneer langere droogtijden worden vereist, kan het drogen bij mildere temperaturen plaatsvinden. De omstandigheden die in een specifiek geval het beste kunnen worden toegepast zijn aan de deskundigen zonder meer duidelijk.

De uitvinding wordt toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden, die evenwel geen beperkende betekenis hebben. Alle hoeveelheden zijn in gewichten, tenzij anders aangegeven.

Voorbeelden I - X.

In de voorbeelden I - X werd 25 g (gewicht van de droge stof) CMHEC met een carboxymethyl S.G. van 0,4 en een hydroxyethyl M.S. van 2,0 aangemaakt tot een brij door 97 cm^3 99+%'s aceton als verdunningsmiddel te gebruiken. Voldoende hoeveelheden van een waterige 40 %'s glyoxal-oplossing en van borax werden toegevoegd aan 3 cm^3 water, zodat de gewichtspercentages weergegeven in tabel A werden verkregen, wanneer de oplossingen van glyoxal en borax werden toegevoegd aan de brij van CMHEC in aceton. Elk mengsel werd 30 minuten geroerd, gefiltreerd en het produkt werd 2 uren gedroogd onder de omstandigheden die zijn weergegeven in de tabel A. De dispergeerbaarheid werd bepaald door 1,14 g CMHEC snel toe te voegen aan 200 cm^3 van een 2 %'s oplossing van kaliumchloride in een Berzelius beker van glas van 500 cm^3. Het mengsel werd bij 300 tpm geroerd met een H-vormige roerstaaf, die was vastgemaakt aan een roermotor met een groot draaimoment. De dispergeerbaarheid van het monster werd beoordeeld na ongeveer 10 seconden. De eigenschappen van de verkregen oplossing zijn weergegeven in tabel A. Uit de verkregen resultaten is duidelijk dat de behandeling met glyoxal-borax een uitstekende dispergeerbaarheid oplevert zonder dat wordt ingeboet aan de overige eigenschappen van de oplossing.

T A B E L A.

Voorbeeld	gew.% glyoxal(a)	gew.% borax(a)	Dispergeerbaarheid(b)	eigenschappen van 1 %'s oplossing viscositeit(c)	troebelheid(d)	kwaliteit(e)
I (f)	0	0,25	slecht	1200	H	G
II (f)	0,2	0	slecht	1260	EW	G
III (f)	0,1	0,1	uistekend	1220	H	G
IV (f)	0,1	0,25	"	1200	H	G
V (f)	0,5	0,5	"	1220	EW	G
VI (f)	1,0	0	"	400	W	NG
VII (g)	1,0	0,25	"	1200	EW	G
VIII (g)	1,0	0,5	"	1200	EW	G
IX (g)	1,0	1,0	"	1200	EW	G
X (g)	1,0	0	"	1320	EW	NG

(a) gewichtsprocent, berekend op CMHEC
(b) uitstekend = volledige dispersie van de deeltjes, geen klonters of geldeeltjes;
goed = weinig kleine klonters of geldeeltjes; redelijk = veel kleine tot grote klonters of geldeeltjes;
slecht = veel grote klonters of geldeeltjes
(c) 1 % Brookfield viscositeit, 25 °C, 30 tpm
(d) H = helder; EW = enigszins wazig; W = wazig
(e) G = gladde oplossing; NG = niet gladde oplossing
(f) gedroogd onder vacuum bij 105 °C
(g) gedroogd in een convectie-oven bij 105 °C

8301051

Voorbeelden XI - XIII.

In de voorbeelden XI - XIII werd 15 g (gewicht van de droge stof) CMHEC met een carboxymethyl S.G. van 0,8 en een hydroxyethyl M.S. van 0,5 bereid onder toepassing van hetzelfde procédé als in de voorbeelden I - X, behalve dat de monsters 8 uren bij 55°C werden gedroogd in een oven met hete-luchtcirculatie.

De resultaten zijn weergegeven in de tabel B.

T A B E L B.

Voorbeeld	gew.% glyoxal(a)	gew.% borax(a)	Dispergeerbaarheid(b)	eigenschappen van 1 %'s oplossing viscositeit(c)	troebelheid(d)	kwaliteit(e)
XI	0	0	slecht	1864	EW	G
XII	0,1	0,25	uitstekend	1668	EW	G
XIII	0,5	0,5	uitstekend	1676	EW	G

(a) gewichtsprocent, berekend op CMHEC

(b) uitstekend = volledige dispersie van de deeltjes, geen klonters of geldeeltjes;
goed = weinig kleine klonters of geldeeltjes; redelijk = veel kleine tot grote klonters of geldeeltjes;
slecht = veel grote klonters of geldeeltjes

(c) 1 % Brookfield viscositeit, 25°C, 30 tpm

(d) H = helder; EW = enigszins wazig; W = wazig

(e) G = gladde oplossing

8301051

Voorbeelden XIV - XVI.

In de voorbeelden XIV - XVI werd 25 g (gewicht van de droge stof) CMC met een carboxymethyl S.G. van 0,75 aangemaakt tot een brij door 90 cm^3 aceton en 7 cm^3 water te gebruiken. Voldoende hoeveelheden van een waterige 40 %'s glyoxal-oplossing en van borax werden toegevoegd aan 3 cm^3 water, zodat de in tabel C weergegeven gewichtspercentages werden verkregen, wanneer de oplossing van glyoxal-borax werd toegevoegd aan de brij van CMC. Het mengsel werd 30 minuten geroerd en het produkt werd 2 uren bij 105°C onder vacuum gedroogd. De dispergeerbaarheid werd bepaald door 1,14 g CMC snel toe te voegen aan 200 cm^3 van een 2 %'s oplossing van kaliumchloride in een Berzelius beker van glas van 500 cm^3. Het mengsel werd geroerd bij 300 tpm met een H -vormige roerstaaf, die was vastgemaakt aan een roermotor met een groot draaimoment. De dispergeerbaarheid van het monster werd beoordeeld na ongeveer 10 seconden. De verkregen eigenschappen van de oplossing zijn weergegeven in tabel C.

T A B E L C.

Voorbeeld	gew.% glyoxal(a)	gew.% borax(a)	Dispergeerbaarheid(b)	eigenschappen van 1 %'s oplossing		
				viscositeit(c)	troebelheid(d)	kwaliteit(e)
XIV	0,3	0,3	uitstekend	1160	H	G
XV	0,3	0,5	goed	1320	H	G
XVI	0,3	0	uitstekend	1400	H	NG

(a) gewichtsprocent, berekend op CMC

(b) uitstekend = volledige dispersie van de deeltjes, geen klonters of geldeeltjes
goed = weinig kleine klonters of geldeeltjes; redelijk = veel kleine tot grote klonters of geldeeltjes; slecht = veel grote klonters of geldeeltjes

(c) 1 % Brookfield viscositeit, 25°C, 30 tpm

(d) H = helder; EW = enigszins wazig; W = wazig

(e) G = gladde oplossing; NG = niet gladde oplossing

8301051

Voorbeelden XVIII - XXI.

In elk voorbeeld werd 1,2 g CMHEC met een carboxymethyl S.G. van 0,4 en een hydroxyethyl M.S. van 2,0, behandeld op de wijze aangegeven in tabel D, snel toegevoegd aan 250 cm^3 van een 2 %'s oplossing van kaliumchloride in een Waring-menger van 500 cm^3 en geroerd bij 1500 tpm. Er werd gelet op eventuele klontervorming in het monster. Na 45 seconden mengen werd 175 cm^3 van het mengsel in een beker van 200 cm^3 gegoten en in een viscometer Model 35 Fann geplaatst. De monsters werden geroerd bij 300 tpm. De viscositeit werd afgelezen na 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20 en 30 minuten. De resultaten zijn weergegeven in tabel D en daaruit blijkt dat de behandeling met een oplossing van glyoxal-borax niet schadelijk is voor de snelheid waarmee CMHEC in oplossing overgaat.

T A B E L D.

Fann-viscositeiten (300 tpm)-cps

Voorbeeld	1 min.	2 min.	3 min.	4 min.	5 min.	10 min.	20 min.	30 min.	uiteindelijke viscositeit.
XVIII 1)	13	14	14	16	17	17	18	18	29
XIX 2)	11	16	20	22	24	28	31	32	32
XX 3)	10	14	18	20	21	24	25	26	26
XXI 4)	13	20	26	28	29	31	31	31	31

percentage van de uiteindelijke viscositeit

Voorbeeld	1 min.	2 min.	3 min.	4 min.	5 min.	10 min.	20 min.	30 min.
XVIII 1)	45	48	48	55	59	59	62	62
XIX 2)	34	50	63	69	75	88	97	100
XX 3)	38	54	70	77	81	92	95	100
XXI 4)	42	64	84	90	94	100	100	100

1. Onbehandeld, waarbij veel klonters werden waargenomen
2. Behandeld met 0,52 % glyoxal/0,83 % borax; er werden geen klonters waargenomen
3. Behandeld met 0,32 % glyoxal/0,51 % borax; er werden geen klonters waargenomen
4. Behandeld met 0,23 % glyoxal/0,37 % borax; er werden enkele kleine klonters waargenomen

8301051

Voorbeelden XXII - XXIV.

De behandelde CMHEC van de voorbeelden XXII - XXIV werden bereid door 22,5 kg (gewicht van de droge stof) CMHEC met een carboxymethyl S.G. van 0,4 en een hydroxyethyl M.S. van 2,0 samen te voegen met ongeveer 113,5 l 97 %'s aceton. Een oplossing van borax-glyoxal, die 108 g borax, 170 g van een waterige 40 %'s glyoxal-oplossing en 500 g water bevatte, werd toegevoegd aan de brij van CMHEC in aceton. Na toevoeging van de oplossing werd de brij van CMHEC 30 minuten geroerd, gefiltreerd en bij 23 - 26°C onder vacuum gedroogd tot een vochtgehalte van 3,2. Het vacuum werd vervolgens opgeheven en de produkten werden verder gedroogd gedurende de tijd die is weergegeven in tabel E. De voorbeelden illustreren de uitstekende warmte-stabiliteit van de behandelde CMHEC's bij verhoogde temperaturen.

T A B E L E.

Voorbeeld	gew.% glyoxal(a)	gew.% borax(a)	droogomstandigheden temperatuur	droogomstandigheden tijd	eigenschappen van 1 %'s oplossing viscositeit(b)	troebelheid(c)	kwaliteit(d)	korreligheid(e)
XXII	0,3	0,48	74°-79°C	0 uur	1696	H	G	1+
XXIII	0,3	0,48	74°-79°C	3 uren	1648	H	G	1
XXIV	0,3	0,48	74°-79°C	6 uren	1564	H	G	2

(a) Gewichtsprocent, berekend op CMHEC

(b) 1 % Brookfield viscositeit, 25°C, 30 tpm

(c) H = helder

(d) G = gladde oplossing

(e) visuele bepaling van geldeeltjes aanwezig in een natte film;
1 - laagste concentratie van geldeeltjes die werd waargenomen

8301051

Voorbeelden XXV - XXVIII.

De behandelde CMHEC-materialen van de voorbeelden XXV - XXVIII werden bereid door 100 g (gewicht van de droge stof) CMHEC met een carboxymethyl S.G. van 0,4 en een hydroxyethyl M.S. van 2,0 samen te voegen met 375 cm^3 97 %'s aceton. Aan een brij werd een waterige oplossing van borax-glyoxal met een borax/glyoxal-verhouding van 1/1 toegevoegd; deze brij werd gebruikt voor de voorbeelden XXV en XXVI. Aan een andere brij werden borax en glyoxal toegevoegd in een verhouding van ongeveer 1,67/1; deze brij werd gebruikt voor de voorbeelden XXVII en XXVIII. De hoeveelheden van de oplossing werden verkregen door een voldoende hoeveelheid van 10 %'s voorraadoplossingen toe te voegen voor het verkrijgen van 0,3 % glyoxal en 0,3 % borax of 0,3 % glyoxal en 0,5 % borax, in gewicht, berekend op het droge gewicht van de CMHEC. Onder toepassing van een maximumtemperatuur van 65°C werden de monsters onder vacuum gedroogd tot een vochtgehalte van ongeveer 2,5 %. Ongeveer 7,5 g van elk monster werd in een polymerisatiebuis van 10 cm gebracht, afgesloten en in een oven geplaatst, waarna de monsters 20 uren werden verwarmd bij respectievelijk 70 en 85°C. De resultaten, die zijn weergegeven in tabel F,illustreren (1) de warmtestabiliteit van behandelde CMHEC gedurende een lange tijdsduur, en (2) de toenemende stabiliteit van behandelde CMHEC wanneer de borax-concentratie toeneemt van 0,3 tot 0,5 %, namelijk wanneer de verhouding borax/glyoxal stijgt van 1/1 naar 1,6/1.

T A B E L F.

Voorbeeld	droogomstandigheden				eigenschappen van 1 %'s oplossing			
	gew.% glyoxal(a)	gew.% borax(a)	temperatuur	tijd	viscositeit(b)	troebelheid(c)	kwaliteit(d)	korreligheid(e)
XXV	0,3	0,3	70°C	20 uren	1960	EW	G	1
XXVI	0,3	0,3	85°C	20 uren	2240	EW	NG	2+
XXVII	0,3	0,5	70°C	20 uren	2080	EW	G	1
XXVIII	0,3	0,5	85°C	20 uren	2200	EW	G	1

(a) Gewichtsprocent, berekend op CMHEC

(b) 1 % Brookfield viscositeit, 25°C, 30 tpm

(c) EW = enigszins wazig

(d) G = gladde oplossing; NG = niet gladde oplossing

(e) visuele bepaling van geldeeltjes aanwezig in een natte film;
1 - laagste concentratie van waargenomen geldeeltjes

8301051

C O N C L U S I E S:

1. Werkwijze voor het bereiden van een dispergeerbare, anionische, in water oplosbare cellulose-ether door de cellulose-ether in contact te brengen met hetzij glyoxal of een boraat, met het kenmerk, dat
(a) de deeltjesvormige anionische in water oplosbare cellulose-ether in contact wordt gebracht met een waterig milieu, bereid uit zowel glyoxal als een natriumboraat in aanwezigheid van water, ter vorming van een produkt;
(b) het verkregen produkt wordt gewonnen ; en
(c) het gewonnen produkt wordt gedroogd.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de waterige oplossing van natriumboraat-glyoxal voldoende natriumboraat bevat om nagenoeg het gehele glyoxal te complexeren.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het natriumboraat borax is.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding borax/glyoxal van ongeveer 0,5/1 tot ongeveer 5/1 bedraagt.

5. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding borax/glyoxal van ongeveer 1/1 tot ongeveer 2/1 bedraagt.

6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de waterige oplossing van natriumboraat-glyoxal ongeveer 0,1 - 1,0 gew.% glyoxal bevat, berekend op het gewicht van de anionische in water oplosbare cellulose-ether.

7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de waterige oplossing van natriumboraat-glyoxal van ongeveer 0,2 tot ongeveer 0,5 gew.% glyoxal bevat, berekend op het gewicht van de anionische in water oplosbare cellulose-ether.

8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de cellulose-ether carboxymethylcellulose is.

9. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de cellulose-ether carboxymethyl hydroxyethylcellulose is.

10. Deeltjesvormige anionische in water oplosbare cellulose-ether, die is behandeld met hetzij glyoxal of een boraat, met het kenmerk, dat de cellulose-ether is behandeld met een waterig milieu, dat is

bereid uit water en het reactieprodukt van glyoxal en natriumboraat.

11. Deeltjesvormige anionische in water oplosbare cellulose-ether volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het natriumboraat borax is.

VEREENIGDE OCTROOIBUREAUX
'S-GRAVENHAGE (HOLLAND)

O.a. No. 83.01051 Ned.Kl.
Behoort bij schrijven d.d. 11 juli 1983

Ur/LCM

B. v. d. L. E.
12 JUL 1983

Opgave van correcties, aan te brengen
in de beschrijving van octrooiaanvrage
No. 83.01051

blz. 12, regel 1 : "XVIII - XXI" wordt "XVII - XX"

blz. 13, eerste kolom

regel 4 : "XVIII" wordt "XVII"

regel 5 : "XIX" wordt "XVIII"

regel 6 : "XX" wordt "XIX"

regel 7 : "XXI" wordt "XX"

regel 10 : "XVIII" wordt "XVII"

regel 11 : "XIX" wordt "XVIII"

regel 12 : "XX" wordt "XIX"

regel 13 : "XXI" wordt "XX"

blz. 14, regel 1 : "XXII - XXIV" wordt "XXI - XXIII"

regel 2 : "XXII - XXIV" wordt "XXI - XXIII"

regel 9 :"23 - 26°C" wordt "74 - 79°C"

regel 10 : Na "3,2" wordt ingevoegd "%"

blz. 15, eerste kolom

regel 5 : "XXII" wordt "XXI"

regel 6 : "XXIII" wordt "XXII"

regel 7 : "XXIV" wordt "XXIII"

blz. 16, regel 1 : "XXV - XXVIII" wordt "XXIV - XXVII"

regel 2 : "XXV - XXVIII" wordt "XXIV - XXVII"

8301051

blz. 16, regel 7 : "XXV en XXVI" wordt "XXIV en XXV"

regel 9 : "XXVII" wordt "XXVI"

regel 10 : "XXVIII" wordt "XXVII"

blz. 17, eerste kolom

regel 5 : "XXV" wordt "XXIV"

regel 6 : "XXVI" wordt "XXV"

regel 7 : "XXVII" wordt "XXVI"

regel 8 : "XXVIII" wordt "XXVII"

8301051