

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4192214号  
(P4192214)

(45) 発行日 平成20年12月10日(2008.12.10)

(24) 登録日 平成20年10月3日(2008.10.3)

(51) Int.Cl.

C08B 11/02 (2006.01)

F 1

C08B 11/02

請求項の数 9 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-225191  
 (22) 出願日 平成9年8月21日(1997.8.21)  
 (65) 公開番号 特開平10-120701  
 (43) 公開日 平成10年5月12日(1998.5.12)  
 審査請求日 平成16年7月16日(2004.7.16)  
 (31) 優先権主張番号 196 33 826:3  
 (32) 優先日 平成8年8月22日(1996.8.22)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 597109656  
 クラリアント・プロドゥクテ・(ドイチュ  
 ラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュ  
 レンクトル・ハフツング  
 ドイツ連邦共和国、65929フランクフ  
 ルト・アム・マイン、ブリューニングスト  
 ラーゼ、50  
 (74) 代理人 100069556  
 弁理士 江崎 光史  
 (74) 代理人 100092244  
 弁理士 三原 恒男  
 (74) 代理人 100093919  
 弁理士 奥村 義道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水酸化ナトリウムの回収を含む、水溶性セルロースエーテルの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ヒドロキシアルキル基を含む水溶性セルロースエーテルを製造する方法であって、セルロースを、無水グルコース単位1モル当たり少なくとも1.0モルの水酸化ナトリウムの存在下に水含有有機懸濁媒体中でアルキレンオキシドでエーテル化し、このエーテル化反応の完了後にこの水含有有機懸濁媒体を分離し、得られた粗製セルロースエーテルを適当な溶剤混合物で抽出し、抽出後、この溶剤混合物から低沸点有機成分を留去し、この溶剤混合物の蒸留残留物に、分離した水含有有機懸濁媒体を添加して多相混合物を形成し、この多相混合物の底部相を分離しそしてこの底部相中に存在する水酸化ナトリウムを再利用することを特徴とする上記方法。

## 【請求項 2】

ヒドロキシアルキル基を含むセルロースエーテルの製造において、多相混合物の底部相を水酸化ナトリウムの供給源として使用する請求項1の方法。

## 【請求項 3】

溶剤混合物から留出した低沸点有機成分を、粗製セルロースエーテルを抽出するための溶剤混合物として使用する請求項1の方法。

## 【請求項 4】

使用する水含有有機懸濁媒体とセルロースとの重量比が3:1~20:1である請求項1の方法。

## 【請求項 5】

10

20

水含有有機懸濁媒体が、2～4個の炭素原子を有する一価アルコールを含む請求項1の方法。

【請求項6】

水含有有機懸濁媒体が、使用されるセルロース1重量部当たり0.5～3.0重量部の水、及び2～4個の炭素原子を有する一価アルコール又はこれらと3～5個の炭素原子を有するケトンとの混合物を含む請求項1の方法。

【請求項7】

抽出に使用する溶剤混合物の少なくとも一つの成分が、水含有有機懸濁媒体の一成分でもある請求項1の方法。

【請求項8】

抽出に使用する溶剤混合物が、メタノール20～80重量%及び水0～10重量%を含み、そしてその残りが2～4個の炭素原子を有する一価アルコール又はアセトンからなる請求項1の方法。

【請求項9】

抽出に使用する溶剤混合物が、エタノール30～90重量%及び水0～10重量%を含み、そしてその残りがメタノール、3個もしくは4個の炭素原子を有する一価アルコール又はアセトンからなる請求項1の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、水酸化ナトリウム溶液によるセルロースのアルカリ化、このアルカリ金属セルロースと一種またはそれ以上のアルキレンオキシドとの反応、生ずる液相の分離、得られた粗製ヒドロキシアルキルセルロースの水酸化ナトリウムのための溶剤による洗浄、それに次ぐ生ずる液相からの水性水酸化ナトリウムの回収という反応段階からなる水溶性ヒドロキシアルキルセルロースの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

セルロースの水溶性誘導体は水性系に溶解された際に粘度の増大をもたらす。毒性上の有利な性質及び再生可能な資源群から選ばれるセルロース資源は、この部類の物質を、例えば石油、建築、染料、化粧品及び食品工業において環境的及び経済的に重要なコンシンシンシーアイテムとしてきた。

【0003】

水溶性ヒドロキシアルキルセルロースを製造するためには、通常、セルロースを水性溶剤中に懸濁させ、アルカリ、好ましくは水酸化ナトリウム溶液でアルカリ化し、そして対応するアルキレンオキシドと反応させる。この反応の完了後、水酸化ナトリウム溶液を鉛酸または酢酸で中和する。生じた塩を、適当な水性溶剤で繰り返し洗い流しすることで、アルキレンオキシドの加水分解物、グリコール類及びポリグリコール類と共に粗生成物から除去する。通常、このグリコール類は上記塩と一緒に、廃水処理プラントに導入される。

【0004】

原則的には、アルキレンオキシドのエステル化は、ウイリアムソンエーテル合成とは対照的に、アルカリが消費されることなく、つまりアルカリは触媒としてだけ機能して起こるので、セルロースのアルキレンオキシドによるエーテル化には少量のアルカリしか必要とされない。しかし、このセルロースのダイジェスション(digestion)には、均一なエーテル化を達成するために無水グルコース単位1モル当たり約1.0～約1.4モルのアルカリが必要とされる。中和の後には、除去しなければならない不所望な塩の負荷がこのアルカリから必ず生ずる。

【0005】

この中和処理に関して、鉛酸を使用することには多くの欠点がある。その塩を水含有溶剤で洗去することは容易ではない。この洗浄媒体中の水の濃度を高めれば、この洗去プロセスの効率は高まるが、ヒドロキシアルキルセルロースも同様に或る程度可溶化され、同

10

20

30

40

50

時に洗去されてしまう。ドイツ特許第12 12 058号において、硝酸ナトリウムが水含有アセトン中に十分に可溶であり、そしてヒドロキシアルキルセルロースが高い置換度までそれに実質的に不溶であるために、中和処理中の硝酸とセルロースエーテルの洗浄中の水含有アセトンとの組み合せが有効であることが示された。しかし、通常この方法では、無水グルコース単位1モル当たり硝酸ナトリウム約1.0～1.4モルを処理する必要がある。

#### 【0006】

酢酸または他の有機酸の使用には、洗去がより容易に進行するという利点があるが、COD [Chemical oxygen demand (化学的酸素要求量)] で表される廃水中の有機炭素負荷量を増大させるために、廃水処理プラントに追加的な負荷を負わせる。

10

それゆえ、ドイツ特許出願公開第16 68 347号は、水性メタノールまたはメタノール含有溶剤を用いて中和段階の前にセルロースエーテルから水酸化ナトリウム溶液をほどんと除去し、これに次いで鉛酸での中和のみを行うことを提案している。溶剤を留去した後に、その塩をCODを増大させることなく処分できる。対照的に、セルロースエーテル中の残留アルカリの中和はあらゆる酸を用いて行うことができる。セルロースエーテル中で少量の塩は許容されるので、その残留塩はその生成物中に残っていてもよい。

#### 【0007】

ドイツ特許出願公開第11 77 127号では、アルカリ化の後に、0.05～0.8ヒドロキシアルキル単位の低いモル置換度(MS)まで部分的なエーテル化を行うことによって、この洗去問題が解決されている。その低い置換度のために水不溶性であるこのヒドロキシアルキルセルロースから、水酸化ナトリウム溶液を直接洗去できるか、あるいは中和の後に対応する塩を簡単に洗去することができる。第二のエーテル化段階において、ヒドロキシアルキル化を、セルロースエーテル中に残る残留水酸化ナトリウムの存在下に目的の置換度(MS)にまで続け、その際必要に応じて少量のアルカリを添加する。中和の後、残留塩はセルロースエーテル中に残存する。

20

#### 【0008】

ドイツ特許出願公開第32 16 786号は、ヒドログルコース単位1モル当たり>1.2モルのアルカリによるセルロースのダイジェスションの後に、そのアルカリセルロースを或る溶剤混合物で洗浄して無水グルコース単位1モル当たり0.3～0.8モルのアルカリが存在するようにし、次いでこれをアルキレンオキシドでエーテル化する方法を開示している。この方法の利点は、その低いアルカリ濃度のために、副反応が抑制され、より少量の中和剤しか必要とされずそしてより少量の塩しか洗去する必要のないことである。

30

特開平6-199902号公報には、難水溶性の有機溶媒中、セルロース、アルカリおよびエチレンオキシドからヒドロキシエチルセルロースを製造することが記載されている。この方法では、上記の難水溶性溶媒とメタノールおよび水との混合物を用いて、アルカリと副生成物の抽出が行われる。抽出されたアルカリの回収と精製については何ら記載されていない。

#### 【0009】

これら全ての文献はどのように水酸化ナトリウムを、粗製ヒドロキシアルキルセルロースから洗去できるかということを詳述している。ドイツ特許出願公開第32 16 786号も、水酸化ナトリウム溶液を再利用できることを開示している。しかし、グリコール類及び他の副生成物を除去するためにどのようにそれを処理できるかについては記載されていない。しかし、グリコールによる水酸化ナトリウム溶液の汚染は、それが僅かであっても、グリコール類はアルキレンオキシドを消費してポリグリコール類を形成するので、ヒドロキシアルキル化における再生使用の邪魔になる恐れがある。これは、収率の低下及び廃水汚染の増大を招く。

40

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

それゆえ、本発明の課題は、ヒドロキシアルキル化段階から、この段階で再利用可能なほどの品質で水酸化ナトリウム溶液を回収することを含む、ヒドロキシアルキル基含有のセ

50

ルロースエーテルの簡単で経済的な方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

この課題は、セルロースのヒドロキシアルキル化を水含有有機懸濁媒体中で行い、この反応の完了後、中和することなく上記懸濁媒体から反応バッチを分離し、その粗製セルロースエーテルを、所望量の残留アルカリに達するまで或る種の溶剤混合物で洗浄し、この溶剤混合物を蒸留しそしてこの溶剤混合物の蒸留残留物を、前に分離した懸濁媒体と一緒にし、そしてこれによって、セルロースのヒドロキシアルキル化で使用するのに適したほぼ純粋な濃厚水酸化ナトリウム溶液からなる底部相を有する相分離を生じさせることによって達成された。

10

【0012】

それゆえ、本発明は、ヒドロキシアルキル基を含む水溶性セルロースエーテルの製造方法であって、セルロースを、無水グルコース単位1モル当たり少なくとも1.0モルの水酸化ナトリウムの存在下に水含有有機懸濁媒体中でアルキレンオキシドでエーテル化し、このエーテル化反応の完了後に水含有有機懸濁媒体を分別し、粗製セルロースエーテルを適当な溶剤混合物で抽出し、この抽出後にこの溶剤混合物から低沸点有機成分を留去し、分別した上記水含有有機懸濁媒体を、この溶剤混合物の蒸留残留物に添加して多相混合物を形成し、この多相混合物の底部相を分離しそしてこの底部相中に存在する水酸化ナトリウムを再利用しそして場合によっては上記溶剤混合物の留出物を粗製セルロースエーテルの抽出の為の溶剤混合物として再利用することを特徴とする上記方法に関する。

20

【0013】

本発明の方法は、使用される水酸化ナトリウムの少なくとも一部は消費されず、しかしこれは触媒機能だけを有する、セルロースエーテルを製造するための全ての方法と使用できる。例えば、エチレンオキシドとセルロースからのヒドロキシエチルセルロースの製造、プロピレンオキシドとセルロースからのヒドロキシプロピルセルロースの製造または上記セルロースエーテル種からの混合エーテルの製造においては水酸化ナトリウムは消費されない。以後、これらのエーテルはまとめてヒドロキシアルキルセルロールと呼ぶ。

【0014】

ヒドロキシアルキルセルロースはいわゆる懸濁法によって製造される。このためには、先ずセルロースを、無水グルコース単位1モル当たり好ましくは1.0～1.5モルの水酸化ナトリウム溶液でダイジェストする。このようにしてダイジェストされたセルロースを、好ましくは40～120℃の温度で、無水グルコース単位1モル当たり好ましくは2.0～6.0モルのアルキレンオキシドと反応させる。この反応全域にわたり、セルロースエーテルは懸濁媒体中の固体物の形である。好ましい懸濁媒体は2～4個の炭素原子を有する一価アルコール、及びこれらと3～5個の炭素原子を有するケトンとの混合物である。特に好適なものはイソプロパノール及びt-ブタノール、及びこれらの混合物である。使用する懸濁媒体とセルロースの重量比は好ましくは3：1から20：1である。この懸濁液は、使用するセルロース1重量部当たり特に0.5～3.0重量部の水を更に含む。

30

【0015】

以下の記載は、水酸化ナトリウム溶液がほとんど回収される本発明の方法においてセルロースエーテルがどのように処理されるかを説明する。従来の方法では通例である、セルロースのエステル化の直後の鉛酸及び/または有機酸を用いた過剰の水酸化ナトリウム全ての中和は、該新規方法では省略される。

40

先ず最初に、アルカリ含有セルロースエーテル懸濁液を、不活性ガス雰囲気下に、固体フラクションと懸濁媒体フラクションに分ける。このために適した装置は濾過装置または遠心分離機である。使用した懸濁媒体及びそれに加えてエーテル化反応で生じる副生成物から主になるこの懸濁媒体相は、グリコール類及び若干の水酸化ナトリウム溶液を含む。しかし、水酸化ナトリウム溶液のほとんどは固体フラクション中に存在する。

【0016】

分離された固体フラクションからは、グリコール類、ヘミセルロース類及び水酸化ナトリ

50

ウム溶液からなる副生成物を抽出する。この抽出に適した溶剤の例は、上記の懸濁媒体、例えば2～4個の炭素原子を有するアルコール並びにアセトン、メタノールまたはエタノール、好ましくはメタノール及び/またはエタノールを含む混合物、特に水との混合物である。

#### 【0017】

メタノール含有抽出媒体を使用する場合は、この溶剤混合物中のメタノールの重量割合は好ましくは少なくとも20wt%であるべきである。この濃度がこれより低いと、水酸化ナトリウムが十分な程度で固体から溶出されない。メタノールの割合は好ましくは80wt%を超えるべきではない。より高い濃度は、セルロースエーテルの不所望の可溶化を導く。抽出媒体中の水の割合は0と10wt%との間であるべきである。より高い濃度はセルロースエーテルを膨潤させる。特に、20～50wt%のメタノール濃度及び2～7wt%の水濃度が選択される。この際、抽出媒体の残りの部分は、反応域で使用した懸濁媒体からなるのが好都合である。

10

#### 【0018】

エタノール含有抽出媒体を使用する場合は、溶剤混合物中のエタノールの重量割合は好ましくは少なくとも30wt%であるべきである。この濃度がこれよりも低いと、水酸化ナトリウムが十分な程度で固体から溶出されない。エタノールの割合は好ましくは90wt%を超えるべきではない。この抽出媒体中の水の割合は、好ましくは0と10wt%の間であるのがよい。特に、40～80wt%のエタノール濃度及び2～7wt%の水濃度が選択される。この際、この抽出媒体の残りの部分は、反応域で使用した懸濁媒体からなることが好都合である。

20

#### 【0019】

抽出は、抽出媒体中で粗製セルロースエーテルを繰り返しスラリー化することによって行うことができ、この際、固体と抽出媒体との重量比は1:5～1:20に維持されるのが好ましい。場合によっては、抽出媒体で溶離(elution)することにより固定床において抽出を行うこともできる。抽出の進行度は、導電率測定によって決定することができる。必要とされる抽出媒体の量は、好ましくは、純粋なセルロースエーテル1重量部当たり溶剤12～25重量部である。

#### 【0020】

抽出後は、セルロースエーテルを抽出媒体中に再スラリー化し、そしてそこに残るアルカリを慣用の方法で鉱酸または酢酸を用いて中和する。適当な鉱酸の例は、塩酸、硝酸、硫酸、磷酸または二酸化炭素である。吸引または遠心分離による再生濾過(renewed filtration)の後は、その湿った材料を慣用の乾燥処理に付す。この方法で得られるセルロースエーテルは、通常、12wt%未満のナトリウム塩を含む。

30

#### 【0021】

次いで、上記抽出処理から生ずる、メタノールまたはエタノールを含む好ましい溶剤混合物を、それに含まれる水酸化ナトリウム溶液が次のバッチで使用できるように後処理する。より揮発性の有機溶剤フラクションは簡単な蒸留操作、例えば回転式蒸発器を用いて除去する。分析と適当な強化の後に、その凝縮液を上記抽出処理の溶剤混合物として再び使用することができる。水性の蒸留残留物は、水酸化ナトリウム溶液の他に、セルロースエーテルの製造から生ずる副生成物としてグリコール類及びヘミセルロース誘導体も含む。この蒸留残留物を上記懸濁媒体相と一緒にし、そして20～70、好ましくは40～60の温度を設定する。これにより相の分離が生じ、この際、その底部相は、15～30wt%濃度の実質的に純粋な水性水酸化ナトリウムからなる。これは更に後処理することなく、場合によっては水酸化ナトリウムで強化した後に、再利用することができる。それゆえ、使用した水酸化ナトリウム溶液の50～80%をプロセスにリサイクルすることができる。

40

#### 【0022】

存在するあらゆる中間相は、グリコール類を含む上部有機相と一緒に分離される。この有機相は蒸留する。その凝縮液は懸濁媒体として再び使用することができる。その蒸留残留物は、主として、グリコール類及び少量のヘミセルロース類からなる。これは、通常の方法で廃水処理プラントに導入し得るか、または幾つかの他の方法、例えば焼却することに

50

よって処分することができる。必要に応じて、この蒸留残留物を蒸留することによって例えばエチレングリコール及びアルキルモノグリコールを得ることができる。

### 【0023】

#### 【実施例】

該新規方法で得られる生成物は以下のように特徴付けされる：

2wt %水性溶液の粘度はHoeppeler粘度計中で測定した。セルロースエーテルの水不溶性フラクションは、溶解とデカントを繰り返し、それに次いでその残留物を乾燥することによって測定した。モル置換度(MS)は、セルロースエーテルのサンプルをヨウ化水素で分解し、次いで生じるヨウ化アルキルをガスクロマトグラフィーで計測することによって測定した (Zeisel method)。

10

### 【0024】

以下の実施例において部及び百分率は、特に断りがないかぎり重量に基づく。実施例1 ヒドロキシエチルセルロースの製造 (HEC)

2 Lガラス反応器中で、リンターパルプ85.0gを、t-ブタノール/メタノール/水(重量比：87/1/12)800g中に懸濁させた。これを3回不活性化し、次いで50%濃度水酸化ナトリウム溶液56gを添加した。室温で45分間攪拌した後、エチレンオキシド125mlを添加し、次いで1時間40分に、次いで更に1.5時間80分に加熱した。次いでこの混合物を30分未満に冷却した。

#### 懸濁媒体相の分離

上記反応バッチを冷却した後、これを、中和することなく、窒素で加圧したガラスフィルター~~ヌッヂ~~に入れた。このバッチを吸引濾過した。懸濁媒体相は、主として、t-ブタノール、グリコール類及び少量の水酸化ナトリウム溶液から構成されていた。この懸濁媒体相は別の容器に集めた。

20

#### 粗製HECの洗浄

上記のフィルター~~ヌッヂ~~を、t-ブタノール/メタノール/水(65/30/5)の溶剤混合物1L中に懸濁させ、上記~~ヌッヂ~~に再び移した。このフィルター~~ヌッヂ~~を更に同じ溶剤混合物で溶離した。この溶離液の導電率は最初は約1300μSであり、そして3500μSに上昇した。2440gの溶剤混合物を導通させた後、最終の溶離液の導電率は780μSであった。全部で、HEC 1kg当たり、約16kgの溶剤が消費された。

#### 中和

30

上記 HECをもう一度同じ溶剤混合物中でスラリー化しそしてこの懸濁液に濃塩酸を添加することにより中和した。強吸引によって濾過を行い、そしてその濾液を上記抽出媒体と一緒に後処理した。

#### 乾燥

得られた湿った生成物(1103g、16.5%固体物、5.9%水)を75℃で乾燥した。これにより、その固体物を基準として、93.4%の乾質含量及び5.6%の塩化ナトリウムを含むHEC 170gが得られた。その粘度は60,000 mPa.sであった。モル置換度(MS)は3.1であった。

#### 溶離液の蒸留

上記抽出処理から生ずる溶剤混合物を回転式蒸発器で簡単な蒸留処理に付した(200mba, 65℃)。その留出物は、t-ブタノール60.4%、メタノール34.0%及び水5.6%からなり、それゆえ、t-ブタノールで強化した後に、抽出処理にもう一度使用するのに適したものであった。

40

#### 水酸化ナトリウム溶液の分離

生ずる水性蒸留残留物(70g)を、上記エーテル化プロセスから分離された懸濁相と一緒にし、60℃に加熱しそして分離器に移した。明確に別れた二つの相が生じた。この二つの相の間に、更にもう一つの相が生じ、これはヘミセルロース類、グリコール類、溶解したHEC及び水酸化ナトリウム溶液からなるエマルションであった。その底部相を分別した。これにより、グリコール類5.1%、メタノール1%及びt-ブタノール1.3%をなお含む25.6%濃度水酸化ナトリウム溶液58gが得られた。中間相は、上部の有機相と一緒に蒸留し

50

た。

#### 【0025】

この分離した水酸化ナトリウム溶液は、更に後処理しなくとも再利用するのに適していた。この例では、使用した水酸化ナトリウム溶液の53%がリサイクルされた。

#### 懸濁媒体の蒸留

分離した上記上部相を回転式蒸発器で蒸留した (200mbar, 60 )。留出物(557g)は、t-ブタノール 90.8 %、水 5.4% 及びメタノール 1 % ( 残りは、t-ブチルグリコール、メチルグリコール ) からなり、それゆえ、t-ブタノールを補った後に、懸濁媒体として再利用可能であった。

#### 実施例 2

10

#### 回収した水酸化ナトリウム溶液の使用

この実験は実施例 1 に記載のように行つた。

#### 【0026】

しかし、使用した水酸化ナトリウム溶液は、前の実験からリサイクルすることによって回収された25%濃度水酸化ナトリウム溶液112gからなるものであった。得られる生成物のモル置換度(MS)は3.0 であり、2 %濃度水溶液の粘度は55,000 mPa.s であった。

#### 実施例 3

20

#### 抽出媒体中に懸濁させることによる洗浄

この実験は実施例 1 に記載のように行つた。しかし、粗製生成物の抽出は、各々の場合に 780g の溶剤混合物中に 4 回粗製生成物を懸濁させ、それに次いでそれぞれヌッヂェ中で吸引濾過することによって行つた。最後の溶離液の導電率は 580  $\mu$ S であった。溶剤消費量は、HEC 1 kg当たり約20kgであった。

#### 【0027】

この実験では、水酸化ナトリウム溶液の65%を回収することができた。

#### 実施例 4

30

#### ヒドロキシエチルセルロース (HEC) の製造

ガラス反応器中で、ハリモミパルプ 85.0g を、t-ブタノール / エタノール / 水 ( 重量比: 85/5/10 ) 800g 中に懸濁させた。これを三回不活性化し、次いで50%濃度水酸化ナトリウム溶液56 g を添加した。室温で45分間攪拌した後、エチレンオキシド 110ml を添加し、それに次いで40 に 1 時間、80 に更に 1.5 時間加熱した。次いでこの混合物を30 未満に冷却した。

#### 懸濁媒体相の分離

この反応バッチを冷却した後、フィルターヌッヂェで吸引濾過を行つた。これにより、懸濁媒体相 700g が得られた。

#### 粗製HEC の洗浄

得られたフィルタークークを、t-ブタノール / エタノール / 水 ( 重量比: 20/75/5 ) の溶剤混合物 1 L 中に懸濁させ、再び上記ヌッヂェに移した。このフィルタークークを更に同じ溶剤混合物で溶離した。溶離液の導電率は最初は約1200  $\mu$ S であり、そして3200  $\mu$ S に上昇した。2460g の洗浄媒体を導通した後、最後の溶離液の導電率は 390  $\mu$ S であった。溶剤消費量は全部で HEC 1 kg当たり約16kgであった。

40

#### 中和

このHEC を同じ溶剤混合物中でもう一度スラリー化しそして酢酸を添加することにより中和した。強吸引により濾過を行い、そしてその濾液を上記抽出媒体と一緒に後処理した。

#### 乾燥

得られた湿った生成物を70 で乾燥した。これにより、その固体物を基準として、97.8% の乾質含量及び8.2%の酢酸ナトリウムを含む HEC 172g が得られた。2 %濃度水溶液の粘度は 180mPa.s であった。この生成物のモル置換度(MS)は 3.1 であった。この生成物は室温で99.5%まで水中に可溶であった。

#### 溶離液の蒸留

上記抽出処理から生ずる溶剤混合物を回転式蒸発器で蒸留した ( 200mbar, 65 )。その

50

留出物は、t-ブタノール21.6%、エタノール72.9%及び水5.6%からなり、それゆえ、エタノールで強化した後に、抽出処理に再び使用するのに好適なものであった。

#### 水酸化ナトリウム溶液の分離

得られた水性蒸留残留物(43g)を、上記エーテル化プロセスから分離した懸濁媒体と一緒にし、60℃に加熱しそして分離器に移した。二つの相が生じた。その底部相を分別した。これにより、グリコール類1.6%及びt-ブタノール0.4%をなす23%濃度水酸化ナトリウム溶液64gが得られた。中間相は、上部の有機相と一緒に蒸留した。

#### 【0028】

分離した水酸化ナトリウム溶液は、更に後処理なくとも、再利用に好適なものであった。この例では、使用した水酸化ナトリウム溶液の53%がリサイクルされた。

10

#### 懸濁媒体の蒸留

上記分離した上部相を回転式蒸発器で蒸留した(200mbar, 60℃)。その留出物(620g)は、t-ブタノール87.9%、水6.4%及びエタノール5.7%(残りは、t-ブチルグリコール、エチルグリコール)からなり、それゆえ、エタノールを補った後に、懸濁媒体として再利用可能であった。

#### 実施例5

##### ヒドロキシエチルセルロース(HEC)の製造

ガラス反応器中で、ハリモミバルブ85.0gを、85%濃度水性イソプロパノール800g中に懸濁させた。これを三回不活性化し、次いで50%濃度水酸化ナトリウム溶液56gを添加した。室温で45分間攪拌した後、エチレンオキシド153mlを添加し、これに次いで40℃に1時間、そして80℃に更に1.5時間加熱した。次いでこの混合物を30℃未満に冷却した。

20

#### 懸濁媒体相の分離

上記反応バッチを冷却した後、フィルターヌッヂで吸引濾過を行った。

#### 粗製HECの洗浄

得られたフィルターケークを、イソプロパノール/メタノール/水(重量比:69/25/6)の溶剤混合物1L中に懸濁させ、そして上記ヌッヂで再び移した。このフィルターケークを同じ溶剤混合物で更に溶離した。その溶離液の導電率は最初は約1480μSであり、そして3300μSに上昇した。3280gの洗浄媒体を導通した後、最後の溶離液の導電率は540μSであった。

#### 中和

30

得られたHECを同じ溶剤混合物中でもう一度スラリー化しそして酢酸11.6gを添加することにより中和した。強吸引により濾過を行い、そしてその濾液を上記抽出媒体と一緒に後処理した。

#### 乾燥

生じた湿った生成物を70℃で乾燥した。これにより、その固体物を基準として、97.8%の乾質含量及び10.2%の酢酸ナトリウムを有するヒドロキシエチルセルロース154gが得られた。2%濃度水性溶液の粘度は73,000mPa.sであった。モル置換度(MS)は2.8であった。この生成物は97%まで室温で水中に可溶であった。

#### 溶離液の蒸留

上記抽出処理から生ずる溶剤混合物3688gを回転式蒸発器で蒸留した(250mbar, 65℃)。その留出物(3570g)は、イソプロパノール70.2%、メタノール22.6%及び水7.3%からなり、抽出処理にもう一度使用するのに適したものであった。

40

#### 水酸化ナトリウム溶液の分離

得られた水性蒸留残留物(113g)を、上記エーテル化プロセスから分離した懸濁媒体と一緒にし、60℃に加熱しそして分離器に移した。二つの相が生じた。その底部相を分別した。これにより、グリコール類1.3%及びイソプロパノール2.5%をなす22%濃度水酸化ナトリウム溶液67gが得られた。

#### 【0029】

分離したこの水酸化ナトリウム溶液は、純粋な水酸化ナトリウムを補った後に、更に後処理することなく再利用に好適なものであった。この例では、使用した水酸化ナトリウム溶

50

液の57%がリサイクルされた。

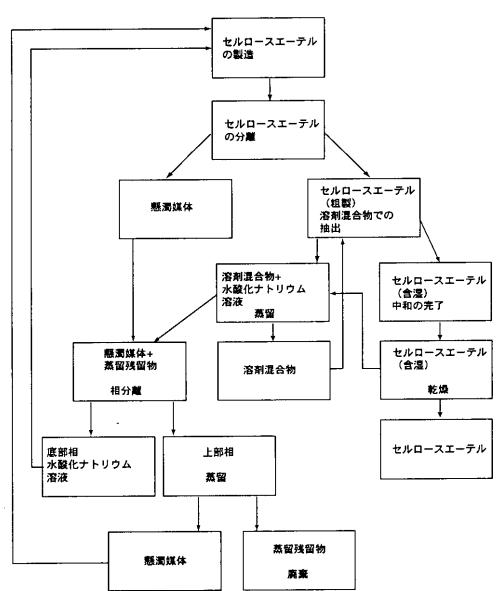
#### 懸濁媒体の蒸留

上記分離された上部相を回転式蒸発器で蒸留した(200mbar, 60℃)。イソプロパノール85.8%、水13.4%及びメタノール0.8%の組成を有するその留出物(794g)は、使用した混合物にほぼ一致し、それゆえ、懸濁媒体として再利用可能であった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、セルロースエーテルの製造から溶剤及び水酸化ナトリウム溶液の回収までの上記方法の工程を図式で示す。

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ラインハルト・デンゲス

ドイツ連邦共和国、65812 バート・ゾーデン、ケルクハイムストラーセ、115ア-

(72)発明者 ルードルフ・エルラー

ドイツ連邦共和国、65439 フレールスハイム、リングストラーセ、22デ-

審査官 原田 隆興

(56)参考文献 特開昭58-196202(JP,A)

特開平06-199902(JP,A)

英国特許出願公開第01177317(GB,A)

西獨国特許出願公告第01177127(DE,B)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08B 11/02