

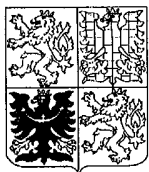
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 624

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **08.04.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **25.05.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/981149**

(33) Země priority: **FI**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.08.2000**
(Věstník č. 8/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/FI99/00296**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/61479**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 B 13/00

(71) Přihlašovatel:

METSA SPECIALITY CHEMICALS OY, Äänekoski,
FI;

(72) Původce:

Lähteenmäki Mikko, Parantala, FI;
Kähkönen Heidi, Äänekoski, FI;
Kloow Göran, Elst, NL;
Ruppert Oliver, Äänekoski, FI;
Leupin Jennifer Ann, Cincinnati, OH, US;
Gosselink Eugene Paul, Cincinnati, OH, US;

(74) Zástupce:

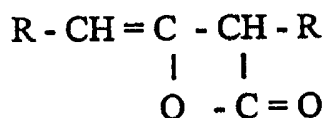
Guttmann Michal JUDr. Ing., Nad Štolou 12, Praha 7,
17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Modifikované ethery celulosy

(57) Anotace:

Ether celulosy, který je hydrofobně modifikovaným alkyl-
nebo alkenylketenovým dimerem obecného vzorce (I), ve
kterém R znamená alkylový nebo alkenylový řetězec o 5 až 22
atomech uhlíku, výhodně o 13 až 20 atomech uhlíku a
nejvýhodněji o 14 až 18 atomech uhlíku. Oblasti použití
výrobku zahrnují například detergenty, směsi pro potahování
papíru, barvy, dispergační prostředky a výplachy při vrtání.



Modifikované ethery celulosy

Oblast techniky

Vynález se týká hydrofobně modifikovaných etherů celulosy a jejich použití.

Dosavadní stav techniky

Ethery celulosy, jako je karboxymethylcelulosa, se používají v různých aplikacích, zejména k ovlivnění reologických vlastností vodných roztoků. Cíle jejich použití zahrnují například potraviny, léčiva, kosmetické prostředky, detergenty, chemikálie pro použití v zemědělství, textil, tiskové barvy, prostředky k nanášení na papír, konstrukční materiály, adheziva, barvy, keramické materiály a polymerační aditiva.

Ethery celulosy lze modifikovat připojením různých substituentů k hydroxylovým skupinám celulosy. Tímto způsobem lze docílit rozpustnost nebo zejména hydrofobicitu etherů celulosy.

V literatuře existuje více údajů týkajících hydrofobně modifikovaných polysacharidů.

US Patent č. 4228277 uvádí modifikace neiontových etherů celulosy jako je methylcelulosa, methylhydroxypropylcelulosa, hydroxypropylcelulosa a zejména hydroxyethylcelulosa, použitím epoxyalkanů o délce alkylové skupiny od 10 do 24 atomů. V tomto patentu se uvádí, že jedna výhoda modifikace spočívá v tom, že i malé množství hydrofobně modifikovaného etheru celulosy zvýší viskozitu vodného roztoku, takže dávku etheru

celulosity je možné snížit. Takto modifikovaný ether celulosity lze použít v barvách. Modifikaci lze uskutečnit s použitím etheru celulosity jako výchozí složky a při dlouhé době reakce, 2 až 5 hodin. Nicméně použití epoxy-sloučenin není vhodné, protože jsou zdraví škodlivé.

Podle FI Patentu č.95138 se karboxymethylhydroxyethylcelulosa modifikuje alkylovou skupinou o 8 až 25 atomech uhlíku v množství odpovídajícím 0,1 až 4 % hmotnostním. Také tento produkt se používá v barvách. Alkylovým prostředkem může být halogenid, halogenhydrid nebo epoxid, z nichž všechny jsou zdraví škodlivé a mohou poškozovat životní prostředí. Hydroxyethylace, hydrofobní modifikace a karboxymethylace se provádějí postupně, a doba reakce je proto dlouhá, více než 4 hodiny.

US Patent č.5302196 popisuje ethery celulosity, které jsou modifikované alkylovou skupinou o 3 až 24 atomech uhlíku obsahující fluor, kde obsah fluoru je 0,05 až 5 % hmotnostních. Ether celulosity je zejména hydroxyethylcelulosa, hydroxyethylkarboxymethylcelulosa nebo methylhydroxyethylcelulosa. Alkylový prostředek obsahující fluor je výhodně epoxid, bromid nebo perfluorolefin. Také tento produkt byl vyvinut pro aplikaci v barvách. Reakce probíhá dlouho, modifikace vyžaduje dobu reakce 6 hodin.

Podle EP patentové přihlášky č.384167, se ether celulosity, zejména hydroxyethylcelulosity, modifikuje aromatickou alkylovou skupinou mající nejméně 10 atomů uhlíku o koncentraci 0,001 až 0,1 mol na jeden mol opakujících se glukosových jednotek v etheru celulosity. Tento alkylový prostředek může být například halogenid, oxiran, kyselina, (thio)isokyanatan, nebo halogenhydrin. Uvedený produkt lze použít v latexových barvách. Také

tento způsob výroby zahrnuje dlouhou dobu reakce, 6 nebo až 12 hodin.

Podstata vynálezu

Podle nezávislého patentového nároku 1 autoři vynálezu našli hydrofobně modifikované ethery celulosy. Závislé patentové nároky uvádějí některá výhodná provedení podle vynálezu.

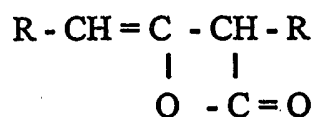
Vynález uvádí nový typ hydrofobně modifikovaného etheru celulosy, kde jako modifikační prostředek se používá alkylketenový dimer. Ether celulosy je výhodně karboxymethylcelulosa nebo sodná sůl karboxymethylcelulosy (CMC, NaCMC).

Ether celulosy modifikovaný alkylketen-dimerem lze snadno připravit. Způsob výroby je bezpečný, jednoduchý a rychlý. Uvedená modifikace také může zlepšit dispergovatelnost etheru celulosy ve vodě.

Výše uvedený produkt lze výhodně použít ve všech aplikacích v přítomnosti vody. Hydrofobní skupina zachovává v uvedené substanci její výhodné vlastnosti pro použití například v detergentech, směsích pro potahování papíru, barvách, dispergačních prostředcích a pro olejové vrtné výplachy.

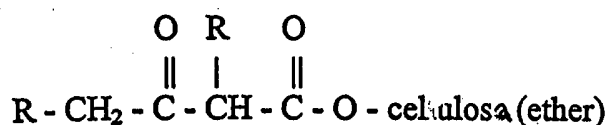
Podrobný popis vynálezu

Podle vynálezu se k modifikaci etheru celulosy použije alkylketenový dimer (AKD). AKD má obecný vzorec



kde R znamená alkylový nebo alkylenový řetězec o 5 až 22, výhodně 13 až 20 atomech uhlíku. R může být rovněž substituovaný nebo může obsahovat v řetězci heteroatomy. Zejména může R znamenat přímý řetězec o 14 až 18 atomech uhlíku.

AKD reaguje s hydroxyskupinou celulosy nebo etheru celulosy za tvorby sloučeniny následujícího vzorce:



Reakci podporují zvýšené teploty, jako jsou teploty 30 až 120 °C, výhodně 50 až 90 °C, a nejvýhodněji 60 až 85 °C, tak aby se AKD při těchto zvýšených teplotách nejprve roztavil. Reaktivitu AKD s etherem celulosy zlepšuje vysoká teplota a alkalická hodnota pH. AKD může reagovat se substituentem jako je například karboxymethylová skupina v etheru celulosy. AKD může také reagovat s dalšími sloučeninami, které obsahují OH skupinu. Tyto sloučeniny zahrnují vodu, alkohol a glykolát sodný, které vznikají při přípravě CMC. Hydrofobicitu produktu mohou tedy ovlivňovat i takto vzniklé sloučeniny.

Koncentrace zreagovaného AKD v etheru celulosy se stanoví plynovou chromatografií. Nezreagovaný AKD nebo AKD zreagovaný s jinými sloučeninami obsahujícími OH skupiny se extrahuje vhodným rozpouštědlem. Vzorek se pak hydrolyzuje aby se odštěpila alkylketenová skupina. Zreagovaný AKD se pak

extrahuje vhodným rozpouštědlem a stanoví se plynovou chromatografií.

Uvedený AKD může být v pevném stavu nebo může být dispergován ve vodě nebo v jiných rozpouštědlech.

Obsah AKD v etheru celulosy může být 0,001 až 10 % hmotnostních. Výhodně je tento obsah v rozmezí 0,01 až 2 % hmotnostních.

Molekulová hmotnost (M_w) etheru celulosy může být v rozmezí 10 000 až 1 000 000, výhodně je 20 000 až 700 000. Ether celulosy může být například alkyl-, hydroxyalkyl- nebo karboxyalkyl- substituovaný ether nebo směs těchto etherů.

Ether celulosy modifikovaný AKD podle vynálezu lze použít v jakékoli aplikaci probíhající v přítomnosti vody. Může být použit například ve směsích pro potahování papíru nebo lepenky, v mokré části zpracování papíru nebo lepenky, při zpracování barev, konstrukčních materiálů, adheziv, pro olejové vrtné výplachy, detergenty, kosmetické produkty a jako dispergační prostředek.

Etherem celulosy je výhodně karboxymethylcelulosa (CMC). Jeho stupeň substituce (DS, tj. průměrný počet substituovaných hydroxylových skupin v glukosovém kruhu) může být například 0,2 až 2,0, výhodně 0,4 až 1,5, nejvýhodněji 0,4 až 1,2. Jeho molekulová hmotnost je výhodně 40 000 až 500 000. Lze ho aplikovat pro všechny výše uvedené účely.

Etherem celulosy může také být například hydroxyethylcelulosa (HEC). Jeho molekulová hmotnost může být například 90 000 až 1 300 000 a jeho molární substituce (MS)

1,5 až 4. HEC lze použít při potahování, v konstrukčních materiálech a zejména v kosmetických produktech.

Etherem celulosy může také být například hydroxypropylcelulosa (HPC). Jeho molekulová hmotnost může být například 80 000 až 1 150 000 a jeho molární substituce (MS) 1,5 až 4. HPC lze použít v potravinách, v léčivech a zejména při potahování.

O výrobě etherů celulosy existuje rozsáhlá literatura. Obecně se ethery celulosy připravují mísením suroviny na základě dřeva nebo vlny s reakčním médiem jako je alkohol nebo aceton a mercerizací této směsi s alkalickým prostředkem jako je hydroxid sodný tak, aby došlo k aktivaci celulosy. Pak se přidá etherifikující složka a nechá se proběhnout reakce. Hotový produkt se pak zneutralizuje. Je-li to žádoucí tak se viskozita sníží. Vedlejší produkty, jako jsou sole vzniklé při reakci, se vymyjí v případě výroby přečištěné celulosy například alkoholem, ale mohou se také v produktu ponechat nebo pouze částečně odstranit (v případě výroby technické nebo surové celulosy). Použité rozpouštědlo se oddělí a produkt se vysuší. Velikost částic a sypná hmotnost se mohou upravit rozemletím produktu na prášek nebo jeho granulací. Produkt je možné také prosít.

Ether celulosy je možné modifikovat pomocí AKD různými způsoby. AKD je možné přidat k etheru celulosy v kterémkoli stupni výroby, například při mercerizaci, etherifikaci nebo sušení. AKD je možné přidat v pevné formě nebo ve formě disperze. Vysoká teplota a alkalické pH zlepšují reaktivitu AKD s etherem celulosy.

AKD lze také přidat k etheru celulosy jako takovému. Na ether celulosy lze nanést například pevný AKD nebo disperzi AKD. V tomto případě se vhodné množství AKD nanese na povrch etheru celulosy postříkem, nebo se s ním smísí. Zpracování se provede při vysoké teplotě aby došlo k iniciaci reakce.

Výroba hydrofobně modifikovaného etheru celulosy podle vynálezu je jednoduchá a rychlá. Není zapotřebí používat ani složitých soustav rozpouštědel a ani nejsou zapotřebí dlouhé doby reakcí. Kromě toho AKD je bezpečná chemikálie. Není ani hořlavý ani explozivní; jeho použití ve výrobním procesu tedy není nebezpečné a proces nepoškozuje životní prostředí. AKD není zdraví škodlivý a nevyvolává alergie; nepředstavuje proto žádné nebezpečí pro obsluhu výroby ani pro konečného uživatele.

Hydrofobně modifikovaný ether celulosy je zvláště vhodný v detergentních kompozicích. Etherem celulosy je výhodně karboxymethylcelulosa (CMC). Její stupeň substituce je nejvýhodněji 0,4 až 0,6. Uvedené kompozice obvykle obsahují asi 0,1 až 5 % hmotnostních zpracovaných celulosových složek, výhodně 0,5 až 4 %, nejvýhodněji 0,75 až 3 %. Detergentní kompozice může být v tekuté formě, ve formě pasty nebo v granulované formě. Uvedená kompozice obsahuje asi 1 až 80 % hmotnostních, výhodně 5 až 50 % povrchově aktivních látek s čistící schopností, které mohou být aniontového, neiontového, zwitteriontového, amfolytického nebo kationtového typu. Uvedené kompozice mohou také obsahovat asi 0,1 až 80 % hmotnostních detergentního plniva, výhodně 1 až 10 % v tekuté formě a 1 až 50 % v granulované formě. Detergentní plniva mohou jako složky obsahovat fosforečnanové soli stejně tak jako různé organické a anorganické nefosforečnanové plnivé složky. Kromě povrchově aktivních látek, plniv a materiálu

celulosového původu mohou tyto detergentní kompozice obsahovat například enzymy a stabilizátory enzymů, prostředky podporující nebo potlačující účinky mýdel, antikorozní prostředky a další ochranné prostředky, prostředky suspendující nečistoty, prostředky uvolňující nečistoty, germicidy, prostředky pro úpravu pH, alkalické zdroje nezahrnuté v plnivu, chelatační přísady, organická a anorganická plniva, rozpouštědla, hydrotropní prostředky, opticky zjasňující prostředky, barviva a aromatizující prostředky.

Granulované detergentní kompozice se obecně připravují spojením základních složek do formy kaše, kde výsledná kaše se pak suší rozprašováním až na nízký obsah zbytkové vlhkosti. Zbývající složky pak lze přimísit v suché nebo případně tekuté formě postříkem na získané granule. Tekuté detergentní kompozice lze připravit smísením složek v libovolném žádoucím pořadí.

Praní tkanin a textilií v čistících roztocích obsahujících hydrofobně modifikovaný ether celulosy, s následným proplachováním a sušením, je pro takto zpracované tkaniny a textil zjevně prospěšné. Uvedené výhody zahrnují zlepšený celkový vzhled, snížení tvorby žmolků a prachu, účinky omezující pouštění vlasu, zlepšenou rezistenci vůči oděru a/nebo účinky podporující měkkost.

Příklady provedení vynálezu

Ve všech příkladech je použit alkylketen-dimer s alkylovou skupinou mající řetězec dlouhý 16 až 18 atomů uhlíku (Raisio Chemicals).

Příklad 1

100 g CMC (Metsa Speciality Chemicals) o průměrné molekulové hmotnosti 180 000 a stupni substituce 0,65 se vnese do ocelové nádoby. Na uvedený CMC se za míchání prášku nanese postřikem 1 g alkylketen-dimerové disperze obsahující 10 % hmotnostních AKD, zředěné 50 g vody. Produkt se pak suší při 80 °C až na obsah vlhkosti menší než 8 %. Obsah AKD v konečném produktu je 0,1 % hmotnostních.

Příklad 2 až 6

Stejným způsobem jako je způsob uvedený výše se připraví následující hydrofobně modifikované vzorky CMC (příklady 2 až 6):

Tabulka 1

Příklad	Molekulová hmotnost CMC	Stupeň substituce CMC	Obsah AKD v CMC V hmotn. %
2	60 000	0,72	0,05
3	300 000	0,80	0,05
4	220 000	0,87	0,1
5	305 000	1,15	1,0
6	80 000	0,75	0,01

Vzorek 5 obsahoval 0,02 % AKD který zreagoval s CMC.

Příklad 7

100 g CMC o průměrné molekulové hmotnosti 40 000 a stupni substituce 0,79 se vnese do ocelového válce. Přidá se 5 g pevného dimeru alkylketenu. Prášek se míchá v sušárně 120

minut při 60 °C a 15 minut při 105 °C. Obsah AKD v konečném produktu je 5 % hmotnostních.

Příklad 8

Způsobem popsaným v příkladu 7 se připraví hydrofobně modifikovaný CMC mající průměrnou molekulovou hmotnost 400 000 a stupeň substituce 0,86 a obsah AKD 10,0 %.

Příklad 9

47 g dřevní buničiny (Metsä-Botnia), 175 g ethanolu, a 20 g vody se vzájemně v uzavřené nádobce, která případně zahrnuje mixér a vstup pro atmosféru dusíku, smísí. Nádobka se umístí do vodní lázně a přidá se 18 g hydroxidu sodného zředěného 18 g vody, a celulosa se mercerizuje 30 minut při 20 °C. Pak se přidá 22 g kyseliny monochloroctové zředěné 6 g vody a 1,25 g alkylketen-dimerové disperze o obsahu AKD 20 % hmotnostních a teplota se během 55 minut zvýší na 65 °C. Pak se celulosa etherifikuje 60 minut při 65 °C. Ze směsi se vyjme ethanol a produkt se suší při 80 °C na obsah vlhkosti menší než 8 %. Obsah AKD v konečném produktu je 0,3 % hmotnostních, průměrná molekulová hmotnost je 150 000 a DS karboxymethylskupiny je 0,57. Vzorek obsahuje 0,02 % hmotnostních AKD zreagovaných s celulosou.

Příklady 10 až 15

Vzorky 10-15 se připraví způsobem popsaným v příkladu 9. V postupu podle příkladů 10 a 15 se produkt po etherifikaci neutralizuje kyselinou chlorovodíkovou. V postupu podle příkladu 10 se AKD přidává po neutralizaci a nechá se reagovat 5 minut při 70 °C.

Tabulka 2

Příklad	Molekulová hmotnost CMC	Stupeň substituce CMC	Obsah AKD v CMC v % hmotn.
10	180 000	0,46	0,6
11	120 000	0,48	0,6
12	140 000	0,52	0,06
13	150 000	0,55	1,1
14	140 000	0,56	2,7
15	270 000	0,52	0,06

Vzorek 12 obsahuje < 0,01 % hmotnostních AKD zreagovaného s CMC.

Příklad 16

100 g dřevní buničiny (Metsä-Botnia), 1270 g isopropanolu, a 162 g vody se vzájemně v uzavřené nádobce, která případně zahrnuje mixér a vstup pro atmosféru dusíku, smísí. Nádobka se umístí do vodní lázně a přidá se 40 g hydroxidu sodného zředěného 40 g vody, a celulósa se mercerizuje 90 minut při 20 °C. Pak se přidá 44 g kyseliny monochloroctové zředěné 11 g vody a 1 g alkylketen-dimerové disperze o obsahu AKD 10 % hmotnostních a teplota se během 45 minut zvýší na 70 °C. Pak se celulósa etherifikuje 90 minut při 70 °C. Vedlejší produkty reakce, chlorid sodný a glykolát sodný se vymyjí 75% methanolem a produkt se suší při 80 °C na obsah vlhkosti menší než 8 %. Obsah AKD v konečném produktu je 0,08 % hmotnostních, průměrná molekulová hmotnost je 270 000 a DS karboxymethylskupiny je 0,59.

Příklady 17 až 19

Vzorky 17 až 19 se připraví způsobem popsaným v příkladu 16. V postupu podle příkladu 19 se AKD přidává v průběhu mercerizace.

Tabulka 3

Příklad	Surovina	Molekulová hmotnost CMC	Stupeň substituce CMC	Obsah AKD v CMC v % hmot.
17	Dřevní buničina (Metsä-Botnia)	60 000	0,77	0,07
18	Dřevní buničina (Metsä-Botnia)	240 000	0,89	0,07
19	Krátká bavlna (Buckeye, Temming)	380 000	0,80	0,7

Příklad 20

Granulovaná detergentní kompozice podle vynálezu s následujícím složením:

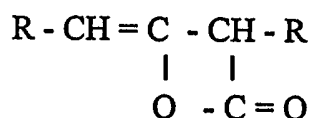
Tabulka 4

Složka	% hmotnostní
C ₁₂ lineární alkylbenzensulfonát	9,31
C ₁₄₋₁₅ alkylether (0,35 EO) sulfát	12,74
zeolitové plnivo	27,79
uhličitan sodný	27,31
PEG 4000	1,60
dispergační prostředek	2,26

C ₁₂₋₁₃ alkohol-ethoxylat (9 EO)	1,5
peroxoboritan sodný	1,03
polymer uvolňující nečistoty	0,41
hydrofobně modifikovaný ether celulosy	3,0
aromatizující složky, zjasňovač, prostředek potlačující účinek mýdel, další minoritní složky, vlhkost, síran	Ad 100 %

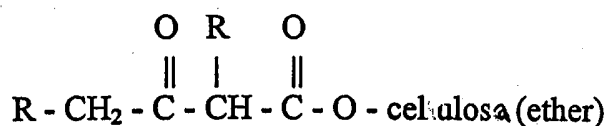
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Hydrofobně modifikovaný ether celulosy,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že hydrofobní modifikace
byla provedena pomocí alkyl- nebo alkylenketenového dimeru
obecného vzorce:



kde R znamená alkylový nebo alkylenový řetězec mající 5
až 22, výhodně 13 až 20 a nejvýhodněji 14 až 18 atomů uhlíku.

2. Modifikovaný ether celulosy podle nároku 1, kde ether
celulosy má následující vzorec:



ve kterém R má výše uvedený význam.

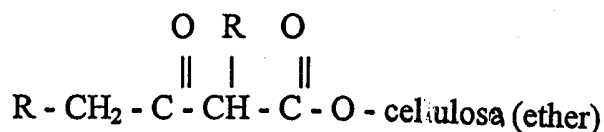
3. Modifikovaný ether celulosy podle nároku 1 nebo 2, kde
molekulová hmotnost etheru celulosy je 10 000 až 1 000 000,
výhodně 20 000 až 700 000 a nejvýhodněji 40 000 až 500 000.

4. Modifikovaný ether celulosy podle kteréhokoli z nároků 1 až
3, ve kterém obsah alkyl- nebo alkylenketenového dimeru
v etheru celulosy je 0,001 až 10 % hmotnostních, výhodně je
0,01 až 2 % hmotnostní.

5. Modifikovaný ether celulosy podle kteréhokoli z nároků 1 až
4, kde ether celulosy je karboxymethylcelulosa.

6. Modifikovaný ether celulosy podle nároku 5, ve kterém stupeň substituce karboxymethylcelulosy je 0,2 až 2, výhodně 0,4 až 1,5, a nejvýhodněji 0,4 až 1,2.

7. Způsob přípravy hydrofobně modifikovaného etheru celulosy, v y z n a č u j í c í s e t í m , že ether celulosy reaguje s alkyl- nebo s alkylenketenovým dimerem, kde ether celulosy má následující vzorec:



kde R má výše uvedený význam.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že reakce se provede při zvýšené teplotě, jako je teplota 30 až 120 °C, výhodně teplota 50 až 90 °C, a nejvýhodněji 60 až 85 °C.

9. Způsob hydrofobní modifikace karboxymethylcelulosy, v y z n a č u j í c í s e t í m , že karboxymethylcelulosa se nechá reagovat s alkyl- nebo alkylenketenovým dimerem nebo celulosa nebo její derivát se nechá reagovat s alkyl- nebo alkylenketenovým dimerem, načež se produkt převede na karboxymethylcelulosu.

10. Kompozice určená k mísení s vodou nebo s vodnou kompozicí, v y z n a č u j í c í s e t í m , že tato kompozice obsahuje hydrofobně modifikovaný ether celulosy podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, hydrofobně modifikovaný ether celulosy připravený podle nároku 7 nebo 8, nebo ether celulosy hydrofobně modifikovaný podle nároku 9.

11. Detergentní kompozice podle nároku 10.

12. Detergentní kompozice podle nároku 11,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje hydrofobně
modifikovanou karboxymethylcelulosu.

13. Detergentní kompozice podle nároku 12,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že stupeň substituce je
0,4 až 0,6.