



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0074097
(43) 공개일자 2020년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08B 11/08 (2006.01) C08B 11/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08B 11/08 (2013.01)
C08B 11/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7009130
(22) 출원일자(국제) 2018년07월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년03월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/043798
(87) 국제공개번호 WO 2019/070331
국제공개일자 2019년04월11일
(30) 우선권주장
62/567,349 2017년10월03일 미국(US)

(71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 미시간 (우편번호 48674) 미들랜드 에이취.
에이취. 다우 웨이 2211
(72) 발명자
에펠, 로버트 비.
미국 48674 미시간 미들랜드 워싱턴 스트리트 빌
딩 1603
데워카우프, 조르그
미국 77566 텍사스 레이크 잭슨 플럼 서클 203
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

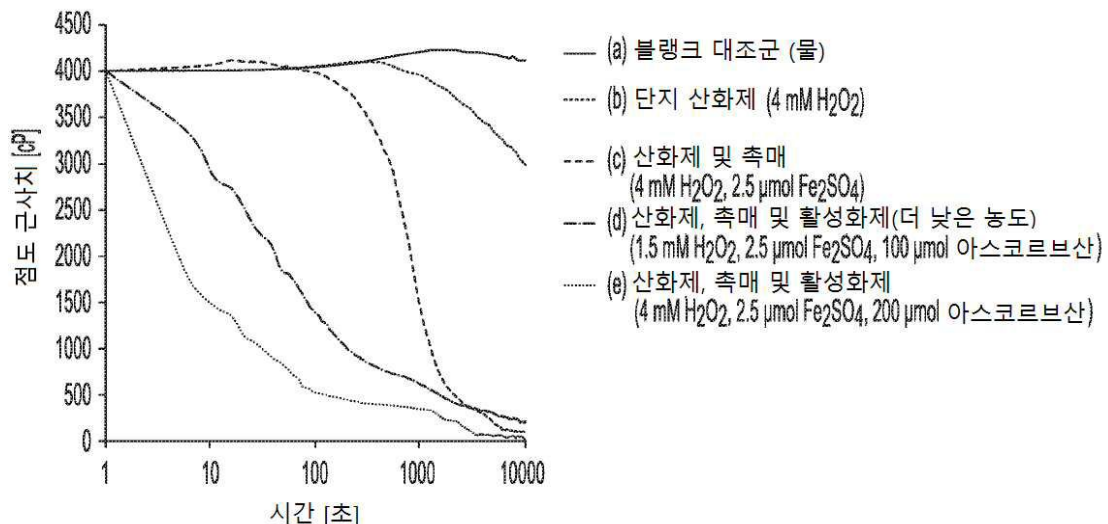
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 저점도 셀룰로오스 에테르의 단순화된 제조 방법

(57) 요약

셀룰로오스 에테르의 제조 방법은 (a) 셀룰로오스를 알킬화 및 에테르화하여 초기 셀룰로오스 에테르를 형성하는 단계; (b) 초기 셀룰로오스 에테르를 세척 및 여과하는 단계; (c) 선택적으로 셀룰로오스 에테르를 과립화하는 단계; (d) 상기 셀룰로오스 에테르를 배합하여 도우를 형성하는 단계; (e) 선택적으로 셀룰로오스 에테르를 완충 탱크 내에 배치하는 단계; 및 (f) 셀룰로오스 에테르 도우를 건조시켜 초기 셀룰로오스 에테르보다 점도가 더 낮은 최종 셀룰로오스 에테르를 수득하는 단계를 포함하며; 여기서, 본 방법은 단계 (c)~(f) 중 적어도 하나 동안 수성 촉매 및 퍼옥시-함유 산화제를 셀룰로오스 에테르에 도입하는 것; 단계 (c)~(e) 중 적어도 하나 동안 수성 인화제를 도입하는 것을 특징으로 하고, 단계 (a) 후 및 최종 셀룰로오스 에테르의 건조 전에 셀룰로오스 에테르의 건조 및 단리가 없다.

대표도 - 도11



(72) 발명자

오버, 매티아스, 에스.

미국 48674 미시간 미들랜드 빌딩 1710

크나르, 매티아스

독일 보믈리츠 29699 아우거스트-울프-스트라쎄 13

명세서

청구범위

청구항 1

셀룰로오스 에테르의 제조 방법으로서,

- (a) 셀룰로오스를 알킬화 및 에테르화하여 초기 셀룰로오스 에테르를 형성하는 단계;
- (b) 초기 셀룰로오스 에테르를 세척 및 여과하여 세척된 셀룰로오스 에테르를 생성하는 단계;
- (c) 선택적으로, 세척된 셀룰로오스 에테르를 과립화하는 단계;
- (d) 세척된 셀룰로오스 에테르를 배합하여 배합된 셀룰로오스 에테르 도우를 형성하는 단계;
- (e) 선택적으로, 셀룰로오스 에테르를 완충 탱크 내에 배치하는 단계; 및
- (f) 배합된 셀룰로오스 에테르 도우를 건조시켜 초기 셀룰로오스 에테르보다 점도가 더 낮은 최종 셀룰로오스 에테르를 수득하는 단계를 포함하며;

다음을 특징으로 하는, 방법:

- (i) 과립화 단계 (c), 배합 단계 (d), 혼합 단계 (e), 및 건조 단계 (f) 중 적어도 하나 동안 산화환원 활성 전이 금속계 촉매인 수성 촉매를 도입하는 것; 및
- (ii) 과립화 단계 (c), 배합 단계 (d), 혼합 단계 (e), 및 건조 단계 (f) 중 적어도 하나 동안 퍼옥시-함유 산화제를 도입하는 것; 및
- (iii) 과립화 단계 (c), 배합 단계 (d), 및 혼합 단계 (e) 중 적어도 하나 동안 수성 인헨서를 도입하는 것 (여기서, 수성 인헨서는 5-치환 3,4-디히드록시푸란은, 메타비술파이트 염, 술파이트 염, 티오술파이트 염 및 이산화황으로 이루어진 군으로부터 선택됨); 및
- (iv) 단계 (a)에서의 알킬화 후 및 단계 (f)에서의 최종 셀룰로오스 에테르의 수득을 위한 배합된 셀룰로오스 에테르의 건조 전에 셀룰로오스 에테르의 건조 및 단리가 없는 것.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매는 철 염, 구리 염 및 산화아연(II)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나의 성분 또는 하나 초과 성분 임의의 조합인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 촉매는 황산철(II), 황산철(III), 황산구리 및 산화아연(II)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나의 성분 또는 하나 초과 성분 임의의 조합인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 퍼옥시-함유 산화제는 과산화수소, 무기 과황산염 및 유기 과황산염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나의 성분 또는 하나 초과 성분 임의의 조합인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 도입되는 촉매의 양은 셀룰로오스 에테르의 중량에 대하여 0.01 내지 1 중량%이며, 산화제는 도입되는 촉매의 중량의 1~500배의 범위의 농도로 도입되는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 셀룰로오스 에테르는 건조 단계 (f) 동안 및/또는 그 후에 임팩트 밀링되는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 물 및 셀룰로오스 에테르의 합해진 중량을 기준으로 45~75 중량%의 총 수분 함량을 달성하도록 건조 단계 (f) 전에 셀룰로오스 에테르에 물을 첨가하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 인헨서는 아스코르브산 및 에리소르브산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 도입되는 인헨서의 중량은 도입되는 촉매의 중량의 0.01~100배의 범위인 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 방법은 배합 단계 (d) 동안 또는 그 후의 임의의 시점에 촉매, 산화제 및 인헨서를 첨가한 후 켄처를 도입하는 단계를 추가로 포함하며; 여기서, 켄처는 EC1.11.1 부류 퍼옥시다아제, 메타비술파이트 염, 술파이트 염, 티오술파이트 염, 이산화황, 시트르산, 요오다이드 염, 망간 산화물 및 이산화물과 이들의 염, 킬레이팅제, 아스코르브산 및 에리소르브산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나의 성분 또는 하나 초과 성분들의 임의의 조합인 방법.

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

[0001] 기술분야

[0002] 본 발명은 고점도 셀룰로오스 에테르로부터 저점도 셀룰로오스 에테르를 제조하는 단일 공정에 관한 것이다.

[0003] 서문

[0004] 2단계 공정은 일반적으로 중등도 점도 및 저점도를 갖는 셀룰로오스 에테르를 제조하는 데 사용된다. 제1 단계는 초기 셀룰로오스 에테르를 준비하고, 그 후 초기 셀룰로오스 에테르를 세척, 배합 및 건조하여 초기 셀룰로오스 에테르의 분말을 형성하는 것이다. 제2 단계는 초기 셀룰로오스 에테르의 분말을 산 가수분해시키고, 중화시키고 건조시켜 초기 셀룰로오스 에테르를 더 낮은 점도의 셀룰로오스 에테르로 전환시키는 것이다.

[0005] 상기 2단계 공정은 두 번의 반응 단계, 두 번의 건조 단계 및 두 세트의 장비가 필요하다. 결과적으로, 2단계 공정은 장비 집약적이고 셀룰로오스 에테르 생성물을 2회 건조시키기 위해 에너지를 필요로 한다. 게다가, 2단계 공정은 전형적으로, 할로젠화 산을 사용하여 산 가수분해를 수행하여 셀룰로오스 에테르의 점도를 감소시키는 것을 필요로 한다. 이러한 가수분해 단계는 바람직하지 않게 부식성 산의 취급을 필요로 하며, 이외에도 최종 생성물 중 잔존 산으로 인해 점도가 불안정하거나 최종 생성물로부터의 잔존 산의 제거를 위해 광범위한 켄칭 노력을 필요로 하는 셀룰로오스 에테르 생성물을 생성하는 경향이 있다.

[0006] 상기 장비 요건 및 에너지 요건을 감소시키기 위해 단일 건조 단계를 마지막에 이용하는 셀룰로오스 에테르의 제조 및 그 후 셀룰로오스 에테르의 점도 감소를 위한 공정(전체 단일 연속 공정)을 특정할 수 있는 것이 바람직하다. 또한, 부식성 산의 취급 및 최종 생성물 중 잔존 산에 의한 전술한 난제를 피하기 위해 이러한 공정은 할로젠화 산을 사용한 산 가수분해가 없는 것이 바람직하다.

발명의 내용

[0007] 본 발명의 공정은 단일 건조 단계를 마지막에 이용하는 셀룰로오스 에테르의 제조 및 그 후 셀룰로오스 에테르의 점도 감소를 위한 공정(전체 단일 연속 공정)을 제공한다. 게다가, 본 발명은 할로젠화 산을 사용하는 산 가수분해가 없을 수 있는 공정을 제공한다. 본 발명의 공정은 상대적으로 낮은 점도의 셀룰로오스 에테르를 단리

하기 위하여 단 하나의 건조 단계를 마지막에 이용하는, 상대적으로 높은 점도의 셀룰로오스 에테르의 합성, 셀룰로오스 에테르 점도의 감소 및 상대적으로 낮은 점도의 셀룰로오스 에테르의 단리를 포함하는 연속 공정일 수 있다.

[0008] 본 발명은 건조, 단리, 또는 별개의 산 가수분해 단계를 필요로 하지 않고서 셀룰로오스 에테르 생성물을 더 낮은 점도의 셀룰로오스 에테르로 전환시키기 위해 셀룰로오스 에테르 생성물을 세척한 후 그리고 셀룰로오스 에테르 생성물을 건조시키지 않고서 산화환원 활성화 전이 금속계 촉매 및 퍼옥시-함유 산화제가 도입될 수 있음을 놀랍고도 예기치 않게 발견한 결과이다. 본 공정은 산 및 켄칭 염기를 도입하여 가수분해 반응을 수행하여 셀룰로오스 에테르 점도를 감소시키는 것이 없을 수 있다.

[0009] 게다가, 더 백색인 셀룰로오스 에테르 생성물을 제공하기 위해 셀룰로오스 에테르의 변색을 감소시키기 위해 본 발명의 공정 동안 인헨서가 도입될 수 있다는 것이 놀랍고도 예기치 않게 추가로 발견되었다. 인헨서는 5-치환 3,4-디히드록시푸라논(예컨대 아스코르브산 및 에리토르브산), 메타비술파이트 염, 술파이트 염, 티오술파이트 염 및 이산화황으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분이다.

[0010] 또한, 최종 셀룰로오스 에테르 생성물의 임팩트 밀(impact mill) 건조는 광범위하게 산화제를 농축시키지 않고서, 그리고 생성된 셀룰로오스 에테르의 원하지 않는 분해를 야기하지 않고서 최종 셀룰로오스 에테르로부터 수분 및 잔존 산화제 둘 다를 동시에 제거하는 데 특히 유익하다는 것이 놀랍고도 예기치 않게 발견되었다. 더욱 더 놀랍고도 예기치 않게, 임팩트 밀링 전에 셀룰로오스 에테르 생성물에 물을 첨가하는 것은 실제로 임팩트 밀 건조 단계 동안의 산화제의 제거 효율을 증가시킨다.

[0011] 더욱이, 생성된 셀룰로오스 에테르 도우가 장시간 보관시 분해되는 것을 안정화시키기 위해 켄치가 본 발명의 공정에 도입될 수 있다는 것이 놀랍고도 예기치 않게 발견되었다.

[0012] 제1 양태에서, 본 발명은 셀룰로오스 에테르를 제조하는 방법으로서, 본 방법은 (a) 셀룰로오스의 알킬화 및 에테르화에 의해 초기 셀룰로오스 에테르를 형성하는 단계; (b) 초기 셀룰로오스 에테르를 세척 및 여과하여 세척된 셀룰로오스 에테르를 생성하는 단계; (c) 선택적으로, 세척된 셀룰로오스 에테르를 과립화하는 단계; (d) 세척된 셀룰로오스 에테르를 배합하여 배합된 셀룰로오스 에테르 도우를 형성하는 단계; (e) 선택적으로, 배합된 셀룰로오스 에테르에 추가 성분을 추가로 혼합하는 단계; 및 (f) 배합된 셀룰로오스 에테르 도우를 건조시켜 초기 셀룰로오스 에테르보다 더 낮은 점도를 갖는 최종 셀룰로오스 에테르를 얻는 단계를 포함하며; 다음을 특징으로 한다: (i) 과립화 단계 (c), 배합 단계 (d), 혼합 단계 (e), 및 건조 단계 (f) 중 적어도 하나 동안 산화환원 활성화 전이 금속계 촉매인 수성 촉매를 도입하는 것; 및 (ii) 과립화 단계 (c), 배합 단계 (d), 혼합 단계 (e), 및 건조 단계 (f) 중 적어도 하나 동안 퍼옥시-함유 산화제를 도입하는 것; 및 (iii) 과립화 단계 (c), 배합 단계 (d), 및 혼합 단계 (e) 중 적어도 하나 동안 수성 인헨서를 도입하는 것(여기서, 수성 인헨서는 5-치환 3,4-디히드록시푸라논, 메타비술파이트 염, 술파이트 염, 티오술파이트 염 및 이산화황으로 이루어진 군으로부터 선택됨); 및 (iv) 단계 (a)에서의 알킬화 후 및 단계 (f)에서의 최종 셀룰로오스 에테르의 수득을 위한 배합된 셀룰로오스 에테르의 건조 전에 셀룰로오스 에테르의 건조 및 단리가 없는 것.

[0013] 본 발명의 방법은 셀룰로오스 에테르, 특히 8,000 밀리파스칼*초(mPa*s) 이하의 점도를 갖는 셀룰로오스 에테르의 효율적인 제조에 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1, 3, 5, 7 및 9는 실시예의 다양한 용액에 대한 분해 반감기(4000 mPa*s로부터 2000 mPa*s까지 가는 시간)의 플롯을 제공한다.

도 2, 4, 6, 8 및 10은 실시예의 다양한 용액의 변색의 플롯을 제공한다.

도 11 및 12는 실시예에 기술된 바와 같이 상이한 분해 반응 실행에 대한 비교용 점도 강하를 예시한다.

도 13은 실시예로부터의 음성 대조군에 대한 시간에 따른 점도 곡선을 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] "및/또는"은 "그리고, 또는 대안적으로"를 의미한다. 범위는 달리 명시되지 않는 한 중점을 포함한다. 날짜가 하이픈으로 연결된 두 자리 숫자인 시험 방법 번호와 함께 표시되지 않는 한, 시험 방법은 본 명세서의 우선일로부터 가장 최근의 시험 방법을 나타낸다. 시험 방법에 대한 언급은 시험 기관 및 시험 방법 번호에 대한 언급 둘 다를 포함한다. 시험 방법 기관은 다음 약어 중 하나로 언급된다: ASTM은 ASTM International(이전에는 미국

재료시험협회(American Society for Testing and Materials)로 공지됨)을 지칭하며; En은 유럽 표준(European Norm)을 지칭하며; DIN은 독일 공업 규격(**Deutsches Institut für Normung**)을 지칭하며; ISO는 국제 표준화 기구(International Organization for Standardization)를 지칭함.

[0016] "셀룰로오스 에테르"는 알킬 셀룰로오스 에테르 및 히드록시알킬 셀룰로오스 에테르를 포함한다. 특정 예로서, 셀룰로오스 에테르는 다음 중 임의의 하나 또는 하나 초과 조합을 포함한다: 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 메틸셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸 메틸셀룰로오스, 에틸히드록시 메틸셀룰로오스, 및 히드록시부틸 메틸셀룰로오스. 메틸 셀룰로오스 및 히드록시프로필 메틸셀룰로오스와 같은 알킬셀룰로오스 에테르가 특히 관심의 대상이 된다.

[0017] 본원에서, 교시의 맥락에서 달리 언급되지 않는 한, USP40-NF35, 4552 페이지의 "히프로멜로오스(Hypromellose)"에 기재된 방법에 의해 셀룰로오스 에테르의 2 중량-퍼센트(wt%) 수성 용액을 제조함으로써 셀룰로오스 에테르에 대한 20°C에서의 점도를 측정한다. 셀룰로오스 에테르의 점도는 셀룰로오스 에테르의 분자량을 따르므로, 고분자량 셀룰로오스 에테르는 저분자량 셀룰로오스 에테르보다 높은 점도를 갖는다. 더 높은 분자량의 셀룰로오스 에테르의 가수분해는 더 낮은 분자량/더 낮은 점도의 셀룰로오스 에테르를 생성한다. 본원에서, 밀리파스칼*초(mPa*s) 및 센티푸아즈(cP)의 단위는 상호교환가능하다.

[0018] 본 발명은 초기 셀룰로오스 에테르를 제조하고 그 후 초기 셀룰로오스 에테르의 점도를 감소시킴으로써 셀룰로오스 에테르를 생성하는 방법이다. 현재의 방법과 달리, 본 발명의 방법은 초기 셀룰로오스 에테르를 그의 제조 후 및 점도 감소 전에 단리하는 단계도, 셀룰로오스 에테르 점도를 감소시키기 위해 할로젠화 산 가수분해를 사용하는 단계도 필요로 하지 않는다. 실제로, 본 발명은 이들 공정 단계 중 어느 것도 없는 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명의 방법은 다음 단계를 포함한다: (a) 셀룰로오스의 알킬화 및 에테르화에 의해 초기 셀룰로오스 에테르를 형성하는 단계; (b) 초기 셀룰로오스 에테르를 세척 및 여과하여 세척된 셀룰로오스 에테르를 생성하는 단계; (c) 선택적으로, 세척된 셀룰로오스 에테르를 과립화하는 단계; (d) 세척된 셀룰로오스 에테르를 배합하여 배합된 셀룰로오스 에테르 도우를 형성하는 단계; (e) 선택적으로, 배합된 셀룰로오스 에테르에 추가 성분을 추가로 혼합하는 단계; 및 (f) 배합된 습윤 셀룰로오스 에테르 도우를 건조시켜 초기 셀룰로오스 에테르보다 더 낮은 점도를 갖는 최종 셀룰로오스 에테르를 얻는 단계. 공정 단계 (c) 및 (e)는 선택적이며, 이는 상기 단계들이 가장 넓은 범주의 본 발명에는 필요하지 않지만 이들 중 어느 하나 또는 둘 다가 본 발명의 일부로서 포함될 수 있음을 의미한다.

[0020] **단계 (a): 셀룰로오스 에테르의 알킬화 및 에테르화**

[0021] 초기 셀룰로오스 에테르를 형성하기 위한 셀룰로오스 에테르의 알킬화 및 에테르화는 본 발명의 가장 넓은 범주에서 제한되지 않으며, 임의의 방법에 의해 행해질 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제6261218호의 컬럼 3, 제9 열 내지 제67열에는 초기 셀룰로오스 에테르를 제조하기 위해 본 발명에서 사용하기에 적합한 셀룰로오스 에테르의 알킬화 및 에테르화에 적합한 방법이 개시되어 있다.

[0022] 셀룰로오스 에테르의 알킬화 및 에테르화에 사용하기에 적합한 일반적인 방법은 다음과 같다: 처음에 분말 형태 또는 과립 형태인 셀룰로오스 펄프, 전형적으로 먼 또는 목재 펄프를 제공한다. 알칼리성 수산화물, 바람직하게는 수산화나트륨을 이용하여 반응기에서 셀룰로오스 펄프를 알킬화시킨다. 예를 들어, 알킬화는 수성 수산화물을 포함하는 조(bath) 또는 교반 탱크에서의 침지에 의해, 또는 수성 수산화물을 건조 펄프에 직접 분무함으로써 발생할 수 있다. 수성 수산화물은 바람직하게는 물의 중량을 기준으로 30~70 중량%의 알칼리성 수산화물 함량으로 사용된다. 체류율은 바람직하게는 5 내지 90분의 범위이다. 알킬화 온도는 바람직하게는 30°C(섭씨 온도) 내지 60°C의 범위이다. 혼합 및 교반에 의해 펄프에서 균일한 팽창 및 알칼리 분포를 달성한다. 알킬화 반응기의 상부 공간(headspace)은 셀룰로오스 에테르 생성물의 탈증합을 제어하기 위해 배기되거나, 또는 질소와 같은 불활성 가스로 부분적으로 또는 실질적으로 폐지될 수 있다. 미반응 알칼리성 수산화물은 염산, 질산 또는 아세트산과 같은 산으로 중화될 수 있거나 약간 과량의 에테르화제로 중화될 수 있다.

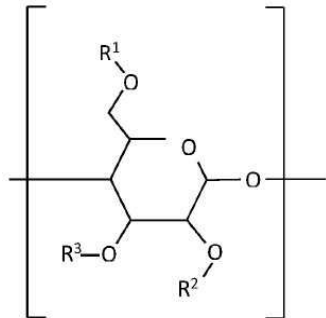
[0023] 알킬화된 셀룰로오스 에테르의 에테르화에 적합한 일반적인 공정은 다음과 같다: 알킬화된 셀룰로오스 에테르는 반응기 내에 이미 있는 것이 아니라면 반응기에 넣고, 반응기 내의 압력을 650 킬로파스칼(kPa) 이상, 더 전형적으로 690 kPa 이상, 700 kPa 이상 750 kPa 이상 또는 심지어 800 kPa 이상의 압력까지, 이와 동시에 전형적으로 4000 kPa 이하, 3500 kPa 이하, 3000 kPa 이하, 2500 kPa 이하, 또는 심지어 2100 kPa 이하의 압력까지 약 0.5 내지 16시간 동안 상승시킨다. 전형적인 에테르화제는 저급 알킬 할라이드 및 에폭시드, 예컨대 메틸 클로라이드, 에틸 클로라이드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 예

를 들어, 메틸 클로라이드는 메틸셀룰로오스의 제조에 사용될 수 있고 메틸 클로라이드와 프로필렌 옥시드의 혼합물은 히드록시프로필메틸 셀룰로오스의 제조에 사용될 수 있다. 메틸 클로라이드를 사용하면 염화나트륨이라는 부산물이 생성된다. 바람직하게는, 알킬화에서 남아 있는 임의의 미반응 알칼리성 수산화물과의 반응을 위하여 약간 과량의 에테르화제가 첨가된다.

[0024] 생성된 셀룰로오스 에테르는 초기 셀룰로오스 에테르이고, 바람직하게는 200 밀리파스칼*초(mPa*s) 이상, 바람직하게는 4000 mPa*s 이상인 동시에 전형적으로 400,000 mPa*s 이하인 점도를 갖는다.

[0025] 바람직하게는, 초기 셀룰로오스 에테르는 하기 화학식 I로 표시되는 바와 같은 구조를 가지며, 여기서, 셀룰로오스 에테르는 브래킷 안에 명시된 바와 같은 반복 단위를 갖는다:

[0026] [화학식 I]



[0027]

[0028] 여기서, 각각의 R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 수소 및 선형 또는 분지형 C_1-C_5 알킬 기(상기 알킬 기는 하나 이상의 C_2-C_5 선형 또는 분지형 알콕시 기 또는 히드록실 기로 선택적으로 치환됨)로 이루어진 군으로부터 선택되며, 단, 반복 단위 R^1 , R^2 및 R^3 중 적어도 하나는 각각 수소 이외의 것이다.

[0029] **단계 (b): 초기 셀룰로오스 에테르의 세척 및 여과**

[0030] 초기 셀룰로오스 에테르를 세척하여 염 및 알킬화/에테르화의 다른 반응 부산물을 제거한다. 염이 용해될 수 있는 임의의 용매가 세척에 적합하지만, 고온수가 그의 이용가능성 및 환경 적합성으로 인해 바람직하다. 바람직하게는, 세척은 물만을 사용하고 유기 용매를 사용하지 않는다. 바람직하게는, 에테르화 반응기에서 및/또는 에테르화 반응기의 하류에서 초기 셀룰로오스 에테르를 세척한다. 세척 전 또는 후에, 셀룰로오스 에테르를 스팀에 노출시켜 스트리핑하여 잔존 유기물 함량을 감소시킬 수 있다.

[0031] 세척 후 초기 셀룰로오스 에테르를 여과한다. 바람직하게는, 당업계에 공지된 임의의 방법으로 여과한다. 예를 들어, 여과 방법인 원심 분리, 필터 프레싱, 진공 여과, 가압 필터 플레이트 방법은 모두 초기 셀룰로오스 에테르로부터 세척액을 여과하기에 적합한 수단이다.

[0032] **단계 (c): 세척된 셀룰로오스 에테르의 선택적 과립화**

[0033] 세척된 셀룰로오스 에테르는 배합된 셀룰로오스 에테르 도우를 형성하도록 배합하기 전에 과립화될 수 있으며, 바람직하게는 과립화된다. 과립화는 세척된 셀룰로오스 에테르를 더 큰 미립자 형태로 응집시키는 역할을 한다. 과립화는 셀룰로오스 에테르를 과립화하기에 적합한 임의의 방법에 의해 행해질 수 있다. 예를 들어, 밀링(예를 들어, 볼 밀 또는 임팩트 분쇄기를 사용함)은 과립화에 적합한 방법이다. 볼 밀 또는 임팩트 분쇄기를 사용할 때의 전형적인 체류 시간은 약 20 내지 약 120분의 범위이다. 전형적으로, 세척된 셀룰로오스 에테르는 기계적 체에 의해 측정되는 경우 평균 입자 크기가 25 내지 1000 마이크로미터의 범위이고, 여기서, 평균 입자 크기는 절반의 매스(mass)가 체에 남아있고 절반의 매스가 체를 통과하는 입자 크기에 상응한다.

[0034] **단계 (d): 세척된 셀룰로오스 에테르의 배합**

[0035] 세척된 셀룰로오스 에테르를 배합하여 배합된 셀룰로오스 에테르 도우를 형성한다. 일반적으로, 배합은 셀룰로오스 에테르 중 수분을 셀룰로오스 에테르 내로 균질화하여 도우-유사 물질을 형성하기 위해 연속적인 고전단 혼합에 의해 발생한다. 고전단 혼합에 적합한 수단은 이축 압출기와 같은 배합 압출기를 포함한다. 다른 적합한 고전단 혼합기는 혼련기 및 과립기를 포함한다.

[0036] 배합을 촉진하기 위해 배합 동안 추가의 물이 셀룰로오스 에테르에 첨가될 수 있다(또는 첨가되지 않을 수

있다). 셀룰로오스 에테르의 수분 함량은 세척된 셀룰로오스 에테르 총 중량(셀룰로오스 에테르 및 수분의 중량)에 대해 전형적으로 20~90, 30~75, 40~75 중량%의 물이다.

[0037] 셀룰로오스 에테르 내로의 수분 흡수를 촉진하기 위해 배합에 더 낮은 온도가 바람직하다. 일반적으로, 배합은 2~80℃의 온도 범위 내의 온도에서 행해진다.

[0038] **단계 (e): 완충 탱크를 통한 배합된 셀룰로오스 에테르의 선택적 공급**

[0039] 배합된 셀룰로오스 에테르는 배합 단계로부터 용기("완충 탱크")로 공급되어 배합된 셀룰로오스 에테르가 건조 단계로 공급되는 속도를 완충시킬 수 있다. 셀룰로오스 에테르의 성분들이 반응하기 위한 체류 시간을 제공하기 위해 완충 탱크를 사용하는 것이 바람직하다. 완충 탱크의 사용은 또한 상류 공급 속도의 변동성을 약화시켜 배합된 셀룰로오스 에테르가 더 일정한 속도로 건조 단계로 공급될 수 있도록 하는 것이 바람직하다. 완충 탱크에서의 셀룰로오스 에테르의 드웰(dwell) 시간은 바람직하게는 1 내지 15분의 범위이다.

[0040] 완충 탱크는 바람직하게는 배합된 셀룰로오스 에테르를 가동성으로 유지하기 위한 저전단 교반기 또는 혼합기를 포함한다. 적합한 완충 탱크의 예는 입구 및 출구 포트를 갖고, 배합된 셀룰로오스 에테르가 완충 탱크의 출구 포트를 향해 계속 이동하게 하는 패들 교반기를 갖춘 탱크를 포함한다.

[0041] **단계 (f): 배합된 셀룰로오스 에테르 도우의 건조**

[0042] 배합된 셀룰로오스 에테르 도우를 건조시켜 초기 셀룰로오스 에테르보다 점도가 더 낮은 최종 셀룰로오스 에테르를 수득한다.

[0043] 건조는 유리하게는 배합된 셀룰로오스 에테르 도우를 임팩트 밀링함으로써 행해진다. 임팩트 밀 건조는 다른 형태의 건조에서 발생할 수 있는 산화제의 광범위한 농축 없이 수분 및 잔존 산화제 둘 다를 동시에 제거하는 데 특히 유익하다. 산화제의 제거는 셀룰로오스 에테르의 원하지 않는 분해를 피하는 데 중요한데, 상기 분해는 건조 공정 동안 최종 셀룰로오스 에테르의 점도가 불투하게 할 수 있다. 건조 동안의 산화제의 효율적인 제거는 대안적인 공정에서 다음과 같은 바람직하지 않은 공정 특성을 배제한다: (i) 산화제의 수분을 제거하기 위한 광범위한 가열의 결과로서의 셀룰로오스 에테르의 변색; (ii) 산화제를 제거하기 위한 세척 단계의 사용으로 인한 연장된 건조 시간; 및 (iii) 산화제를 제거하기 위한 광범위한 켄처의 첨가에서 생기는 셀룰로오스 에테르 수율의 감소. 임팩트 밀링을 통한 산화제의 효율적 제거는 대안적인 공정의 유해한 효과 없이 최종 셀룰로오스 에테르의 점도 및 최종 셀룰로오스 에테르의 점도의 안정성을 더 훌륭하게 제어하는 것을 촉진한다.

[0044] 대안적으로, 셀룰로오스 에테르의 건조는 임팩트 밀링 대신 스팀 튜브 건조, 접촉 건조 및 대류 건조(예컨대 플래시 건조)와 같은 당업계에 공지된 임의의 다른 수단에 의해 행해질 수 있다. 이러한 방법에 의해 배합 셀룰로오스 에테르를 건조 전에 페이스트 내로 확산시키는 것은 스팀 튜브 건조, 접촉 건조 및 대류 건조 공정에서의 건조 공정을 용이하게 한다.

[0045] 놀랍게도, 특히 임팩트 밀링에 의해 건조가 행해지는 경우, 단계 (f)에서의 건조 전에 셀룰로오스 에테르에 물이 첨가된다. 건조 단계 전에 물을 첨가하는 것은 실제로 건조 단계 동안의 산화제의 제거 효율을 증가시킨다. 따라서, 배합 단계 (d) 또는 선택적 단계 (e) 중 어느 하나 동안 물을 첨가하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 단계 (d) 및 (e) 동안 첨가되는 물의 총량은 물과 셀룰로오스 에테르 성분의 합해진 중량을 기준으로 예비 건조 수분 함량이 45~75 중량%가 되도록 한다.

[0046] **공정 특성**

[0047] 본 발명의 공정은 적어도 다음의 4가지 특성을 특징으로 한다:

[0048] (i) 다음 단계 중 어느 하나의 단계 동안, 또는 다음 단계 중 하나 초과 단계의 조합 동안 수성 촉매가 첨가됨(즉, 도입됨): 과립화 단계 (c), 배합 단계 (d), 혼합 단계 (e), 및 건조 단계 (f);

[0049] (ii) 다음 단계 중 어느 하나의 단계 동안, 또는 다음 단계 중 하나 초과 단계의 임의의 조합 동안 퍼옥시-함유 산화제가 첨가됨(즉, 도입됨): 과립화 단계 (c), 배합 단계 (d), 혼합 단계 (e), 및 건조 단계 (f);

[0050] (iii) 다음 단계 중 어느 하나의 단계 동안, 또는 다음 단계 중 하나 초과 단계의 임의의 조합 동안 수성 인헨서가 첨가됨(즉, 도입됨): 과립화 단계 (c), 배합 단계 (d), 및 혼합 단계 (e); 및

[0051] (iv) 본 공정은 단계 (a)에서의 알킬화 후 및 단계 (f)에서 최종 셀룰로오스 에테르를 수득하기 위하여 배합 셀룰로오스 에테르를 건조시키는 것 전에 셀룰로오스 에테르를 건조 및 단리하는 것이 없음.

- [0052] 이들 특성에서 "도입된"은 지정된 단계의 셀룰로오스 에테르 성분에서의 첨가를 의미한다. "셀룰로오스 에테르 성분"은 초기 셀룰로오스 에테르, 세척된 셀룰로오스 에테르, 및 배합된 셀룰로오스 에테르 도우를 포함한다.
- [0053] **공정 특성 (i): 수성 촉매 첨가**
- [0054] 수성 촉매는 물 중의 산화환원 활성 전이 금속계 촉매이다. 바람직하게는, 촉매는 철 염, 구리 염 및 산화아연(II)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 하나 초과와 임의의 조합이다. 바람직하게는, 철 염은 황산철(II) 및 황산철(III)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이다. 바람직하게는, 구리 염은 하나 이상의 황산구리이다. 바람직하게는, 수성 촉매는 0.01 중량%(wt%) 이상, 0.005 중량% 이상, 0.1 중량% 이상 또는 0.5 중량% 이상인 동시에 일반적으로 1 중량% 이하인 전체 촉매 농도(즉, 공정에 도입된 모든 촉매의 합계)를 확립하도록 도입되며, 이때 촉매의 중량%는 건조 셀룰로오스 에테르 성분 중량에 대한 것이다.
- [0055] **공정 특성 (ii): 산화제 첨가**
- [0056] 퍼옥시-함유 산화제는 바람직하게는 과산화수소, 무기 퍼설피이트 및 유기 퍼설피이트로부터 선택되는 하나이거나 하나 초과와 임의의 조합이다. 바람직하게는, 퍼옥시-함유 산화제는 공정에 도입되는 전체 촉매의 중량의 1배 이상, 바람직하게는 5배 이상, 심지어 6배 이상인 동시에, 전형적으로 공정에 도입되는 전체 촉매의 중량의 500배 이하, 더 전형적으로 100배 이하, 더욱 더 전형적으로 50배 이하이고, 30배 이하, 25배 이하 및 심지어 20배 이하일 수 있는 총 농도(공정에 도입된 모든 퍼옥시드-함유 산화제의 합계)로 공정에 도입된다.
- [0057] **공정 특성 (iii): 수성 인헨서 첨가**
- [0058] 수성 인헨서는 물 중 하나의 펜톤(Fenton) 인헨서 또는 하나 초과와 펜톤 인헨서의 조합이다. 펜톤 인헨서는 5-치환 3,4-디히드록시푸라논, 메타비술팜이트 염, 술팜이트 염, 티오술팜이트 염, 아스코르브산 염 및 이산화황으로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 하나 이상의 성분이다. 적합한 5-치환 3,4-디히드록시푸라논의 예는 아스코르브산 및 에리소르브산 및 이들의 이성질체를 포함한다. 공정 동안 도입되는 수성 인헨서의 총량은 바람직하게는 공정 동안 도입되는 전체 촉매의 중량의 0.01배 이상, 바람직하게는 0.05배 이상, 더 바람직하게는 0.08 이상이고, 0.10배 이상, 1배 이상, 5배 이상, 10배 이상, 25배 이상, 50배 이상 및 심지어 75배 이상일 수 있으며, 이와 동시에, 공정 동안 도입되는 전체 촉매의 중량의 일반적으로 100배 이하, 75배 이하, 50배 이하, 25배 이하, 10배 이하이고, 5배 이하, 심지어 1배 이하일 수 있는 전체 펜톤 인헨서 농도(즉, 공정 동안 도입되는 모든 펜톤 인헨서의 양)를 달성하기에 충분하다.
- [0059] 인헨서는 인헨서를 이용하지 않는 유사한 공정에 대하여 본 발명의 공정에 적어도 다음의 이점을 제공한다: (1) 초기 셀룰로오스 에테르를 더 낮은 점도의 셀룰로오스 에테르로 더 빠르게 분해함; 및/또는 (2) 최종 셀룰로오스 에테르(즉, 백색 최종 셀룰로오스 에테르)의 변색이 더 적음. 더 효율적이고 비용은 덜 드는 반응을 위하여 더 빠른 분해가 바람직하다. 더 적은 변색은 백색도가 중요한 응용, 예컨대 제약적 응용 및 후속 착색이 사용되고 셀룰로오스 에테르 배치(batch)와 상관 없이 재현가능한 색상을 정확하게 달성할 필요가 있는 응용을 위한 셀룰로오스 에테르의 생성에 또한 매우 유용하다.
- [0060] **공정 특성 (iv): 단계 (f) 전에 셀룰로오스 에테르의 건조 및 단리가 없음**
- [0061] 본 발명의 공정은 유리하게는, 알킬화 및 에테르화를 통한 셀룰로오스 에테르의 형성 단계부터 셀룰로오스 에테르의 점도를 감소시키는 단계에 이르기까지 셀룰로오스 펄프를 사용하는 연속 공정일 수 있으며, 이때 이 과정 동안 셀룰로오스 에테르를 건조시키거나 단리할 필요가 없다. 이는 본 발명의 공정이 셀룰로오스 에테르를 제조하고 그 후 그 점도를 감소시키는 현재 사용되는 공정에서 요구되는 건조 단계 및 단리 단계를 회피한다는 것을 의미한다. 실제로, 본 발명의 공정은 초기 셀룰로오스 에테르의 점도 감소 및 상기 감소된 점도의 셀룰로오스 에테르의 단리를 통해 셀룰로오스 펄프의 알킬화 및 에테르화로부터 초기 셀룰로오스 에테르를 형성하는 하나의 연속 공정일 수 있다. 이와 관련하여, 본 발명의 공정은 단계 (a) 이후 및 단계 (f) 이전의 어느 단계에서도 셀룰로오스 에테르의 건조 및 단리가 없다. 게다가, 단계 (a)에서 형성된 셀룰로오스 에테르는 단계 (f)에서 건조될 때까지 수분 함량의 감소 없이 본 발명의 공정을 거칠 수 있다. 이와 같이, 본 공정은 알킬화/에테르화 및 분해(점도 감소)를 위한 별개의 반응기가 필요하지 않다. 이러한 단일 공정은 중간 건조 및 단리 단계를 제거함으로써 중점도 내지 저점도 셀룰로오스 에테르의 제조의 에너지 및 시간 효율을 증가시킨다.
- [0062] **선택적 켄처**
- [0063] 본 공정은 배합 단계 (d) 동안 또는 그 후의 임의의 시점에 촉매, 산화제 및 인헨서를 첨가한 후 배합 동안 켄처를 첨가하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 켄처의 첨가는 잔존 산화제 및/또는 촉매를 소비함으로써 최종

셀룰로오스 에테르 점도에 추가 안정성을 제공한다.

- [0064] 선택적 켄처는 아래에 설명된 4가지 그룹의 켄처로부터 선택되는 어느 하나의 성분, 또는 하나 초과 성분 임의의 조합일 수 있다. 켄처의 각 그룹은 약간 다른 기작으로 작동한다. 상이한 그룹들로부터의 켄처는 동일한 그룹 내의 켄처 또는 또 다른 그룹으로부터의 하나 이상의 켄처와 혼합될 수 있거나, 또는 그룹들 중 하나로부터 선택되는 단일 켄처만이 사용될 수 있다.
- [0065] 켄처 그룹 I: 메타비술파이트 염, 술파이트 염, 티오술파이트 염 및 이산화황. 그룹 I로부터의 켄처는 인헨서 첨가제와 매우 유사하게 작용하고 반응 속도를 향상시켜 산화제를 소비한다. 켄처 그룹 I의 켄처를 사용할 때, 켄처 농도는 전형적으로 공정 동안 도입되는 산화제에 대해 1:1 및 0.001:1의 몰비이다. 켄처가 열거된 인헨서와 동일할 때, 인헨서의 첨가 후 얼마 후에 켄처가 도입되고 산화제와 촉매는 이미 도입되어 있다는 점에서 이 물질의 "켄처"로서의 사용이 명백하다.
- [0066] 켄처 그룹 II: EC1.11.1 부류의 퍼옥시다아제(국제 생화학 및 분자 생물학 협회 명명 위원회에 의해 정의된 바와 같음), 예컨대 카탈라아제 및 망간(II) 내지 망간(VII) 염 산화물 및 이산화물. 이러한 그룹 II로부터의 켄처는 히드록실 라디칼 중간체를 도입하지 않는 기작에 의해 과산화수소가 물 및 산소로 분해되는 것을 촉매한다. 따라서, 그룹 II로부터의 켄처는 과산화수소 산화제를 제거하여 셀룰로오스 에테르의 점도 감소를 종결시키는 데 유용하다. 켄처 그룹 II로부터의 켄처는, 사용되는 경우, 전형적으로 공정 동안 도입되는 산화제에 대해 0.01:1 내지 0.0001:1의 몰비인 농도로 존재한다.
- [0067] 켄처 그룹 III: 하나의 킬레이팅제 또는 하나 초과 킬레이팅제의 임의의 조합, 예컨대 촉매에 대해 4:1 및 1:4의 몰비의 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 및/또는 촉매에 대해 4:1 내지 1:4의 몰비의 시트르산(또는 셀룰로오스 에테르 1 g당 0.05 내지 0.2 밀리몰의 몰 범위). 킬레이팅제는 금속 촉매와 착물을 형성함으로써 켄처로서의 역할을 하고, 이에 의해 셀룰로오스 에테르의 분해 반응을 늦추거나 중단시킨다.
- [0068] 켄처 그룹 IV: 아스코르브산 및 에리소르브산 중 하나 또는 이들 둘 다. 그룹 IV의 켄처는 과산화수소의 소비를 가속화함으로써, 셀룰로오스 에테르의 점도 저하에 기여하지 않는 방식으로 산화제를 소비하는 역할을 한다. 켄처로서 존재할 때, 그룹 IV 켄처 물질은 전형적으로 셀룰로오스 에테르 1 g당 0.05 내지 0.2 밀리몰의 몰 농도로 존재한다.
- [0069] 본 발명의 방법은 유리하게는 안전한 최종 셀룰로오스 에테르를 생성하기 위한 켄처를 함유한다. 그러나, 본 발명의 방법은 언급된 임의의 하나의 켄처 또는 임의의 하나 초과 켄처의 조합이 없을 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 방법은 EDTA의 첨가를 포함하거나 EDTA의 첨가가 없을 수 있다. 게다가, 본 방법은 언급된 모든 켄처가 없을 수 있다.
- [0070] 본 발명의 방법은 코발트 및 망간 염이 없을 수 있다. 본 발명의 방법은 철, 구리 및 아연 염 이외에는 전이 금속 염이 없을 수 있다.
- [0071] **실시예**
- [0072] 실험의 편의를 위해, 본 발명의 세척된 초기 셀룰로오스 에테르를 대표하고 시뮬레이션하도록 수화된 초기 셀룰로오스 에테르 분말로 시작하여 하기 실시예를 수행하였다. 하기 실시예의 결과는 셀룰로오스를 알킬화 및 에테르화하여 상기에 기술된 바와 같은 초기 셀룰로오스 에테르를 형성하고, 이외에도 상기에 기술된 바와 같은 셀룰로오스 에테르를 세척 및 여과한 다음 과립화 단계를 통해 또는 직접적으로 분해 단계(본원에서 아래에 예시된 바와 같음)로 진행시킴으로써 얻어지는 결과를 충분히 대표할 것으로 예상된다. 환언하면, 하기 결과는 초기 셀룰로오스 에테르를 건조 및 단리 후 분해하는지 초기 셀룰로오스 에테르를 알킬화/에테르화 후 세척 및 여과로부터 분해로(직접적으로 또는 과립화 단계를 통하여) 이동시키는지 여부와 무관하다.
- [0073] 비교예 A-H 및 실시예 1: 촉매+인헨서+산화제의 시너지
- [0074] 각각의 비교예(Comp Ex) A-H 및 실시예(Ex) 1에 있어서, Timothy Thomson 등의 미국 특허 제4845206호에 기술된 방식으로 2663~4970 mPa*s의 점도, 28~30의 메톡시 중량% 및 7~12의 히드록시프로필 중량%를 갖는 히드록시프로필 메틸셀룰로오스(예를 들어, METHOCEL™ E4M 등급 히드록시프로필 메틸셀룰로오스; METHOCEL은 The Dow Chemical Company의 상표명임)를 수화시킴으로써 50 중량%의 수분 수준의 셀룰로오스 에테르 습윤 케이크 200 g을 준비한다.
- [0075] 셀룰로오스 에테르 습윤 케이크를 25℃에서 5 리터 Lodige 플로우셰어 혼합기(ploughshare mixer) 내에 로딩하고, 혼합기를 켜다. 지정된 양의 황산철(III) 및/또는 아스코르브산(표 1 참조)을 탈이온수 20 g에 용해시키고,

혼합하면서 분당 60 밀리리터의 속도로 셀룰로오스 에테르 습윤 케이크에 상기 용액을 첨가한다. 25℃에서 25분 동안 계속 혼합하여 형성한다.

[0076] 도우 혼합물을 Linden 이중-Z 배치식 실험실 혼련기로 옮기고 25℃에서 혼합하면서 1분 미만의 시간 내에 지정된 양의 30% 과산화수소(표 1 참조)를 첨가한다. 생성된 도우를 25℃에서 30분 동안 혼합한다. 과산화수소를 함유하는 샘플의 경우, 상업적 카탈라아제 효소를 사용하여 잔존 과산화물을 소비하여 전분-요오다이드 테스트 스트립에 의해 과산화물이 없는 도우를 달성한다.

[0077] 혼련기로부터 도우를 꺼내고, 수동으로 작은 조각으로 파쇄하고, 75℃에서 10시간 동안 컨벤션 오븐(convention oven)에서 건조시킨다. 건조된 물질을 분쇄하고 USP40-NF35, 4552면의 "하이퍼멜로스"하에 기재된 방법에 의해 2 중량% 수성 용액으로서 "최종 용액 점도"를 측정한다.

[0078] [표 1]

샘플	주해	FeSO ₄ (g)	아스코르브산 (g)	탈이온수 (g)	30 중량%의 과산화물 (g)	최종 용액 점도 (mPa*s)
비교예 A	프로세싱을 하지 않은 도우	0	0	20	0	3787
비교예 B	혼련기에 의한 도우	0	0	20	0	2433
비교예 C	단지 과산화물	0	0	20	10	3016
비교예 D	단지 철	0.3	0	20	0	634
비교예 E	단지 아스코르브산	0	0.3	20	0	668
비교예 F	철/과산화물	0.3	0	20	10	47
비교예 G	아스코르브산/과산화물	0	0.3	20	10	137
실시에 1	철/아스코르브산/ 과산화물	0.3	0.3	20	10	10

[0079]

[0080] 표 1의 결과는 셀룰로오스 에테르 도우의 점도 감소를 달성함에 있어서의 촉매, 인헨서 및 산화제 3가지 모두의 조합의 상승 효과를 나타낸다.

[0081] 비교예 I~L 및 실시에 2~15: 촉매+인헨서+산화제+셀룰로오스 에테르의 시너지

[0082] 적절한 셀룰로오스 에테르를 이용하여 Timothy Thomson 등의 미국 특허 제4845206호에 기술된 방식으로 셀룰로오스 에테르 공급 원료 습윤 케이크를 제조한다(표 2 참조).

[0083] · "A4M"은 2663~4970 mPa*s의 점도, 27.5~31.5의 메톡시 중량%를 갖는 메틸셀룰로오스(예를 들어, METHOCEL A4M 브랜드의 메틸셀룰로오스 에테르)에 상응한다.

[0084] · "E4M"은 2663~4970 mPa*s의 점도, 28~30의 메톡시 중량% 및 7~12의 히드록시프로필 중량%를 갖는 히드록시프로필 메틸셀룰로오스(예를 들어, METHOCEL E4M 등급 히드록시프로필 메틸셀룰로오스)에 상응한다.

[0085] · "K4M"은 2663~4970 mPa*s의 점도, 19~24의 메톡시 중량% 및 4~12의 히드록시프로필 중량%를 갖는 히드록시프로필 메틸셀룰로오스(예를 들어, METHOCEL K4M 등급 히드록시프로필 메틸셀룰로오스)에 상응한다.

[0086] 셀룰로오스 에테르 습윤 케이크 공급 원료(건조 기준으로 30 킬로그램; 수분: 48 중량%)를 1 세제곱미터 과립기 내에 로딩하고, 혼합하면서 물 중 황산철 및 아스코르브산 용액을 첨가한다(각각의 양은 표 2 참조). 30분 동안 혼합한다. 생성된 혼합물을 표 2에 나타낸 바와 같이 물로 희석된 30% 과산화수소와 함께 병행하여 이축 배합기에 일정한 속도로 공급한다. 상기 혼합물은 배합기에서 대략 3분인 추정 드웰 시간을 갖는다. 배합기를 나온 셀룰로오스 에테르는 더 낮은 점도를 가지며 약 5분 동안 공급 탱크로 들어가서 상기 공급 탱크로부터 임팩트 밀로 진행하여 5 중량% 미만의 수분 수준까지 밀링 건조된다. 건조 셀룰로오스 에테르의 생성된 점도는 표 2에 보고되어 있다.

[0087] 비교예 I 및 J는 최종 생성물 점도에 대한 금속 촉매의 부재 하에서의 과산화물 탈중합의 영향을 입증한다.

[0088] 비교예 K 및 L은 최종 생성물 점도에 대한 아스코르브산 인헨서의 부재 하에서의 과산화물 탈중합의 영향을 입증한다.

[0089] 실시에 2~9는 최종 생성물 점도에 대한, 다양한 촉매, 인헨서 및 과산화수소 수준에 관한 과산화물 탈중합의 영향을 입증한다.

[0090] 이 데이터는 또한 최종 셀룰로오스 에테르로부터 산화제와, 물을 제거함에 있어서의 임팩트 밀링의 효과를 보여 준다.

[0091] 실시예 10~15는 2가지 상이한 수준의 과산화물에 관한 최종 셀룰로오스 에테르 점도에 대한 아스코르브산 수준의 증가의 영향을 예시한다.

[0092] [표 2]

샘플	셀룰로오스 에테르	FeSO ₄ (g)	아스코르브산 (g)	30% H ₂ O ₂ (kg)	물 (kg)	총 수분 (중량%)	배합기 온도 (°C)	최종 점도 (mPa*s)	과산화물 용액 (ppm)
실시예 2	A4M	90	150	1.3	19.8	62	30	99	0
실시예 3	A4M	60	150	1.3	19.8	62	30	154	0
실시예 4	A4M	30	150	1.3	19.8	62	30	208	0.5
비교예 1	A4M	0	150	1.3	19.8	62	30	543	5
실시예 5	E4M	90	150	2.6	19.8	62	50	19	0
실시예 6	E4M	120	200	2.6	19.8	62	50	10	0
실시예 7	K4M	90	150	1.3	19.8	62	50	17	0
실시예 8	K4M	60	150	1.3	19.8	62	50	25	0
실시예 9	K4M	30	150	1.3	19.8	62	50	71	2
비교예 J	K4M	0	150	1.3	19.8	62	30	287	10
비교예 K	K4M	60	0	1.3	19.8	62	49	335	5
실시예 10	K4M	60	10	1.3	19.8	62	49	115	2
실시예 11	K4M	60	25	1.3	19.8	62	49	57	0
실시예 12	K4M	60	50	1.3	19.8	62	49	29	0
비교예 L	K4M	60	0	2.0	19.8	62	48	123	2
실시예 13	K4M	60	10	2.0	19.8	62	48	57	2
실시예 14	K4M	60	25	2.0	19.8	62	49	26	1
실시예 15	K4M	60	50	2.0	19.8	62	49	18	0

[0093]

[0094] 실시예 16~20: 물에 의해 증강된 산화제 제거

[0095] 실시예 16~20은 건조 공정 동안 더 많은 산화제를 제거하기 위하여 임팩트 밀링 전에 물을 첨가하는 것의 이점을 보여준다.

[0096] Lödige (독일 파테르보른 소재)로부터의 8 리터 Lödige Reaktor DVT 5 RMK를 60°C까지 가열한다. 45분 후 412.8 g의 K4M 셀룰로오스 에테르(상기에 기술됨) 및 400 g의 물을, 플로우셰어 혼합 블레이드로 75 rpm으로 혼합하면서 7분에 걸쳐 4번의 100 g의 투입량으로 첨가한다. 생성된 도우를 일정한 속도로 60분 동안 혼합한다. 150 g의 물에 0.55 g의 황산철 및 0.25 g의 아스코르브산을 용해시키고 생성된 용액을 5분에 걸쳐 일정한 속도로 혼합하면서 도우 상에 분무한다. 추가 25분 동안 혼합한다.

[0097] Werner & Pfleiderer(독일 뉘른베르크 소재)로부터의 3.7 리터 혼련기 LUK 4-III-1에 도우를 직접적으로 옮겼는데, 상기 혼련기는 첨가 1시간 전에 55°C까지 가열하였다. 상기 도우를 혼련기에서 55°C에서 5분 동안 혼련한다. 25 g의 30% 과산화수소 및 물 (4 g의 실시예 16, 30 g의 실시예 17, 60 g의 실시예 18, 90 g의 실시예 19 및 120 g의 실시예 20)의 용액을 제조하고, 혼련하면서 도우에 분무한다. 추가 5분동안 혼련하고, 그 후 혼

런 없이 10분 동안 휴지시킨다.

[0098] 건조 및 밀링을 위해 반죽을 임팩트 밀링 장치(Jackering (독일 합 소재)으로부터의 Ultra-Rotor 15 (ID2132))로 옮긴다. 14,000 rpm의 밀 속도를 사용하고 밀 출구 온도가 110~120℃의 범위에 있도록 온도를 설정하며, 이때 질소 가스 유동은 시간당 40 세제곱미터이고, 스크류 속도는 10 rpm이다. 400 g의 도우를 건조시키고, 처분하여 상기 장치를 청결하게 한다. 남아 있는 도우 샘플을 건조시키고, 그 후 이것을 하기 용액 과산화물 평가에 의해 잔존 과산화수소에 대하여 특성화한다: 셀룰로오스 에테르의 2 중량% 수성 용액을 준비하고, 그 후 상업적 전분-요오드 테스트 스트립(MQant 0.5~25 ppm)을 사용하여 과산화수소 농도를 측정한다(상기 스트립을 상기 수성 용액에 1초 동안 침지시키고 제거함으로써). 상기 테스트 스트립의 색상을 90초 후 제조업체의 색상 표준과 비교한다.

[0099] 표 3은 도우를 처리하기 전에 30% 과산화수소에 첨가되는 물의 양 및 생성된 과산화수소 농도를 포함한다. 과산화수소 농도를 셀룰로오스 에테르 도우의 2 중량% 수성 용액에서의 농도로 측정한다.

[0100] [표 3]

샘플	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20
첨가된 물 (g)	4	30	60	90	120
과산화수소 (ppm)	25	10	5	5	5

[0101]

[0102] 표 3의 데이터는 임팩트 밀링 전에 물을 추가하면 임팩트 밀링 동안 산화제를 제거하는 데 도움이 된다는 것을 보여준다.

[0103] **용액 상 스크리닝 작업**

[0104] 적합한 촉매, 인핸서 및 산화제를 스크리닝하기 위해 셀룰로오스 에테르 용액에 대한 작업을 행하였다. 용액 상 스크리닝 작업에서, 분해 반응은 셀룰로오스 에테르 도우보다는 셀룰로오스 에테르의 소규모 용액에서 수행하였다. 용액에서의 성능은 (본 발명의 배합 단계 동안 형성된 것과 같은) 셀룰로오스 에테르 도우에서의 성능을 반영할 것으로 예상되며, 그 이유는 화학적 성질이 동일하기 때문이다.

[0105] 용액 상 스크리닝 작업을 위해, 셀룰로오스 에테르 용액을 제조하고 첨가제를 상기 용액에 첨가한다. 그 후 용액을 용액 내에서 연장되는 교반 패들을 갖춘 용기에 넣어 밀봉하고, 패들을 전기 모터에 의해 일정한 속도로 교반한다. 상기 용액에서 패들을 교반하기 위해 모터에 인가된 전류를 모니터링한다. 전류는 상기 용액을 교반하는 데 필요한 힘에 비례하며, 이는 용액의 점도에 비례한다. 따라서, 패들의 모터에 인가되는 전류는 용액의 점도에 비례한다. 이 장치는 다양한 점도 표준에 대해 보정되고 인가된 전류를 측정된 용액 점도로 변환하기 위한 변환 계수가 측정된다. 따라서, 인가된 전류를 모니터링함으로써 용액의 점도를 모니터링한다. 실험은 4000 mPa*s의 원래 점도로부터 2000 mPa*s(여기서는 "분해 반감기"로 지정됨)까지 가는 데 필요한 시간의 양을 결정하였다.

[0106] 또한 이와 유사한 결과는 0.2 nM~100 nM의 토크 범위, 0.1 rpm~1500 rpm의 회전 속도, 펠티에(Peltier) 온도 모듈 TM-PE-C, "Connect Assist" 마이크로칩을 갖춘 HAAKE 회전자 FL26, 및 TM-PE-C를 위한 HAAKE Cup CB25 DIN을 사용하여 HAAKE viscotester iQ에서 스크리닝 반응을 실행하면서 용액 점도를 모니터링하여 얻을 수 있다.

[0107] 또한, 반응 동안 반응 조성물이 셀룰로오스 에테르에 색상을 도입하는 경향이 있는지를 결정하기 위한 노력의 일환으로 상기 용액에 대해 변색을 모니터링하였다. 자외광/가시광(UV/Vis) 스펙트럼, L*a*b 색상 및 ΔE_{ab} 변색에 의해 변색을 모니터링하였다. 1 센티미터 x 1 센티미터 아크릴 일회용 큐벳을 사용하여 Shimadzu UV-3600 UV/VIS/NIR 분광계에서 UV/Vis 스펙트럼을 측정한다. 5 나노미터 간격으로 380~780 나노미터의 흡광도를 기록한다. CIE 1931 2° Standard Observer 삼색자극값 및 시뮬레이션된 D65 표준 광원을 사용하는 ASTM E308 표준과 생성된 XYZ 좌표를 상기 표준에 설명된 바와 같은 L*a*b 색 좌표로 변환하는 것을 사용하여 컨볼루션 적분으로부터 색 좌표를 계산한다. 식 $\Delta E_{ab} = ((100-L^*)^2 + a^2 + b^2)^{1/2}$ 를 통하여 L*a*b 색 값으로부터 ΔE_{ab} 변색 값을 결정한다.

[0108] **촉매 스톱 용액**

[0109] 표 4에 따른 금속 양이온 또는 촉매 화학종을 기반으로 하는 50 밀리몰(mM) 농도의 촉매 후보의 스톱 용액을 제

조한다.

[표 4]

후보	Mw (g/mol)	양 (mg)	염의 $\mu\text{mole}/\text{활성물의}$ μmole	첨가된 물 (mL)
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	278.01	139.0	500/500	10
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$	399.88	100.0	250/500	10
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249.69	125.9	500/500	10
KMnO_4	158.03	79.0	500/500	10
KI	166.00	83.0	500/500	10
TiO_2 (21 nm part.)	79.87	39.9	500/500	10
ZnO (<50 nm part.)	81.41	40.7	500/500	10

산화제 스톡 용액

표 5에는 산화제 후보가 열거되어 있다.

[표 5]

후보	Mw (g/mol)	산화제의 양 (g/mM)	첨가된 물 (mL)	물농도
H_2O_2 , 30% (억제제 무함유)	34.01	구매한 대로 사용	구매한 대로 사용	9.79
아세트산 중 32%의 과아세트산(본원에서 "perac. Acid"로 약칭됨)	76.05	구매한 대로 사용	구매한 대로 사용	4.75
과황산나트륨(본원에서 "persulf."로 약칭됨)	249.69	4.99/20	500/500	10

펜톤 인헨서 스톡 용액

하기 시약의 20 mL 스톡 용액을 1 M의 농도로 제조하였다. (1) NaOH를 이용하여 pH 2(보정된 pH 미터)로 완충된 아스코르브산("Asc-pH2"로 약칭됨), (2) NaOH를 이용하여 pH 5로 완충된 아스코르브산("Asc-pH 5"로 약칭됨), (3) NaOH를 이용하여 pH 2로 완충된 시트르산("Cit-pH2"로 약칭됨), (4) NaOH를 이용하여 pH 5로 완충된 시트르산("Cit-pH5"로 약칭됨), (5) 과황산나트륨("퍼슬페이트"로 약칭됨), (6) 글루코스, (7) 메타중아황산칼륨(비스ulfait" 또는 "metabisulf."로 약칭됨), (8) pH 5로 완충된 에리소르브산("Ery-pH 5"로 약칭됨), (9) 티오황산나트륨("티오슬페이트"로 약칭됨). 실험들 사이에서, 스톡 용액들을 냉장시켰다.

킬레이팅제 스톡 용액

20 mL의 물에서 적당량의 EDTA-Na2를 교반시킴으로써 물 중 EDTA-Na2의 스톡 용액 (50 mM) 20 mL을 제조하였다.

산/염기

0.1 M 수산화나트륨 및 0.05 M 황산의 용액을 구매한 대로 사용하였다.

셀룰로오스 에테르 스톡 용액

METHOCEL™ E4M 브랜드의 셀룰로오스 에테르의 스톡 용액을 다음과 같이 제조하였다: 735 mL의 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 물을 끓을 때까지 가열하고 15 g의 METHOCEL™ E4M 브랜드의 셀룰로오스 에테르를 첨가하였다. 셀룰로오스 에테르가 완전히 현탁되고 덩어리가 남지 않을 때까지 오버헤드 교반기를 통해 현탁액을 격렬하게 교반하였다. 상기 용액을 계속 서서히 (대략 20 rpm) 교반하고 실온까지 냉각시켰다. 셀룰로오스 에테르 용액 분취물 (20 g)을 30 mL VICAR 유리 바이알에 분배하였다.

퀀칭제 스톡 용액

잠재적 화학량론적 퀀칭제를 위해, 농도가 1 N인 수성 스톡 용액 20 mL을 제조하였다. (1) NaOH를 이용하여 pH=2로 완충된 1 M 아스코르브산, (2) NaOH를 이용하여 pH=5로 완충된 1 M 아스코르브산, (3) NaOH를 이용하여

pH=5로 완충된 1 M 에리소브르산, (4) 1 M 차아인산나트륨, (5) 1 M 우레아, (6) 0.2 M 탄닌산, (7) 1 M 시스테인, (8) 0.5 M 메타중아황산칼륨, (9) 1 M 티오황산나트륨, (10) 1 M 수크로스, (11) 1 M DMSO, (12) NaOH를 이용하여 pH=5로 완충된 시트르산. (13) 차아염소산나트륨 용액을 구매한 대로 사용하였다 ("4~5%의 활성 Cl" 0.634 M NaOCl). 잠재적인 촉매적 또는 펜톤 촉매 분해 켄처를 다음과 같이 제조하였다: (1) 물 중 10 mM 요오드화나트륨, (2) 물 중 50 mM EDTA-Na2. 소 카탈라아제 스톡 용액은 10 mL의 미세여과된 포스페이트 완충액 (10 mM, pH=7.0)에 1.25 mg 내지 20 mg의 동결건조물 (Aldrich)을 용해시킴으로써 250 U/mL 내지 10000 U/mL의 농도로 신선하게 제조하였다. 아스페르길루스 니게르(Aspergillus niger) 카탈라아제를 MP Biomedicals로부터 받은 대로 사용하였다 (1000 U/mL 이상의 용액).

[0126] **Baker 과산화수소 테스트스트립(TestStrip)**

[0127] Baker 과산화수소 테스트스트립은 JT Baker로부터 입수가 가능하며, 1 내지 100 mg/L의 과산화수소의 검출 범위를 갖는 다른 구매가능한 과산화수소 테스트와 상호교환가능하게 사용될 수 있다. 네거티브 퍼옥사이드 덩 테스트 결과는 테스트 스트립을 사용한 덩 테스트에 의해 결정할 경우 테스트 용액이 1mg/L 미만의 과산화수소를 포함함을 의미한다.

[0128] **촉매 스크리닝**

[0129] 각 실험에 대해 다음 절차를 사용하여 표 6에 열거된 48개의 실험을 수행한다. 유리 바이알에 2 중량%의 METHOCEL™ E4M 용액 20 g 분취물을 첨가하고, 그 후, 적용가능한 경우 촉매 스톡 용액 (100 μ L, 5 마이크로몰 활성 촉매에 상응함)을 첨가하고, 이어서 수산화나트륨 (0.1 N) 또는 황산 (0.1 N) 용액을 지시된 "pH 조절제" (5 마이크로몰 양성자 또는 히드록실 음이온에 상응하는 50 마이크로리터)로서 첨가한다. 반응물을 300 rpm에서 5분 동안 교반한 후, 주사기를 통해 30% 과산화수소 (400 마이크로리터, 증류수를 사용하여 1 밀리리터까지 희석시킴, 대략 3.92 mmol)를 첨가하였다. 300 rpm 및 25°C에서 혼합하면서 3시간 동안 반응을 실행한다.

[0130] 결과는 표 6에 기록되어 있고 도 1 및 2에 도시되어 있다. 더 짧은 분해 반감기 (4000 mPa*s로부터 2000 mPa*s까지의 분해 시간이 더 짧음)를 초래한 촉매 후보가 반응이 더 빠르고 더 바람직한 촉매이다. 도 1에서 명백한 바와 같이, 황산철(II), 황산철(III), 황산구리(II) 및 산화아연(II)은 촉매 후보가 없는 블랭크 기준보다 더 짧은 반감기를 초래한다는 점에서 촉매적이었다.

[0131] 도 2는 또한 황산철(II), 황산철(III), 황산구리(II) 및 산화아연(II) 모두 촉매가 없는 블랭크 기준에 대해 추가 변색을 초래하지 않았음을 보여준다.

[0132] [표 6]

실험 번호	실험 블록	촉매	pH 조절제	초기 분해 반감기 $t_{1/2}$ (초)	$\Delta E_{ab}^{(1)}$	최종 pH	최종 점도
1-1	1	Fe ₂ (SO ₄)	H ₂ SO ₄	639	6.57	3.0	< 20 cP
1-2	1	없음	없음	27639	17.58	4.0	20~200 cP
1-3	1	Fe ₂ (SO ₄)	없음	2061	18.36	3.0	< 20 cP
1-4	1	NaI	H ₂ SO ₄	22373	6.12	5.0	200~1000 cP
1-5	1	CuSO ₄	NaOH	3948	10.80	4.0	20~200 cP
1-6	1	NaI	NaOH	16675	23.83	5.0	400~1000 cP
1-7	2	TiO ₂	H ₂ SO ₄	13798	24.13	3.0	< 20 cP
1-8	2	CuSO ₄	NaOH	419	5.99	3.5	20~200 cP
1-9	2	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	1222	6.38	2.5	10~40 cP
1-10	2	KMnO ₄	없음	8790	80.88	7.0	1000~4000 cP
1-11	2	FeSO ₄	없음	1466	6.49	2.5	10~40 cP
1-12	2	ZnO	H ₂ SO ₄	5368	7.11	4.0	20~200 cP
1-13	3	없음	NaOH	1405	20.16	4.0	20~200 cP
1-14	3	NaI	없음	4244	8.25	4.5	400~1000 cP
1-15	3	KMnO ₄	H ₂ SO ₄	20615	47.53	5.0	400~1000 cP
1-16	3	Fe ₂ (SO ₄)	없음	2348	10.59	3.0	< 20 cP
1-17	3	없음	NaOH	2333	5.00	3.5	20~200 cP
1-18	3	TiO ₂	NaOH	4962	35.64	4.0	20~200 cP
1-19	4	TiO ₂	없음	16881	24.52	4.0	20~200 cP
1-20	4	없음	NaOH	4144	2.38	4.0	20~200 cP
1-21	4	ZnO	없음	5844	9.04	4.0	20~200 cP
1-22	4	NaI	NaOH	9639	12.34	4.5	200~1000 cP
1-23	4	FeSO ₄	NaOH	2553	15.14	3.0	10~40 cP
1-24	4	없음	H ₂ SO ₄	44714	13.48	4.0	20~200 cP
1-25	5	Fe ₂ (SO ₄)	H ₂ SO ₄	765	4.86	2.5	10~40 cP
1-26	5	CuSO ₄	H ₂ SO ₄	10268	14.96	3.5	20~200 cP
1-27	5	KMnO ₄	없음	14905	66.56	6.0	1000~4000 cP
1-28	5	ZnO	NaOH	576	16.01	4.5	100~200 cP
1-29	5	TiO ₂	NaOH	4335	20.64	3.0	10~40 cP
1-30	5	ZnO	없음	3584	5.98	3.5	100~200 cP
1-31	6	KMnO ₄	NaOH	10182	53.46	5.5	1000~4000 cP

[0133]

실험 번호	실험 블록	촉매	pH 조절제	초기 분해 반감기 $t_{1/2}$ (초)	$\Delta E_{ab}^{(1)}$	최종 pH	최종 점도
1-32	6	NaI	없음	9993	5.00	4.5	400~1000 cP
1-33	6	Fe ₂ (SO ₄)	NaOH	7471	9.23	3.0	20~200 cP
1-34	6	CuSO ₄	H ₂ SO ₄	4144	3.78	3.5	20~200 cP
1-35	6	없음	없음	37280	25.92	4.5	100~200 cP
1-36	6	ZnO	H ₂ SO ₄	4358	3.14	4.5	100~200 cP
1-37	7	KMnO ₄	NaOH	26289	30.76	5.0	1000~4000 cP
1-38	7	ZnO	NaOH	1580	2.04	4.5	100~200 cP
1-39	7	CuSO ₄	없음	4486	4.11	4.0	20~200 cP
1-40	7	KMnO ₄	H ₂ SO ₄	19630	80.84	5.0	1000~4000 cP
1-41	7	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	729	6.01	2.5	< 20 cP
1-42	7	TiO ₂	없음	20804	21.11	4.5	100~200 cP
1-43	8	TiO ₂	H ₂ SO ₄	31582	15.27	2.5	20~200 cP
1-44	8	Fe ₂ (SO ₄)	NaOH	2191	2.56	2.5	< 20 cP
1-45	8	CuSO ₄	없음	6017	2.45	2.5	< 20 cP
1-46	8	NaI	H ₂ SO ₄	94907	6.16	5.0	400~1000 cP
1-47	8	FeSO ₄	NaOH	2785	8.03	2.5	< 20 cP
1-48	8	FeSO ₄	없음	1852	3.20	2.5	< 20 cP

인헨서 스크리닝

각 실험에 대해 다음 절차를 사용하여 표 7에 열거된 56개의 실험을 수행한다. 유리 바이알에 2 중량%의 METHOCCEL™ E4M 용액 20 g 분취물을 첨가하고, 그 후, 적용가능한 경우 촉매 스톱 용액 (100 μ L, 5 마이크로몰 활성 촉매에 상응함)을 첨가하고, 이어서 수산화나트륨 (0.1 N) 또는 황산 (0.1 N) 용액을 지시된 "pH 조절제" (5 마이크로몰 양성자 또는 히드록실 음이온에 상응하는 50 마이크로리터)로서 첨가한다. 지시된 경우, EDTA (50 밀리몰랄 스톱 용액; 100 마이크로리터, 5 마이크로몰의 EDTA-Na₂에 상응함) 이어서 펜톤 인헨서 (1 몰랄 스톱 용액; 200 마이크로리터 (증류수를 이용하여 1 밀리리터까지 희석시킴, 대략 3.92 밀리몰)를 첨가한다. 반응물을 300 rpm에서 5분 동안 교반한 후, 주사기로 30% H₂O₂ (400 마이크로리터, 증류수를 사용하여 1 밀리리터까지 희석시킴, 대략 3.92 mmol)를 첨가한다. 블랭크 반응을 촉매 없이 실행하고 과산화수소 용액 대신 탈이온수를 첨가하였다. 반응을 300 rpm 및 25℃에서 3시간 동안 실행한다. 결과는 표 7 및 도 3~6에 있다.

도 3 및 도 4는 황산철(III) 촉매를 사용한 결과를 보여준다. 도 3은 아스코르브산 및 메타중아황산나트륨이 반응 속도를 향상시킨다는 것을 보여준다. 이것은 또한 EDTA의 포함이 반응 속도를 늦춘다는 것을 보여준다. 도 4는 또한 아스코르브산, 과황산나트륨 및 메타중아황산나트륨이 EDTA가 있는 및 EDTA가 없는 샘플의 색상을 개선시킨다는 것을 보여준다.

도 5 및 도 6은 황산구리(III) 촉매를 사용한 결과를 보여준다. 도 5는 아스코르브산이 반응 속도를 2배 초과 크기만큼 향상시키는 것을 보여준다. 도 6은 또한 특히 EDTA가 없는 샘플의 경우 아스코르브산, 과황산나트륨 및 메타중아황산나트륨이 색상을 개선시킨다는 것을 보여준다.

[0139] [표 7]

실험 번호	실험 블록	측매 및 pH 조절제	착화제	펜톤 인헨서	초기 분해 반감기 $t_{1/2}$ (초)	ΔE_{ab}	최종 점도
2-1	1	CuSO ₄ /NaOH	없음	Cit-pH5	n.d.	0.97	10~40 cP
2-2	1	CuSO ₄ /NaOH	EDTA	Asc-PH5	36	0.77	20~200 cP
2-3	1	CuSO ₄ /NaOH	EDTA	글루코스	2817	1.70	1000~4000 cP
2-4	1	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	EDTA	Cit-pH5	n.d.	2.17	10~40 cP
2-5	1	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	글루코스	591	4.17	< 20 cP
2-6	1	CuSO ₄ /NaOH	없음	없음	1391	1.70	200~1000 cP
2-7	1	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	Asc-PH5	3	1.59	20~200 cP
2-8	2	CuSO ₄ /NaOH	없음	글루코스	1971	1.20	< 20 cP
2-9	2	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	비술피이트	5	2.00	< 20 cP
2-10	2	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	EDTA	퍼술피이트	4062	1.66	< 20 cP
2-11	2	CuSO ₄ /NaOH	없음	퍼술피이트	n.d.	1.05	20~200 cP
2-12	2	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	없음	596	2.67	< 20 cP
2-13	2	CuSO ₄ /NaOH	EDTA	없음	34247	1.06	20~200 cP
2-14	2	CuSO ₄ /NaOH	EDTA	비술피이트	10955	1.04	1000~4000 cP
2-15	3	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	EDTA	Cit-pH2	16275	2.79	200~1000 cP
2-16	3	CuSO ₄ /NaOH	없음	Cit-pH2	7139	2.41	400~1000 cP
2-17	3	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	EDTA	Cit-pH5	2287	1.89	< 20 cP
2-18	3	CuSO ₄ /NaOH	EDTA	없음	n.d.	1.26	1000~4000 cP
2-19	3	CuSO ₄ /NaOH	없음	Cit-pH5	5113	0.99	20~200 cP
2-20	3	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	없음	68	3.88	< 20 cP
2-21	3	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	EDTA	비술피이트	25281	1.71	1000~4000 cP
2-22	4	CuSO ₄ /NaOH	없음	Cit-pH2	n.d.	1.77	20~200 cP
2-23	4	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	EDTA	Cit-pH2	557035	2.43	200~1000 cP
2-24	4	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	EDTA	글루코스	14366	1.82	20~200 cP
2-25	4	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	Asc-pH2	26	1.58	< 20 cP
2-26	4	CuSO ₄ /NaOH	EDTA	Asc-pH2	11	1.04	< 20 cP
2-27	4	CuSO ₄ /NaOH	EDTA	퍼술피이트	6699	1.28	20~200 cP
2-28	4	CuSO ₄ /NaOH	없음	글루코스	1436	2.79	< 20 cP
2-29	5	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	퍼술피이트	1001	1.30	10~40 cP
2-30	5	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	EDTA	글루코스	17694	1.46	1000~4000 cP
2-31	5	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	Cit-pH5	8800	2.22	400~1000 cP

[0140]

실험 번호	실험 블록	촉매 및 pH 조절제	산화제	펜톤 인핸서	초기 분해 반감기 $t_{1/2}$ (초)	ΔE_{ab}	최종 점도
2-32	5	CuSO ₄ /NaOH	없음	비술피이트	n.d.	1.02	200~1000 cP
2-33	5	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	EDTA	비술피이트	29911	1.24	1000~4000 cP
2-34	5	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	Cit-pH2	6434	4.57	200~1000 cP
2-35	5	CuSO ₄ /NaOH	EDTA	Cit-pH5	2927	2.11	100~200 cP
2-36	6	CuSO ₄ /NaOH	EDTA	비술피이트	n.d.	1.16	1000~4000 cP
2-37	6	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	비술피이트	10	1.84	< 20 cP
2-38	6	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	EDTA	없음	40867	1.60	20~200 cP
2-39	6	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	EDTA	Asc-PH5	251	1.33	10~40 cP
2-40	6	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	Asc-pH2	2	1.37	10~40 cP
2-41	6	CuSO ₄ /NaOH	없음	Asc-PH5	2	0.89	10~40 cP
2-42	6	CuSO ₄ /NaOH	EDTA	글루코스	18858	1.10	10~40 cP
2-43	7	CuSO ₄ /NaOH	없음	없음	n.d.	4.02	20~200 cP
2-44	7	CuSO ₄ /NaOH	EDTA	Asc-pH2	56	1.93	< 20 cP
2-45	7	CuSO ₄ /NaOH	EDTA	Cit-pH2	n.d.	0.84	1000~4000 cP
2-46	7	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	EDTA	없음	27379	1.42	1000~4000 cP
2-47	7	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	Cit-pH2	19822	4.53	400~1000 cP
2-48	7	CuSO ₄ /NaOH	없음	비술피이트	8880	0.80	200~1000 cP
2-49	7	CuSO ₄ /NaOH	EDTA	Asc-PH5	41	0.75	< 20 cP
2-50	8	CuSO ₄ /NaOH	EDTA	퍼슬페이트	n.d.	0.53	20~200 cP
2-51	8	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	퍼슬페이트	376	1.59	< 20 cP
2-52	8	CuSO ₄ /NaOH	EDTA	Cit-pH5	6293	0.79	< 20 cP
2-53	8	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	EDTA	Asc-pH2	231	1.20	< 20 cP
2-54	8	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	Cit-pH5	18857	2.33	< 20 cP
2-55	8	CuSO ₄ /NaOH	없음	Asc-pH2	2	0.54	< 20 cP
2-56	8	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	Asc-PH5	3	1.06	< 20 cP

산화제 스크리닝

각 실험에 대해 다음 절차를 사용하여 표 8에 열거된 36개의 실험을 수행한다. 유리 바이알에 2 중량% METHOCCEL™ E4M 용액 20 g 분취물을 첨가하고, 그 후, 적용가능한 경우 촉매 스톡 용액 (100 μ L, 5 마이크로몰 활성 촉매에 상응함)을 첨가하고, 이어서 수산화나트륨 (0.1 N) 또는 황산 (0.1 N) 용액을 지시된 "pH 조절제" (5 마이크로몰 양성자 또는 히드록실 음이온에 상응하는 50 마이크로리터)로서 첨가한다. 지시된 경우, 펜톤 인핸서 (1 몰랄 스톡 용액; 100 마이크로리터)를 첨가한다. 300 rpm에서 5분 동안 교반하고, 그 후 주사기에 의해 표 8에 나타난 바와 같이 산화제 스톡 용액 (H₂O₂ 150 마이크로리터; 과아세트산 310 마이크로리터; 과황산나트륨 735 마이크로리터; 모두 증류수로 1 밀리리터까지 희석시킴, 대략 1.47 밀리몰의 산화제)을 첨가한다. 블랭크 반응을 촉매 없이 실행하고 과산화수소 용액 대신 탈이온수를 첨가하였다. 반응을 300 rpm 및 25°C에서 3시간 동안 실행한다. 결과는 표 8 및 도 7~10에 있다.

도 7 및 도 8는 황산철(III) 촉매를 사용한 결과를 예시한다. 도 7은 아스코르브산 및 에리소르브산이 반응물의 분해 반감기를 일반적으로 감소시키는 반면, 메타중아황산나트륨 및 티오황산나트륨은 선택된 산화제의 분해 반감기를 감소시키는 것을 예시한다. 도 8은 아스코르브산 및 에리소르브산이 단지 과산화수소에 있어서 색상을 개선시키는 반면, 메타중아황산나트륨 및 티오황산나트륨은 모든 산화제에 있어서 색상을 개선시킨다는 것을 보여준다.

도 9 및 도 10은 황산구리(III) 촉매를 사용한 결과를 예시한다. 도 9는 아스코르브산 및 에리소르브산이 모든 산화제에 있어서 분해 반감기를 감소시키는 반면, 메타중아황산나트륨 및 티오황산나트륨은 일부 산화제에 있어서 분해 반감기를 개선시킨다는 것을 보여준다.

[0146] [표 8]

실험 번호	실험 블록	촉매 및 pH 조절제	펜톤 활성화제	산화제	초기 분해 반감기 $t_{1/2}$ (초)	ΔE_{ab}	최종 점도 (시각적)
3-1	1	CuSO ₄ /NaOH	Ery-pH5	perac. acid	61	1.38	200~1000 cP
3-2	1	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	Asc-PH5	persulf.	16	2.98	< 20 cP
3-3	1	CuSO ₄ /NaOH	티오솔페이트	H ₂ O ₂	1581	0.85	20~200 cP
3-4	1	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	티오솔페이트	perac. acid	631	1.25	200~1000 cP
3-5	1	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	Ery-pH5	H ₂ O ₂	13	1.39	20~200 cP
3-6	1	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	H ₂ O ₂	751	3.62	< 20 cP
3-7	2	CuSO ₄ /NaOH	Asc-PH5	perac. acid	31	1.22	200~1000 cP
3-8	2	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	persulf.	2662	1.30	< 20 cP
3-9	2	CuSO ₄ /NaOH	metabisulf.	persulf.	311	0.72	< 20 cP
3-10	2	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	metabisulf.	perac. acid	9510	1.43	200~1000 cP
3-11	2	CuSO ₄ /NaOH	없음	H ₂ O ₂	2642	1.93	20~200 cP
3-12	2	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	Asc-PH5	H ₂ O ₂	21	1.37	20~200 cP
3-13	3	CuSO ₄ /NaOH	Asc-PH5	H ₂ O ₂	11	1.29	20~200 cP
3-14	3	CuSO ₄ /NaOH	metabisulf.	H ₂ O ₂	56	1.51	20~200 cP
3-15	3	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	metabisulf.	persulf.	101	1.08	20~200 cP
3-16	3	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	티오솔페이트	H ₂ O ₂	31	2.47	10~40 cP
3-17	3	CuSO ₄ /NaOH	티오솔페이트	perac. acid	4588	1.70	200~1000 cP
3-18	3	CuSO ₄ /NaOH	티오솔페이트	persulf.	61	2.54	100~200 cP
3-19	4	CuSO ₄ /NaOH	없음	perac. acid	21297	1.61	1000~4000 cP
3-20	4	CuSO ₄ /NaOH	Asc-PH5	persulf.	11	1.27	< 20 cP
3-21	4	CuSO ₄ /NaOH	Ery-pH5	persulf.	3	1.01	< 20 cP
3-22	4	CuSO ₄ /NaOH	티오솔페이트	perac. acid	7279	0.92	200~1000 cP
3-23	4	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	티오솔페이트	persulf.	2422	1.27	1000~4000 cP
3-24	4	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	Asc-PH5	perac. acid	781	1.71	200~1000 cP
3-25	5	CuSO ₄ /NaOH	Asc-PH5	H ₂ O ₂	16	1.40	< 20 cP
3-26	5	CuSO ₄ /NaOH	없음	persulf.	1611	1.12	20~200 cP
3-27	5	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	H ₂ O ₂	1016	3.77	20~200 cP
3-28	5	CuSO ₄ /NaOH	Ery-pH5	H ₂ O ₂	16	0.82	< 20 cP
3-29	5	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	Ery-pH5	persulf.	19	3.24	< 20 cP
3-30	5	CuSO ₄ /NaOH	없음	perac. acid	36477	1.51	1000~4000 cP
3-31	6	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	Ery-pH5	perac. acid	91	3.04	100~200 cP
3-32	6	CuSO ₄ /NaOH	Ery-pH5	persulf.	5	1.39	< 20 cP
3-33	6	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	metabisulf.	H ₂ O ₂	21	2.07	< 20 cP
3-34	6	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄	없음	perac. acid	10736	2.14	< 20 cP
3-35	6	CuSO ₄ /NaOH	없음	H ₂ O ₂	6759	1.93	< 20 cP
3-36	6	CuSO ₄ /NaOH	metabisulf.	perac. acid	22344	1.29	1000~4000 cP

[0147]

[0148] **켄처 스크리닝**

[0149]

(a) **켄처 스크린 I.** 2 중량%의 METHOCCEL E4M 셀룰로오스 에테르 용액의 20 g 분취물을 7개의 별개의 유리 바이알에 첨가한다. 여덟 번째 유리 바이알에 물을 블랭크 샘플로서 첨가한다. 황산철(III) 스톡 용액 (100 마이크로리터, 5 마이크로몰의 활성 촉매에 상응함), 이어서 황산 용액 (0.1 N) (50 마이크로리터, 5 마이크로몰 양성자에 상응함)을 첨가한다. 음성 대조 바이알 및 블랭크 샘플에는 촉매를 첨가하지 않는다. 반응물을 300 rpm에서 5분 동안 교반하고, 그 후 음성 대조 바이알 및 블랭크 샘플을 제외하고서 주사기로 30% H₂O₂ (400 마이크로리터, 증류수로 1 밀리리터까지 희석시킴, 대략 3.92 밀리몰)를 첨가한다. 20분 후, 켄칭 테스트 용액 (1.5 밀리리터의, 수성 1 M 우레아; 0.2 M 탄닌산, 1 M 시스테인, 0.5 M 메타중아황산칼륨, 0.01 M 요오드화나트륨, 1 M 티오황산나트륨 중 하나)을 음성 및 양성 대조 바이알 및 블랭크 샘플은 제외하고서 별개의 바이알에 첨가하였다. 3시간 동안 점도 저하를 기록한다. 블랭크, 음성 및 양성 대조 샘플과 비교하여 요오드화나트륨 샘플의 분해 곡선이 도 13에 도시되어 있다. Baker 과산화수소 테스트스트립을 이용한 딥 테스트에 의해 H₂O₂ 함량을 측정한다. 과산화물 테스트 스트립은 메타비술파이트, 티오솔페이트, 시스테인 및 음성 대조 바이알에 대해 음성이었고(성공적 켄칭을 나타냄), 반면에 이것은 다른 샘플에 대해서는 양성이었다.

[0150]

(b) **켄처 스크린 II.** 2 중량%의 METHOCCEL E4M 셀룰로오스 에테르 용액의 20 g 분취물을 7개의 별개의 유리 바이알에 첨가한다. 여덟 번째 바이알에 물을 블랭크 샘플로서 첨가한다. 그 후 황산철(III) 스톡 용액 (10 마이크로리터, 5 마이크로몰의 활성 촉매에 상응함), 이어서 황산 용액 (0.1 N) (50 마이크로리터, 5 마이크로몰 양성자에 상응함)을 첨가한다. 음성 대조 바이알 및 블랭크 샘플에는 촉매를 첨가하지 않는다. 반응물을 300 rpm에

서 5분 동안 교반하고, 그 후 음성 대조 바이알 및 블랭크 샘플을 제외하고서 주사기를 통하여 30% H_2O_2 (400 마이크로리터, 증류수로 1 밀리리터까지 희석시킴, 대략 3.92 밀리몰)를 첨가한다. 20분 후, 음성 및 양성 대조군 및 블랭크 샘플을 제외하고서 별개의 바이알에 켄칭 테스트 용액 (1.5 mL의, (a) 1 M 수크로스; (b) 1 M 차아인산나트륨; (c) 물 중 디메틸술폭시드 (1 M); (d) EDTA-Na₂ (50 mM); 또는 (e) 2.0 mL의 차아염소산나트륨 용액 (대략 0.63 M NaOCl))을 각각의 바이알에 첨가한다. 3시간 동안 점도 저하를 기록한다. 수크로스, 디메틸술폭시드, EDTA-Na₂ 및 DMSO에 대한 분해 곡선이 블랭크 샘플, 음성 및 양성 대조 샘플과 비교하여 도 13에 도시되어 있다. Baker 과산화수소 테스트 스트립으로 H_2O_2 함량을 측정한다. 퍼옥시드 테스트 스트립은 차아염소산염에 대해 음성이었고, 차아인산염에 대해 감소하였고, DMSO에 대해 현저하게 감소하였고 수크로스 및 EDTA-Na에 대해 > 100 mg/L가 감소하였다.

[0151] (c)켄칭 스크린 III. 켄칭 테스트 용액으로서 (a) 1.5 mL의 아스코르브산 (1 M, NaOH를 이용하여 pH 2로 완충됨); (b) 1.5 mL의 아스코르브 산 (1 M, NaOH를 이용하여 pH 5로 완충됨); (c) 1.5 mL의 에리소르브산 (1 M, NaOH를 이용하여 pH 5로 완충됨), (d) 차아인산나트륨 (1 M) 및 (e) 시트르산 (1 M, NaOH를 이용하여 pH 5로 완충됨)을 사용하여 이전의 스크린과 유사한 스크린을 실행한다. 퍼옥시드 테스트 스트립은 pH 2 및 5에서의 아스코르브산 및 에리소르브산에 대해 음성이었다. 테스트 스트립은 차아인산염 및 시트르산에 대해 >100 mg/L 이었다.

[0152] (d)카탈라아제 켄칭: 시리즈 I. 10 밀리그램의 소 카탈라아제 (Aldrich)를 5 밀리리터의 냉각 미세여과 인산나트륨 완충액 (50 mM, pH 7)에 용해시켜 4,000~10,000 U/mL의 활성을 갖는 용액을 초래함으로써 신선한 카탈라아제 스톡 용액을 제조한다 (제조업체로부터 제공된 설명서에 따라). 이 용액의 1.5 mL 분취물을 추가 포스페이트 완충액을 이용하여 6 mL의 총 부피까지 희석하여 1,000~2,500 U/mL의 카탈라아제 스톡 용액을 생성한다. 두 번째 스톡 용액으로부터, 포스페이트 완충액을 이용하여 1.5 mL의 분취물을 추가로 6 mL의 총 부피까지 희석하여 250~625 U/mL의 용액을 생성한다. 사용할 때까지 상기 용액을 냉장고에 보관한다. 2 중량%의 METHOCCEL E4M 용액 20 g 분취물을 포함하는 유리 바이알에 황산철(III) 스톡 용액 (100 마이크로리터, 5 마이크로몰의 활성 촉매에 상응함), 이어서 황산 용액 (0.1 N) (50 마이크로리터, 5 마이크로몰 양성자에 상응함)을 첨가한다. 음성 대조 바이알에는 촉매를 첨가하지 않았다. 반응물을 300 rpm에서 5분 동안 교반하고, 그 후 음성 대조 바이알을 제외하고서 주사기를 통하여 30% H_2O_2 (400 마이크로리터, 증류수로 1 밀리리터까지 희석시킴, 대략 3.92 밀리몰)를 첨가한다. 20분 후, 탄산나트륨 완충제 (2 mL, 500 mM)를 상기 3개의 바이알에 첨가한다. 3개의 소 카탈라아제 용액의 1 mL 분취물은, 포스페이트 완충제가 없는 3개의 바이알 각각에 1개 및 포스페이트 완충제가 있는 3개의 반응 바이알에 각각 첨가하였다. 음성 및 양성 대조 반응물에는 카탈라아제를 첨가하지 않았다. 모든 반응물의 점도 저하를 3시간 동안 모니터링한 후, Baker 과산화수소 테스트스트립을 이용한 딥 테스트에 의해 H_2O_2 함량을 측정하였다. 카탈라아제-함유 반응물은 잔존 과산화수소를 함유하지 않았다.

[0153] (e)카탈라아제 켄칭: 시리즈 II. 5 mg의 소 카탈라아제를 10 mL의 냉각 미세여과 인산나트륨 완충액 (50 mM, pH7)에 용해시켜 1,000~2,500 U의 활성을 초래함으로써 신선한 카탈라아제 스톡 용액을 제조한다 (제조업체의 설명서에 따라). 사용할 때까지 상기 스톡 용액을 5°C에서 유지한다. 6개의 유리 바이알에서 테스트 용액을 제조한다. 바이알 1 및 2에 2 중량%의 METHOCCEL E4M 용액의 20 g 분취물 및 황산철(III) 스톡 용액 (100 마이크로리터, 5 마이크로몰 활성 촉매에 상응함), 및 황산 용액 (0.1 N) (50 마이크로리터, 5 마이크로몰의 양성자에 상응함) 및 1 몰랄 수성 에리소르브산 (수산화나트륨으로 pH 5로 완충됨) (100 마이크로리터)을 첨가한다. 바이알 3 및 4에 2 중량%의 METHOCCEL E4M의 20 g 분취물 및 황산구리(II) 스톡 용액 (100 마이크로리터, 5 마이크로몰 활성 촉매에 상응함), 수성 에리소르브산 (수산화나트륨으로 pH 5로 완충됨) (100 마이크로리터)을 첨가한다. 바이알 5 및 6에 2 중량%의 METHOCCEL E4M의 20 g 분취물 및 황산구리(II) 스톡 용액 (100 마이크로리터, 5 마이크로몰의 활성 촉매에 상응함), 이어서 수산화나트륨 용액 (0.1 N) (50 마이크로리터, 5 마이크로몰의 히드록실 음이온에 상응함)을 첨가한다. 바이알 전부에 대하여 점도 저하 반응을 3시간 동안 모니터링한 후, Baker 과산화수소 테스트스트립을 이용한 딥 테스트에 의해 H_2O_2 함량을 측정하였다. 모든 카탈라아제-함유 반응물은 잔존 과산화수소를 함유하지 않았다.

[0154] 셀룰로오스 에테르 분해의 일대일 비교

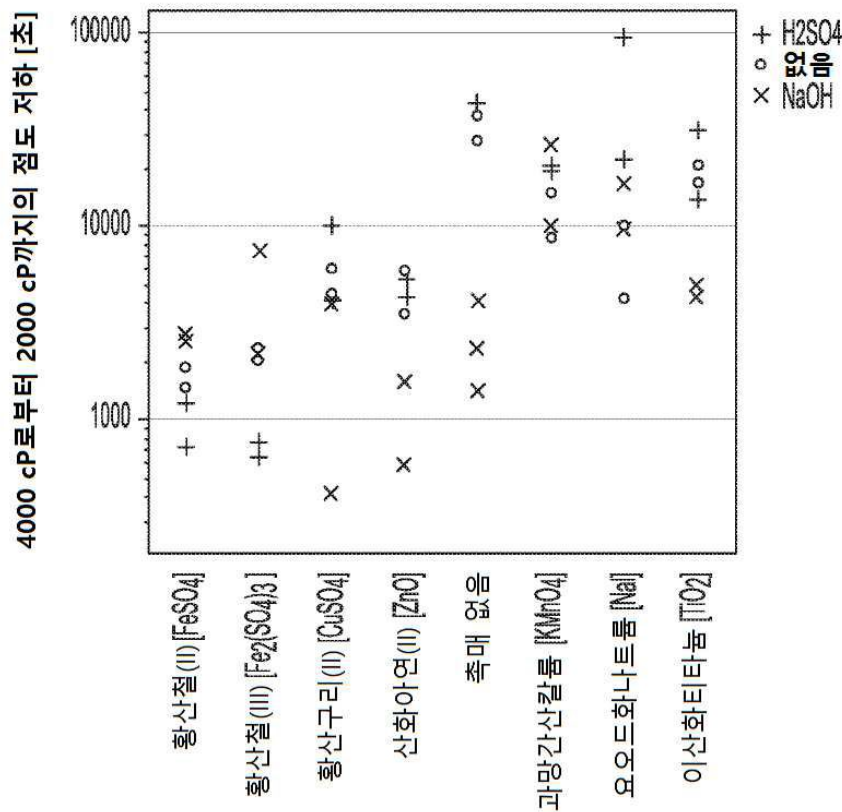
[0155] 현재 청구된 발명의 반응 역학의 개선을 설명하기 위해, 용액 상 스크리닝 기술을 사용하여 여러 산화 방법을 수행하였다. 각각의 반응에 있어서, 20 g의 2 중량% METHOCCEL E4M 용액을 바이알에 넣고 5분 동안 교반하였다. 그 후, 아래에 기술된 첨가제를 첨가하고, 바이알 중의 용액에 대해 시간이 지남에 따른 용액의 점도 변화를 기

록하였다.

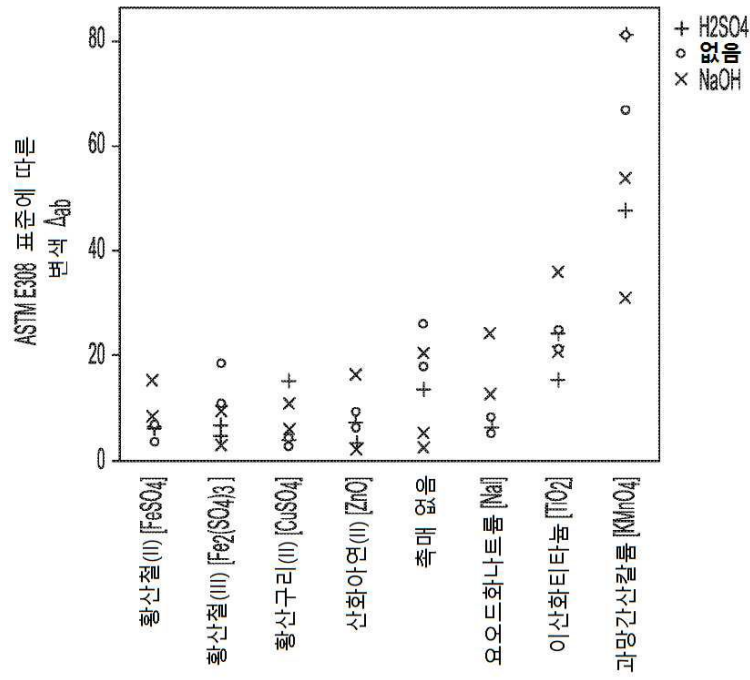
- [0156] **블랭크.** 블랭크 샘플에 있어서, 용액을 5분 동안 교반한 다음, 200 마이크로리터의 물을 용액에 첨가하고 용액을 추가 3시간 동안 교반하였다.
- [0157] **단지 과산화수소.** 과산화수소만의 런(run)에 있어서, 용액을 5분 동안 교반한 다음, 4 mmol H_2O_2 를 셀룰로오스 에테르 용액에 첨가하고, 상기 용액을 3시간 동안 교반하여 점도 변화를 모니터링하였다.
- [0158] **과산화수소/황산철.** 과산화수소/황산철 런에 있어서, 용액을 5분 동안 교반한 다음, 2.5 마이크로몰의 황산철(III)을 첨가하고, 생성된 용액을 5분 동안 교반한 다음, 4 밀리몰의 H_2O_2 를 첨가하고 용액을 3시간 동안 교반하여 점도 변화를 모니터링하였다.
- [0159] **과산화수소/황산철/아스코르브산 런.** 과산화수소/황산철/아스코르브산 런에 있어서, 용액을 5분 동안 교반한 다음, 2.5 마이크로몰의 황산철(III) 및 200 마이크로몰의 아스코르브산을 상기 용액에 첨가하고, 생성된 용액을 5분 동안 교반한 다음, 4 밀리몰의 H_2O_2 를 첨가하고 용액을 3시간 동안 교반하여 점도 변화를 모니터링하였다.
- [0160] **감소된 로드 - 과산화수소/황산철/아스코르브산 런.** 이 런에 있어서 100 마이크로몰의 아스코르브산을 사용하는 것을 제외하고는 이전 런과 동일하게 행한다.
- [0161] 이러한 런으로부터의 결과는 시간이 지남에 따른 용액 점도의 변화를 보여주는 도 11에 도시되어 있다. 결과는 현재 청구된 발명의 성분을 갖는 용액에 대한 점도의 급격한 감소를 나타낸다.
- [0162] **황산구리(II) 런.** 상기 마지막 3가지의 런은 황산철(III) 대신 황산구리(II)를 사용하여 반복한다. 결과는 도 12에 도시되어 있으며, 황산구리(II) 제형이 또한 본 발명의 맥락에서 점도의 급격한 감소를 생성함을 보여준다.

도면

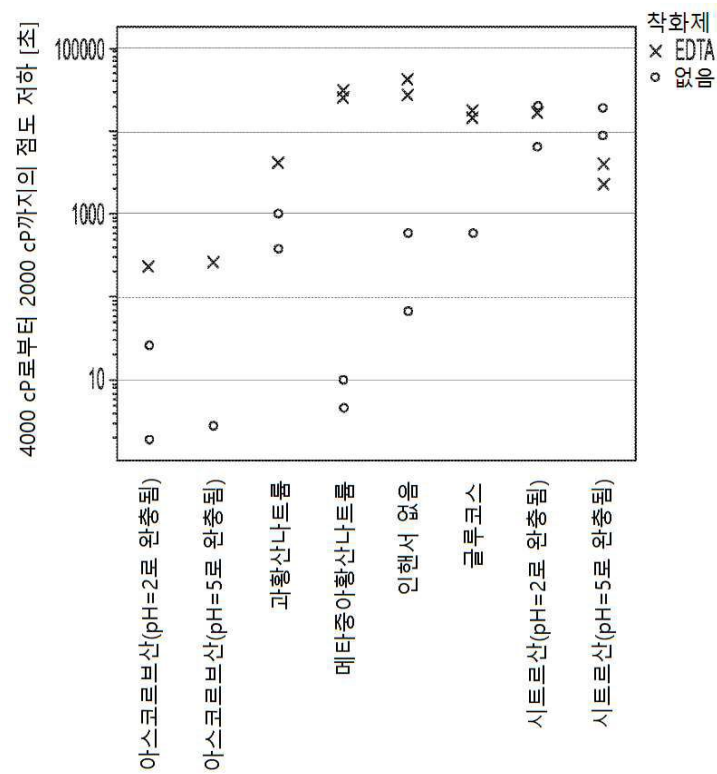
도면1



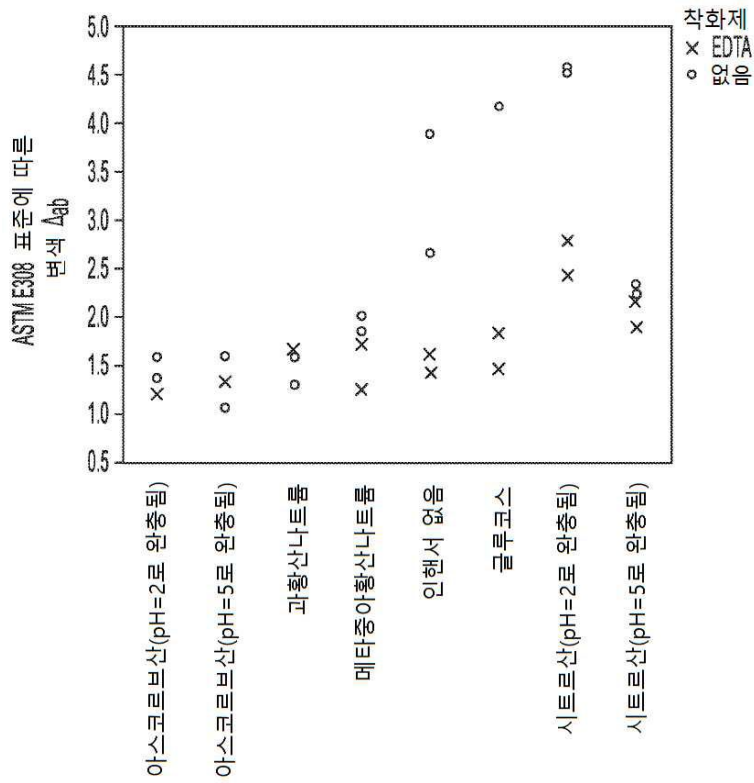
도면2



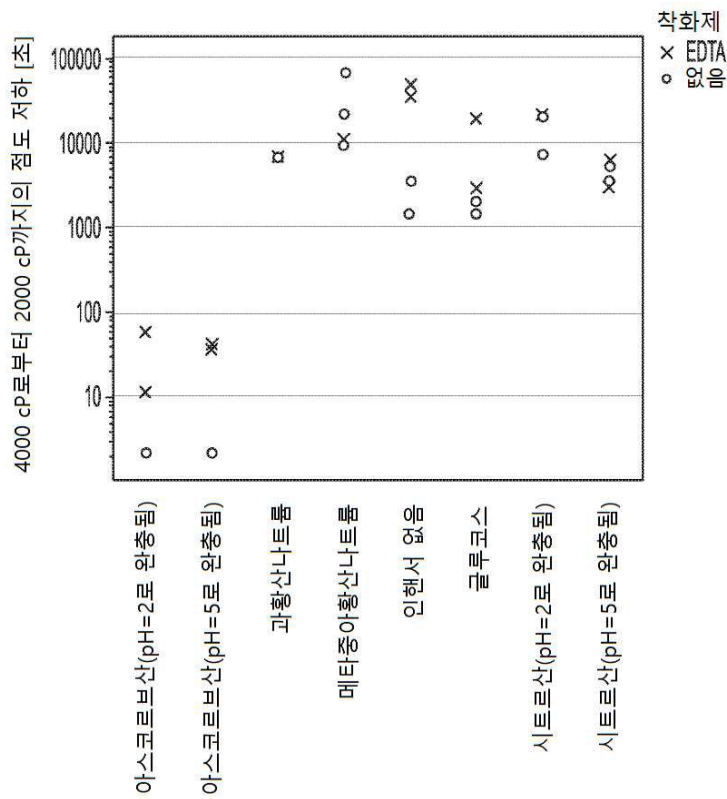
도면3



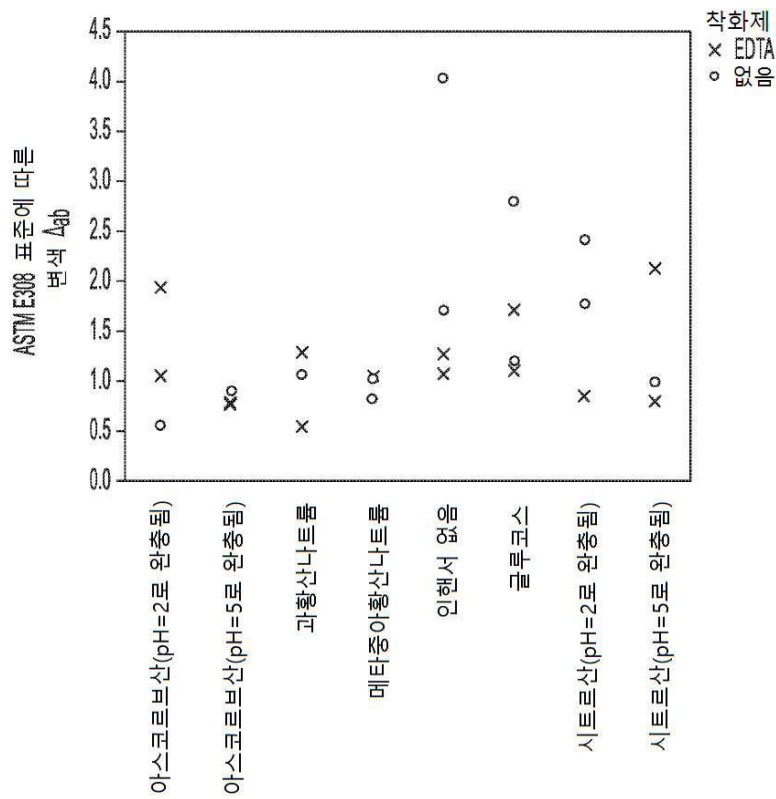
도면4



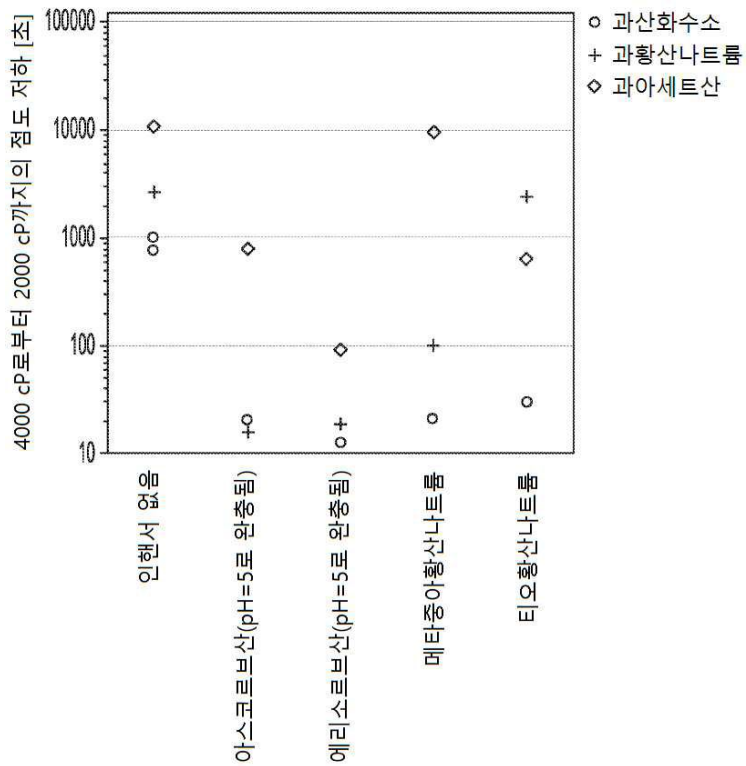
도면5



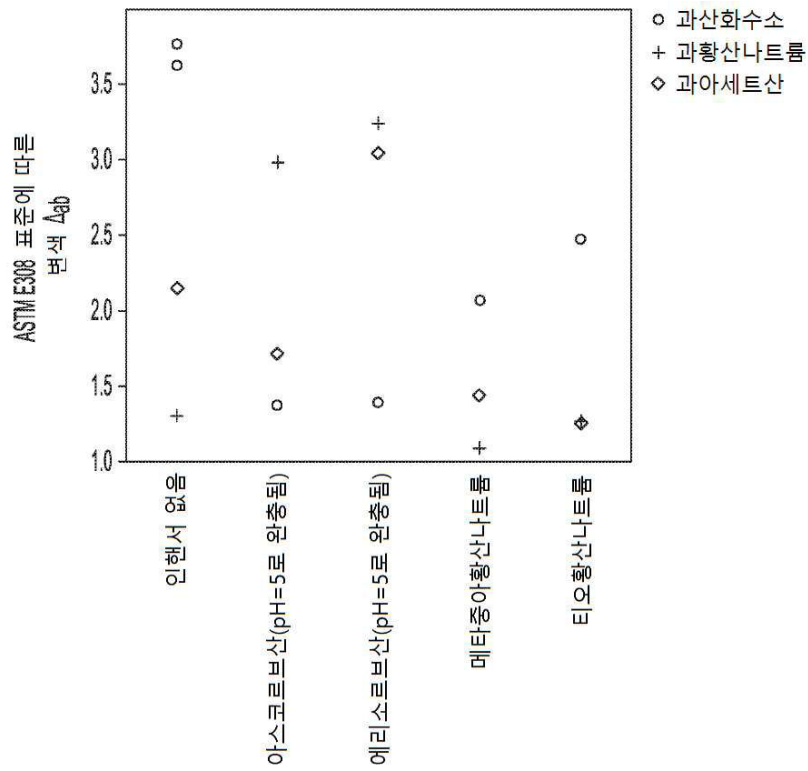
도면6



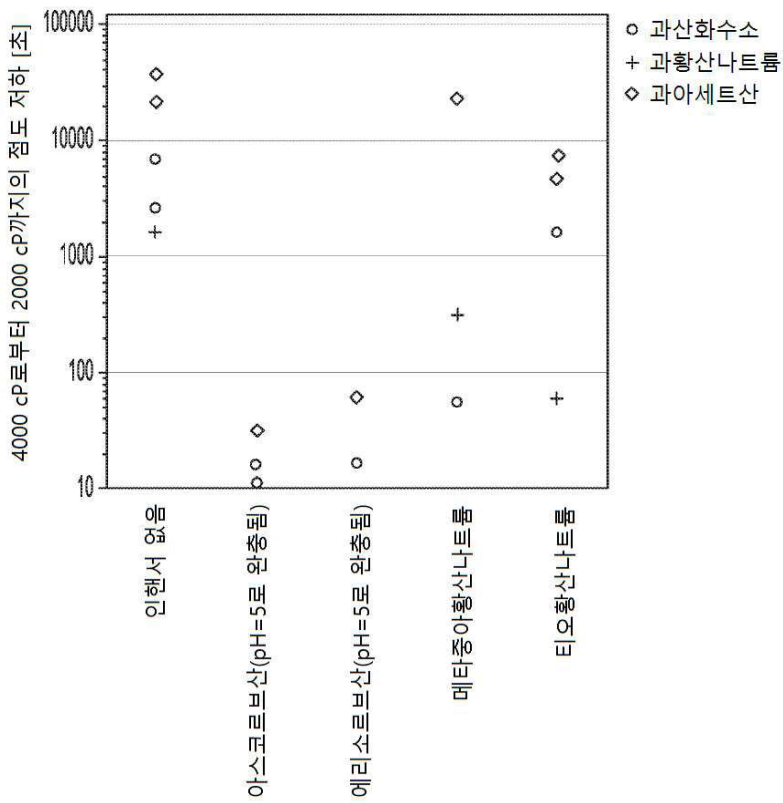
도면7



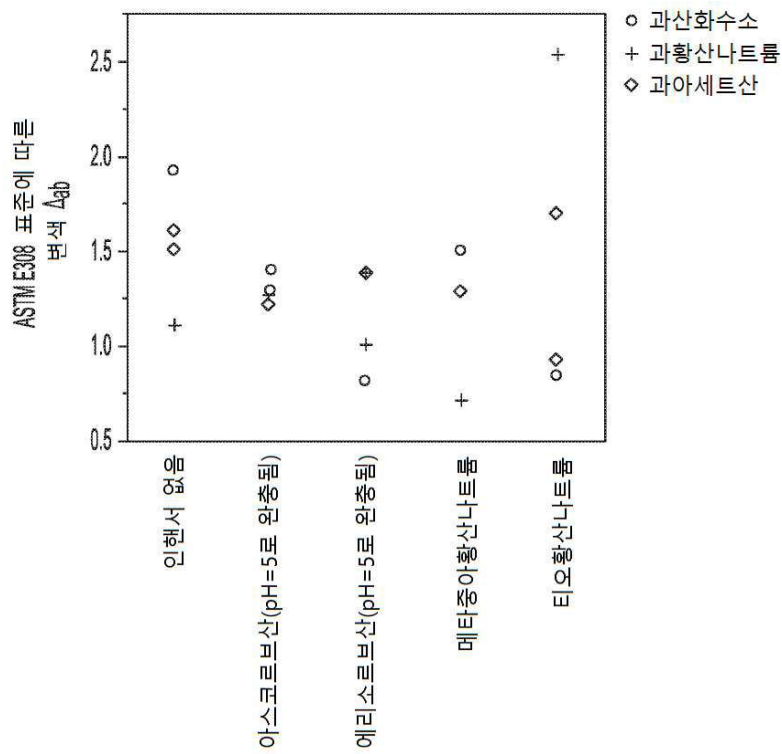
도면8



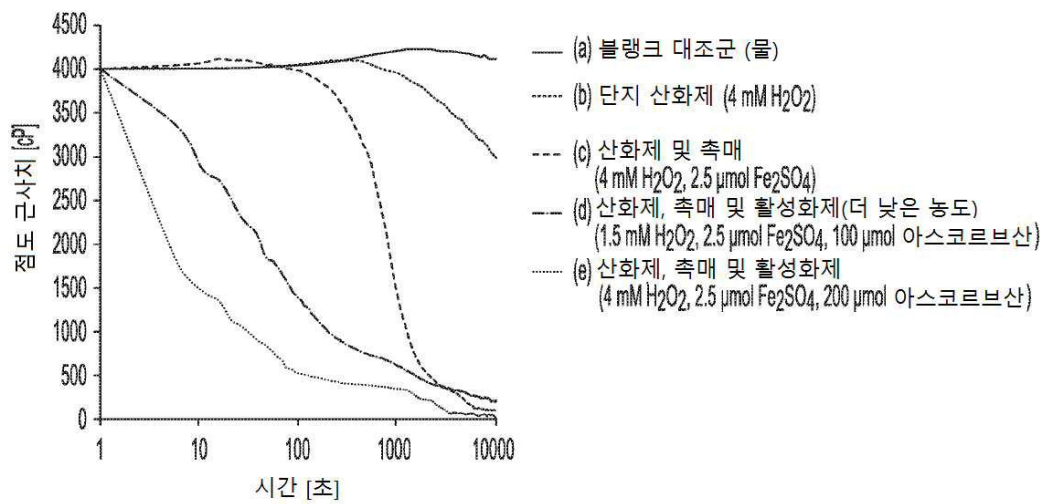
도면9



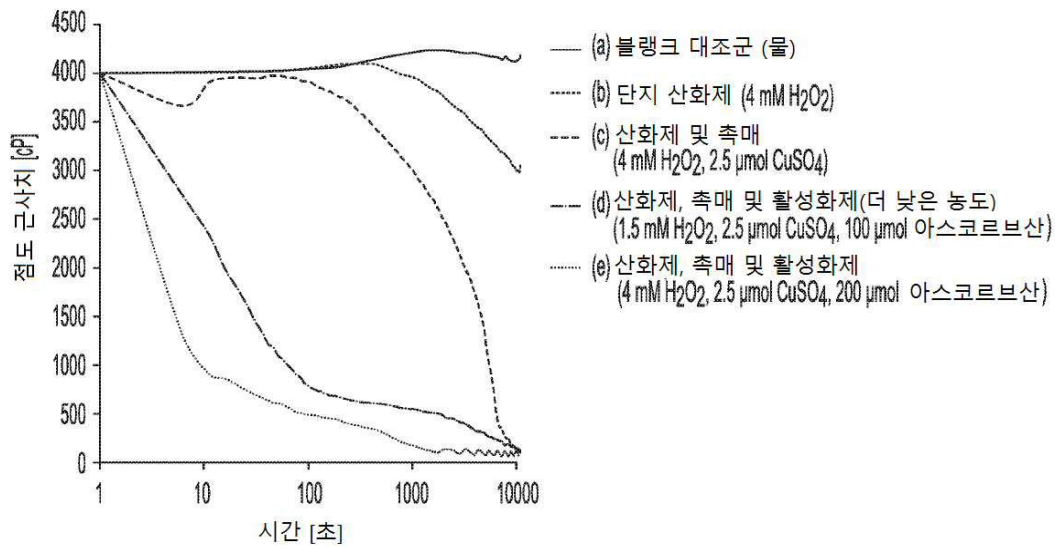
도면10



도면11



도면12



도면13

