[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 74026

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 10 10 1987

(51) Kv.lk.⁴/Int.Cl.⁴ C 08 B 11/12

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus – Patentansökning 833497
(22) Hakemispäivä – Ansökningsdag 28.09.83
(23) Alkupäivä – Giltighetsdag 28.09.83
(41) Tullut julkiseksi – Blivit offentlig 31.03.84
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. – Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.08.87
(86) Kv. hakemus – Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus – Begärd prioritet 30.09.82
Saksan liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) P 3236158.0 Toteennäytetty-Styrkt

(71) Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main, Saksan liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE)

(72) Eberhard Perplies, Walluf, Utz-Hellmuth Felcht, Bad Soden/Neuenhain, Saksan liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä selluloosan eetteröimiseksi monokloorietikkahappoalkyyliestereillä - Förfarande för företring av cellulosa medelst monoklorättikasyraalkylestrar

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää selluloosan eetteröimiseksi monokloorietikkahappoalkyyliestereillä. Keksinnön mukaisesti valmistetaan vesiliukoista natriumkarboksimetyyliselluloosaa (NaCMC) eetteröimällä selluloosaa monokloorietikkahappoalkyyliestereillä alkalisessa, vähintään yhtä orgaanista liuotinta sisältävässä vesidispersiossa. Tällöin selluloosa tehdään ensin alkaliseksi alkalisessa vesidispersiossa, joka mahdollisesti jo sisältää orgaanista liuotinta. Sitten annetaan alkaliselluloosan reagoida pääasiassa eetteröintiaineen monokloorietikkahappoalkyyliesterin kanssa orgaanisen liuottimen läsnäollessa. Tällä tavoin voidaan myös valmistaa NaCMC-perustaisia sekaeettereitä.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för företring av cellulosa med monoklorättiksyra-alkylestrar. Enligt uppfinningen framställs vattenlöslig natriumkarboximetylcellulosa (NaCMC) genom företring av cellulosa med monoklorättiksyra-alkylester i en alkalisk dispersion i vatten innehållande minst ett organiskt lösningsmedel. Därvid alkaliseras cellulosan först i en alkalisk dispersion i vatten, vilken eventuellt redan innehåller ett organiskt lösningsmedel. Sedan omsätts alkalicellulosan huvudsakligen med företringsmedlet monoklorättiksyra-alkylester i närvaro av ett organiskt lösningsmedel. På detta sätt kan även framställas blandetrar på basis av NaCMC.

Menetelmä selluloosan eetteröimiseksi monokloorietikkahappoalkyyliestereillä

Keksintö koskee menetelmää vesiliukoisen natriumkarboksimetyyliselluloosan (NaCMC) valmistamiseksi eetteröimällä selluloosaa monokloorietikkahappoalkyyliesterillä.

Ominaisuuksiensa ansiosta vesiliukoiset selluloosaeetterit ovat käytännössä saaneet vankan jalansijan monilla käyttöalueilla ja tähän ovat myötävaikuttaneet mm. niiden viskositeettiominaisuudet, vedenpidätyskyky, pinta-aktiivisuus, kalvonmuodostuskyky ja liimauskyky. Näistä selluloosaeettereistä tunnetuimpiin kuuluu NaCMC, johon kuitenkin yleensä lasketaan myös selluloosasekaeetterit, joissa päästituentin muodostavien ionisten natriumkarboksimetyyliryhmien (NaCM) ohella on myös ei-ionisia substituentteja kuten metyyli-, hydroksietyyli- ja/tai hydroksipropyyliryhmiä. Esimerkkejä sekaeettereistä ovat NaCMMC, NaCHMEC ja NaCMMHPC. Tätä NaCMC:tä käytetään esim. seuraavilla teknisillä aloilla ja tuotteissa: pesuaineiden valmistus, öljynporaus, kaivostyö, tekstiiliteollisuus, paperinvalmistus, liima- ja sivelyaineet, elintarvikkeet, kosmetiikka ja farmasia.

Tekniikan tasolla tunnetaan jo joukko jaksottaisia tai jatkuvatoimisia valmistusmenetelmiä (ks. esim. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 4. painos, osa 9 (Butadien - Cytostatika), 1975, hakusana "Celluloseäther", s. 203 - 204), joiden olennaiset alkuperusteet ovat

- eetteröinnin suorittaminen emäksisessä vesiväliaineessa tai
- eetteröinnin suorittaminen emäksisessä vettä ja lisäksi orgaanista liuotinta kuten isopropanolia tai tert.-butanolia sisältävässä väliaineessa (liete, dispersio).

Kummassakin menetelmävaihtoehdossa voidaan eetteröintiaineena käyttää vapaata monokloorietikkahappoa tai jotakin sen suoloista (useimmiten natriummonoklooriasetaattia). Näiden eetteröintiaineiden vaihtoehtoina vastaavat esterit

ovat myös jo tunnettuja.

DE-hakemusjulkaisussa 20 62 245 (= US-patenttijulkaisu 3 705 890) tai DE-kuulutusjulkaisussa 25 56 754 (= US-patenttijulkaisu 4 097 667) annetaan selluloosan tai selluloosajohdannaisten kuten selluloosaeetterien reagoida kloorimuurahaishappoesterien kanssa emäksen läsnäollessa, jolloin esterit yleensä reagoivat bifunktionaalisesti ja muodostavat veteen liukenemattomia reaktiotuotteita.

Alkali-CMC:n valmistusmenetelmässä US-patenttijulkaisun 3 900 463 mukaan annetaan ensin selluloosan ja alkalimonoklooriasetaatin ja monokloorietikkahappoalkyyliesterin muodostamasta ryhmästä valitun eetteröintiaineen reagoida liuotinsysteemissä, joka muodostuu vedestä ja vähintään yhdestä orgaanisesta liuottimesta, niin kauan, että eetteröintiaine on jakautunut tasaisesti selluloosamassaan. Eetteröintiaineita käytetään 0,4 - 2,0 moolia selluloosamoolia kohti. Vasta tämän primäärisen eetteröintiaineen kanssa sekoittamisen jälkeen suoritetaan alkalointi vähintään kahdella moolilla alkalihydroksidia kloorietikkahappoesterimoolia kohti sekä varsinainen eetteröintireaktio. Orgaanisina liuottimina tulevat kysymykseen alkan(C_2-C_4)olit, -diolit ja -triolit, alk(C_1-C_4)oksialkanolit, aromaattiset hiilivedyt tai dialkyyli(C_1-C_4)ketonit. Liuotinsysteemin käyttömäärä on vähintään 2 paino-osaa, mieluummin 6 - 16 paino-osaa selluloosan paino-osaa kohti. Ensimmäisen vaiheen reaktioaika on n. yksi tunti lämpötilassa alle 40 °C, jonka jälkeen alkaloidaan suunnilleen samassa lämpötilassa ja saman pituisen ajan; varsinainen eetteröintireaktio suoritetaan 60 - 80 °C:ssa useita tunteja. Alkalimonoklooriasetaatteihin verrattuna monokloorietikkahappoesterien käytön erityisetuja ovat a) parempi liukoisuus orgaanisiin liuottimiin, b) suurempi reaktioaktiivisuus ja c) suurempi reaktioselektiivisyys sekä d) niiden orgaanisten liuottimien pienempi tarve. NaCMC-tyyppien, jotka on valmistettu käyttämällä estereitä eetteröintiaineena, viskositeetit ovat (tiedot esimerkeistä 24 - 27) 1 %:isessa vesiliuoksessa 106 - 180 mPas ja DS-arvot 0,70 - 1,06.

Mutta toteutettaessa käytännössä viimeksi mainitusta US-patenttijulkaisusta tunnettua menettelyä osoittautuu kuitenkin, että myöhempi alkalointi aiheuttaa reagoineen eetteröintiaineen saannon hukkaa. Tämä johtuu mahdollisesti siitä, että myöhemmässä alkaloinnissa reagoivan monokloorietikkahappoalkyyliesterin ja alkalointiaineen sivureaktioiden mahdollisuus on suurempi kuin alkaliselluloosan kanssa ennen eetteröintivaihetta. Lisäksi tämän US-patenttijulkaisun menetelmässä ei ole mahdollista tuottaa NaCMC:tä, jonka viskositeetti on erittäin suuri, esim. 50 000 mPas, 100 000 mPas tai suurempi 1,8 %:isessa vesiliuoksessa Höpplerin mukaan 20 °C:ssa. Tämä ei liioin ole mahdollista muissakaan yllä mainituissa NaCMC:n valmistusmenetelmissä eikä myöskään koejärjestelyssä, jossa suojataan inerttikaasulla kuten typellä.

Keksinnön mukainen menetelmä vesiliukoisen natriumkarboksimetyyliselluloosan valmistamiseksi eetteröimällä selluloosaa monokloorietikkahappoalkyyliestereillä alkalisessa, vähintään yhtä orgaanista liuotinta sisältävässä vesidispersiossa mahdollistaa mahdollisimman suuren substituutiosaannon ja myös äärimmäisen suuren viskositeetin omaavien NaCMC-tyyppien valmistuksen.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että

a) selluloosa alkaloidaan alkalisessa, valinnaisesti orgaanista liuotinta sisältävässä vesidispersiossa ja sitten

b) annetaan alkaliselluloosan reagoida eetteröintiaineen, monokloorietikkahappoalkyyliesterin kanssa, mahdollisesti yhdessä muiden neutraalien eetteröintiaineiden kanssa, jolloin monokloorietikkahappoalkyyliesterin alkyyliryhmät edullisesti ovat C_1-C_4-alkyyliryhmiä.

Monokloorietikkahappoalkyyliestereinä käytetään edullisesti monokloorietikkahappometyyliesteriä, -etyyliesteriä tai isopropyyliesteriä. Nämä yhdisteet ovat tunnettuja ja ne ovat normaaliolosuhteissa intensiivisesti haisevia nesteitä, joiden sulamispisteet (sp.) ovat alle n. -25 °C ja

kiehumispisteet (kp.) yli n. 130 °C. Yhdisteisiin, jotka käsite "vesiliukoinen NaCMC" kattaa, eivät kuulu vain yhdenlaisia substituentteja sisältävät NaCMC-tyypit, vaan myös sekaeetterit, joissa on pääasiallisesti, ts. vähintään 75 paino-% ionisia natriumkarboksimetyyliryhmiä, ja näiden lisäksi myös ei-ionisia substituentteja kuten metyyli-, hydroksietyyli- ja/tai hydroksipropyyliryhmiä tai myös muita ionisia substituentteja kuten sulfonihappoetyyli-, fosfonihappometyyli- tai N,N-dialkyyliaminoetyyliryhmiä.

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa jaksoittaisena tai myös jatkuvatoimisena selluloosaeetterikemiassa tunnetussa laitteistossa (esim. vatkaimessa, sekoituskattilassa tai heittosekoittimessa). Kun reaktioseoksen lämpötila valitaan niin korkeaksi, että se on orgaanisen liuottimen, eetteröintiaineen ja veden muodostaman seoksen kiehumispisteen yläpuolella, on suositeltavaa toteuttaa keksinnön mukainen menetelmä painelaitteistossa; käytettäessä jo normaaliolosuhteissa (normaalipaine, huoneen lämpötila) kaasumaisia reaktiokomponentteja toimitaan myös tavallisesti painelaitteistolla (esim. valmistettaessa sekaeettereitä, jolloin toisena eetteröintiaineena käytetään eteenioksidia). Seuraavissa toteutuksissa ilmoitetut komponenttimäärät tarkoittavat vain reaktiossa tarvittavien komponenttien määrien summaa eetteröintivaiheen alussa. Tämän jälkeen, esim. alkalointivaiheen jälkeen, osa selluloosasta ja alkalimetallihydroksidista on jo alkaliselluloosan muodossa; tai alkalimetallihydroksidin määrä ei kulu vain itse eetteröintireaktioon, vaan osaksi myös monokloorietikkahappoalkyyliesterien hydrolysoimiseen.

Selluloosana käytetään joko luonnonselluloosaa kuten puuvillalintteriä tai puuselluloosaa tai regeneroitua selluloosaa kuten selluloosahydraattia; ennen reaktiota on selluloosan hiukkaskoon oltava mikäli mahdollista pienempi kuin n. 2,5 mm, erityisesti pienempi kuin n. 1 mm, jolloin tämä hiukkaskoko voidaan saavuttaa jauhamalla pitkäkuituisempana saatavissa oleva selluloosa "jauheeksi".

Alkaloinnin emäksenä käytetään mieluiten alkalime-

tallihydroksidia - tavallisesti NaOH:ta, mutta myös KOH:ta ja LiOH:ta - kiinteänä tai alkalimetallihydroksidin vesiliuoksena (konsentraationa esim. 20 - 50 paino-%). Käytettäessä emäksenä alkalimetallihydroksideja niiden määrä on yleensä 1,0 - 8,0 moolia, erityisesti 1,3 - 6,0 moolia selluloosamoolia kohti (anhydro-D-glukoosiyksiköksi laskettuna). Eetteröintiaineen, joka pääasiassa muodostuu monokloorietikkahappoalkyyliesteristä, mutta sekaeettereitä valmistettaessa myös sellaisista yhdisteistä kuin metyylikloridi, eteenikloridi, propeenioksidi, kloorietaanisulfonihappo, kloorimetaanifosfonihappo tai 1-N,N-dietyyliamino-2-kloorietaani, määrä on mieluiten 0,4 - 5,0 moolia, erityisesti 0,5 - 2,5 moolia selluloosamoolia kohti. Vedestä ja sopivasta veteen sekoittuvasta, erityisesti vesiliukoisesta orgaanisesta liuottimesta kuten isopropanolista tai tert.-butanolista muodostuvan liuotinseoksen määrä on 3 - 25 paino-osaa selluloosan paino-osaa kohti, jolloin tämän seoksen veden osuus yleensä on 3 - 40 paino-%, tämän veden osuuden on tällöin oltava 2,5 - 25 moolia selluloosamoolia kohti. Usein voi olla eduksi käyttää liuottimena alkoholityyppiä, jota myös muodostuu käytetyn monokloorietikkahappoalkyyliesterin hydrolyysissä. Orgaanisena liuottimena voidaan käyttää esim. isopropanolia, kun eetteröintiaineena käytetään monokloorietikkahappoisopropyyliesteriä, jolloin käytetyn alkoholin ja veden työstössä muodostuu yhtenäisiä fraktioita, jotka on helppo palauttaa prosessiin.

Keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamiseksi käytännössä on sopivaa alkaloida selluloosa jo orgaanisen liuottimen, veden ja alkalimetallihydroksidin seoksessa, jonka jälkeen lisätään eetteröintiaine (tai aineet) yhdessä tai useammassa vaiheessa eetteröintiaineen tai -aineiden laadusta riippuen. Mutta on myös mahdollista alkaloida ilman orgaanista liuotinta, jolloin tämä lisätään eetteröintivaiheessa (-vaiheissa). Tavallisesti sekoitetaan hyvin kaikissa vaiheissa. Erillinen alkalointivaihe toimii tavanomaisesti huoneen lämpötilassa (0 °C:sta ylöspäin, erityisesti 15 - 35 °C) ja eetteröinti tapahtuu erityisen hyvin lämpö-

tilassa 30 - 120 °C, erityisesti 85 °C:seen saakka. Alkalointivaiheessa tarvittava aika on tavallisesti n. 15 - 60 minuuttia ja eetteröintivaiheessa reaktiolämpötilasta riippuen 30 minuutista neljään tuntiin. Erotuslaitteessa (esim. lingossa) raakatuotteesta poistetaan, mieluiten happolisäyksen jälkeen reagoimatta jääneen emäksen neutraloimiseksi, ensin nestekomponenttien pääosa ja sitten uutetaan valinnaisesti kiinnittyneiden suolojen poistamiseksi. Lopuksi kuivataan ja valinnaisesti jauhetaan, sekoitetaan mukaan muita komponentteja tai mahdollisesti myös rakeistetaan. Nämä työstö-, puhdistus- ja jälkikäsittelymenettelyt ovat tavanomaisia selluloosaeetterikemiassa ja siten ne eivät kaipaa tarkempaa selitystä.

Monokloorietikkahappoalkyyliesterien käyttöön eetteröintiainekomponentteina vesiliukoisen NaCMC:n valmistuksessa liittyy seuraavia etuja:

- Selluloosamolekyylien substituution tasaisuus on vähintään yhtä hyvä kuin eetteröintiaine monokloorietikkahapolla saavutettavissa oleva ja selvästi parempi kuin natriummonoklooriasetaatilla saavutettavissa oleva.
- Voidaan usein havaita viskositeetteja, jotka ovat selvästi yli 100 000 mPas (1,8 %:isena vesiliuoksena Höpplerin mukaan). Yleensä nämä suuret viskositeetit eivät pienene suolojen vesiliuoksissakaan.
- Eetteröintiaine voidaan varastoida ja käsitellä vaikeuksitta ja turvallisesti, ts. se ei ole erityisemmin kylmänarka (sp. alle -25 °C) eikä helposti haihtuva (kp. yli 130 °C) ja lisäksi sen syövytys- ja korrodoimiskyky on pienempi kuin vapaalla hapolla.
- Se voidaan vaikeuksitta lisätä (annostaa) reaktioseokseen, koska pH-arvon paikallinen aleneminen happamalla alueella ei ole mahdollinen kuten lisättäessä monokloorietikkahappoa. Tällainen pH-arvon siirtyminen happamalla alueella on jo sinänsä ei-toivottua, koska se toisaalta johtaa selluloosamolekyylien muodostamien polymeeriketjujen pilkkoutumiseen ja siten viskositeetin alenemiseen ja toisaalta muodostuneen alkaliselluloosan hajoamiseen.

- Verrattuna reaktioihin, joissa ensin sekoitetaan eetteröintiaineeseen ja sitten alkaloidaan, saavutetaan parempi substituutiosaanto käytetyn eetteröintiaineen moolia kohti ja muodostuu vähemmän sivutuotteita (esim. glykolihappoa/ natriumglykolaattia), jotka reaktion päätyttyä vain vaivoin ovat poistettavissa orgaanisen liuottimen ja veden muodostamasta seoksesta.

Seuraavissa esimerkeissä paino-osien ja tilavuusosien suhde on kg = dm^3 ja prosenttiarvot ovat painon mukaan. Ilmoitetut viskositeettiarvot määritettiin Höppler-kuulaviskosimetrillä 1,8 %:isessa vesiliuoksessa 20 °C:ssa (lähtöaineena kuiva selluloosaeetteri) tai rotaatioviskosimetrillä 1 %:isessa vesiliuoksessa 20 °C:ssa käyttäen leikkuukaltevuutta $\tau \times D = 10^1$. "DS" on substituutioaste, ts. substituoitujen OH-ryhmien keskimääräinen lukumäärä anhydro-D-glukoosiyksikköä kohti; selluloosalla se on alueella 0,0 - 3,0. Suolavedenkestävyys (SK-arvot) määritettiin vertaamalla näytteen viskositeettia NaCl-vesiliuoksessa vastaavaan arvoon vesiliuoksessa, jolloin viskositeetin kasvua pidetään erittäin hyvänä, viskositeettiarvon pysymistä samana pidetään hyvänä ja lievää laskua pidetään tyydyttävänä ja voimakasta laskua vähemmän sopivana. Näytteen veteen liukenematon jäännös (VLJ-arvot) määritettiin gravimetrisesti ja ilmoitettiin prosentteina.

Esimerkki 1 ja vertailuesimerkit V1 ja V2

Sekoitusastiassa sekoitettiin 691 paino-osaa (13,1 paino-osaa selluloosan paino-osaa kohti) 87 %:ista vettä sisältävää isopropanolia ja 53 paino-osaa puuselluloosaa, jonka keskipolymerointiaste oli 1150 (jauhettu olennaisesti hiukkaskokoon alle 0,5 mm) sekä 34,5 paino-osaa NaOH:ta (2,8 moolia selluloosamoolia kohti). Tämä alkalointi suoritettiin 30 minuuttia 20 °C:ssa. Sitten lisättiin 54,7 paino-osaa monokloorietikkahappoisopropyyliesteriä (1,3 moolia selluloosamoolia kohti). Kahdessa rinnakkaiskokeessa käytettiin eetteröintiaineena monokloorietikkahappoa (V1) ja natriummonoklooriasetaattia (V2) samoina moolimäärinä, mutta vertailuesimerkin V2 alkaloinnissa pienennettiin kuiten-

kin NaOH:n moolinen käyttömäärä 1,5 mooliin. Kukin reaktioseos lämmitettiin 30 minuutin kuluessa 66 °C:seen ja annettiin olla tässä lämpötilassa 60 minuuttia. Reaktiodispersioista otettiin näyte jo 10 minuutin kuluttua ja sitten jatkuvasti kymmenen minuutin välein ja määritettiin NaCMC:n DS. Tällöin osoittautui, että eetteröintiaineena käytetty suola reagoi n. 70 minuuttiin saakka (kuumennuksen aloittamisesta laskettuna) selvästi nopeammin kuin happo- tai esterivaihtoehto. Noin 30 - 40 minuutin kuluttua yllä kuvatuissa reaktio-olosuhteissa DS:n havaittiin olevan osaksi n. 50 % suurempi ja sitten DS läheni hyvin nopeasti raja-arvoa. Käytettäessä esteriä eetteröintiaineena substituutio tapahtui ilmeisesti tasaisemmin, jolloin n. 70 minuutin kuluttua substituution jatkuminen on vielä mahdollista ja saavutettavissa olevat DS-arvot ovat kolmesta vaihtoehdosta suurimmat. Käytettäessä happoa substituution kulku on n. 30 - 60 minuutin aikana samanlainen kuin esterillä, mutta saavutettavissa olevat substituutioasteet ovat hieman korkeampia. Käytettäessä isopropyyliesterin asemasta metyyli- tai etyyliesteriä voidaan havaita lähes identtinen substituution kulku.

Taulukko 1

Eetteröintiaine	Substituutioaste (DS) eetteröinnin kestettyä tietyn ajan (min)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Natriummonokloori-asetaatti	0,06	0,25	0,60	0,70	0,75	0,78	0,80	0,85	0,85
Monokloorietikkahappo	0,05	0,16	0,43	0,56	0,67	0,72	0,78	0,86	0,87
Monokloorietikkahappo-isopropyyliesteri	0,03	0,22	0,38	0,53	0,63	0,67	0,82	0,88	0,92

Esimerkit 2 - 10

Sekoitusastiaan, jossa oli 87 %:ista vettä sisältävää isopropanolia, lisättiin selluloosaa, jonka keskimääräinen hiukkaskoko oli alle 0,5 mm (jauhatuksen jälkeen). Esimerkeissä 4, 7 ja 10 sekoitusastia evakuoitiin useita kertoja ja seoksen päälle johdettiin typpisuoja. Sitten lisättiin NaOH:ta liuoksena tai kiinteänä ja alkaloitiin 30 minuuttia 20 °C:ssa. Eetteröintiaine monokloorietikkahappo-isopropyyliesteri imettiin lievässä vakuumissa mitta-astiasta sekoitusastiaan ja dispersiota - esimerkeissä 4, 7 ja 10 typpisuojan uudistamisen jälkeen - kuumennettiin 30 minuutin aikana 66 °C:seen ja annettiin olla tässä lämpötilassa 60 minuuttia. Esimerkeissä 2, 5 ja 8 dispersioon annosteltiin 15 %:ista H_2O_2-vesiliuosta viskositeetin laskemiseksi ja lopuksi seoksen annettiin jälkireagoida 30 minuuttia. Kun oli jäähdytetty 40 °C:seen kaikissa esimerkeissä neutraloitiin 0,5 - 1 tilavuusosalla jääetikkaa pH-arvoon n. 8 ja muodostunut NaCMC eristettiin, pestiin puhtaaksi ja kuivattiin. Esimerkkien käyttömäärät ja tulokset ilmenevät seuraavasta taulukosta. Käytetyistä selluloosatyypeistä mainittakoon seuraavaa:

Tyyppi A: Puuselluloosa, keskimääräinen polymerointiaste 550,

Tyyppi B: Puuvillalintteri, keskimääräinen polymerointiaste 2500,

Tyyppi C: Puuselluloosa, keskimääräinen polymerointiaste 1600.

NaOH käytettiin joko 50 %:isena vesiliuoksena (tapa X) tai kiinteänä (tapa Z). Vesimäärää ilmaisevat arvot on saatu 87 %:isen isopropanolin ja NaOH-vesiliuoksen arvoista.

Verrattuna tunnettujen menetelmien avulla valmistettuihin, hyvistä erittäin hyviin vaihteleviin NaCMC-kauppatuotteisiin keksinnön mukaisen menetelmän avulla valmistettujen NaCMC-tyyppien suolavedenkestävyys on yhtä hyvä ja osittain parempikin ja esimerkeissä 4 ja 7 niiden viskositeettiarvot ovat selvästikin suurempia kuin tähän saakka

tunnetut suurimmat arvot n. 50 000 (1,8 %:isessa liuoksessa) tai 4000 (1 %:isessa liuoksessa). Vesiliuokset ovat yhtä kirkkaita kuin kauppatuotteet, joiden laatu vaihtelee hyvästä erittäin hyvään. Veteen liukenemattomat jäännökset olivat tavanomaista luokkaa ja ottaen huomioon saavutettavissa olevien äärimmäisen suurien viskositeettien suoman edun, jäännökset ovat merkityksettömiä.

Taulukko 2

Esimerkki	Kohteena	
	Eetteröintiaste	Viskositeetti
2	pieni	pieni
3	pieni	keskink.
4	pieni	suuri
5	keskink.	pieni
6	keskink.	keskink.
7	keskink.	suuri
8	suuri	pieni
9	suuri	keskink.
10	suuri	suuri

Taulukko 2 (jatkoa)

Esim.	Käyttömäärät										
	Vesip. 87 %:inen isopropanoli		Vesimäärä mol/mol selluloosa	Selluloosa		NaOH			Monokloori-etikkahappo-isopropyyli-esteri		15 %:inen H_2O_2-vesiliuos PO
	TO	PO/PO selluloosa		Tyyppi	Määrä PO	Tapa	Määrä PO	Määrä mol/mol selluloosa	Määrä PO	Määrä mol/mol selluloosa	
2	450	12,3	18,58	A	30,0	X	27,90	2,0	14,30	0,50	4,0
3	450	12,3	18,16	A	30,0	X	25,10	1,8	19,00	0,80	-
4	455	12,4	14,55	B	30,0	Z	12,55	1,8	19,00	0,80	-
5	432	12,3	19,58	A	28,8	X	33,50	2,5	27,50	1,25	4,6
6	450	12,3	18,58	A	30,0	X	27,90	2,0	21,40	0,90	-
7	460	12,5	14,71	B	30,0	Z	15,40	2,3	23,75	1,10	-
8	435	12,5	14,70	A	28,4	Z	27,70	4,2	45,00	2,00	5,6
9	435	12,5	14,70	C	28,4	Z	27,70	4,2	45,00	2,00	-
10	435	12,5	14,70	B	28,4	Z	27,70	4,2	45,00	2,00	-

TO = tilavuusosaa PO = paino-osaa

Taulukko 2 (jatkoa)

	NaCMC:n ominaisuudet				
Esim.	DS	Viskositeetti		Suolaveden kestävyys (sk)	Veteen liukenematon jäännös (VLJ)
		1,8 %:inen liuos	1 %:inen liuos		
2	0,40	27	-	erittäin hyvä	0,60
3	0,67	270	-	erittäin hyvä	0,75
4	0,67	370000	12700	riittävä	2,20
5	0,91	14	-	hyvä	0,64
6	0,73	230	-	erittäin hyvä	0,59
7	0,81	310000	9400	riittävä	0,54
8	1,23	23	-	hyvä	0,96
9	1,17	6530	-	hyvä	1,10
10	1,30	22340	-	hyvä	1,20

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vesiliukoisen natriumkarboksimetyyliselluloosan valmistamiseksi eetteröimällä selluloosaa monokloorietikkahappoalkyyliestereillä alkalisessa, vähintään yhtä orgaanista liuotinta sisältävässä vesidispersiossa, t u n n e t t u siitä, että

a) selluloosa alkaloidaan alkalisessa, valinnaisesti orgaanista liuotinta sisältävässä vesidispersiossa ja sitten

b) annetaan alkaliselluloosan reagoida eetteröintiaineen, monokloorietikkahappoalkyyliesterin kanssa, mahdollisesti yhdessä muiden neutraalien eetteröintiaineiden kanssa, jolloin monokloorietikkahappoalkyyliesterin alkyyliryhmät edullisesti ovat C_1-C_4-alkyyliryhmiä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monokloorietikkahappoalkyyliesterinä käytetään monokloorietikkahappometyyliesteriä, -etyyliesteriä tai -isopropyyliesteriä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheen b) alussa reaktioseoksessa on selluloosamoolia kohden 1,2 - 8,0 moolia alkalimetallihydroksidia, 0,4 - 5,0 moolia eetteröintiainetta ja 3 - 25 moolia vettä, ja selluloosan paino-osaa kohden 6 - 25 paino-osaa veden ja orgaanisen liuottimen muodostamaa liuotinseosta.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaanisena liuottimena käytetään isopropanolia ja eetteröintiaineena monokloorietikkahappoisopropyyliesteriä.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukaisen menetelmän käyttö eetterin valmistukseen, jonka viskositeetti 1,8 %:isessa vesiliuoksessa on vähintään 50 000 mPas.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av vattenlöslig natriumkarboximetylcellulosa genom företring av cellulosa med monoklorättikssyraalkylestrar i en alkalisk vattendispersion, vilken innehåller åtminstone ett organiskt lösningsmedel, k ä n n e t e c k n a t därav, att

a) cellulosan alkaliseras i en alkalisk vattendispersion, vilken eventuellt innehåller ett organiskt lösningsmedel, och därefter

b) omsätts alkalicellulosan med företringsmedlet monoklorättikssyraalkylester, eventuellt tillsammans med andra neutrala företringsmedlen, varvid alkylgrupperna i monoklorättikssyraalkylestern företrädesvis är C_1-C_4-alkylgrupper.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att som monoklorättikssyraalkylester används monoklorättikssyrametylester, -etylester eller -isopropylester.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionsblandningen i början av steget b) per mol cellulosa uppvisar 1,2 - 8,0 mol alkalimetallhydroxid, 0,4 - 5,0 mol företringsmedel och 3 - 25 mol vatten och per viktdel cellulosa 6 - 25 viktdelar av lösningsmedelblandningen av vatten och det organiska lösningsmedlet.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att som organiskt lösningsmedel används isopropanol och som företringsmedel monoklorättikssyraisopropylester.

5. Användning av ett förfarande enligt något av patentkraven 1 - 4 vid framställning av en eter som i 1,8 %:ig vattenlösning uppvisar en viskositet av åtminstone 50 000 mPas.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: EP 23292 (C 08 B 1/08).
Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 329 499 (C 08 b 11/12).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 678 031 (C 08 b 11/00), 3 900 463 (C 08 B 11/00).
Muita julkaisuja:-Andra publikationer:
Chem. Abstr. vol. 84, nro 20, viite 137472j.