

311092

P.- 28.720

Nº 3386

Case Stidham 1

HL Case Nº 13567

9 ABR. 1965



9 ABR. 1965

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
formulada el 27 de marzo de 1.965, con el núm. 311.092

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de HERCULES POWDER COMPANY, entidad norteamericana,
establecida en 910 Market Street, Wilmington, Delaware, Es-
tados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR HIDROXIETILCELULOSA "

La presente invención se refiere a procedimientos
en suspensión para preparar hidroxietilcelulosa.

Se sabe preparar hidroxietilcelulosa agitando par
tículas de un material celulósico en suspensión que consta
5 de álcali, agua, un agente hidroxietilante y alcohol butíli-
co terciario. También se sabe utilizar alcohol isopropílico
como dispersante en lugar del alcohol butílico terciario, -
pero no en mezcla con él. Si se utiliza alcohol isopropíli-
co, los éteres tienen propiedades en disolución que son -
10 aproximadamente las mismas que cuando se utiliza alcohol bu
tílico terciario, pero la eficiencia de eterificación del -

3 1 1 0 9 2



procedimiento es sustancialmente inferior.

Según la invención, un procedimiento mejorado para preparar hidroxietilcelulosa por el procedimiento en suspensión está caracterizado porque el alcohol butílico terciario dispersante contiene entre 2% y 25% en peso de alcohol isopropílico. Esta mezcla tiene dos ventajas inesperadas: da al producto sustancialmente mejores propiedades "en disolución" que las que dan tanto el alcohol isopropílico como el alcohol butílico terciario sólo, y una eficiencia de eterificación que es por lo menos tan buena como la que se obtiene cuando el dispersante es alcohol butílico terciario sólo.

La mezcla de dispersantes consta preferiblemente de 5 hasta 10% en peso de alcohol isopropílico, ya que este margen de proporción da un producto que tiene las mejores propiedades.

La forma de llevar a cabo varias realizaciones de la invención es ilustrada por medio de los siguientes ejemplos, en los que las proporciones son en peso, a no ser que se indique otra cosa. Debe señalarse que las condiciones del procedimiento utilizadas pueden ser variadas de acuerdo con lo que generalmente se sabe con respecto a los procedimientos en suspensión para preparar hidroxietilcelulosa, ya que las condiciones conocidas son aplicables al procedimiento mejorado según la invención.

Al determinar las "propiedades en disolución" de la hidroxietilcelulosa producida en los ejemplos, se utilizan según la práctica conocida las características de sus disoluciones acuosas a las que se hace referencia como "fibras", "turbidez" y "tanto por ciento de insolubles". Las



definiciones de estas propiedades y las descripciones de -
la forma en que se determinan o se miden siguen a los ejem-
plos que se exponen más abajo. En los ejemplos, IPA es al-
cohol isopropílico, TBA es alcohol butílico terciario, HEC
5 es hidroxietilcelulosa, EO es óxido de etileno, V es muy,
Sl es ligeramente. Ha de indicarse también que el término
"M.S" se refiere al número medio de moles de reaccionante
que está combinado con la celulosa para cada unidad de an-
hidroglucosa. Cada una de estas unidades contiene tres gru-
10 pos hidroxilo, pero esto no significa que el M.S. de éteres
de hidroxialcoholcelulosa no pueda exceder de tres, porque
cada vez que se introduce el grupo hidroxialcohol en la mo-
lécula de celulosa, se forma un grupo hidroxilo adicional,
que es por sí mismo capaz de hidroxialcoholación. Por lo -
15 tanto pueden formarse cadenas laterales de considerable lon-
gitud, y el grado en que el M.S. puede exceder de tres depen-
del del grado en que se formen tales cadenas laterales.

Un procedimiento típico utilizado en los ejemplos
que siguen comprende añadir alcohol isopropílico, alcohol -
20 butílico terciario, agua, disolución acuosa de hidróxido de
sodio y material celulósico a un dispositivo de reacción, -
calentar el dispositivo de reacción hasta 30 °C, y mantener
lo a esa temperatura durante 30 minutos, y añadir óxido de
etileno. La temperatura se eleva después hasta 50 °C durante
25 un periodo de 30 minutos y se mantiene a esa temperatura du-
rante 90 minutos, después se eleva hasta 80 °C y se mantiene
durante 30 minutos. Se enfrió el dispositivo de reacción, se
neutralizó el hidróxido de sodio y el producto de hidroxietil-
celulosa resultante fué purificado con acetona acuosa al 80%,
30 se deshidrató con acetona al 100% y se secó. En estos ejemplos,

3 1 1 0 9 2



las distintas relaciones con respecto a la celulosa seca en partes en peso fueron: relación dispersante/celulosa, 10'4/1, relación NaOH/celulosa, 0'32/1, y relación agua/celulosa - 1'8/1.

5 Todas las viscosidades se midieron con un viscosímetro Brookfield Synchro-Lectric LVF normal, sobre 2 disoluciones acuosas a 25 °C, a menos que se indique otra cosa. La cantidad utilizada de cada uno de los dispersantes en la mezcla dispersante se define como tanto por ciento en peso de -
10 dicha mezcla. Más detalles aparecen en la siguiente Tabla 1.

311092

311092



<u>Ejemplo</u>	<u>% en peso</u>		<u>Ejes</u>	<u>Eficacia del EO (%) (b)</u>
	<u>IPA</u>	<u>TBA</u>		
1	0	100.00		66.8
2	1.05	98.95		66.3
3	2.10	97.90		65.6
4	7.85	92.15		62.8
5	10.00	90.00		62.4
6	100.00	0		49.7
7	10.00	90.00		63.5

(a) Con relación a la celul

(b) Eficacia del EO = $\frac{100 \times \text{Moles}}{\text{Moles}}$



A partir de los ejemplos precedentes, se verá fácilmente que el procedimiento de la presente invención da hidroxietilcelulosa que tiene propiedades en disolución sustancialmente superiores a las de los productos preparados por los métodos de la técnica anterior, y al mismo tiempo permite una eficacia de esterificación comparable a la que se obtiene en el mejor procedimiento conocido de la técnica anterior.

Los ejemplos precedentes son solamente con fines de ilustración y pueden ser variados considerablemente dentro del objeto de la presente invención según las enseñanzas de la técnica anterior, como apreciará el técnico.

La cantidad de alcohol isopropílico de la mezcla de alcohol isopropílico-alcohol butílico terciario es importante, y se expresa aquí en forma de tanto por ciento en peso de la mezcla total de alcohol isopropílico-alcohol butílico terciario. La mejora en las propiedades en disolución no es tan alta como cuando se utiliza menos de aproximadamente el 2% de alcohol isopropílico, y la eficacia de esterificación comienza a disminuir bastante bruscamente cuando la cantidad de alcohol isopropílico excede de aproximadamente el 25%. El margen preferido es de aproximadamente 5% - 10% de alcohol isopropílico.

Puede utilizarse cualquier agente hidroxietilante, incluyendo, por ej., óxido de etileno, glicida, epiclorhidrina, monóxido de butadieno, etileno clorhidrina y similares, y mezclas de ellos.

Aunque la presente invención es aplicable a la preparación de éteres de hidroxietilcelulosa que son solubles en alcali acuoso, así como también a los que son solubles en



agua, la mayor cantidad, con mucho, de los éteres de hidroxietilcelulosa utilizados hoy día son solubles en agua. Desde luego, la solubilidad de tales éteres depende de su valor M.S. Generalmente, aquellos éteres de hidroxietilcelulosa que tienen un M.S. de menos de aproximadamente 1'0 se consideran como solubles en álcali, y los que tienen un M.S. de aproximadamente 1 y mayor se consideran como solubles en agua. Se ha encontrado que, para la mayoría de los usos es más aplicable un margen de M.S. de aproximadamente 1'0 - 3'5, y preferiblemente 1'5 - 2'5.

En general, la cantidad de dispersante (es decir, mezcla de alcohol isopropílico-alcohol butílico terciario), puede ser de aproximadamente 2 a 50 partes por parte de celulosa, preferiblemente de aproximadamente 7-25 partes por parte de celulosa. El dispersante puede añadirse en la forma anhidra, o puede añadirse en la forma acuosa. Desde luego, si se añade en la forma acuosa, han de tomarse las medidas oportunas para que la mezcla de reacción tenga la cantidad total deseada de agua.

Por razones económicas, el álcali empleado usualmente será hidróxido de sodio. Sin embargo, son adecuados cualesquiera hidróxidos alcalinos fuertes incluyendo hidróxido de potasio. Puede utilizarse cualquier cantidad de álcali, en tanto no haga al producto de hidroxietilcelulosa soluble en la mezcla de reacción. Usualmente, la relación álcali/celulosa será de aproximadamente 0'05-10, y preferiblemente de 0'2-0'5 partes por parte de celulosa.

Usualmente, la relación agua/celulosa será de aproximadamente 1'2-2'5, y preferiblemente de 1'6-2 partes por parte de celulosa.

3 1 1 0 9 2



Como se comprenderá en la técnica, las temperaturas de reacción y otras condiciones para la reacción de hidroxietilación pueden ser variadas dentro de amplios límites. Por ejemplo, la temperatura de la reacción de esterificación puede ser de aproximadamente 20 °C-150 °C, y la duración de la reacción puede variarse correspondientemente siendo relativamente prolongada a una baja temperatura, y sustancialmente más corta a una temperatura alta. La temperatura de reacción preferida es de aproximadamente 30 °C-80 °C.

Como se ha indicado anteriormente, el producto de hidroxietilcelulosa de la presente invención se obtiene sustancialmente en la misma forma en partículas que el material celulósico de partida. El producto se recoge de una manera sencilla, simplemente escurriendo, centrifugando, comprimiendo, o cosa similar, el medio de reacción. El producto se purifica fácilmente neutralizando el álcali y lavando con una sustancia no disolvente para el producto, por ejemplo acetona acuosa al 70%-80%. El producto purificado puede secarse después, preferiblemente a menos de aproximadamente 90 °C.

El material celulósico puede ser cualquier materia prima apropiada, tal como algodón químico, borra de algodón, o pasta de madera del tipo que se utiliza convencionalmente en reacción química. El material celulósico puede secarse en masa, secarse en láminas, tratarse previamente por álcali, o prepararse de otra manera para su reducción a partículas del tamaño deseado. El material celulósico puede molerse en un molino de frotamiento o dispositivo similar hasta el tamaño de partícula deseado, o puede ser desmenuzado, mullido o esponjado, o subdividido de otra forma. En cualquiera de estas formas, el material celulósico está en forma de partículas -



adecuada para los fines de esta invención.

Las "fibras", tal y como aquí se exponen, se midieron por el siguiente procedimiento:

La clasificación de la fibra está basada en un conjunto arbitrario de valores normalizados conocidos en esta técnica. La escala para las fibras es como sigue, haciéndose mejor la calidad de la disolución a medida que disminuye el número de clasificación de la fibra.

	<u>Calidad de la disolución</u>	<u>Clasificación de la fibra</u>
10	La peor	5 +
	Mejor	5
	Mejor	4
	Mejor	3
15	La mejor	2 +

Como se deducirá de la anterior Tabla 1, la turbidez se midió simplemente por observación visual.

El "tanto por ciento de insolubles" se determinó tamizando una disolución acuosa al 1%-2% de la hidroxietilcelulosa a través de un tamiz de 44 micras de abertura de malla. Cualquier material que no pasó a través del tamiz se clasificó como insolubles.

Se empleó el siguiente procedimiento:

1. Obtener un peso tara en el tamiz de 44 micras de abertura de malla.

2. Sujetar el tamiz con un soporte de abrazadera y anillo.

Colocar una boquilla de agua en el interior del tamiz, de modo que el agua sea rociada tangencialmente a través



del tamiz. El agua debe lavar todo el tamiz.

3. Verter lentamente la disolución de hidroxietilcelulosa en agua a través del tamiz.

4. Secar el tamiz durante 1/2 hora a 105 °C. En -
5 friar y pesar.

5. Cálculo

Peso del residuo en el tamiz x 100

% de insolubles = -----

Peso de muestra seca que estaba en la
10 disolución

Como pueden hacerse muchas realizaciones evidentes y ampliamente diferentes de esta invención sin separarse del espíritu y alcance de la misma, ha de entenderse que la invención no está limitada a las realizaciones específicas de la misma, excepto como se define en las reivindicaciones anexas.
15

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 23 de abril de 1.964 bajo el núm. 362.193, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.
20

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:
25

1.- Procedimiento para preparar hidroxietilcelulosa agitando partículas de un material celulósico en una mezcla de álcali, agua, agente hidroxietilante, y alcohol butílico terciario como dispersante líquido, caracterizado porque el
30

3 1 1 0 9 2



9 ABR 1965

dispersante contiene entre 2% y 25% en peso de alcohol isopropílico.

2.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, caracterizado además porque la mezcla de alcohol isopropílico y alcohol butílico terciario consta de aproximadamente 5% - 10% en peso de alcohol isopropílico.

3.- Procedimiento para preparar hidroxietilcelulosa. Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P.A.

9 ABR 1965

Alberto de Eizaburu
Pat. Redon.

RAP. 11.00