



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 306 828**

51 Int. Cl.:
C08B 11/02 (2006.01)
C08B 11/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03016027 .9**
86 Fecha de presentación : **15.07.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1384727**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.01.2004**

54 Título: **Derivados de celulosa con propiedades reológicas de tipo gel y procedimiento para la preparación de los mismos.**

30 Prioridad: **25.07.2002 DE 102 33 788**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2008

73 Titular/es: **Dow Wolff Cellulosics GmbH**
August-Wolff-Strasse 13
29699 Bomlitz, DE

72 Inventor/es: **Schlesiger, Hartwig;**
Kull, Arne Henning y
Klohr, Erik-Andreas

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 306 828 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 306 828 T3

DESCRIPCIÓN

Derivados de celulosa con propiedades reológicas de tipo gel y procedimiento para la preparación de los mismos.

5 La invención se refiere a derivados de celulosa con propiedades de tipo gel, así como a un procedimiento para su preparación.

En virtud de sus excelentes propiedades y su inocuidad fisiológica los derivados de celulosa encuentran múltiples aplicaciones, por ejemplo como espesantes, pegamentos, agentes aglutinantes y dispersantes, agentes de retención de agua, coloides protectores, estabilizantes y como agentes de suspensión, emulgentes y formadores de película.

10 Los derivados convencionales de la celulosa obtenibles comercialmente, que son solubles en agua, tales como, por ejemplo metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa e hidroxietilcelulosa presentan un perfil reológico característico, el cual se puede describir con ayuda de las funciones del material de la solución acuosa del derivado de celulosa. Solución acuosa significa en este caso un sistema que contiene agua, derivado de celulosa y, siempre que se presenten, sales y sustancias acompañantes del derivado de celulosa y del agua utilizada, por ejemplo agua de cañería.

15 Como funciones del material se consideran habitualmente la viscosidad η como función de la velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$, para la descripción de las propiedades de fluencia, así como el módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' , en cada caso como función de la frecuencia circular ω , para la descripción de las propiedades lineal-viscoelásticas.

20 Los símbolos aquí utilizados siguen las recomendaciones de la publicación: C. L. Sieglaff: "Proposed Nomenclature for Steady Shear Flow and Linear Viscoelastic Behavior", Transactions of the Society of Rheology 20:2 (1976) 311-317.

25 En el caso de la viscosidad, por lo regular no se indica toda la función $\eta(\dot{\gamma})$, sino que un valor representativo de la viscosidad, el cual se determina bajo condiciones definidas en lo referente a la concentración del derivado de celulosa en la solución acuosa, la temperatura y la velocidad de cizalla de respectivamente el aparato de medida utilizado y de los ajustes del aparato. Este modo de proceder es bien conocido por el experto en la materia. También se sabe, en general, que en la mayoría de las veces, la viscosidad de la solución acuosa de un derivado de celulosa disminuye al ir aumentando la velocidad de cizalla, presentando por consiguiente las soluciones acuosas un comportamiento de fluencia pseudoplástico.

30 Las propiedades lineal-viscoelásticas se averiguan por medio de mediciones en un flujo de cizalla oscilante con pequeña amplitud y frecuencia circular variable. En este caso, los valores de G' y G'' se determinan en gran medida por la concentración de los derivados de celulosa en la solución acuosa y de la magnitud del valor representativo de la viscosidad. Por lo tanto, en lo sucesivo sólo se tendrá en cuenta el transcurso relativo de G' y G'' con una frecuencia circular ω creciente. En el caso de una concentración de 1,5 a 2 partes en peso del derivado de celulosa en relación a 100 partes en peso de la solución acuosa, y de una temperatura de aproximadamente 20°C, G' y G'' discurren de tal modo para los derivados de celulosa según el estado actual de la técnica, que en el caso de una baja frecuencia circular ω el módulo de almacenamiento G' es más bajo que el módulo de pérdida G'' , pero que con la frecuencia circular en aumento, G' aumenta más intensamente que G'' . En este caso, también puede suceder que por encima de una determinada frecuencia circular G' aumente finalmente más que G'' , por lo que la solución reacciona predominantemente de forma elástica en el caso de elevados valores de la frecuencia circular.

35 Para los derivados de celulosa convencionales la dependencia de la frecuencia circular en solución acuosa es por lo tanto claramente mayor para G' que para G'' ; especialmente, las funciones de materiales lineal-viscoelásticos, módulo de almacenamiento G' y módulo de pérdida G'' , en el intervalo de la frecuencia circular ω de $0,1 \text{ s}^{-1}$ a 1 s^{-1} , dependen de tal manera de la frecuencia circular, que los exponentes n y m de las relaciones

(1) $G' \propto \omega^n$ (el módulo de almacenamiento se comporta de forma proporcional a la frecuencia circular elevada a n)

55 y

(2) $G'' \propto \omega^m$ (el módulo de pérdida se comporta de forma proporcional a la frecuencia circular elevada a m) son claramente diferentes, siendo la relación de n a m para el éter de celulosa según el estado actual de la técnica superior a 1,20.

60 Un ajuste óptimo de las propiedades reológicas de los sistemas acuosos, junto al posible incremento de la viscosidad debido al empleo de derivados de celulosa, puede requerir también la formación de propiedades de tipo gel. Aquí, por ejemplo la metilhidroxietilcelulosa o la metilhidroxipropilcelulosa, las cuales presentan en agua un punto de floculación térmico, ofrecen la posibilidad de formar geles dependientes de la temperatura, véase N. Sarkar: "Kinetics of thermal gelation of methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose in aqueous solutions", Carbohydrate Polymers 26 (1995) 195-203. La dependencia de la frecuencia circular en sistemas de tipo gel ya no es para G' claramente mayor que para G'' .

ES 2 306 828 T3

Poder conseguir las propiedades de tipo gel con tan solo el aprovechamiento del punto de floculación térmico ajustando determinadas temperaturas significa para los derivados de celulosa una clara limitación en doble sentido: primero, en el caso de su aplicación con cierta complejidad, es necesario ajustar las temperaturas adecuadas para conseguir las propiedades de tipo gel. En segundo lugar, la elección de los derivados de celulosa se limita a los productos que en el intervalo de temperaturas deseado presentan un punto de floculación.

El reemplazamiento parcial o total de los derivados de celulosa por otros hidrocoloides que estén en condiciones de alcanzar propiedades de tipo gel a veces no es deseable, puesto que por ello determinadas propiedades de los derivados de celulosa tales como, por ejemplo, buena retención de agua, ya no se encuentran plenamente disponibles. Generalmente, tales hidrocoloides tampoco se basan en materias primas renovables o no son biodegradables.

Por consiguiente, existe una necesidad de derivados de celulosa que en solución acuosa posean propiedades reológicas de tipo gel, sin que sea necesaria la adición de otras sustancias o una conducción especial de la temperatura.

Así, el documento GB 513,917 describe ya un procedimiento para la preparación de éteres de celulosa solubles en agua, los cuales se reticulan con un reactivo bifuncional. La finalidad del documento GB 513,917 era preparar éteres de celulosa que presentaran una elevada viscosidad en agua, no habitual. Los productos presentan preferentemente un incremento de viscosidad del 400%.

El documento US 4,321,367 describe igualmente un procedimiento para la preparación de éteres de celulosa reticulados, nuevamente con el fin de poner a disposición productos con viscosidad incrementada en solución acuosa. Preferentemente, la viscosidad de una solución al 2% en peso se incrementa al menos en un 50% y, en la variante preferida al máximo, la viscosidad de una solución al 2% en peso se incrementa al menos en un 100%.

A la mezcla de reacción se añade como aditivo, entre otros, un agente tensioactivo, para conseguir la distribución de los reactandos.

Los procedimientos descritos en estas almacenamientos son en parte de varias etapas, requieren aditivos adicionales tales como agentes tensioactivos y sólo proporcionan escasos rendimientos con respecto al reactivo de reticulación. La viscosidad de los éteres de celulosa se incrementa de manera extremadamente intensa frente a los éteres de celulosa no reticulados, por lo que los resultados de los ensayos de estos procedimientos apenas son reproducibles.

Por estos motivos, a partir de este grupo de productos no se han producido hasta el momento productos aplicables comercialmente.

Objeto de esta invención era desarrollar los correspondientes derivados de celulosa que, en una solución de 1,5 a 2,0 de partes en peso del éter de celulosa por 100 partes en peso de solución, a una temperatura de 20°C +/- 1°C, y utilizando agua sin otros aditivos más que disolvente, poseyeran propiedades reológicas de tipo gel, y ciertamente, debiendo aparecer las propiedades de tipo gel directamente a la temperatura a la cual pueda ser disuelto el derivado de celulosa. Además, no debe ser necesaria adición alguna de otras sustancias para mantener las propiedades de tipo gel de la solución.

La expresión "propiedades reológicas de tipo gel" se define aquí por la dependencia de las funciones de materiales lineal-viscoelásticos, módulo de almacenamiento G' y módulo de pérdida G'' , de la frecuencia circular ω , apoyada en la definición del "punto de gel" conocido a partir de trabajos de Chambon y Winter [véase: F. Chambon, H. H., Winter: "Linear Viscoelasticity at the Gel Point of a Crosslinking PDMS with Imbalanced Stoichiometry", Journal of Rheology 31 (8) (1987) 683-697]; allí se describe el punto de gel como el punto, en el cual la dependencia de la frecuencia de G' y G'' puede ser descrita según las relaciones:

(1) $G' \propto \omega^n$ (el módulo de almacenamiento se comporta de forma proporcional a la frecuencia circular elevada a n)

y

(2) $G'' \propto \omega^m$ (el módulo de pérdida se comporta de forma proporcional a la frecuencia circular elevada a m)

y los exponentes n y m son de igual magnitud o, respectivamente, que la relación de n a m alcanza un valor de 1. En este caso, los valores de G' y G'' pueden ser diferentes, sólo depende de que el logaritmo de G' y el logaritmo de G'' , en cada caso representados frente el logaritmo de ω , presenten la misma pendiente, considerando nosotros en este caso sólo el intervalo de la frecuencia circular ω de $0,1 \text{ s}^{-1}$ a 1 s^{-1} . Según esta definición, los derivados de celulosa con propiedades reológicas de tipo gel deben presentar una relación de n a m, que se sitúe cerca de 1 o, respectivamente, que claramente se aproxime más a este valor que en el caso del derivado de celulosa convencional; la relación de n a m debería ser especialmente menor o igual a 1,20. Para cumplir equilibradamente el requisito de una relación de n a m próxima a 1, la relación de n a m debería ser mayor o igual a 0,80. Por consiguiente, el planteamiento de los cometidos de esta invención consisten en desarrollar derivados de celulosa en los cuales la relación de n a m se sitúe por debajo de las condiciones de 0,80 a 1,20 descritas.

ES 2 306 828 T3

Sorprendentemente, este requisito se pudo cumplir ahora por la preparación de derivados de celulosa especiales, reticulados de forma irreversible.

Por lo tanto, son objeto de la presente invención éteres de celulosa con propiedades reológicas de tipo gel en solución acuosa, que se pueden obtener porque

- a) se alcaliniza celulosa con solución acuosa de hidróxido alcalino en presencia de un agente de suspensión,
- b) la celulosa alcalinizada se hace reaccionar con uno o varios óxidos de alquileo,
- c) después se hace reaccionar con un halogenuro de alquilo contenido en el medio de suspensión
- d) a continuación o simultáneamente, la celulosa alcalinizada se hace reaccionar con un agente de reticulación en una cantidad de 0,0001 a 0,005 eq, representando la unidad "eq" la relación molar del agente de reticulación relativa a la unidad de anhidroglucosa (AGU) de la celulosa empleada, y
- e) después de eventualmente más adición del hidróxido alcalino y/o de agente de alquilación, el derivado de celulosa reticulado irreversiblemente, obtenido, se separa de la mezcla de reacción, eventualmente se purifica y se seca.

Los éteres de celulosa con propiedades reológicas de tipo gel, conformes a la invención, se caracterizan porque las funciones de materiales lineal-viscoelásticos, módulo de almacenamiento G' y módulo de pérdida G'' , de una solución de 1,5 a 2,0 partes en peso de éter de celulosa en 100 partes en peso de solución, a una temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, y utilizando agua sin más aditivos que disolventes, en el intervalo de la frecuencia circular ω de $0,1 \text{ s}^{-1}$ a 1 s^{-1} dependen de la frecuencia circular de tal manera, que los exponentes n y m de las relaciones

(1) $G' \propto \omega^n$ (el módulo de almacenamiento se comporta de forma proporcional a la frecuencia circular elevada a n)

y

(2) $G'' \propto \omega^m$ (el módulo de pérdida se comporta de forma proporcional a la frecuencia circular elevada a m)

son aproximadamente de la misma magnitud, siendo 0,80 a 1,20 la relación de n a m para los éteres de celulosa según esta invención.

Las funciones de materiales lineal-viscoelásticos, G' y G'' , de una solución acuosa de los éteres de celulosa se determinan con ayuda de un reómetro de rotación y oscilación en modo de oscilación, obtenible comercialmente. Un reómetro de este tipo es un aparato de medida con el cual en una muestra, como aquí la solución de éter de celulosa, se puede determinar la relación de la deformación mecánica y la tensión mecánica, en el cual según el tipo de construcción del reómetro se dan previamente la deformación o la tensión, determinándose la otra magnitud correspondiente. Para ello, en el dispositivo de medición se introduce una cantidad adecuada de la solución de éter de celulosa. Dispositivos de medición particularmente adecuados son combinaciones de plato y cono o plato y plato. En principio, son igualmente adecuados los dispositivos de medición a base de vaso y cilindro, sin embargo debido al, por lo regular, mayor momento de inercia del cuerpo de giro no es ideal para mediciones en el modo de oscilación.

Después del llenado, la solución de éter de celulosa se atempera durante algún tiempo para ajustar las condiciones marginales definidas para la medición.

La medición en el modo de oscilación se efectúa entonces de manera que con ayuda del mando del reómetro se aplica en el transcurso del tiempo (tiempo representado con el símbolo: t) a la muestra una deformación de cizalla γ^* oscilante de forma sinusoidal, caracterizada por la amplitud de la deformación γ_0 y la frecuencia circular ω :

$$\gamma^* = \gamma_0 \text{sen}(\omega t)$$

La amplitud de la deformación γ_0 describe la deformación máxima que se presenta durante la oscilación, es decir que γ^* varía durante un ciclo de oscilación entre los valores extremos $+\gamma_0$ y $-\gamma_0$. La duración de un ciclo de oscilación completo vale 2π veces el valor de retroceso de la frecuencia circular ω , es decir que la oscilación tiene lugar en un tiempo tanto menor, cuanto más alta se ajuste la frecuencia circular.

La tensión mecánica σ^* creada en este proceso oscila en el transcurso del tiempo con la amplitud de la tensión σ_0 de manera igualmente sinusoidal y con igual frecuencia circular como la deformación γ^* , pero desplazada en el ángulo de fase δ :

$$\sigma^* = \sigma_0 \text{sen}((\omega t + \delta))$$

ES 2 306 828 T3

El ángulo de fase aumenta según las propiedades viscoelásticas de la muestra en cantidades de 0 a $\pi/2$, representando $\delta = 0$ el caso límite para un comportamiento ideal puramente elástico y $\delta = \pi/2$, el caso límite para un comportamiento ideal puramente viscoso.

5 El cálculo de funciones de materiales lineal-viscoelásticos requiere que previamente se determine el intervalo de la amplitud de la deformación γ_0 , en el cual para la muestra a examinar existe una relación lineal entre la amplitud de la deformación y la amplitud de la tensión, y prácticamente no se modifique el ángulo de la fase con la amplitud de la deformación. Por lo regular, estas condiciones se cumplen bien cuando la amplitud de la deformación se elige lo suficientemente pequeña.

10

Luego, los datos se pueden transformar por cálculo directamente en las funciones de materiales lineal-viscoelásticos, módulo de almacenamiento G' y módulo de pérdida G'' :

15

$G' = \sigma_0/\gamma_0 \cos \delta$ (el módulo de almacenamiento es igual a la amplitud de la tensión dividido por la amplitud de la deformación y multiplicado por el coseno del ángulo de fase)

y

20

$G'' = \sigma_0/\gamma_0 \sin \delta$ (el módulo de pérdida es igual a la amplitud de la tensión dividido por la amplitud de la deformación y multiplicado por el seno del ángulo de fase) y

25

Con temperatura constante G' y G'' para una solución de éter de celulosa dada, dependen sólo de la frecuencia circular ω . Con ayuda del transcurso de las funciones de materiales lineal-viscoelásticos, módulo de almacenamiento G' y módulo de pérdida G'' , en el caso de variación de la frecuencia circular ω se pueden diferenciar inequívocamente los éteres de celulosa convencionales y los éteres de celulosa con propiedades reológicas de tipo gel.

30

Se pudo comprobar, sorprendentemente, que las propiedades reológicas de tipo gel de los éteres de celulosa conformes a la invención se encontraron tanto en soluciones en agua sin más aditivos, como también en soluciones en un disolvente a base de 98 partes en peso de agua y 2 partes en peso de hidróxido de sodio por cada 100 partes en peso de disolvente.

En este caso, las soluciones de los éteres de celulosa conformes a la invención presentan para los exponentes n y m de las relaciones

35

(1) $G' \propto \omega^n$ (el módulo de almacenamiento se comporta de forma proporcional a la frecuencia circular elevada a n)

y

40

(2) $G'' \propto \omega^m$ (el módulo de pérdida se comporta de forma proporcional a la frecuencia circular elevada a m)

45

una relación de n a m que se sitúa en el intervalo de 0,80 a 1,20, especialmente de 0,85 a 1,20. Para éteres de celulosa preferidos según esta invención, la relación de n a m se sitúa en 0,88 a 1,18 y, de modo particularmente preferido, en 0,90 a 1,15. Éteres de celulosa aún más preferidos presentan una relación de n a m de 0,95 a 1,15; la relación de n a m para los éteres de celulosa preferidos al máximo se sitúa en el intervalo de 0,98 a 1,12.

Igualmente sorprendente es la escasa modificación de la relación de n a m al cambiar de disolvente. En este caso, la elección del disolvente

50

A: agua

o

B: 98 partes en peso de agua y 2 partes en peso de hidróxido de sodio por cada 100 partes en peso de disolvente

55

repercute tan sólo escasamente sobre la relación de los dos exponentes n y m , siendo la diferencia de la relación de n a m en el disolvente A, a la relación de n y m en el disolvente B, bajo condiciones por lo demás idénticas, menor al 20 por 100 del valor medio de la relación de n a m en el disolvente A y la relación de n a m en el disolvente B. Para éteres de celulosa preferidos según esta invención la respectiva diferencia se sitúa en menos del 15 por 100, de modo particularmente preferido en menos del 10 por 100 y para los éteres de celulosa preferidos al máximo, en menos del 8 por 100 del valor medio de la relación de n a m en el disolvente A y la relación de n a m en el disolvente B.

60

Este perfil reológico se puede ajustar por medio de derivados de celulosa, los cuales fueron reticulados irreversiblemente con uno o varios reactivos polifuncionales (denominados también agentes de reticulación). La reticulación se puede llevar a cabo antes o después de la reacción de eterificación para dar el derivado de celulosa soluble en agua. Sin embargo, es preferible la eterificación simultánea con reactivos que a continuación provocan la solubilidad en agua, y con el agente de reticulación.

ES 2 306 828 T3

En contraposición con la reticulación irreversible con un agente de reticulación se vuelve a retomar de nuevo la reticulación reversible con aldehídos tales como, por ejemplo, glioxal durante el proceso de disolución en agua. Además, los derivados de celulosa reticulados irreversiblemente conformes a la invención se pueden reticular eventualmente de forma reversible, es decir con disolución retardada.

5 Como agentes de reticulación se pueden emplear compuestos polifuncionales, empleándose preferentemente compuestos que disponen de grupos halógeno o grupos epoxi o grupos insaturados, de manera que en la reacción se enlacen uniones éter. Preferentemente se emplean compuestos bifuncionales del grupo 1,2-dicloroetano, 1,3-dicloropropano, diclorodietiléter, diglicidiléter, diglicidilésteres de ácido fosfónico, divinilsulfona. Se pueden emplear igualmente
10 compuestos que porten dos grupos funcionales distintos. Ejemplos de ello son glicidilmetacrilato, epiclorhidrina y epibromhidrina. El agente de reticulación preferido es epiclorhidrina.

La cantidad a emplear de agente de reticulación es 0,0001 a 0,005 eq, representando la unidad "eq" la relación molar del correspondiente agente de reticulación respecto a la unidad de anhidroglucosa (AGU) de la celulosa empleada.
15 La cantidad preferida a emplear del agente de reticulación es 0,0005 a 0,005 eq. De modo especialmente preferido, la cantidad a emplear del agente de reticulación es 0,001 a 0,005 eq.

En el caso de los derivados de celulosa conformes a la invención se trata preferentemente de éteres de celulosa, cuya solubilidad en agua se consigue por eterificación con grupos hidroxialquilo y/o con grupos alquilo. En el caso de los derivados de celulosa se trata preferentemente de derivados de hidroxietilcelulosa (HEC) o de metilcelulosa (MC). Especialmente la MC se emplea preferentemente como éter mixto con grupos hidroxialquilo (metilhidroxialquilcelulosas). Como éteres mixtos de la metilcelulosa cabe nombrar aquí especialmente la metilhidroxietilcelulosa (MHEC), la metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) y la metilhidroxietilhidroxipropilcelulosa (MHEHPC).

25 La sustitución alquímica en la química de los éteres de celulosa se describe en general por el DS. El DS es el número medio de grupos OH sustituidos por cada unidad de anhidroglucosa. La sustitución metílica se indica por ejemplo por DS (metilo) o DS (M).

Habitualmente, la sustitución hidroxialquímica se describe por el MS. El MS es el número medio de moles del reactivo de eterificación que están ligados de manera etérica por cada mol de unidad de anhidroglucosa. La eterificación con el reactivo de eterificación óxido de etileno se indica por ejemplo con MS (hidroxietilo) o MS (HE). La eterificación con el reactivo de eterificación óxido de propileno se indica por consiguiente con MS (hidroxipropilo) o MS (HP).

35 La determinación de los grupos laterales tiene lugar con ayuda del método Zeisel (bibliografía: G. Bartelmus y R. Ketterer, Z. Anal. Chem. 286 (1977) 161-190).

Si se prepara una HEC reticulada irreversiblemente como derivado de celulosa, entonces se ajusta preferentemente un grado de sustitución MS (HE) de 1,5 a 4,5, especialmente un grado de sustitución MS (HE) de 2,0 a 3,0.

40 Sin embargo, para la reticulación se utilizan preferentemente los éteres mixtos de la metilcelulosa, ajustándose en el caso de la MHEC preferentemente valores de DS (M) de 1,2 a 2,1 y valores de MS (HE) de 0,05 a 0,75. De modo particularmente preferido, en el caso de la MHEC se ajustan valores de DS (M) de 1,3 a 1,7 y valores de MS (HE) de 0,15 a 0,45. De modo particularmente muy preferido, en el caso de la MHEC se ajustan valores de DS (M) de 1,35 a 1,60 y valores de MS (HE) de 0,20 a 0,40.

En el caso de las MHPC como éteres mixtos de la metilcelulosa se ajustan preferentemente valores de DS (M) de 1,2 a 2,1 y valores de MS (HP) de 0,1 a 1,5. De modo particularmente preferido, en el caso de la MHPC se ajustan valores de DS (M) de 1,3 a 2,0 y valores de MS (HP) de 0,2 a 1,2.

50 Como materiales de partida para la eterificación son adecuados celulosa de madera molida y celulosa "Linters" (de hilazas) molida o mezclas de éstas.

La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de metilhidroxialquilcelulosas reticuladas irreversiblemente a partir de celulosa y agentes de alquilación en presencia de un hidróxido alcalino y uno o varios agentes de suspensión, así como la separación y purificación de los productos de la reacción, preferentemente por lavado con agua caliente o lavado con medios orgánicos.

60 Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un derivado de celulosa, caracterizado porque

- a) se alcaliniza celulosa con solución acuosa de hidróxido alcalino en presencia de un agente de suspensión,
- b) la celulosa alcalinizada se hace reaccionar con uno o varios óxidos de alquileo,
- 65 c) después, se hace reaccionar con un halogenuro de alquilo contenido en el medio de suspensión

ES 2 306 828 T3

- d) a continuación o simultáneamente, la celulosa alcalinizada se hace reaccionar con un agente de reticulación en una cantidad de 0,0001 a 0,005 eq, representando la unidad "eq" la relación molar del agente de reticulación relativa a la unidad de anhidroglucosa (AGU) de la celulosa empleada, y
- 5 e) después de eventualmente más adición del hidróxido alcalino y/o de agente de alquilación, el derivado de celulosa reticulado irreversiblemente, obtenido, se separa de la mezcla de reacción, eventualmente se purifica y se seca.

La alcalinización (activación) de la celulosa tiene lugar con hidróxidos alcalinos en solución acuosa tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, preferentemente con lejía de sodio al 35 a 60% en peso, de modo particularmente preferido con lejía de sodio al 48 a 52 % en peso. Sin embargo, también es posible el empleo del hidróxido alcalino sólido, por ejemplo en forma de granulado (lentejas).

La alcalinización se lleva a cabo preferentemente en presencia de agentes de suspensión. Como agentes de suspensión se pueden emplear dimetiléter (DME), alcanos(C₅-C₁₀) tales como, por ejemplo, ciclohexano o pentano, hidrocarburos aromáticos tales como, por ejemplo, benceno o tolueno, alcoholes tales como, por ejemplo, i-propanol o t-butanol, cetonas tales como, por ejemplo, butanona o pentanona, éteres de cadena abierta o cíclicos tales como, por ejemplo dimetoxietano o 1,4-dioxano, así como mezclas de las agentes de suspensión indicados en diferentes relaciones cuantitativas. El agente de suspensión particularmente preferido es dimetiléter (DME).

Eventualmente, el agente de suspensión contiene ya durante la alcalinización partes de la cantidad de agente de alquilación necesaria para la posterior alquilación, preferentemente halogenuro de alquilo.

Para la alquilación son adecuados halogenuros de alquilo(C₁ a C₆) de cadena lineal o ramificados tales como, por ejemplo, cloruro de metilo (MCl), cloruro de etilo, bromuro de etilo y halogenuros de propilo tales como, por ejemplo, yoduro de propilo. Son preferidos el cloruro de metilo y cloruro de etilo y, particularmente preferido es el cloruro de metilo. Del mismo modo se pueden utilizar reactivos de alquilación con funcionalidades iónicas tales como, por ejemplo, ácido monocloroacético, N-(2-cloroetil) dietilamina y ácido vinilsulfónico. Reactivos adecuados para la introducción de agrupaciones hidroxialquilo son preferentemente óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO), óxido de butileno (BO) y nitrilo acrílico. Particularmente preferidos son óxido de etileno y óxido de propileno.

La celulosa alcalinizada se hace reaccionar después con uno o varios óxidos de alquileo, así como con el halogenuro de alquilo contenido en el medio de suspensión, preferentemente cloruro de metilo a una temperatura superior a 65°C.

Simultáneamente, la celulosa alcalinizada se hace reaccionar con uno o varios reactivos polifuncionales. El agente de reticulación se puede añadir dosificado a la mezcla de reacción en diferentes momentos. Así, es posible la dosificación antes, durante o después de la alcalinización, así como durante la fase de calentamiento o en la fase de hidroxialquilación. Preferentemente, el agente de reticulación se añade dosificado a la mezcla de reacción antes o después de la alcalinización.

El agente de reticulación se puede añadir puro o diluido con agentes de suspensión inertes o diluido con el halogenuro de alquilo o con el agente de hidroxialquilación. Preferentemente, el agente de reticulación se añade disuelto en agentes de suspensión inertes o disuelto en cloruro de metilo o en una mezcla de agente de suspensión inerte y cloruro de metilo.

A continuación a la hidroxialquilación se añade halogenuro de alquilo especialmente dosificado en una cantidad de al menos la diferencia entre la cantidad de equivalentes de halogenuro de alquilo ya añadidos por AGU y la cantidad total añadida dosificadamente de hidróxido alcalino por AGU, siendo esta cantidad como mínimo 0,2 equivalentes por AGU. Eventualmente, se añade dosificado más hidróxido alcalino, preferentemente empleado como lejía de sodio acuosa, pudiendo hacerse también la dosificación del hidróxido alcalino antes de la adición de la segunda cantidad de halogenuro de alquilo.

A continuación, al utilizar cloruro de metilo (MCl) la primera cantidad de halogenuro de alquilo introducida con el agente de suspensión se nombrará también MCl I, y la segunda cantidad de halogenuro de alquilo añadida dosificadamente a continuación de la hidroxialquilación, MCl II.

El derivado de celulosa obtenido se aísla de la mezcla de reacción y eventualmente se purifica.

A continuación, el derivado de celulosa se transforma según métodos conformes al estado actual de la técnica en un producto pulveriforme.

En la ejecución práctica del procedimiento se dispone previamente celulosa molida o desfasada, por lo regular inertizada. A continuación, el sustrato celulósico se suspende en una mezcla de DME/MCl I, siendo la relación DME/MCl I 90/10 a 20/80 partes en peso, preferentemente 80/20 a 40/60 partes en peso y, de modo particularmente preferido 70/30 a 50/50 partes en peso. La cantidad de MCl I en la primera etapa del proceso se caracteriza por lo siguiente, representando la unidad "eq" la relación molar de la correspondiente sustancia empleada con respecto a la unidad de anhidroglucosa (AGU) de la celulosa empleada: mínimo eq de MCl I = eq de NaOH por AGU menos 1,4, así como

ES 2 306 828 T3

máximo eq de MCl I = eq de NaOH por AGU más 0,8. La cantidad preferida de MCl I en la primera etapa del proceso es: mínimo eq de MCl I = eq de NaOH por AGU menos 1,0, así como máximo eq de MCl I = eq de NaOH por AGU más 0,3. La cantidad particularmente preferida de MCl I en la primera etapa del proceso es: mínimo eq de MCl I = eq de NaOH por AGU menos 0,5, así como máximo eq de MCl I = eq de NaOH por AGU más 0,1. La cantidad de MCl I mayormente preferida en la primera etapa del proceso es como mínimo eq de MCl I = eq de NaOH por AGU menos 0,5, así como máximo eq de MCl I = eq de NaOH por AGU menos 0,1.

El agente de reticulación epiclohidrina se disuelve preferentemente en MCl o en mezcla de DME/MCl y se añade a la mezcla de reacción junto con el agente de suspensión restante. Preferentemente, la cantidad de MCl o de mezcla de DME/MCl utilizada para disolver el agente de reticulación se sustrae previamente del agente de suspensión.

La alcalinización de la celulosa empleada tiene lugar con 1,5 a 5,5 eq de NaOH por AGU, preferentemente con 1,9 a 3,0 eq de NaOH por AGU y, de modo particularmente preferido, con 2,2 a 2,9 eq de NaOH por AGU. Por lo regular, la alcalinización se lleva a cabo a temperaturas de 15 a 50°C, preferentemente alrededor de 40°C, y durante 20 a 80 minutos, preferentemente durante 20 a 60 minutos. El NaOH se emplea preferentemente en forma de una solución acuosa al 35 a 60 por cien en peso y, de modo particularmente preferido como lejía de sodio al 48 a 52% en peso.

Después de la etapa de alcalinización se añade dosificadamente el agente de hidroxialquilación, por ejemplo óxido de propileno (PO) u óxido de etileno (EO) y la reacción se refuerza térmicamente, eventualmente por calentamiento. La adición del agente de hidroxialquilación también puede tener lugar durante la etapa de calentamiento. La reacción con el agente de hidroxialquilación con el agente de reticulación y MCl I se efectúa, por ejemplo, a 60 hasta 110°C, preferentemente a 70 hasta 90°C y, de modo particularmente preferido, a 75 hasta 85°C. Según el grado de sustitución deseado, la cantidad de agente de hidroxialquilación a añadir se ajusta de forma preestablecida. La cantidad de agente de hidroxialquilación a emplear se sitúa en 0,1 a 5 eq por AGU, preferentemente en 0,2 a 2,5 eq por AGU. La adición del óxido de alquileo al sistema de reacción puede tener lugar en una o varias etapas de dosificación en porciones, preferentemente la dosificación se hace en una etapa y, de modo particularmente preferido, en una etapa directamente a continuación de la fase de alcalinización.

Después de la primera etapa de eterificación se añade sin refrigeración esencial la cantidad de MCl II necesaria para la deseada sustitución con grupos metilo, la cual se caracteriza como sigue: mínimo eq de MCl II = eq de NaOH menos eq de MCl I más 0,3, o mínimo eq MCl II = 0,2 eq de MCl I por AGU, si la cantidad de MCl II calculada según las fórmulas anteriores es menor de 0,2 eq de MCl por AGU. Preferentemente se emplean eq de MCl II = 1 a 3,5 eq de MCl por AGU, particularmente preferido eq de MCl II = 1,5 a 2,5 eq de MCl por AGU. La adición de la cantidad de MCl II tiene lugar a una temperatura superior a 65°C, particularmente a 75 hasta 90°C o, respectivamente, a la temperatura que reina al final de la fase de hidroxialquilación. Eventualmente, se añade dosificado más hidróxido alcalino, preferentemente empleado como lejía acuosa, pudiendo hacerse también la dosificación del hidróxido alcalino antes de la adición de la cantidad de MCl II.

Al final de la segunda fase de eterificación se separan por destilación todos los componentes volátiles, aplicando eventualmente presión reducida. La purificación, secado y molienda del producto resultante tiene lugar según métodos habituales en la tecnología de los derivados de celulosa conformes al estado actual de la técnica.

Los ejemplos siguientes deben ilustrar el procedimiento conforme a la invención y describir los productos resultantes, sin limitar la invención:

Ejemplos

Ejemplo 1

(Ejemplo comparativo)

En un autoclave de 400 l se inertizan 17,7 kg de celulosa de madera molida (humedad: 3,6% en peso; "GVZ in Cuen" (Grenzviscositätzahl, índice de viscosidad límite según el método Cuen): 1558 ml/g) y 17,7 kg de hilaza de algodón (humedad: 4,2% en peso; "GVZ en Cuen": 1753 ml/g) por evacuación y aplicación de nitrógeno. A continuación, se añade dosificadamente al reactor una mezcla de 52,9 kg de dimetiléter y 2,0 mol eq de clorometano. Después se rocía sobre la celulosa, bajo agitación y en aproximadamente 10 minutos, 2,2 mol eq de hidróxido de sodio en forma de una lejía de sodio acuosa al 50% en peso. Durante toda la fase de reacción se sigue agitando el sistema de reacción. Se alcaliniza durante otros 35 minutos. La dosificación de la lejía y la subsiguiente alcalinización transcurren con un incremento de la temperatura de aproximadamente 28°C a aproximadamente 38°C. Después, se añaden dosificadamente al reactor 0,66 mol eq de óxido de etileno durante aproximadamente 25 min. Entre tanto, la mezcla se calienta a 60 hasta 63°C. Después de agitar a esta temperatura durante otros 25 min, se calienta en el intervalo de 25 min a 78 hasta 82°C. A continuación se deja reaccionar otros 60 minutos a esta temperatura. A esta temperatura se añaden dosificados al reactor durante 8 minutos 2,0 mol eq de clorometano. A continuación se deja reaccionar otros 12 minutos a la misma temperatura. Los componentes volátiles se separan por destilación y se evacúa el reactor.

El producto bruto se somete a un lavado con agua caliente, a continuación se seca y se muele.

ES 2 306 828 T3

El grado de sustitución con grupos metilo (DS-M) de la metilhidroxietilcelulosa, así obtenida, era de 1,48 y el grado de sustitución con grupos hidroxietilo (MS-HE) era de 0,40. El contenido en NaCl era de 2,3% en peso.

Ejemplo 2

Como la síntesis en el ejemplo 1, sin embargo a continuación de la alcalinización se añaden dosificados al reactor, en el espacio de 5 minutos, 0,001 mol eq de epiclorhidrina disueltos en 2,5 l de dimetoxietano.

El grado de sustitución con grupos metilo (DS-M) de la metilhidroxietilcelulosa reticulada de manera irreversible, obtenida, era de 1,42 y el grado de sustitución con grupos hidroxietilo (MS-HE) era de 0,43. El contenido en NaCl era de 3,6% en peso.

Mediciones relativas a los ejemplos

Las metilhidroxietilcelulosas (MHEC) de los Ejemplo 1 (medición 1) y Ejemplo 2 (medición 2) se disolvieron en agua: 1,5 partes en peso de MHEC y 98,5 partes en peso de agua.

El procedimiento de disolución es el mismo para todas las mediciones y todos los ejemplos: la cantidad pesada de éter de celulosa se esparce lentamente bajo agitación a la temperatura ambiente en la cantidad de disolvente previamente pesada, para evitar la formación de grumos. El recipiente redondo de vidrio utilizado como depósito de la solución se cierra herméticamente con una tapadera y se agita varias veces a mano para distribuir las partes de éter de celulosa aún no disueltas. El siguiente proceso de disolución tiene lugar en el espacio de 24 horas, girándose lentamente el recipiente de vidrio tumbado alrededor de su eje longitudinal. De esta manera se humedecen continuamente con el líquido todas las partes del espacio interior del recipiente de vidrio.

Después del proceso de disolución, el recipiente de vidrio con la solución de éter de celulosa se deja en pie verticalmente durante algunas horas para que las burbujas de aire eventualmente distribuidas en la solución asciendan y puedan escapar de la solución.

A continuación tiene lugar la caracterización reológica de la solución de éter de celulosa; el proceso es el mismo para todas las mediciones y todos los ejemplos: directamente antes del ensayo con el reómetro, el recipiente de vidrio se abre y se extrae la cantidad necesaria de solución de éter de celulosa del recipiente de vidrio y se vierte en el dispositivo de medición del reómetro. El dispositivo de medición se lleva a la posición requerida para llevar a cabo la medición. Antes del inicio de la medición, se espera el tiempo necesario para que la solución de éter de celulosa en el dispositivo de medición alcance una temperatura de 20°C; el control de la temperatura tiene lugar de forma correspondiente a la indicación de temperatura del reómetro. Las desviaciones debidas a la inseguridad en la calibración de la medición de temperatura son escasas y suponen un máximo de +/- 1°C en el caso de una indicación de temperatura de 20°C. La oscilación de la indicación de temperatura durante la medición es como máximo +/- 0,2°C.

Durante la medición la frecuencia circular ω varía de tal manera que en total se encuentran 6 puntos de medida en el intervalo de ω 0,1 s⁻¹ a 1 s⁻¹. La amplitud de la deformación γ_0 está comprendida en este caso entre 0,0025 y 0,0075, lo cual en todos los casos observados era lo suficientemente baja para determinar con seguridad las funciones del material, módulo de almacenamiento G' y módulo de pérdida G'' , en el intervalo lineal-viscoelástico.

Los resultados de la medición reológica 1 del Ejemplo 1 (ejemplo comparativo) se exponen en la Tabla 1:

Medición 1

Tabla 1 Funciones de materiales lineal-viscoelásticos, módulo de almacenamiento G' y módulo de pérdida G'' , en función de la frecuencia circular ω de la metilhidroxietilcelulosa del Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)		
ω Unidad: s ⁻¹	G' Unidad: Pa	G'' Unidad: Pa
0,1	6,64	13,2
0,159	9,78	17,9

ES 2 306 828 T3

0,251	14,8	23,4
0,98	21,5	30,4
0,632	30,6	37,7
1	42,4	47,6
Reómetro: Espectrómetro Universal Dynamic UDS 200 de la razón social Physica Messtechnik GmbH, Stuttgart, Alemania Dispositivo de medición: Cono/plato con 50 mm de diámetro, cono con 1° de ángulo de cono y 0,05 mm de aplanamiento de la punta del cono		

La siguiente evaluación de los datos se efectúa de manera que los exponentes n y m de las relaciones

(1) $G' \propto \omega^n$ (el módulo de almacenamiento se comporta de forma proporcional a la frecuencia circular elevada a n)

y

(2) $G'' \propto \omega^m$ (el módulo de pérdida se comporta de forma proporcional a la frecuencia circular elevada a m)

se obtienen llevando a cabo un análisis de regresión del logaritmo del módulo de almacenamiento G' ($\log G'$) como función del logaritmo de la frecuencia circular ω ($\log \omega$), correspondiendo la pendiente de la recta al exponente n, así como llevando a cabo un análisis de regresión del logaritmo del módulo de pérdida G'' ($\log G''$) como función del logaritmo de la frecuencia circular ω ($\log \omega$), correspondiendo la pendiente de la recta al exponente m. Los resultados de este ensayo de regresión del Ejemplo 1 (ejemplo comparativo) se exponen en la Tabla 2:

Tabla 2: Análisis de regresión del $\log G'$ frente al $\log \omega$ y $\log G''$ frente a $\log \omega$ para la metilhidroxietilcelulosa del Ejemplo 1 (ejemplo comparativo), datos de G' , G'' y ω de la Tabla 1

$\log \omega$	$\log G'$	$\log \omega$	$\log G''$
-1	0,8222	-1	1,1206
-0,7986	0,9903	-0,7986	1,2529
-0,6003	1,1702	-0,6003	1,3692

ES 2 306 828 T3

	-0,4001	1,3324	-0,4001	1,4829
	-0,1993	1,4857	-0,1993	1,5763
5	0	1,6273	0	1,6776
10	Pendiente: 0,8107 R: 0,9992		Pendiente: 0,5528 R: 0,9982	
15	La pendiente corresponde al exponente n de la igualdad (1)		La pendiente corresponde al exponente m de la igualdad (2)	
20	La regresión tuvo lugar según el conocido principio de la menor suma del cuadrado de los fallos. R es un coeficiente de la calidad de la regresión y debería ser siempre mayor de 0,95.		La regresión tuvo lugar según el conocido principio de la menor suma del cuadrado de los fallos. R es un coeficiente de la calidad de la regresión y debería ser siempre mayor de 0,95.	
25	Para la metilhidroxietilcelulosa del Ejemplo 1 (ejemplo comparativo) resulta por consiguiente una <u>relación de n a m de 1,47</u> (0,8107/0,5528); el producto no posee propiedades reológicas algunas de tipo gel.			
30				
35				

Medición 2

Los resultados de la medición reológica 2 del Ejemplo 2 se exponen en la Tabla 3:

Tabla 3: Funciones de materiales lineal- viscoelasticos, módulo de almacenamiento G' y módulo de pérdida G'', en función de la frecuencia circular ω de la metilhidroxietilcelulosa del Ejemplo 2

ω Unidad: s-1	G' Unidad: Pa	G'' Unidad: Pa
0,1	26,5	17,8
0,159	31,6	20,9
0,251	38,1	25,6
0,398	45,1	29,9
0,632	54,3	35,7
1	64,5	41,3

Reómetro: Espectrómetro Universal Dynamic UDS 200 de la razón social Physica Messtechnik GmbH, Stuttgart, Alemania

Dispositivo de medición: Cono/plato con 50 mm de diámetro, cono con 1° de ángulo de cono y 0,05 mm de aplanamiento de la punta del cono

5

Los resultados del análisis de regresión del Ejemplo 2 se exponen en la Tabla 4:

10

Tabla 4: Análisis de regresión del log G' frente al log ω y log G'' frente a log ω para la metilhidroxietilcelulosa del Ejemplo 2, datos de G', G'' y ω de la Tabla 3

15

log ω	log G'	log ω	log G''
-1	1,4232	-1	1,2504
-0,7986	1,4997	-0,7986	1,3201
-0,6003	1,5809	-0,6003	1,4082
-0,4001	1,6542	-0,4001	1,4757
-0,1993	1,7348	-0,1993	1,5527
0	1,8096	0	1,6160

25

30

Pendiente: 0,3873	Pendiente: 0,3706
R: 0,9999	R: 0,9991

35

La pendiente corresponde al exponente n de la igualdad (1)	La pendiente corresponde al exponente m de la igualdad (2)
--	--

40

La regresión tuvo lugar según el conocido principio de la menor suma del cuadrado de los fallos. R es un coeficiente de la calidad de la regresión y debería ser siempre mayor de 0,95.	La regresión tuvo lugar según el conocido principio de la menor suma del cuadrado de los fallos. R es un coeficiente de la calidad de la regresión y debería ser siempre mayor de 0,95.
---	---

45

50

Para la metilhidroxietilcelulosa del Ejemplo 2 resulta por consiguiente una relación de n a m de 1,05 (0,3873/0,3706). El producto posee propiedades reológicas de tipo gel.

55

Ejemplo 3

60

65

En un autoclave de 400 l se inertizan 17,8 kg de celulosa de madera molida (humedad: 4,2% en peso; "GVZ en Cuen": 1194 ml/g) y 17,5 kg de hilaza de algodón (humedad: 5,3% en peso; "GVZ en Cuen": 1343 ml/g) por evacuación y aplicación de nitrógeno. A continuación, se añade dosificadamente al reactor una mezcla de 65,4 kg de dimetiléter y 16,2 kg de clorometano. Adicionalmente, se añaden al reactor 0,003 mol eq de epíclorhidrina disuelta en 5 kg de clorometano. Después se rocía sobre la celulosa, bajo agitación y en aproximadamente 10 minutos, 2,5 mol eq de hidróxido de sodio en forma de una lejía de sodio acuosa al 50% en peso. Durante toda la fase de reacción se sigue agitando el sistema de reacción. Se alcaliniza durante otros 25 minutos. La dosificación de la lejía y la subsiguiente alcalinización transcurren con un incremento de la temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 38°C. La mezcla se calienta, después, durante 55 minutos a 80 hasta 85°C y, a continuación se mantiene a esta temperatura durante 80 minutos, añadiéndose dosificados al reactor, a partir de aproximadamente 58°C, 2,5 mol eq de óxido de propileno durante aproximadamente 80 min. Después, a la misma temperatura se añaden dosificados al reactor durante

ES 2 306 828 T3

30 minutos 37,1 kg de clorometano. Se mantiene a la misma temperatura otros 10 minutos y, después, se rocían en la mezcla de reacción otros 2,0 mol eq de hidróxido de sodio, en forma de una lejía de sodio acuosa al 50% en peso. A continuación se deja reaccionar otros 30 minutos a esta temperatura. Los componentes volátiles se separan por destilación y se evacua el reactor.

5

El producto bruto se somete a un lavado con agua caliente, a continuación se seca y se muele.

El grado de sustitución con grupos metilo (DS-M) de la metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) reticulada de manera irreversible, así obtenida, era de 1,83 y el grado de sustitución con grupos hidroxipropilo (MS-HP) era de 0,97. El contenido en NaCl era de 0,7% en peso.

10

Medición 3

La metilhidroxipropilcelulosa del Ejemplo 3 se disolvió en agua: 1,5 partes en peso de MHPC y 98,5 partes en peso de agua. La medición reológica se llevó a cabo tal como se ha descrito, pero con un reómetro modelo RS 600 de la razón social Thermo Haake GmbH, Karlsruhe, Alemania, y con un dispositivo de medición cono/plato con 60 mm de diámetro, cono con 1° de ángulo de cono y 0,05 mm de aplanamiento de la punta del cono. La evaluación proporcionó una relación de n a m de 1,14.

15

Medición 4

La MHPC del Ejemplo 3 se disolvió en un disolvente a base de 98 partes en peso de agua y 2 partes en peso de hidróxido de sodio por cada 100 partes en peso de disolvente: 1,5 partes en peso de MHPC y 98,5 partes en peso de disolvente. La medición reológica se llevó a cabo tal como se describe en la medición 3. La evaluación proporcionó una relación de n a m de 0,95.

20

Medición 5

La MHEC del Ejemplo 2 se disolvió en un disolvente a base de 98 partes en peso de agua y 2 partes en peso de hidróxido de sodio por cada 100 partes en peso de disolvente: 1,5 partes en peso de MHEC y 98,5 partes en peso de disolvente. La medición reológica se llevó a cabo tal como se describe en la medición 2. La evaluación proporcionó una relación de n a m de 1,03.

30

La comparación de la medición 3 y la medición 4 muestra que la MHPC del Ejemplo 3, para la que con ayuda de una solución en agua se encontró propiedades de tipo gel ($n/m = 1,14$), también en una solución en un disolvente a base de 98 partes en peso de agua y 2 partes en peso de hidróxido de sodio por cada 100 partes en peso de disolvente posee propiedades de tipo gel ($n/m = 0,95$). El valor medio de la relación de n a m de los dos disolventes es de 1,045. La diferencia de las relaciones de n a m de los dos disolventes es de 0,19; esta diferencia corresponde a aproximadamente a 18 por 100 referido al valor medio de la relación de n a m de los dos disolventes.

35

La comparación de la medición 2 y la medición 5 muestra que la MHEC del Ejemplo 2, para la que con ayuda de una solución en agua se encontró propiedades de tipo gel ($n/m = 1,05$), también en una solución en un disolvente a base de 98 partes en peso de agua y 2 partes en peso de hidróxido de sodio por cada 100 partes en peso de disolvente posee propiedades de tipo gel ($n/m = 1,03$). El valor medio de la relación de n a m de los dos disolventes es de 1,04. La diferencia de la relación de n a m de los dos disolventes es de 0,02; esta diferencia corresponde a aproximadamente a 2 por 100 referido al valor medio de la relación de n a m de los dos disolventes.

40

50

55

60

65

ES 2 306 828 T3

REIVINDICACIONES

1. Éteres de celulosa con propiedades reológicas de tipo gel en solución acuosa, que se pueden obtener porque

- a) se alcaliniza celulosa con solución acuosa de hidróxido alcalino en presencia de un agente de suspensión,
- b) la celulosa alcalinizada se hace reaccionar con uno o varios óxidos de alquileo,
- c) después, se hace reaccionar con un halogenuro de alquilo contenido en el medio de suspensión
- d) a continuación o simultáneamente, la celulosa alcalinizada se hace reaccionar con un agente de reticulación en una cantidad de 0,0001 a 0,005 eq, representando la unidad "eq" la relación molar del agente de reticulación relativa a la unidad de anhidroglucosa (AGU) de la celulosa empleada, y
- e) después de eventualmente más adición del hidróxido alcalino y/o de agente de alquilación, el derivado de celulosa reticulado irreversiblemente, obtenido, se separa de la mezcla de reacción, eventualmente se purifica y se seca.

2. Derivado de celulosa según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como agente de reticulación se emplean uno o varios reactivos bifuncionales.

3. Derivado de celulosa según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como agente de reticulación se emplea epíclorhidrina.

4. Éteres de celulosa según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados** porque el perfil reológico en solución acuosa de los éteres de celulosa se **caracteriza** porque las funciones de materiales lineal-viscoelásticos, módulo de almacenamiento G' y módulo de pérdida G'' , de una solución de 1,5 a 2,0 partes en peso del éter de celulosa en 100 partes en peso de solución, a una temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, y utilizando agua sin más aditivos que disolventes, en el intervalo de la frecuencia circular ω de $0,1 \text{ s}^{-1}$ a 1 s^{-1} depende de la frecuencia circular de tal manera, que los exponentes n y m de las relaciones

$G' \propto \omega^n$ (el módulo de almacenamiento se comporta de forma proporcional a la frecuencia circular elevada a n)

y

$G'' \propto \omega^m$ (el módulo de pérdida se comporta de forma proporcional a la frecuencia circular elevada a m)

son aproximadamente de la misma magnitud, siendo 0,80 a 1,20 la relación de n a m para los éteres de celulosa según esta invención.

5. Éteres de celulosa según la reivindicación 4, **caracterizados** porque las funciones de materiales lineal-viscoelásticos, módulo de almacenamiento G' y módulo de pérdida G'' , de una solución de 1,5 a 2,0 partes en peso del éter de celulosa respecto a 100 partes en peso de solución, a una temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$, y utilizando un disolvente a base de 98 partes en peso de agua y 2 partes en peso de hidróxido de sodio por cada 100 partes en peso de solución en el intervalo de la frecuencia circular de ω de $0,1 \text{ s}^{-1}$ a 1 s^{-1} depende de la frecuencia circular de tal manera, que los exponentes n y m de las relaciones

$G' \propto \omega^n$ (el módulo de almacenamiento se comporta de forma proporcional a la frecuencia circular elevada a n)

y

$G'' \propto \omega^m$ (el módulo de pérdida se comporta de forma proporcional a la frecuencia circular elevada a m)

son aproximadamente de la misma magnitud, siendo 0,80 a 1,20 la relación de n a m para los éteres de celulosa según esta invención.

6. Éteres de celulosa según una de las reivindicaciones 4 o 5, **caracterizados** porque la elección de los disolventes

A: agua

o

ES 2 306 828 T3

B: 98 partes en peso de agua y 2 partes en peso de hidróxido de sodio por cada 100 partes en peso de disolvente

repercute tan solo escasamente sobre el comportamiento de los dos exponentes n y m, siendo la diferencia de la relación de n a m en el disolvente A con respecto a la relación de n a m en el disolvente B, por lo demás bajo idénticas condiciones, menor del 20 por cien del valor medio de la relación de n a m en el disolvente A y la relación de n a m en el disolvente B.

7. Derivado de celulosa según una de las reivindicaciones 1-6, **caracterizado** porque el derivado de celulosa es un derivado de la hidroxietilcelulosa, un derivado de la metilcelulosa, un derivado de la metilhidroxipropilcelulosa o un derivado de la metilhidroxietilcelulosa.

8. Procedimiento para la preparación de un derivado de celulosa conforme a una de las reivindicaciones 1-7, **caracterizado** porque

- a) se alcaliniza celulosa con solución acuosa de hidróxido alcalino en presencia de un agente de suspensión,
- b) la celulosa alcalinizada se hace reaccionar con uno o varios óxidos de alquileo,
- c) después, se hace reaccionar con un halogenuro de alquilo contenido en el medio de suspensión
- d) a continuación o simultáneamente, la celulosa alcalinizada se hace reaccionar con un agente de reticulación en una cantidad de 0,0001 a 0,005 eq, representando la unidad "eq" la relación molar del agente de reticulación relativa a la unidad de anhidroglucosa (AGU) de la celulosa empleada, y
- e) eventualmente después de más adición del hidróxido alcalino y/o de agente de alquilación, el derivado de celulosa reticulado irreversiblemente, obtenido, se separa de la mezcla de reacción, eventualmente se purifica y se seca.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque en la etapa a) la celulosa se alcaliniza con solución acuosa de hidróxido alcalino, en presencia de un agente de suspensión, el cual contiene halogenuro de alquilo en la cantidad calculada según la siguiente fórmula: [equivalente de hidróxido alcalino por AGU menos 1,4] hasta [equivalente de hidróxido alcalino por AGU más 0,8], y en la etapa e) se añade halogenuro de alquilo en una cantidad de al menos la diferencia entre la cantidad de equivalentes de halogenuro de alquilo por AGU, ya añadida y la cantidad total añadida dosificadamente de hidróxido alcalino por AGU, siendo esta cantidad como mínimo 0,2 equivalentes por AGU, y eventualmente más solución de hidróxido alcalino.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 9, **caracterizado** porque el halogenuro de alquilo es cloruro de metilo.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado** porque el agente de reticulación está disuelto en cloruro de metilo o en una mezcla de cloruro de metilo/dimetiléter.