

27 FEB 1964

P - 26.161



296196

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCIÓN
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años.

a nombre de HERCULES POWDER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 910 Market Street, Wilmington, Delaware, E.U.A., por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR HIDROXIPROPILCELULOSA"

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para preparar hidroxipropil-celulosa, que tiene propiedades benéficas inesperadas.

5 En la solicitud copendiente Serie No.
intitulada Hidroxipropil-celulosa y Procedimiento, presentada en la misma fecha que la presente en el nombre de Eugene D. Klug como inventor, se describe y reivindica la hidroxipropil-celulosa producto de la presente invención y otro procedimiento para hacerla. El procedimiento de dicha solicitud copendiente comprende mez-

10



clar material celulósico con álcali acuoso, en presen-
cia de un diluyente, v.gr., alcohol ter-butílico, sepa
rar el exceso de líquido a partir de la celulosa alcali
na resultante, y después hacer que la celulosa alcalina
5 reaccione con óxido de propileno, ya sea en presencia
o ausencia de un segundo diluyente, v.gr., hexano. Se-
gún se estableció en dicha solicitud copendiente, los
diluyentes de esterificación sirven más como medios pa-
ra ayudar al control de la temperatura de esterificación,
10 y por esa misma razón, se puede utilizar en la presente
invención la misma esterificación o "segundos" diluyen-
tes de dicha solicitud copendiente.

Aunque el procedimiento de dicha solicitud copen-
diente es muy satisfactorio, habrá una mejora de proce-
15 so substancial desde el punto de vista de recuperación
del diluyente si se encuentra una forma para realizar
el procedimiento sin utilizar un diluyente como tal.

De conformidad con la presente invención, se ha
encontrado un camino para hacer que el óxido de propi-
20 leno realice la doble función de un diluyente en la eta-
pa de la celulosa alcalina y un diluyente y agente de
esterificación en la esterificación subsecuente de la ce-
lulosa alcalina resultante. Más específicamente, de con-
formidad con la presente invención, dicha hidroxipropil-
25 celulosa se prepara realizando el procedimiento que com-
prende mezclar material celulósico, álcali, una pequeña
cantidad de agua y exceso de óxido de propileno líquido,
y después hacer que la celulosa alcalina reaccione con
una porción de óxido de propileno en presencia del res-
30 to del exceso de óxido de propileno líquido como un di-

293196



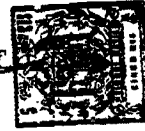
luyente, el óxido de propileno líquido sirviendo como
único diluyente en el procedimiento. Alternativamente,
el exceso de líquido (primariamente óxido de propileno)
puede separarse (v.gr., por filtración o centrifugación)
5 después del periodo de la celulosa alcalina, y la celu-
losa alcalina resultante se hace reaccionar con el res-
to de óxido de propileno ya sea en presencia o en ausen-
cia de un segundo diluyente, v.gr., hexano. Preferible-
mente, el exceso de líquido se separa a una relación de
10 prensado de 2.5-8 y la relación de álcali/celulosa es
de .02-.5. De conformidad con las condiciones específi-
camente preferidas, el exceso de líquido se separa a par-
tir de la celulosa alcalina a una relación de prensado
de 3.5-5 y la relación de álcali/celulosa es de .05 a
15 .15. Por separación del "exceso" de líquido a partir de
la celulosa alcalina después del periodo de celulosa al-
calina, y antes de la reacción de hidroxipropilación,
se quiere dar a entender que el líquido se separa a una
relación de prensado de 2.5-8 y preferiblemente a una
20 relación de prensado de 3.5-5. "La relación de prensado",
según se entiende bien en el arte, es la relación del
peso de la celulosa alcalina después de separar el exce-
so del líquido con respecto al peso del material celuló-
sico de partida secado al aire. Ya que el exceso de lí-
25 quido se separa usualmente mediante filtración o centri-
fugación, la relación de prensado se expresa usualmente
como la relación del peso de la torta del filtro resul-
tante con respecto al peso de la celulosa. Por lo tanto,
una de las diferencias principales entre la presente in-
30 vención y la invención descrita y reivindicada en dicha



solicitud copendiente, es el empleo de óxido de propileno líquido para que sirva como diluyente en el periodo de la celulosa alcalina y como diluyente y agente de esterificación durante el periodo de esterificación subsecuente. Este es un aspecto importante de la presente invención, particularmente desde un punto de vista comercial, ya que reduce el número de materiales que se van a separar y recuperar. El hecho de que en la presente invención no se utiliza otro diluyente en la etapa de celulosa alcalina diferente al óxido de propileno líquido que se requiere como un agente de esterificación en la etapa de esterificación subsecuente, elimina substancialmente cualesquiera problemas de recuperación. Según se describió anteriormente, y según se muestra en los ejemplos que se dan más adelante, el óxido de propileno que permanece después del periodo de la celulosa alcalina que esta en exceso con respecto a aquel requerido en la esterificación subsecuente puede recuperarse, o puede dejarse para servir como diluyente de esterificación, y después recuperarse.

Una de las funciones que realiza el diluyente de esterificación (v.gr., hexano, óxido de propileno, etc.) en la presente invención, es hacer más fácil el control de la reacción de hidroxipropilación que es exotérmica, y ésto lo hace (1) diluyendo el óxido de propileno (v.gr., cuando se utiliza hexano) y haciéndolo así menos reactivo sin afectar adversamente la eficiencia de hidroxipropilación y (2) absorbiendo el calor de la reacción y facilitando su transferencia a las paredes del recipiente de reacción. Cuando el óxido de propileno líquido

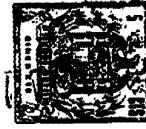
296196



do es el diluyente de esterificación, permite control eficiente de la temperatura de esterificación mediante enfriamiento, debido a la evaporación y condensación del óxido de propileno. Por lo tanto, el diluyente de esterificación puede ser óxido de propileno o cualquier líquido que sea substancialmente inerte en el sistema, y que no disuelva preferiblemente el producto de isopropilcelulosa en el sistema en ningún grado substancial. Son ejemplos de líquidos además del óxido de propileno, los éteres, hidrocarburos alifáticos o aromáticos, o hidrocarburos alicíclicos. Más específicamente, dichos líquidos incluyen, v.gr., éter dibutílico, éter diisopropílico, hexano, heptano, benceno, tolueno, xileno y ciclohexano.

El propósito de los dos párrafos siguientes es explicar el empleo del término "grado de sustitución" ("D.S.") y "M.S." en la presente y en el arte anterior.

Hay tres grupos hidroxilo en cada unidad de anhidroglucosa en la molécula de celulosa. El D.S. es el número promedio de grupos hidroxilo substituidos en la celulosa por unidad de anhidroglucosa. El M.S. es el número promedio de moles de reactivo combinadas con la celulosa por unidad de anhidroglucosa. Para los derivados alquílicos, carboxialquílicos, o acílicos de la celulosa, los valores de D.S. y M.S. son los mismos. Para los derivados hidroxialquílicos de la celulosa, el M.S. es generalmente mayor que el D.S. La razón de esto es que cada vez que se introduce un grupo hidroxilo en la molécula de celulosa, se forma un grupo hidroxilo adicional que es capaz de hidroxialquilarse por sí mismo. Como un



5 resultado de ésto, pueden formarse cadenas de longitud considerable, laterales, en la molécula de celulosa. La relación de M.S./D.S. representa la longitud promedio de estas cadenas laterales. Por ejemplo, a partir de lo anterior, se notará que el D.S. de un derivado de celulosa puede no ser mayor que 3, mientras que el M.S. puede ser considerablemente mayor que 3, dependiendo del grado al cual se forman las cadenas laterales.

10 Los dos métodos más ampliamente utilizados para determinar el M.S. son el método de Zeisel-Morgan y el método de metilo terminal. El método de Zeisel-Morgan se reporta al empezar la página 500, volumen 18, 1946 de Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition. El método de metilo terminal es reportado por 15 Lemieux y Purves, empezando en la página 485, volumen 25B, 1947, de Canadian Journal of Research. Aún otro método aceptable es el método del porcentaje del carbono, y este es también conocido en el arte que no necesita identificación adicional. Algunas personas tienen 20 la opinión de que quizá el método del metilo terminal es un poco más exacto. Sin embargo, todos aquellos expertos en el arte reconocen que es muy difícil obtener un alto grado de exactitud al determinar el M.S. a altos niveles de M.S., y que la exactitud de estos métodos no es tan alta como se desea. Los valores de M.S. 25 dados más adelante para los ejemplos 1-3 se determinaron mediante el método de porcentaje de carbono, y aquellos para los ejemplos 4-7 se determinaron mediante el método de metilo terminal. Esta explicación se da a fin 30 de aclarar que aunque los valores de M.S. de la presente

296190



pueden no ser altamente exactos, se determinaron mediante los métodos más exactos conocidos.

Contrariamente a lo que el trabajador podría esperar a partir del arte anterior, la realización del procedimiento según se describió anteriormente, da un producto de hidroxipropil-celulosa que (1) tiene excelente solubilidad en agua, (2) tiene excelente capacidad termoplástica y (3) es también soluble en un gran número de solventes orgánicos polares. El M.S. de la hidroxipropilcelulosa tiene una influencia importante sobre estas propiedades. Por lo tanto, en cuanto a la solubilidad en agua, la temperatura a la cual se hace insoluble la hidroxipropil-celulosa en agua, varía inversamente con el M.S. Por ejemplo, la hidroxipropilcelulosa con un M.S. de 2 no se hace insoluble en agua sino hasta que el agua alcanza una temperatura de aproximadamente 60°C., mientras que la hidroxipropilcelulosa con un M.S. 4 se hace insoluble en agua cuando el agua alcanza una temperatura de aproximadamente 40°C. Dicho de otro modo la hidroxipropilcelulosa con un M.S. de 2 es soluble en agua hasta una temperatura de aproximadamente 60°C., pero es insoluble en agua por arriba de una temperatura de aproximadamente 60°C. mientras que la hidroxipropilcelulosa con un M.S. de 4 es soluble en agua hasta una temperatura de aproximadamente 40°C. pero insoluble en agua por arriba de una temperatura de aproximadamente 40°C. El carácter termoplástico de la hidroxipropilcelulosa y su solubilidad en los solventes orgánicos polares varían directamente con el M.S. Debe tomarse en cuenta también que la solubilidad en agua y los solventes orgánicos po

296196



lares, y el grado de carácter termoplástico, varían inversamente con la viscosidad. Por lo tanto, el M.S. deseado dependerá del empleo que se le va a dar a la hidroxipropilcelulosa. Para algunos usos, la hidroxipropilcelulosa de M.S. relativamente bajo es la más deseable, mientras que para otros usos se prefiere la hidroxipropilcelulosa de mayor M.S.

Una condición esencial y muy importante de la presente invención es el empleo de una relación de álcali/celulosa inusitadamente baja, por ejemplo, de .02 a .5, y preferiblemente de .05 a .5.

Aún otra condición necesaria de la presente invención es que la reacción de hidroxipropilación se continúe hasta que el M.S. del producto de hidroxipropilcelulosa haya alcanzado por lo menos 2, y preferiblemente 2-10. Es particularmente deseada para muchos usos una hidroxipropilcelulosa producida que tenga un M.S. de 3-5.

Un aspecto del procedimiento presente que es particularmente atractivo desde un punto de vista comercial, es la habilidad a la purificación del producto de hidroxipropilcelulosa en agua caliente, en vez de solventes de purificación orgánicos, mucho más costosos del arte anterior. Independientemente de esta propiedad deseable desde un punto de vista del proceso, el producto de hidroxipropilcelulosa de la presente invención es muy soluble en agua fría, la última propiedad siendo muy deseable o necesaria para muchos usos.

Según se mencionó anteriormente, aún otro aspecto muy atractivo de la presente invención desde un punto

296196



de vista comercial, es la habilidad de realizar el procedimiento utilizando el agente de eterificación (es decir óxido de propileno) como diluyente en el periodo de celulosa alcalina y también, si se desea utilizar el
5 óxido de propileno en periodo de eterificación como diluyente y agente de eterificación, eliminando así la etapa de separación del exceso de líquido al final de la etapa de celulosa alcalina.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención pero no se pretende que limiten la presente in
10 vención más allá del alcance de las clausulas anexas. En los ejemplos y en toda la especificación los porcentajes y partes se dan en peso, a menos de que se indique otra cosa. Todas las viscosidades dadas en la presente se determinaron con un viscosímetro Brookfield
15 normal, Synchro Lectric LVF, utilizando una solución acuosa de los éteres de celulosa de la concentración especificada y a una temperatura de 25°C.

20 EJEMPLOS 1-3

En los ejemplos 1-3 no se utilizó otro diluyente diferente al óxido de propileno en el periodo de la celulosa alcalina; en el periodo de eterificación o no
25 se utilizó diluyente o se dejó el exceso de óxido de propileno del periodo de la celulosa alcalina, que se utilizó como diluyente. A menos de que se indique otra cosa, las relaciones dadas se aplican tanto al periodo de celulosa alcalina como al periodo de eterificación.
30 La relación de álcali/celulosa fue de 0.3. La relación



de agua/celulosa fue de 1.6 en los ejemplos 2 y 3 y en el ejemplo 1 fue de 0.6 en el periodo de celulosa alcalina y de 0.45 en el periodo de esterificación. La relación de óxido de propileno/celulosa fue de 12.7 en todos los casos, excepto por el valor de 3.56 en el periodo de esterificación en el ejemplo 1. La relación de prensado fue de 5.4 en el ejemplo 1. Por supuesto, no hubo relación de prensado en los ejemplos 2 y 3 debido a que no se separó exceso de líquido a partir de la celulosa alcalina. En cada caso, la eficiencia de esterificación fue buena, es decir, de 35% o mejor. En cada caso, la solubilidad del producto de hidroxipropilcelulosa en solución al 2% fue buena tanto en agua como en metanol a 25°C.

15

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la utilización de óxido de propileno como diluyente en el periodo de celulosa alcalina, filtración del exceso de líquido (en su mayor parte óxido de propileno) a partir de la celulosa alcalina, y esterificación a 25°C. en ausencia de diluyente.

Se añadieron 0.6 partes de solución de NaOH acuosa al 50%, a una parte de pulpa de madera, 12.8 partes de óxido de propileno líquido y 0.3 partes de agua, y se agitó durante 1 hora a 4°C. La mezcla de reacción se enfrió en un baño helado para disminuir a un mínimo la pérdida de óxido de propileno mediante evaporación. Después, el exceso de óxido de propileno líquido

30

296196



se separó por filtración, dejando una torta de filtro de celulosa alcalina con un peso de 5.4 partes. La torta de filtro de celulosa alcalina se trituró y se colocó en un recipiente de reacción, desplazándose el aire a partir del recipiente con nitrógeno. El recipiente se revolvió después a 25°C. durante 50 horas.

El producto de hidroxipropilcelulosa se transformó en un lodo con agua hirviente. El lodo se mantuvo ácido a la fenolftaleína mediante adición de H_3PO_4 al 85% en cantidades pequeñas según fue necesario. El pH del lodo se ajustó finalmente a 7, el producto se lavó substancialmente hasta liberarlo de las impurezas de sal con agua caliente (85°C-95°C.), el agua se decantó y el producto se secó a 130°C. utilizando un secador de tambor de dos rodillos. El producto de hidroxipropilcelulosa tuvo un M.S. de 3.7 y una viscosidad Brookfield en solución acuosa al 2%, de 60 cp a 25°C.

EJEMPLO 2

Este ejemplo difiere primariamente del ejemplo 1 en permitir que el exceso de óxido de propileno permanezca en la celulosa alcalina y sirva como diluyente durante la esterificación.

Se agitó un lodo de 1 parte de pulpa de madera en 12.8 partes de óxido de propileno líquido y 1.3 partes de óxido de propileno líquido y 1.3 partes de agua, en un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo. El recipiente se sumergió en un baño helado. Con agitación continua, se añadieron gota a

296196



gota 0.6 partes de NaOH al 50%, al lodo, y la temperatura se aumentó de 0°C a 5°C. Después de que se hubo agitado el lodo durante 1 hora, la temperatura del baño fue de 40°C. y la temperatura de la mezcla de reacción fue de 36°C. La agitación se continuó bajo reflujo durante 6 horas, y después se detuvo la agitación, pero se dejó continuar el reflujo durante 16 horas más.

El óxido de propileno se destiló de la mezcla de reacción añadiendo vapor vivo al recipiente. La hidroxipropilcelulosa se recuperó, se purificó y se secó como en el ejemplo 1. Tuvo un M.S. de 3.1 y una viscosidad Brookfield en solución acuosa al 2%, de 2040 cp a 25°C.

EJEMPLO 3

Este ejemplo difiere primariamente del ejemplo 2 en el empleo de una temperatura de esterificación mayor (es decir 55°C. contra 36°C.).

Se agitó un lodo de 1 parte de pulpa de madera en 12.7 partes de óxido de propileno líquido y 1.3 partes de agua, en un recipiente de presión para la reacción, enfriado con un baño helado. Se añadieron 0.6 partes de solución acuosa de NaOH al 50%, gota a gota, y el lodo se agitó durante 24 minutos mas. Después se selló el recipiente, y con agitación continua, la temperatura del baño y del lodo (mezcla de reacción) se elevó a 55°C. Después de agitar durante 2.5 horas más a una temperatura de baño de 55°C., la temperatura de la mezcla de reacción fue ligeramente mayor que la temperatura del baño. Después, la temperatura del baño disminuyó gradual



mente a 45°C., a fin de mantener la temperatura de reacción en aproximadamente 55°C. La reacción se dejó continuar a 55°C. durante 5.5 horas más.

5 El producto de hidroxipropilcelulosa se recuperó, se purificó y se secó como en el ejemplo 1. Tuvo un M.S. de 3.4 y una viscosidad Brookfield como una solución acuosa al 2%, de 120 cp a 25°C.

Utilización del Diluyente de Esterificación Inerte

10 Estos ejemplos 4-7 muestran el empleo de óxido de propileno como el diluyente en el periodo de la celulosa alcalina (como en los ejemplos 1-3), la filtración del exceso de líquido (en su mayor parte óxido de propileno) al final del periodo de celulosa alcalina, y la esterificación a 70°C. en presencia de hexano como diluyente. Estos ejemplos 4-7 muestran también el efecto de la relación de agua/celulosa sobre la eficiencia de reacción.

20 Se agitaron juntos una parte de pulpa de madera, 12.7 partes de óxido de propileno líquido y diferentes cantidades de agua (véase cuadro I que se da más adelante) durante 1 hora, a 25°C. La mezcla de reacción se enfrió en un baño helado para disminuir a un mínimo la pérdida de óxido de propileno mediante evaporación. Se añadieron 0.2 partes de NaOH acuoso al 50%, a la mezcla. Después de agitar durante una hora, se filtró el exceso de líquido (es decir 10 cc. de líquido por gramo de pulpa). La torta de filtro de celulosa alcalina se trituró y se añadió a 7 partes de hexano, y se calentó

296196

CUADRO 1

Empleo de Herano Durante la Esterificación
Efecto de la relación de agua/celulosa.

Ejemplo	Relación con respecto a celulosa:				Relación de prepa- sado	
	Agua	Periodo de Oxido de Propileno	Alcali	Periodo de Esterificación Oxido de Propileno		Hexano
4	1.1	12.7	0.1	0.61 3.61	0.1 0.1	5-24
5	0.6	12.7	0.1	0.33 3.61	0.1 0.1	4.94
6	0.35	12.7	0.1	0.21 3.62	0.1 0.1	4.83
7	0.10	12.7	0.1	0.06 3.41	0.1 0.1	4.47



CUADRO 1 (continúa)

Empleo de Hexano Durante la Esterificación

Efecto de la relación de agua/celulosa

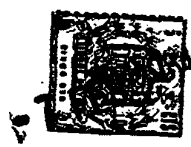
Ejemplo	M.S.	Viscosidad Brookfield en solución al 2% en agua a 25°C. CP.	Eficiencia de esterificación %	Solubilidad en solución al 2% a 25°C. en Agua MeOH
4	3.65	796	34.4	Buena Regular
5	4.0	33	36.8	Excelente Excelente
6	5.1	126	46.6	Excelente Excelente
7	4.26	1012	42.0	Buena Regular

La fórmula para calcular la eficiencia de esterificación es:

$$\text{Eficiencia de Esterificación} = 100 \times$$

$\frac{\text{M.S. Encontrado}}{\text{Moles de Oxido de Propileno}}$

Moles de Celulosa



La hidroxipropilcelulosa hecha de conformidad con la presente invención, se probó substancialmente de la misma manera en la solicitud copendiente identificada anteriormente, y se encontró que posee substancialmente las mismas propiedades de solubilidad deseables en agua fría y en solventes orgánicas polares, insolubilidad en agua caliente, carácter termoplástico, bajo contenido de humedad en el equilibrio, etc. Asimismo, substancialmente mediante las mismas pruebas realizadas en dicha solicitud copendiente, se encontraron que las propiedades inusitadas de la hidroxipropilcelulosa de la presente invención la hacen particularmente deseable en un gran número de aplicaciones, incluyendo, v.gr., formulaciones de adhesivos rehumectables, no rizables, formulaciones de separadores de pintura, espesadores, y similares.

Como podrán apreciar aquellos expertos en el arte, pueden hacerse muchas variaciones en las condiciones anteriores dentro del alcance de la presente invención según se define en las cláusulas anexas.

Los materiales celulósicos utilizados en esta invención, pueden ser cualquier fuente adecuada de material celulósico reactivo, tal como celulosa de algodón, hilachos de algodón purificados o pulpa de madera, u otros. Aunque no es necesario en la práctica de esta invención, es deseable emplear celulosa que haya sido triturada a un tamaño de partícula suficientemente pequeño para que pase a través de las aberturas de un tamiz normal de 35 mallas. Dicha celulosa triturada tiene la ventaja de que puede suspenderse fácil y uniformemente en el óxido



de propileno líquido sin tendencia substancial a que las partículas celulósicas fibrosas formen estera o se afiel tren en la suspensión o lodos para formar aglomerados. Además, mientras menores sean las partículas celulósicas individuales, mayor será el porcentaje ponderal de celulosa que pueda suspenderse satisfactoriamente en el medio formador de lodo de esta invención, hasta un límite de trabajo de aproximadamente 20% en peso de celulosa. La trituración puede lograrse mediante cualquier dispositivo de trituración adecuado, tal como por ejemplo molinos de cuhillas, molinos de martillos, molinos de bolas, batidores de papel, máquinas Jordan, molinos de frotamiento, y otros. Sin embargo, si se desea, pueden emplearse hilachos de algodón comunes desmenuzados, o pulpa de madera desmenuzada, o aún fibras cortas de algodón en vez de la celulosa triturada. Con la celulosa desmenuzada o las fibras cortas de algodón, sin embargo, la cantidad máxima de celulosa que puede suspenderse o transformarse a un lodo satisfactoriamente, sin encontrar formación excesiva de estera por las fibras del lodo, es del orden de aproximadamente 3.5% en peso de celulosa.

Son aplicables varios álcalis, incluyendo hidróxidos de metal alcalino, v.gr., hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, y bases orgánicas, v.gr., hidróxido de trimetilbencilamonio, hidróxido de dimetildibencilamonio, hidróxido de tetrametilamonio.

Son aplicables varios tipos de métodos de secado para secar los productos de hidroxipropilcelulosa de la presente invención, v.gr., secado en tambor, secado por

290190



aspersión, secado por vapor sobrecalentado, y secado por exturbador abierto a la atmósfera.

5 Se obtienen buenos resultados de conformidad con esta invención, utilizando una relación de diluyente/celulosa de 5-20, preferiblemente de 8-12, tanto en el periodo de celulosa alcalina como en el periodo de esterificación. Sin embargo, según se estableció anteriormente, no es necesario utilizar un diluyente en el periodo de esterificación. Se obtienen buenos resultados de
10 conformidad con esta invención, utilizando una relación de agua/celulosa de 0.1-4, preferiblemente de 0.1-1, en el periodo de celulosa alcalina, y de 0.1-2, preferiblemente de 0.1-1 en el periodo de esterificación. Como en la práctica convencional, el agua dada en la presente
15 en las relaciones de agua/celulosa, incluye el agua agregada como tal más el agua en el álcali, pero no incluye el agua en la celulosa (usualmente aproximadamente 5% con base en el peso seco de la celulosa). Aunque no hay relación superior de óxido de propileno/celulosa que pueda utilizarse durante el periodo de esterificación, normalmente esta relación será de 1-20, preferiblemente 2.5-12.

20 El orden en el cual se ponen en contacto los varios ingredientes entre sí en el periodo de la celulosa alcalina, no tiene importancia. Por ejemplo, el agua puede introducirse parcial o totalmente y/o el álcali puede introducirse también parcial o totalmente en el diluyente, antes de mezclarse con la celulosa. Por otra parte, si se desea, la celulosa puede mezclarse con el
30 diluyente, después de lo cual pueden añadirse el álcali



y el agua, ya sea separadamente en cualquier orden o juntos. Si se desea, el agua puede mezclarse parcial o totalmente con el diluyente, antes de mezclarse con la celulosa, después de lo cual pueden añadirse el álcali y cualquier agua adicional, ya sea juntos o separadamente en cualquier orden. Si se desea, el agua puede añadirse a la celulosa antes de mezclarse con el diluyente, o el agua puede distribuirse de cualquier manera entre el diluyente, la celulosa y el álcali. El álcali puede agregarse como cáustico sólido o en solución acuosa. Si se añade como cáustico sólido, se requiere tiempo adicional suficiente para que el cáustico se disuelva en el agua presente en el sistema. Un procedimiento utilizado a menudo comprende preparar una mezcla de diluyente-agua y suspender un peso dado de celulosa de contenido de humedad conocido en la misma, mientras se agita, después de lo cual se añade al sistema, mientras se continúa agitando, un peso predeterminado de una solución acuosa de álcali cáustico de concentración conocida. El tiempo del periodo de celulosa alcalina puede variar ampliamente dependiendo en gran parte de la temperatura. Preferiblemente, la temperatura de la mezcla de celulosa alcalina se mantendrá en aproximadamente 0°C-35°C. en todo un periodo de celulosa alcalina de aproximadamente 5 minutos a 3 horas.

El tiempo de esterificación de la temperatura pueden variar considerablemente dentro del alcance de la presente invención. Por lo tanto, por ejemplo, la reacción de esterificación puede realizarse a una temperatura de aproximadamente 20°C. a 150°C. durante



aproximadamente 15 minutos a 48 horas. Preferiblemente, la reacción de esterificación se realizará a una temperatura de aproximadamente $65^{\circ}\text{C}.$ - $95^{\circ}\text{C}.$, durante un periodo de aproximadamente 5-16 horas. El tiempo de la reacción de esterificación varía inversamente con la temperatura, siendo relativamente grande a bajas temperaturas, tal como por ejemplo $20^{\circ}\text{C}.$ y siendo substancialmente menor a temperaturas altas, tales como por ejemplo $150^{\circ}\text{C}.$

Según se describió anteriormente, la reacción de esterificación en la presente invención es exotérmica. Pueden utilizarse varios medios para controlar la temperatura incluyendo, v.gr., el empleo de un diluyente, condensador de reflujo sobre el recipiente de reacción, baño helado de enfriamiento, introducción por incrementos el óxido de propileno al recipiente de reacción, etc., o combinaciones de éstos.

Una de las ventajas notables de la presente invención es que es muy sencillo de recuperar y purificar el producto de hidroxipropilcelulosa. Al final de la reacción de esterificación, el producto de hidroxipropilcelulosa crudo aparece en la mezcla de reacción en una condición un poco hinchada, ya que esta hinchado, v.gr., por materiales tales como agua fría (a menos de aproximadamente $40^{\circ}\text{C}.$) y propilenglicol. Preferiblemente, por lo tanto, el primer paso en el procedimiento de purificación es separar el producto a partir de la mezcla de reacción, de modo que pueda purificarse más fácilmente. Un método preferido para la separación es añadir la mezcla de reacción a agua caliente vigorosamente agitada (preferiblemente a aproximadamente $85^{\circ}\text{C}.$ - $95^{\circ}\text{C}.$). Esto



precipita el producto de hidroxipropilcelulosa y se-
para por volatilización los materiales volátiles, que
se recuperan. Esto cambia al producto de una condición
un poco hinchada a un material granulado, fácilmente
5 manejable. Otro método de separación que se ha encon-
trado que funciona satisfactoriamente, involucra ha-
cer pasar vapor vivo a través de la mezcla de reacción,
seguido por lavado con agua caliente. Aquellos expertos
en el arte apreciarán que pueden utilizarse otras va-
10 rias técnicas para lograr esta separación. La purifi-
cación por lavado con agua caliente lleva al producto
de hidroxipropilcelulosa granulado a un contenido de
cenizas casi nulo. El lavado del producto granulado me-
diante formación de infusión y decantación, ha probado
15 ser muy conveniente. Por supuesto, puede utilizarse tam-
bién cualquiera de los procedimientos de lavado a contra-
corriente usuales. Preferiblemente, la temperatura del
agua de lavado será por lo menos de 70°C, y más especí-
ficamente se prefiere que la temperatura del agua de
20 lavado sea por lo menos de 85°C. Si la temperatura del
agua de lavado es demasiado baja, el producto no se se-
para tan fácilmente a partir de la misma.

Uno de los materiales utilizados en el procedi-
miento presente es un álcali que es un agente hincha-
25 dor y un catalizador para la reacción. En la etapa de
purificación, después de que se ha completado la reac-
ción de esterificación, debe separarse este álcali. Pue-
da separarse como tal mediante lavado con agua calien-
te. Sin embargo, se ha encontrado que es más convenien-
30 te neutralizar el álcali y eliminar por lavado las sa-

250193

7 FEB 

les resultantes. Como agentes de neutralización pueden utilizarse cualesquiera de los ácidos comunes, v.gr., ácidos fosfóricos, acético, clorhídrico, sulfúrico o nítrico. Se han obtenido los mejores resultados con ácidos fosfórico y acético, debido a que puede obtenerse mejor control con estos ácidos. La neutralización puede realizarse sobre la mezcla de reacción cruda o sobre la hidroxipropilcelulosa precipitada.

Se conoce bien en el arte la forma de obtener un éter de celulosa soluble en agua, de casi cualquier viscosidad deseada dentro de una escala muy amplia de viscosidades, y las técnicas usuales son aplicables en la presente invención. La reducción de viscosidad puede realizarse en varias etapas, v.gr., sobre el material celulósico antes de cualquier tratamiento de conformidad con esta invención, durante la reacción de esterificación, sobre el producto de hidroxipropilcelulosa crudo o sobre el producto de hidroxipropilcelulosa purificado final. Los agentes de reducción de viscosidad adecuados incluyen los hipohalogenitos, tales como los hipobromitos, hipocloritos e hipoyoditos de metal alcalino, peróxidos, tales como peróxido de hidrógeno, y peróxidos de metal alcalino; peryodatos, tales como los peryodatos de metal alcalino; y permanganatos. Los hipocloritos metálicos, tales como los hipocloritos de metal alcalino y de metal alcalino-térreo, son los que se utilizan ordinariamente, pero si se desea, pueden utilizarse otros hipocloritos inorgánicos, tales como hipoclorito de amonio. El hipoclorito preferido generalmente es hipoclorito de sodio, principalmente debido

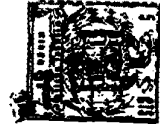


a su disponibilidad comercial. La cantidad de hipoclori
to que se utiliza depende de la viscosidad deseada del
producto final y del tiempo de tratamiento, y esta can
tidad puede expresarse en términos del contenido de
5 cloro disponible del hipoclorito. La cantidad de hipoclorito que se utiliza será normalmente suficiente para proveer aproximadamente 0.1%-6% de cloro disponible, con base en la celulosa empleada.

10 Pueden utilizarse también catalizadores de oxidación convencionales durante la reducción de viscosidad, v.gr., sales de cobalto, magnesio, fierro, etc.

15 Por supuesto, dos variables que afectan la reducción de viscosidad son el tiempo de tratamiento y la concentración del agente de reducción de viscosidad o la relación del agente de reducción de viscosidad a éter de celulosa. El tiempo de tratamiento y la concentración del agente de reducción de viscosidad varían inversamente. También, la temperatura llevada mejora la eficiencia y velocidad de reducción de viscosidad.
20 Aunque son aplicables temperaturas de reducción de viscosidad que están fuera de la escala de 40°C-100°C, son menos prácticas. Por lo tanto, puede obtenerse cualquier viscosidad necesaria. Generalmente, la viscosidad de la hidroxipropilcelulosa para la mayor parte de los usos variará de una viscosidad, en una proporción
25 al 5%, de aproximadamente 25 cp. hasta una viscosidad en una solución al 1%, de aproximadamente 3000 cp.

30 Ya que son bien conocidas en el arte, muchas de las variables descritas en la presente se describen por claridad y complemento, y no como limitaciones sobre



la presente invención. Esto se aplica a variables tales como, v.gr., tiempo y temperatura del periodo de celulosa alcalina y de eterificación, el orden de adición de los reactivos, el tipo de material celulósico utilizado y su estado físico, la viscosidad de la hidroxipropilcelulosa, la reducción o control de viscosidad, el álcali utilizado y su concentración.

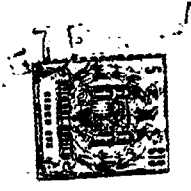
Ya que pueden hacerse muchas modalidades aparente y ampliamente distintas de esta invención sin apartarse del espíritu y alcance de la misma, debe comprenderse que la invención no se limita a sus modalidades específicas, excepto según se definen en las cláusulas anexas.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 8 de Febrero de 1.963, bajo el número 257.061, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para preparar hidroxipropilcelulosa, que comprende mezclar material celulósico, álcali y agua, en presencia de óxido de propileno líquido como



diluyente y después esterificar dejando reaccionar el óxido de propileno con la celulosa alcalina.

5 2.- El procedimiento de conformidad con la cláusula 1, en donde la esterificación se realiza hasta un M.S. por lo menos de 2.

 3.- El procedimiento de conformidad con la cláusula 1 ó 2, en donde el exceso del líquido se separa a partir de la celulosa alcalina antes de la esterificación.

10 4.- El procedimiento de conformidad con cualquiera de las cláusulas anteriores, en donde el exceso del líquido se separa a partir de la celulosa alcalina, a una relación de prensado de 2.5 a 8, antes de la esterificación.

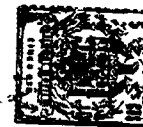
15 5.- El procedimiento de conformidad con cualquiera de las cláusulas anteriores, en donde el exceso del líquido se separa de la celulosa alcalina, a una relación de prensado de 3.5-5, antes de la esterificación.

20 6.- El procedimiento de conformidad con cualquiera de las cláusulas anteriores, en donde la esterificación se realiza en presencia de un diluyente.

 7.- El procedimiento de conformidad con la cláusula 6, en donde el diluyente es hexano.

25 8.- El procedimiento de conformidad con la cláusula 1 ó 2, en donde el exceso de óxido de propileno se deja en la celulosa alcalina, y la esterificación se realiza en presencia del exceso de óxido de propileno como diluyente.

30 9.- El procedimiento de conformidad con cualquiera de las cláusulas anteriores, en donde la relación



de álcali/celulosa es de 0.02 a 0.5, la relación de agua/celulosa en el periodo de celulosa alcalina es de 0.1 a 4, y el periodo de esterificación de 0.1 a 2.

5 10.- El procedimiento de conformidad con cualquier una de las cláusulas anteriores, en donde la relación de álcali/celulosa es de 0.05-0.15, y la relación de agua/celulosa es de 0.1-1.

11.- Un procedimiento para preparar hidroxipropilcelulosa.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de veintisiete hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, - 7 FEB 1954

P. A.

[Handwritten signature]
Liberto de...
Por...

296196