

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08B 11/20 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99813715.4

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1269841C

[22] 申请日 1999.11.15 [21] 申请号 99813715.4

[30] 优先权

[32] 1998.11.27 [33] DE [31] 19854770.6

[86] 国际申请 PCT/EP1999/008779 1999.11.15

[87] 国际公布 WO2000/032636 德 2000.6.8

[85] 进入国家阶段日期 2001.5.25

[71] 专利权人 沃尔夫瓦尔斯罗德有限公司

地址 德国瓦尔斯罗德

[72] 发明人 H·施莱斯格

审查员 朱 芳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 周慧敏

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

制备低粘性水溶性的纤维素醚的方法

[57] 摘要

公开了将高粘性纤维素醚用过氧化氢氧化降解制备低粘性水溶性纤维素醚的方法,在该方法中将高粘性纤维素醚与过氧化氢水溶液在温度为 65 – 125℃进行强烈混合,混合比是这样选择的,即使过氧化氢含量为干纤维素醚量的 0.1 – 10% (重量),混合物的含固量不低于混合物总量的 25% (重量)。然后将此混合物在温度为 65 – 125℃维持运动直至至少约 90%的过氧化氢消耗完。

1. 通过用过氧化氢对高粘性的纤维素醚进行氧化降解制备低粘性的水溶性纤维素的方法，其特征在于，将高粘性的纤维素醚与过氧化氢水溶液在 65 - 125℃ 进行强烈的混合，其中混合比是这样选择，即使基于
- 5 干纤维素醚的过氧化氢含量为 0.1 ~ 10 % 重量，基于混合物总量的混合物含固量不低于 25 % 重量和将此混合物在温度为 65 - 125℃ 保持搅动至过氧化氢至少消耗约 90 %；

其中，所述高粘性的纤维素醚是含固量为基于纤维素醚和溶剂总量的 35 - 80 % 重量的高分子纤维素醚；

- 10 所述水溶性纤维素是甲基纤维素，甲基羟乙基纤维素，疏水改性的甲基羟乙基纤维素，甲基羟丙基纤维素，羟丙基纤维素或它们的混合物和使用在洗涤和分离后得到的纤维素醚的水潮湿的滤饼。

2. 按权利要求 1 的方法，其特征在于，与过氧化氢水溶液的混合是逐步进行的。

- 15 3. 按权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，将混合物在温度为 75 - 100℃ 保持搅动。

4. 按权利要求 1 或 2 的制备低粘性水溶性纤维素醚的方法，其特征在于，使用含固量为基于纤维素醚和溶剂总量的 40 - 55 % 重量的高分子纤维素醚。

- 20 5. 按权利要求 1 或 2 的制备低粘性水溶性纤维素醚的方法，其特征在于，在降解反应之前，之中或之后通过与 pH 值为 5 至 12 的水溶液混合和任选地含有为降解反应所需的溶解的过氧化氢，将混合物的 pH 值调节至大于 4.5。

- 25 6. 按权利要求 1 或 2 的制备低粘性水溶性纤维素醚的方法，其特征在于，水溶性纤维素醚是甲基羟乙基纤维素或甲基羟丙基纤维素和使用在洗涤和分离后得到的纤维素醚的水潮湿的滤饼。

制备低粘性水溶性的纤维素醚的方法

纤维素醚的工艺性能强烈的取决于其溶液的粘度。虽然用中等分子
5 子量加工的主要是中粘度纤维素醚,但还有高-和低粘度纤维素醚也具有重要性。

与中和高粘性的纤维素醚相比低粘性纤维素具有低的分子量,它基本上可用两种不同方法制备。或用低分子量的碱性纤维素作原料和将其醚化,或将已形成的纤维素醚降解至所需分子量。

10 如果用低分子的碱性纤维素作原料和由此通过醚化制备纤维素醚,那么会使以后的精制过程造成困难。纤维素醚含有大量短链部分,它与洗涤介质强烈膨胀或被洗出来。

第二个论及的将较高分子的纤维素醚降解成低分子的,低粘性的纤维素醚可能的方法可通过氧化剂的作用,例如次氯酸盐或过氧化氢进
15 行。

高粘性纤维素醚的氧化降解可在精制过程以后进行。这样在洗涤时可避免洗涤损失造成的和困难。

以下列出的文件指出有关目前应用的高粘性的纤维素醚在醚化和洗涤后进行降解的方法:

20 Dow 化学公司的 DE 2 016 203 要求了一种用过氧化氢降低纤维素醚粘度的方法。在此方法中将基本上干的,自由流动的含水小于 5% (重量) 的纤维素醚与 10% - 50% (重量) 的过氧化氢溶液混合和将得到的混合物从 50℃ 加热到 150℃。

25 Kalle AG 公司的 DE 1 543 116 要求了一种用高粘性的纤维素醚与过氧化氢通过氧化降解制备低粘性的纤维素醚的方法。此方法的特征在于,将高粘性的纤维素醚与过氧化氢水溶液混合,在此混合物的水含量不要超过总量的 75% (重量)。然后将此混合物在温度为 100℃ - 250℃ 干燥至过氧化氢消耗光。水份和过氧化氢的损失过程和粘度的降低几乎是平行的。

30 对此方法共同的是,直接从降解反应得到干粉状或粒状的低粘度的纤维素醚。或是在降解前进行干燥和在很小的含水量加工,或由湿的产品进行加工使其成很小的含湿量。粘度损失过程几乎平行于潮湿度损

失。

本任务是提出一种方法，该方法允许在纤维素醚洗涤后直接调节粘度，使随后的干燥，造形（研磨，造粒）和混合不受影响，和使降解反应不受随后的工序如干燥，造形（研磨，造粒）和混合的影响。

- 5 此任务按下述方法解决，将高粘性水溶性的纤维素醚，如它在洗涤后得到的，与过氧化氢水溶液混合，其中基于总量的混合物的干含量不超过 25 %（重量）。然后此混合物在温度为 65 - 125 °C，优选 75 - 100 °C 保持搅动直至过氧化氢消耗光和随后进行干燥。

- 10 用此方法得到低粘性水溶性的纤维素醚。令人惊讶的是，为制备可出售的纤维素醚的随后的工序如干燥，成形（研磨，造粒）和混合不受降解反应的影响。湿度和研磨度可进行调节而不受粘度降低的影响。

- 15 对于低粘性的纤维素醚在此可理解为是这样的纤维素醚，它的 2 % 的水溶液在 20 °C 和在剪切速率为 2.55 s^{-1} 时具有粘度 2 至 400，特别是 2 至 100 mPa·s（用 Haake 旋转粘度计测）。对高粘性纤维素醚在此可理解为这样的纤维素醚，它的 2 % 水溶液在 20 °C 和在剪切速率为 2.55 s^{-1} 时具有粘度为 100 至 100,000，优选 400 至 20,000 mPa·s。在此由按本发明的方法造成的在最终产品的粘度降低与原料对比优选至少为 50 %，特别是优选至少为 70 % 和非常特别优选为至少为 98 %。

- 20 作为原料可用离子性或非离子性的纤维素醚，如优选为羧甲基纤维素，疏水改性的羧甲基纤维素，羟乙基甲基纤维素，磺基乙基纤维素，疏水改性的磺基乙基纤维素，羟乙基磺基乙基纤维素，疏水改性的羟乙基磺基乙基纤维素，羟乙基纤维素，疏水改性的羟乙基纤维素，甲基纤维素，甲基羟乙基纤维素，甲基羟乙基磺基乙基纤维素，疏水改性的甲基羟乙基纤维素，甲基羟丙基纤维素，羟丙基纤维素及其混合物或衍生物。作为原料特别优选是甲基羟乙基纤维素或甲基羟丙基纤维素。有利地是采用这种纤维素醚的含水的滤饼，如它在洗涤分离后那样。

- 30 此方法可更方便的与普通制造纤维素醚的生产流程相连接。高粘性的原料在洗涤后进行离心分离至干含量为基于总重量的 25 至 80 %（重量）。

随后将过氧化氢水溶液在温度为 65 至 125 °C，必要时逐步地，强烈地进行混合，混合比是这样选择的，使过氧化氢的含量为干料的 0.1 至 10 %（重量），混合物的干含量不低于总量的 25 %（重量）。然后

将此混合物在温度为 65 - 125℃, 优选在 75 - 100℃ 保持搅动至过氧化氢消耗量为至少约加入量的 90%, 优选至少加入量的 95%。特别优选是混合物保持搅动至过氧化氢完全消耗尽。其它工序如加添加剂, 用二醛交联, 浓缩, 干燥和研磨可按普通方法进行。

- 5 在此方法中优选采用干含量为总重量的 35 至 80% (重量), 优选 40 - 55% (重量) 的高分子纤维素醚。

为降解高粘性的纤维素醚采用基于干纤维素醚的 0.1 至 10% (重量) 的过氧化氢, 优选采用基于干纤维素醚的 0.2 至 2.5% (重量), 特别优选 0.5 至 1.8% (重量) 的过氧化氢进行操作。

- 10 取决于原料从降解反应得到的产品, 它的 2% 的水溶液具有 3 至 5 的酸性范围的 pH 值。这里事实证明有意义的是, 在降解反应之前, 之中和之后, 但在每一情况下在每下一个工序之前, 如干燥或造形之前都进行产品的 pH 值的调节。如果在降解反应之后调节 pH 值, 则可达到特别好的结果。PH 值的调节可用盐的水溶液进行, 这些盐的 pH 值为 5
15 至 12 和必要时完全或部分含有所需的过氧化氢。这些溶液加到反应混合物中的量是使混合物的 pH 值在添加溶液后调到大于 4.5, 优选调到 6 至 7。有利的是采用磷酸二氢钠, 磷酸氢二钠, 磷酸三钠, 碳酸二钠和碳酸氢钠和这些盐的混合物溶液。同样也可采用弱酸的碱金属盐如特别是以缓冲水溶液形式的柠檬酸或琥珀酸的碱金属盐。

- 20 本权利要求方法的优点在于, 这里真实的分子量降解完全与随后干燥没有关系。其优点是, 可采用任何干燥设备和用不同停留时间干燥纤维素醚粒子, 而不出现对降解反应的影响。另外只有一台设备, 即在其中进行降解反应的混合器是被所加过氧化氢的腐蚀性能影响。特别是有可能将添加剂和改性剂在降解反应结束后, 但在干燥之前加入溶剂潮湿
25 (例如用水潮湿) 的纤维素醚中。这里特别是指二醛的基团 (如二乙醛)。这些化合物为制备延迟溶解的纤维素醚而加入。它们不能与为了降解反应所需的过氧化氢一起加入, 这是由于它们对氧化的敏感性。还有可能的是, 在降解反应之后和干燥之前将低聚物的或聚合物的氧化敏感性物质 (例如多糖, 多糖醚, 聚乙烯醇, 聚酯, 聚酰胺) 混入。

- 30 下列实例进一步解释本发明。

实施例 1 - 4

每次, 将基于总量的含甲氧基量为 24.2 - 30.5% 和含羟基乙氧基量为 7.5 - 14.8% 和含湿量为 50 - 53% (重量) 和具有在下表列出的粘度的 5kg 甲基羟乙基纤维素 (粘度是用 2% (重量) 的水溶液在 20℃、剪切速率为 2.55s⁻¹ 用 Haake 旋转粘度计测定) 用 800ml 过氧化氢水溶液喷射。这样得到的混合物在 75℃ 保持搅动 6 小时并随后进行干燥。

每次采用的过氧化氢的量, 起始粘度和最终粘度见下表。量的数据是以甲基羟乙基纤维素为基础。

序号	原料粘度 (mPa*s)	H ₂ O ₂ 加入量 % (重量)	最终粘度 (mPa*s)
1	7.100	0.5	134
2	7.100	1.0	70
3	7.100	1.5	21
4	400	1.5	6

实施例 5 - 7

每次, 将基于总量的含甲氧基量为 21.4 - 26.1% 和含羟基乙氧基量为 5.9 - 9.8% 和含湿量为 52% (重量) 和具有在下表列出的粘度的 5kg 甲基羟乙基纤维素 (粘度是用 2% (重量) 的水溶液在 20℃、剪切速率为 2.55 s⁻¹ 用 Haake 旋转粘度计测定) 用 500ml 过氧化氢水溶液喷射。所用的过氧化氢的量为干的甲基羟乙基纤维素的 1% (重量)。这样得到的混合物保持搅动直至过氧化氢消耗完并随后进行干燥。

每次的反应温度, 反应时间, 起始和最终粘度各列于下表。

序号	起始粘度 (mPa*s)	最终粘度 (mPa*s)	反应温度 (°C)	反应时间 (h)
5	6.000	40	75	6
6	6.000	34	85	5
7	6.000	36	95	3

实施例 8 - 10

每次, 将基于总量的含甲氧基量为 21.4 - 26.1% 和含羟基乙氧基量为 5.9 - 9.8% 和含湿量为 52% (重量) 和具有在下表列出的粘度的 5kg 甲基羟乙基纤维素 (粘度是用 2% (重量) 的水溶液在 20℃、剪切速率为 2.55 s⁻¹ 用 Haake 旋转粘度计测定) 用 500ml 过氧化氢水溶液喷射。这样得到的混合物在 95℃ 保持搅动 3 个小时直至过氧化氢消耗完和然后用 250ml 磷酸氢二钠和碳酸二钠的水溶液喷射并再混合 60 分钟。随后进行干燥。

每次的起始粘度和最终粘度, 磷酸氢二钠和碳酸二钠的用量, 及产品的 2% (重量) 的溶液的 pH 值和过氧化氢的用量见下表。量的数据是以干的甲基羟乙基纤维素的基础。

序号	起始粘度 mPa*s	最终粘度 mPa*s	磷酸氢二 钠%(重量)	碳酸二钠 %(重量)	2%水溶液 的 pH 值	H ₂ O ₂ -加量 (% 重量)
8	6.000	36	0.25	0.2	5.6	1.0
9	6.000	29	0.25	0.3	5.9	1.0
10	6.000	19	0.25	0.5	5.0	1.5

实施例 11 - 12

每次将基于总量的含甲氧基量为 24.2 - 30.5% 和含羟基乙氧基量为 7.5 - 14.8% 和含湿量为 50 - 53% (重量) 和具有在下面给定的粘度的 5kg 甲基羟乙基纤维素 (粘度是用 2% (重量) 的水溶液在 20℃、剪切速率为 2.55s⁻¹ 用 Haake 旋转粘度计测定) 用 800ml 过氧化氢水溶液喷射。采用的过氧化氢为干的甲基羟乙基纤维素的 1.5% (重量)。过氧化氢溶液附加含有 0.5% (重量) (基于干的甲基羟乙基纤维素) 的柠檬酸三钠。这样得到的混合物在 90℃ 保持搅动 5 小时至过氧化氢消耗完并随后进行干燥。

每次的起始粘度和最终粘度以及产品的 2% (重量) 溶液的 pH 值见下表

序号	起始粘度 (mPa*s)	最终粘度 (mPa*s)	2% (重量) 水 溶液的 pH 值
11	400	30	4.8
12	7.100	90	4.7