



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 258 613 A1

4(51) C 08 B 11/04
C 08 B 1/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 B / 273 466 4	(22)	22.02.85	(44)	27.07.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemiefaserkombinat Schwarza „Wilhelm Pieck“, Breitscheidstraße 103, Rudolstadt-Schwarza, 6822, DD
(72)	Krause, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Dohrn, Waldemar, Dr. Dipl.-Ing., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von wasserlöslicher Alkalicarboxymethylcellulose
------	--

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslicher Alkalicarboxymethylcellulose für technische Einsatzgebiete, wie beispielsweise als Druckverdickungsmittel, in der Farben- und der Textilindustrie, im Lebensmittelsektor, in der Papierindustrie. Ziel und Aufgabe ist die Herstellung einer in allen ihren Teilen gleichmäßig wasserlöslichen Alkalicarboxymethylcellulose. Erfindungsgemäß wird das durch die Behandlung fein zerkleinerter Cellulose mit Kombinationen aus Aminen (z. B. Alkylamin, Alkanolamin, Alkylalkanolamin, Alkendi-amin, Caprolactam und Derivaten davon) und/oder Alkylsulfonaten bzw. Aralkylsulfonaten und/oder quaternären Ammonium- bzw. Phosphoniumhydroxiden und/oder Alkylsulfonium- bzw. -arsonium- bzw. -seloniumhydroxiden in wäßrig-alkoholischer Lösung vor ihrer Alkalisierung und Verätherung erreicht. Die weitere Aufarbeitung der Alkalicarboxymethylcellulose erfolgt in bekannter Weise.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslicher Alkalicarboxymethylcellulose durch Alkalisierung mit wäßrigem Alkalihydroxid und Verätherung mit wäßrigem Natriummonochloracetat sowie der weiteren Aufarbeitung, wie beispielsweise Neutralisation, Filtration, Trocknung, Zerkleinerung, **gekennzeichnet dadurch**, daß vor der Alkalisierung die feinzerkleinerte Cellulose der Partikelgröße von $\leq 0,3$ mm mit Verbindungskombinationen aus aminischen Verbindungen und/oder Alkylsulfonaten bzw. Aralkylsulfonaten und/oder aminischen Phosphorsäureestern und/oder Ammonium- und/oder Sulfonium- und/oder Phosphonium- und/oder Arsonium- und/oder Seloniumhydroxiden in wäßrig-alkoholischer Lösung behandelt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß Verbindungskombinationen aus Alkylamin, Alkylhydroxylamin, Alkanolamin, Alkylalkanolamin, Alkendiemin, Alkylhydrazin, Hydrazin, N-Alkyl-Caprolactam, Caprolactam, N-Hydroxyalkylcaprolactam, 6-Alkylcaprolactam, Ölsäurealkylamid und/oder Aminsalze von Phosphorsäureestern und/oder Alkylsulfonat, Aralkylsulfonat und/oder quaternärem Alkylammoniumhydroxid, quaternärem Aralkylammoniumhydroxid und/oder Guanidiniumhydroxid und/oder quaternärem Alkylphosphoniumhydroxid und/oder Trialkylsulfoniumhydroxid und/oder Trialkylanoniumhydroxid und/oder Trialkylseloniumhydroxid verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die in wäßrig-alkoholischer Lösung eingesetzten Verbindungskombinationen in einer Menge von 5 bis 15 Gew.-Teilen verwendet werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Cellulose das die Verbindungskombinationen enthaltende flüssige Reaktionsmedium stufenweise mit unterschiedlichem Wasseranteil zugesetzt, wobei in der ersten Stufe vorzugsweise mindestens 50 % des Reaktionsmediums mit mindestens 30 % seines Gesamtwasseranteiles zugemischt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkalicarboxymethylcellulose, die auf bekannten Gebieten der Technik eingesetzt wird, beispielsweise als Verdickungsmittel in der Farben- und Textilindustrie, als Zusatzstoff auf dem Lebensmittelsektor, auf dem Baustoffgebiet oder als Klebstoff.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Natriumcarboxymethylcellulose durch Alkalisierung von Cellulose mit Natronlauge und anschließende Umsetzung der Alkalicellulose mit Monochloressigsäure oder einem Gemisch aus Monochloressigsäure und Natronlauge hergestellt wird. Diese Reaktionen werden unter Ausschluß von (Trockenverfahren, z. B. AT-PS 170 258) oder mit wenig (Feuchtverfahren, z. B. DE-AS 1 295 810, GB-PS 946 823) oder mit viel (Suspensions- oder Schlämmverfahren, z. B. US-PS 2 517 577, US-PS 3 347 855) organischem flüssigem Reaktionsmedium bei Anwendung von mehr oder weniger intensiven Scherkräften durchgeführt.

Der Carboxymethylgruppenanteil und deren statistische Verteilung im Cellulosemolekül sowie das Molekulargewicht der Cellulose bestimmen wesentlich die Verwendung der Natriumcarboxymethylcellulose (Na CMC) in Textildruckpasten, insbesondere deren rheologische Eigenschaften.

Nach den bekannten Verfahren zur Herstellung von Natriumcarboxymethylcellulose wird bis zu einem Substitutionsgrad (mittlere Anzahl von substituierten OH-Gruppen pro Anhydro-D-Glucose-Einheit) von 0,4 bis 1,2 veräthert, der normalerweise die Löslichkeit in Wasser ermöglicht. Trotzdem ist die Löslichkeit im Wasser schwankend, bei Natriumcarboxymethylcellulose, die nach dem Trockenverfahren hergestellt wurde, in größerem Maße im Vergleich zu Natriumcarboxymethylcellulose aus dem Feucht- bzw. Suspensionsverfahren.

Der Substitutionsgrad der Cellulose ist besonders abhängig von der Zugängigkeit des Verätherungsreagens zu den Cellulose-OH-Gruppen. Auch deshalb wird den Suspensionsverfahren (z. B. DE-AS 2 400 879, DE-OS 2 557 576, GB-PS 928 792) gegenüber dem Feuchtverfahren (z. B. DE-OS 3 246 676, US-PS 2 607 772) oder dem Trockenverfahren (z. B. AT-PS 170 258, US-PS 2 101 263) der Vorzug gegeben.

Es ist bekannt, daß Celluloseäther hergestellt werden durch Umsetzung von Epoxiden, olefinischen Verbindungen oder Alkyl- bzw. Aralkylhalogeniden unter Zusatz einer Base, wie Natronlauge oder quaternäre Ammoniumbase (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 9, Seite 192).

Nach Untersuchungen von Dautzenberg u. a. (Acta Polymerica 31, 1980, Heft 10, S. 662) wird eine bessere Löslichkeit von Na-CMC in Wasser auf eine gleichmäßigere Verteilung der Carboxymethylgruppen in der Cellulose zurückgeführt, was infolge einer Voraktivierung der Cellulose mit Ammoniak eintritt, der vor der Alkalisierung und der Verätherung der Cellulose verdampft wird. Diese Verfahrensweise wird auch in der DD-PS 146462 beschrieben, wodurch die wasserunlöslichen Anteile einer niedrigrsubstituierten Cellulose (DS kleiner bzw. gleich 0,5) auf unter 5% gegenüber 12 bis 18% in Na-CMC, die aus nicht voraktivierter Cellulose hergestellt wurde, absinken. Bei höheren DS-Bereichen (0,4 bis 0,7) kann mit der Voraktivierung der Cellulose mit flüssigem Ammoniak zwar ein höheres Viskositätsniveau eingestellt werden, jedoch enthalten die wäßrigen Lösungen unlösliche Anteile zwischen 4 bis 15% (DD-PS 148342).

Auf eine Reduzierung der NaOH-Konzentration bei der Herstellung von Alkalicellulose nach Aktivierung der Cellulose mit flüssigem Ammoniak oder mit wäßrigen Ammoniak wird ebenfalls hingewiesen (Faserforschung und Textiltechnik 24, 1973, Heft 9, S. 371). Weitere Reaktionen der Cellulose vor ihrer Alkalisierung werden in Faserforschung und Textiltechnik 24, 1973, Heft 2, S. 82 und 28, 1977, Heft 2, S. 63 beschrieben. Nach diesen Angaben wird mit flüssigem Ammoniak oder mit Lösemitteln, wie z. B. Formamid, Dimethylsulfoxid, Monoethanolamin oder Morpholin gearbeitet.

Die nach den bekannten Verfahren erhaltene Alkalicellulose erreicht trotz Voraktivierung nur DS-Grade bis 0,7 oder 0,8. Zum Teil werden zusätzliche Verfahrensstufen praktiziert, wie Abdampfen des Ammoniak und Zwischentrocknen der Cellulose vor der Alkalisierung. Die so hergestellte Alkali-Carboxymethylcellulose weist infolge unterschiedlicher Wasserlöslichkeit einzelner Anteile und daraus resultierender Schwankungen der rheologischen Eigenschaften erhebliche Nachteile beim Einsatz besonders in Druckpasten auf. Deshalb werden häufig Druckpasten auf Basis von Na-CMC in Kombination mit anderen Druckverdickungsmitteln aus der Reihe der Stärkederivate, Guar- und Johannisbrotkernmehlderivate u. a. verwendet, was einen technologischen Mehraufwand bedeutet.

Ziel der Erfindung

Das Ziel dieser Erfindung ist die Herstellung von Alkalicarboxymethylcellulose nach einem Verfahren, das zu einem Produkt von gleichmäßig hoher Wasserlöslichkeit und stabilen rheologischen Eigenschaften führt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Alkalicarboxymethylcellulose zu finden, das einen hohen und gleichmäßigen Umsetzungsgrad der eingesetzten Cellulose und der anderen Rohstoffe im Reaktionsprozeß ermöglicht und zu einer besseren Nutzung des Endproduktes auf den Einsatzgebieten führt. Die bei Einsatz geringer Mengen von organischem Reaktionsmedium im Einsatzgebiet entstehenden Löslichkeitsschwankungen sollen durch definierte Behandlung bei Einsatz geringer Mengen von Zusatzstoffen zur Cellulose vermieden werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch Aufbereitung, Alkalisierung und Verätherung der Cellulose gelöst, indem vor der Alkalisierung feinerkleinerte Cellulose mit Verbindungskombinationen aus aminischen Verbindungen, Alkylsulfonaten beziehungsweise Aralkylsulfonaten, aminischen Phosphorsäureestern, Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium, Arsonium- und/oder Seloniumhydroxiden in wäßrig-alkoholischer Lösung behandelt wird.

Diese Vorbehandlung erfolgt insbesondere mit Verbindungen oder Verbindungskombinationen aus Aminen (Alkylamin, Alkylhydroxylamin, Alkanolamin, Alkylalkanolamin, Alkylendiamin, Alkylhydrazin, Caprolactam, N-Alkyl-Caprolactam, N-Hydroxyalkyl-Caprolactam, 6-Alkylcaprolactam, Ölsäurealkylamid), Aminsäuren von Phosphorsäureester, Alkylsulfonaten beziehungsweise Aralkylsulfonaten, Guanidiniumhydroxid, quarternärem Alkylammonium- beziehungsweise Aralkylammoniumhydroxiden, quarternärem Alkylphosphonium- bzw. Aralkylphosphoniumhydroxiden, Trialkylsulfoniumhydroxiden, Trialkylarsoniumhydroxid und/oder Trialkylseloniumhydroxid.

Die feinerkleinerte Cellulose wird mit einer solchen Verbindungskombination in Gegenwart geringer Mengen eines wäßrigen organischen Suspensionsmittels als Reaktionsmedium intensiv vermischt.

Es wurde gefunden, daß vorteilhaft eine Cellulose mit Partikelgrößen von $\leq 0,3$ mm eingesetzt wird.

Diese Cellulose wird zunächst bei 293–298 K mit einem wasserhaltigen organischen Reaktionsmedium in Kontakt gebracht, das aus 2 bis 20 Gewichtsteilen, insbesondere 5 bis 15 Gew.-Teilen der aufgeführten Verbindungskombinationen und 70 bis 96 Gew.-Teilen Alkanol (Äthanol, Isopropanol, tertiär-Butanol) und 2 bis 20 Gew.-Teilen Wasser besteht. Das Reaktionsmedium wird stufenweise mit unterschiedlichen Wasseranteilen der Cellulose zugesetzt und mit dieser innig vermischt.

In der ersten Stufe werden der Cellulose vorzugsweise mindestens 50% des flüssigen Reaktionsmediums zugesetzt, wobei dieses Reaktionsmedium mindestens 30% seines Gesamtwasseranteiles enthält. In der zweiten und weiteren Stufe(n) enthält das Reaktionsmedium stufenweise die Restwassermenge.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in allen Bearbeitungsstufen (Mischung der Cellulose mit Reaktionsmedium, Alkalisierung, Verätherung) in bekannten Aggregaten (z. B. Knetter, Wurf- oder Intensivmischer mit zusätzlicher Homogenisierungszone) durchgeführt werden.

Das Ausgangsprodukt Cellulose kann sowohl in natürlicher Form (beispielsweise Holzzellstoff, Baumwollinters) oder in Form regenerierter (beispielsweise Cellulosehydrat) eingesetzt werden. Die Teilchengröße der Cellulose sollte kleiner als bzw. gleich 0,3 mm nach der Behandlung in entsprechenden Mahlwerken betragen.

Die Alkalisierung der Cellulose wird mit Alkalimetallhydroxid durchgeführt. Als Alkalimetallhydroxid kann NaOH, KOH oder LiOH in Form einer wäßrigen Lösung (z. B. 20 bis 60 Gew.-%) verwendet werden. Das Mengenverhältnis der Cellulose zu Alkalimetallhydroxid beträgt 1 zu 0,4 bis 3 Mol, insbesondere 0,5 bis 2 Mol. Die Cellulose wird in Gegenwart der zu ihrer Vorbehandlung eingesetzten Verbindungskombinationen alkalisiert und veräthert.

Die Verätherung der Alkalicellulose erfolgt wie bekannt mit einer durch Alkalihydroxid zu 20 bis 100% neutralisierten Monochloressigsäure.

Es wurde insbesondere gefunden, daß durch partielle Zugabe des Reaktionsmediums aus Alkanol plus die Alkalisierung und Verätherung der Cellulose fördernde Verbindungskombinationen aus aminischen mit anderen Substanzen plus steigende Wasseranteile von 0 bis maximal 20 Gew.-Teile der Umsetzungsgrad der Cellulose zu gut wasserlöslicher Natriumcarboxymethylcellulose erhöht wird.

Nach Abschluß der Verätherungsreaktion wird das Rohprodukt aus dem Reaktor entfernt. Das flüssige Reaktionsmedium wird von der Alkalicarboxymethylcellulose durch Filtration und Zentrifugieren getrennt. Anschließend wird die Alkalicarboxymethylcellulose mit wäßriger Salzsäure bis zur Neutralisation noch unverbrauchter Base versetzt. Danach kann gegebenenfalls noch eine Extraktion der Alkalicarboxymethylcellulose bis zu einem gewünschten Reinheitsgrad durchgeführt werden. Am Schluß wird die Alkalicarboxymethylcellulose getrocknet und gemahlen bzw. weiteren in der Cellulosechemie üblichen Aufarbeitungs-, Reinigungs- und/oder Nachbehandlungsprozessen unterworfen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an Ausführungsbeispielen erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

100 Gew.-Teile Fichtensulfitecellstoff mit einer Teilchengröße von kleiner bzw. gleich 0,3 mm werden in einer Mischapparatur unter stufenweiser Zugabe eines flüssigen Reaktionsmediums, bestehend aus 6 Gew.-Teilen einer Verbindungskombination aus 3 Gew.-Teilen Caprolactam, 2 Gew.-Teilen Alkylsulfonat und 1 Gew.-Teil Äthylendiamin, gelöst in 80 Gew.-Teilen Äthanol, dem während der ersten Zudosierung von 50% der Lösungsmenge 3 Gew.-Teile Wasser und in den zwei weiteren Zudosierungen von 25% der Lösungsmenge jeweils 2,5 Gew.-Teile Wasser zugesetzt werden, intensiv verwirbelt. Bei Einhaltung einer Temperatur von 293–298°K werden nach 8 bis 10 Minuten 80 Gew.-Teile 40%ige Natronlauge mit der Cellulose gut vermischt. Nach etwa 10 Minuten Alkalisierung der Cellulose bei ca. 298°K wird durch Zusatz von 66 Gew.-Teilen Verätherungslösung, bestehend aus wäßrigem Natriummonochloracetat, die Verätherung durchgeführt. Die Verätherung erfolgt bei 333 ± 5 K während 35 Minuten. Danach wird das Reaktionsprodukt vom Lösungsmittel abgetrennt, mit wäßriger Salzsäure neutralisiert und getrocknet, anschließend zerkleinert.

Das Molverhältnis Cellulose zu Natronlauge zu Verätherungsmittel zu Wasser beträgt 1 zu 1,25 zu 0,81 zu 6,19.

Die folgende Übersicht zeigt die Ergebnisse zur Natriumcarboxymethylcellulose.

- Wasserlöslichkeit: gutes Auflöseverhalten, wasserklare Lösung
- Gelanteile: mikroskopisch nicht sichtbar nach Anfärbung mit Farbstoff
- Viskosität: 10 100 mPa s einer 10,0%igen wäßrigen Lösung, gemessen mit Rheotest-II-Viskosimeter mit System S3 II a Meßbereich 6 bei 295°K nach 4 Stunden Quellzeit
- Durchschnittssubstitutionsgrad: 0,78

Ausführungsbeispiel 2

100 Gew.-Teile Buchensulfitecellstoff mit einer Teilchengröße von kleiner bzw. gleich 0,3 mm werden in einer Mischapparatur unter stufenweiser Zugabe eines flüssigen Reaktionsmediums, bestehend aus 5 Gew.-Teilen einer Verbindungskombination aus 3 Gew.-Teilen Äthylendiamin, 1 Gew.-Teil Alkylsulfonat und 1 Gew.-Teil Aminsatz eines Phosphorsäureesters, gelöst in 80 Gew.-Teilen Äthanol, dem während der ersten Zudosierung von 60% der Lösungsmenge 3,5 Gew.-Teile Wasser und in den zwei weiteren Zudosierungen von 20% der Lösungsmenge jeweils 3 Gew.-Teile Wasser zugesetzt werden, intensiv verwirbelt. Bei Einhaltung einer Temperatur von 293 bis 298°K werden nach 10 bis 12 Minuten 70 Gew.-Teile 55%ige Natronlauge mit der Cellulose gut vermischt. Nach ca. 12 Minuten Alkalisierung der Cellulose werden 83 Gew.-Teile Natriummonochloracetat in Form einer wäßrigen Lösung zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 40 Minuten bei 333 ± 5 K wird die Verätherungslösung von der Natriumcarboxymethylcellulose abgetrennt. Mit wäßriger Salzsäure wird die Natriumcarboxymethylcellulose neutralisiert, danach getrocknet und zerkleinert.

Das Molverhältnis Cellulose zu Natronlauge zu Verätherungsmittel zu Wasser beträgt 1 zu 1,51 zu 1,12 zu 5,06. Die folgende Übersicht zeigt die Ergebnisse zu Natriumcarboxymethylcellulose.

- Wasserlöslichkeit: gutes Auflöseverhalten, wasserklare Lösung
- Gelanteile: mikroskopisch nicht sichtbar nach Anfärbung mit Farbstoff
- Viskosität: 14 150 mPa s einer 10,0%igen Lösung, gemessen mit Rheotest-II-Viskosimeter mit System S3 II a Meßbereich 6 bei 295°K nach 4 Stunden Quellzeit
- Durchschnittssubstitutionsgrad: 1,05