

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 763598 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 763598

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 15.12.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 15.12.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 18.06.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuokeus - Prioritet - Priority

17.12.1975 DE 2556754

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Hoechst AG, Frankfurt/Main, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Holst, Arno, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Kostzewa, Michael, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Vesiliukoisten hydroksi alkyyliselluloosaetereiden modifioiminen veteen liukenemattomiksi tuotteiksi ja vesipitoisten liuosten valmistaminen tuotteista

Modifikation av vattenlösliga hydroxialkylcellulosaetrar till i vatten olösliga produkter och framställning av vattenhaltiga lösningar av produkterna

Hoechst Aktiengesellschaft, 6230 Frankfurt/Main 80, Länsi-Saksa

Vesiliukoisten hydroksialkyylliselluloosa-eettereiden modifioiminen veteen liukenemattomiksi tuotteiksi ja vesipitoisten liuosten valmistaminen tuotteista - Modifikation av vattenlösliga hydroxialkylcellulosaetrar till i vatten olösliga produkter och framställning av vattenhaltiga lösningar av produkterna

Keksinnön kohteena on menetelmä vesiliukoisten hydroksialkyylliselluloosa-eettereiden modifioimiseksi tavoitteena muuttaa ne niin, että ne täydellisesti tai osaksi muuttuvat veteen liukenemattomaan tilaan, josta ne yksinkertaisella tavalla voidaan saattaa takaisin vesiliukoiseen tilaan.

On tunnettua verkonmuodostusaineilla modifioimalla muuttaa selluloosa-eettereitä, erityisesti suhteellisen vähäisellä verkkoutumisella glyoksalilla niin, että ne ohimenevästi ovat kokonaan tai osittain veteen liukene-mattomia. Tällä tavalla veteen liukenemattomiksi tehtyjä selluloosa-eetterei-tä voidaan soluttaa veteen ja sekoittaa siihen, ilman että täytyisi ottaa huomioon, kuten käytettäessä ei-veteenliukenemattomiksi tehtyjä selluloosa-eettereitä, mahdollinen paakkujen muodostuminen. Sekoittamisen jälkeen veden kanssa palautuvat veteen liukenemattomiksi tehdyt selluloosa-eetterit ajassa muutamasta minuutista muutamaan tuntiin takaisin vesiliukoiseen tilaan, ts. saadaan lopuksi selluloosa-eetterin enemmän tai vähemmän hyvin viskoosinen vesipitoinen liuos. Takaisin muuttumista vesiliukoiseen tilaan voidaan, teke-

mällä vesi, johon veteen liukenemattomaksi tehty selluloosa-etteri on sekoitettu, enemmän tai vähemmän voimakkaasti alkaliseksi eri lailla voimakkaasti kiihdyttää. Takaisin muuttumisen kiihdyttäminen vesiliukoiseen tilaan tapahtuu silloin tällöin ilman tarkoitusta ja usein ei-toivotusti, esimerkiksi sekoitettaessa alkalisesti reagoivia aineita veteenliukenemattomaksi tehdyn selluloosa-etterin vesipitoiseen lietteeseen, kuten sekoitettaessa alkalisesti reagoivia pigmenttejä dispersio-sivelyvärien valmistuksen aikana.

Tämän keksinnön tehtävänä on tarjota menetelmä vesiliukoisten hydroksialkyyliselluloosien modifioimiseksi, minkä avulla niitä ei tehdä *ainoastaan* veteen kokonaan tai osittain liukenemattomiksi vaan ne pysyvät veteen ja heikosti alkaliseen veteen liukenemattomina hyvin pitkän ajan.

Tehtävän ratkaisussa lähdetään saksalaisista julkiseksitulojulkaisuista DT-OS 2 062 245 ja DT-OS 2 062 246 tunnetusta menetelmästä, jonka pohjana on toinen tehtävän asettelu. Se tähtää selluloosakarbonaattien valmistukseen, joiden erityisesti tulee toimia kiinteinä matriiseina kemiallisesti entsyymejä kytkettäessä veteenliukenemattoman entsyymivalmisteen tuottamiseksi muodossa, jossa sitä toistuvasti voidaan käyttää ja joka on vähemmän herkkä lämmölle. Tämä tunnettu menetelmä käsittää selluloosan reaktion kloorimuura-haishappoesterin kanssa orgaanisessa liuottimessa emäksen läsnäollessa ja vapaiden hydroksyyli-, merkapto-, imidi- ja amidiryhmien poissaollessa. Orgaanisiksi liuottimiksi ehdotetaan tällöin dimetyylisulfoksidia, dioksaania tai dimetyyliformamidia ja emäksiksi tertiäärisiä amiineja, kuten trietyyliamiinia. Orgaanisia liuottimia ja emäksiä käytetään edullisesti täysin kuivassa, ts. absoluuttisen vedettömässä tilassa. Selluloosan tunnetussa reaktiossa kloorimuura-haishappoesterin kanssa käytetään suurta ylimäärää kloorimuura-haishappoesteriä, noin 30 moolia 1 moolia kohti selluloosaa (anhydroglukoosia) ja reaktio etenee merkittävässä määrässä ainoastaan käytettäessä suuria määriä orgaanista emästä, n. 9-moolia yhtä moolia kohti selluloosaa. Edellä kuvatun tunnetun reaktion kloorimuura-haishappoesterin kanssa on käsitetty olevan mahdollinen myös substituoidun selluloosan kanssa, esimerkiksi myös hydroksietyyli-selluloosan kanssa. Aikaisemmin on kuitenkin kuvattu ainoastaan dietyyliaminoetyyli-selluloosan reaktio kloorimuura-haishappoetyyli-esterin kanssa kuivassa dimetyylisulfoksidissa trietyyliamiinin läsnäollessa. Suoritettujen omien tutkimusten mukaan eivät vesiliukoiset hydroksietyyli-selluloosat kuitenkaan sovi käytettäväksi kuvatussa tunnetussa menetelmässä.

Tämän keksinnön mukaisesti tulee kuvatussa menetelmästä selluloosa-karbonaattien valmistamiseksi siten menetelmä, joka kuvaa edellä asetetun tehtävän ratkaisua, että tällöin käytetty orgaaninen liuotin on vesiliukoinen ja tällöin käytetty emäs on alkalihydroksidi ja että orgaaninen liuotin sisältää vettä.

Saadaan modifioitu hydroksialkyyli-selluloosa-esteri, joka - kulloinkin käytetyn kloorimurahaishappo-esterimäärän mukaan - on osittain tai kokonaan veteen liukenematon, mutta joka kuitenkin alkalisisessa väliaineessa (pH n. 12) muuttuu takaisin vesiliukoiseksi hydroksialkyyli-selluloosa-esteriksi.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä täytyy toimia vastoin ohjetta, joka täytyi ottaa huomioon toteutettaessa em. tunnettua menetelmää, ts. hydroksyyli-ryhmien läsnäoloa ei saa sulkea pois, vaan käytetään vettä ja alkali-hydroksidia. Myös käytetään edullisesti isopropanolia, samoin kuin ~~tert.~~-butanolia. Metanoli on kuitenkin heikosti käyttökelpoinen. Vesiliukois-^{kuin mikä?}sen hydroksialkyyli-selluloosa-esterin kulloisenkin substitutioasteen mukaan saa läsnäolevan veden määrä olla suurempi tai pienempi. Ylempi raja määräytyy sen mukaan, että hydroksialkyyli-selluloosa-esteri käytetystä veden ja orgaanisen liuottimen seoksesta voi ottaa vain niin paljon vettä, että sen yksittäisten osasten yhteentakertumista ei vielä tapahdu. Sentyhden vesipitoisuus laskettuna veden ja liuottimen kokonaisseoksesta ei saa ylittää 40 paino-%. Toisaalta täytyy vettä olla riittävästi läsnä, että tarkoitettu reaktio voi tapahtua. Kun läsnä suhteessa alkali-hydroksidiin on vähäisesti vettä, saat-
taa syntyä kaksi nestemäistä faasia, mikä ei kuitenkaan häiritse reaktion kulkua.

Eräänä toisena erona tunnettuun menetelmään selluloosa-karbonaattien valmistamiseksi on, että keksinnön mukaisessa menetelmässä tullaan toimeen oleellisesti vähäisemmällä määrällä kloorimurahaishappo-esteriä. Kun halutaan saada vesiliukoisista osista käytännöllisesti katsoen vapaa tuote, riittää jo n. 0,15 moolin määrä moolia kohti hydroksialkyyli-selluloosa-esteriä, mikä vastaa substitutioasteeltaan tavallisella hydroksietyyli-selluloosa-esterillä (39 paino-% OC_2H_4) n. 6-paino-% kloorimurahaishappo-metyyli-esteriä (hydroksietyyli-selluloosa-esteristä).

Hydroksialkyyli-selluloosa-esterin moolipainolla (1 mooli) ymmärretään seuraavassa aina anhydroglykoosi-ryhmien moolimäärä, joka anhydroglukoosi-ryhmä on substituoitu keskimääräisellä, ts. substitutioastetta vastaavalla määrällä hydroksialkyyli-ryhmiä.

Edellä esitetyn mukaan ei kloorimurahaishappo-esterin määrälle sinänsä aseteta rajoituksia, koska myös suuremmilla käytetyillä määrillä kloorimurahaishappo-esteriä saadaan veteen liukenemattomia, alkalisisessa väliaineessa vesiliukoiseen tilaan palautuvia tuotteita. Järkisyistä ei kuitenkaan yleensä käytetä enempää kuin 0,6 moolia kloorimurahaishappo-esteriä moolia kohti hydroksialkyyli-selluloosa-esteriä.

Toisinaan ei ole tarpeen modifioida hydroksialkyyli-selluloosa-esteriä niin pitkälle, että se on täysin vapaa vesiliukoisista osista. Silloin voidaan tulla toimeen vähemmällä kuin 0,15 moolia kloorimurahaishappo-esteriä;

kuitenkaan ei vähemmällä kuin 0,025 moolin käytöllä useimmiten enää ole käytännön hyötyä. Vielä enemmän tai vähemmän suuria vesiliukoisia osuuksia sisältävät modifioimistuotteet antavat vesipitoisia liuoksia, joilla on enemmän tai vähemmän korkea viskositeetti ja joissa liukenemattomat osat pysyvät pitkän ajan tasaisesti jakautuneina suspendoituneina. Viimemainitut menevät liuokseen siihen liunneena aineosana, kun tämä tehdään alkaliseksi. Liuokseen meno tapahtuu pH-arvoissa väliltä 11-11,5 ja tapahtuu selvästi suuremmilla nopeuksilla (esim. 1 tunnin kuluessa) pH-arvoissa n. 12 tai suuremmissa.

Edullisesti käytetään menetelmässä kloorimuurahaishappoesterinä metyyliesteriä. Sitä ei ainoastaan ole helpoimmin saatavissa vaan keksinnön mukaisen menetelmän mielessä se on myös tehokkaampi ja nopeampi reagoimaan kuin esimerkiksi bentsyyliesteri, jota kuitenkin myös voidaan käyttää. Metyyliesterin jälkeen sopii parhaiten etyyliesteri.

Alkalihydroksidia käytetään tarkoituksenmukaisesti määrä, joka on ekvivalentti käytetyn kloorimuurahaishappoesterimäärän kanssa, siis moolisuhteessa väliltä n. 1:0,9 - 1,1. Hydroksietyyliiselluloosan reaktio kloorimuurahaishappoesterin kanssa tapahtuu sitten 20-40°C:ssa 15 - 60 minuutin aikana.

Keksinnön mukainen menetelmä on luonnostaan käyttökelpoinen myös hydroksialkyyliiselluloosaeettereille, jotka hydroksialkyyliyhymien lisäksi ovat myös metyyliyhymillä substituoituja. Reaktio kloorimuurahaishappoesterin kanssa tapahtuu kuitenkin sitä hitaammin, mikä korkeampi selluloosaeetterin kokonaissubstitutio on.

Aluksi asetetun tehtävän ratkaisusta saadaan keksinnön lisäkohteeksi menetelmä reaktiossa kloorimuurahaishappoesterin kanssa emäksen läsnäollessa modifioidun hydroksialkyyliiselluloosaeetterin vesipitoisen liuoksen valmistamiseksi, menetelmän ollessa tunnettu siitä, että hydroksialkyyliiselluloosaeetterin tuomisen jälkeen veteen tämän pH saatetaan arvoon 12. Tämä tapahtuu esimerkiksi lisäämällä vastaava määrä natriumlipettä. Muita tähän sopivia aineita ovat mm. kalilipettä, alkalimetasilikaatti ja poltettu kalkki.

Keksintöä kuvataan lähemmin seuraavilla 15 esimerkeillä. Esimerkeissä 1-13 käytetty hydroksialkyyliiselluloosaeetteri oli hydroksietyyliiselluloosa (HEC), jossa oli 39,3 paino-% OC_2H_4 -substituentteja ja jonka 2-paino-%:sen liuoksen viskositeetti vedessä oli 8000 cP 20°C:ssa. Sen moolipaino oli 267. Isopropyylialkoholilla tarkoitetaan seuraavissa esimerkeissä, ellei toisin ole ilmoitettu, 100-%:sta isopropyylialkoholista. Viskosteettiarvot perustuvat mittauksiin Höppler-viskosimetrillä 20°C:ssa 2-paino-%:silla liuoksilla, jolloin liukenemattomat ja sentähden dispergoituneet osat on laskettu mukaan.

Esimerkki 1

100 g (0,375 moolia) hydroksietyyliiselluloosaa suspendoidaan seokseen, jossa on 115 ml isopropyylialkoholia ja 126 ml vettä, joka sisältää 2,6 g NaOH (0,065 moolia), ja sekoitetaan 30 minuuttia huoneen lämpötilassa. Tämän jälkeen lisätään tiputtaen liuos, jossa on 6 g (0,063 moolia) kloorimuurahaishappometyyliesteriä 20 ml:ssa isopropyylialkoholia ja sekoitetaan edelleen 15 minuuttia. Suodatetaan lasisen imusuodattimen läpi ja pestään jäännös kahdesti n. 60-paino-%:sella vesipitoisella isopropyylialkoholilla, poistetaan asetonilla pesemällä tarttunut vesi ja kuivataan 60°C:ssa. Saatua hydroksietyyliiselluloosa-karbonaatti on liukenematon veteen ja 0,1-n kloorivetyhappoon. Sitä ei voida pitkään pysyvästi dispergoida, vaan sen hiukkaset laskeutuvat hyvin nopeasti. Jos vesipitoiseen dispersioon lisätään laimennettua natrionlipeää (2-n), niin menee HEC-karbonaatti palautumattomasti ja kirkkaana liukeseen. Tavallisiin kaupallisiin orgaanisiin liuottimiin HEC-karbonaatti ei ole liukoinen, mutta on kuitenkin joissakin niistä turpoava.

Esimerkki 2

Menetellään kuten edellisessä esimerkissä 1, mutta käytetään liuosta, jossa on 10 g kloorimuurahaishappometyyliesteriä (0,106 moolia) 20 ml:ssa isopropanolia ja reaktiossa ilmaantuvan kloorihapon sitomiseen käytetään vastaavasti 4,25 g NaOH (0,106 moolia). Saadaan tuote, joka on veteen vaikealiukoinen, sedimentoituu siinä hyvin nopeasti ja jonka liukenemiskäyttäytyminen on samanlainen kuin edellä esimerkissä 1 saadulla tuotteella.

Esimerkki 3

Menetellään samalla tavalla kuin edellisessä esimerkissä 1 sillä erotuksella, että käytetään liuosta, jossa on 20 g kloorimuurahaishappometyyliesteriä (0,21 moolia) 20 ml:ssa isopropanolia ja vastaavasti 9,5 g NaOH (0,21 moolia). Saadaan veteenliukenematon, siinä nopeasti laskeutuva tuote, jolla on samanlaiset liukenemisominaisuudet kuin edellä esimerkeissä 1 ja 2 saaduilla tuotteilla.

Esimerkki 4

Suspendoidaan 5 g hydroksietyyliiselluloosaa (18,7 mmoolia) seokseen, jossa on 225 ml isopropyylialkoholia ja 25 ml vettä, joka sisältää 150 mg NaOH (3,75 mmoolia), ja menetellään edelleen kuten esimerkissä 1, jolloin käytetään liuosta, jossa on 200 mg kloorimuurahaishappometyyliesteriä (2,1 mmoolia) 10 ml:ssa isopropanolia. Saadaan valkoinen tuote, joka liukenee veteen ainoastaan osittain; 2-paino-%:selle dispersiolle mitattiin 1 340 cP.

Esimerkki 5

Menetellään kuten edellä esitetyssä esimerkissä 4, kuitenkin käytetään tällöin ainoastaan 100 mg kloorimuurahaishappometyyliesteriä (1,06 mmoolia) ja muuttamattomasti 150 mg NaOH (3,75 mmoolia). Saadaan veteen osittain liukeneva tuote. 2-paino-%:selle dispersiolle mitattiin viskositeetiksi 1 950 cP.

Esimerkki 6

Menetellään kuten edellisessä esimerkissä 4, tällöin käytetään kuitenkin 50 mg kloorimuurahaishappometyyliesteriä (0,5 mmoolia). 150 mg:n määrä NaOH:ia (3,75 mmoolia) säilytetään edelleen samana. Saadun veteen osittain liukenevan tuotteen viskositeetti on 2 400 cP.

Esimerkki 7

Menetellään kuten edellä esitetyssä esimerkissä 4, mutta käytetään kuitenkin 2 g kloorimuurahaishappometyyliesteriä (21 mmoolia) ja vastaavasti 880 mg NaOH (22 mmoolia). Saadaan veteen liukenematon ja sedimentoitava tuote, jolla on samanlaiset liukenemisominaisuudet kuin edellä esimerkeissä 1-3 saaduilla tuotteilla.

Esimerkki 8

Menetellään kuten edellä esitetyssä esimerkissä 4, mutta käytetään 8,8 g kloorimuurahaishappometyyliesteriä (93,5 mmoolia) ja vastaavasti 3,75 g NaOH (93,5 mmoolia). Saadaan veteen täysin liukenematon tuote, jolla on samanlaiset liukenemisominaisuudet kuin esimerkeissä 1-3 ja 7 saaduilla tuotteilla.

Esimerkki 9

Toistetaan esimerkki 4, mutta reaktioaika lyhennetään 10 minuutiksi. Saadaan HEC-karbonaatti, joka osittain liukenee veteen ja jonka viskositeetti on 1 450 cP.

Esimerkki 10

Toistetaan esimerkki 4, mutta pidennetään reaktioaika 20 minuutiksi. Saostuu veteen osittain liukoinen tuote, jonka viskositeetti on 580 cP.

Esimerkki 11

Menetellään kuten esimerkissä 4, mutta reaktioaika pidennetään 40 minuutiksi. Saadaan osittain vesiliukoinen tuote, jonka viskositeetti on 2 400 cP.

Esimerkit 4 ja 9-11 osoittavat, että mitä HEC-karbonaatin liukenemattomuuteen veteen tulee, on optimaalinen reaktioaika n. 20 minuuttia.

Esimerkki 12

Menetellään kuten edellä esimerkissä 1, mutta modifioimisaineena käytetään kuitenkin 20 g kloorimuurahaishappoetyyliesteriä (0,184 moolia) ja modifiointireaktiossa ilmestyvän HCl:n sitomiseen vastaavasti 7,4 g NaOH (0,184 moolia). Saadaan veteen vaikeasti liukeneva ja siihen sedimentoitava tuote, joka samoin kuin esimerkeistä 1-11 saadut tuotteet alkalilisyksen

(2-n) jälkeen menee palautumattomasti ja kvantitatiivisesti liuokseen.

Vaikealiukoisen tuotteen 0,5-paino-%:sta dispersiota imusuodatetaan lasi-imusuodattimella heikolla imulla ja suoritetaan runsaasti turvonneen tuotteen tasa-osan kuiva-ainepitoisuusmääritys. Painon menetyksestä käy ilmi, että HEC-karbonaatin liukenemattomat osat ottavat n. 10-kertaisen määrän omasta painostaan vettä.

Esimerkki 13

Menetellään kuten edellä esimerkissä 1, mutta modifioimis-reagenssina käytetään 20 g kloorimuurahaishappobentsyyliesteriä (0,126 moolia) ja vastavasti 5 g NaOH (1,25 moolia). Saadaan veteen osittain liukoinen tuote; sen viskositeetti on 1 200 cP.

Esimerkki 14

Paineastiaan lietetään 350 g selluloosaa 3 l:aan isopropanolia (87-paino-%:sta) lisäten 430 g vesipitoista 25-paino-%:sta natronlipeää ja sekoitetaan lietettä 30 minuuttia 20°C:ssa. Sitten lisätään 230 g eteenioksidia ja pidetään lietettä edelleen sekoittaen 1 tunti 70°C:ssa. Tämän jälkeen se sisältää n. 500 g hydroksietyyli-selluloosaa. Jäähdyttämisen jälkeen alennetaan alkalipitoisuutta niin paljon, että vielä on läsnä 21,2 g (0,53 moolia) NaOH. Tähän seokseen lisätään hitaasti tiputtaen 50 g kloorimuurahaishappometyyliesteriä (0,53 moolia), liuotettuna 50 ml:aan isopropanolia. 15 minuutin reaktioajan jälkeen neutraloidaan fenolftaleiinia vastaan jääteikalla, suodatetaan lasisella imusuodattimella ja pestään vesipitoisella isopropanolilla. Tuote kootaan 15 l:aan vettä, neutraloidaan vielä kerran väkevällä kloorivetyhapolla, suodatetaan ja vapautetaan sen jälkeen kahdesti asetonilla vedestä, kuivataan, jauhetaan ja sihdataan (0,5 mm). Saadaan hieno, vapaasti juokseva, suolavapaa jauhe, joka vedessä on ainoastaan vähän turpoava, liukenee laimennettuun NaOH:iin, mutta on sensijaan laimennettuun HCl:ään liukenematon.

Esimerkki 15

Suspendoidaan 100 g metyyli-hydroksietyyli-selluloosaa (0,4 moolia), jonka metoksyyli-pitoisuus on 29,5 paino-% ja viskositeetti n. 4 000 cP, seokseen, jossa on 1 115 ml isopropanolia ja 126 ml vettä, joka sisältää 8,5 g NaOH (0,21 moolia), ja sekoitetaan 30 minuuttia huoneen lämpötilassa. Tämän jälkeen lisätään tiputtaen liuos, jossa on 20 g kloorimuurahaishappometyyliesteriä (0,21 moolia) 40 ml:ssa isopropanolia ja sekoitetaan edelleen 15 minuuttia. Suodatetaan lasisella imusuodattimella, pestään tuote kahdesti vesipitoisella (50-paino-%:sella) isopropanolilla, vapautetaan asetonilla pesemällä isopropanolista ja vedestä ja kuivataan 60°C:ssa. Syntynyt metyyli-hydroksietyyli-selluloosa-karbonaatti on veteen osittain liukoinen ja sen viskositeetti on n. 1 100 cP. Sillä on samat liukoisuusominaisuudet kuin hydroksietyyli-selluloosa-karbonaateilla.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä vesiliukoisten hydroksialkyyliselluloosaeettereiden modifiointiseksi saattamalla ne reagoimaan kloorimuurahaishappoesterin kanssa emäksen ja orgaanisen liuottimen läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen liuotin on vesiliukoinen ja emäs on alkalihydroksidi ja orgaaninen liuotin sisältää vettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalihydroksidin orgaaninen vesipitoinen liuotin sisältää vettä korkeintaan 40 paino-%.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalihydroksidin määrä on suunnilleen ekvimolaarinen kloorimuurahaishappoesterin määrän kanssa.

4. Jonkun patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kloorimuurahaishappoesterin määrä on vähintään 0,15 moolia moolia kohti selluloosaeetteriä.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kloorimuurahaishappoesterin määrä on 0,2 - 0,6 moolia yhtä moolia kohti selluloosaeetteriä.

6. Jonkun patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kloorimuurahaishappoesteri on metyyliesteri.

7. Jonkun patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydroksialkyyliselluloosaeetteri on metyyli-substituoitu.

8. Menetelmä reaktiolla kloorimuurahaishappoesterin kanssa emäksen läsnäollessa modifioidun hydroksialkyyliselluloosaeetterin vesiliuoksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että hydroksialkyyliselluloosaeetterin tuomisen jälkeen veteen tämä saatetaan pH-arvoon 12.

Patentkrav:

1. Förfarande för modifikation av vattenlösliga hydroxialkylcellulosaetrar genom omsättning med en klormyrsyraester i närvaro av en bas och ett organiskt lösningsmedel, k ä n n e t e c k n a t därav, att det organiska lösningsmedlet är vattenlösligt och basen är en alkalihydroxid och att det organiska lösningsmedlet innehåller vatten.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det organiska vattenhaltiga lösningsmedlet av alkalihydroxiden innehåller högst 40 vikt-% vatten.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden av alkalihydroxiden är ungefär ekvimolar med mängden av klormyrsyraestern.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden av klormyrsyraestern är minst 0,15 mol per mol av cellulosaestern.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden av klormyrsyraestern är 0,2-0,6 mol per mol av cellulosaestern.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att klormyrsyraestern är metylester.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t därav, att hydroxialkylcellulosaestern är metylsubstituerad.

8. Förfarande för framställning av en lösning av en genom reaktion med klormyrsyraester i närvaro av en bas modifierad hydroxialkylcellulosaeter i vatten, k ä n n e t e c k n a t därav, att man efter inbringandet av hydroxialkylcellulosaestern i vattnet ökar dess pH-värde till 12.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____
Iso-Britannia - Storbritannien _____
Norja - Norge _____
Ranska - Frankrike _____
Ruotsi - Sverige _____
Saksa - BRD - Tyskland _____
Sveitsi - Schweiz _____
Tanska - Danmark _____
USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Teemu Pöppönen

Allekirjoitus