(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08B 11/20
C08B 15/00

(11) 공개번호 10-2005-0042486
(43) 공개일자 2005년05월09일

(21) 출원번호 10-2005-7003296
(22) 출원일자 2005년02월25일
번역문 제출일자 2005년02월25일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/009150
국제출원출원일자 2003년08월19일
(87) 국제공개번호 WO 2004/024775
국제공개일자 2004년03월25일

(30) 우선권주장 102 39 442.3 2002년08월28일 독일(DE)

(71) 출원인 에스에 틸로제 게엠베하 운트 콤파니 카게
독일 데-65203 비스바덴 라인가우스트라세 190-196
(72) 발명자 퍼플리어스 에버하르트
독일 65396 발루프 슐버그 2비
어들러 만프레드
독일 65719 호프하임 암 브라운링 9

(74) 대리인 김창세
장성구

심사청구 : 없음

# (54) 일시적으로 교차결합된 셀룰로스 에터의 제조방법

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 향상된 덩어리-유리(lump-free) 교반성 및 교반시 수용액으로의 교반하에 용매화 지연성(solvation delay)을 갖는 일시적으로 교차결합된 셀룰로스 에터를 제조하는 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

균일한 또는 상이한 치환체를 갖는 셀룰로스 에터의 제조는 예를 들어 문헌[Ullmann's Enzyklopadie der Technischen Chemie, Bd. 9, "Celluloseether" [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 9, "Cellulose ethers"], Verlag Chemie, Weinheim, 4th Edition, 1975, pp.192ff]에 공지되어 있다.

이들 셀룰로스 에터, 예를 들어 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 카복시메틸셀룰로스, 하이드록시에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스, 메틸하이드록시셀룰로스, 메틸하이드록시프로필셀룰로스 및 에틸하이드록시에틸-셀룰로스를 제조하기 위해, 먼저 출발 물질 셀룰로스를 분쇄하여 그의 표면적을 증가시키는데, 이때 입자 크기는 일반적으로 2.5mm 미만, 가능한한 1mm 미만이어야 한다. 생성된 부피가 큰 셀룰로스 분말을 예를 들어 고체 또는 액체 형태의 염기, 예컨대 NaOH, KOH, LiOH 및/또는 $NH_4OH$를 첨가함으로써 "알칼리 셀룰로스"로 전환시킨다. 그 후, 알칼리 셀룰로스를 단리하거나 단리하지 않고 상응하는 시약을 사용하여 일단계 또는 다단계 연속식 또는 회분식 에터화를 수행한다. 생성된 셀룰로스 에터를 물 또는 적당한 용매 혼합물을 사용하여 공지된 방법으로 반응 부생성물로부터 정제하고 건조시키고 분쇄하고 필요에 따라 다른 성분과 배합한다.

냉각수중에서 이 셀룰로스 에터의 양호한 용해성에도 불구하고, 동일한 수용액의 제조는 빈번하게 문제가 있다. 이는 특히, 셀룰로스 에터가 확대된 표면적을 갖는 미세 분말로서 존재할 때 적용된다. 이러한 셀룰로스 에터 분말이 물과 접촉하게되면, 개별적인 입자가 팽창하고, 함께 응집해서 젤과 같은 방식으로 증점화된 표면이 상대적으로 큰 응집체를 형성한다. 그러나, 격렬하게 혼합에 의해, 완전하게 비습성 셀룰로스 에터의 특정한 비율이 이들 응집체의 내부에 놓인다. 이들 응집체의 완전한 용해는 생성된 용액의 점도 및 평균 중합체 쇄 길이에 따라서 24시간 이하에서 수행된다.

셀룰로스 에터의 수용액의 제조시 발생하는 덩어리 형성을 감소시키기 위해서, 예를 들어 미국 특허 제 US A-2 720 464 호에 기술된 바와 같이, 셀룰로스 에터를 계면 활성제로 처리할 수 있다.

또한, 몇 초 내지 다수의 사간의 특정 개방 시간(open time)을 갖는 일부의 적용에서 바람직하다. 개방 시간 또는 용매화 지연성(SD)은 셀룰로스 에터를 포함하는 성분을 혼합한 후, 셀룰로스 에터가 혼합물의 점도를 증가시킬 때까지, 그러나 그 후 매우 갑자기 추가로 특정 시간을 통과시키는 것을 의미한다.

셀룰로스 에터 및 개방 시간 SD의 덩어리 형성을 방해하는 조합은 셀룰로스 에터의 교차결합에 의해 화학적으로 달성된다. 이 내용에서 교차결합은 바이- 또는 다기능성 분자, 예를 들어 다이알데하이드, 예컨대 글리옥살(종래기술), 글루타르알데하이드 또는 구조적으로 관련된 화합물 및 또한 다이에스터, 다이카복실산, 다이카복사미드 및 무수물에 의해 개별적으로 처리된 2개 이상의 중합체 쇄의 결합을 의미한다.

셀룰로스 에터의 유리 하이드록시 기를 알데하이드와 반응시켜 헤미아세탈을 형성하는 것은 부분적인 가역성 교차결합을 제조하고 중성 또는 약산성 수중에서 교차결합된 셀룰로스 에터를 용해시 시간 지연성과 함께 다시 절단된다. 결과는 수성 매질중 분말의 분포 및 또한 첨가된 교차결합제의 첨가량에 의해 교차결합도를 통해 조절될 수 있는 한정 개방 시간 SD 후 덩어리 형성 없이 돌연한 점도 증가이다.

하이드록시프로필셀룰로스의 교차결합중 상이한 다이알데하이드를 사용하는 교차결합의 정확한 기전은 에스 수토(S. Suto) 등에 의한 문헌[Journal of Material Science 28(1993), pp. 4644-4650]에서 널리 기술하고 있다. 기술된 예에서, 저분자량 화학적 화합물을 교차결합에서 항상 사용하고, 교차결합이 표적 방식으로 다시 분해된다면, 셀룰로스 에터의 수용액중 저분자량 화합물로 회복한다. 이는 일반적으로 사용된 교차결합제 글리옥살의 경우에 특히 중요하고 최근에 글리옥살이 독물학적으로 새롭게 평가되고 분류 3 돌연변이원 및 감작 물질로서 분류된다. 신규한 "위험한 제조상 EU 지시"에 따라서 감작 물질 0.1% 이상을 포함하는 제제를 "글리옥살을 함유한다. 알러지 반응을 유발시킬 수 있다"로 2003년 7월 30일에 분류하였다.

## 발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명의 목적은 셀룰로스 에터가 가역적으로 교차결합될 수 있고, 글리옥살의 사용 없이 진행되고, 수중에서 용해된 교차결합제를 더 이상 방출하지 않고 게다가 교차결합된 셀룰로스 에터의 대규모 산업적 제조에서 복잡하고 고가의 개질 또는 추가의 처리 단계를 초래하지 않는 방법을 개발하는 것이다.

유리 OH 기를 갖는 셀룰로스 에터를 먼저 하나 이상의 알데하이드 기 및 하나 이상의 산 기를 함유하는 화학적 화합물과 혼합시킨 후, 화학적 화합물의 산 기 및 알데하이드 기를 셀룰로스 에터의 OH 기와 반응시키는 다른 특징으로 처음부터 언급된 일반적인 유형의 방법에 의해 이 목적을 달성한다.

화학적 화합물의 산 기 및 알데하이드 기를 셀룰로스 에터의 OH 기와의 반응은 바람직하게 에스터 또는 헤미아세탈 결합을 초래한다.

본 발명에 따른 하나 이상의 알데하이드 기 및 하나 이상의 산 기를 함유하는 화학적 화합물의 양은 셀룰로스 에터의 몰 당 0.01 내지 0.1 몰의 범위이다.

본 발명의 특정 이점은 수중에서 교차결합된 셀룰로스 에터를 용해시키는 동안에, 에스터 기가 여전히 완전하게 잔류하기 때문에 소분자량의 물질이 격렬하게 교차결합된 셀룰로스 에터로부터 더 이상 제거될 수 없고, 제거 생성물의 독소학적 위험과 관련된 문제가 더 이상 전혀 발생하지 않는다는 것이다.

하나 이상의 알데하이드 기 및 하나 이상의 산을 갖는 적당한 화학적 화합물로서 본 발명에 따라서 하기 화학식 I의 화합물의 용도를 제공하는 것이 바람직하다:

화학식 I

$$HOC-[X]_y-COOH$$

상기 식에서,

X는 포화 및 직쇄 또는 분지쇄일 수 있는 탄소원자수 1 내지 6의 2가 알킬렌 기이고 또는 탄소원자수 3 내지 10의 2가 포화 사이클로- 또는 바이사이클로알킬렌 기 또는 탄소원자수 6 내지 10의 2가 아릴렌 기이고, 이때 이들 기는 탄소원자수 4 이하의 알킬 라디칼, 탄소원자수 4 이하의 옥시알킬 라디칼, OH 기, 할로겐, 나이트로 기, 나이트릴 기 또는 이들의 혼합물 일 수 있는 하나 이상의 치환체 R을 수소 이외에 추가로 가질 수 있고;

y는 0, 1 또는 2이다.

본 발명의 바람직한 양태에서, 화학식 I에서 y는 0이고 화합물은 임의의 문제 없이 시판되는 글리옥실산이다.

신규한 방법의 추가의 바람직한 양태에서, 시판되는 통상적인 셀룰로스 에터는 수중에서 습윤화되거나 또는 그 용액내로 통과 없이 유기 현탁 매질중에 현탁된다. 습윤화된 셀룰로스 에터의 물 함량은 셀룰로스 에터 및 유기 현탁 매질의 혼합물의 경우에 10 내지 80%, 바람직하게는 40 내지 70%, 바람직하게는 사용된 셀룰로스 에터의 양을 기준으로 30 내지 60%의 범위이다.

하나 이상의 알데하이드 기 및 하나 이상의 산 기를 갖는 화학적 화합물을 1 내지 60분, 바람직하게는 20 내지 40분 범위의 시간동안 이 혼합물에 첨가하고 균일하게 혼입한다.

알데하이드 기 및 산 기를 셀룰로스 에터의 OH 기의 이후 반응은 50 내지 150℃, 바람직하게는 60 내지 130℃ 범위의 온도에서, 1 내지 120분, 바람직하게는 10 내지 90분의 시간동안 발생한다. 정확한 시간은 건조 조작의 강도에 의존하고 이는 건조기의 성능으로 언급된다.

셀룰로스 에터가 교차결합될 수 있는 적당한 유기 현탁 매질은 특히 아세톤, 탄소원자수 1 내지 4의 저급 알콜; 쇄 당 탄소원자수 8 이하의 알킬 쇄를 갖는 다이에틸 에터 및 에터 뿐만 아니라 고리 에터, 예컨대 다이하이드로피란, 다이하이드로퓨란, 테트라하이드로퓨란 또는 다이옥세인; 에틸렌 글리콜 다이메틸 에터; 다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터; 트라이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터; 테트라-에틸렌 글리콜 다이메틸 에터; 탄소원자수 12 이하의 직쇄 및 분지쇄 탄화수소 및 고리 화합물, 예컨대 사이클로펜테인 또는 사이클로헥세인; 또는 방향족 화합물, 예컨대 톨루엔, 벤젠 또는 알킬-치환된 톨루엔 또는 벤젠이다.

본질적으로 무수 가루 셀룰로스 에터를 친핵성 유기 용매중에서 또는 수중에서 교차결합제로 구성된 용액과 격렬한 혼합, 예를 들어 통상적인 혼합 단위로 접촉시키는 것 또한 가능할 수 있다.

셀룰로스 에터를 알데하이드- 및 산- 기 함유 저분자량 물질과의 상기 기술된 반응은 용이하게 교반성이고 한정 SD 전, 후에 덩어리 형성의 위험 없고, 검출가능한 점도 발달은 중성 pH 범위에서 시작한다.

SD의 길이는 유형 및 사용된 교차결합제의 양에 의존하고 기본적으로 제조된 용액의 pH 수준에 영향을 받는다. 보다 높은 pH, 보다 짧은 SD일 수 있다.

신규한 방법은 구체적으로 기술된 발명의 양태에 제한 없이 실시예의 양태를 참조하여 다음에서 상세하게 기술되어 있다.

점도의 결정:

mPa·S로 표현되는 점도는 분말의 현재 습도를 고려하여 수득된 건조 함량을 기준으로, 20℃에서 호플러 폴링-볼(Hoppler falling-ball) 점도계를 사용하여 상응하는 셀룰로스 에터의 1.9% 강도 수용액을 측정하여 결정된다.

용매화 지연성(SD)의 결정:

SD 측정은 20℃에서 블라벤더(Brabender) 점도계로 측정하고 소프트웨어 써포트로 평가하였다. [BU]에서 데이터는 블라벤더 점도 단위와 관련이 있고, mPa·S에 상응하는 점도에 직접적으로 비례한다.

셀룰로스 에터는 다음 방법에 의해 블라벤더 측정에 대해서 반응하고 제조된다:

예상되는 점도에 따라서 개질된 셀룰로스 에터의 적당한 양을 상이한 pH의 수중에 현탁한다. 약 35±2BU(블라벤더 단위)의 점도를 시작으로, 셀룰로스 에터를 첨가하여 측정을 시작하고 점도가 출발 점도(용매화 지연성)의 두배로 초과되는 시점 및 최대 점도 발달(젤 구조)의 시점을 및 점도가 효과 최종 점도와 실질적으로 동일한 시점을 결정한다.

## 실시예

### 실시예 1

60000 점도 단계를 갖는 메틸하이드록시에틸셀룰로스 400g 및 45% 수분을 얼음 200g, 시트르산 2.2g, 수산화 나트륨 용액(50% 수중에서) 1.84g 및 글리옥실산(50% 수중에서) 7.5g과 30분동안 격렬하게 혼합하고, 분쇄기 및 습성 제분기를 사용하여 분쇄하였다. 제분된 생성물을 105℃의 온도에서 1시간동안 건조하였다.

완료된 생성물은 용매화 지연성이 4.5분이고 점도 발달을 완료할 때까지 최종 용해 시간이 27분이었다. 화학적 분석에서 글리옥실산을 세척할 수 없음을 관찰하였다.

### 실시예 2

85% 강도 아이소프로판올 500g을 온도 조절가능한 교반 용기중에 위치시켰다. 여기에 용매-습성 헥실에틸셀룰로스(HEC)(건조 중량 약 100g) 250g을 첨가하고 고속 교반기를 사용하여 균일하게 분포시켰다. 이 혼합물에 글리옥실산(50% 강도) 1.9g을 첨가하고, pH가 4.5로 고정하였다. 현탁액을 격렬하게 혼합한 후 여과기 깔대기로 흡입하여 여과하였다.

생성물을 100hPa 감압하에서 및 40℃의 온도에서 1시간동안 건조하고 용매를 제거하고, 혼합기 단위중 거칠게 분쇄한 후 105℃에서 1시간동안 가열하였다. 그 후, 생성물을 적당한 제분상에 250㎛ 이하의 중간 입자 크기로 제분하였다. 결과: 용매화 지연성=5분, 최종 용해 시간=18분.

(57) 청구의 범위

## 청구항 1.

덩어리-유리 교반성 및 교반시 수용액으로의 용매화 지연성을 갖는 일시적으로 교차결합된 셀룰로스 에터를 제조하는 방법으로서,

먼저 유리 OH 기를 갖는 셀룰로스 에터를 하나 이상의 알데하이드 기 및 하나 이상의 산 기와 혼합하는 단계 후 화학적 화합물의 산 기 및 알데하이드 기를 셀룰로스 에터의 OH 기와 반응시키는 단계를 포함하는 방법.

## 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

화학적 화합물의 산 기 및 알데하이드 기가 셀룰로스 에터의 OH 기와 반응하여 에스터 또는 헤미아세탈 결합을 형성하는 방법.

## 청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

하나 이상의 산 기 및 하나 이상의 알데하이드 기를 갖는 화학적 화합물이 하기 화학식 I의 화합물인 방법:

화학식 I

$HOC-[X]_y-COOH$

상기 식에서,

X는 포화 및 직쇄 또는 분지쇄일 수 있는 탄소원자수 1 내지 6의 2가 알킬렌 기 또는 탄소원자수 3 내지 10의 2가 포화 사이클로- 또는 바이사이클로알킬렌 기 또는 탄소원자수 6 내지 10의 2가 아릴렌 기이고, 이때 이들 기는 탄소원자수 4 이하의 알킬 라디칼, 탄소원자수 4 이하의 옥시알킬 라디칼, OH 기, 할로겐, 나이트로 기, 나이트릴 기 또는 이들의 혼합물일 수 있는 하나 이상의 치환체 R을 수소 이외에 추가로 가질 수 있고;

y는 0, 1 또는 2이다.

## 청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 산 기 및 하나 이상의 알데하이드 기를 갖는 화학적 화합물이 바람직하게 글리옥실산인 방법.

## 청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 알데하이드 기 및 하나 이상의 산 기를 함유하는 화학적 화합물의 양이 셀룰로스 에터의 몰 당 0.01 내지 0.1 몰, 바람직하게는 0.02 내지 0.08몰 범위의 방법.

## 청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

알데하이드 기 및 산 기가 수중에서 또는 유기 현탁 매질중에서 셀룰로스 에터의 OH 기와 반응하고, 이때 셀룰로스 에터는 수중에서 또는 현탁 매질중에서 용해되지 않는 방법.

## 청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항중 어느 한 항에 있어서,

유리 OH 기를 갖는 셀룰로스 에터로서, 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 카복시메틸셀룰로스, 하이드록시에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스, 메틸하이드록시에틸셀룰로스, 메틸하이드록시프로필셀룰로스 또는 에틸하이드록시에틸셀룰로스를 사용하는 방법.

## 청구항 8.

제 1 항 내지 제 7 항중 어느 한 항에 있어서,

셀룰로스 에터가 하나 이상의 알데하이드 기 및 하나 이상의 산 기를 함유하는 화합물과 0 내지 80℃, 바람직하게는 0 내지 60℃, 특히 바람직하게는 0 내지 40℃ 범위의 온도에서, 10 내지 60분, 바람직하게는 20 내지 40분 범위의 시간동안 혼합되는 방법.

## 청구항 9.

제 1 항 내지 제 8 항중 어느 한 항에 있어서,

산 기 및 알데하이드 기가 셀룰로스 에터의 OH 기와 50 내지 150℃, 바람직하게는 60 내지 130℃ 범위의 온도에서, 1 내지 120분, 바람직하게는 10 내지 90분, 특히 바람직하게는 10 내지 60분 범위의 시간동안 반응되는 방법.

## 청구항 10.

제 1 항 내지 제 9 항중 어느 한 항에 있어서,

셀룰로스 에터가 하나 이상의 알데하이드 기 및 하나 이상의 산 기를 함유하는 화학적 화합물과 혼합되는 유기 현탁 매질로서, 특히 아세톤; 탄소원자수 1 내지 4의 저급 알콜; 쇄 당 탄소원자수 8 이하를 갖는 알킬 쇄를 갖는 다이에틸 에터 또는 에터; 또는 고리 에터, 예컨대 다이하이드로피란, 다이하이드로퓨란, 테트라하이드로퓨란 또는 다이옥세인; 에틸렌 글리콜 다이메틸 에터; 다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터; 트라이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터; 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에터; 탄소원자수 12 이하의 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소; 고리 화합물, 예컨대 사이클로펜테인 또는 사이클로헥세인; 또는 방향족 화합물, 예컨대 톨루엔, 벤젠 또는 알킬-치환된 톨루엔 또는 벤젠을 사용하는 방법.

요약

본 발명은 유리 OH 기를 포함하는 셀룰로스 에터를 하나 이상의 알데하이드 기 및 하나 이상의 산 기를 함유하는 화학적 화합물과 혼합한 후 산 기 및 알데하이드 기를 셀룰로스 에터의 유리 OH 기와 반응시킴으로써 수득될 수 있는 개질된 셀룰로스 에터에 관한 것이다. 이 방법으로 개질된 셀룰로스 에터는 수중에서 향상된 덩어리-유리 교반성 및 표적 방식으로 조정될 수 있는 팽윤 지연성을 특징으로 한다.