

336433

P.- 34.209

Nº 7444 Klug Case 19

HL Nº 19361

4 FEB.



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de HERCULES INCORPORATED, entidad norteamericana, establecida en 910 Market Street, Wilmington, Delaware, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN PRODUCTO SOLUBLE EN AGUA"

La presente invención se refiere a productos mejorados y a un procedimiento para prepararlos, y más particularmente al producto de reacción soluble en agua de (1) celulosa, (2) óxido de propileno, y (3) un agente de aminoalquilación, y al procedimiento para preparar dicho producto.

La solicitud copendiente Serie No. 257.064,



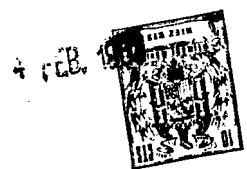
describe y reivindica una hidroxipropilcelulosa novedosa y un procedimiento para prepararla. Sorprendentemente, la hidroxipropilcelulosa de dicha solicitud copendiente, tiene las siguientes características deseables:

- 5 (1) soluble en agua fría
(2) Insoluble en agua caliente
(3) Termoplástica
(4) Soluble en un gran número de solventes orgánicos polares
10 (5) Contenido de humedad de equilibrio bajo.

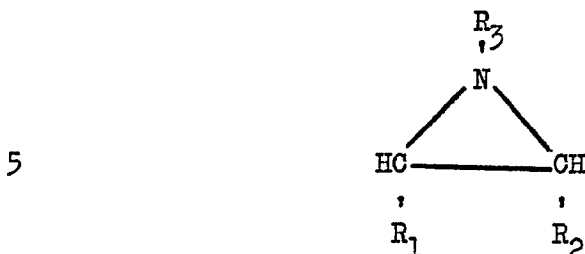
La insolubilidad en agua caliente es una característica muy deseable de un punto de vista de proceso, debido a que permite la purificación del producto con agua, en lugar de materiales orgánicos mucho más costosos, sin embargo esta propiedad es una desventaja porque excluye aquellos usos en donde el producto debe permanecer en solución a una temperatura elevada. Además, en varios de estos usos, el producto debe permanecer en solución a un pH bajo, así como también a una temperatura elevada.

20 Obviamente entonces, sería altamente deseable proveer un producto que (a) poseyera tantas como sean posibles de las propiedades deseables de 1, 3, 4 y 5 anteriores, (b) sea soluble en agua caliente a un pH bajo, (c) sea insoluble en agua caliente a un pH elevado.

25 Se ha encontrado de conformidad con la presente invención, que un producto que tiene las propiedades establecidas en el párrafo inmediatamente precedente, es obtenido haciendo reaccionar conjuntamente en presencia de álcali acuoso (1) celulosa, (2) óxido de propileno, y (3)
30 un compuesto (algunas veces denominado más adelante como



un "agente de aminoalquilación") que tiene la fórmula:



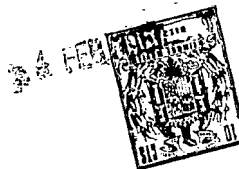
10 en donde R_1 y R_2 representan cada uno un miembro seleccionado del grupo que consiste del átomo de hidrógeno, los radicales metilo- y etilo, y en donde R_3 representa un miembro seleccionado del grupo que consiste del átomo de hidrógeno, los radicales metilo-, etilo-, fenetilo-, aminoetilo-, cianoetilo-, hidroxietilo-, hidroxipropilo-, acetilo-, y $-COOC_2H_5$.

15 Cuando los grupos R_1 , R_2 y R_3 en la fórmula anterior son cada uno hidrógeno, el compuesto es etilenimina. Por razón de claridad y conveniencia, y debido a que la etilenimina es un agente típico de aminoalquilación para emplearse en la presente invención, de aquí en adelante la presente invención será descrita en su mayor parte con referencia a etilenimina.

20 En vista del arte anterior, el solicitante se sorprendió mucho al descubrir que tenía lugar esta reacción. El arte anterior enseña que las bases tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio no abren el anillo de etilenimina; en efecto, la etilenimina se deposita sobre pastillas de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio para inhibir su polimerización. Fournier (Ann. Chim. 7, 75-127, 1952, CA 47, 1611d) fue incapaz de obtener reacción entre la etilenimina y la celulosa alcalina hecha a

30

336433



partir de hidróxido de sodio al 30%. Montegudet (Compt. rend. 242, 1988-2000, 1956, CA 50, 11662a) fue incapaz de obtener reacción entre etilenimina y celulosa, o entre etilenimina e hidroxietilcelulosa, aún a temperaturas tan elevadas como 100°C. Empleando condiciones substancialmente iguales que aquellas de la presente invención, incluyendo un medio de reacción alcalino, acuoso que contiene un diluyente, ni el solicitante fue capaz de obtener ninguna reacción apreciable (1) entre etilenimina y celulosa, (2) entre etilenimina e hidroxietilcelulosa, o (3) entre etilenimina, óxido de etileno y celulosa.

Los siguientes ejemplos ilustran varias formas de realizar la presente invención, pero estos ejemplos no están destinados a limitar la invención más allá del alcance de las cláusulas anexas. En los ejemplos y cualquier parte en la presente, a menos que se indique otra cosa, el porcentaje, las partes y las relaciones están en peso, y todas las viscosidades se determinaron con un viscosímetro Synchron-Electric LVF Brookfield, normal, empleando soluciones acuosas del producto de derivado de celulosa de las concentraciones especificadas, y a 25°C. La substitución molecular de aminoetilo (S.M.) de los productos, se calculó a partir del contenido de nitrógeno determinado por el método de Kjeldahl, y la substitución molecular de hidroxipropilo se determinó mediante el método terminal con metilo. El método terminal con metilo se reporta en Lemieux y Purves, empezando en la página 485, Volumen 25B, 1947, de Canadian Journal of Research.

En estos ejemplos, la medida de la solubilidad en agua caliente de los productos derivados de celu

A 4 FEE



sa se obtuvo a partir de la temperatura de opacidad. Este valor para la temperatura de opacidad se obtuvo elevando la temperatura de una solución acuosa al 2% del producto, al regimen de 1°C. - 2°C. por minuto. Esto se hizo en un tubo de ensayo, en donde se sumergió un termómetro. La temperatura más baja a la cual se hizo opaca la solución, se registró como la temperatura de opacidad.

El siguiente procedimiento fue utilizado en los ejemplos 1 a 11 más adelante.

Se agitó durante 1 hora, una mezcla de una parte de celulosa (linters de algodón), 0,1 parte de NaOH, 0,4 partes de agua, 2 partes de alcohol butílico terciario, y 9 partes de heptano. Después se añadieron 3 partes de óxido de propileno y la cantidad indicada de etilenimina (Cuadros 1 y 2 más adelante), y la mezcla se calentó a presión elevada y a 70°C., durante 16 horas. La mezcla de reacción se enfrió después, y el exceso de licor se filtró. Se hizo pasar vapor a través de la torta del filtro para expulsar el heptano residual. La torta del filtro se agitó después en agua caliente (aproximadamente 90°C.), y el pH se disminuyó a aproximadamente 9 con H₃PO₄ al 85%. El producto se lavó concienzudamente con agua caliente (aproximadamente a 90°C.), y se secó a aproximadamente 120°C. El producto tuvo una substitución molecular de hidroxipropilo de aproximadamente 4, y la substitución molecular de aminoetilo indicada (Cuadros 1 y 2 más adelante). Detalles adicionales aparecen en los Cuadros 1 y 2 a continuación.

336433



C U A D R O 1

Efecto de la Substitución Molecular de Aminoetilo por Solubilidad en Agua Caliente a pH de 5, 7 y 9

Ejemplo	Substitución molecular de aminoetilo (1)	Relación de etilenoamina/celulosa.	Viscosidad 2) cps.	Temperatura de 2) 30 (2) °C	Opacidad pH 5
1	Cero (control)	cero	150	43	40
2	0,075	0,070	183	43	88
3	0,08	0,042	142	47	>95
4	0,16	0,085	168	42	>95
5	0,40	0,21	134	42	>95
6	0,89	0,635	161	43	>95
7	1,02	0,85	44	43	>95

(1) La substitución molecular de hidroxipropilo fue de 4,0 en todos los Ejemplos.

(2) No se opacó a 95°C., la temperatura máxima de la prueba, es el significado de todos los valores "mayores de 95°C."

15.9.67.

330433

330433

Efecto de la Substitución Molecular de Aminoetilo por Solubilidad e

<u>Ejemplo</u>	<u>Substitución mole- cular de aminoetilo⁽¹⁾</u>	<u>Relación de etileni- mina/celulosa.</u>
1	Cero (control)	cero
2	0,075	0,030
3	0,08	0,042
4	0,16	0,085
5	0,40	0,21
6	0,89	0,635
7	1,02	0,85

(1) La substitución molecular de hidroxipropilo fue de 4,0

(2) No se opacó a 95°C., la temperatura máxima de la pruet
"mayores de 95°C."

336433

13.9.67.



U A D R O 1

lidad en Agua Caliente a pH de 3, 7 y 9

i-	Viscosidad 2% cps.	Temperatura de Opacidad		
		9	7	3
	150	43	43	40
	188	43	45	88
	142	43	55	>95
	168	42	82	>95
	134	42	>95	>95
	161	43	>95	>95
	44	43	>95	>95

de 4,0 en todos los Ejemplos.

a prueba, es el significado de todos los valores

336433

C U A D R O 2

Efecto de la substitución molecular por Solubilidad en Agua Caliente a pH de 2 - 10.

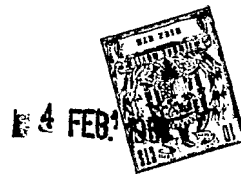
Ejemplo	Substitución molecular de aminoetilo(1)	Relación de etilenimina/celulosa.	Temperatura de Opacidad, 20. (2)											
			2	3	4	5	6	7	8	9	10			
8	Cero (control)	cero	40	40	40	40	43	43	43	43	43	43	43	43
9	0,08	0,042	>95	>95	>95	>95	84	59	46	43	43	43	43	43
10	0,16	0,085	>95	>95	>95	>95	>95	75	49	43	43	43	43	43
11	0,40	0,021	>95	>95	>95	>95	>95	>95	53	41	41	41	41	41

(1) La substitución molecular de hidroxipropilo fue de aproximadamente 4 en todos los ejemplos.

(2) No se opacó en 95°C., la temperatura máxima de la prueba, es el significado de todos los valores "mayores de 95°C."

336433





Los datos en el cuadro 1 muestran el efecto de la substitución molecular de aminoetilo por solubilidad en agua caliente según se midió por medio de la temperatura de opacidad sobre una amplia escala de substitución molecular de aminoetilo (0,075-1,02), y a los niveles representativos de pH (3, 7 y 9), mientras que los datos del cuadro 2 dan el mismo tipo de ilustración para una escala de substitución molecular de aminoetilo en la parte media de la escala anterior, sobre la escala amplia de pH anterior, y a varios valores intermedios de pH.

A partir de los datos en los cuadros 1 y 2 anteriores, es fácilmente aparente que a medida que se incrementa la substitución molecular de aminoetilo (1) la temperatura a la cual el producto es soluble en agua caliente se incrementa substancialmente a un pH muy bajo de 2 (y ésto también se aplicaría a valores de pH menores) y (2) el pH al cual el producto permanece soluble en agua caliente, también se incrementa. El efecto de la substitución molecular de aminoetilo por solubilidad en agua caliente, es el más rápido a la escala de pH menor de 2-6, empieza disminuyendo en rapidez a pH de 6, y es substancialmente nulo a pH de 9.

De esta manera, una ventaja notable de la presente invención es que provee un producto que tiene excelente solubilidad en agua caliente sobre una amplia escala de pH, y que aún es insoluble en agua caliente a un pH elevado. La primera propiedad es muy benéfica en empleos del producto, y la última propiedad es muy benéfica en la purificación del producto. Por ejemplo, el producto es particularmente adecuado para aquellos usos en los cuales

4 FEB.



debe permanecer en solución a temperaturas elevadas y a
pHs de aproximadamente 7 y menores. Estos incluyen usos
tales v.gr. como algunos procedimientos para la separa-
ción de sólidos a partir de líquidos, en donde se emplea
5 un floculante para ayudar a la separación. Al mismo tiempo
el producto es especialmente atractivo debido a que es in
soluble en agua caliente a un pH elevado (v.gr. pH de
aproximadamente 8 ó 9 y superior) y, por lo tanto, puede
purificarse a muy bajo costo durante la preparación sim-
10 plemente mediante lavado con agua caliente.

Además de proveer un producto de propiedades
de solubilidad en agua caliente grandemente mejoradas, el
procedimiento de la presente invención también incrementa
substancialmente la termoplasticidad del producto. El efec-
15 to de la substitución molecular de amino-etilo por termo-
plasticidad se determinó como sigue bajo la aplicación de
calor y presión en un probador de flujo de baquelita de
Olsen. Este es un dispositivo de prueba normal ampliamen-
te usado en la industria de los plásticos. Se describe en
20 el método D569-46A STM (normas de la ASTM, 1958, parte 9,
página 393). Este dispositivo es quizás más a menudo men-
cionado en el arte como el probador de flujo de Tinius
Olsen. El producto se trituró a un polvo fino, y se acondi-
cionó sobre CaCl_2 , y por lo tanto se secó substancial-
25 mente de manera completa cuando se probó. Se formaron pas-
tillas cilíndricas de 9,5 x 9,5 mm. a partir de este pol-
vo en una máquina pastilladora. La pastilla se colocó en
el probador de flujo de Tinius Olsen, y se midió su flujo
plástico bajo las condiciones mostradas en el cuadro 3
30 más adelante. Los productos en el cuadro 3 sobre los cua-

336433



les se determinaron las propiedades de flujo termoplástico, se prepararon bajo las mismas condiciones establecidas anteriormente para preparar los productos de los ejemplos 1 a 11.

5

CUADRO 3.

Flujo Termoplástico

Ej.	Aminoetilo (1)	Flujo a 35 kg/cm ² y a 120°C.
	S.M	<u>mm/2 min.</u>
10	12 Cero (Control)	2,8
	13 0,12	10,2
	14 0,15	12,2
15	15 0,19	21,8
	16 0,23	23,8
	17 0,37	27,1

20 (1) La substitución molecular de hidroxipropilo fue de aproximadamente 4 en todos los ejemplos.

Otra propiedad importante e inesperada de los productos de la presente invención, es las relaciones de temperatura-viscosidad de sus soluciones acuosas. Esta relación puede estudiarse por medio del viscoamilógrafo de Brabender, que registra la viscosidad continuamente a medida que la temperatura se eleva de 25°C. a 97°C. el régimen de 1,5°C. por minuto. Con la hidroxipropilcelulosa existe una disminución normal en la viscosidad a medida que se incrementa la temperatura seguida por una desaparición

30
13.9.67.

336433



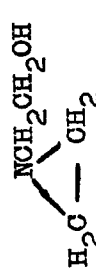
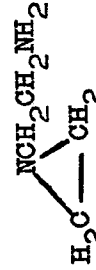
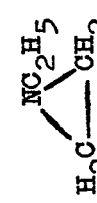
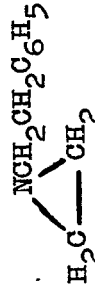
ción brusca de la viscosidad a aproximadamente 40°C.-45°C.,
la temperatura a la cual ocurre la precipitación. En con-
traste con esto, particularmente a los niveles menores de
pH, la curva de temperatura-viscosidad de los productos
5 de la presente invención, tendrá el siguiente comporta-
miento. A medida que se eleva la temperatura, existe pri-
mero una caída en la viscosidad, tal como ocurre normal-
mente con soluciones poliméricas de peso molecular eleva-
do. Sin embargo, a cierta temperatura intermedia, (v. gr.,
10 en la escala de aproximadamente 50°C. a 70°C.) la viscosi-
dad se incrementa, y la escala de temperatura de 60°C.-
80°C., la viscosidad es mucho mayor que a temperatura am-
biente. Aunque estas curvas sobre los productos de la pre-
sente invención generalmente atravesarán por un máximo y
15 después caerá la viscosidad, en muchos casos a una tempe-
ratura de aproximadamente 97°C. (la temperatura más eleva-
da en las pruebas) la viscosidad es aún substancialmente
mayor que a temperatura ambiente. Por supuesto, estas cur-
vas de temperatura-viscosidad dependen un poco de propie-
dades tales como los valores de sustitución, pH y visco-
sidad inicial del producto.

Se emplearon varios otros reactivos de confor-
midad con la presente invención, para tomar el lugar de
la etilenimina, y dieron productos que tienen substancial-
25 mente las propiedades mejoradas descritas anteriormente.
Las condiciones empleadas en la preparación y prueba de
estos productos, fueron substancialmente las mismas que
aquellas empleadas con respecto a los ejemplos anteriores.
El cuadro 4 que se da a continuación da detalles adiciona-
30 les.

336433

CUADRO 4

Varios Reactivos

Ej.	REACTIVO		Fórmula	Relación de Reactivo/celulosa.	Substitución molecular de noetilo (1)	Temperatura de opacidad, °C. (2)
	Nombre					
18	N-(2-hidroxietil) aziridina			0,05	0,067	43 48 55
19	"		"	0,10	0,073	42 52 >95
20	"		"	0,20	0,23	43 88 >95
21	N-(2-aminoetil) aziridina			0,05	0,043	44 79 >95
22	"		"	0,10	0,091	46 >95 >95
23	"		"	0,25	0,22	46 >95 >95
24	N-etil aziridina			0,10	0,063	44 61 75
25	N-feniletil aziridina			0,10	0,029	44 44 46
26	"		"	0,25	0,034	38 61 85



336433

CUADRO 4 (Cont.)

Varios Reactivos

Ej.	Nombre	REACTIVO	Fórmula	Relación de Reactivo/celulosa.	Substitución molecular de aminoetil	Temperatura de opacidad, °C. (2)	pH
27	N-(2-cianoetil) aziridina		$ \begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array} $	0,10	0,064	44	55
28	1,2-propilenoimina		$ \begin{array}{c} \text{HN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} $	0,05	0,014	43	45
29	"		"	0,10	0,037	42	48

636453





(1) La sustitución molecular de hidroxipropilo fue de aproximadamente 4 en todos los ejemplos.

(2) No se opacó a 95°C., la temperatura máxima de la prueba es el significado de todos los valores "mayores de 95°C."

Debido al hecho de que es posible encadenamiento en los productos de esta invención, teóricamente no existe limitación con respecto al valor de sustitución máximo de hidroxipropilo, y al valor de sustitución aminoalquilo. Los valores de sustitución de aminoalquilo empleados normalmente, serán de aproximadamente de 0,01 a 3, preferiblemente de 0,05 a 1. Los valores de sustitución de hidroxipropilo empleados, son los mismos que aquellos en la solicitud copendiente antes identificada. Esto es, la sustitución molecular de hidroxipropilo debe ser por lo menos de 2, preferiblemente de 3 a 10, preferiéndose específicamente 4.

El análisis de los productos de la presente invención, ha mostrado que el nitrógeno se encuentra presente como amina terciaria. Se sabe bien que las aminas terciarias pueden cuaternizarse mediante tratamiento con reactivos tales como yoduro de metilo o sulfato de dimetilo. Las sales cuaternarias de los productos de la presente invención, muestran buena solubilidad en agua caliente sobre la escala completa de pH (esto es de 2 y menores, y hasta de aproximadamente 10).

Las varias otras condiciones de procedimiento establecidas en la solicitud copendiente antes identificada a menos que se indique específicamente otra cosa en la presente, son aplicables en el procedimiento del presente

336433



caso.

5 Ya que pueden hacerse muchas modalidades apa-
rentes y ampliamente diferentes de esta invención, sin sa-
lirse del espíritu y alcance de la misma, debe entenderse
que la invención no se limita a sus modalidades específi-
cas, excepto según se define en las reivindicaciones ane-
xas.

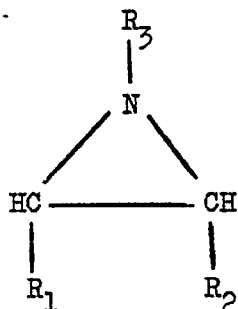
10 La presente solicitud que corresponde a la
presentada en los Estados Unidos de América, el 24 de
Marzo de 1.966, bajo el número 542.178, se acoge a los
beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre
Propiedad Industrial.

N O T A

15 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 si-
guientes:

20 1.- Un procedimiento para preparar un produc-
to soluble en agua, caracterizado por hacer reaccionar
conjuntamente en presencia de álcali acuoso (1) celulosa
(2) óxido de propileno, y (3) un compuesto que tiene la
fórmula:

336433



5 en donde R_1 y R_2 representan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo, y en donde R_3 representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo, etilo-, fenetilo-, aminoetilo-, cianoetilo-, hidroxietilo-, hidroxipropilo-, acetilo-, o $-COOC_2H_5$.

2.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el producto soluble en agua se cuaterniza, por ejemplo, mediante reacción con yoduro de metilo o sulfato de dimetilo.

10 3.- Un procedimiento para preparar un producto soluble en agua.

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

15 Esta Memoria consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

4 FEB. 1967

P. A.

Alberto de Izaburu
por poder.

336433

G.D.S.