



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 71750
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty
Patent julkaisti 09.09.1987

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 08 B 11/12

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning 822987
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 30.08.82
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag 30.08.82
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 11.03.83
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.10.86
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 10.09.81,
12.04.82 Japani-Japan(JP) 142731/81, 60576/82
Toteennäytetty-Styrkt

- (71) Daicel Chemical Industries, Ltd., 1, Teppocho, Sakai-shi, Osaka,
Japani-Japan(JP)
(72) Takeo Omiya, Hyogo, Japani-Japan(JP)
(74) Keijo Heinonen Ky
(54) Menetelmä karboksimeetyyliselluloosaeetterin alkalisuolan valmistamiseksi -
Process för tillverkning av ett alkaliskt av karboximeetylcellulosaeter

(57) TIIVISTELMÄ

Keksintö koskee menetelmää karboksimeetyyliselluloosaeetterin alkalisuolan valmistamiseksi siten, että selluloosapitoinen materiaali saatetaan reagoimaan eetteröintiaineen kanssa alkalien läsnäollessa vesipitoisessa orgaanisessa liuotuksessa, ja menetelmään sisältyvä parannus koostuu siitä, että koko eetteröintiaine ja vain osa mainitusta alkalista lisätään reaktion ensivaiheessa, jolloin eetteröintireaktio saatetaan alkuun eetteröintireagenssilylimäärän läsnäollessa niin, että moolisuhde

$$\frac{\text{alkali} / \text{eetteröintiaine}}{\text{panostettu alkali-}} = \frac{\left(\begin{array}{l} \text{määrä mooleina} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{eetteröintiaineen} \\ \text{neutraloima alkali-} \\ \text{määrä mooleina} \end{array} \right)}{\text{panostettu eetteröintiainemäärä mooleina}}$$

on alueella 0,10 - 0,99; ja tämän jälkeen toisessa vaiheessa lisätään loput mainitusta alkalista yhdessä tai useassa erässä ja eetteröintireaktio suoritetaan loppuun siten, että mainittu alkalien ja eetteröintiaineen välinen moolisuhde on loppuvaiheessa vähintään 1,00.

Vielä toinen tämän keksinnön mukaisen menetelmän toteutusmahdollisuus sisältää sen, että tämä menettely toistetaan käyttämällä toisessa reaktiokokonaisuudessa saatua tuotetta, ja tällä tavalla saadaan aikaan alkalikarboksimeetyyliselluloosasuola, jolla on korkea substituutumisaste.

(57) SAMMANDRAG

Uppfinningen beträffar en process för tillverkning av en alkalisalt av karboximetylcellulosaeter genom reagering av ett cellulosahaltigt material med ett eteriseringsämne i närvaro av en alkali i ett vattenhaltigt organiskt lösningsmedel, och enligt förbättringen, som processen innehåller, tillsätts den hela eteriseringsämnemängden och bara en del av den hela alkalimängden i det första steget av reaktionen, och därför initieras eteriseringsreaktionen i närvaro av en överskottsmängd av eteriseringsämne så, att molrelationen

$$\frac{\text{alkali} / \text{eteriseringsämne}}{\text{den satsade eteriseringsämnemängden i moler}} = \frac{\left(\text{den satsade alkali-mängden i moler} \right) - \left(\text{den av eteriseringsämnet neutraliserade alkalimängden i moler} \right)}{\text{den satsade eteriseringsämnemängden i moler}}$$

är i regionen från 0,10 till 0,99, och sedan tillsätts resten av den nämnda alkalin i en eller flera portioner i det andra steget och eteriseringsreaktionen slutförs på ett sådant sätt, att den nämnda molrelationen alkali/eteriseringsämne slutligen är minst 1,00.

Enligt en annan utföringsform av uppfinningen repeteras denna förfarande genom användning av den första reaktionens produkt som utgångsmaterial i den andra reaktionen, och så är det möjligt att erhålla en alkalikarboximetylcellulosa-salt, som har en hög substitutionsgrad.

MENETELMÄ KARBOKSIMETYYLISELLULOOSAEETTERIN ALKALISUOLAN VALMISTAMISEKSI

Tämä keksintö koskee menetelmää, jolla voidaan liuottimessa valmistaa sellaista karboksimeetyyliselluloosaeetterin alkali-metallisuolaa (käytetään tästä lähtien nimitystä CMC), jolla on tasalaatuinen substituenttijakautuma. Alalla tarkoitetaan termillä "CMC" tavallisesti nimenomaan natriumkarboksimeetyyliselluloosaa, mutta tässä selostuksessa "CMC" kattaa natriumsuolan lisäksi myös muut metallisuolat, kuten kaliumsuolan.

CMC:tä valmistetaan tavallisesti siten, että saatetaan selluloosapitoinen materiaali reagoimaan eetteröintiaineen kanssa alkalien läsnäollessa. Ennestään tunnetaan hyvin natriumhydroksidin käyttö alkalina ja monokloorietikkahapon tai sen alkalisuolan käyttö eetteröintiaineena.

CMC:n valmistusmenetelmät voidaan luokitella karkeasti kahteen ryhmään, so. (1) vesiväliainemenetelmät, joissa reaktion väliaineena on vesi, ja (2) liuotinmenetelmät, joissa käytetään orgaanista liuotinta, veden ja yhden tai useampien orgaanisten liuottimien seokset mukaanluettuina. Liuotinmenetelmiä sovelletaan usein teollisessa mittakaavassa, koska niillä voidaan saada alkaliselluloosaa käyttämällä alkalia pienempi määrä kuin se, joka tarvitaan vesimenetelmässä, eetteröitymisreaktio tapahtuu täydellisesti suhteellisen lyhyessä ajassa, eetteröintireagenssin saatavuus on hyvä, eetteröintireagenssia tarvitaan pieni määrä ja saadun CMC:n laatu on hyvä.

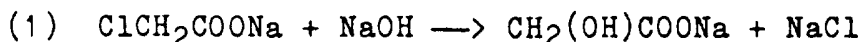
Valmistettaessa CMC:tä erään liuotinmenetelmän mukaan saatetaan selluloosa ensin reagoimaan natriumhydroksidin kanssa vesipitoisessa orgaanisessa liuottimessa niin että saadaan selluloosan alkalisuola, ja sen jälkeen reaktioseokseen lisätään monokloorietikkahappoa eetteröintireaktiota varten. Toisessa liuotinmenetelmässä natriummonoklooriasetaattia lisätään selluloosaan vesipitoisessa orgaanisessa

liuottimessa selluloosan kyllästämiseksi natriummonokloori-asetaatilla ja sen jälkeen lisätään natriumhydroksidia eetteröintireaktion suorittamiseksi (japanilainen patenttijulkaisu no. 2112/1971). Kummassakin menetelmässä moolisuhde alkali/eetteröintiaine eetteröintireaktiossa on esitettävissä seuraavalla kaavalla:

$$\frac{\left(\begin{array}{l} \text{panostettu alkali-} \\ \text{määrä mooleina} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{l} \text{eetteröintiaineen} \\ \text{neutraloima alkali-} \\ \text{määrä mooleina} \end{array} \right)} -$$

panostettu eetteröintiainemäärä mooleina

Tämä suhde on vähintään 1,0 ja se pidetään yleensä arvossa noin 1,10. Hayakawa et al. mainitsevat, että optimaalinen moolisuhde alkali/eetteröintiaine on alueella 1,0 - 1,30 (Tokyo Kogyo Shikensho HOKOKU, Vol. 55, No. 6 (1960)). Tämä alue on valittu siksi, että moolisuhteen ollessa yli 1,30 esiintyy todennäköisesti natriummonoklooriasetaatin sivureaktio reaktiokaavan (1) mukaisesti niin, että käytettävissä oleva kalliin natriummonoklooriasetaatin määrä vähenee ja tilanne on siis taloudellisesti epäedullinen. Toisaalta tämän moolisuhteen ollessa 1,0 muodostuu glykolihippooa reaktiokaavan (2) mukaisessa sivureaktiossa, kun reaktiosysteemin sisältämä alkali on käytetty loppuun, ja näin ollen reaktiosysteemi muuttuu happamaksi. Glykolihipon vaikutus kohdistuu CMC:n karboksyyliiryhmiin niin, että osa CMC:stä muuttuu vapaaseen happomuotoon ja samalla CMC:n liukenevuus vähenee huomattavasti:



Näin ollen CMC:n valmistuksessa moolisuhde alkali/eetteröintiaine säädetään yleensä arvoon noin 1,10, jotta eetteröinti-

tapahtuu alkaliylimäärän läsnäollessa, ja reaktion tapahduttua täydellisesti ylimääräinen alkali neutraloidaan esim. etikkahapolla niin että saadaan CMC:tä.

Piirros kuvaa käyrää, jossa on esitetty esimerkeissä ja vertailuesimerkeissä saadun CMC:n ominaisuudet.

Tehtyään tutkimuksia ovat tämän keksinnön tekijät havainneet, että voidaan saada aikaan substituenttijakautumaltaan tasalaatuista CMC:tä niin, että monokloorietikkahapon saataavuus on paljon parempi kuin tavanomaisissa menetelmissä. Tällöin käytetään kaksivaiheista menetelmää karboksimeytyyliselluloosaeetterin alkalimetallisuolan valmistamiseksi, jolloin selluloosa saatetaan alkalin läsnäollessa vesipitoisessa orgaanisessa liuottimessa reagoimaan eetteröintiaineen kanssa alkalin läsnäollessa vesipitoisessa orgaanisessa liuottimessa niin, että muodostuu karboksimetyyliselluloosaeetterin alkalisuola. Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, että koko ensimmäisessä ja toisessa vaiheessa tarvittava eetteröintiainemäärä on läsnä reaktioseoksessa ensimmäisessä reaktiovaiheessa ja alkalin moolisuhde eetteröintiaineeseen seuraavan kaavan mukaan

$$\frac{\left(\begin{array}{l} \text{panostettu} \\ \text{alkalimäärä mooleina} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{l} \text{eetteröintiaineen} \\ \text{neutraloima alkali-} \\ \text{määrä mooleina} \end{array} \right)}$$

panostettu eetteröintiainemäärä mooleina

on alueella 0,10 - 0,99, kunnes selluloosa on osittain eetteröitynyt ja muuntunut karboksimetyyliselluloosaeetteriksi; ja tämän jälkeen toisessa reaktiovaiheessa ensimmäisessä reaktiovaiheessa saatuun reaktioseokseen lisätään alkalia yhdessä tai useammassa erässä, kunnes moolisuhde alkali/eetteröintiaine on vähintään 1,00, ja suoritetaan eetteröintireaktio loppuun.

Keksinnön mukaan on edullista, että menetelmän mukaiset reaktiovaiheet suoritetaan toistuvasti menetelmän toisesta reaktiovaiheesta saadulla tuotteella.

Tämän keksinnön mukaisesti on eetteröintireaktion ensimmäisessä vaiheessa moolisuhde alkali/eetteröintiaine säädetty alueelle 0,10 - 0,99, mielellään 0,10 - 0,70 ja mieluiten 0,30 - 0,70 eli pienempi kuin 1,0 - 1,30, jota käytetään tavanomaisissa menetelmissä, eli tässä keksinnössä ensimmäinen reaktiovaihe suoritetaan eetteröintiaineytlimäärän läsnäollessa. Näin ollen siis edellä mainittu sivureaktio (1) on kontrolloitu ja monokloorietikkahapon saatavuus on hyvä. CMC:n valmistusreaktiossa pidetään nopeutta säättävänä vaiheena natriummonokloorietikkahapon diffundoitumista (tai tunkeutumista) selluloosaan, sillä se ei sovi yhteen selluloosan kanssa yhtä hyvin kuin alkali. Näin ollen, jos eetteröintireaktio CMC:n valmistuksessa suoritetaan alkaliytlimäärän läsnäollessa niinkin korkeassa lämpötilassa kuin 60 - 80 °C, kuten tavanomaisissa menetelmissä, eetteröityminen tapahtuu alkaliytlimäärän vaikutuksesta täysin, ennen kuin natriummonoklooriasetaatti on diffundoitunut tai tunkeutunut tasalaatuisesti selluloosakuittuihin, ja tästä on seurauksena epätasainen substituenttijakautuma saadussa CMC:ssä. Kuitenkin jos eetteröinti aloitetaan ja suoritetaan tiettyyn vaiheeseen natriummonoklooriasetaatin ylimäärän läsnäollessa tämän keksinnön mukaisesti, paranee natriummonoklooriasetaatin diffundoituminen tai tunkeutuminen selluloosakuittuihin ja samalla tapahtuu reaktio kuituun tunkeutuneen pienen alkalimäärän kanssa ja saadaan tuotteeksi CMC:tä, jolla on tasainen substituenttijakautuma. Tämän keksinnön kannalta on tarpeen aloittaa reaktio eetteröintiaineytlimäärän läsnäollessa. On tarpeen, että vähintään 30%

eetteröintireaktioajasta toteutetaan sellaisissa reaktioolosuhteissa, että edellämainittu moolisuhde on alueella 0,10 - 0,99.

Tämän keksinnön mukaisessa reaktiossa käytettäväksi soveltuvina vesipitoisina orgaanisina liuottimina voidaan mainita mm. etyylialkoholi, n-propyylialkoholi, isopropyylialkoholi (käytetään tästä lähtien lyhennettä IPA), n-butylialkoholi, isobutylialkoholi, tert-butylialkoholi tai asetoni, sekä vesipitoiset orgaaniset liuotinseokset, kuten etyylialkoholi/bentseeni, etyylialkoholi/tolueeni tai etyylialkoholi/n-heksaani. Alkalina on sopiva käyttää natriumhydroksidia tai kaliumhydroksidia. Eetterointiaineena voidaan käyttää monokloorietikkahappoa, natriummonoklooriasetaattia, kaliummonoklooriasetaattia tai monokloorietikkahapon esterä, kuten etyyli-, n-propyyli-, isopropyyli-, n-butyli-, isobutyli- tai tert-butyylimonoklooriasetaattia.

Tämän keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetun CMC:n substituoitumisaste (käytetään tästä lähtien lyhennettä DS) vaihtelee alueella 0,5 - 3,0. Tämän keksinnön mukainen menetelmä on erittäin edullinen haluttaessa valmistaa sellaista CMC:tä, jonka DS on alueella 0,8 - 2,0, joka käytännöllisesti katsoen vastaa markkinoilla olevaa CMC:tä, joka on valmistettu käyttämällä suurta alkaliylimäärää.

Tämän keksinnön mukaisesti valmistetussa CMC:ssä ovat substituentit jakautuneet tasaisesti. Tavanomaisilla menetelmillä valmistettuun CMC:hen verrattuna sisältää tämän keksinnön mukainen CMC (1) pienemmän määrän liukenematonta ainetta ja (2) suuren määrän osittain liuennutta, turvonnutta geeliä, ja tästä syystä sen läpinäkyvyys on parempi. Kun tämän keksinnön mukaista CMC:tä käytetään aineosana painopastassa, vähenee seulan tukkeutuminen. Lisäksi näin saadulla CMC:llä on erinomainen vastustuskyky mätänemisen suhteen, joka on hyvin tärkeä fysikaalinen ominaisuus käytännön kannalta.

sellaisella CMC:llä, jota käytetään poraustekniikassa, öljylähteiden porauksessa, maitohappobakteereilla käytettyjen juomien valmistuksessa, hammastahnoissa, painopastoissa, juoksevilla tahnoissa ja kuituja sisältävissä seinämateriaaleissa.

Lisäksi keksinnön tekijät ovat havainneet, että CMC:tä, jonka keskimääräinen substituotumisaste (DS) on jopa 0,9 - 3,0, mielellään 2,0 - 3,0, voidaan valmistaa menetelmällä, jossa monokloorietikkahapon saatavuus on suuri, siten, että selluloosapitoinen materiaali saatetaan reagoimaan eetteröintiaineen kanssa alkalien läsnäollessa vesipitoisessa orgaanisessa liuotuksessa niin, että muodostuu karboksimeetyyliselluloosaeetterin alkalisuola, ja menetelmälle on tunnusomaista se, että se sisältää ensimmäisen reaktiokokonaisuuden, jonka ensimmäisessä vaiheessa eetteröintireaktio aloitetaan tilanteessa, jossa moolisuhde alkali/eetteröintiaine eli

$$\frac{\left(\begin{array}{l} \text{ensivaiheessa panostettu} \\ \text{alkalimäärä mooleina} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{l} \text{eetteröintiaineen} \\ \text{neutraloima alkali-} \\ \text{määrä mooleina} \end{array} \right)}$$

panostettu eetteröintiainemäärä mooleina

on vähintään 0,10 - 0,99, mielellään 0,10 - 0,70 ja mieluiten 0,30 - 0,70, kun reaktiosysteemiin on lisätty osa koko alkalimäärästä ja koko eetteröintiainemäärä, ja reaktiota jatketaan toisessa reaktiovaiheessa siten, että loput alkalista lisätään yhdessä tai useammassa erässä seokseen, jotta eetteröintireaktiossa kuluva alkalien ja sivureaktioiden etenemisen aiheuttama reaktiosysteemin happamaksi muuttuminen estyy, ja tällöin ensimmäisessä reaktiovaiheessa mainitun eetteröintireaktion tapahduttua täydellisesti moolisuhde alkali/eetteröintiaine eli

$$\frac{\left(\begin{array}{l} \text{panostettu kokonais-} \\ \text{alkalimäärä mooleina} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{eetteröintiaineen} \\ \text{neutraloima alkali-} \\ \text{määrä mooleina} \end{array} \right)}{}$$

panostettu eetteröintiainemäärä mooleina

on lopuksi 1,00 - 1,50, mielellään 1,00 - 1,30, ja saadaan tuotteeksi CMC:tä, jonka keskimääräinen substituoitumisaste (DS) on 0,8 - 2,2. Tätä seuraa toinen reaktiokokonaisuus, jossa ensimmäisessä reaktiokokonaisuudessa saatuun CMC:hen lisätään koko eetteröintiainemäärä ja alkalia, jotta taas saadaan alkuun ensimmäisen vaiheen eetteröintireaktio, jossa moolisuhde alkali/eetteröintiaine eli

$$\frac{\left(\begin{array}{l} \text{ensivaiheessa panostettu} \\ \text{alkalimäärä mooleina} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{eetteröintiaineen} \\ \text{neutraloima alkali-} \\ \text{määrä mooleina} \end{array} \right)}{}$$

panostettu eetteröintiainemäärä mooleina

on 0,10 - 0,99, ja jälleen seokseen lisätään alkalia toisessa reaktiovaiheessa yhdessä tai useammassa erässä, jotta eetteröintireaktiossa kuluvan alkalin ja sivureaktioiden etenemisen aiheuttama reaktiosysteemin happamaksi muuttuminen estyy, ja tällöin moolisuhde alkali/eetteröintiaine eli

$$\frac{\left(\begin{array}{l} \text{panostettu kokonais-} \\ \text{alkalimäärä mooleina} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{eetteröintiaineen} \\ \text{neutraloima alkali-} \\ \text{määrä mooleina} \end{array} \right)}{}$$

panostettu eetteröintiainemäärä mooleina

on 1,00 - 1,50, mielellään 1,00 - 1,30, toisen reaktiokokonaisuuden sisältämän eetteröintireaktion lopussa.

Toinen reaktiokokonaisuus on ensimmäisen reaktiokokonaisuuden toisinto siten, että siinä käytetään lähtöaineena ensimmäisessä reaktiokokonaisuudessa saatua 0,8- - 2,2-substituoitua CMC:tä.

Tämän keksinnön toisen suoritusmuodon mukaisesti voidaan kaksi reaktiokokonaisuutta sisältävällä menetelmällä valmistaa CMC:tä, jonka DS on vähintään 2,00 ja varsinkin vähintään 2,50, siten, että monokloorietikkahapon saatavuus on hyvä, kun sivureaktiota (1) pidetään kurissa vähentämällä reaktiosysteemin sisältämää alkalimäärää siten, että ensimmäisen ja toisen reaktiokokonaisuuden ensivaiheessa moolisuhde alkali/eetteröintiaine on alueella 0,1 - 0,99, mielellään 0,10 - 0,70 ja mieluummin 0,30 - 0,70. Tässä sopivat käytettäväksi samat reaktio-olosuhteet ja materiaalit, kuten alkali, selluloosapitoinen materiaali, eetteröintiaine ja vesipitoinen orgaaninen liuotin kuin keksinnön ensimmäisessä suoritusmuodossa.

Sekä ensimmäisen että toisen reaktiokokonaisuuden ensivaiheessa on tarpeen aloittaa reaktio eetteröintiaineylimäärän läsnäollessa. On toivottavaa, että kummassakin reaktiokokonaisuudessa kestää ensivaihe, jossa edellään mainittu moolisuhde on alueella 0,10 - 0,99, mielellään 0,10 - 0,70, vähintään 30% koko eetteröintireaktioajasta.

Kun valmistetaan CMC:tä tämän keksinnön mukaisen toisen suoritusmuodon mukaisesti, voidaan ensimmäisen reaktiokokonaisuuden jälkeen toteutettava toinen reaktiokokonaisuus suorittaa siten, että reaktioseoksen sisältämä alkaliylimäärä neutraloidaan esim. etikkahapolla ensimmäisen reaktiokokonaisuuden sisältämän eetteröintireaktion tapahduttua täydellisesti. Sitten seos pestään metanolin 75% vesiliuoksella niin, että sivutuotteet, kuten natriumkloridi, natriumglykolaatti ja natriumasetaatti poistuvat, ja jäännös kuivataan ja saatetaan toiseen reaktiokokonaisuuteen.

Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää sellaista menetelmää, jossa ensimmäisessä reaktiokokonaisuudessa saatu reaktioseos jäähdytetään tiettyyn lämpötilaan ja johdetaan sen jälkeen välittömästi toiseen reaktiokokonaisuuteen.

Tämän keksinnön mukaisella kaksi reaktiokokonaisuutta sisältävällä menetelmällä saadaan tuotteeksi CMC:tä jonka substituoitumisaste (DS) on alueella 0,9 - 3,0. Tämä kaksi reaktiokokonaisuutta sisältävä menetelmä on erittäin edullinen valmistettaessa CMC:tä, jonka DS on yli 2,0 ja varsinkin yli 2,5, koska substituoitumisasteeltaan näin korkeata CMC:tä on ollut vaikea saada aikaan tavanomaisilla yksivaiheisilla menetelmillä.

Tämän keksinnön mukaista kaksi reaktiokokonaisuutta sisältävää menetelmää käyttämällä kaupallisen mittakaavan prosessilla valmistetun CMC:n DS on yli 2,00 ja erityisesti yli 2,5. Kun verrataan tavanomaisilla menetelmillä kaupallisessa mittakaavassa valmistettuun CMC:hen, jonka DS on alle 2,0, voidaan todeta, että tämän keksinnön mukaisella CMC:llä on suurempi vesiliukoisuus ja sen vesiliuokset ovat vastustuskykyisempiä kemikaalien suhteen. Näin ollen tämän keksinnön mukainen CMC on edullista käytettäväksi apuaineena painotahnojen valmistuksessa, poraustekniikassa, öljylähteiden porauksessa ja lisäaineena maitohappobakteereilla käytetyissä juomissa tai hammastahnoissa. Lisäksi voi olla mahdollista käyttää tämän keksinnön mukaista CMC:tä reaktiivisena, suurimolekyylisenä välituotteena muiden johdannaisten valmistuksessa muilla aloilla.

Tätä keksintöä valaistaan tarkemmin seuraavilla esimerkeillä ja vertailuesimerkeillä.

Tämän keksinnön mukaisella menetelmällä saadun CMC:n seuraavat ominaisuudet mitattiin ja määritettiin seuraavassa kuvalla tavalla:

(1) substituoitumisaste (DS), (2) läpinäkyvyys, (3) sellulaasilla tapahtuvassa hydrolysoinnissa syntyvä glukoosimäärä (substituenttijakautuman tasaisuus), (4) mätänemisen vastustuskyky, (5) monokloorietikkahapon saatavuus (AM) ja (6) viskositeetti.

(1) Substituoitumisaste (DS):

1 g CMC:tä punnittiin tarkasti ja poltettiin tuhkaksi platina- tai posliiniupokkaassa 600 °C:ssa. Poltossa muodostunut natriumoksidi titrattiin 0,1 N rikkihapolla käyttämällä fenoliftaleiinia indikaattorina. Lisätystä titrauksen standardiliuosmäärästä (A ml) laskettiin DS seuraavan kaavan mukaan :

$$DS = \frac{162 \times A \times f}{10000 - (80 \times A \times f)}$$

jossa f on 0,1 N rikkihapon tiitteri.

(2) Läpinäkyvyys:

CMC:n 1 paino-% vesiliuoksen läpinäkyvyys määritetään säteilyttämällä tietyllä valonlähteellä ja ilmoittamalla nestepatsaan korkeus. Tämä on alalla yleisesti käytetty menetelmä. Jos reaktio on heterogeeninen, läpäisevyys vähenee reagoimattoman selluloosan, liukenemattoman aineen, turvonneen geelin jne. vuoksi. Läpinäkyvyys on sitä suurempi, mitä homogeenisempi reaktio on.

(3) Sellulaasilla tapahtuvassa hydrolysoinnissa vapautuva glukoosimäärä (substituenttijakautuman tasaisuus):

CMC:n substituenttijakautuma sisältää (1) anhydroglukoosiyksikössä asemissa 2, 3 ja 6 olevien hydroksyyli ryhmien jakautuman, (2) molekyyliensisäisen jakautuman ja (3)

molekyylienvälisen jakautuman. Katsotaan että nämä kolme substituenttijakautumatyyppiä liittyvät läheisesti CMC:n fysikaalisiin ominaisuuksiin. Lisäksi molekyylimolekyyliensääinen ja molekyylimolekyylienvälinen substituenttijakautuma vaikuttavat ilmeisesti suuresti liukenemattoman ja puoliksi liuenneen aineen ja turvonneen geelin määrään ja kokoon sekä mätänemisen vastustuskykyyn, jotka molemmat ovat tärkeitä fysikaalisia ominaisuuksia käytännön kannalta.

Tässä keksinnössä määritettiin substituenttijakautuman tasaisuus lisäämällä 5 mg sellulaasia (cellulase AP, tuottaja Amano Seiyaku Co., Ltd.) CMC:n grammaa kohti CMC:n 1%:seen vesiliuokseen ja hydrolysoimalla CMC:tä huoneenlämpötilassa 140 - 145 tuntia, jolloin hydrolysoituminen tapahtuu käytännöllisesti katsoen täydellisesti noin 140 tunnissa. Hydrolyysissä muodostunut glukoosi määritettiin glukoosioksidaasimenetelmällä, joka on esitetty julkaisussa M. G. Wirick et al., J. Poly. Sci., Part A-1, vol. 6, 1965 ('68), ja siinä mainitaan, että CMC-molekyyli, jonka ketjussa on vähintään 3 substituoimatonta anhydroglukoosiyksikköä, hydrolysoituu sellulaasin (selluloosan hydrolaasi) läsnäollessa. Mitä pienempi määrä glukoosia muodostuu, sitä suurempi on substituenttijakautuman tasaisuus. Tässä mitattu substituenttijakautuma sisältää sekä molekyylimolekyyliensääiset että molekyylimolekyylienväliset jakautumat.

Muodostunut glukoosimäärä ilmaistaan glukoosimolekyylien lukumääränä 1000 CMC:n anhydroglukoosiyksikköä kohti (lukumäärä/1000 AGU).

(4) Mätänemisen vastustuskyky:

Oletetaan, että CMC:n mätäneminen aiheutuu pääasiassa mikro-organismien tuottaman sellulaasin aikaansaamasta hydrolyysistä. Mätänemisen vastustuskyky määritettiin ennen hydrolyysiä ja hydrolyysin jälkeen saadun viskositeetin

suhteena käyttämällä 1% vesiliuosta ja sellulaasia kohdan (3) mukaisesti seuraavan kaavan perusteella:

viskositeettisuhde

$$= \frac{1\% \text{ vesiliuoksen viskositeetti (cP)} \\ \text{sellulaasihydrolyysin jälkeen*}}{1\% \text{ vesiliuoksen viskositeetti (cP) ennen} \\ \text{sellulaasihydrolyysiä*}}$$

Mitä korkeampi viskositeettisuhde on, sitä suurempi on mätänemisen vastustuskyky.

*Viskositeetti mitattiin Brookfield L-tyypin viskometrillä (roottori no. 1-4) nopeudella 60 1/min 25 °C:ssä.

(5) Monokloorietikkahapon saatavuus (AM):

Monokloorietikkahapon saatavuus (AM) määritettiin seuraavan kaavan mukaan:

$$AM = \frac{\text{muodostuneen CMC:n substituotumisaste}}{\text{anhydroglukoosiyksikköä kohti panostettu} \\ \text{monokloorietikkahappomäärä mooleina}}$$

(6) Viskositeetti:

2,5 grammasta CMC:tä valmistettiin 1% liuos sylinterimäiseen lasiastiaan, jonka halkaisija oli 55 mm ja syvyys 125 mm. Lämpötila pidettiin 25 °C:ssa. kun oli sekoitettu 1 minuutti roottorinopeudella 60 1/min, viskositeetti mitattiin Brookfield L-tyypin viskometrillä. Viskositeetti (cP) saatiin kertomalla saatu arvo tietyllä vakioilla.

Keksintöä ei rajoiteta seuraavilla esimerkeillä. Esimerkeissä ja vertailuesimerkeissä annetut prosenttiluvut ja osat tarkoittavat paino-osia.

Esimerkki 1

575 osaa isopropyylialkoholia (käytetään tästä lähtien nimitystä IPA) laitettiin 5 litran reaktoriin, joka oli varustettu kaksitankoisilla sekoitusliivillä, ja lisäksi reaktoriin laitettiin liuos, jossa oli 120,6 osaa natriumhydroksidia (puhtausaste 98 %) 126,2 osassa puhdasta vettä. Sitten seos jäähdytettiin 20 - 30 °C:een, lisättiin 200 osaa jauhe- maista selluloosaa (puhtausaste 95 %) ja saatua seosta sekoitettiin 60 minuuttia 20 - 30 °C:ssa niin että saatiin alkali- selluloosaa. Sitten lisättiin samalla jäähdyttäen liuos, jossa oli 172 osaa monokloorietikkahappoa 172 osassa IPA:ta ja saatua seosta sekoitettiin 30 minuuttia 20 - 30 °C:ssa. Sitten lämpötila kohotettiin 10 minuutin kuluessa 60 °C:een ja eetteröintireaktiota pidettiin yllä 60 minuuttia. Sitten lisättiin liuos, jossa oli 25,2 osaa natriumhydroksidia 16,8 osassa puhdasta vettä, ja seosta sekoitettiin 15 minuuttia 60 - 70 °C:ssa. Kun eetteröintireaktiota oli jatkettu 90 minuuttia 70 °C:ssa, pieni natriumhydroksidijäännös neutraloitiin etikkahapolla.

Kun reaktio oli tapahtunut loppuun, reaktioseos poistettiin reaktorista ja IPA (reaktioliuotin) poistettiin sentrifugomalla. Sivutuotteina saatu natriumkloridi, natriumglykolaatti ja natriumasetaatti poistettiin jäännöksestä pesemällä se kolme kertaa 4000 osalla metyylialkoholin 75%:sta vesiliuosta. Metyylialkoholin vesiliuos poistettiin sentrifugoimalla jäännös uudestaan. Kun näin saatua puhdistettua tuotetta kuivattiin kuivurissa 6 tuntia 80 - 100 °C:ssa, saatiin haluttu karboksimeetyyliselluloosaeetterin alkalisuola.

Vertailuesimerkki 1

575 osaa isopropyylialkoholia laitettiin 5 litran reaktoriin, joka oli varustettu kaksitankoisilla sekoitusliivillä, ja lisäksi reaktoriin laitettiin liuos, jossa oli 145,8 osaa natriumhydroksidia (puhtausaste 98 %) 143 osassa puhdasta vettä. Sitten seos jäähdytettiin 20 - 30 °C:een, lisättiin 200 osaa jauhemaista selluloosaa (puhtausaste 95 %) ja sekoitettiin 60 minuuttia 20 - 30 °C:ssa jolloin saatiin alkaliselluloosaa.

Sitten seokseen lisättiin samalla jäähdyttäen liuos, jossa oli 172 osaa monokloorietikkahappoa (puhtausaste 98%) 172 osassa IPA:ta ja saatua seosta sekoitettiin 30 minuuttia 20 - 30 °C:ssa. Sitten lämpötila nostettiin noin 15 minuutin kuluessa 70 °C:een ja eetteröintireaktio suoritettiin 90 minuutissa. Sitten jäljelle jäänyt hyvin pieni natriumhydroksidimäärä neutraloitiin etikkahapolla.

Kun tuote pestiin ja kuivattiin esimerkin 1 mukaisesti, saatiin tavanomaisella menetelmällä valmistettua esimerkin 1 mukaista karboksimeytyyliselluloosan alkalisuolaa.

Esimerkit 2 - 5

Keksinnön mukainen karboksimeytyyliselluloosaeetterin alkalisuola valmistettiin samoilla tuotanto-, puhdistus- ja kuivausmenetelmillä kuin esimerkissä 1, mutta IPA:n, veden, natriumhydroksidin ja monokloorietikkahapon määriä muutettiin, kuten taulukossa 1 on esitetty.

Vertailuesimerkit 2 - 5

Karboksimeytyyliselluloosaeetterin alkalisuola valmistettiin tavanomaisella menetelmällä käyttämällä samoja tuotanto-, puhdistus- ja kuivausmenetelmiä kuin vertailuesimerkissä 1,

mutta IPA:n, veden, natriumhydroksidin ja monokloorietikkahapon määriä muutettiin, kuten taulukossa 1 on esitetty.

Esimerkki 6

1124 osaa IPA:ta laitettiin 5 litran reaktoriin, joka oli varustettu kaksitankoisilla sekoitusliivillä, ja lisäksi reaktoriin laitettiin liuos, jossa oli 163,2 osaa natriumhydroksidia (puhtausaste 98 %) 126,0 osassa puhdasta vettä. Kun seos jäähdytettiin 20 - 30 °C:een, lisättiin 200 osaa jauhemaista selluloosaa (puhtausaste 95 %) ja seosta sekoitettiin 60 minuuttia 20 - 30 °C:ssa, saatiin alkaliseluloosa. Sitten lisättiin jäähdyttäen liuos, jossa oli 286,2 osaa monokloorietikkahappoa (puhtausaste 98 %) 286,2 osassa IPA:ta, ja saatua seosta sekoitettiin 30 minuuttia 20 - 30 °C:ssa. Sitten lämpötila nostettiin 10 minuutissa 60 °C:een ja eetteröintireaktiota pidettiin yllä 60 minuuttia. Seokseen lisättiin liuos, jossa oli 42,0 osaa natriumhydroksidia 28,0 osassa puhdasta vettä, ja eetteröintireaktiota jatkettiin 60 °C:ssa 60 minuuttia. Sitten seokseen lisättiin liuos, jossa oli 42,0 osaa natriumhydroksidia 28,0 osassa puhdasta vettä, ja saatua seosta sekoitettiin 15 minuuttia 60 - 70 °C:ssa. Eetteröintireaktiota jatkettiin 90 minuuttia 70 °C:ssa. Jäljelle jäänyt hyvin pieni natriumhydroksidimäärä neutraloitiin etikkahapolla.

Kun suoritettiin puhdistus ja kuivaus esimerkin 1 mukaisesti, saatiin haluttu karboksimeetylliselluloosaeetterin alkalisuola.

Esimerkeissä ja vertailuesimerkeissä saadun CMC:n ominaisuudet on esitetty taulukossa 1. Osa sellulaasilla suoritettujen CMC:n hydrolyysin tuloksista on esitetty piirroksessa, jossa CMC:n substituotumisaste (DS) on abskissana ja muodostunut glukoosimäärä ordinaattana. Piirroksessa avoin ympyrä "O" edustaa keksinnönmukaisten esimerkkien tuloksia ja tummennettu ympyrä "O" vertailuesimerkkien tuloksia.

Taulukko 1

Koeolosuhteet

Jauhemaainen selluloosa (osaa)	IPA (osaa)	Puhtaan ve- den koko- naismäärä* (osaa)	Ensimmäisessä vaiheessa lisätty natriumhydrok- sidin vesiliuosmäärä	Monokloorietikka- hapon (MCA) liuos
			NaOH	MCA
			A (osaa)	B (osaa)
			H ₂ O	IPA
			(osaa)	(osaa)

Esimerkki

1	200	575	143	120.6	126.2	172.0	172.0
2	200	609	143	88.2	123.4	139.0	139.0
3	200	996	194	136.8	163.6	215.5	215.5
4	200	1032	200.3	180.8	158.0	277.5	277.5
5	200	2160	230	286.3	166.3	450.9	450.9
6	200	1124	182	163.2	126.0	286.2	286.2

Vertailu-

esimerkki

1	200	575	143	145.8	143.0	172.0	172.0
2	200	609	143	117.6	143.0	139.0	139.0
3	200	996	194	182.4	194.0	215.5	125.5
4	200	1032	200.3	244.3	200.3	277.5	277.5
5	200	2160	230	381.7	230	450.9	450.9

* Esimerkeissä 1-6 on puhtaan veden kokonaismäärä ensimmäisessä vaiheessa NaOH:n kanssa lisätyn vesimäärän ja toisessa vaiheessa NaOH:n kanssa lisätyn vesimäärän summa. Vertailuesimerkeissä 1-5 on puhtaan veden kokonaismäärä sama kuin reaktion alussa NaOH:n kanssa lisätty vesimäärä.

Taulukko 1 (jatkuu)

		<u>Koeolosuhteet</u>			
Esimerkki	Moolisuhde	Natriumhydroksidin		Moolisuhde	
	eetteröinti-	vesiliuosmäärän		eetteröinti-	
	reaktion	täydennys		reaktion	
	ensivalheessa	NaOH	H ₂ O	loppuvaiheessa	
	(A - B) / B	C (osaa)	(osaa)	(A + C - B) / B	
1	0.66	25.2	16.8	1.00	
2	0.50	29.4	19.6	1.00	
3	0.50	45.6	30.4	1.00	
4	0.54	63.5	42.3	1.08	
5	0.50	95.4	63.7	1.00	
6	0.35 ensimmäinen	42.0	28.0	1.04	
	toinen	42.0	28.0		

<u>Vertailu-</u>					
esimerkki					
1	1.00	0	0	1.00	
2	1.00	0	0	1.00	
3	1.00	0	0	1.00	
4	1.08	0	0	1.08	
5	1.00	0	0	1.00	

Taulukko 1 (jatkuu)

Substituoi- misaste (DS)	Monokloori- etikkahapon saatavuus (AM)(%)	Koeolosuhteet		Viskosi- teetti (1%)(cP)	Sellulaasihydrolyysi	
		Lämpöisevyys (m/m)			Mätänemi- sen vastus- tuskyyky (viskositeet- /1000 AGU)	Muodostunut glukoosimäärä (lukumäärä tisuhte)

Esimerkki

1	1.15	645	3850	0.084	1.9
2	0.95	545	3120	0.018	7.0
3	1.33	ylä	2780	0.317	1.5
4	1.51	ylä	900	0.450	0.94
5	1.89	ylä	954	0.499	0.23
6	1.72	ylä	1086	0.425	0.48

Vertailu-esimerkki

1	1.08	580	5100	0.024	11.2
2	0.88	410	6580	0.002	18.2
3	1.20	680	4140	0.057	6.9
4	1.43	ylä	2640	0.107	4.3
5	1.66	ylä	1420	0.185	2.2

Taulukosta 1 ja piirroksesta ilmenee selvästi, että tämän keksinnön mukaisella menetelmällä saadulla karboksimeetylliselluloosan alkalisuolalla on (1) suurempi monokloorietikkahapon saatavuus, (2) suurempi läpinäkyvyys, (3) pienempi sellulaasihydrolyysissä muodostunut glukoosimäärä ja näin ollen tasaisempi substituenttijakautuma ja (4) parempi mätänemisen vastustuskyky kuin niillä karboksimeetylliselluloosaeetterin alkalisuoloilla, jotka on saatu tavanomaisilla menetelmillä käyttämällä samoja alkali- ja eetteröintiainemääriä.

Esimerkki 7

996 osaa isopropyylialkoholia (IPA) laitettiin 5 litran reaktoriin, joka oli varustettu kaksitankoisilla sekoitusliivillä, ja sen jälkeen lisättiin liuos, jossa oli 136,8 osaa natriumhydroksidia (puhtausaste 98 %) 163,6 osassa puhdasta vettä. Kun seos jäähdytettiin 20 - 30 °C:een, lisättiin 200 osaa jauhemaista selluloosaa (puhtausaste 95 %, keskimääräinen polymerisoitumisaste 2300) ja saatua seosta sekoitettiin 60 minuuttia 20 - 30 °C:ssa, saatiin alkaliselluloosa. Sitten lisättiin jäähdyttään liuos, jossa oli 215,5 osaa monokloorietikkahappoa (puhtausaste 98 %) 215,5 osassa IPA:ta, ja saatua seosta sekoitettiin 30 minuuttia 20 - 30 °C:ssa. Sitten lämpötila kohotettiin n. 10 minuutin kuluessa 60 °C:een ja eetteröintireaktiota pidettiin yllä 60 minuuttia. Sitten seokseen lisättiin liuos, jossa oli 45,6 osaa natriumhydroksidia 30,4 osassa puhdasta vettä, ja saatua seosta sekoitettiin 15 minuuttia 60 - 70 °C:ssa. Kun eetteröintireaktiota oli pidetty yllä 90 minuuttia 70 °C:ssa, jäljelle jäänyt hyvin pieni määrä natriumhydroksidia neutraloitiin etikkahapolla. Valmistuksen sisältämä ensimmäinen reaktiokokonaisuus päättyi tähän.

Reaktioseos otettiin ulos reaktorista ja IPA (reaktio-liuotin) poistettiin sentrifugoimalla. Jäännöksestä poistettiin sivutuotteet, kuten natriumkloridi, natriumglykolaatti ja natriumasetaatti, pesemällä kolme kertaa 4000 osalla metyylialkoholin 75 % vesiliuosta, ja kun sen jälkeen kuivatettiin 80 - 100 °C:ssa noin 4 tuntia, saatiin CMC-tuote.

Näin saadulle CMC:lle suoritettiin toinen reaktiokokonaisuus samassa reaktorissa ja samoissa olosuhteissa kuin ensimmäisessä vaiheessa. Puhdistuksen ja kuivauksen jälkeen saatiin keksinnön mukainen haluttu CMC.

Vertailuesimerkki 6

996 osaa IPA:ta laitettiin 5 litran reaktoriin, joka oli varustettu kaksitankoisilla sekoitusliivillä, ja sen jälkeen lisättiin liuos, jossa oli 182,4 osaa natriumhydroksidia (puhtausaste 98 %) 194 osassa puhdasta vettä. Kun seos jäähdytettiin 20 - 30 °C:een, lisättiin 200 osaa jauhemaista selluloosaa (puhtausaste 95 %, keskimääräinen polymerisointisaste 2300) ja sekoitettiin 60 minuuttia 20 - 30 °C:ssa, saatiin alkaliselluloosa.

Sitten lisättiin jäähdyttäen 215,5 osaa monokloorietikkahappoa (puhtausaste 98 %) 215,5 osassa IPA:ta, ja saatua seosta sekoitettiin 30 minuuttia 20 - 30 °C:ssa. Sitten lämpötila nostettiin noin 15 minuutissa 70 °C:een ja eetteröintiä reaktiota pidettiin yllä 90 minuuttia. Sitten jäljelle jäänyt hyvin pieni määrä natriumhydroksidia neutraloitiin etikkahapolla. Valmistuksen sisältämä ensimmäinen reaktiokokonaisuus päättyi tähän.

Reaktioseos otettiin ulos reaktorista ja IPA (reaktio-liuotin) poistettiin sentrifugoimalla. Jäännöksestä poistettiin sivutuotteet pesemällä kolme kertaa 4000 osalla

metyylialkoholin 75 % vesiliuosta, ja kun sen jälkeen kuivat-
tiin 80 - 100 °C:ssa noin 4 tuntia, saatiin CMC-tuote.

Näin saadulle CMC:lle suoritettiin toinen reaktiokokonaisuus
samassa reaktorissa ja samoissa olosuhteissa kuin ensimmäi-
sessä reaktiokokonaisuudessa. Puhdistuksen ja kuivauksen
jälkeen saatiin tavanomaisen menetelmän mukainen CMC.

Esimerkki 8

Keksinnön mukainen CMC valmistettiin samoilla tuotanto-,
puhdistus- ja kuivausmenetelmillä kuin esimerkissä 7, mutta
IPA:n, veden, natriumhydroksidin ja monokloorietikkahapon
määriä muunnettiin, kuten taulukossa 2 on esitetty.

Vertailuesimerkit 7 ja 8

CMC valmistettiin tavanomaisilla menetelmillä käyttäen
samoja tuotanto-, puhdistus- ja kuivausmenetelmiä kuin
vertailuesimerkissä 6, mutta IPA:n, veden, natrium-
hydroksidin ja monokloorietikkahapon määriä muunnettiin,
kuten taulukossa 2 on esitetty.

Esimerkki 9

1687 osaa IPA:ta laitettiin 5 litran reaktoriin, joka oli
varustettu kaksitankoisilla sekoitusliivillä, ja sitten
lisättiin liuos, jossa oli 255,2 osaa natriumhydroksidia
(puhtausaste 98 %) 166,2 osassa puhdasta vettä. Kun seos
jäähdytettiin 20 - 30 °C:een, lisättiin 200 osaa jauhemaista
selluloosaa (puhtausaste 95 %, keskimääräinen polymerisoi-
tumisaste 2300) ja seosta sekoitettiin 60 minuuttia 20 - 30
°C:ssa saatiin alkaliselluloosa. Sitten lisättiin jäähdyt-
tään liuos, jossa oli 448,9 osaa monokloorietikkahappoa
(puhtausaste 98 %) 448,9 osassa IPA:ta, ja seosta

sekoitettiin 30 minuuttia 20 - 30 °C:ssa. Sitten lämpötila nostettiin n. 10 minuutissa 60 °C:een ja eetteröintireaktiota pidettiin yllä 30 minuuttia. Lisättiin liuos, jossa oli 63,7 osaa natriumhydroksidia 42,5 osassa puhdasta vettä, ja eetteröintireaktiota jatkettiin 30 minuuttia 60 °C:ssa. Lisättiin liuos, jossa oli 82,9 osaa natriumhydroksidia 55,3 osassa puhdasta vettä, ja seosta sekoitettiin 15 minuuttia. Eetteröintireaktiota jatkettiin 70 °C:ssa 90 minuuttia. Kun eetteröintireaktio oli päättynyt, jäljelle jäänyt hyvin pieni määrä natriumhydroksidia neutraloitiin etikkahapolla ja samalla ensimmäinen reaktiokokonaisuus päättyi.

Sitten reaktioseos puhdistettiin ja kuivattiin samoin kuin esimerkissä 7. Näin saadulle CMC:lle suoritettiin toinen reaktiokokonaisuus samassa reaktorissa ja samoissa olosuhteissa kuin ensimmäisessä reaktiokokonaisuudessa. Puhdistuksen ja kuivauksen jälkeen saatiin keksinnön mukainen CMC.

Esimerkki 10

Liuos, jossa oli 1763 osaa IPA:ta ja 82,7 osaa natriumhydroksidia (puhtausaste 98 %) 93,0 osassa puhdasta vettä, laitettiin erotettavaan 3 litran kolviin. Kun seokseen lisättiin 75 osaa jauhemaista selluloosaa (puhtausaste 95 %, keskimääräinen polymerisoitumisaste 2300) ja sekoitettiin 60 minuuttia 20 - 30 °C:ssa saatiin alkaliselluloosa. Sitten lisättiin erissä liuos, jossa oli 125,0 osaa monokloorietikkahappoa 125,0 osassa IPA:ta, ja saatua seosta sekoitettiin 30 minuuttia 20 - 30 °C:ssa. Sitten lämpötila nostettiin 60 °C:een ja eetteröintireaktiota pidettiin yllä 60 minuuttia 60 °C:ssa. Sitten lisättiin liuos, jossa oli 29,3 osaa natriumhydroksidia 19,5 osassa puhdasta vettä. Lämpötila säädettiin 70 °C:een ja eetterointiä jatkettiin 60 minuuttia 70 °C:ssa. Ensimmäinen reaktiokokonaisuus päättyi tähän.

Sitten reaktiosysteemi jäähdytettiin 15 °C:een ja toinen reaktiokokonaisuus pantiin alulle. Tässä reaktiokokonaisuudessa seokseen lisättiin liuos, jossa oli 82,7 osaa natriumhydroksidia 55,1 osassa puhdasta vettä, ja saatua seosta sekoitettiin 30 minuuttia 20 - 30 °C:ssa.

Sitten lämpötila nostettiin noin 10 minuutissa 60 °C:een ja eetteröintireaktiota pidettiin yllä 60 minuuttia. Sitten lisättiin liuos, jossa oli 29,3 osaa natriumhydroksidia 19,5 g:ssa puhdasta vettä. Sitten lämpötila nostettiin noin 10 minuutissa 60 °C:een ja eetteröintireaktiota pidettiin yllä 60 minuuttia 70 °C:ssa. Eetteröintireaktion päätyttyä jäljelle jäänyt hyvin pieni natriumhydroksidimäärä neutraloitiin etikkahapolla, ja tämä käsittely päätti toisen reaktiokokonaisuuden.

IPA (reaktioliuotin) poistettiin sentrifugoimalla reaktioseoksesta. Sivutuotteet poistettiin pesemällä tuote kolmeen kertaan 2000 osalla metyylialkoholin 75 % vesiliuosta. Kun kuivattiin 4 tuntia 80 - 100 °C:ssa, saatiin tämän keksinnön mukainen CMC-tuote.

Vertailuesimerkki 9

Liuos, jossa oli 1763 osaa IPA:ta ja 112,0 osaa natriumhydroksidia 112,5 osassa puhdasta vettä, laitettiin erotettavaan 3 litran kolviin. Sitten seokseen lisättiin 75 osaa jauhemaista selluloosaa (puhtausaste 95 %, keskimääräinen polymerisoitumisaste 2300) ja sekoitettiin 60 minuuttia 20 - 30 °C:ssa saatiin alkaliselluloosa. Sitten seokseen lisättiin erissä liuos, jossa oli 125,0 osaa monokloorietikkahappoa 125,0 osassa IPA:ta, ja saatua seosta sekoitettiin 30 minuuttia 20 - 30 °C:ssa. Sitten lämpötila

nostettiin noin 15 minuutissa 70 °C:een ja eetteröinti-reaktiota pidettiin yllä 60 minuuttia 70 °C:ssa. Ensimmäinen reaktiokokonaisuus päättyi tähän. Sitten reaktiosysteemi jäähdytettiin 15 °C:een ja aloitettiin toinen reaktiokokonaisuus. Tässä vaiheessa seokseen lisättiin liuos, jossa oli 112,0 osaa natriumhydroksidia 74,5 osassa puhdasta vettä, ja saatua seosta sekoitettiin 20 - 30 °C:ssa 30 minuuttia. Sitten lisättiin liuos, jossa oli 125,0 osaa monokloorietikkahappoa 125,0 osassa IPA:ta, ja saatua seosta sekoitettiin 30 minuuttia 20 - 30 °C:ssa.

Sitten lämpötila nostettiin noin 15 minuutissa 70 °C:een ja eetteröinti-reaktiota pidettiin yllä 60 minuuttia. Eetteröinti-reaktion päätyttyä jäljelle jäänyt hyvin pieni natriumhydroksidimäärä neutraloitiin etikkahapolla, ja tämä käsittely päätti toisen reaktiokokonaisuuden.

Kun suoritettiin pesu ja kuivaus samoin kuin esimerkissä 10, saatiin tavanomaisen menetelmän mukainen CMC-tuote.

Vertailuesimerkit 10 ja 11

Noudatettiin samaa menettelyä kuin vertailuesimerkissä 6, mutta IPA:n, veden, natriumhydroksidin ja monokloorietikkahapon määriä muutettiin taulukon 2 mukaisesti ensimmäisessä ja toisessa reaktiokokonaisuudessa. Vertailuesimerkissä 10 suoritettiin toisen reaktioaskeleen tuotteelle toisen reaktioaskeleen kaltainen kolmas reaktioaskel ja tuote puhdistettiin samaan tapaan kuin toisen reaktioaskeleen tuotekin. Vertailuesimerkissä 11 suoritettiin kolmannen reaktioaskeleen tuotteelle vielä neljäs reaktioaskel, joka oli samanlainen kuin kolmas reaktioaskel. Näin saatiin tavanomaisella menetelmällä valmistettu CMC-tuote.

Taulukko 2

	Reaktiokoko- naisuuksien lukumäärä	Selluloosa- pitoinen materiaali (osaa)	Koeolosuhteet					
			Ensimmäisen reaktiokokonaisuuden reaktio					
			IPA (osaa)	NaOH:n vesiliuos	H ₂ O (osaa)	Monokloorietikkahapon (MCA) liuos		
(A) (osaa)	NaOH	MCA		IPA				
Esim. 7 Vertailu-	2	200	996	136.8	163.6	215.5	215.5	
esim. 6	2	"	996	182.4	194.0	215.5	215.5	
Esim. 8 Vertailu-	2	"	754	181.3	168.0	278.2	278.2	
esim. 7	2	"	754	244.9	210.4	278.2	278.2	
Esim. 9 Vertailu-	2	"	1687	255.2	166.2	448.9	448.9	
esim. 8	2	"	1687	401.8	264.0	448.9	448.9	
Esim. 10 Vertailu-	2	75	1763	82.7	93.0	125.0	125.0	
esim. 9 Vertailu-	2	"	1763	112.0	112.5	125.0	125.0	
esim. 10 Vertailu-	3	200	1069	287.0	192.0	339.0	339.0	
esim. 11	4	"	"	"	"	"	"	

Taulukko 2 (jatkuu)

Koeolosuhteet					
Ensimmäisen reaktiokokonaisuuden reaktio					
	Moolisuhde eetteröinnin ensivaiheessa [(A) - (B)] / (B)	Lisätty NaOH:n vesiliuos		Mooliluku eetteröinti- reaktion loppuvaiheessa [(A) + (C) - (B)] / (B)	
		NaOH (C) (osaa)	H ₂ O (osaa)		
Esim. 7 Vertailu- esim. 6	0.50	45.6	30.4	1.00	
Esim. 8	1.00	0	0	1.00	
Vertailu- esim. 7	0.54	63.6	42.4	1.08	
	1.08	0	0	1.08	
Esim. 9	0.33	Ensimmäinen 63.7 Toinen 82.9	42.5 55.3	1.10	
Vertailu- esim. 8	1.10	0	0	1.10	
Esim. 10	0.55	29.3	19.5	1.10	
Vertailu- esim. 9	1.10	0	0	1.10	
Vertailu- esim. 10	1.00	0	0	1.00	
Vertailu- esim. 11	"	"	"	"	

Taulukko 2 (jatkuu)

Koeolosuhteet						
Toisen reaktiokokonaisuuden reaktio**						
IPA (osaa)	Ensimmäisen reaktio- kokonaisuuden NaOH- jäännös (D) (osaa)	NaOH:n vesiliuos			Monokloorietikkahapon (MCA) liuos	
		NaOH (E) (osaa)	H ₂ O (osaa)	MCA (F) (osaa)	IPA (osaa)	
Esim. 7 Vertailu-	996	136.8	163.6	215.5	215.5	215.5
esim. 6	996	182.4	194.0	215.5	215.5	215.5
Esim. 8	754	181.3	168.0	278.2	278.2	278.2
Vertailu-						
esim. 7	754	244.9	210.4	278.2	278.2	278.2
Esim. 8	1687	255.2	166.2	448.9	448.9	448.9
Vertailu-						
esim. 8	1687	401.8	264.0	448.9	448.9	448.9
Esim. 10	1763	82.7	93.0	125.0	125.0	125.0
Vertailu-						
esim. 9	1763	112.0	112.5	125.0	125.0	125.0
Vertailu-						
esim. 10	1069	287.0	192.0	339.0	339.0	339.0
Vertailu-						
esim. 11	"	"	"	"	"	"

**Vertailuesimerkeissä 10 ja 11 olivat kolmannen ja neljännen reaktiokokonaisuuden koeolosuhteet samat kuin toisen reaktiokokonaisuuden olosuhteet.

Taulukko 2 (jatkuu)

Koeolosuhteet					
Toisen reaktiokokonaisuuden reaktio**					
	Moolisuhde eetteröinnin ensivaiheessa [(D) + (E) - (F)] / (F)	Lisätty NaOH:n vesiliuos		Mooliluku eetteröinti-reaktion loppuvaiheessa [(D) + (E) + (G) - (F)] / (F)	
		NaOH (G) (osaa)	H ₂ O (osaa)		
Esim. 7 Vertailu- esim. 6 Esim. 8 Vertailu- esim. 7	0.50 1.00 0.54 1.08	45.6 0 63.6 0	30.4 0 42.4 0	1.00 1.00 1.08 1.08	
Esim. 9	0.33	Ensimmäinen 63.7 Toinen 82.9	42.5 55.3	1.10	
Vertailu- esim. 8 Esim. 10 Vertailu- esim. 9 Vertailu- esim. 10 Vertailu- esim. 11	1.10 0.65 1.20 1.00 "	0 29.3 0 0 "	0 19.5 0 0 "	1.10 1.20 1.20 1.00 "	

Taulukko 2 (jatkuu)

	Koetulokset			
	Keskimääräinen substituutumisaste (DS)***	Monokloorietikkahapon saatavuus (%)	Viskositeetti (1 %) (CP)	Läpinäkyvyys (m/m)
Esimerkki 7	2.41	63.0	350	yli 700
Vertailuesim. 6	(1.33)			
	1.95	51.0	684	"
Esimerkki 2	(1.15)			
	2.70	54.8	108	"
Vertailuesim. 7	(1.63)			
	2.05	41.6	284	"
Esimerkki 9	(1.25)			
	2.95	36.9	78	"
Vertailuesim. 8	(1.92)			
	2.41	30.1	185	"
Esimerkki 10	(1.68)			
	2.55	42.5	546	"
Vertailuesim. 9	(1.61)			
	2.08	34.7	824	"
Vertailuesim. 10	(1.32)			
	2.75			
	(1) 1.55	30.6	206	"
	(2) 2.30			
Vertailuesim. 11	2.96			
	(1) 1.55	24.7	128	"
	(2) 2.30			
	(3) 2.75			

*** Sulkeissa olevat luvut tarkoittavat ensimmäisessä reaktiokokonaisuudessa saatuja DS-arvoja ja vertailuesimerkeissä 10 ja 11 ne tarkoittavat reaktiokokonaisuudessa (1), (2) ja (3) saatuja DS-arvoja.

Taulukosta 2 voidaan havaita, että verrattuna tavanomaisiin menetelmiin on tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä eetteröntiaineena käytetyn kalliin monokloorietikkahapon saatavuus paljon parempi valmistettaessa CMC:tä, jolla on korkea substituoitumisaste. Tämän keksinnön mukaisesti voidaan valmistaa CMC:tä, jonka substituoitumisaste on jopa yli 2,00 ja erityisesti yli 2,50, käyttämällä kaksi reaktiokokonaisuutta sisältävää menetelmää, kun taas tätä yhdistettä on ennen valmistettu kolme- tai neliaskelisella reaktioprosessilla. Tämän keksinnön mukainen menetelmä tekee mahdolliseksi substituoitumisasteeltaan korkean CMC:n tuottamisen teollisessa mittakaavassa.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Kaksivaiheinen menetelmä karboksimeetyyliselluloosa-eetterin alkalimetallisuolan valmistamiseksi, jolloin selluloosa saatetaan alkalin läsnäollessa vesipitoisessa orgaanisessa liuottimessa reagoimaan eetteröintiaineen kanssa, t u n n e t t u siitä, että koko ensimmäisessä ja toisessa vaiheessa tarvittava eetteröintiainemäärä on läsnä reaktioseoksessa ensimmäisessä reaktiovaiheessa ja alkalin moolisuhde eetteröintiaineeseen seuraavan kaavan mukaan

$$\frac{\left(\begin{array}{l} \text{panostettu alkali-} \\ \text{määrä mooleina} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{eetteröintiaineen} \\ \text{neutraloima alkali-} \\ \text{määrä mooleina} \end{array} \right)}{\text{panostettu eetteröintiainemäärä mooleina}}$$

on alueella 0,10 - 0,99, kunnes selluloosa on osittain eetteröitynyt ja muuntunut karboksimeetyyliselluloosa-eetteriksi; ja tämän jälkeen toisessa reaktiovaiheessa ensimmäisessä reaktiovaiheessa saatuun reaktioseokseen lisätään alkalia yhdessä tai useammassa erässä, kunnes moolisuhde alkali/eetteröintiaine on vähintään 1,00 ja suoritetaan eetteröintireaktio loppuun.

2. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä esitetyt reaktiovaiheet suoritetaan toistuvasti vaatimuksen 1 toisesta reaktiovaiheesta saadulla tuotteella.

3. Vaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalin moolisuhde eetteröintiaineeseen on alueella 1,00 - 1,50 toisessa vaiheessa; toistetussa toisessa vaiheessa se on 1,00 - 1,50; karboksimeetyyliselluloosan alkalimetallisubstituutioasteen ollessa 0,8 - 2,2 ja vastaavasti toistetussa toisessa vaiheessa saadun arvon ollessa 0,90 - 3,0.

4. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että moolisuhde on alueella 0,10 - 0,70 ensimmäisessä reaktiovaiheessa ja moolisuhde on alueella 1,00 - 1,50 toisessa reaktiovaiheessa.
5. Vaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että moolisuhde ensimmäisen reaktiokokonaisuuden ensimmäisessä reaktiovaiheessa ja toisen reaktiokokonaisuuden ensimmäisessä vaiheessa on alueella 0,10 - 0,70.
6. Vaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että moolisuhde on alueella 0,30 - 0,70 ensimmäisessä vaiheessa.
7. Vaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että moolisuhde on alueella 0,30 - 0,70 ensimmäisen reaktiokokonaisuuden ensimmäisessä vaiheessa ja toisen reaktiokokonaisuuden ensimmäisessä vaiheessa.
8. Vaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että eetteröintiaine on monokloorietikkahappo, natriummonoklooriasetaatti, kaliummonoklooriasetaatti tai monokloorietikkahapon esterit ja alkali on natriumhydroksidi tai kaliumhydroksidi.
9. Vaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioseoksesta talteenotetun viimeisen karboksimeetyyliselluloosaeetterin alkalisuolan substituotumisaste on 2,0 - 3,0.
10. Vaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vaiheen, jossa ensimmäisen reaktiokokonaisuuden toisessa reaktiovaiheessa saatu karboksi-

metyyliiselluloosan alkalimetallisuola puhdistetaan ja erotetaan, ja sen jälkeen se käytetään toisen reaktiokokonaisuuden ensimmäisessä reaktiovaiheessa.

11. Vaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisen reaktiokokonaisuuden toisessa reaktiovaiheessa saatu karboksimeyyliiselluloosaeetterin alkalimetallisuola viedään suoraan ilman puhdistusta ja erotusta toisen reaktiokokonaisuuden ensimmäiseen reaktiovaiheeseen.

12. Vaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioseoksesta talteenotetun viimeisen karboksimeyyliiselluloosaeetterin alkalisuolan substituotumisaste on vähintään 2,5.

13. Vaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että moolisuhde on alueella 1,0 - 1,3 ensimmäisen reaktiokokonaisuuden lopussa.

14. Vaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että puhdistus- ja eristysvaiheessa ensimmäisen reaktiokokonaisuuden toisessa reaktiovaiheessa saadun reaktioseoksen sisältämä ylimääräinen alkali neutraloidaan hapolla, saadusta reaktioseoksesta poistetaan epäpuhtaudet, kuten suola, natriumglykolaatti ja natriumasetaatti, pesemällä alkoholin vesiliuoksella ja saatu jäännös kuivataan ja saadaan karboksimeyyliiselluloosaeetterin alkalimetallisuola, jonka keskimääräinen substituotumisaste on välillä 0,8 - 2,2.

PATENTKRAV

1. En tvåstegsprocess för tillverkning av en alkalimetallsalt av karboximetylcellulosaeter, då cellulosa i det första reaktionssteget reageras i närvaro av en alkali i ett vattenhaltigt organiskt lösningsmedel, med ett eteriseringsämne, k ä n n e t e c k n a d därav, att hela eteriseringsämne-mängden, vilken behövs i det första och andra reaktionssteget är närvarande i reaktionen i det första reaktionssteget och molrelationen av alkalin/eteriseringsämne enligt formeln

$$\frac{\left(\begin{array}{l} \text{den satsade alkali-} \\ \text{mängden i moler} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{den av eteriseringsämnet} \\ \text{neutraliserade alkali-} \\ \text{mängden i moler} \end{array} \right)}{\text{den satsade eteriseringsämne-mängden i moler}}$$

är i regionen från 0,10 till 0,99, tills cellulosan har delvis eteriserats och förvandlats till karboximetylcellulosaeter; och sedan i det andra steget tillsätts mer alkali i en eller flera portioner i reaktionsblandningen, som har erhållits i det första steget, tills molrelationen av alkalin/ eteriseringsämne är minst 1,00 och eteriseringsreaktionen slutförs.

2. Process enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att reaktionsstegen enligt patentkrav 1 upprepas med den produkt, som fått av patentkravets 1 andra reaktionssteg.

3. Process enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att molrelationen av alkalin till eteriseringsämnet är i regionen från 1,00 till 1,50 i det andra reaktionssteget; den är från 1,00 till 1,50 i det upprepat andra steg; och substitutionsgrad av karboximetylcellulosaeter med alkalimetallsalt är från 0,8 till 2,2 och graden i det upprepat andra steget är 0,90 till 3,0.

4. Process enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att molrelationen är i regionen från 0,10 till 0,70 i det första reaktionssteget och molrelationen är i regionen från 1,00 till 1,50 i det andra reaktionssteget.
5. Process enligt krav 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att molrelationen i det första steget av den första reaktionsenheten och i det första steget av den andra reaktionsenheten är från 0,10 till 0,70.
6. Process enligt krav 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att molrelationen är i regionen mellan 0,30 - 0,70 i det första steget.
7. Process enligt krav 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att molrelationen är i regionen från 0,30 till 0,70 i det första steget av den första reaktionsenheten och i det första steget av den andra reaktionsenheten.
8. Process enligt krav 1, 2 eller krav 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att eteriseringsämnet är monoklorättiksyra, natriummonokloracetat, kaliummonokloracetat eller monoklorättiksyraester och alkalin är natriumhydroxid eller kaliumhydroxid.
9. Process enligt krav 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att den sist från reaktionsblandningen separerade alkalisalten av karboximetylcellulosaeter har en substitutionsgrad av 2,0 - 3,0.
10. Process enligt krav 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att alkalimetallsalten av karboximetyl-

cellulosaeter, som hade erhållits i det andra reaktionssteget av första reaktionsenheten, rengörs och isoleras och sedan används i det första reaktionssteget av den nämnda andra reaktionsenheten.

11. Process enligt krav 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att alkalimetallsalten av karboximetylcellulosaeter, som har erhållits i det andra reaktionssteget av den första reaktionsenheten, används direkt utan rengöring eller isolering i det första reaktionssteget av den andra reaktionsenheten.

12. Process enligt krav 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att den sist från den reaktionsblandningen separerade alkalimetallsalten av karboximetylcellulosaeter har en substitutionsgrad av minst 2,5.

13. Process enligt krav 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att molrelationen är i regionen från 1,0 till 1,3 vid slutet av den andra reaktionsenheten.

14. Process enligt krav 10, k ä n n e t e c k n a d därav, att vid rengörings- och isoleringssteg överskottsalkalin, som finns i reaktionsblandningen från det andra reaktionssteget av den första reaktionsenheten, neutraliseras med en syra och reaktionsblandningen tvättas med ett vattenhaltigt alkohollösning för att bortskaffa föroreningar som salt, natriumglykolat, och natriumacetat och residiumet torkas, vilket residium är alkalimetallsalten av karboximetylcellulosaeter och har en genomsnittlig substitutionsgrad av 0,8 - 2,2.

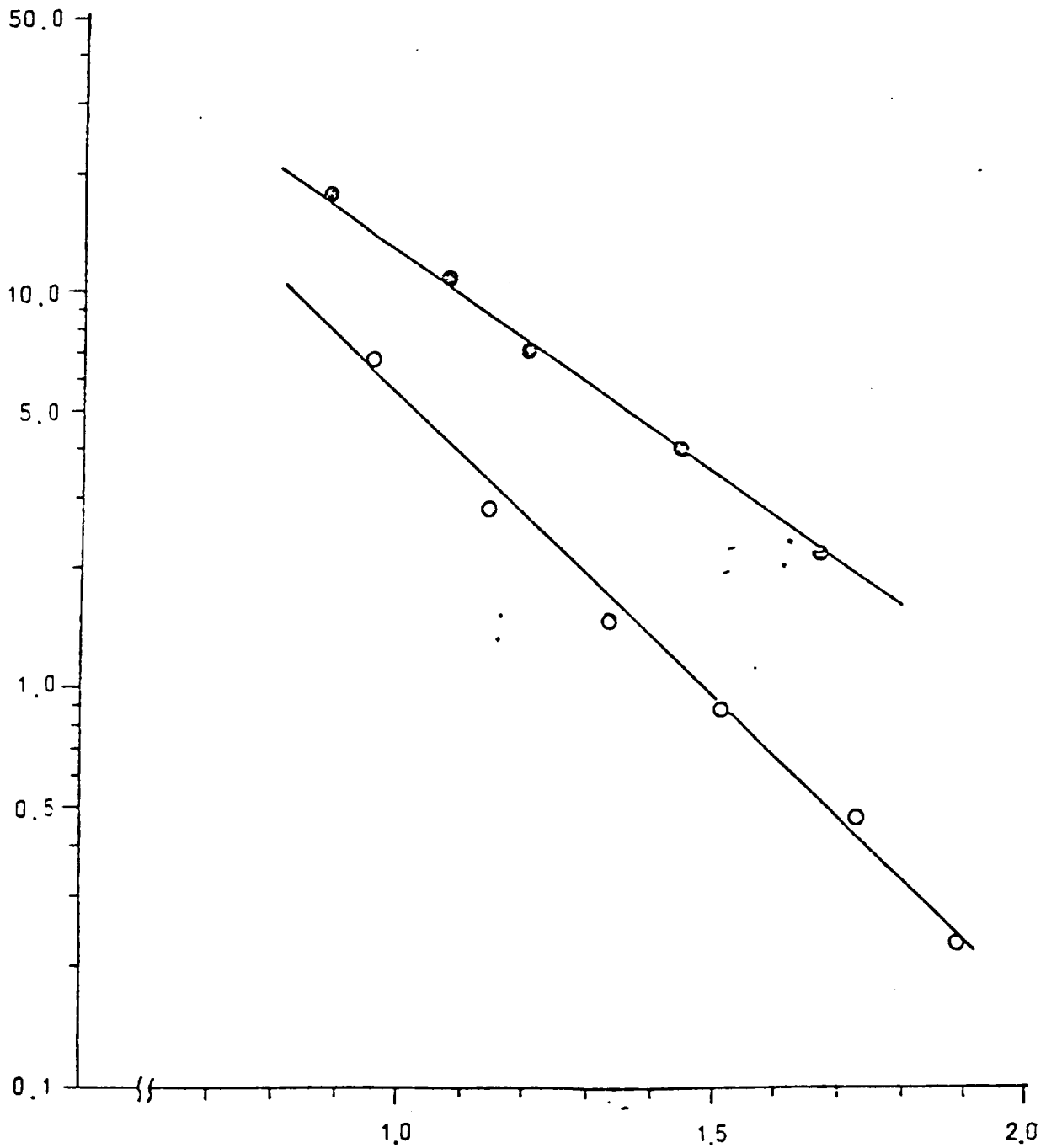
Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 557 576 (C 08 B 11/12). USA(US) 2 524 024 (260-231).

71750

odostunut glukoosimäärä
lukumäärä/1000 AGU)

Fig. 1



Substituoitumisaste (DS)