

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035462**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.06.19

(21) Номер заявки
201890920

(22) Дата подачи заявки
2016.10.13

(51) Int. Cl. **C08B 11/00** (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08L 1/26 (2006.01)

(54) ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ВРЕМЕННЫМИ ПОПЕРЕЧНО СШИТЫМИ СВЯЗЯМИ, СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(31) 15190280.6

(32) 2015.10.16

(33) EP

(43) 2018.09.28

(86) PCT/EP2016/074541

(87) WO 2017/064164 2017.04.20

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**АКЦО НОБЕЛЬ КЕМИКАЛЗ
ИНТЕРНЭШНЛ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
Карлссон Ханс Йонас (SE)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) WO-A1-2012122153
EP-A1-1316563

OLAYIDE S. LAVAL ET AL.: "Microporous hydrogels of cellulose ether cross-linked with di- or polyfunctional glycidyl ether made for the delivery of bioactive substances", COLLOID AND POLYMER SCIENCE; KOLLOID-ZEITSCHRIFT UND ZEITSCHRIFT FÜR POLYMERE, SPRINGER, BERLIN, DE, vol. 289, no. 11, 5 June 2011 (2011-06-05), pages 1261-1272, XP019920419, ISSN: 1435-1536, DOI: 10.1007/S00396-011-2458-0, the whole document
WO-A1-2011151670

(57) Изобретение относится к простому эфиру целлюлозы с временными поперечными сшивающими связями, способу их получения, а также к их применению для воздействия на реологический профиль водной среды, в которой они растворяются. Эфиры целлюлозы с временными поперечными сшивающими связями отличаются тем, что они являются простыми эфирами целлюлозы, которые поперечно сшиты по меньшей мере с одним или более соединениями формулы (C₁₋₄алкил)-OC(O)CHONO-(C₁₋₄алкил).

B1

035462

035462

B1

Изобретение относится к простым эфирам целлюлозы с временными поперечно сшитыми связями, способу их получения и их применению в различных применениях.

Простые эфиры целлюлозы с временными поперечными сшивающими связями (tCE) хорошо известны из-за их замедленного растворения в водной среде, что позволяет получать безкомковатые растворы эфира целлюлозы. Безкомковатые растворы желательны в различных областях применения, включая личную гигиену, уход за домом, строительство и строительные материалы, нефтепромысловые, фармацевтические и пищевые продукты, особенно для клеев и красок. Большинство, если не все обычные tCE получают реакцией простого эфира целлюлозы с глиоксалем, как известно из WO 1996/018676. Общая теория состоит в том, что взаимодействие свободных гидроксильных групп простого эфира целлюлозы с альдегидами образует полуацетали, являясь обратимым образованием поперечных сшивающих связей. При диспергировании простого эфира целлюлозы с поперечно сшитыми связями в нейтральной или слабо кислой водной среде, поперечно сшивающие связи будут инвертированы с задержкой по времени. В результате, через некоторое время после смешивания воды и tCE, т.е. когда поперечные связи отменены, наблюдается резкое увеличение вязкости без образования комков. Время для инвертирования может контролироваться, среди прочего, типом используемого простого эфира целлюлозы, pH воды, в которой растворяется tCE, температурой во время растворения и степенью образования поперечно сшитых связей tCE.

Однако использование глиоксала нежелательно из-за его неблагоприятных токсикологических свойств. Следовательно, было много попыток (частично) заменить глиоксаль и разработать альтернативные tCE. К примеру, патент США 2003/0130500 предлагает использование обычных альдегидов в сочетании с солями, WO 2012/122153 предлагает использование обычных альдегидов в сочетании с твердыми слабыми кислотами. В WO 2003/097700 предлагается сначала окислять OH-группы простого эфира целлюлозы, чьи окисленные группы затем могут подвергаться взаимодействию со свободными OH-группами с образованием обратимых поперечных связей. Кроме того, в US 2005/0261490 предложено приготовить альтернативные tCE путем взаимодействия простого эфира целлюлозы с поперечно сшивающими связями, имеющими по меньшей мере один альдегид и по меньшей мере одну кислотную группу, которые оба могут взаимодействовать с OH-фрагментом простого эфира целлюлозы. Глиоксильная кислота является предпочтительным агентом с поперечными сшивающими связями и единственным соединением, который приводится в качестве примера. Однако глиоксильная кислота опасна и трудна в обращении. Кроме того, было установлено, что использование глиоксильной кислоты отрицательно влияет на tCE. Более конкретно, использование глиоксильной кислоты приводит к нежелательному восстановлению конечной вязкости после растворения и гидролиза tCE в водной среде. Кроме того, было отмечено, что для достижения определенного времени гидратации tCE необходимо значительное количество глиоксильной кислоты, намного превышающее количество, необходимое агентам поперечных сшивающих связей по настоящему изобретению. Кроме того, отмечается, что также в WO 2012/140328 предлагается реакция глиоксильной кислоты с природными полимерами, в частности полисахаридами, такими как целлюлоза. Снова механизм называется реакцией карбонильных групп C=O, взаимодействующих с OH-группами полисахарида, с образованием полуацетальных связей, которые обратимы при гидролизе в воде. Однако требуется использование этих стандартных растворов в растворителях и использование катионных соединений, что нежелательно.

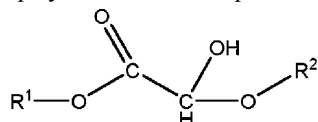
Соответственно, существует потребность в альтернативах и улучшенных продуктах в этой области. Более конкретно, желателен способ без глиоксала, который приводит к образованию действительно обратимых простых эфиров целлюлозы с поперечно сшитыми связями. Также существует потребность в способе, который не требует кропотливой модификации полимера, который предполагает использование благоприятных химических веществ, а также преодолевает проблемы, наблюдаемые при использовании обычных агентов поперечно сшивающих связей в процессе изготовления tCE. Примеры таких проблем включают низкий выход агента с поперечно сшивающими связями; плохое распределение поперечно сшитых связей в полимере, что обычно приводит к неоднородностям; и, самое главное, к образованию продуктов разложения с более низкой молекулярной массой при инвертировании поперечных связей, как правило, исходного агента со сшивающими поперечными связями или его продукта реакции, но иногда также к продуктам разложения простого эфира целлюлозы.

Удивительно, мы обнаружили, что использование конкретных агентов с поперечно сшивающими связями в процессе сшивания простого эфира целлюлозы решает все проблемы, связанные с обычными процессами. Более конкретно, были обнаружены новые агенты поперечно сшивающих связей для замены глиоксала, требующие лишь незначительных изменений в существующем способе, с поперечными связями, которые являются временными, для обычных продуктов, но при разложении не образуются продукты инвертирования поперечных связей. Кроме того, в способе образования поперечно сшитых связей был достигнут лучший контроль распределения поперечно сшитых связей, и выход агентов поперечно сшивающих связей был выше, чем выход, обычно найденный для глиоксала. Также было обнаружено, что использование солей, которые являются слабыми кислотами или слабыми кислотами, в сочетании с поперечно сшитыми продуктами по изобретению приводит к тому же поведению, что и к глиоксальным поперечно сшитым продуктам. Продукты по изобретению оказались особенно подходящими для контроля вязкости водных систем путем растворения их в указанной водной системе. В варианте осуществле-

ния водная система, к которой добавляется tCE, представляет собой водную краску или чернила. В одном варианте осуществления tCE добавляется к краске или чернилам на последней стадии после полного составления краски, чтобы придать вязкость в пределах спецификации. Для этой цели важно, чтобы продукт растворялся без комков, измеренный как достаточно высокое значение t_1 , как определено ниже, при одновременном обеспечении высокой скорости получения, указанной низким значением t_2 , как определено ниже.

Следует принимать во внимание, что различные аспекты и варианты осуществления подробного описания, раскрытого здесь, иллюстрируют конкретные способы создания и использования изобретения и не ограничивают объем изобретения, если принять во внимание формулы изобретения и подробное описание. Также будет понятно, что признаки различных аспектов и вариантов осуществления изобретения могут быть объединены с особенностями из различных аспектов и вариантов осуществления изобретения.

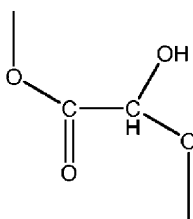
tCE по изобретению характеризуются тем, что они были перекрестно сшиты с одним или несколькими соединениями, выбранными из формулы алкил-2-гидрокси-2-алкоксиацетатов



где каждый R^1 и R^2 является самостоятельно C_{1-4} алкильной группой, далее обозначаемой (C_{1-4} алкилом)-OC(O)CHONO- (C_{1-4} алкилом), а также их смесями. Предпочтительными являются MeOH(O)CHONOMe, MeOC(O)CHONOEt, EtOC(O)CHONOMe, EtOC(O)CHONOEt и их смеси, где Me является метилом, а Et обозначает этильную группу, поскольку их легко продуцируют, и поскольку их продукты с низкой молекулярной массой, как правило, метанол и этанол, легко удаляются во время производства tCE. Пропил (i - или n-) и (i - n- и t-) бутил аналоги могут быть полезными в системах, где продукты разложения как метанол и этанол не желательны. Метил-2-гидрокси-2-меток시아цетат является подходящим поперечно сшивающим агентом. Следовательно, в одном воплощении, tCE являются простыми эфирами целлюлозы, поперечно сшитыми с одним или несколькими продуктами по формуле (C_{1-4} алкил)-OC(O)CHONO- (C_{1-4} алкил). В другом варианте осуществления tCE представляют собой простые эфиры целлюлозы, поперечно сшитые с одним или несколькими продуктами, выбранными из группы (м)этил 2-гидрокси-2-(м)этоксияцетатов. В другом варианте осуществления tCE представляют собой простые эфиры целлюлозы, поперечно сшитые с метил-2-гидрокси-2-метоксияцетатом.

Хотя изобретатели не желают связывать себя следующей теорией, считается, что полезные свойства новых tCE обусловлены тем, что поперечно сшивающие агенты образуют одну обратимую полуацетальную связь, а также еще одну постоянную сложноэфирную связь после реакции с OH-группами целлюлозы и что эти реакции можно легко контролировать, изменяя температуру во время стадии поперечного сшивания. Ожидаемые поперечные сшивающие связи изображены ниже

Основная цепь простого эфира целлюлозы



Основная цепь простого эфира целлюлозы

После диспергирования tCE в водной среде и при применении контролируемых условий, в частности, pH, температуры и концентрации полимера, как обычно, полуацетальные связи гидролизуются. Однако в типичных и обычных условиях гидролиза сложноэфирные связи остаются нетронутыми, что приводит к получению менее низкомолекулярных побочных продуктов, таких как свободный глиоксаль или продуктов, выводимых из глиоксаля, таких как глиоксиловая кислота и гликолевая кислота. Таким образом, в одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к применению одного или нескольких продуктов формулы (C_{1-4} алкил)-OC(O)CHONO- (C_{1-4} алкил) с простыми эфирами целлюлозы с поперечно сшивающими связями с образованием tCE, которые после диспергирования в водной среде и после инвертирования поперечных связей образуют простые эфиры целлюлозы, которые, по существу, свободны от продуктов разложения с низкой молекулярной массой, возникающих в результате такой инверсии поперечно сшитых связей. Растворы отличаются тем, что они содержат простые эфиры целлюлозы, несущие (замещенную) ацетатную часть на основной цепи. В другом варианте осуществления изобретение относится к способу, в котором один или несколько продуктов, выбранных из группы (м)этил 2-гидрокси-2-(м)этоксияцетатов, используют для сшивания простого эфира целлюлозы. В другом варианте осуществления метил-2-гидрокси-2-метоксияцетаты используют в качестве поперечно сшивающего агента для простых эфиров целлюлозы с образованием такого tCE.

По существу свободные от низкомолекулярных продуктов разложения означают, что менее 80%,

предпочтительно менее 50%, более предпочтительно менее 30%, еще более предпочтительно менее 20%, наиболее предпочтительно менее 10% (C_{1-4} алкил)-ОС(О)СНОНО-(C_{1-4} алкил), определенного как гидрат глиоксиловой кислоты, который был использован для образования tCE, можно отделить от простого эфира целлюлозы при гидролизе в течение 1 ч при pH 8 и температуре 25°C. Все проценты здесь выражаются в процентах по весу, если не указано иначе.

Другое, еще не полностью понятое явление, которое наблюдалось, заключается в том, что tCE, образованные в заявленном способе, в котором (C_{1-4} алкил)-ОС(О)СНОНО-(C_{1-4} алкил) продукты использовали в качестве агента поперечных сшивающих связей, показал более однородное распределение поперечных связей, чем традиционный tCE, сшитый, например, с глиоксалем, о чем свидетельствует меньшее количество комков геля, присутствующих во время дисперсии и гидролиза tCE. Основываясь на несвязывающей теории, считается, что (C_{1-4} алкил)-ОС(О)СНОНО-(C_{1-4} алкил) продукты более трудно реагируют с ОН-группами простого эфира целлюлозы, что подтверждается необходимостью слегка более высоких температур реакции, чем при использовании обычных продуктов, таких как глиоксаль. На практике это приводит к процессу, в котором поперечно сшивающий агент считается более тщательно смешанным и более однородным образом распределяется по простому эфиру целлюлозы перед его реакцией. Следовательно, в одном варианте осуществления изобретение относится к способу получения tCE с помощью первого смешивания простого эфира целлюлозы с одним или несколькими продуктами (C_{1-4} алкил)-ОС(О)СНОНО-(C_{1-4} алкил) при температуре ниже 100°C, предпочтительно ниже 80°C, чтобы обеспечить хорошее распределение перед реакцией, подходящим образом ниже 60°C и более подходящим образом ниже 35°C и последующей реакцией указанного простого эфира целлюлозы и указанного (C_{1-4} алкила)-ОС(О)СНОНО-(C_{1-4} алкил) при температуре выше 30°C, при необходимости выше 40°C, например для сокращения времени реакции выше 50°C. В этом способе pH предпочтительно составляет менее 8,0, более предпочтительно менее 7,0, еще более предпочтительно менее 6,5. Чтобы избежать ненужных затрат на нейтрализацию, pH соответственно поддерживается выше 2,0, предпочтительно выше 4,0, соответственно выше 5,0.

В еще одном варианте осуществления изобретение относится к использованию заявленных tCE и получаемых в соответствии с заявленным способом при получении бескомковатых свободных растворов путем первого диспергирования tCE в водной среде при температуре ниже 70°C, предпочтительно меньше чем 60°C, подходяще менее 40°C, с последующим гидролизом полуацетальных связей обычным способом. Как правило, полуацетальные связи гидролизуются путем регулирования pH водной среды при значении 7,0 или более, соответственно 8,0 или более, при температуре 100°C или менее для предотвращения кипения, более предпочтительно менее 75°C для сохранения энергии, подходящим образом при температуре ниже 50°C или даже ниже 35°C в течение не менее 5 мин. Чем выше pH, тем короче время гидролиза. Точно так же чем выше температура, тем короче время гидролиза.

Подобно традиционному глиоксальному поперечно сшитому tCE, tCE по изобретению может использоваться в комбинации с солью, в результате чего соль предпочтительно покрывает tCE. При растворении таких соль-tCE комбинаций по изобретению соль может дополнительно влиять на скорость растворения. Согласно несвязывающей теории это связано с тем, что соль действует как локальный буфер pH. Более конкретно, традиционные соли, используемые для этой цели, обычно немного кислые, что приводит к pH <7 при растворении в деминерализованной воде. Из-за снижения pH скорость гидролиза уменьшается, что позволяет увеличить время обработки. В другой несвязывающей теории покрытие соли требует времени для растворения до того, как водная среда может растворить tCE.

В варианте осуществления раствор, который получают после гидролиза, содержит от 0,02 до 50,0 мас.% простого эфира целлюлозы, который больше поперечно не сшивается. Предпочтительно диапазон находится в пределах 1-10 мас.%. Нижний предел часто используется в системах, в которых простой эфир целлюлозы имеет высокую молекулярную массу. Для эфиров целлюлозы с более низкой молекулярной массой более концентрированные растворы являются более осуществимыми. Верхний предел обычно продиктован реологией полученного раствора. В одном варианте осуществления концентрация выбирается настолько низкой, чтобы не образовался гель. В другом варианте осуществления предпочтительно образуется гель.

Например, для приготовления концентрированного раствора для использования в композициях для красок, который предпочтительно не содержит геля, концентрация растворенного гидролизованного tCE составляет менее 3 мас.%, более подходяще менее 2 мас.%. Однако если целлюлозы должны растворяться в концентрации конечного состава краски, тогда количество обычно составляет от 0,05 до 2 мас.%.

Простые эфиры целлюлозы, которые могут быть поперечно сшиты в соответствии с изобретением, могут быть выбраны из обычных водорастворимых простых эфиров целлюлозы и их смесей. Простые эфиры целлюлозы подходящим образом выбирают из неионогенных простых эфиров целлюлозы, таких как группа, состоящая из метилцеллюлозы, этилцеллюлозы, гидроксиэтилцеллюлозы, гидрофобно модифицированной гидроксиэтилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы, гидрофобно модифицированной гидроксипропилцеллюлозы, гидроксиэтилгидроксипропилцеллюлозы, гидрофобно модифицированной гидроксиэтилгидроксипропилцеллюлозы, метилгидроксиэтилцеллюлозы, гидрофобно модифицированной метилгидроксиэтилцеллюлозы, метилгидроксипропилцеллюлозы, гидрофобно модифицированной

метилгидроксипропилцеллюлозы, метилгидроксиэтилгидроксипропилцеллюлозы, гидрофобно модифицированной метилгидроксиэтилгидроксипропилцеллюлозы, этилгидроксиэтилцеллюлозы и гидрофобно модифицированной этилгидроксиэтилцеллюлозы, метилэтилгидроксиэтилцеллюлозы и гидрофобно модифицированной метилэтилгидроксиэтилцеллюлозы; простых эфиров анионной целлюлозы, таких как группа, состоящая из карбоксиметилцеллюлозы, карбоксиметилметилцеллюлозы, гидрофобно модифицированной карбоксиметилцеллюлозы, карбоксиметилгидроксиэтилцеллюлозы, сульфэтилцеллюлозы и карбоксиметилсульфэтилцеллюлозы; а также катионных эфиров целлюлозы, таких как катионная гидроксиэтилцеллюлоза, катионная этилгидроксиэтилцеллюлоза, катионная метилэтилгидроксиэтилцеллюлоза, гидрофобно модифицированная катионная этилгидроксиэтилцеллюлоза, гидрофобно модифицированная катионная метилэтилгидроксиэтилцеллюлоза и гидрофобно модифицированная катионная гидроксиэтилцеллюлоза.

Целесообразно, чтобы простой эфир целлюлозы был выбран из гидроксиэтилцеллюлозы, этилгидроксиэтилцеллюлозы, метилгидроксиэтилцеллюлозы, метилэтилгидроксиэтилцеллюлозы, метилгидроксипропилцеллюлозы, гидрофобно модифицированной гидроксиэтилцеллюлозы, гидрофобно модифицированной метилгидроксиэтилцеллюлозы, гидрофобно модифицированной этилгидроксиэтилцеллюлозы, гидрофобно модифицированной метилгидроксипропилцеллюлозы и гидрофобно модифицированной метилэтилгидроксиэтилцеллюлозы.

Также можно использовать любые смеси любого из вышеуказанных водорастворимых простых эфиров целлюлозы.

Количество поперечно сшивающего агента, используемого для превращения tCE и, следовательно, количество сшивающего агента в tCE, выбирают соответствующим образом таким образом, чтобы получить желаемое поведение растворения tCE. Поэтому, когда требуется более быстрое растворение, количество поперечно сшивающего агента уменьшается и наоборот. Кроме того, для достижения желаемого поведения растворения было обнаружено, что для простого эфира целлюлозы с более низкой молекулярной массой требуется больше поперечно сшивающего агента, чем для аналогичного простого эфира целлюлозы с более высокой молекулярной массой. Соответственно, количество поперечно сшивающего агента выбирают таким образом, что с 100 мас.ч. эфира целлюлозы реагируют до 20, предпочтительно до 10, более предпочтительно до 5, предпочтительно до 2,5 мас.ч. поперечно сшивающего агента. Количество поперечно сшивающего агента подходящим образом выбирают таким образом, что с 100 мас.ч. SE реагируют по меньшей мере 0,01, предпочтительно по меньшей мере 0,2, более предпочтительно по меньшей мере 0,3 мас.% поперечно сшивающего агента. Обычно поперечно сшивающий агент распыляют на эфир целлюлозы перед его реакцией. Однако также можно использовать другие обычные методы для смешивания $(C_{1-4} \text{алкил})-OC(O)CHONO-(C_{1-4} \text{алкил})$ продуктов с простым эфиром целлюлозы. Чтобы увеличить однородное распределение по простому эфиру целлюлозы, может быть желательно смешивать соединения во время и/или после стадии, на которой они приводятся в контакт. Такое перемешивание может быть выполнено с использованием любого обычного смесителя, включая емкости с горизонтальным перемешиванием.

Предпочтительно стадию поперечного сшивания проводят до существенного завершения для реагирующего поперечно сшивающего агента, определенного здесь так, что tCE содержит по меньшей мере 85 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 95% мас.% от количества добавляемого поперечно сшивающего агента. Если реакция, например, по соображениям экономии реактора, не заканчивается, это означает, что часть поперечно сшивающего агента остается непрореагировавшей в продукте, остальная часть соответствующим образом вымывается и/или иным образом удаляется из tCE. Соответственно, такой избыточный поперечно сшивающий агент рециркулируют в процесс поперечного сшивания. В таких случаях количество поперечно сшивающего агента, которое должно использоваться в таком способе, должно быть увеличено для компенсации непрореагировавшего количества, чтобы все еще получить продукт с требуемым уровнем поперечного сшивания. Если это необходимо, после поперечного сшивания в первой реакции продукт может быть дополнительно поперечно сшит на второй или дополнительной стадии поперечного сшивания, если это необходимо, с добавлением дополнительного поперечно сшивающего агента.

В варианте осуществления количество поперечно сшивающего агента, используемого и подвергнутого взаимодействию, является таким, что растворение замедляется, так что при pH 7,0 задержка в растворе, измеренная как t1 в методе испытаний, предоставленная в экспериментальной секции, такова, что она больше чем 3 минуты (мин), предпочтительно более 5 мин, более предпочтительно более 10 мин. В другом варианте осуществления полное растворение, измеренное как t2 в указанном методе испытания, таково, что оно находится в пределах 3 ч, предпочтительно в течение 120 мин, более предпочтительно в течение 80 мин, наиболее предпочтительно в течение 50 мин. В еще одном варианте осуществления оба t1 и t2 являются такими, как определено в двух предыдущих вариантах осуществления.

В варианте осуществления изобретения простой эфир целлюлозы смешивают с продуктом $(C_{1-4} \text{алкилом})-OC(O)CHONO-(C_{1-4} \text{алкилом})$ без использования растворителя. Тем самым здесь определено, что растворитель представляет собой любое органическое соединение с молекулярной массой менее 500, за исключением воды, метанола, этанола, пропанола и бутанола. В обычных способах с глиоксалем

этого не может быть сделано, потому что глиоксаль затем слишком быстро реагирует с СЕ, что приводит к неравномерному распределению поперечного сшивающего агента по tCE. Неожиданно было обнаружено, что использование (C₁₋₄алкил)-ОС(О)СНОНО-(C₁₋₄алкила) позволяет смешивать СЕ с чистым неразбавленным поперечно сшивающим агентом и последующим поперечным сшиванием при получении однородного продукта даже без использования растворителя. Это имеет преимущества не только с точки зрения технологического процесса (поскольку растворитель не нужно удалять), но это имеет еще одно преимущество: полученные tCE не содержат нежелательного растворителя. Тот факт, что tCE, полученные таким образом, по существу, не содержат растворителя, считается одной из причин, по которым tCE согласно изобретению, имеют улучшенную стабильность при хранении по сравнению с продуктами, которые содержат растворитель. По существу не содержащие растворителя, здесь означает, что tCE содержит менее 5 мас.%, предпочтительно менее 2 мас.%, более предпочтительно менее 1 мас.% и наиболее предпочтительно менее 0,5 мас.% растворителя. Соответственно, он не содержит никакого растворителя. При этом отмечается, что во время реакции поперечного сшивания в зависимости от используемого поперечно сшивающего агента образуется вода и/или один или несколько низших спиртов. Спирты предпочтительно удаляют из реакционной смеси, подходящим образом вымывая эти продукты, если это желательно при пониженном давлении. Если это необходимо, удаление спирта из процесса может быть использовано для завершения реакции с помощью поперечно сшивающего агента.

Следует отметить, что настоящее изобретение не ограничивается продуктами и технологическими процессами, в которых в качестве поперечно сшивающего агента используют только (C₁₋₄алкил)-ОС(О)СНОНО-(C₁₋₄алкил) продукты. Продукты (C₁₋₄алкил)-ОС(О)СНОНО-(C₁₋₄алкил) могут использоваться в комбинации с одним или несколькими обычными поперечно сшивающими агентами, например, для оптимизации затрат. Подходящие (C₁₋₄алкил)-ОС(О)СНОНО-(C₁₋₄алкил) продукты объединяют с глиоксалем, глиоксиловой кислотой, глиоксиловыми эфирами и/или глиоксиловыми солями. В другом варианте осуществления в качестве единственных поперечно сшивающих агентов используют (C₁₋₄алкил)-ОС(О)СНОНО-(C₁₋₄алкил) продукты. В другом воплощении (C₁₋₄алкил)-ОС(О)СНОНО-(C₁₋₄алкил) продукты используются вместе с глиоксалем.

Если используют комбинации (C₁₋₄алкил)-ОС(О)СНОНО-(C₁₋₄алкил) продуктов и других поперечно сшивающих агентов, то предпочтительно количество (C₁₋₄алкил)-ОС(О)СНОНО-(C₁₋₄алкила) составляет по меньшей мере 40 мас.% от всех поперечно сшивающих агентов, поскольку такие смеси могут быть предпочтительными с коммерческой точки зрения, при этом все еще демонстрируя преимущества, связанные с использованием (C₁₋₄алкил)-ОС(О)СНОНО-(C₁₋₄алкила).

Отмечалось также, что полуацетали формул (C₁₋₄алкил)-ОС(О)СНОНО-(C₁₋₄алкил) может быть трудно получить коммерчески в чистом виде. Следовательно, возможно, необходимо использовать смеси с соответствующими кислотами (т.е. после гидролиза сложноэфирной группы). Также в полуацетале или смеси полуацетала и кислоты может присутствовать полный ацеталь ((C₁₋₄алкил)-ОС(О)СО-(C₁₋₄алкил)-О-(C₁₋₄алкил)). Кроме того, если рассматривать комбинацию с другим поперечным сшиванием, то подходящим образом смесь одного или более (C₁₋₄алкил)-ОС(О)СНОНО-(C₁₋₄алкила) с указанными другими поперечно сшивающими агентами производится и используется. Такие смеси могут также содержать кислоты и ацетали.

Кроме того, следует отметить, что tCE согласно изобретению, как известно в данной области техники, можно комбинировать с обычными слабыми кислотами, например, для обеспечения стабильности при хранении и влияния на скорость растворения. Предпочтительно слабая кислота представляет собой твердое вещество, предотвращающее образование комков tCE. Типичные слабые кислоты имеют рКа от 2,0 до 7,5, предпочтительно от 4,0 до 6,0, и включают (со)полимеры полиакриловой кислоты, (со)полимеры полиметакриловой кислоты, (со)полимеры полималеиновой кислоты, (со)полимеры поливинилсульфоновой кислоты, (со)полимеры полиаспаратиновой кислоты, фосфаты, включая фосфаты дигидрофосфата щелочного металла и диалкилмоногидрофосфаты, такие как фосфат натрия калия, пиррофосфаты, бисульфаты, аминокислоты, винная кислота, адипиновая кислота, изокислотная кислота, щавелевая кислота, малоновая кислота, малеиновая кислота, итаконовая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота, глюконовая кислота, фталевая кислота и лимонная кислота. Также могут использоваться смеси любых из этих кислот, таких как смеси фосфата натрия и лимонной кислоты.

Если кислота присутствует, она подходящим образом используется в количестве от 0,01 до 5 мас.%, предпочтительно в количестве 0,2-2 мас.% в расчете на массу tCE.

В этом документе термин "рН" соединения или раствора представляет собой рН 2 мас.% дисперсии и/или раствора указанного соединения в дистиллированной воде при температуре 25°C.

Настоящие решения имеют большое количество применений в промышленности. Таким образом, раствор, описанный выше или полученный в соответствии с вышеописанным способом, может быть использован для получения волокон, например, путем прядения, для получения пленок для поверхностного покрытия для утолщающих композиций, в частности для использования в красках, или специально для использования в препаратах для личной гигиены, и для склеивания.

В одном варианте осуществления tCE используются для изготовления соответствующих СЕ-растворов для нанесения красок на водной основе.

Эксперименты.

Простой эфир целлюлозы (СЕ), используемый в этих примерах, представляет собой Bermocoll® E511X (не содержащий глиоксала простой эфир целлюлозы, доступный от AkzoNobel®).

Глиоксиловую кислоту HC(O)C(O)OH поставляли в виде 50%-ного водного раствора Alfa Aesar®. MeOC(O)CONHMe был поставлен TCI Europe NV.

EtOC(O)COEtOEt от Acros®.

Глиоксаль 40% водный раствор от компании Alfa Aesar.

Другие химические вещества были получены от SigmaAldrich.

Процесс оценки поперечного сшивания простых эфиров целлюлозы с получением tCE проводили с использованием блендера Waring Model 8010. Простой эфир целлюлозы был добавлен в блендер. Через отверстие в крышке добавляли поперечный сшивающий агент в течение 1 мин при перемешивании простого эфирного материала целлюлозы при комнатной температуре. После этого блендер активировался в течение еще 1 мин. Затем без смешивания блендер с содержанием нагревали до температуры реакции и выдерживали при этой температуре в течение указанного времени, чтобы изучить поведение поперечного сшивания (метод А). После этого продукт охлаждали до комнатной температуры.

В другом способе испытания 20 г простого эфира целлюлозы суспендировали в 60-100 мл ацетона при 25°C, после чего добавляли сшивающий агент. После выпаривания ацетона в вытяжном шкафу потоком воздуха под давлением образец обрабатывают в кофейной мельнице OBN Nordica 2393 при комнатной температуре в течение 1 мин. После такого смешивания поперечного сшивающего агента и СЕ смесь нагревается в печи при разных температурах в течение нескольких раз для изучения поведения поперечного сшивания (метод В).

Вязкость растворов простого эфира целлюлозы или гидролизованного tCE определяют с использованием 1 мас.% раствора и вискозиметра Брукфилда. 2,00 г (t) СЕ добавляют в стеклянный стакан емкостью 250 мл (диаметр 6,5 см). Образец диспергируют примерно в 50 мл кипящей дистиллированной или деионизированной воды. Дисперсию закручивают до полного отсутствия комков. Затем добавляют 50 мл буферного раствора при температуре окружающей среды с последующим добавлением дистиллированной или деионизированной воды при комнатной температуре до достижения концентрации 1 мас.%. Дисперсия E511X и аналогичных продуктов (М)ЕНЕС эффективна в горячей воде из-за присущей им точки помутнения. Однако это не является общим для всех простых эфиров целлюлозы, и другие способы для первого диспергирования материала могут потребоваться для некоторых других типов простых эфиров целлюлозы. Стакан устанавливается на магнитную мешалку, добавляется магнитная мешалка с покрытием из PTFE диаметром 6 мм и длиной 3 см, а пластиковая крышка установлена сверху, чтобы избежать испарения. Затем дисперсию перемешивают в течение двух часов при 60 об/мин и помещают на водяную баню в течение 1,5 ч при 20°C перед измерением вязкости. Измерение вязкости проводят на вискозиметре Brookfield LV со скоростью 12 об/мин с использованием шпинделя 3. Величина, зарегистрированная через 2 мин, представляет собой вязкость.

Поведение растворения при (СЕ) определяют путем анализа хода растворения производной целлюлозы в буферном растворе путем непрерывной вискозиметрии. Время достижения 10% конечной вязкости раствора называется t_1 , тогда как t_2 - время достижения 95% конечной вязкости. Значение t_1 коррелирует с временной задержкой до начала растворения и наблюдается резкое увеличение вязкости из-за инверсии поперечных сшивающих связей. К этому используется вискозиметр типа Rheomat RM 180, оснащенный чашкой измерительной системы и анкерной мешалкой, на которую ссылается поставщик как на "Специальный относительный тип системы 72", и из которой используется записанный результат. Температуру измерительной чашки контролируют при 20°C с использованием водяной бани с термостатом. В измерительную чашку вискозиметра добавляется 0,5 г (t)СЕ, устанавливается реометр и чашка находится на водяной бане. Перемешивание реометра запускают со скоростью 425 об/мин. Затем добавляют 50 мл буферного раствора с температурой 20°C и регистрируют вязкость. Процесс и сбор данных контролируется с помощью программного обеспечения RSI Orchestrator. pH буферного раствора может изменяться, как указано в примерах. Если данные не представлены, измерение проводилось с использованием раствора, буферизованного при pH 7,0, с использованием "Фосфатного буфера pH 7" от Labserve AB. Вязкость измеряется до достижения стабильной (конечной) вязкости. Если продукт растворяется с образованием комков, то условия испытания меняются, а измерительная чашка реометра заполняется 0,5 г (t)СЕ и 5 г ацетона до добавления буферного раствора. Значение t_1 представляет собой время (в минутах) до тех пор, пока начальная вязкость не увеличится с 10% общего увеличения до конечной вязкости. Значение t_2 представляет собой время (в минутах) для достижения вязкости равной 95% конечной вязкости.

Примеры 1-3.

Используя способ А, примеры 1-3 проводили с MeOC(O)CONHMe (МНМА) в качестве поперечного сшивающего агента и условиях реакции, как указано в табл. 1. Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица 1

При мер	Количество МНМА (мас. % от СЕ)	Температура реакции (°C)	Время реакции (мин)	t1 (мин)	t2 (мин)	Вязкость (мПа·с)
1	0,6	75	30	9,1	49,9	
2	0,6	100	40	19,8	81,9	
3	1,0	100	60	29,4	158	

Все три продукта являются tCE в соответствии с изобретением с различной степенью поперечного сшивания и улучшенным поведением растворения.

Было обнаружено, что количество обработанного MeOC(O)CONOMe составляет более 30%. Более конкретно, было обнаружено, что количество MeOC(O)CONOMe в tCE составляет по меньшей мере 85% метоксигидроксиметилацетата.

Примеры 4-17.

Используя способ А, примеры 1-3 проводили с MeOC(O)CONOMe (МНМА) в качестве поперечно сшивающего агента и условиях реакции, как указано в табл. 2. Полученные результаты представлены в таблице. Когда буферизация была при pH 8, она использовалась с помощью 0,5М натрийфосфатного буфера от Alfa Aesar.

Таблица 2

При мер	Количество МНМА (мас. % от СЕ)	Температура реакции (°C)	Время реакции (мин)	t1 (мин)	t2 (мин)	Вязкость (мПа·с)
4	0,1	80	30	11,7	36,1	
5	0,1	80	60	14,6	47,9	
6	0,2	100	65	15,6	49,2	
7	0,25	80	30	14,9	46,2	
8	0,25	80	60	18,4	52	
9a	0,4	75	40	9,7	29,1	
9b	0,4	75	40	8,5	25,2	
9c	0,4	75	40	9,6	25,9	
10	0,5	100	60	24,7	75,4	
11	0,5	80	30	13,5	40,1	
12	0,5	80	120	23,2	70,4	7333
13	0,6	100	60	33,2	108,3	
14	1,0	25	120	15,8	45,3	
15	1,0	100	30	41,6 7,3 (pH 8,0)	131,6 28,5 (pH 8,0)	
16	1,0	100	60	8,5 (pH 8,0)	33,3 (pH 8,0)	7300
17	1,0	100	120	9,2 (pH 8,0)	37,7 (pH 8,0)	

Все продукты являются tCE в соответствии с изобретением с различной степенью поперечного сшивания и хорошим характером растворения. Из данных вязкости следует, что продукты не ухудшаются во время стадии поперечного сшивания. Пример, в котором температура реакции составляла 25°C, показал поперечное сшивание, но реакция, вероятно, была неполной.

Примеры 18-21.

Используя способ В, примеры 18-12 проводили с использованием МНМА поперечно сшитого Vertosoll E511X примера 8. tCE тщательно смешивали с солями для анализа влияния солей на поведение растворения. Было обнаружено, что сухое перемешивание в течение 2 ч в Turbulamixer с использованием

пластикового сосуда и четырех фарфоровых шариков оказалось достаточным. В эксперименте с мононатрием цитратом использовали 8 мас.% цитрата, а для монофосфата натрия и лимонной кислоты использовали 1 мас.%, все расчеты базировались на количестве tCE. Буферные растворы при pH 7 и 8 были такими, как было указано выше. Слабый буфер pH 8 представлял собой буфер буры/HCl от Labservices. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Пр.	Добавка	pH 8		pH 8 с слабым буфером		pH 7	
		t1	t2	t1	t2	t1	t2
18	Нет	4,1	14	2,2	8,2	14	42
19	Моноцитрат натрия	4,5	17	52	150	14,5	50
20	Монофосфат натрия	4,1	14,5	3,1	9,7	13	42
21	Лимонная кислота	3,4	13,5	4,4	15,1	12,5	45

Эти результаты показывают, что особенно в слабо буферных водных системах кислотные соли и слабые кислоты могут использоваться для замедления скорости растворения.

Сравнительные примеры A-B.

В этих примерах Vermocoll® E511X не был поперечно сшитым, но использовался "как есть" и оценивался по методу A. Условия реакции и результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Пример	Количество МНМА (мас.% от CE)	Температура реакции (°C)	Время реакции (мин)	t1 (мин)	t2 (мин)	Вязкость (мПа·с)
A	0	0	0	0,3	6,0	620 0
B	0	100	120			635 0

Эти результаты показывают, что сам простой эфир целлюлозы стабилен также при нагревании, но время растворения слишком короткое, что приводит к нежелательному поведению растворения (наблюдается образование геля).

Сравнительные примеры C-F.

В этих примерах Vermocoll® E511X поперечно сшивали с использованием глиоксиловой кислоты (GA) с использованием метода A. Условия реакции и результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5

Пример	Количество GA (мас.% от CE)	Температура реакции (°C)	Время реакции (мин)	t1 (мин)	t2 (мин)	Вязкость (мПа·с)
C	1,0	100	30	1,7	20,2	4850
D	1,0	100	60	4,3	22,3	
E	1,0	100	120	6,4	83,2	2420
F	1,0	100	180	8,2	117,5	650

Эти результаты показывают, что реакция CE с глиоксиловой кислотой приводит к поперечному сшиванию, что видно из более длинных t1 и t2. Однако после инвертирования поперечных связей простой эфир целлюлозы показал слишком низкую вязкость из-за нежелательной деградации, а также были

отмечены некоторые нерастворимые вещества. По сравнению с МНМА для достижения желаемого t_1 необходимо большее количество глиоксиловой кислоты и более интенсивное нагревание.

Сравнительные примеры G-K.

В них оценивали эффективность глиоксиловой кислоты (GA) в способе В. Условия реакции и результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6

При мер	Количество GA (мас. % от CE)	Температура реакции (°C)	Время реакции (мин)	t_1 (мин)	t_2 (мин)	Вязкость (мПа·с)
G	0,5	100	120	7,2	50,3	6530
H	0,5	100	210	12,0	111,0	4350
I	1,0	100	120	10,2	85,4	450
J	1,0	100	40	8,2	26,9	6850
K	0,5	100	60	4,2	15,8	6550

Эти результаты показывают, что реакцию с глиоксиловой кислотой трудно контролировать. Эффективное использование глиоксиловой кислоты, требующее более длительного времени реакции, приводит к деградации эфира целлюлозы.

Сравнительные примеры L-N.

В этих примерах Bermocoll® E511X поперечно сшивали с использованием глиоксаля (GL) с использованием метода А. Условия реакции и результаты представлены в табл. 7.

Таблица 7

При мер	Количество GL (мас. % от CE)	Температура реакции (°C)	Время реакции (мин)	t_1 (мин)	t_2 (мин)	Выход глиоксальной реакции (%)
L	0,5	80	10	24,4	87,8	45
M1	0,3	60	10	17,3	71,7	52
M2	0,3	60	10	20,3	71,8	62
N	0,1	80	10	12,2	45,8	50

Эти результаты показывают, что реакция CE с глиоксальем приводит к продуктам с желаемым поведением растворения. Однако количество глиоксаля, которое было связано с tCE, было признано нежелательным низким, что привело к загрязнению конечного продукта, высокому содержанию летучих веществ в процессе и неэффективному способу с соответствующими расходами. Реакция дает глиоксальную реакцию, выраженную в виде процента используемого глиоксаля, и рассчитывается как

$$\text{мас. \% связанного глиоксаля} / \text{мас. \% общего количества глиоксаля} \cdot 100\%.$$

Количество связанного глиоксаля определяли, как описано в брошюре Cefic в сентябре 2002 года, обозначенной как "depot legale D/3158/2002/9".

Сравнительные примеры O-Y.

В них оценивали эффективность глиоксаля (GL) в методе В. Условия реакции и результаты представлены в табл. 8.

Таблица 8

При мер	Количество GL (мас. % от CE)	Температура реакции (°C)	Время реакции (мин)	t_1 (мин)	t_2 (мин)	Выход глиоксальной реакции (%)
O	0,05	40	10	8,3	35,0	57

P	0,05	100	10	9,8	36,6	50
Q	0,05	40	120	9,5	34,4	63
R	0,05	100	120	8,1	35,3	45
S	0,275	70	65	20,6	59,4	45
T	0,275	70	65	20,9	57,5	38
U	0,275	70	65	21,8	58,8	35
V	0,5	40	10	27,2	71,1	32
W	0,5	100	10	27,8	72,1	45
X	0,5	40	120	27,4	69,5	34
Y	0,5	100	120	29,2	100,3	39

Опять, эти результаты показывают, что количество глиоксаля, которое было связано к tCE было установлено нежелательным низким, что привело к загрязнению конечного продукта, высокому количеству летучих веществ в процессе и неэффективному способу и связанными с ним расходами.

Сравнительный пример Z.

В этом примере эффективность этилдизоксиацетата EtOC(O)COEtOEt оценивали по методу А. Реакция проводилась при 80°C в течение 2 ч. Полученный tCE показал нежелательное поведение растворения, и образование геля не позволяло определять t1 и t2. Кроме того, когда во время поперечного сшивания (сравнительный пример Z2) присутствовал 1 мас.% уксусной кислоты, продукт загулся в тесте.

Сравнительный пример AA-AB.

Примеры 18 и 19 повторяли с использованием коммерческого гликоксально поперечно сшитого tCE от Ashland, т.е. Natrosol 250 HBR. Результат представлен ниже

Пр.	Добавка	pH 8		pH 8 с слабым буфером		pH 7	
		t1	t2	t1	t2	t1	t2
AA	Нет	4,6	28	9,1	44	28	61
AB	Моноцитрат натрия	5,2	35	Dnd*	Dnd*	38	88

Dnd* означает, что образец не растворялся достаточно быстро.

Эти примеры показывают, что влияние солей сравнимо. Однако после растворения растворы этих сравнительных примеров будут содержать продукты гидролиза, полученные из глиоксаля в водной фазе. Кроме того, по сравнению с примерами 18-19 показано, что полное время растворения больше для обычного продукта сравнительных примеров AA-AB.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Простой эфир целлюлозы с временными поперечно сшитыми связями, характеризующийся тем, что поперечно сшит одним или несколькими поперечно сшивающими агентами, выбранными из группы соединений формулы (C₁₋₄алкил)-OC(O)CHONO-(C₁₋₄алкил).

2. Простой эфир целлюлозы по п.1, в котором один или несколько поперечно сшивающих агентов выбраны из группы соединений формул MeOC(O)CHONOMe, MeOC(O)CHONOEt, EtOC(O)CHONOMe и EtOC(O)CHONOEt.

3. Простой эфир целлюлозы по п.1 или 2, содержащий от 0,01 до 10 мас.ч. поперечно сшивающего агента на 100 мас.ч. простого эфира целлюлозы.

4. Простой эфир целлюлозы по любому из предыдущих пунктов, который дополнительно поперечно сшит посредством глиоксаля.

5. Способ получения простого эфира целлюлозы с временными поперечно сшитыми связями по любому из пп.1-4, где на первой стадии простой эфир целлюлозы приводят в контакт с одним или несколькими поперечно сшивающими агентами, выбранными из группы соединений формулы (C₁₋₄алкил)-OC(O)CHONO-(C₁₋₄алкил), а на второй стадии осуществляют взаимодействие простого эфира целлюлозы с указанными поперечно сшивающими агентами.

6. Способ по п.5, в котором вторую стадию выполняют при температуре 30°C или более, предпочтительно 40°C или более, предпочтительно 50°C или более.

7. Способ по п.5 или 6, в котором спирт или спирты, которые образуются во время реакции поперечного сшивания, удаляют из реакционной смеси.

8. Способ получения водного раствора простого эфира целлюлозы, включающий первую стадию

получения временно поперечно сшитого простого эфира целлюлозы по любому из пп.1-4, стадию, на которой полученный временно поперечно сшитый простой эфир целлюлозы добавляют к водной среде, и последующую стадию, где временно поперечно сшитый простой эфир целлюлозы гидролизуют.

9. Способ получения водного раствора простого эфира целлюлозы путем диспергирования простого эфира целлюлозы с временными поперечно сшитыми связями по любому из пп.1-4 в водной среде с последующим гидролизом указанного простого эфира целлюлозы.

10. Способ по п.9, в котором рН водной среды на стадии гидролиза составляет 7,0 или более.

11. Способ по любому из пп.8-10, в котором водная среда представляет собой водную краску или состав клея.

12. Применение водного раствора простого эфира целлюлозы, полученного способом по любому из пп.8-10, в качестве агента для контроля вязкости при получении краски на водной основе или клея.

13. Применение соединения формулы $(C_{1-4}\text{алкил})-OC(O)CHOHO-(C_{1-4}\text{алкил})$ в качестве поперечно сшивающего агента для простого эфира целлюлозы.

14. Смесь, пригодная для получения временно поперечно сшитого простого эфира целлюлозы, содержащая одно или несколько соединений формулы $(C_{1-4}\text{алкил})-OC(O)CHOHO-(C_{1-4}\text{алкил})$ и глиоксаль.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
