



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **259 531 A3**

4(51) C 08 B 11/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 B / 290 569 1

(22) 26.05.86

(45) 31.08.88

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Lukanoff, Brigitte, Dr.; Schleicher, Harry, Prof. Dr.; Fischer, Klaus, Prof. Dr.; Wilke, Martin, DD

(54) **Verfahren zur Herstellung niedrigsubstituierter wasserlöslicher kationischer Cellulose, Hemicellulose oder deren Derivate**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung niedrigsubstituierter wasserlöslicher kationischer Cellulose, Hemicellulose oder deren Derivate mit dem Ziel, ein technologisch einfaches Verfahren zu entwickeln, bei dem die Anwendung teurer Celluloselösungsmittel bzw. organischer Lösungsmittel entfällt. Aufgabe der Erfindung ist es, durch homogene Umsetzung Produkte zu erhalten, die bereits bei niedrigem Substitutionsgrad wasserlöslich sind. Die Aufgabe konnte gelöst werden, indem Cellulose in Natronlauge gelöst und mit einem kationischen Veretherungsmittel bei niedrigen Temperaturen verethert wird. Dabei werden Produkte erhalten, die bereits bei einem DS von etwa 0,1 wasserlöslich sind und sich als Hilfsmittel in verschiedenen Industriezweigen, z. B. bei der Papierherstellung und Abwasserreinigung, eignen.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung niedrigsubstituierter wasserlöslicher kationischer Cellulose, Hemicellulose oder deren Derivate, **gekennzeichnet dadurch**, daß die in Natronlauge gelöste Cellulose, Hemicellulose oder deren Derivate mit einem kationischen Veretherungsmittel mit 0,2 bis 5 mol/mol Cellulose Kationisierungsreagenz während 30 min bis 10 h bei Temperaturen von 10 bis 40°C verethert und anschließend in bekannter Weise neutralisiert und weiterverarbeitet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Veretherungsmittel Diethylaminoethylchlorid, Dimethylaminoethylchlorid, 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid, 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Veretherung durch aktivierende Vorbehandlung laugenlöslich gemachter Zellstoff, Regeneratcellulose oder Hemicellulose aus Laugen der Viskoseindustrie eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher kationischer Cellulose- und Hemicelluloseprodukte, die als Hilfsmittel in verschiedenen Industriezweigen, wie z. B. bei der Papierherstellung oder zur Abwasserreinigung eingesetzt werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei den bisher beschriebenen kationischen Cellulosederivaten handelt es sich überwiegend um wasserunlösliche Produkte, deren Herstellung vorwiegend durch heterogene Umsetzung von Cellulose mit kationisierenden Veretherungsmitteln, wie Dimethylaminoethylchlorid, Diethylaminoethylchlorid, 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid und 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid meist in Gegenwart von überschüssigem wäßrigem Alkali erfolgt, wobei als Alkali im allgemeinen NaOH verwendet wird.

Wasserlösliche Diethylaminoethylcellulose wurde nach US-PS 2623042 dadurch erhalten, daß Alkalicellulose oder Cellulose mit wäßriger Natronlauge in inerten Lösungsmitteln, wie z. B. Aceton, Dioxan, Isopropanol oder tertiärem Butanol, suspendiert und mit Diethylaminoethylchlorid auf einen Substitutionsgrad von 0,77 verethert wurde, wobei die Umsetzung unter heterogenen Bedingungen verläuft.

Die Herstellung von Diethylaminoethylcellulose (DEAE-Cellulose) durch Umsetzung von in Trimethylbenzylammoniumhydroxidlösung gelöster Cellulose mit Diethylaminoethylchlorid wurde in US-PS 2623041 beschrieben.

Damit wurde zwar eine homogene Umsetzung der Cellulose erreicht, jedoch war die so hergestellte DEAE-Cellulose erst bei einem DS von 0,66 wasserlöslich. In einer weiteren Arbeit (Vortrag von M. Pasteka im Institut für Polymerenchemie „Erich Correns“ Teltow 1984) wurde die homogene Umsetzung von in Triethylbenzylammoniumhydroxidlösung gelöster Cellulose mit 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und 2,3-Epoxypropyldiethylamin untersucht, wobei die erhaltenen kationischen Derivate mit Substitutionsgraden von etwa 0,2 zwar hochquellend, aber wasserunlöslich waren.

Die Herstellung wasserlöslicher kationischer Hemicellulose wurde bisher nicht beschrieben.

Die meisten bisher bekannten Verfahren zur Herstellung kationischer Cellulose oder Cellulosederivate nutzen vorwiegend die heterogene Umsetzung bei Temperaturen > 60°C, die zu in Wasser unlöslichen Produkten führt.

Will man in Wasser lösliche kationische Cellulose oder Cellulosederivate erhalten, müssen organische Lösemittel als Zusatzkomponenten bei heterogener Herstellungsweise oder teure Tetraalkylammoniumhydroxidlösungen als Celluloselösungsmittel eingesetzt werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein technologisch einfaches Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher kationischer Cellulose, Hemicellulose oder deren Derivate, bei dem die Anwendung teurer Celluloselösungsmittel bzw. organischer Lösungsmittel als Zusatzkomponenten entfällt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabenstellung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung kationischer Cellulose, Hemicellulose oder deren Derivate durch homogene Umsetzung zu entwickeln, bei dem die Produkte bereits bei einem niedrigen Substitutionsgrad wasserlöslich sind und die Reaktion bei niedrigen Temperaturen erfolgen kann.

Merkmale der Erfindung

Es wurde gefunden, daß durch eine Veretherung von in Natronlauge gelöster Cellulose bzw. Hemicellulose oder deren Derivate mit Diethylaminoethylchlorid oder anderen kationisierenden Reagentien Produkte erhalten werden, die bereits bei einem Substitutionsgrad von etwa = 0,1 wasserlöslich sind. Für die Herstellung von wasserlöslichen kationischen Celluloseethern wird dabei so verfahren, daß Zellstoff, der nach geeigneter Vorbehandlung, z. B. durch eine Elektronenbestrahlung alkalilöslich gemacht wurde, oder Regeneratcellulose oder ein Cellulosederivat, wie z. B. Hydroxyethylcellulose, in Natronlauge gelöst wird und anschließend nach Zugabe des Veretherungsmittels die Veretherung erfolgt. Für die Auflösung der unsubstituierten Cellulose in Natronlauge sind erfahrungsgemäß möglichst niedrige Lösetemperaturen und eine Natronlaugekonzentration von ca. 10% günstig, wobei nach der Lösungsherstellung für die Veretherung die Temperatur erhöht und die Natronlaugekonzentration teilweise erniedrigt werden kann. Für die Herstellung von kationisierter Hemicellulose werden entweder geeignete Hemicellulosepräparate in Natronlauge gelöst oder man setzt hemicellulosehaltige Abfallaugen der Viskoseindustrie ein, in denen gegebenenfalls durch geeignete Verfahren die Hemicellulose vorher angereichert wurde. Um einem möglichst geringen Anteil des Veretherungsreagenzes für Nebenreaktionen zu verbrauchen, ist es zweckmäßig, mit möglichst hoher Cellulose- bzw. Hemicellulosekonzentration und niedriger Natronlaugekonzentration in der Lösung zu arbeiten. Da mit dem Polymerisationsgrad der Cellulose jedoch die Viskosität der Lösungen stark ansteigt, liegt die praktisch realisierbare Cellulose bzw. Hemicellulosekonzentration der Lösung in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad zwischen etwa 3 und 20%. Die zur Herstellung der kationischen Produkte erforderliche Menge an Veretherungsreagenz hängt vom angestrebten Substitutionsgrad sowie dem von den Veretherungsbedingungen abhängigen Reagenzverbrauch für Nebenreaktionen ab, sie liegt zwischen etwa 0,2 und 5 Mol Kationisierungsreagenz pro Mol Cellulose. Die erforderliche Reaktionszeit liegt zwischen etwa 30 min und 10 Stunden.

Für die meisten Einsatzzwecke kann die wäßrige Lösung der kationischen Produkte direkt bzw. nach Neutralisation der überschüssigen Natronlauge eingesetzt werden. Eine Isolierung der kationischen Cellulose- bzw. Hemicelluloseprodukte kann erfolgen, indem die Reaktionslösung nach Ablauf der Reaktion neutralisiert wird, die Produkte durch Zugabe von Alkohol ausgefällt, mit einem Alkohol-Wassergemisch gewaschen und getrocknet werden.

Die Erfindung soll an nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

50g einer Lösung, die 10% NaOH und 10% Hemicellulose enthält, werden mit 1,5g β -Chlorethyl-diethylamin-Hydrochlorid 3 Stunden bei 20°C zur DEAE-Hemicellulose umgesetzt. Die Fällung des Reaktionsproduktes erfolgt durch Neutralisation der NaOH mittels HCl und Hinzugabe von Ethanol mit anschließender Filtration und Waschung mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch (90:10) sowie Trocknung.

Das Produkt ist mit DS 0,11 in Wasser und verdünnten Säuren löslich.

Beispiel 2

50g einer Lösung, die 10% NaOH und 10% Hemicellulose enthält, werden mit 1,5g β -Chlorethyl-diethylamin-Hydrochlorid 1 Stunde bei 30°C zur DEAE-Hemicellulose umgesetzt. Die Fällung und Isolierung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Das Produkt ist mit DS 0,10 in Wasser und in verdünnten Säuren löslich.

Beispiel 3

10g hydrolytisch abgebaute Regeneratcellulose (DP 35) werden bei -10°C in 90g 10%iger NaOH gelöst, anschließend wird die Lösung auf 20°C erwärmt und mit 7,5g β -Chlorethyl-diethylamin-Hydrochlorid zur DEAE-Cellulose 7 Stunden umgesetzt. Die Fällung und Isolierung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Der DS beträgt 0,21 und das Produkt ist wasserlöslich.

Beispiel 4

2g mit 0,75 Mrd bestrahlter Fichtensulfitzellstoff (DP 340) werden bei -10°C in 50g 10%iger NaOH gelöst. Unter Erhöhung der Temperatur auf 25°C erfolgt die Umsetzung mit 8g β -Chlorethyl-diethylamin-Hydrochlorid zur DEAE-Cellulose innerhalb von 4 Stunden, die wie in Beispiel 1 beschrieben, gefällt und isoliert wird. Das Produkt ist mit DS 0,33 in Wasser löslich.

Beispiel 5

100g einer Lösung, die 10% NaOH und 10% Hemicellulose enthält, werden mit 3g β -Chlorethyl-diethylamin-Hydrochlorid bei 10°C 12 Stunden zu DEAE-Hemicellulose umgesetzt. Die Fällung und Isolierung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Das Produkt ist mit DS 0,12 in Wasser und verdünnten Säuren löslich.

Beispiel 6

5g Hydroxyethylcellulose werden in 95g 5%iger NaOH gelöst und mit 2g β -Chlorethyl-diethylamin-Hydrochlorid bei 40°C 0,5 Stunden umgesetzt. Die Fällung und Isolierung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Der DS der Diethylaminoethylgruppen beträgt 0,12 und das Produkt ist wasserlöslich.

Beispiel 7

50g einer Lösung, die 10% NaOH und 10% Hemicellulose enthält, werden mit 1,3 Mol 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid (50%ige wäßrige Lösung) pro Mol Cellulose 7 Stunden bei 25°C umgesetzt. Die Isolierung und Fällung des Reaktionsproduktes erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Das Produkt löst sich mit DS 0,15 an quaternären Gruppen in Wasser.

Beispiel 8

75g einer Lösung, die 10% NaOH und 10% Hemicellulose enthält, werden mit 1 Mol 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid (50%ige wäßrige Lösung) und 0,7 Mol β -Chlorethyl-diethylamin-Hydrochlorid pro Mol Cellulose 7 Stunden bei 25°C umgesetzt.

Die Isolierung und Fällung des Reaktionsproduktes erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.

Das Produkt ist mit 2,1% Stickstoff wasserlöslich.