



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 147246**

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.³ C 08 B 15/04

(21) Patentsøknad nr. 803345

(22) Inngivelsesdag 06.11.80

(24) Løpedag 06.11.80

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver JOHN HØYE,
2859 Nordre Toten.

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 07.05.82

(44) Utlegningsdag 22.11.82

(72) Oppfinner Søkeren.

(74) Fullmektig Cand.mag. Johan H. Gørbitz,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært Ingen.

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling
av karboksymetylcellulose.

(57) Sammendrag Det er vanlig å fremstille cellulosederivater, f.eks.
CMC ved behandling av bleket trecellulose med passende rea-
genser. Dette krever forholdsvis lang tid og høye temperaturer.
Det er nu funnet at lavere temperatur og kortere tid kan
anvendes ved anvendelse av bark-cellulose som utgangsstoff.

(56) Anførte publikasjoner

Britisk (GB) patent nr. 1249618 (C 08 B 11/12)
Römpps Chemie-Lexikon, 7 utg., bind 2, Cellulo 530, 1973

Det er fra tidligere velkjent at cellulosederivater, f.eks. CMC, kan fremstilles ved at opprevet bleket trecellulose først tilsettes sterk (17-35%) NaOH for overføring til Na-cellulose hvorpå et monokloracetat eller monokloreddiksyre tilsettes, slik at det dannes hydrofile grupper $-O-CH_2COONa$. Den dannede karboksymetylcellulose (CMC) blir mer eller mindre svellbar og kolloidalt løselig i vann. For å få en CMC som f.eks. kan brukes i vaskemidler, kosmetikk og medisin, må denne vaskes med f.eks. metanol og tørres. Svellbarheten eller løseligheten av CMC vil i stor grad avhenge av antall innførte $-O-CH_2COONa$ -grupper, mens viskositeten i alle tilfelle er relativt høy da vanlig trecellulose er høyviskøs. CMC's viskositet kan også reguleres ved alkali/monokloracetat-behandlingen, dvs. reaksjonstemperaturer og reaksjonstider.

Jeg har nu funnet at barkcellulose, f.eks. fremstilt etter norsk patent 128.174, er prinsipielt forskjellig fra vanlig bleket trecellulose i og med at den omtrentlige karbohydrat-sammensetningen er: 91,9% glukose og 8,1% xylose, men bare spor av mannose. Viskositeten er karakteristisk meget lav og ligger på bare $285 \text{ cm}^3/\text{g}$ etter SCAN-C15:62, mens vanlig bleket trecellulose har en helt annen karbonhydratsammensetning og inneholder således ved siden av glukose og xylose, også mannose i store mengder sammen med galaktose og arabinose, samtidig med at trecellulose har vesentlig lengere kjedelengder enn barkcellulose (som har spesielt korte kjedelengder) og har dermed også en viskositet bestemt etter forannevnte metode på over $1000 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Det har nu overraskende vist seg at ved å anvende bleket bark-cellulose, særlig av granbark, for fremstilling av f.eks. CMC går reaksjonen med såvel NaOH som monokloracetat generelt meget raskere og reaksjonene (særlig omsetningen med monokloracetat) kan foregå ved betydelig lavere temperatur enn for trecellulose. De samme forhold gjelder også for fremstilling av andre cellulosederivater som f.eks. metyl- og etylcellulose etter forøvrig velkjente metoder.

Ifølge oppfinnelsen tilveiebringes en fremgangsmåte for fremstilling av karboksymetylcellulose eller analoge forbindelser fra cellulose ved hjelp av i og for seg kjente metoder. Den karakteriseres ved at det som råstoff anvendes bleket bark-cellulose, særlig av granbark, og at det anvendes en reaksjonstemperatur på $15-35^{\circ}\text{C}$, fortrinnsvis $25-30^{\circ}\text{C}$ og en total reaksjonstid på under 4 timer, fortrinnsvis under 2 timer.

For fremstilling av CMC ut fra vanlig bleket trecellulose brukes til sammenligning temperaturer på fra 35 til 55°C samtidig som de nødvendige reaksjonstider, avhengig av de anvendte temperaturer, ligger på 6-10 timer eller mer.

En mulig forklaring på bark-cellulosens store reaktivitet er at den har en enkel karbohydratsammensetning med meget korte kjedelengder og derfor en meget lav viskositet. Den store reaktivitet fremgår også av bark-cellulosens typiske svellbarhet, som bl.a. ytrer seg ved meget høye avvanningstider på ca. 396 sek. i umalt tilstand og høy såkalt "malegrad" på 83°SR , mens på den annen side bleket trecellulose sveller helt ubetydelig i vann og har efter lang maletid en malegrad på bare $28-30^{\circ}\text{SR}$ og en avvanningstid så lav som 7-8 sek.

Da barkcellulose i og for seg er billigere enn bleket trecellulose er dette også et forhold som gjør bark-cellulosen i høy grad fordelaktig å bruke til fremstilling av CMC og andre cellulosederivater.

Forsøk:

100 g bleket barkcellulose fra granbark ble først ved romtemperatur på ca. 19°C behandlet i begerglass med 75 g 33%ig NaOH i ca. 4 min. Ved ca. 26°C ble derefter tilsatt 76 g natriummonokloracetat i konsentrert løsning. Reaksjonen fant sted ved 26°C i 60 minutter, og var da ferdig. Den NaCl-holdige CMC-masse ble vasket godt med metanol og ble derpå forsiktig revet opp og tørret til ca. 88% tørrstoffinnhold. Utbytte av CMC-tørrstoff var 134 g som Na-salt. Denne CMC viste i 1% vannløsning en viskositet ved 20°C på 0,4 cp. En nærmere analyse viste følgende sammensetning:

Karboksylbundet Na	18,3%
Na i form av NaCl	1,9%
Aske	38,72%

Da som foran nevnt CMC fremstilt på grunnlag av bark-cellulose har en enkel karbohydratsammensetning i motsetning til CMC fra trecellulose, kan CMC på grunnlag av bark-cellulose med fordel brukes til vaskemidler, kosmetikk og i medisin, ved siden av at forsøk har vist at barkcellulose i form av CMC med fordel også kan brukes ved oljeboring. I alle tilfelle kan CMC på grunnlag av bark-cellulose brukes som fortykningsmiddel i næringsmiddelindustrien (her i meget ren form).

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte for fremstilling av karboksymetylcellulose eller analoge forbindelser fra cellulose ved hjelp av i og for seg kjente metoder, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som råstoff anvendes bleket barkcellulose, særlig av granbark, og at det anvendes en reaksjonstemperatur på 15-35°C, fortrinnsvis 25-30°C og en total reaksjonstid på under 4 timer, fortrinnsvis under 2 timer.