



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

213 227

Int.Cl.³

3(51)

C 08 J 3/24

C 08 B 15/10

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 J/ 2467 895

(22) 30.12.82

(44) 05.09.84

(71) ADW DER DDR, INSTITUT FUER POLYMERENCHEMIE, TELTOW-SEEHOF, DD
(72) BORRMEISTER, BODO; DAUTZENBERG, HORST, DR.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VERNETZTER CARBOXYMETHYLCELLULOSE MIT HOHEM
WASSERRUECKHALTEVERMOEGEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung vernetzter Carboxymethylcellulose mit hohem Wasserrückhaltevermögen. Die nach dem Verfahren erhaltenen Produkte können vielfältig im Bereich der Pharmazie und Medizin eingesetzt werden. Weiter bestehen viele Anwendungsmöglichkeiten in der Chemie, Papier-, Textilindustrie und auf anderen Gebieten. Erfindungsziel ist ein technisch und ökonomisch günstiges Verfahren, welches den Einsatz zusätzlicher Vernetzungsmittel oder einen Temperprozeß bei hohen Temperaturen vermeidet und zu physiologisch unbedenklichen Produkten mit gut reproduzierbaren Eigenschaften führt. Nach dem erfindungsgemäßen Verhalten werden von einer Carboxymethylcellulose mit einem DS von vorzugsweise 0,5 bis 1,5 ein Teil der Carboxymethylgruppen, und zwar 1 bis 4 mVal/g Carboxymethylcellulose, durch Zusatz einer äquivalenten Menge einer starken Säure in Anwesenheit eines begrenzt quellenden, wasserhaltigen organischen Mediums freigesetzt und bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 100°C mit Hydroxylgruppen der Carboxymethylcellulose partiell intermolekular verestert und quervernetzt.

Bodo Borrmeister
Dr. Horst Dautzenberg

Teltow, den 15.12.1982

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung vernetzter Carboxymethylcellulose
mit hohem Wasserrückhaltevermögen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von weitgehend wasserunlöslicher, vernetzter Carboxymethylcellulose (CMC) mit hohem Aufnahme- und Rückhaltevermögen für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten einschließlich physiologischer Lösungen. Die nach dem Verfahren erhaltenen Produkte können in vielfältiger Weise im Bereich der Pharmazie und Medizin eingesetzt werden. Darüber hinaus bestehen viele Anwendungsmöglichkeiten in der Chemie, Papier-, Textilindustrie und auf anderen Gebieten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Nach dem Stand der Technik werden Produkte mit hohem Wasserrückhaltevermögen (WRV) in vielfältiger Form auf Basis von Polysacchariden und Derivaten davon hergestellt (vgl.: Das Papier 32 (1978) 4, 10 A, S. V7-V13). Zahlreiche Patentschriften beschreiben die Herstellung solcher Produkte aus Celluloseethern, insbesondere Carboxymethylcellulose (CMC). Dabei wird bevorzugt so verfahren, daß man Cellulose bis zu einem durchschnittlichen Substitutionsgrad (DS), der Wasserlöslichkeit ergeben würde, mit Monochloracetat verethert und zusätzlich mit einem polyfunktionellen Reagens bis zu einem wasserunlöslichen Anteil von mehr als 50 % vernetzt. Eine solche Vernetzung kann vor, während oder nach der Veretherung vorgenommen werden. Derartige mehr oder weniger unlösliche Produkte erhält man so z. B. durch kovalente Vernetzung von CMC mit Epichlorhydrin (DE-OS 1 912 740) oder mit Acrylamido-, Chlorazomethin-, Allyloxy-azomethin-, aktivierten Chlorverbindungen (DE-OS 2 357 079) und einer Reihe anderer reaktiver Verbindungen (vergl.: Angew. Makromol. Chemie 76/77, 1979, S. 177-190).

Nachteilig ist bei diesen bekannten Verfahren, daß man auf den zusätzlichen Einsatz von Vernetzungsmitteln angewiesen ist, die zumeist teuer, mehr oder minder toxisch oder schwierig in der Handhabung sind. Ferner werden in jedem Falle Vernetzerbrücken von Fremdstoffen in das Material eingeführt, welche den Einsatz der Produkte für bestimmte Anwendungsgebiete ausschließen können oder zumindest aufwendige toxikologische Prüfungen erfordern würden.

Die DE-OS 2 151 973 beschreibt einen Slurryprozeß zur Herstellung von CMC in einem mit Wasser mischbaren organischen Verdünnungsmittel, bei dem eine weitere Quervernetzung durch das Veretherungsmittel selbst erfolgt. In diesem Spezialverfahren wird ein großer Überschuß an Natriummonochloracetat, bezogen auf Natriumhydroxid und Anhydroglucoseeinheiten im System, eingesetzt und gegen Ende der Reaktion ein schwach saures Produkt gebildet.

Die Produkte haben hohe WRV-Werte zwischen 1000 und 7000 und einen hohen Weißgrad. Das Verfahren erfordert jedoch bei vergleichsweise niedrigen Ausbeuten einen unverhältnismäßig hohen Einsatz an teurer Monochloressigsäure und liefert ein Produkt mit besonders hohem Salzgehalt.

Eine andere Lösung wird in einigen Verfahren beschrieben, die ohne zusätzliches Vernetzungsmittel auskommen. Hierbei werden prinzipiell durch eine Wärmebehandlung bei erhöhter Temperatur intermolekulare Umsetzungen und Vernetzungen zwischen den funktionellen Gruppen der CMC ausgelöst. So wird beispielsweise die Vernetzung von CMC zu Produkten mit hohem Wasserrückhaltevermögen in der US-PS 3 723 413 in Anwesenheit eines Teils der Nebenproduktsalze von der Vernetzung oder in der DE-OS 2 290 019 nach Behandlung mit getrocknetem Salzsäuregas unter Stickstoffatmosphäre beschrieben. Diesen Verfahren ist gemeinsam, daß die CMC zuerst getrocknet werden muß und daß sodann eine Temperung bei Temperaturen größer als 100 °C, vorzugsweise bei 130 bis 210 °C, zur Vernetzung erforderlich ist. Die schwierige Prozeßführung ergibt kaum ausreichend reproduzierbare Produkteigenschaften, und es werden geringere WRV-Werte als bei Verwendung zusätzlicher Vernetzungsmittel erreicht. Darüber hinaus ist meist eine Verfärbung der Produkte nicht zu vermeiden. Die DE-OS 1 518 171 beschreibt ein Verfahren zur intermolekularen Vernetzung von CMC, wonach man diese in Wasser oder wasserhaltiger organischer Flüssigkeit löst oder verteilt, auf einen pH-Wert von 0-2 ansäuert und z. B. nach einstündiger Umsetzung bei Raumtemperatur neutralisiert und aufarbeitet. Man erhält quervernetzte Produkte, die in Wasser hochviskose Gele von creme- oder salbenartiger Konsistenz bei ausgesprochen geringer Kohäsion bilden. Weitgehend unlösliche Produkte mit hohem Wasserrückhaltevermögen lassen sich nach diesem Verfahren nicht herstellen.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein technisch und ökonomisch günstiges Verfahren zur Herstellung von CMC-Produkten mit hohem Wasserrückhaltevermögen, das die aufgeführten Nachteile und Mängel der bekannten Verfahren überwindet, den Einsatz eines zusätzlichen Vernetzungsmittels oder eines Temperprozesses bei hohen Temperaturen überflüssig macht und bei guter Reproduzierbarkeit zu physiologisch unbedenklichen Produkten mit guten Gebrauchseigenschaften, wie hohem Wasserrückhaltevermögen, hohem Weißgrad und niedriger Löslichkeit, führt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Aufgabenstellung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Vernetzung von Carboxymethylcellulose zu weitgehend wasserunlöslichen Produkten mit hohem Wasserrückhaltevermögen zu erarbeiten, das auf einer intermolekularen Vernetzung zwischen den funktionellen Gruppen der CMC beruht und eine breite Variation der Produkteigenschaften erlaubt.

- Merkmale der Erfindung

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich wasserlösliche Carboxymethylcellulose durch eine gesteuerte Veresterungsreaktion zwischen freien Carboxyl- und Hydroxylgruppen zu weitgehend wasserunlöslichen Produkten mit hohem Wasserrückhaltevermögen umsetzen und teilvernetzen läßt, indem man 1 bis 4 mVal an Carboxymethylgruppen pro Gramm CMC durch Zusatz der äquivalenten Menge einer starken Säure in die freie Säureform überführt und in Anwesenheit eines begrenzt quellenden Mediums unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen bei Temperaturen unter 100 °C umsetzt. Nach dem Verfahren wird wasserlösliche CMC in der Natriumform mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad (DS) größer als 0,4, vorzugsweise von 0,5 bis 1,5, eingesetzt.

Die notwendige Überführung von Carboxylgruppen aus der Natriumsalz- in die freie Säureform erfolgt in Gegenwart eines begrenzt quellenden Mediums durch Einbringen definierter Mengen einer starken Säure, vorteilhaft Salzsäure, in das System. So werden von den Carboxymethylgruppen 1 bis 4 mVal/g CMC, höchstens jedoch alle Carboxymethylgruppen, vorzugsweise aber 1 bis 2 mVal/g in die freie Säureform überführt. Die zugesetzte Säuremenge soll das Äquivalent der in der CMC vorhandenen Carboxymethylgruppen nicht überschreiten. Außerhalb des angegebenen Bereiches zeigen die erhaltenen Produkte nicht die gewünschten Eigenschaften. Die erforderliche Säuremenge wird der CMC, vorteilhaft in dem begrenzt quellenden Medium als Verdünnungsmittel gelöst, feinteilig zudosiert.

Es wird in Systemen aus mit Wasser mischbaren Flüssigkeiten gearbeitet, und es werden vorzugsweise niedere Alkohole, wie Ethanol, Isopropanol und tertiär-Butanol dazu eingesetzt. In dem begrenzt quellenden Medium wird unter Berücksichtigung der mit den anderen Komponenten eingebrachten Wassermenge ein Wassergehalt zwischen 5 und 50 %, vorzugsweise von 5 bis 20 %, eingestellt. Nach dem Verfahren werden mehr als 0,5 Teile, vorzugsweise 2 bis 10 Teile, des begrenzt quellenden Mediums pro Teil CMC eingesetzt. Durch Temperaturerhöhung über Raumtemperatur auf vorzugsweise 50 bis 100 °C werden in 15 bis 180 min, zumeist jedoch in 30 bis 90 min, Vernetzungsgrade erreicht, die dem Produkt die angestrebten Eigenschaften verleihen.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß man es leicht und relativ übersichtlich steuern kann, wodurch es möglich ist, Produkte mit gut reproduzierbaren Eigenschaften zu erhalten. Die dabei erzielten WRV-Werte (vergl. Jayme, G., Büttel, H.: Wochenblatt für Papierfabr., 96 (1968), S. 180) der Produkte können sowohl über die Zeit und die Temperatur als auch über den in der Säureform freigesetzten Anteil an Carboxymethylgruppen sowie den Wassergehalt im System in weiten Grenzen eingestellt und geregelt werden.

Unter vergleichbaren Bedingungen ergibt ein höherer Anteil an freigesetzten Carboxymethylgruppen eine raschere Vernetzung, während bei geringen Wasseranteilen im System besonders hohe WRV-Werte erzielt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Herstellung vernetzter Produkte mit hohem Wasserrückhaltevermögen aus kommerziellen wasserlöslichen Carboxymethylcellulosen dienen. Es kann aber auch unmittelbar mit einem Herstellungsverfahren für CMC kombiniert werden, besonders, wenn es sich um ein Herstellungsverfahren in organischen Verdünnungsmitteln handelt.

In diesem Fall wird im Anschluß an die Veretherung unter Berücksichtigung des entstandenen Reaktionswassers, gegebenenfalls durch Erhöhung des Anteils der organischen Komponente im Verdünnungsmittel, der Wassergehalt im Gesamtsystem auf das erforderliche Niveau eingestellt. Durch Säurezugabe wird der Alkaliüberschuß neutralisiert und darüber hinaus der zur Vernetzung erforderliche Anteil an Carboxymethylgruppen in die freie Säureform überführt, worauf bei vorzugsweise 50 bis 100 °C bis zur Wasserlöslichkeit kleiner als 50 % bzw. bis zum gewünschten Vernetzungsgrad im wasserhaltigen organischen Verdünnungsmittel umgesetzt wird.

Nach der Veresterungsreaktion kann der nicht durch Veresterung umgesetzte restliche Anteil von in der Säureform vorliegenden Carboxymethylgruppen ganz oder teilweise wieder in die Salzform, vorzugsweise in die Natriumform, überführt werden. Da die bei der Vernetzung gebildeten intermolekularen Estergruppen gegen starke Alkalien nicht sehr beständig sind, wird hierzu vorteilhaft ein schwach alkalisches Mittel, vorzugsweise Natriumbicarbonat, eingesetzt und auf einen pH-Wert von vorzugsweise 6 bis 7 eingestellt.

Die erhaltenen Vernetzungsprodukte mit hohem Wasserrückhaltevermögen können nach üblichen Verfahren aufgearbeitet, z. B. mit wäbrigem Methanol ausgewaschen, abgetrennt und getrocknet werden.

Ausführungsbeispiele

1. 35,3 Masse-Tl. gereinigte, faserige Carboxymethylcellulose mit einem DS von 0,95 und einem Feuchtigkeitsgehalt von 15,0 % wurden in eine Mischung aus 160 Masse-Tl. Isopropanol und 20 Masse-Tl. Wasser bei einer Temperatur von 70 °C eingetragen und unter Rühren ein Gemisch von 13,1 Masse-Tl. 5 n Salzsäure und 20 Masse-Tl. Isopropanol feinteilig zugegeben. Der in die freie Säureform überführte Anteil an Carboxymethylgruppen betrug dabei etwa 50 % entsprechend 2 mVal/g.
Die CMC wurde 120 min bei 70 °C unter Rühren behandelt, dann von der flüssigen Phase abgetrennt und mehrmals mit wäbrigem Methanol, 80 Vol-%, gewaschen. Dabei wurde der ersten Waschlösung soviel Natriumbicarbonat zugegeben, daß das CMC-Produkt in wäbriger Lösung neutral reagierte. Nach Trocknung bei 105 °C zeigte das Produkt einen WRV-Wert von 2230 bei einem Anteil an Löslichem von 14,7 %.
2. Zu 37,6 Masse-Tl. gereinigter Carboxymethylcellulose mit einem DS von 1,0, einem Feuchtigkeitsgehalt von 20,2 % und einem Wert für die reduzierte Viskosität η spez/c (2,0 % in Cuoxam gemessen) von 0,717 wurde eine Mischung aus 150 Masse-Tl. Isopropanol, 20 Masse-Tl. Wasser und 8,1 Masse-Tl. 5 n Salzsäure bei einer Temperatur der Mischung von 70 °C unter Umwälzen zugegeben. Durch den Säureanteil wurden dabei etwa 30 %, entsprechend 1,24 mVal/g, der Carboxymethylgruppen in die freie Säureform überführt. Die CMC wurde bis zu 180 min bei 70 °C unter Durchmischung behandelt. Zu bestimmten Zeiten wurden Proben entnommen, neutral gestellt, mit wäbrigem Methanol gewaschen und bei 105 °C getrocknet.

Die nach verschiedenen Reaktionszeiten entnommenen Proben ergaben die in nachfolgender Tabelle aufgeführten Kenndaten:

Reaktionszeit	WRV-Wert	Lösliches
15 min	7950	34 %
30 min	6700	30 %
60 min	4810	21 %
120 min	2570	11 %
180 min	1650	10 %

3. Zu 37,6 Masse-Tl. Carboxymethylcellulose aus Beispiel 2 wurde eine Mischung aus 150 Masse-Tl. Isopropanol mit 6,8 Masse-Tl. 5 n Salzsäure zugegeben, so daß etwa 25 %, entsprechend 1 mVal/g, der Carboxymethylgruppen in die freie Säureform überführt wurden. Unter Umwälzen wurde 30 min bei Raumtemperatur gemischt, auf 60 °C erwärmt und weitere 90 min bei dieser Temperatur vernetzt. Nach Abkühlen auf 30 °C wurde mit Natriumbicarbonat neutral gestellt, sodann das Produkt von der flüssigen Phase abgetrennt, mit wäßrigem Methanol, 80 Vol-%, gewaschen und bei 105 °C getrocknet. Die vernetzte CMC hatte einen WRV-Wert von 3500 bei einem löslichen Anteil von 17 %.
4. Zu 37,6 Masse-Tl. Carboxymethylcellulose aus Beispiel 2 wurde eine Mischung aus 450 Masse-Tl. Isopropanol mit 10,8 Masse-Tl. 5 n Salzsäure zudosiert, so daß etwa 40 %, entsprechend 1,6 mVal/g, der Carboxymethylgruppen freigesetzt wurden. Es wurde innerhalb 30 min auf 60 °C erwärmt, sodann nach verschiedenen Reaktionszeiten Proben entnommen. Diese wurden wie vorstehend aufgearbeitet und zeigten folgende Werte:

Zeit	WRV-Wert	Lösliches	Weißgrad
60 min	5000	25,3 %	-
90 min	7140	22,1 %	77,5 %
120 min	4960	17,5 %	75,0 %

Die unbehandelte CMC hatte einen Weißgrad von 73,0 %.

5. 37,6 Masse-Tl. Carboxymethylcellulose aus Beispiel 2 wurden wie dort beschrieben, jedoch in einem erhöhten Flüssigkeitsvolumen aus 325 Masse-Tl. Isopropanol und 69 Masse-Tl. Wasser, behandelt. Nach steigenden Reaktionszeiten entnommene Proben ergaben nach Neutralstellung, Waschen und Trocknung bei 105 °C folgende Werte:

Reaktionszeit	WRV-Wert	Lösliches
60 min	5560	25,6 %
90 min	2610	16,6 %
120 min	1630	10,9 %

6. 37,6 Masse-Tl. Carboxymethylcellulose aus Beispiel 2 wurden wie dort beschrieben, jedoch bei 50 °C während 240 min behandelt. Am Reaktionsende noch vorliegende freie Carboxymethylgruppen wurden in der Säureform belassen und das Produkt lediglich mit wäbrigem Methanol gewaschen, sodann bei 105 °C getrocknet. Das Produkt hatte einen WRV-Wert von 2300 bei 17,8 % löslichem Anteil.

7. 36,3 Masse-Tl. gereinigter Carboxymethylcellulose aus Holzzellstoff mit einem DS von 0,71, einem Trockengehalt von 82,7 % und einem Wert für $\eta_{\text{spez/c}}$ von 0,385 wurden in eine Mischung aus 325 Masse-Tl. Isopropanol, 69 Masse-Tl. Wasser und 8,1 Masse-Tl. 5n Salzsäure, entsprechend 1,23 mVal Carboxymethylgruppen je Gramm CMC, bei 60 °C eingebracht und 180 min darin umgesetzt. Das partiell noch in der Säureform erhaltene Reaktionsprodukt hatte nach Waschen und Trocknung einen WRV-Wert von 1150 bei 21,1 % löslichem Anteil.
8. Zu 40,5 Masse-Tl. gereinigter Carboxymethylcellulose aus Holzzellstoff mit einem DS von 0,73, einem Trockengehalt von 86,4 % und einem Wert für $\eta_{\text{spez/c}}$ von 0,338 wurde eine Mischung aus 91 Masse-Tl Äthanol 96 %ig und 7,7 Masse-Tl. Salzsäure 37 %ig innerhalb von 30 min zudosiert, weitere 30 min gemischt und in etwa 30 min auf 70 °C erwärmt. Der durch die Salzsäure überführte Anteil an Carboxymethylgruppen in die freie Säureform betrug hier 2,3 mVal/g CMC. Zu verschiedenen Reaktionszeiten entnommene Proben wurden neutralisiert, mit wäßrigem Methanol gewaschen und bei 105 °C getrocknet. Die Wiederholung des Versuches zeigte eine gute Reproduzierbarkeit der WRV-Werte:

Reaktionszeit:	30 min	60 min	90 min	
Versuch 1:	3220	2740	1960	WRV-Wert (%)
	36,0	30,6	26,5	Lösliches(%)
Versuch 2:	2800	2410	2280	WRV-Wert (%)
	32,7	33,7	26,7	Lösliches(%)
Versuch 3:	3280	2770	1930	WRV-Wert (%)
	39,0	35,0	27,5	Lösliches(%)
Versuch 4:	3280	2890	2270	WRV-Wert (%)
	39,0	35,9	30,9	Lösliches(%)

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung vernetzter Carboxymethylcellulose mit hohem Wasserrückhaltevermögen durch innere Veresterung zwischen Hydroxylgruppen und in der Säureform vorliegenden Carboxymethylgruppen, gekennzeichnet dadurch, daß 1 bis 4 mVal Carboxymethylgruppen pro Gramm Carboxymethylcellulose, wobei die Carboxymethylcellulose einen Substitutionsgrad zwischen 0,4 und 1,5 besitzt, in Gegenwart von mehr als 0,5, vorzugsweise 2 bis 10 Teilen eines begrenzt quellenden Mediums mit einem Wassergehalt von 5 bis 50 %, bestehend aus einer mit Wasser mischbaren organischen Flüssigkeit und Wasser, durch Zusatz von Säure in die Säureform überführt werden und das Gemisch bei Temperaturen zwischen 50 und 100 °C innerhalb einer Reaktionszeit von 15 bis 180 min behandelt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die mit Wasser mischbare organische Flüssigkeit ein Alkohol, insbesondere Ethanol, Isopropanol oder tertiär-Butanol, ist.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Überführung der Carboxymethylgruppen in die Säureform durch Zusatz äquivalenter Mengen einer starken Säure, vorzugsweise Salzsäure, erfolgt.
4. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß nach der Veresterungsreaktion nicht umgesetzte freie Carboxymethylgruppen ganz oder zum Teil wieder in die Salzform, vorzugsweise Natriumform, überführt werden.