



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 08 416 T2 2004.04.01**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 141 029 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 08 416.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/23475**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 953 103.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/32637**

(86) PCT-Anmeldetag: **07.10.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **08.06.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **28.05.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.04.2004**

(51) Int Cl.7: **C08B 11/20**
C08B 17/06

(30) Unionspriorität:
203324 01.12.1998 US

(73) Patentinhaber:
Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:
SCHULZ, J., Gary, Midland, US

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSEETHERN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung, um Zelluloseether mit tiefem Molekulargewicht herzustellen, welche über eine verminderte Anwesenheit von kohlenstoffhaltigen Teeren verfügen.

[0002] Farb-Kontamination kann bei der Herstellung von Zelluloseethern mit tiefem Molekulargewicht auftreten. Die Kontamination nimmt die Form von kohlenstoffhaltigen Teeren an, welche eine braune oder schwarze Farbe haben. Die Teere nehmen in pulverigen Zelluloseether-Endprodukten die Form von schwarzen Partikeln an. Die Anwesenheit der schwarzen Partikeln ist problematisch, wenn die Zelluloseether-Produkte in bezüglich Erscheinung heiklen Anwendungen wie etwa Tabletten-Überzügen für Pharmazeutika verwendet werden sollen. Partikel-Kontamination in Tabletten-Überzügen ist für Konsumenten und Hersteller nicht akzeptierbar.

[0003] Kohlenstoffhaltige Teere bilden sich als Resultat eines übermäßigen Abbaus während der Depolymerisation von Zelluloseethern mit hohem Molekulargewicht zu Zelluloseethern mit niedrigem Molekulargewicht. Depolymerisation wird typischerweise durch Hinzufügen einer starken Säure, d.h. Chlorwasserstoff, zu Zelluloseethern mit hohem Molekulargewicht ausgeführt, um einen Teil der Etherverbindungen zu spalten.

[0004] Übermäßiger Abbau des Zelluloseethers während der Depolymerisation kann aus dem folgenden resultieren: ungleichmässige Feuchtigkeitsverteilung innerhalb des Zelluloseethers; statisches Haften zwischen dem Zelluloseether und den inneren Oberflächen des Depolymerisations-Reaktors; ungleichmässige Applikation oder Absorption der starken Säure; und Katalysierung der Depolymerisationsreaktion aufgrund des Kontaktes mit katalytisch aktiven Oberflächen oder Substanzen.

[0005] Übermäßiger Abbau aufgrund von ungleichmässiger Feuchtigkeitsverteilung tritt auf, wenn Wasser, welches innerhalb des Zelluloseethers absorbiert ist, verdampft und an kälteren Stellen auf den inneren Oberflächen des Depolymerisationsreaktors kondensiert. Trockenes Zelluloseether-Pulver absorbiert das kondensierte Wasser und hält an den inneren Oberflächen fest. Die starke Säure, d.h. Chlorwasserstoff, wird ebenso durch die hohe Feuchtigkeit angezogen, was in einem erhöhten Säuregehalt an Punkten auf den inneren Oberflächen resultiert. Der erhöhte Säuregehalt verursacht, dass die Depolymerisationsrate mehrfach ansteigt verglichen mit dem Grossteil des Zelluloseether-Pulvers. Die erhöhte Reaktionsrate verursacht die Bildung von Teerpartikeln an Punkten auf den inneren Oberflächen des Depolymerisationsreaktors.

[0006] Übermäßiger Abbau aufgrund von statischem Haften tritt auf, wenn ein Film aus Zelluloseether-Pulver an ortsfesten Regionen der inneren Oberflächen des Depolymerisationsreaktors haftet.

Wenn der Reaktor geleert wird, haftet der Pulverfilm an den Oberflächen und ist Gegenstand einer Überreaktion für nachfolgende Chargen-Reaktionen. Diese Überreaktion kann in der Bildung von Teerpartikeln an Regionen auf den inneren Oberflächen des Depolymerisationsreaktors resultieren.

[0007] Übermäßiger Abbau kann auftreten bei der ungleichmässigen Applikation oder Absorption der depolymerisierenden Säure, wenn sie in den Reaktor in einer nicht-gasförmigen Form, wie etwa einer wässrigen Flüssigkeit, eingeführt wird. Die ungleichmässige Applikation oder Absorption resultiert in einem erhöhten Säuregehalt in Teilen des Zelluloseether-Pulvers. Der erhöhte Säuregehalt verursacht, dass die Depolymerisationsrate mehrfach ansteigt verglichen mit dem Grossteil des Zelluloseether-Pulvers. Die erhöhte Reaktionsrate kann die Bildung von Teerpartikeln im Zelluloseether-Pulver verursachen.

[0008] Übermäßiger Abbau kann auftreten bei der Katalysierung der Depolymerisationsreaktion durch Kontakt mit katalytisch aktiven Oberflächen oder Substanzen. Sind innere Oberflächen des Reaktors katalytisch aktiv, kann die erhöhte Reaktionsrate in der Bildung von Teerpartikeln an diesen Oberflächen resultieren.

[0009] Es wäre wünschenswert, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Zelluloseethern mit tiefem Molekulargewicht zu haben mit einem wesentlich reduzierten Auftreten an Teerbildung.

[0010] US Patent Nr. 3,391,135 offenbart eine Depolymerisationsreaktion von Zelluloseethern. Um Verfärbungen zu verhindern, offenbart das US Patent, dass ein Zelluloseether von hohem Molekulargewicht mit einem Wasserstoffhalogenid-Gas bei einer Temperatur von nicht mehr als 80°C, vorzugsweise zwischen 30-60°C zur Reaktion gebracht wird. Nach Beispiel 1 wird die Depolymerisationsreaktion in einem mit Glas ausgekleideten Gefäss ausgeführt, welches mit einem mit Glas ausgekleideten Mischer ausgestattet ist.

[0011] US Patent Nr. 4,728,731 offenbart einen Reaktor zur Herstellung eines Zelluloseethers durch alkalische Behandlung und Veretherung. Der Reaktor enthält vielstufige Röhrelemente und Platten und ist nur geeignet für einen besonderen Satz an Ausgangsmaterialien und Produkten.

[0012] Nach der vorliegenden Erfindung gibt es ein Verfahren zur Herstellung eines Zelluloseethers. Das Verfahren beinhaltet das folgende: dass a) Zellulose-Zellstoff alkalisch behandelt wird; b) alkalisch behandelter Zellulose-Zellstoff zur Bildung eines Zelluloseethers verethert wird; c) der Zelluloseether gewaschen wird; d) der Zelluloseether auf einen reduzierten Feuchtigkeitsgehalt getrocknet wird; e) der Zellulose-Zellstoff zu einer Partikel-Form gemahlen wird; f) die Temperatur des partikelförmigen Zelluloseethers auf 50°C bis 130°C eingestellt wird; g) der partikelförmige Zelluloseether in einem Reaktor rotiert wird, während gleichzeitig der Zelluloseether mit einer Säure in Kontakt gebracht wird, um teilweise den

Zelluloseether zu depolymerisieren, so dass eine zweiprozentige wässrige Lösung davon eine Viskosität von 200 centipoise (cP) oder weniger bei 20°C hat; und h) die Säure teilweise oder im wesentlichen durch Inkontaktbringen mit einer basischen Verbindung neutralisiert wird.

[0013] Der Zellulose-Zellstoff wird vorzugsweise alkalisch behandelt, indem er mit Natriumhydroxid in Kontakt gebracht wird. Der alkalisch behandelte Zellulose-Zellstoff wird vorzugsweise verethert, indem er mit Methylchlorid oder einer Mischung aus Methylchlorid und Propylenoxid in Kontakt gebracht wird. Der Zelluloseether wird vorzugsweise gewaschen, indem er mit Wasser in Kontakt gebracht wird. Der Zelluloseether wird vorzugsweise getrocknet, indem er erhitzt wird. Der Zelluloseether wird vorzugsweise gemahlen, indem er gerieben oder zusammengesprengt wird. Vorzugsweise wird der Zelluloseether während der Depolymerisation im wesentlichen frei vom Kontakt mit Oberflächen gehalten, die Eisen enthalten. Mit dem vorliegenden Verfahren können Zelluloseether mit tiefem Molekulargewicht hergestellt werden, die im wesentlichen frei von der Bildung von sichtbarem Teer sind.

[0014] Des weiteren gibt es nach der vorliegenden Erfindung eine Vorrichtung zur Herstellung von Zelluloseethern. Die Vorrichtung beinhaltet das folgende: a) einen ersten Reaktor zum alkalischen Behandeln und Verethern eines Zellulose-Zellstoffes zur Bildung eines Zelluloseethers; c) einen Wascher zum Waschen des Zelluloseethers; d) einen Trockner zum Trocknen des Zelluloseethers auf einen reduzierten Feuchtigkeitsgehalt; e) eine Mühle zum Mahlen des Zelluloseethers zu einer Partikel-Form; f) einen zweiten Reaktor, welcher den partikelförmigen Zelluloseether fortlaufend rotiert, während es mit einer sauren und darauf mit einer basischen Verbindung in Kontakt gebracht wird. Vorzugsweise werden alkalische Behandlung und Veretherung in einem einzigen Reaktor ausgeführt. Vorzugsweise sind die inneren Oberflächen des Reaktors, in welchem Kontakt zwischen dem partikelförmigen Zelluloseether und der im wesentlichen wasserfreien Säure auftritt, im wesentlichen frei von Eisen.

[0015] **Fig. 1** zeigt eine Seitenansicht eines rotierenden Reaktors, welcher im Verfahren und in der Vorrichtung der vorliegenden Erfindung nützlich ist.

[0016] Die vorliegende Erfindung richtet sich an das Problem der Bildung von kohlenstoffhaltigem Teer während der Herstellung von Zelluloseethern mit tiefem Molekulargewicht. In weitester Hinsicht setzt die Erfindung einen rotierenden Reaktor während der Depolymerisation ein. Der rotierende Reaktor verschiebt die Inhalte des Reaktors und hilft somit, ortsfeste Regionen entlang der inneren Oberflächen des Reaktors zu vermeiden, und hält eine im wesentlichen gleichmässige Reaktionstemperatur und Verteilung der Depolymerisationssäure in der Zelluloseether-Masse aufrecht. In einem weiteren Aspekt der Erfindung wird die Depolymerisationssäure in einer

im wesentlichen wasserfreien, gasförmigen Form in den Reaktor eingeführt, um einen hohen Grad von Verteilung und Kontakt mit der Zelluloseether-Masse zu bewirken und das Einführen von zusätzlichem Wasser zu vermeiden. In einem weiteren Aspekt der Erfindung werden die inneren Oberflächen des Depolymerisationsreaktors oft genug gewaschen, um Teerpartikel in einem verhältnismässig tieferen Härtingzustand zu entfernen, bevor diese unlöslich in Wasser werden. Das Rehmateriale, welches verwendet wird, um Zelluloseether von tiefem Molekulargewicht herzustellen, ist Zellulose-Zellstoff. Zellulose-Zellstoff wird typischerweise aus Holz oder Baumwolle erhalten. Der Zellstoff wird vorzugsweise in pulveriger Form oder in Granula zur Verfügung gestellt. Um Zelluloseether für Tabletten-Überzüge herzustellen, wird bevorzugt, dass ein Zellulose-Zellstoff verwendet wird, welcher einen hohen intrinsischen Grad an Weisse aufweist.

[0017] Der Zellulose-Zellstoff wird in einem Reaktor mit alkalischem Hydroxid alkalisch behandelt, vorzugsweise mit Natriumhydroxid. Der Zellstoff kann mit dem alkalischen Hydroxid mittels aller im Stand der Technik bekannten Mittel alkalisch behandelt werden, wie etwa Eintauchen in einem Bad oder einem gerührten Tank, welcher wässriges Hydroxid enthält, oder Ansprühen des wässrigen Hydroxids auf den trockenen Zellstoff. Die Reaktionszeit variiert gemäss der Hydroxidkonzentration, der Temperatur und der Retentionszeit. Das wässrige Hydroxid wird vorzugsweise bei einem Gehalt an alkalischem Hydroxid von 30 bis 70 Gewichtsprozenten bezogen auf das Gewicht des Wassers verwendet. Retentionszeiten befinden sich vorzugsweise im Bereich zwischen 5 und 90 Minuten. Die Temperatur der alkalischen Behandlung liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 30°C und 60°C. Gleichmässiges Anschwellen und Alkali-Verteilung im Zellstoff wird kontrolliert durch Mischen und Schütteln. Der Kopfraum des Reaktors der alkalischen Behandlung kann evakuiert oder teilweise oder im wesentlichen mit einem Inert-Gas wie etwa Stickstoff gereinigt werden, um die Depolymerisation des Zelluloseether-Produktes zu kontrollieren. Nicht reagiertes alkalisches Hydroxid kann mit einer Säure wie etwa Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure neutralisiert werden, oder kann mit einem leichten Überschuss eines verethernden Agens neutralisiert werden.

[0018] Der alkalisch behandelte Zellulose-Zellstoff wird darauf verethert, um einen Zelluloseether von hohem Molekulargewicht zu bilden. Ein Zelluloseether von hohem Molekulargewicht ist ein Zelluloseether mit einem solchen Molekulargewicht, dass eine zweiprozentige wässrige Lösung davon eine Viskosität grösser als 200 cP und typischer 4000 cP bis 100,000 cP in einer zweiprozentigen wässrigen Lösung bei 20°C hat.

[0019] Die Veretherungsreaktion wird typischerweise in einem Reaktor unter erhöhten Druckbedingungen (100 bis 300 Pfund pro Quadratinch (689 bis

2070 Kilopascal (kPa))) während 0.5 bis 16 Stunden abhängig von der Reaktivität des verethernden Agens ausgeführt. Typische verethernde Agentien beinhalten die tieferen Alkylhalogenide und Epoxide wie etwa Methylchlorid, Ethylchlorid, Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen der oben genannten. Beispielsweise kann Methylchlorid verwendet werden um Methylzellulose herzustellen und eine Mischung aus Methylchlorid und Propylenoxid kann verwendet werden, um Hydroxypropylmethylzellulose herzustellen. Die Verwendung von Methylchlorid resultiert in der Nebenprodukt-Bildung von Natriumchlorid (Salz). Vorzugsweise wird ein leichter Überschuss des Veretherungs-Agens hinzugefügt, um mit irgendwelchem alkalischen Hydroxid zu reagieren, welches von der Alkylierung übrig bleibt.

[0020] Der veretherete Zelluloseether mit hohem Molekulargewicht wird gewaschen, um Salz und andere Reaktions-Nebenprodukte zu entfernen. Jedes Lösungsmittel, in dem Salz löslich ist, kann verwendet werden, aber Wasser wird aufgrund seiner Verfügbarkeit und Umweltverträglichkeit stark bevorzugt. Der Zelluloseether kann in einem Veretherungsreaktor gewaschen werden, wird aber vorzugsweise in einem separaten Wascher gewaschen, welcher diesem Reaktor nachgeschaltet vorliegt. Vor oder nach dem Waschen kann der Zelluloseether mittels Dampfaussetzung abgestreift werden, um den restlichen organischen Gehalt zu vermindern.

[0021] Der Zelluloseether mit hohem Molekulargewicht wird auf einen reduzierten Feuchtigkeitsgehalt von 0.5 bis 5.0 Gewichtsprozent Wasser und vorzugsweise auf 0.8 bis 3.0 Gewichtsprozent Wasser bezogen auf das Gewicht des Zelluloseethers getrocknet. Der reduzierte Feuchtigkeitsgehalt erlaubt es, den Zelluloseether in Partikelform zu mahlen und zu depolymerisieren. Der Zelluloseether wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 40°C bis 80°C getrocknet. Nützliche Trockner beinhalten Trockenschränke, Flüssigbett-Trockner, Schnelltrockner, Schütteltrockner und Röhrentrockner.

[0022] Der getrocknete Zelluloseether mit hohem Molekulargewicht wird zu Partikeln von gewünschter Grösse gemahlen. Das Mahlen kann durch alle im Stand der Technik bekannten Mittel durchgeführt werden, wie etwa einer Kugelmühle oder einem Schlag-Pulverisierer. Typische Retentionszeiten in einer Kugelmühle oder einem Schlag-Pulverisierer liegen im Bereich von 20 bis 120 Minuten. Eine nützliche Teilchengrösse liegt im Bereich von 25 bis 1000 Mikrometern. Bevorzugte Teilchengrößen sind 40 bis 250 Mikrometer.

[0023] Es ist wünschenswert, alle Metallpartikel zu entfernen, welche das Pulver von partikelförmigem Zelluloseether während des Mahlens kontaminiert haben können. Metallpartikel können mittels Magneten entfernt werden.

[0024] Vor der Depolymerisation werden die Zellulosepartikel auf eine Temperatur von 50°C bis 130°C und vorzugsweise 70°C bis 110°C erhitzt. Das Erhit-

zen kann im Depolymerisationsreaktor durchgeführt werden oder durch einen separaten Erhitzer, welcher einem solchen Reaktor vorgeschaltet ist. Der Feuchtigkeitsgehalt der Partikel kann wieder hergestellt werden, wenn nötig, auf ein höheres Niveau als vor der Depolymerisation, indem die Partikel im Depolymerisationsreaktor oder in einem separaten Mischer, welcher einem solchen Reaktor vorgelagert ist, mit Wasser gemischt werden.

[0025] Die gemahlene Teilchen des Zelluloseethers mit hohem Molekulargewicht werden depolymerisiert, um einen Zelluloseether mit tiefem Molekulargewicht zu bilden. Ein Zelluloseether mit tiefem Molekulargewicht ist ein Zelluloseether mit einem solchen Molekulargewicht, dass eine zweiprozentige wässrige Lösung davon eine Viskosität von 200cP oder weniger bei 20°C hat, vorzugsweise 1 bis 100cP bei 20°C, und am meisten bevorzugt 3 bis 100 cP.

[0026] Die gemahlene Teilchen des Zelluloseethers von hohem Molekulargewicht werden durch Kontakt oder Behandlung mit einer starken Säure in einem Reaktor, welcher rotiert wird, depolymerisiert. Ein Rotieren wird bevorzugt, weil es das Auftreten von ortsfesten inneren Oberflächen innerhalb des Reaktors vermindert und nur relativ einfache mechanische Mittel benötigt werden, um dies zu erreichen. Die Rotationsrate liegt vorzugsweise in einem Bereich von 1 bis 60 Umdrehungen pro Minute (rpm) und liegt am bevorzugtesten in einem Bereich von 1 bis 10 rpm. Die Rotationsrate wird gemäss der Reaktorkapazität und der Menge an Zelluloseether im Reaktor variieren. Der Reaktor kann rotiert werden, indem er Ende über Ende rotiert wird oder indem er axial rotiert wird. Ein Rotieren Ende über Ende wird bevorzugt.

[0027] Säuren, die während der Depolymerisation nützlich sind, beinhalten Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Salzsäure und Schwefelsäure. Wasserfreie Säuren werden aufgrund ihres Mangels an Wassergehalt bevorzugt. Chlorwasserstoff ist die am meisten bevorzugte wasserfreie Säure.

[0028] Die Depolymerisationssäure kann zum Reaktor in irgendeiner Form hinzugefügt werden, etwa als Flüssigkeit, Dampf oder Gas. Ein Hinzufügen in der Form eines im wesentlichen wasserfreien Gases wird aus einer Anzahl von Gründen bevorzugt: a) der hohe Grad an möglicher Dispersion und Kontakt; lokalisierte Konzentrationen von Säure, die in Teerbildung resultieren könnten, werden verhindert; b) die Anwesenheit von zusätzlichem Wasser, typischerweise anwesend als eine flüssige Säure, wird im Reaktor verhindert; Absorption von zusätzlichem Wasser durch das Zelluloseether-Produkt von tiefem Molekulargewicht und Wasserkondensationsprobleme werden verhindert. Wasserfreies Gas kann in den Kopfraum des Reaktors oder direkt in das Zelluloseether-Pulver hinzugefügt werden. Ein Hinzufügen in den Kopfraum des Reaktors ist bevorzugt. Der Kopfraum des Reaktors kann mit einem Inertgas gereinigt werden, um die Verbrennung oder Entzündung des

Pulvers zu verhindern.

[0029] Die Depolymerisationsreaktion wird bei Temperaturen ausgeführt, welche sich im Bereich von 50°C bis 130°C befinden, und am bevorzugtesten von 70°C bis 110°C. Die Temperatur des Zelluloseethers während der Reaktion wird bevorzugt bei einem im wesentlichen konstanten oder isothermen Niveau gehalten. Die Temperatur der inneren Oberflächen des Reaktors oder des Kopfraumes (Luft) innerhalb des Reaktors sind vorzugsweise gleich wie die gewünschte Temperatur des Zelluloseethers während der Reaktion. Die Temperatur des Reaktors kann mittels eines Erhitzungs/Kühlungsmantels, einer Isolationsdecke, oder mittels Platzierung in eine Umgebung, welche eine regulierte Temperatur zur Verfügung stellt, wie etwa ein Ofen, eine Kammer oder ein Raum mit kontrollierter Temperatur oder eine isolierte Hülle, Schild oder Einschluss, reguliert werden.

[0030] Nach der Depolymerisation wird der partikelförmige Zelluloseether mit einer basischen Verbindung, vorzugsweise einer im wesentlichen wasserfreien basischen Verbindung in Kontakt gebracht, um etwelche verbleibende Säure zu neutralisieren. Wasserfreie Pulver-Verbindungen werden bevorzugt, weil sie Wasser in den partikelförmigen Zelluloseether nicht wiedereinführen. Eine bevorzugte basische Verbindung ist wasserfreies Natriumbicarbonat. Die basische Verbindung kann im Kopfraum des Inneren des Depolymerisationsreaktor eingeführt werden oder in einen anderen Reaktor, zu welchem der depolymerisierte partikelförmige Zelluloseether transferiert worden ist. Die basische Verbindung kann durch jedes im Stand der Technik bekannte Mittel in einen Reaktor eingeführt werden, etwa durch Flüssiginjektion, Ansprühen eines Aerosols oder Dampfes und Einblasen von Pulver. Das bevorzugte Mittel zur Einführung der basischen Verbindung in einen Reaktor ist es, trockenes Pulver mit komprimierter oder gepresster Luft oder mechanischem Druck hineinzublasen. Die basische Verbindung neutralisiert etwelche Säure, welche sich im Kopfraum befindet und zieht einige oder die meiste der im Zelluloseether vorhandenen Säure heraus. Der Reaktor wird vorzugsweise rotiert, wenn die Neutralisationsreaktion stattfindet. Neutralisation kann in einem breiten Temperaturbereich stattfinden, abhängig von den chemischen Eigenschaften der Depolymerisationssäure und der neutralisierenden basischen Verbindung. Typischerweise wird die Neutralisation bei den selben Temperaturbedingungen ausgeführt wie die Depolymerisation, da es üblich ist, beide Reaktionen im selben Reaktor auszuführen. Die Neutralisationsreaktion zwischen Chlorwasserstoff und Natriumbicarbonat kann bei erhöhten Depolymerisationstemperaturen oder bei Umgebungstemperatur oder tiefer ausgeführt werden.

[0031] **Fig. 1** zeigt eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in der Form eines rotierenden Reaktors **10**. Der rotierende Reaktor **10** enthält ein Reaktionsgefäß **14**, welches eine Reaktionskammer **18**

darin definiert, um ein Zelluloseether-Pulver (nicht gezeigt) und eine starke Säure wie Chlorwasserstoff (nicht gezeigt) darin aufzunehmen und zu reagieren. Gefäß **14** hat darauf ein Gefäßventil **20**, welches geöffnet werden kann, um eine Öffnung offenzulegen, durch welche das Zelluloseether-Pulver zur Kammer hinzugefügt oder von der Kammer **18** entfernt werden kann. Das Gefäß **14** hat Schäfte **26** und **30**, welche davon hervortreten und innerhalb der Stützen **34** und **38** liegen oder drehen, um ein Ende über Ende Rotieren des Gefäßes zu erlauben. Gefäß **14** kann mittels jedes im Stand der Technik bekannten Mittels wie etwa mit der Hand oder mittels mechanischer Mittel wie etwa eines Elektromotors (nicht gezeigt), welcher mit dem Schaft **26** verbunden ist, rotiert werden. Ein Durchgangskanal **42** erstreckt sich durch das Zentrum des Schaftes **30** durch eine Öffnung **46** in das Gefäß **14**. Der Durchgangskanal **42** ist angepasst, um Chlorwasserstoff zur Kammer zu liefern. Der rotierende Reaktor **10** hat auch eine Schusskammer **50**, welche an Kammer **18** angrenzt und welche angepasst ist, um in Kommunikation mit Kammer **18** zu stehen. Die Schusskammer **50** ist angepasst, um eine im wesentlichen wasserfreie basische Verbindung wie etwa Natriumbicarbonat (nicht gezeigt) zu enthalten, welche die starke Säure neutralisieren kann. Die basische Verbindung wird aus der Schusskammer **50** in die Kammer **18** mit komprimierter Luft oder einem inerten Gas geschossen. Die basische Verbindung wird in die Schusskammer **50** geladen und komprimierte Luft wird zu dieser Kammer durch ein Ventil **52** geliefert. Die basische Verbindung wird aus der Schusskammer **50** in die Kammer **18** durch das Ventil **54** geschossen. Die Temperatur des Gefäßes **14** kann reguliert werden, indem es mit einem Erhitzungs-/Kühlungs-Mantel (nicht gezeigt) darum versehen wird, oder indem das Gefäß **14** in eine Umgebung gestellt wird, die über eine regulierte gleichmässige Temperatur verfügt wie etwa ein Ofen oder eine Kammer, Raum, Hülle oder Einschluss mit kontrollierter Temperatur (nicht gezeigt).

[0032] Vorzugsweise kommt der Zelluloseether während der Herstellung nicht in Kontakt mit Oberflächen, welche Eisen enthalten. Es wurde entdeckt, dass Eisen die Depolymerisationsreaktion von Zelluloseether mit hohem Molekulargewicht zu Zelluloseether mit tiefem Molekulargewicht zu katalysieren scheint. Diese Katalyse neigt dazu, die Depolymerisationsrate weniger gleichmässig durch den ganzen Reaktor hindurch zu machen, und kann die Bildung von kohlenstoffhaltigem Teer aufgrund von lokal erhöhten Depolymerisationsraten erhöhen. Geeignete nichteisenhaltige Metalle für die Konstruktion von Kontaktoberflächen einer Verfahrensausstattung einschliesslich Reaktoren, beinhalten Titan, Nickel und Chrom. Abwechselnd können eisenhaltige Kontaktoberflächen mit Silikonen oder Polymeren wie etwa Fluoropolymeren beschichtet werden, oder mit Hitze-resistentem Plastik ausgekleidet werden.

[0033] Ein weiteres Mittel, die Teerpartikel-Kontami-

nation im Zelluloseether-Produkt zu reduzieren, ist es, das Innere der Kontaktflächen des Depolymerisationsreaktors häufig zu waschen. Teerpartikel werden zunehmend weniger löslich in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, je mehr sie aushärten oder abgebaut werden. Unlösliche Partikel sind schwierig mittels Waschen zu entfernen. Häufiges Waschen von Kontaktflächen erlaubt es, dass die Partikel entfernt werden können, während sie immer noch wasserlöslich sind. Vorzugsweise werden die Kontaktflächen nach 20 Produkt-Chargen oder weniger gewaschen.

[0034] Das Endprodukt Zelluloseether mit tiefem Molekulargewicht ist vorzugsweise im wesentlichen frei von Teerpartikeln, wenn er mit blossen Auge betrachtet wird.

[0035] Die vorliegende Erfindung ist nützlich zur Herstellung der folgenden Zelluloseether: Methylzellulose, Ethylzellulose, Hydroxyethylzellulose, Hydroxyethylmethylzellulose, Hydroxypropylmethylzellulose und Hydroxybutylmethylzellulose. Das Verfahren ist besonders nützlich in der Herstellung von Methylzellulose und Hydroxypropylmethylzellulose.

[0036] Zelluloseether mit tiefem Molekulargewicht, insbesondere jene von Methylzellulose und Hydroxypropylmethylzellulose, sind nützlich in Bauprodukten, Lebensmittelanwendungen und pharmazeutischen Anwendungen. Eine besonders nützliche Anwendung ist die Anwendung als Tabletten-Überzug für Medikamente oder Wirkstoffe.

[0037] Das Folgende sind Beispiele der vorliegenden Erfindung. Wenn nicht andersartig gekennzeichnet, sind alle Prozente, Teile und Proportionen auf das Gewicht bezogen.

BEISPIELE

[0038] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung wurde verwendet, um einen Zelluloseether mit tiefem Molekulargewicht herzustellen.

[0039] Das Verfahren wurde in einem 1 Kubikfuss (28.3 Liter) rotierenden Stahl-Chargenreaktor ausgeführt. Der Reaktor hatte eine Titanauskleidung im Innern um sicherzustellen, dass die Inhalte frei vom Kontakt mit Oberflächen waren, die Eisen enthalten.

[0040] Der Reaktor wurde geladen mit einer Serie von zehn Chargen von METHOCEL E4M Methylzellulose mit hohem Molekulargewicht. Diese Methylzellulose hat eine nominale Viskosität von 4000 cP in einer zweiprozentigen wässrigen Lösung bei 20°C, einen Methoxyl-Gehalt von 28 bis 30 Prozent, einen Hydroxypropyl-Gehalt von 7 bis 12 Prozent. Wasserfreies Wasserstoffchlorid-Gas wurde zu 0.2 Gewichtsprozenten bezogen auf das Gewicht von METHOCEL E4M zum Reaktor hinzugefügt, um es zu einer Methylzellulose von tiefem Molekulargewicht zu depolymerisieren. Der Reaktor wurde in einen Ofen gestellt, welcher auf 90°C gestellt wurde, und bei einer Rate von 10 rpm während 40 Minuten rotiert. Eine zur Menge an eingesetztem HCl stöchiometrische Men-

ge an trockenem Natriumbicarbonat-Pulver wurde in den Kopfteil des Reaktors mittels Einblasen mit komprimierter Luft hinzugefügt. Das Rotieren wurde während 5 Minuten fortgeführt und die Inhalte des Reaktors wurden entfernt.

[0041] Die resultierenden Mengen von Methylzellulosepulver mit tiefem Molekulargewicht zeigte Viskositäten, die von 2.4 bis 5.0 centipoise in einer 2-gewichtsprozentigen wässrigen Lösung gemessen bei 20°C reichten. Es gab keinen sichtbaren Beweis für die Anwesenheit von Teerpartikel-Bildung in irgendeiner der Chargen oder auf den inneren Oberflächen der Beschichtung innerhalb des Reaktors. Das Pulver war weiss und sauber.

[0042] Während Ausführungsformen des Verfahrens und der Vorrichtung der vorliegenden Erfindung in bezug auf spezifische Details gezeigt worden sind, wird man anerkennen, dass die vorliegende Erfindung modifiziert werden kann, während sie sich immer noch im Bereich der neuen Lehren und Prinzipien befindet, die hier gezeigt sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Zelluloseethers, beinhaltend, dass:

- a) Zellulose-Zellstoff alkalisch behandelt wird;
- b) der alkalisch behandelte Zellulose-Zellstoff zur Bildung eines Zelluloseethers verethert wird;
- c) der Zelluloseether gewaschen wird;
- d) der Zelluloseether auf einen reduzierten Feuchtigkeitsgehalt getrocknet wird;
- e) der Zellulose-Zellstoff zu einer Partikel-Form gemahlen wird;
- f) die Temperatur des partikelförmigen Zelluloseethers auf 50°C bis 130°C eingestellt wird;
- g) der partikelförmige Zelluloseether in einem Reaktor kontinuierlich rotiert wird, wobei der Reaktor axial oder Ende über Ende in einem Ofen oder in einer Kammer oder einem Raum mit kontrollierter Temperatur rotiert wird, während gleichzeitig der Zelluloseether mit einer Säure in Kontakt gebracht wird, um teilweise den Zelluloseether zu depolymerisieren, so dass eine zweiprozentige wässrige Lösung davon eine Viskosität von 200 cP oder weniger bei 20°C hat, und
- h) die Säure teilweise oder im wesentlichen durch Inkontaktbringen mit einer basischen Verbindung neutralisiert wird.

2. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei der alkalisch behandelte Zellulose-Zellstoff durch Inkontaktbringen davon mit Methylchlorid oder einer Mischung aus Methylchlorid und Propylenoxid verethert wird.

3. Das Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der depolymerisierte partikelförmige Zelluloseether eine Viskosität von 3 bis 100 cP in einer zweiprozentigen wässrigen Lösung bei 20°C hat.

4. Das Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Zelluloseether mit einer wasserfreien, gasförmigen Säure in Schritt g) in Kontakt gebracht wird.

5. Das Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der partikelförmige Zelluloseether in einem Reaktor rotiert wird, der Ende über Ende rotiert wird.

6. Das Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Zellulose-Zellstoff alkalisch behandelt wird, indem er mit Natriumhydroxid in Kontakt gebracht wird, der alkalisch behandelte Zellulose-Zellstoff verethert wird, indem er mit Methylchlorid oder einer Mischung aus Methylchlorid und Propylenoxid in Kontakt gebracht wird, der partikelförmige Zelluloseether in einem Reaktor rotiert wird, der Ende über Ende rotiert wird, der partikelförmige Zelluloseether depolymerisiert wird, indem er mit Chlorwasserstoff in Kontakt gebracht wird, die Säure teilweise oder im wesentlichen neutralisiert wird, indem sie mit einer wasserfreien basischen Verbindung in Kontakt gebracht wird.

7. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der partikelförmige Zelluloseether während der Depolymerisation im wesentlichen frei vom Kontakt mit Eisen gehalten wird.

8. Eine Vorrichtung zur Herstellung von Zelluloseethern, beinhaltend

a) einen ersten Reaktor zur alkalischen Behandlung und zum Verethern eines Zellulose-Zellstoffes zur Bildung eines Zelluloseethers;

b) einen Wascher zum Waschen des Zelluloseethers;

c) einen Trockner zum Trocknen des Zelluloseethers auf einen reduzierten Feuchtigkeitsgehalt;

d) eine Mühle zum Mahlen des Zelluloseethers zu einer Partikel-Form;

e) einen zweiten Reaktor, welcher angepasst wird, um den partikelförmigen Zelluloseether durch axiale Rotation oder Ende über Ende-Rotation zu rotieren, während es mit einer sauren und darauf mit einer basischen Verbindung in Kontakt gebracht wird, wobei der Reaktor in einem Ofen oder einer Kammer oder einem Raum, die für Temperatur-Kontrolle angepasst sind, gelegen ist.

9. Die Vorrichtung von Anspruch 8, wobei der zweite Reaktor angepasst ist, um Ende über Ende zu rotieren.

10. Die Vorrichtung von Anspruch 8 oder 9, wobei die innere Oberfläche des zweiten Reaktors im wesentlichen frei von Eisen ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Fig. 1

