



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 39 442 A1** 2004.03.11

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 39 442.3**

(22) Anmeldetag: **28.08.2002**

(43) Offenlegungstag: **11.03.2004**

(51) Int Cl.7: **C08B 11/20**

(71) Anmelder:  
**Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE**

(72) Erfinder:  
**Perplies, Eberhard, Dr., 65396 Walluf, DE; Erdler,  
Manfred, 65719 Hofheim, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen von temporär vernetzten Celluloseethern**

(57) Zusammenfassung: Modifizierte Celluloseether sind erhältlich durch Versetzen von Celluloseethern mit freien OH-Gruppen mit chemischen Verbindungen, die mindestens eine Aldehydgruppe und mindestens eine Säuregruppe enthalten, und anschließende Reaktion der Säuregruppen und der Aldehydgruppen mit den freien OH-Gruppen der Celluloseether. Die so modifizierten Celluloseether zeichnen sich durch eine verbesserte, klumpenfreie Einrührbarkeit in Wasser sowie gezielt einstellbare Anquellverzögerung aus.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von temporär vernetzten Celluloseethern mit verbesserter, klumpenfreier Einrührbarkeit und Anquellverzögerung beim Einrühren in wässrige Lösungen.

### Stand der Technik

[0002] Die Herstellung von Celluloseethern mit einheitlichen oder unterschiedlichen Substituenten ist bekannt z.B. aus Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 9, „Celluloseether“, Verlag Chemie, Weinheim, 4. Auflage 1975, S. 192 ff.

[0003] Zur Herstellung dieser Celluloseether, wie zum Beispiel Methylcellulose, Ethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Ethylhydroxyethylcellulose, wird das Ausgangsmaterial, die Cellulose, zunächst zur Vergrößerung ihrer Oberfläche gemahlen, wobei die Teilchengröße in der Regel kleiner als 2,5 mm, möglichst sogar kleiner als 1 mm sein sollte. Das resultierende, voluminöse Cellulosepulver wird durch Zugabe von Base, wie zum Beispiel NaOH, KOH, LiOH und/oder  $\text{NH}_4\text{OH}$ , in fester oder flüssiger Form, in "Alkalicellulose" überführt. Es schließt sich, mit oder ohne Isolierung der Alkalicellulose, eine einoder mehrstufige, kontinuierliche oder diskontinuierliche Veretherung mit den entsprechenden Reagenzien an. Die resultierenden Celluloseether werden mit Wasser oder geeigneten Lösungsmittelgemischen auf bekannte Weise von Reaktionsnebenprodukten gereinigt, getrocknet, gemahlen und gegebenenfalls mit anderen Komponenten abgemischt.

[0004] Trotz guter Löslichkeit dieser Celluloseether in kaltem Wasser stellt die Herstellung wässriger Lösungen derselben häufig ein Problem dar. Das gilt insbesondere dann, wenn der Celluloseether als feines Pulver mit vergrößerter Oberfläche vorliegt.

[0005] Kommt ein solches Celluloseether-Pulver mit Wasser in Berührung, so quellen die einzelnen Körnchen und ballen sich zu größeren Agglomeraten zusammen, deren Oberfläche gelartig verdickt ist. Es befindet sich jedoch, abhängig von der Mischintensität, ein gewisser Anteil völlig unbenetzten Celluloseethers im Inneren dieser Agglomerate. Ein vollständiges Lösen dieser Agglomerate kann, in Abhängigkeit von der Viskosität der resultierenden Lösung und der durchschnittlichen Polymer-Kettenlänge, bis zu 24 Stunden in Anspruch nehmen.

[0006] Um die bei der Herstellung wässriger Lösungen von Celluloseethern auftretende Verklumpung zu vermindern, können die Celluloseether mit Tensiden behandelt werden, wie z.B. in der US-A-2 720 464 beschrieben.

[0007] Darüber hinaus ist es für einige Anwendungen wünschenswert, eine gewisse offene Zeit von wenigen Sekunden bis zu mehreren Stunden zu ha-

ben. Offene Zeit oder auch Anquellverzögerung (AQV) bedeutet, dass nach Mischung der Komponenten inklusive Celluloseether noch eine gewisse Zeit vergeht, bis der Celluloseether, dann aber möglichst schlagartig, die Viskosität des Gemisches erhöht.

[0008] Die Kombination Verhinderung der Verklumpung des Celluloseethers und offene Zeit AQV wird chemisch über eine Vernetzung von Celluloseethern erreicht. Vernetzung bedeutet in diesem Zusammenhang die Verknüpfung von mindestens zwei ansonsten getrennt verlaufenden Polymerketten über bi- oder polyfunktionelle Moleküle, wie z.B. Dialdehyde wie Glyoxal (Stand der Technik), Glutaraldehyd oder strukturell verwandte Verbindungen sowie Diester, Dicarbonsäuren, Dicarbonsäureamide und Anhydride.

[0009] Man erzeugt durch die Umsetzung freier Hydroxylgruppen des Celluloseethers mit Aldehyden unter Bildung von Halbacetalen eine partielle, reversible Vernetzung, die beim Lösen des vernetzten Celluloseethers in neutralem oder schwach saurem Wasser mit Zeitverzögerung wieder aufgespalten wird. Das Ergebnis ist ein sprunghafter Viskositätsanstieg ohne Verklumpung nach dem Verteilen des Pulvers im wässrigen Medium sowie einer definierten offenen Zeit AQV, die über den Grad der Vernetzung durch die Menge zugesetzten Vernetzungsreagenzes gesteuert werden kann.

[0010] Der genaue Mechanismus der Vernetzung mit unterschiedlichen Dialdehyden bei der Vernetzung von Hydroxypropylcellulose wird von S. Suto et al. in Journal of Material Science 28 (1993), S. 4644 bis 4650 ausführlich beschrieben. In den beschriebenen Beispielen werden stets niedermolekulare chemische Verbindungen bei der Vernetzung eingesetzt, die, sollte sich die Vernetzung gezielt wieder lösen lassen, wieder als niedermolekulare Verbindungen in der wässrigen Lösung des Celluloseethers auftreten. Besonders kritisch ist dies bei dem allgemein gebräuchlichen Vernetzungsmitteln Glyoxal, weil Glyoxal in den letzten Jahren toxikologisch neu bewertet und dabei als mutagen Cat. 3 und sensibilisierende Substanz eingestuft wurde. Gemäß einer neuen „EG Directive on dangerous preparations“ müssen Zubereitungen, die mindestens 0,1 % einer sensibilisierenden Substanz enthalten, ab dem 30.7.2002 mit dem Vermerk versehen sein: "Enthält Glyoxal. Kann allergische Reaktionen hervorrufen".

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem sich Celluloseether reversibel vernetzen lassen und das ohne die Verwendung von Glyoxal auskommt, das Vernetzungsreagenz beim Auflösen in Wasser nicht mehr abspaltet und darüber hinaus in der großtechnischen Produktion von vernetzten Celluloseethern nicht zu aufwändigen und kostenintensiven Umbauten oder zusätzlichen Behandlungsschritten führt.

[0012] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren der eingangs genannten Gattung, dessen Kenn-

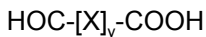
zeichenmerkmale darin bestehen, dass Celluloseether mit freien OH-Gruppen zunächst mit chemischen Verbindungen, die mindestens eine Aldehydgruppe und mindestens eine Säuregruppe enthalten, versetzt werden und dass dann die Säuregruppen und Aldehydgruppen der chemischen Verbindungen mit den OH-Gruppen der Celluloseether zur Reaktion gebracht werden.

[0013] Die Reaktion der Säuregruppen und der Aldehydgruppen der chemischen Verbindungen mit den OH-Gruppen der Celluloseether läuft vorzugsweise unter Wasserabspaltung ab.

[0014] Die Menge an chemischer Verbindung, die mindestens eine Aldehydgruppe und mindestens eine Säuregruppe enthält, liegt erfindungsgemäß im Bereich von 0,01 bis 0,1 mol pro mol Celluloseether.

[0015] Der besondere Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass beim Auflösen der vernetzten Celluloseether in Wasser von den erfindungsgemäß vernetzten Celluloseethern keine niedermolekulare Substanz mehr abgespalten wird, da die Estergruppe weiterhin intakt bleibt, und dass deshalb Probleme im Zusammenhang mit der toxikologischen Bedenklichkeit der Abspaltprodukte gar nicht erst auftreten können.

[0016] Als geeignete chemische Verbindung mit mindestens einer Aldehydgruppe und mindestens einer Säuregruppe kommt erfindungsgemäß bevorzugt eine Verbindung mit der allgemeinen chemischen Formel



zum Einsatz, in der X für eine zweiwertige Alkylengruppe mit 1 bis 6 C-Atomen steht, die gesättigt und gradkettig oder verzweigt sein kann, oder für eine zweiwertige gesättigte Cyclo- oder Bicycloalkylengruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder für eine zweiwertige Arylengruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, wobei diese Gruppen noch einen oder mehrere Substituenten R tragen können, die neben Wasserstoff auch Alkylreste mit bis zu 4 C-Atomen, Oxyalkylreste mit bis zu 4 C-Atomen, OH-Gruppen, Halogene, Nitrogruppen, Nitriguppen oder Mischungen von diesen sein können, und in der y entweder 0, 1 oder 2 sein kann.

[0017] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist y in der allgemeinen chemischen Formel gleich 0 und die Verbindung ist die technisch problemlos zugängliche Glyoxylsäure.

[0018] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der handelsübliche Celluloseether mit Wasser angefeuchtet oder in einem organischen Suspensionsmittel suspendiert, ohne darin in Lösung zu gehen. Der Wassergehalt des angefeuchteten Celluloseethers liegt dabei im Bereich zwischen 10 und 80 %, vorzugsweise zwischen 40 und 70 %, bei einem Gemisch aus Celluloseether und organischem Suspensionsmittel vorzugsweise zwischen 30 und 60 %, bezogen auf die eingesetzte Menge an Celluloseether.

[0019] In diese Mischung wird die chemische Verbindung mit mindestens einer Aldehydgruppe und mindestens einer Säuregruppe gegeben und über eine Zeitdauer im Bereich von 1 bis 60 min, vorzugsweise von 20 bis 40 min homogen eingearbeitet.

[0020] Die anschließende Reaktion der Aldehydgruppen und der Säuregruppen mit den OH-Gruppen der Celluloseether erfolgt bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 150°C, bevorzugt im Bereich von 60 bis 130°C, über eine Zeitdauer von 1 bis 120 min, vorzugsweise von 10 bis 90 min. Die genaue Zeitdauer ist abhängig von der Intensität des Trockenvorganges, d.h. von der Leistungsfähigkeit des Trockners.

[0021] Als organische Suspensionsmittel, in denen die Vernetzung der Celluloseether durchgeführt werden können, sind insbesondere Aceton, niedere Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, Diethylether sowie Ether mit Alkylketten mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen pro Kette geeignet, ebenso aber auch cyclische Ether wie Dihydropyran, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ethylenglycoldimethylether, Diethylenglycoldimethylether, Triethylenglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, geradkettige und verzweigte Kohlenwasserstoffe mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen sowie cyclische Verbindungen wie Cyclopentan oder Cyclohexan oder aromatische Verbindungen wie Toluol, Benzol, oder alkylsubstituierte Toluole oder Benzole.

[0022] Denkbar ist auch, im wesentlichen trockene, pulverförmige Celluloseether mit einer Lösung, bestehend dem Vernetzer in einem nucleophilen organischen Lösungsmittel oder in Wasser durch intensives Vermischen, z.B. in einem gängigen Mischaggregat, in Kontakt zu bringen.

[0023] Die oben geschilderte Umsetzung von Celluloseethern mit Aldehyd- und Säuregruppen enthaltenden niedermolekularen Stoffen führt zu Celluloseethern, die gut einrührbar sind, ohne dass Verklumpungen zu befürchten sind, bevor nach einer definierten AQV eine spürbare Viskositätsentwicklung im neutralen pH-Bereich einsetzt.

[0024] Die Länge der AQV hängt von der eingesetzten Art und Menge der Vernetzer ab und wird wesentlich beeinflusst durch die Höhe des pH-Wertes der herzustellenden Lösung. Je höher der pH-Wert, desto kürzer wird die AQV.

[0025] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, ohne auf die konkret dargestellten Ausführungsformen der Erfindung beschränkt zu sein.

#### Bestimmung der Viskosität:

[0026] In mPa·s angegebene Viskositäten werden bestimmt, indem 1,9 %ige wässrige Lösungen des entsprechenden Celluloseethers, bezogen auf den Trockengehalt unter Berücksichtigung der aktuellen Feuchte des Pulvers, mit einem Höppler-Kugelfallviskosimeter bei 20°C vermessen werden.

## Bestimmung der Anquellverzögerung (AQV):

[0027] Die Messung der AQV wird mit einem Viskosimeter der Fa. Brabender bei 20°C untersucht und softwaregestützt ausgewertet. Die Angaben in [BE] beziehen sich dabei auf Brabender-Viskositätseinheiten, die direkt zu einer entsprechenden Viskosität in mPa·s proportional sind.

[0028] Die Celluloseether werden nach folgendem Verfahren umgesetzt und für eine Brabender-Messung vorbereitet:

Eine entsprechende Menge des modifizierten Celluloseethers, die abhängt von der zu erwartenden Viskosität, wird in Wasser von unterschiedlich eingestellten pH-Werten suspendiert. Die Messung wird bei Zugabe des Celluloseethers gestartet und bei einer Startviskosität von ca.  $35 \pm 2$  BE (Brabender Einheiten) der Zeitpunkt bestimmt, an dem die Viskosität die doppelte Startviskosität überschreitet (Anquellverzögerung AQV), sowie der Zeitpunkt der maximalen Viskositätsentwicklung (Gel-Struktur) und der Zeitpunkt, zu dem die Viskosität praktisch der effektiven Endviskosität entspricht.

## Ausführungsbeispiel

## Beispiel 1

[0029] 400 g Methylhydroxyethylcellulose mit einer 60 000er Viskositätsstufe und einer Wasserfeuchte von 45 % wurden mit 200 g Eis, 2,2 g Zitronensäure, 1,84 g Natronlauge (50 % in Wasser) und 7,5 g Glyoxylsäure (50 % in Wasser) intensiv für 30 Minuten vermischt, mit einem Desintegrator zerkleinert und feucht gemahlen. Das gemahlene Produkt wurde eine Stunde lang bei einer Temperatur von 105°C getrocknet.

[0030] Das fertige Produkt hatte eine Anquellverzögerung von 4,5 min und eine Endlösezeit bis zur vollen Viskositätsentwicklung von 27 min. Eine chemische Analyse ergab, dass Glyoxylsäure nicht auswaschbar war.

## Beispiel 2

[0031] 500 g 85 %iges Isopropanol wurden in einem temperierbaren Rührgefäß vorgelegt. Dazu wurden 250 g einer lösungsmittelfeuchten Hexylethylcellulose (HEC) (ca. 100 g Trockensubstanz) gegeben und mit einem Hochleistungsrührer homogen verteilt. Dieser Mischung wurden dann 1,9 g Glyoxylsäure (50 %ig) zugegeben, wobei sich ein pH-Wert von 4,5 einstellte. Die Suspension wurde intensiv durchmischt und anschließend über eine Filternutsche abgeseugt.

[0032] Das Produkt wurde eine Stunde lang unter reduziertem Druck von 100 hPa und bei einer Temperatur von 40°C vorgetrocknet, um das Lösungsmittel zu entfernen, in einem Mischaggregat grob zerkleinert und anschließend bei 105°C eine Stunde lang

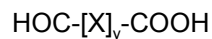
getempert. Das Produkt wurde dann auf einer geeigneten Mühle auf eine mittlere Korngröße von kleiner/gleich 250 µm gemahlen. Ergebnis: Anquellverzögerung = 5 min, Endlösezeit = 18 min.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von temporär vernetzten Celluloseethern mit klumpenfreier Einrührbarkeit und Anquellverzögerung beim Einrühren in wässrige Lösungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass Celluloseether mit freien OH-Gruppen zunächst mit chemischen Verbindungen, die mindestens eine Aldehydgruppe und mindestens eine Säuregruppe enthalten, versetzt werden und dass die Säuregruppen und Aldehydgruppen der chemischen Verbindungen dann mit den OH-Gruppen der Celluloseether zur Reaktion gebracht werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Säuregruppen und Aldehydgruppen der chemischen Verbindungen mit den OH-Gruppen der Celluloseether unter Wasserabspaltung erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als chemische Verbindung mit mindestens einer Säuregruppe und mindestens einer Aldehydgruppe eine Verbindung mit der allgemeinen chemischen Formel



eingesetzt wird, in der X für eine zweiwertige Alkylengruppe mit 1 bis 6 C-Atomen steht, die gesättigt und gradkettig oder verzweigt sein kann, oder für eine zweiwertige gesättigte Cyclo- oder Bicycloalkylengruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder für eine zweiwertige Arylengruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, wobei diese Gruppen noch einen oder mehrere Substituenten R tragen können, die neben Wasserstoff auch Alkylreste mit bis zu 4 C-Atomen, Oxyalkylreste mit bis zu 4 C-Atomen, OH-Gruppen, Halogene, Nitrogruppen, Nitrigruppen oder Mischungen von diesen sein können, und in der y entweder 0, 1 oder 2 sein kann.

4. Verfahren nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als chemische Verbindung mit mindestens einer Säuregruppe und mindestens einer Aldehydgruppe bevorzugt Glyoxylsäure eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an chemischer Verbindung, die mindestens eine Aldehydgruppe und mindestens eine Säuregruppe enthält, im Bereich von 0,01 bis 0,1 mol pro mol Celluloseether liegt, vorzugsweise von 0,02 bis 0,08 mol pro mol Celluloseether.

6. Verfahren nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Aldehydgruppe und der Säuregruppe mit den OH-Gruppen der Celluloseether in Wasser oder in einem organischen Suspensionsmittel erfolgt, wobei der Celluloseether in dem Wasser oder in dem Suspensionsmittel nicht gelöst wird.

7. Verfahren nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Celluloseether mit freien OH-Gruppen Methylcellulose, Ethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose oder Ethylhydroxyethylcellulose eingesetzt werden.

8. Verfahren nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Versetzen der Celluloseether mit der Verbindung, die mindestens eine Aldehydgruppe und mindestens eine Säuregruppe enthält, bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 80°C, vorzugsweise von 0 bis 60°C, besonders bevorzugt von 0 bis 40°C, über eine Zeitdauer im Bereich von 10 bis 60 min, vorzugsweise von 20 bis 40 min erfolgt.

9. Verfahren nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Säuregruppen und der Aldehydgruppen mit den OH-Gruppen der Celluloseether bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 150°C, vorzugsweise von 60 bis 130°C, über eine Zeitdauer im Bereich von 1 bis 120 min, vorzugsweise von 10 bis 90 min, besonders bevorzugt von 10 bis 60 min, erfolgt.

10. Verfahren nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Suspensionsmittel, in denen das Versetzen der Celluloseether mit der chemischen Verbindung, die mindestens eine Aldehydgruppe und mindestens eine Säuregruppe enthält, erfolgt, insbesondere Aceton, niedere Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, Diethylether sowie Ether mit Alkylketten mit bis zu 8 C-Atomen pro Kette eingesetzt werden oder cyclische Ether wie Dihydropyran, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ethylenglycoldimethylether, Diethylenglycoldimethylether, Triethylenglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether oder geradkettige und verzweigte Kohlenwasserstoffe mit bis zu 12 C-Atomen oder cyclische Verbindungen wie Cyclopentan oder Cyclohexan oder aromatische Verbindungen wie Toluol, Benzol, oder alkylsubstituierte Toluole oder Benzole.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen