(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Februar 2006 (02.02.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/010468 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C08B 11/145

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/007538

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juli 2005 (12.07.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 035 869.9 23. Juli 2004 (23.07.2004) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **WOLFF CELLULOSICS GMBH & CO. KG** [DE/DE]; 29656 Walsrode (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **ENGELHARDT, Jürgen** [DE/DE]; Vierder Weg 12, 29683 Bad Fallingbostel (DE). **BRACKHAGEN, Meinolf** [DE/DE]; Beckersberg 3, 29664 Walsrode (DE). **NACHTKAMP, Klaus** [DE/DE]; Platanenring 51, 29664 Walsrode (DE). **KOCH, Wolfgang** [DE/DE]; An der Warnau 40, 29699 Bomlitz (DE). **SCHULZE, Thomas** [DE/DE]; Schlossstr. 22, 07407 Rudolstadt (DE). **MEISTER, Frank** [DE/DE]; August-Bebel-Str. 2a, 07407 Rudolstadt (DE).

(74) Anwalt: **LÜTJENS, Henning**; Bayer MaterialScience AG, Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CELLULOSE DERIVATIVES WHICH CONTAIN AMINO GROUPS, AND THEIR USE IN COSMETIC PREPARATIONS, TREATING WATER TREATMENT AND IN THE MANUFACTURING OF PAPER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AMINOGRUPPENHALTIGEN CELLULOSEDERIVATEN SOWIE DEREN VERWENDUNG IN KOSMETISCHEN ZUBEREITUNGEN DER WASSERAUFBEREITUNG UND DER PAPIERHERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing cellulose derivatives containing amino groups by reacting alkalized cellulose or alkalized cellulose derivatives with reagents of general formula $X-(CH_2)_n-NR_1R_2$ in which: X represents a leaving group, preferably chlorine, bromine, iodine or a sulfonic acid radical $R'SO_3$, R' representing an aromatic or aliphatic radical with 1 - 24 C atoms, e.g. para-toluyl or methyl; n must be at least 2; radicals R_1 and R_2, independent of one another, represent aliphatic or branched or cyclic alkyl substituents or aryl substituents with 1 - 24 C atoms, these substituents being optionally substituted by heteroatoms, or represent H, or two radicals R_1 and R_2, together with the nitrogen, can form a ring. The invention is characterized in that water is used as a reaction medium, and the ratio of cellulose to water ranges from 1: 5 to 1: 40 mol per mol of anhydroglucose unit (AGU). The invention also relates to cellulose derivatives containing amino groups with a specified total substitution and to the use thereof in cosmetic formulations, in treating water or in the manufacturing of paper.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird Verfahren zur Herstellung von aminogruppenhaltigen Cellulosederivaten durch Umsetzung von alkalisierter Cellulose oder alkalisierten Cellulosederivaten mit Reagenzien der allgemeinen Formel $X-(CH_2)_n-NR_1R_2$ wobei X für eine Fluchtgruppe steht, bevorzugt Chlor, Brom, Iod oder ein Sulfonsäurerest $R'SO_3$, wobei R' ein aromatischer oder aliphatischer Rest mit 1 - 24 C-Atomen ist, z.B. para-Toluyl oder Methyl, n mindestens 2 sein muss, die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander aliphatische oder verzweigte oder zyklische, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierte Alkyl- oder Aryl-Substituenten mit 1 - 24 C-Atomen oder H bedeuten oder zwei Reste R_1 und R_2 gemeinsam mit dem Stickstoff einen Ring bilden können, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser als Reaktionsmedium verwendet wird und das Verhältnis von Cellulose zu Wasser 1 : 5 bis 1 : 40 Mol pro Mol Anhydroglukoseeinheit (AGU) beträgt. Ebenfalls beschrieben werden aminogruppenhaltige Cellulosederivate mit bestimmter Gesamtsubstitution sowie deren Verwendung in kosmetischen Formulierungen, bei der Wasseraufbereitung oder der Papierherstellung.

WO 2006/010468 A1

Verfahren zur Herstellung von aminogruppenhaltigen Cellulosederivaten sowie deren Verwendung in kosmetischen Zubereitungen der Wasseraufbereitung und der Papierherstellung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aminogruppenhaltigen Cellulosederivaten durch Reaktion von Alkalicellulose mit aminogruppenhaltigen Reagenzien, wobei ausgehend von unsubstituierter Cellulose oder Cellulosederivaten in einem Reaktionsschritt wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Reaktionsprodukte erhalten werden können.

Chitosan, 2-Amino-2-desoxy-cellulose, findet als einziges in großen Mengen zugängliches kationische Polysaccharid vielfältige Verwendungsmöglichkeiten. Es wird unter anderem als säurestabiler Verdicker in kosmetischen Zubereitungen, als Papierhilfsmittel sowie als Chelatisierungs- und Flockungsmittel verwendet. Die Gewinnung dieses natürlichen Polysaccharides ist jedoch ein aufwändiger Prozess, was sich in hohen Preisen der Produkte widerspiegelt. Der hohe Preis steht bisher einer breiten Anwendung von Chitosan entgegen.

Es ist bekannt, dass Cellulose und ihre Derivate, vornehmlich hydroxyethylgruppenhaltige Celluloseether, z.B. durch die Umsetzung mit Aminoalkylchloriden der allgemeinen Formel $Cl\text{-}(CH_2)_n\text{-}NR_2$ in aminogruppenhaltige Cellulosederivate umgewandelt werden können. Um die notwendige Durchmischung des Ansatzes zu gewährleisten, werden größere Mengen an organischen Lösungsmitteln eingesetzt, wie z.B. in der US-A 2 623 042 beschrieben. Hierbei werden in den meisten Fällen nur geringe Veretherungsgrade erzielt und die Menge an unerwünschten Nebenprodukten ist hoch.

Der DE–A 1 946 722 ist zu entnehmen, dass diesem Problem unter Einsatz von Knetern entgegengewirkt werden kann. Hierbei wurden überwiegend bereits wasserlösliche Cellulosederivate in einem Lösungsmittel/Wasser-Gemisch verknetet und mit N-(2-Chlorethyl)-N.N-diethylammoniumchlorid zur Umsetzung gebracht. Es wurden dabei Substitutionsgrade von 0,3 bis 1,0 pro Anhydroglucoseeinheit erzielt. Nachteilig wirkt sich hierbei jedoch aus, dass bei der technischen Umsetzung die Sicherheit im Umgang mit brennbaren und flüchtigen organischen Lösungsmitteln (im genannten Patent vorrangig peroxid-bildendes Dioxan) nur unter erhöhtem Aufwand gewährleistet werden kann.

Die Aufarbeitung und Rückgewinnung wässriger Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische erfordert hohe Investitionen z.B. in Destillationskolonnen und bedingt Entsorgungskosten z.B. für Destillationsrückstände. Zusätzlich besteht bei der Verwendung brennbarer Lösungsmittel erhöhte Brand- und Explosionsgefahr.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, ein umweltfreundliches, sicheres und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von aminogruppenhaltigen Cellulosederivaten bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von aminogruppenhaltigen Cellulosederivaten durch Umsetzung von alkalisierter Cellulose oder alkalisierten Cellulosederivaten mit Reagenzien der allgemeinen Formel

$$X\text{-}(CH_2)_n\text{-}NR_1R_2$$

wobei

X für eine Fluchtgruppe steht, bevorzugt Chlor, Brom, Iod oder ein Sulfonsäurerest $R'SO_3$, wobei R' ein aromatischer oder aliphatischer Rest mit 1- 24 C-Atomen ist, z.B. para-Toluyl oder Methyl,

n mindestens 2 sein muss,

die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander aliphatische oder verzweigte oder zyklische, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierte Alkyl- oder Aryl-Substituenten mit 1 – 24 C-Atomen oder H bedeuten oder zwei Reste R_1 und R_2 gemeinsam mit dem Stickstoff einen Ring bilden können,

dadurch gekennzeichnet, dass Wasser als Reaktionsmedium verwendet wird und das Verhältnis von Cellulose zu Wasser 1 : 5 bis 1 : 40 Mol pro Mol Anhydroglukoseeinheit (AGU) beträgt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können die beschriebenen Nachteile vermieden werden. Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass auf die Verwendung organischer Lösungsmittel während der Reaktion gänzlich verzichtet werden kann. Erfindungsgemäß wird als Reaktionsmedium Wasser verwendet. Die Ausbeuten sind trotz der zu erwartenden verstärkten Hydrolyse der Reagenzien überraschenderweise so gut, dass aus Cellulose in einem Schritt wasserlösliche oder zumindest wasserdispergierbare Cellulosederivate hergestellt werden können. Durch den Verzicht auf organische Lösungsmittel vereinfacht sich auch die Aufarbeitung der Ansätze erheblich. Es werden Produkte erhalten, keine Rückstände von bei der Herstellung verwendeten organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Dioxan, enthalten,.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann Cellulose verschiedenster Herkunft und Eigenschaftsprofile verwendet werden. Vorzugsweise kommt dabei mechanisch zerkleinerte Cellulose (Buche, Fichte, Kiefer, Eukalyptus, Baumwolle) z.B. in Schnitzel-, Faser- oder Pulverform zum Einsatz.

Cellulosederivate können ebenfalls verwendet werden. Cellulosederivate sind z.B. Carboxymethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Methyl- und Ethylcellulose und mit Carboxymethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Methyl- und Ethylsubstituenten gemischt substituierte Polysaccharide. Besonders bevorzugt sind Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Ethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Ethylhydroxypropylcellulose.

Bevorzugt wird ein wasserunlöslicher Celluloseether oder ein Celluloseether mit einem thermischen Flockpunkt in Wasser eingesetzt.

Der Gesamtsubstitutionsgrad der für die Reaktion verwendeten Cellulosederivate liegt bevorzugt zwischen 0,01 und 4, bevorzugt zwischen 0,1 und 3. Der durchschnittliche Substitutionsgrad an Alkylsubstituenten (DS_{Alkyl}) beträgt zwischen 0 und 2,5 bevorzugt zwischen 0 und 1,7. Der molare Substitutionsgrad an Hydroxyalkylsubstituenten ($MS_{Hydroxyalkyl}$) beträgt zwischen 0 und 3,5 bevorzugt zwischen 0 und 2,5.

Als Veretherungsagenzien eignen sich Verbindungen der allgemeinen Formel

$$X\text{-}(CH_2)_n\text{-}NR_1R_2$$

wobei

X für eine Fluchtgruppe steht, bevorzugt Chlor, Brom, Iod oder ein Sulfonsäurerest $R'SO_3$, wobei R' ein aromatischer oder aliphatischer Rest mit 1 – 24 C-Aomen ist, z.B. para-Toluyl oder Methyl,

n mindestens 2 sein muss,

die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander aliphatische oder verzweigte oder zyklische, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierte Alkyl- oder Aryl-Substituenten mit 1 – 24 C-Atomen oder H bedeuten. Zwei Reste R_1 und R_2 können gemeinsam mit dem Stickstoff einen Ring bilden.

Besonders bevorzugt ist X Chlor.

Beispiele für erfindungsgemäß zu verwendende Veretherungsreagenzien sind N-2-Chlorethyl-diisopropylamin, N-2-Chlorethyl-diethylamin, N-3-Chlorpropyl-diethylamin, N-2-Chlorethyl-dimethylamin und N-2-Chlorpropyl-dimethylamin. Die Reste R_1 und R_2 können zusammen mit dem Stickstoff einen zyklischen Rest bilden. Beispiele für erfindungsgemäß eingesetzte Veretherungsreagenzien, die in denen zwei Reste R_1 und R_2 gemeinsam mit dem Stickstoff einen

Ring bilden, sind N-2-Chlorethyl-pyrrolidin, N-2-Chlorethyl-piperidin und N-2-Chlorethyl-morpholin. Die Veretherungsreagenzien können in Form der Ammoniumsalze, bevorzugt eines Hydrochlorids eingesetzt werden. Sowohl der Feststoff als auch eine Lösung von z.B. 65 Gew.-% oder 50 Gew.-% in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel können verwendet werden.

Bevorzugt werden N-2-Chlorethyl-diisopropylamin Hydrochlorid und N-2-Chlorethyl-diethylamin Hydrochlorid eingesetzt.

Pro mol Anhydroglucose werden etwa 0,1 - 3 mol, bevorzugt etwa 0,3 - 2 mol, besonders bevorzugt etwa 1-2 mol Veretherungsreagenz eingesetzt, wenn Cellulose als Ausgangsprodukt verwendet wird.

Wenn ein Cellulosederivat eingesetzt wird, so reichen 0,01 - 1,5 mol, bevorzugt 0,1 - 1 mol, besonders bevorzugt 0,1 - 0,8 mol Veretherungsreagenz pro mol Anhydroglucose aus.

Die Cellulose bzw. das Cellulosederivat wird vor der Reaktion mit einer wässrigen Lösung von etwa 5 - 60 Gew.-%, bevorzugt 30 - 55 Gew.-% einer Base, vorzugsweise Natriumhydroxid, alkalisiert. Die Alkalisierung kann direkt in der Reaktionsapparatur durchgeführt werden.

Die Cellulose bzw. das Cellulosederivat kann beispielsweise auch vor der Reaktion mit einer 5 - 60 gew.-%igen wässrigen Lösung einer Base, vorzugsweise Natriumhydroxid, versetzt und 10 - 120 min bei Raumtemperatur gerührt werden. Dann wird definiert auf eine Restfeuchte abgepresst. Darauf wird die so aktivierte Cellulose, z.B. Alkalicellulose oder eine ggf. durch Ammoniumhydroxide vorgequollene Cellulose, oder ein aktiviertes Cellulosederivat in die Reaktionsapparatur überführt. Für diese Form der Aktivierung sind neben Cellulose auch wasserunlösliche Cellulosederivate geeignet.

Grundsätzlich sind z.B. auch Tetraalkylammoniumhydroxide oder Natriumcarbonat als Base verwendbar, bevorzugt werden jedoch Alkalimetallhydroxide verwendet, besonders bevorzugt Natriumhydroxid. Ein Teil der Base kann als Feststoff zugegeben werden.

Es werden bevorzugt mindestens 0,1 Äquivalente Base pro mol Veretherungsreagenz eingesetzt werden, besonders bevorzugt mindestens 0,3 Äquivalente. Höchstens sollten 2 Äquivalente Base pro mol Veretherungsreagenz eingesetzt werden, bevorzugt höchstens 1,5 mol und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform höchstens 1,2 mol.

Die Basenmenge muss entsprechend erhöht werden, wenn das Veretherungsreagenz in Form eines Ammoniumsalzes z.B. als Hydrochlorid eingesetzt wird. Dann muss zusätzlich mindestens eine

äquimolare Menge, bezogen auf das Ammoniumsalz, an Base hinzugefügt werden, um das Amin aus dem Ammoniumsalz, z.B. aus dem Hydrochlorid, freizusetzen.

Das Verhältnis von Cellulose zu Wasser sollte 1 : 5 bis 1 : 40 Mol pro Mol Anhydroglukose-Einheit betragen und bevorzugt zwischen 1 : 10 und 1 : 30 Gewichtsteilen liegen.

Die Reaktionsmischung wird bei einer Temperatur von 15 – 95°C und einem Zeitintervall von 30 min – 12 h behandelt, wobei vorzugsweise die folgenden Parameter gewählt werden : 40 - 80°C und 1 - 4 h.

Zur Vermeidung und Minimierung eines Molmassen-Abbaus kann die Reaktion insgesamt oder teilweise unter Inertgas, z.B. Stickstoff oder Argon, durchgeführt werden.

Geeignete Reaktionsapparaturen sind dem Fachmann bekannt und können durch Auslegungsversuche ermittelt werden. Die Apparaturen sollten die Durchmischung und Beheizung des Reaktionsgutes ermöglichen.

Besonders geeignete Reaktionsapparaturen sind beispielsweise Kneter, die aus einer doppelmuldenförmigen Knetkammer aufgebaut sind, in der zwei sich gegebenenfalls gegenseitig abstreifende, oftmals Z- oder sigmaförmige Knetschaufeln rotieren und nahezu den gesamten Knetraum erfassen. Insgesamt herrschen hohe Druck-, Zug- und Scherkräfte im Knetgut durch eine wechselweise Annäherung und Entfernung der Schaufelflächen zu- und voneinander. Somit kann eine gute Durchmischung auch hochviskoser Stoffe gewährleistet werden. [Ramesh R. Hemrajani in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, "Mixing and Blending; 12. Mixing of Dry Solids and Pastes"; John Wiley & Sons, 1995. DOI: 10.1002/0471238961.1309240908051318.a01, Article Online Posting Date: December 4, 2000.]

Der Reaktionsansatz wird in Wasser oder einem Lösungsmittel/Wasser Gemisch aufgenommen, gegebenenfalls neutralisiert, mit einem geeigneten Lösungsmittel gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls gemahlen.

Für die Wäsche des Produktes geeignete Lösungsmittel sind solche, in denen das Produkt nicht oder nur wenig quillt. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden aminogruppenhaltige Cellulosederivate bevorzugt mit Wasser gereinigt, wenn auf eine Neutralisation verzichtet wird. So lange das Filtrat einen pH > 7, bevorzugt > 8 aufweist (gemessen in einer wässrigen Lösung von 1 Gew.-%), quellen oder lösen sich die Produkte nur gering. Die weitere Wäsche kann dann mit ggf. wässrigen organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen, z.B. Aceton erfolgen, falls dies gewünscht wird. Das Produkt kann anschließend in der Form des freien Amins weiter

verarbeitet oder mit einer Säure ganz oder teilweise in die Ammonium-Form überführt und dann weiter verarbeitet werden.

Falls gewünscht, kann der Reaktionsansatz auch nach der Reaktion mit einer aus der Stoffklasse der Mineralsäuren oder organischen Säuren stammenden Säure, vorzugsweise Salzsäure, versetzt werden. Die weitere Wäsche erfolgt dann zweckmäßig mit gegebenenfalls wässrigen organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen, z.B. wässrigem Aceton. Falls in dieser Weise neutralisiert wird, ist der pH des Produktes bevorzugt 7 – 4, besonders bevorzugt etwa 6,5 – 5.

Im Bedarfsfalle kann das Reaktionsprodukt ohne spezielle Reinigung einer weiteren Umsetzung der selben Art unterworfen werden, um den Stickstoffgehalt und damit den DS zu erhöhen. Auch eine gemischte Veretherung mit verschiedenen aminogruppenhaltigen Veretherungsreagenzien ist gemäß der in dem erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben Methode möglich.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch eine einfache Prozedur und schonende Behandlung der Cellulose aus. Es ist universell auf eine Vielzahl von Cellulosen anwendbar. Es können in einem Reaktionsschritt aminogruppenhaltige Cellulosederivate mit Substitutionsgraden zwischen 0,5 und 1,5 aus unsubstituierten Cellulosen erhalten werden. Durch den Verzicht auf organische Lösungsmittel ist die Verwendung explosionsgeschützter Apparaturen in den meisten Fällen nicht notwendig.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Aminogruppenhaltige Cellulosederivate die

a) Substituenten vom Typ $-(CH_2)_n-NR_1R_2$ enthalten, gebunden an die Cellulose oder eine Seitenkette, z.B. Hydroxyalkylkette, worin n mindestens 2 ist und die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander aliphatische oder verzweigte oder zyklische, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierte Alkyl- oder Aryl-Substituenten mit 1 – 24 C–Atomen oder H bedeuten oder zwei Reste R_1 und R_2 gemeinsam mit dem Stickstoff einen Ring bilden können und

b) Alkylsubstituenten vom Typ R_3 enthalten, wobei bevorzugt $R_3 = -(CH_2)_m-CH_3$ mit m = 0-3 und einem $DS_{Alkyl} > 0,1$ ist und

c) Hydroxyalkylsubstituenten, bevorzugt aus der Gruppe Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Hydroxybutyl enthalten, wobei der $MS_{Hydroxyalkyl} > 0,1$ ist und die

e) einen Gesamtsubstitutionsgrad (Summe der einzelnen Substitutionsgrade) der Substituenten $-(CH_2)_n-NR_1R_2$, sowie R_3 und Hydroxyalkyl, bestimmt aus dem Stickstoffgehalt

[für Substituenten $-(CH_2)_n-NR_1R_2$] bzw. nach Zeisel-Spaltung [DSAlkyl für Substituenten R_3 bzw. Hydroxyalkyl], zwischen 0,8 und 2,5 aufweisen.

Die erhaltenen aminogruppenhaltigen Cellulosederivate können vielseitig eingesetzt werden, z. B. in kosmetischen Zubereitungen, insbesondere Haarpflege- und Haarwaschmitteln. Sie können auch in der Wasseraufbereitung, insbesondere als Flockungshilfsmittel oder in der Papierherstellung, insbesondere als Retentionshilfsmittel verwendet werden. Auch diese angegebenen Verwendungen sind Gegenstand dieser Erfindung.

Beispiel 1

243 g (1,5 mol) luftfeuchter, gemahlener Fichtensulfit-Zellstoff wird in 5 L 24 %iger Natronlauge alkalisiert, auf ein AGU : NaOH : Wasser-Verhältnis von 1 : 4 : 29 abgepresst und in einen Horizontalkneter mit 5 l-Rauminhalt überführt. Nach Erwärmung auf 65°C werden unter intensiver Verknetung 600 g (3 mol) N.N-Diisopropylaminoethylchlorid Hydrochlorid gelöst in 323 g Wasser (65 %ige Lösung) zugegeben und die Verknetung weitere 3 h fortgeführt. Dadurch wird in der Flotte ein Verhältnis der Reaktanden von AGU : NaOH : Agens : Wasser = 1 : 4 : 2 : 40 erreicht. Das entstandene Reaktionsprodukt wird von der überschüssigen Reaktionsflüssigkeit abgesaugt und solange mit warmen Wasser gewaschen, bis der pH-Wert des ablaufenden Waschwassers konstant bleibt. Nach dem Trocknen wird ein weißes Pulver erhalten, welches einen Stickstoff-Gehalt von 5,80 % (DS 1,14) aufweist.

Beispiel 2

243 g (1,5 mol) Zellstoff werden mit 5 L 25%iger Natronlauge übergossen und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird solange abgepresst, bis ein Verhältnis von Anhydroglucose : NaOH : Wasser von 1 : 4 : 20 erreicht ist. Zu der gebildeten Alkalicellulose werden innerhalb 5 min 491 g (3 mol) N,N-Diisopropyl-aminoethylchlorid (freie Base) gegeben und die Temperatur auf 65°C erhöht. Nach einer Reaktionszeit von 3h wird die gebildete, hochviskose Masse in Wasser aufgenommen und mechanisch zerkleinert. Durch intensive Wäsche werden Salze und Nebenprodukte entfernt. Der durch Elementaranalyse ermittelte Stickstoff-Gehalt beträgt 5,85 % (DS 1,44).

Beispiel 3

243 g (1,5 mol) Cellulose werden in 5 L 31%iger Natronlauge alkalisiert und der vorabgepreßte Filterkuchen anschließend abgepresst, bis ein Verhältnis von Anhydroglucose : NaOH : Wasser von 1 : 4 : 20 erreicht wird. Nach dem Erwärmen auf 55°C werden 600 g (3 mol) N,N-Diisopropylaminoethylchlorid Hydrochlorid in fester Form zugesetzt und 3 h bei 40 min^{-1} intensiv verknetet. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird der Stickstoff-Gehalt zu 5,45 % (DS 1,26) bestimmt.

Beispiel 4

169 g (1 mol) N,N-Dimethylaminoethylcellulose (%N : 0,87 – DS : 0,10) wird mit 595 ml 17 %iger Natronlauge versetzt, wodurch das Verhältnis AGU : NaOH : Wasser auf 1 : 3 : 32,5 eingestellt wird und anschließend durchgeknetet. Nach dem Erwärmen auf 80°C im Kneter wird dazu 327 g (2 mol) N.N-Diisopropylaminoethylchlorid gegeben. Nach 4-stündiger Verknetung

wird die Reaktionsmischung mit Ethanol/Wasser (1 : 1 v/v) versetzt und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Das dabei in Lösung gegangene Polymer wird durch Zugabe von NaOH ausgefällt, mit Aceton nachgewaschen und getrocknet. Der erneut bestimmte Stickstoffgehalt beträgt jetzt 6,03 % (DS : 1,22).

Beispiel 5

162 g (1 mol) Holz-Zellstoff wird mit 327 g (2 mol) N,N-Diisopropylaminoethyl-chlorid versetzt und 12h bei Raumtemperatur unter Luftabschluss gelagert. Daraufhin werden 300 ml 30 %ige Natronlauge zugegeben und der Ansatz 4 h bei 60°C verknetet. Dabei wird das folgende Verhältnis der Reaktanten in der Flotte erreicht : Anhydroglucose : NaOH : Agens : Wasser = 1 : 3 : 2 : 15,5. Nach Beendigung der Reaktion wird abgepresst und solange wiederholt mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nahezu neutral abläuft. Nach dem Trocknen wird das weiße Produkt granuliert. Elementaranalytisch wird ein Stickstoff-Gehalt von 5,97 % (DS 1,50) gefunden.

Beispiel 6

243 g (1,5 mol) luftfeuchter, gemahlener Zellstoff wird in einem Mischer mit 50 %-iger Natronlauge (6 mol) versetzt und 45 min. gemischt. Es werden 3 mol N,N-Diisopropylaminoethylchlorid (6 5%-ige Lösung) hinzugefügt und die Reaktion weitere 4 h fortgeführt. Dadurch wird in der Reaktionsmischung ein Verhältnis der Reaktanden von AGU : NaOH : Agens : Wasser = 1 : 4 : 2 : 21,5 erreicht. Das entstandene Reaktionsprodukt wird von der überschüssigen Reaktionsflüssigkeit abgesaugt und solange mit warmen Wasser gewaschen, bis der pH-Wert des ablaufenden Waschwassers konstant bleibt. Nach dem Trocknen wird ein weißes Pulver erhalten, welches einen Stickstoff-Gehalt von 5,80 % (DS 1,14) aufweist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aminogruppenhaltigen Cellulosederivaten durch Umsetzung von alkalisierter Cellulose oder alkalisierten Cellulosederivaten mit Reagenzien der allgemeinen Formel

$$X\text{-}(CH_2)_n\text{-}NR_1R_2$$

wobei

X für eine Fluchtgruppe steht, bevorzugt Chlor, Brom, Iod oder ein Sulfonsäurerest $R'SO_3$, wobei R' ein aromatischer oder aliphatischer Rest mit 1 – 24 C–Atomen ist, z.B. para-Toluyl oder Methyl,

n mindestens 2 sein muss,

die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander aliphatische oder verzweigte oder zyklische, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierte Alkyl- oder Aryl-Substituenten mit 1 – 24 C–Atomen oder H bedeuten oder zwei Reste R_1 und R_2 gemeinsam mit dem Stickstoff einen Ring bilden können,

dadurch gekennzeichnet, dass Wasser als Reaktionsmedium verwendet wird und das Verhältnis von Cellulose zu Wasser 1 : 5 bis 1 : 40 Mol pro Mol Anhydroglukoseeinheit (AGU) beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass 0,1 bis 3 mol Veretherungsreagenz pro AGU verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass als Cellulosederivat ein Celluloseether verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, gekennzeichnet dadurch, dass als Cellulosederivat ein Celluloseether mit einem Gesamtsubstitutionsgrad zwischen 0,01 und 4, bevorzugt zwischen 0,1 und 3 verwendet wird, wobei der durchschnittliche Substitutionsgrad an Alkylsubstituenten (DS_{Alkyl}) zwischen 0 und 2,5, besonders bevorzugt zwischen 0 und 1,7 beträgt und der molare Substitutionsgrad an Hydroxyalkylsubstituenten ($MS_{Hydroxyalkyl}$) zwischen 0 und 3,5 besonders bevorzugt zwischen 0 und 2,5, beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass 0,01 bis 1,5 mol Veretherungsreagenz pro Anhydroglucoseeinheit verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Cellulose zu Wasser 1 : 10 bis 1 : 30 Mol pro Mol Anhydroglukoseeinheit beträgt.

7. Aminogruppenhaltige Cellulosederivate die

a) Substituenten vom Typ $-(CH_2)_n-NR_1R_2$ enthalten, worin n mindestens 2 ist und die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander aliphatische oder verzweigte oder zyklische, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierte Alkyl- oder Aryl-Substituenten mit 1 – 24 C–Atomen oder H bedeuten oder zwei Reste R_1 und R_2 gemeinsam mit dem Stickstoff einen Ring bilden können und

b) Alkylsubstituenten vom Typ R_3 enthalten, wobei bevorzugt R_3= $-(CH_2)_m-CH_3$ mit m=0-3 und einem DS > 0,1 ist und

c) einen Gesamtsubstitutionsgrad (Summe der einzelnen Substitutionsgrade) der Substituenten $-(CH_2)_n-NR_1R_2$ und R_3, bestimmt aus dem Stickstoffgehalt [für Substituenten $-(CH_2)_n-NR_1R_2$] bzw. nach Zeisel-Spaltung [für Substituenten R_3], zwischen 0,8 und 2 pro Anhydroglucoseeinheit aufweisen.

8. Aminogruppenhaltige Cellulosederivate die

a) Substituenten vom Typ $-(CH_2)_n-NR_1R_2$ enthalten, gebunden an die Cellulose oder eine Seitenkette, z.B. Hydroxyalkylkette, worin n mindestens 2 ist und die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander aliphatische oder verzweigte oder zyklische, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierte Alkyl- oder Aryl-Substituenten mit 1 – 24 C–Atomen oder H bedeuten oder zwei Reste R_1 und R_2 gemeinsam mit dem Stickstoff einen Ring bilden können und

b) Alkylsubstituenten vom Typ R_3 enthalten, wobei bevorzugt R_3= $-(CH_2)_m-CH_3$ mit m=0-3 und einem DS_{Alkyl} > 0,1 ist und

c) Hydroxyalkylsubstituenten vom Typ R_4 enthalten, wobei bevorzugt R_4= $-CH_2-CH(C_pH_{2p+1})O-\{CH_2-CH(C_pH_{2p+1})O\}_q-C_rH_{2r+1}$ mit p=0 oder 1, q=0-30, r= 0 oder 1 und einem $MS_{Hydroxyalkyl}$ > 0,1 ist und die

d) einen Gesamtsubstitutionsgrad (Summe der einzelnen Substitutionsgrade) der Substituenten $-(CH_2)_n-NR_1R_2$, sowie R_3 und R_4, bestimmt aus dem Stickstoffgehalt [für Substituenten $-(CH_2)_n-NR_1R_2$] bzw. nach Zeisel-Spaltung [für Substituenten R_3 und R_4], zwischen 0,8 und 2,5 pro Anhydroglucoseeinheit aufweisen.

9. Verwendung von nach Anspruch 1 erhältlichen aminogruppenhaltigen Cellulosederivaten in kosmetischen Zubereitungen.

10. Verwendung nach Anspruch 1 erhältlichen aminogruppenhaltigen Cellulosederivaten in der Wasseraufbereitung oder in der Papierherstellung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/007538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08B11/145

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 474 551 A (MODOKEMI AB) 25 May 1977 (1977-05-25) examples 1-8	1-8,10
X	DE 19 46 722 A1 (HENKEL & CIE GMBH) 13 May 1971 (1971-05-13) cited in the application examples 6-9	7
X	US 2 623 042 A (VAUGHAN CHARLES L. P) 23 December 1952 (1952-12-23) cited in the application examples 2-4,7	7,8

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
7 November 2005	21/11/2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Vaccaro, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/007538

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 33 02 456 A1 (HENKEL KGAA) 26 July 1984 (1984-07-26) examples S2-S5 claims page 15 - page 18	9
X	US 3 441 142 A (PHYLLIS D. OJA) 29 April 1969 (1969-04-29) example 1	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nformation on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/007538

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1474551 A	25-05-1977	DE 2416021 A1	24-10-1974
		FR 2224484 A1	31-10-1974
		IT 1009425 B	10-12-1976
		SE 379222 B	29-09-1975
DE 1946722 A1	13-05-1971	FR 2061404 A5	18-06-1971
		GB 1315508 A	02-05-1973
		NL 7011977 A	18-03-1971
US 2623042 A	23-12-1952	NONE	
DE 3302456 A1	26-07-1984	NONE	
US 3441142 A	29-04-1969	BE 701615 A	22-01-1968
		DE 1720087 A1	03-06-1971
		FR 1539050 A	
		GB 1195384 A	17-06-1970
		NL 6708139 A	22-01-1968

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/007538

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08B11/145

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 474 551 A (MODOKEMI AB) 25. Mai 1977 (1977-05-25) Beispiele 1-8	1-8,10
X	DE 19 46 722 A1 (HENKEL & CIE GMBH) 13. Mai 1971 (1971-05-13) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 6-9	7
X	US 2 623 042 A (VAUGHAN CHARLES L. P) 23. Dezember 1952 (1952-12-23) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 2-4,7	7,8

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. November 2005	21/11/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Vaccaro, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/007538

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 33 02 456 A1 (HENKEL KGAA) 26. Juli 1984 (1984-07-26) Beispiele S2-S5 Ansprüche Seite 15 - Seite 18	9
X	US 3 441 142 A (PHYLLIS D. OJA) 29. April 1969 (1969-04-29) Beispiel 1	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/007538

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 1474551	A	25-05-1977	DE	2416021 A1	24-10-1974
			FR	2224484 A1	31-10-1974
			IT	1009425 B	10-12-1976
			SE	379222 B	29-09-1975
DE 1946722	A1	13-05-1971	FR	2061404 A5	18-06-1971
			GB	1315508 A	02-05-1973
			NL	7011977 A	18-03-1971
US 2623042	A	23-12-1952	KEINE		
DE 3302456	A1	26-07-1984	KEINE		
US 3441142	A	29-04-1969	BE	701615 A	22-01-1968
			DE	1720087 A1	03-06-1971
			FR	1539050 A	
			GB	1195384 A	17-06-1970
			NL	6708139 A	22-01-1968