



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 309 960**

51 Int. Cl.:

C08L 1/28 (2006.01)

C08B 11/08 (2006.01)

C08B 11/20 (2006.01)

C08B 15/00 (2006.01)

C08L 1/08 (2006.01)

C09D 101/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06735129 .6**

96 Fecha de presentación : **14.02.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1858970**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.11.2007**

54

Título: **Hidroxietilcelulosa no sustituida uniformemente, sus derivados, procesos de obtención y sus usos.**

30

Prioridad: **17.02.2005 US 653864 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

73

Titular/es: **HERCULES INCORPORATED**
Hercules Plaza, 1313 North Market Street
Wilmington, Delaware 19894-0001, US

72

Inventor/es:
Arisz, Petrus Wilhelmus Franciscus Arisz;
Lusvardi, Kate, M. y
Nguyen, Tuyen, T.

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 309 960 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 2 309 960 T3

DESCRIPCIÓN

Hidroxietilcelulosa no sustituida uniformemente, sus derivados, procesos de obtención y sus usos.

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud provisional de EE.UU. número 60/653.864, presentada el 17 de febrero de 2005.

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a composiciones de éteres de celulosa, sus derivados, procedimientos para elaborar la composición, y sus usos en sistemas funcionales. Más específicamente, esta invención se refiere a hidroxietilcelulosas (HEC) no uniformemente sustituidas (“en bloques”) y a sus derivados. Esta invención se refiere también a procedimientos para elaborar la HEC en bloques y sus usos en sistemas funcionales.

15 Fundamentos de la invención

La hidroxietilcelulosa (HEC) es un éter de celulosa elaborado normalmente haciendo reaccionar celulosa alcalina con óxido de etileno (OE). En general, la relación molar del OE respecto a las unidades de glucosa anhidra de la celulosa, es superior a 1,5, para proporcionar una adecuada solubilidad en agua de la cadena principal de la celulosa. La HEC es un polímero soluble en agua/capaz de hincharse en agua, que generalmente se usa para dar viscosidad a medios acuosos de sistemas funcionales, tales como productos para el hogar y el cuidado personal, pinturas, productos para materiales de construcción, recubrimientos para el papel, medios para los campos petrolíferos, emulsiones, componentes del látex, etc. Además, se usan HEC de alto peso molecular en la industria farmacéutica como excipiente para proporcionar una barrera de difusión que se puede hinchar, en las aplicaciones de liberación controlada.

En las HEC comerciales que se elaboran mediante una etoxilación de la celulosa en una única etapa, los sustituyentes de hidroxietileno se distribuyen casi aleatoriamente entre los segmentos de glucosa anhidra del polímero. Ejemplos de la técnica anterior que describen la preparación de la HEC son las Patentes de EE.UU. 2.572.039, 2.682.535, 2.744.894, y 3.131.177. Otro producto de HEC comercial es una HEC más altamente sustituida en la que se hace reaccionar el óxido de etileno en dos pasos, reduciendo por ello la cantidad de unidades de glucosa anhidra no sustituida. Esto da como resultado la formación de un derivado de la celulosa que es menos susceptible a la degradación enzimática, es decir tiene una potenciada resistencia a la biodegradación. Ejemplos de la técnica anterior que describen la preparación de este tipo de HEC son la Patente de EE.UU. 3.131.176, la Patente Canadiense 10142898, y la Solicitud de Patente de EE.UU. US 2005/0139130 A1. Las viscosidades de las soluciones de HEC con estos tipos de modelos de sustitución del OE dependen normalmente del peso molecular de la cadena principal de la celulosa.

Además, las HEC se pueden modificar con sustituyentes adicionales para mejorar la funcionalidad. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. número 4.228.277 describe el uso de modificadores alquílicos de cadena larga, que tienen de 10 a 24 átomos de carbono. Otro ejemplo de una HEC modificada está descrito en la Patente de EE.UU. número 4.826.970, que describe un derivado de éter de hidroxietilcelulosa modificado hidrófobamente con carboximetilo (CMHMHEC) que se usa como espesante y coloides protectores en composiciones de recubrimiento protector de base acuosa. La Patente de EE.UU. 4.904.772 describe un derivado de la HEC, soluble en agua, que es un hidrófobo mixto que tiene dos o más radicales hidrófobos que tienen de 6 a 20 carbonos, por lo que uno de los radicales hidrófobos tiene una longitud de la cadena carbonada que es de, al menos, dos átomos de carbono más larga que la del otro radical hidrófobo. La Patente de EE.UU. 4.663.159 describe una hidroxietilcelulosa catiónica soluble en agua.

Los productos comerciales de HEC son los espesantes de elección en muchas industrias porque proporcionan la reología y la eficacia de espesamiento deseada. No obstante, existe todavía una necesidad de un modificador de la reología basado en HEC que fuera más eficaz al espesar sistemas acuosos y que interactúe más enérgicamente con los componentes en el sistema y/o con él mismo, de forma que se puedan conseguir las propiedades reológicas adicionales deseadas.

Sumario de la invención

55 La presente invención se refiere a productos de HEC “en bloques” que tienen una eficacia espesante única, en soluciones puras y en sistemas funcionales. En otras palabras, las HEC de la presente invención muestran propiedades asociativas que son desconocidas en los productos comerciales de HEC. Una ventaja de este producto es que proporciona una viscosidad mucho más alta que la HEC comercial habitual, en concentraciones y peso molecular similares. En consecuencia, una menor cantidad de la HEC usada en la presente invención puede producir una viscosidad comparable, o mejor, respecto a las HEC comerciales análogas de peso molecular similar. Las HEC y derivados de la HEC, usadas en la presente invención, forman soluciones que tienen una alta elasticidad, que es característica de una red polimérica fuertemente asociativa, así como características únicas de absorción e interacción con los componentes de los medios. Las propiedades gelificantes y las propiedades de formación de suspensiones de la presente invención son mejores que las de los productos de HEC similares de la técnica anterior.

La presente invención está dirigida a composiciones que comprenden HEC que tienen grupos hidroxietilo que no están uniformemente distribuidos sobre la cadena principal de la celulosa, en las que la relación de trímeros de glucosa

ES 2 309 960 T3

anhidra no sustituida respecto a los trímeros de glucosa anhidra sustituida (U3R) que se dan más frecuentemente, es superior a 1,3 e inferior a 5,0.

5 La presente invención está dirigida, además, a un procedimiento en suspensión para elaborar la composición de HEC anteriormente mencionada, que comprende

A) mezclar y hacer reaccionar celulosa, agua y un reactivo básico en un disolvente orgánico durante un tiempo suficiente y a una temperatura suficiente, con el fin de formar una primera mezcla de celulosa y reactivo básico, en la que la relación molar del agua respecto a la glucosa anhidra (AGU) está en el intervalo de 5 a 35, y (a) la relación molar del reactivo básico respecto a la AGU, es superior a 1,6, o (b) la relación molar del reactivo básico respecto a la AGU es inferior a 0,4.

10 B) (i) cuando se usa (a) procedente del Paso A, entonces se añade suficiente ácido con el fin de reducir la concentración del reactivo básico hasta una relación molar de reactivo básico respecto a la AGU no inferior a 0,6 para formar una segunda mezcla de celulosa y reactivo básico, o

(ii) cuando se usa (b) procedente del Paso A, entonces se añade suficiente óxido de etileno y se hace reaccionar a una temperatura suficiente y durante un tiempo suficiente, para formar un producto de HEC con una sustitución molar de hidroxietilo inferior a 1,3, seguido de un reactivo básico adicional para ajustar la relación molar del reactivo básico respecto a la AGU a más de, aproximadamente, 1,0 para formar una mezcla de HEC y reactivo básico, y

20 C) añadir luego a la segunda mezcla de celulosa y reactivo básico, procedente de B(i), o a la mezcla de celulosa HEC y reactivo básico procedente de B(ii), una cantidad suficiente óxido de etileno, y hacer reaccionar a una temperatura suficiente y durante un tiempo suficiente, con el fin de formar la composición de HEC final.

25 Opcionalmente, puede hacerse que el producto de HEC preparado mediante el procedimiento anteriormente mencionado, reaccione además con al menos otro reactivo formador de derivados con el fin de formar un producto de HEC modificado.

30 Del mismo modo, opcionalmente, se puede hacer reaccionar, además, la HEC o el producto de HEC modificada con un agente reductor de la viscosidad.

La presente invención se refiere también a una composición de un sistema funcional que incluye la composición de HEC no uniformemente sustituida o sus derivados, en la que el sistema funcional se selecciona del grupo consistente en composiciones para el cuidado personal, composiciones farmacéuticas, composiciones para la construcción y edificación, composiciones para polimerización por emulsión, composiciones fluidas que prestan servicio en campos petrolíferos, composiciones fluidas que prestan servicio en ingeniería civil, composiciones para el recubrimiento del papel, composiciones para fabricar papel, composiciones para recubrimientos arquitectónicos, composiciones para recubrimientos industriales, composiciones para tintas impresoras, composiciones adhesivas, y composiciones para la recuperación y el tratamiento de minerales.

Breve descripción de los dibujos

45 La Figura 1 muestra una representación gráfica de barras, del perfil de distribución del óxido de etileno de un polímero de HEC.

Descripción detallada de la invención

50 Se ha descubierto, sorprendentemente, que una HEC o sus derivados, que tienen un modelo de sustitución no uniforme o en bloques, puede producir una reología única que no ha sido señalada antes de esta invención.

La presente invención está dirigida a HEC en bloques y a HEC modificadas (no iónicas, aniónicas, y catiónicas) en las que una gran fracción de las unidades de glucosa anhidra (AGU) en la cadena principal de la celulosa, no están sustituidas con óxido de etileno (OE). Con la degradación, estas unidades de glucosa anhidra no sustituida existen como monómeros y oligómeros. La característica que hace únicas a estas HEC en bloques es una relación de trímeros no sustituidos (U3R) que es superior a 0,21, preferiblemente superior a 0,235, y una sustitución molar de hidroxietilo que es superior a 1,3 e inferior a 5,0, preferiblemente inferior a 4,0. Esta clase única de HEC muestra un comportamiento asociativo a través de enlaces de hidrógeno y exhibe viscosidades de las soluciones significativamente más altas si se las compara con otras clases de HEC con similar sustitución molar de hidroxietilo (HE MS) y peso molecular de la celulosa. Además, esta HEC no uniformemente sustituida proporciona un patrón único para los grupos hidrófobos reaccionantes que están concentrados en las regiones ricas en OE de una manera no uniforme para conseguir nuevas propiedades reológicas. Puede ser necesaria la adición posterior de sustituyentes no iónicos o iónicos para mejorar la funcionalidad o la solubilidad en agua.

65 Según la presente invención, la composición de HEC en bloques se puede modificar además con uno o más sustituyentes no iónicos, aniónicos y catiónicos, o sus mezclas. Los sustituyentes se unen a la cadena principal de la HEC a través de una unión éter, éster o uretano.

ES 2 309 960 T3

Cuando los sustituyentes tienen funcionalidad no iónica, los sustituyentes tienen la fórmula:

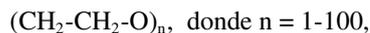


5 en la que

A se selecciona de



10



15



R se selecciona de uno de los siguientes grupos:

20

i) un resto hidrocarbonado acíclico o cíclico, saturado o insaturado, ramificado o lineal, que tiene 1 a 30 átomos de carbono.

25

ii) un resto heterohidrocarbonado acíclico o cíclico, saturado o insaturado, ramificado o lineal, que tiene 1 a 30 átomos de carbono y uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio,

iii) un resto hidrocarbonado acíclico o cíclico, saturado o insaturado, ramificado o lineal, que tiene 1 a 30 átomos de carbono y uno o más grupos hidrocarbonados aromáticos,

30

iv) un resto heterohidrocarbonado acíclico o cíclico, saturado o insaturado, ramificado o lineal, que tiene 1 a 30 átomos de carbono y uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio, y uno o más grupos aromáticos, y

35

v) un resto heterohidrocarbonado acíclico o cíclico, saturado o insaturado, ramificado o lineal, que tiene 1 a 30 átomos de carbono y uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio, y uno o más grupos heteroaromáticos que contienen uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio.

40

Basándose en la anterior fórmula de R, los sustituyentes se pueden seleccionar de alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, alquil-arilo, aril-alquilo, alquenil-arilo, aril-alquenilo, o sus mezclas que tengan, cuando sea posible, de 1 a 30 átomos de carbono.

45

Cuando los sustituyentes tienen funcionalidad química aniónica, la funcionalidad química aniónica puede ser carboxilato, sulfato, sulfonato, fosfato, fosfonato, o sus mezclas. Ejemplos más específicos de esta funcionalidad son carboximetilo, sulfoetilo, fósfonometilo, y sus mezclas.

50

Más específicamente, los sustituyentes catiónicos se puede seleccionar de

cloruro de 2-hidroxi-propiltrimetilamonio,

55

cloruro de 2-hidroxi-propildodecildimetilamonio,

cloruro de 2-hidroxi-propilcocoalquildimetilamonio,

60

cloruro de 2-hidroxi-propiloctadecildimetilamonio, y sus mezclas.

Otro importante grupo catiónico que se puede usar en esta invención es el grupo derivado de la reacción de injerto del cloruro de dialildimetilamonio con HEC o sus derivados.

65

Según la presente invención, ejemplos más específicos de hidroxietilcelulosa modificada son metil-hidroxietilcelulosa, etil-hidroxietilcelulosa, octil-hidroxietilcelulosa, cetil-hidroxietilcelulosa, cetoxi-2-hidroxi-propil-hidroxietilcelulosa, butoxi-2-hidroxi-propil-hidroxietilcelulosa, butoxi-2-hidroxi-propil-cetil-hidroxietilcelulosa, butoxi-2-hidroxi-propil-cetoxi-2-hidroxi-propil-hidroxietilcelulosa, carboximetil-hidroxietilcelulosa, carboximetil-etil-hidroxietilcelulosa, carboximetil-octil-hidroxietilcelulosa, carboximetil-cetil-hidroxietilcelulosa, carboximetil-cetoxi-2-hidroxi-propilcelulosa, carboxi-

ES 2 309 960 T3

metil-butoxi-2-hidroxietilcelulosa, sulfoetil-hidroxietilcelulosa, sulfoetil-etil-hidroxietilcelulosa, sulfoetil-cetil-hidroxietilcelulosa, sulfoetil-cetoxi-2-hidroxipropilcelulosa, cloruro de 2-hidroxipropil-trimetilamonio-hidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxipropil-trimetilamonio-etil-hidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxipropil-trimetilamonio-butoxi-2-hidroxipropil-hidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxipropil-trimetilamonio-octil-hidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxipropil-trimetilamonio-cetil-hidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxipropil-trimetilamonio-cetoxi-2-hidroxipropil-hidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxipropil-laurildimetilamonio-hidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxipropil-trimetilamonio-cloruro de 2-hidroxipropil-lauril-dimetilamonio-hidroxietilcelulosa, cloruro de dialildimetilamonio injertado con hidroxietilcelulosa, y cloruro de dialildimetilamonio injertado con cetil-hidroxietilcelulosa.

Según la presente invención, el procedimiento preferido para elaborar un producto de HEC no uniformemente sustituido, requiere una alcalinización de la celulosa en dos pasos, mientras que en la hidroxietilación es necesaria solamente una única etapa. Esto difiere de la hidroxietilación en dos pasos que se ha descrito en la técnica anterior para mejorar la resistencia a las enzimas de las HEC. El paso inicial de la alcalinización se realiza con una relación molar de álcali respecto a la AGU superior a 1,6 y con una relación molar de agua respecto a la AGU en el intervalo de 5 a 35. A continuación la celulosa alcalina se neutraliza con un ácido en una relación molar de álcali respecto a la AGU superior a 0,6, preferiblemente entre 1,2 y 1,0. El paso de neutralización del álcali se puede hacer como una única adición, adiciones múltiples, o una adición continua del adyuvante neutralizador, con o sin la presencia de óxido de etileno. Al completar la hidroxietilación, el producto puede ser reducido en su viscosidad, purificado, secado, y molido, como es conocido por los expertos en la técnica.

Se puede producir también una HEC no uniformemente sustituida usando un procedimiento de alcalinización "inverso" en dos pasos, según se describe aquí. En este caso, la celulosa se alcaliniza parcialmente en una relación molar de medio cáustico respecto a la AGU que es insuficiente para desarrollar las fibras de celulosa. Las relaciones habituales de álcali respecto a la AGU están entre 0,2 y 0,4, y las relaciones molares de agua respecto a la AGU están en el intervalo de aproximadamente 5 a 35. La celulosa se hidroxietila primero, en esta etapa, a menos de 1,3, antes de que se añada más álcali en la segunda etapa para alcanzar relaciones molares de álcali respecto a la AGU entre 1,0 y 2,0, preferiblemente entre 1,0 y 1,4. Después de un tiempo suficiente, la HEC intermedia se hidroxietila más hasta conseguir el HE MS final.

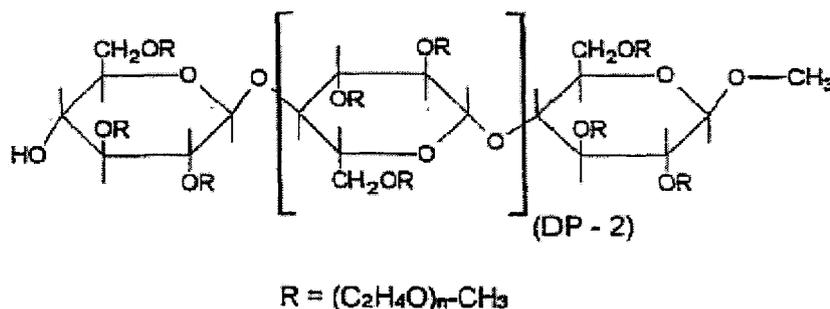
En el procedimiento en suspensión de la presente invención, el disolvente orgánico usado en este procedimiento se selecciona de etanol, isopropanol, terc-butanol, acetona, metil-etil-cetona, dimetoxietano, y sus mezclas. Este procedimiento en suspensión usa álcalis que se seleccionan de hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, y sus mezclas. El material de celulosa de partida, como materia prima, usado en el procedimiento para elaborar las HEC en bloques, puede ser borra de algodón, pulpas de madera, o sus mezclas.

A las composiciones de HEC en bloques, anteriormente mencionadas, se las puede, opcionalmente, hacer reaccionar más con al menos otro reactivo formador de derivados con el fin de formar una composición de hidroxietilcelulosa modificada. El reactivo formador de derivados, usado para elaborar esta composición de hidroxietilcelulosa modificada, puede ser un compuesto orgánico no iónico, catiónico, o aniónico, o sus mezclas. Estos compuestos orgánicos capaces de reaccionar con los grupos hidroxilo de la HEC pueden ser haluros, epóxidos, éteres glicídlicos, ácidos carboxílicos, isocianatos, o sus mezclas.

La HEC en bloques o sus derivados elaborados mediante procedimientos en suspensión, anteriormente mencionados, pueden reaccionar además con un agente reductor de la viscosidad, como por ejemplo un peróxido, persulfato, perácido, un enzima celulolítico, una sal de oxoácidos de haluro, oxígeno, u ozono. Esto hace posible que una persona use este procedimiento para modificar el producto final hasta la viscosidad deseada u otras propiedades para el uso final deseado.

El procedimiento y las condiciones del procedimiento determinan cómo el OE se distribuye a lo largo de la cadena principal de la celulosa. Los productos usados en la invención se caracterizan, y se pueden diferenciar de las HEC elaboradas mediante la técnica anterior reduciendo el polímero a monómeros y oligómeros, y midiendo el grado de oligómeros no sustituidos, más específicamente trímeros no sustituidos. Un parámetro nuevo, denominado relación de trímeros no sustituidos (U3R) se puede definir como la relación de la fracción molar de los trímeros no sustituidos respecto a la fracción molar de la clase más abundante de trímeros sustituidos con hidroxietilo, con $0 \leq U3R \leq 1,0$. La U3R se mide mediante una técnica de espectrometría de masas que se describe más adelante. Las U3R de las HEC usadas en la presente invención son iguales, o superiores, a 0,21, preferiblemente superiores a 0,235.

Los trímeros, oligómeros con un grado de polimerización (GP) de 3 unidades de glucosa anhidra, y otros compuestos de estructura 1, se elaboran mediante la metanolisis parcial de derivados permetilados de la HEC. Se supone que la división de la cadena principal de la HEC permetilada es un proceso aleatorio y que los oligómeros formados, de estructura 1, tienen una distribución de OE que es representativa de la distribución del OE en la muestra completa.



Estructura 1

En general, se pueden preparar derivados permetilados de polímeros de HEC mediante la reacción de metilación que se aplica en el procedimiento de análisis de metilación de los polisacáridos. (Véanse las publicaciones de F.G. Hanisch, *Biological Mass Spectrometry*, 23 (1994) 309-312; B. Lindberg, U. Lindquist y O. Stenberg, *Carbohydrate Research*, 170 (1987) 207-214; y P.W. Arisz, J.A. Lomax, y J.J. Boon, *Carbohydrate Research*, 243 (1993) 99-114).

Determinación de la relación de trímeros no sustituidos (U3R)

Más específicamente, en la presente invención, los polímeros de HEC investigados se disuelven o se hinchan en dimetilsulfóxido (DMSO). Los grupos hidroxilo del polímero se desprotonan usando una solución de litio-metilsulfinito carbanión en DMSO y se convierten en grupos metóxidos mediante la reacción con yoduro de metilo.

El polímero de HEC permetilado obtenido se purifica. Más específicamente, el polímero de HEC permetilado se extrae en tres pasos de extracción con cloroformo a partir de una capa acuosa de DMSO que se acidifica a $pH < 2$ con ácido clorhídrico. Los extractos de cloroformo reunidos se lavan cuatro veces con agua. Se añade algo de metanol después del último paso de lavado y se evaporan todos los disolventes.

El polímero permetilado se degrada parcialmente por metanolisis. Más específicamente, el polímero permetilado se disuelve/hincha en metanol. Se añade suficiente ácido clorhídrico en metanol para obtener una concentración de ácido clorhídrico aproximadamente 0,50 molar. La muestra se disuelve completamente a 50°C durante 15 minutos. La metanolisis parcial se hace a 70°C durante 2,5 horas. La reacción se calma mediante la adición de 2-metil-2-propanol y se evaporan todos los disolventes, produciendo un residuo que está compuesto por oligómeros de la estructura 1.

El residuo se disuelve en metanol, y una fracción de esta muestra se mezcla con una solución de ácido 2,5-dihidroxibenzoico que se siembra con yoduro de sodio. Los espectros de masas de la mezcla de oligómeros están registrados con un MALDI-TOF-MS Bruker Reflex II (Espectrómetro de masas-ionización/desorción mediante radiación láser asistida por matriz-analizador de tiempo de vuelo), instrumento que está equipado con un detector de placas de microcanales. Los compuestos 1 se miden como sus aductos de ión sodio. Los números másicos de los picos de masa monoisotópicos de los trímeros son m/z 667,32; 711,3,4; 755,35; 799,39. Se supone que todos los trímeros se miden con igual probabilidad, independientemente de su sustitución HE molar, de la longitud de cadena de los sustituyentes y de sus posiciones en los residuos de glucosa anhidra.

Las fracciones de los trímeros se derivan mediante dos pasos de tratamiento de datos procedentes de las intensidades de pico medidas de sus picos de masa monoisotópicos. En primer lugar, se resta la señal de fondo del espectro MALDI, de las intensidades de pico medidas. En segundo lugar, debido principalmente a los isótopos ^{13}C que se incorporan en la estructura 1, los picos de masa monoisotópicos representan únicamente el 70,6; 68,9; 67,2; 65,6% de todos los isótopos de los trímeros que tienen unidades 0, 1, 2, 3, etc., unidades de OE, respectivamente. Por desgracia, las intensidades de pico de los isótopos ^{13}C no se pueden medir con exactitud mediante MALDI-TOF-MS debido al tiempo de recuperación que se necesita para el detector de placa de microcanales después de que se haya registrado un pico de masa intenso. Con el fin de compensar la señal de la contribución de los picos de los isótopos ^{13}C que se pierde, las intensidades de los picos de masa monoisotópicos corregidas con el fondo, se multiplican por un factor de corrección que se calcula a partir de la composición teórica del isótopo de los trímeros. Este factor aumenta con el número creciente de átomos de C en la estructura 1, y se han usado valores de 1,417; 1,452; 1,488; 1,525, etc., para los trímeros que tienen 0, 1, 2, 3, unidades de OE unidas, respectivamente.

La Figura 1 muestra un ejemplo del perfil de distribución de los OE de los trímeros que se derivan de un polímero de HEC. La fracción de trímeros no sustituidos está indicada en gris. La clase más abundante de trímeros en este ejemplo es la de los trímeros con 7 unidades de OE unidas. Esta clase está indicada en blanco. La relación de trímeros no sustituidos, es decir la fracción gris dividida por la fracción blanca, se calcula que va a ser 0,121 para este ejemplo. Habrá que indicar que el número de unidades de OE en la clase más abundante de trímeros varía dependiendo, por ejemplo, de factores tales como la sustitución molar de la HEC y el tipo de procedimiento por el que se elaboró la HEC.

ES 2 309 960 T3

Se analizan derivados de la HEC que contienen sustituyentes secundarios, tales como sustituyentes no iónicos, catiónicos, y aniónicos, y sus mezclas, de forma similar a las HEC no modificadas. En el caso de niveles de modificación inferiores a 3,5 sustituyentes por 100 unidades de monómeros, tales como, por ejemplo, reactivos hidrófobos asociativos, se modifican menos del 10% de los trímeros y, en consecuencia, la fracción de trímeros modificados puede ser despreciable.

La fracción de trímeros no modificados disminuye con el grado creciente de sustitución (GS) del agente modificador. Si la distribución de sustituyente secundario es aleatoria a lo largo de la cadena principal de la celulosa, entonces únicamente la mitad de los trímeros permanecerá sin modificar en un nivel de GS de 0,21. Las HMHECs modificadas con carboximetilo (CM) listadas en las Tablas 2a, 3a, y 4a tienen todos valores de GS-MS en este orden de magnitud, y se concluye para estas muestras que la fracción de trímeros modificados con CM no puede ser despreciable.

Además, los grupos CM que se unen a la cadena principal de la HEC se convierten en sus ésteres metálicos mediante los procedimientos de derivatización. El aducto de ión sodio de los dímeros con unidades de OE unidas y dos grupos CM unidos, tiene un m/z de 667,28. La resolución másica del MALDI-TOF-MS es insuficiente para separar este pico de masa del m/z 667,32, es decir, el pico de masa de los trímeros no sustituidos, de forma que no es aplicable (N/A) un valor de U3R exacto para los derivados de la HEC carboximetilada.

Aplicaciones

Muchas de estas muestras de HEC exhiben nuevas y muy deseables propiedades de reología y de comportamiento en los sistemas de uso final.

Según la presente invención, la viscosidad no sólo aumenta por medios convencionales para la HEC, sino que también se incrementa significativamente mediante asociación molecular. La asociación conduce a la formación de una red y a unas propiedades reológicas similares a los geles en agua y en sistemas funcionales de base acuosa que son de esfuerzo cortante reversible. Se ha demostrado que las HEC y sus derivados, usadas en la presente invención, disminuyen el nivel de uso de HEC necesario, y que proporcionan atributos reológicos únicos comparados con las HEC comerciales que se pueden conseguir hoy en día.

Además, estas HEC y sus derivados se pueden usar en aplicaciones donde hay una necesidad de una característica reológica específica, por ejemplo viscosidad, tixotropía, tensión de deformación, elasticidad, o características del estado sólido, como por ejemplo termoplasticidad y flexibilidad de película. Ejemplos de sistemas funcionales incluyen recubrimientos de base acuosa (por ejemplo pinturas de látex), materiales de construcción y edificación (por ejemplo, cementos, yesos), productos para el cuidado personal (por ejemplo cuidado de la piel, cuidado del pelo, cuidado oral, cuidado de las uñas, y productos para la higiene personal), productos para el cuidado del hogar (por ejemplo, líquidos industriales para limpieza, producto para el cuidado de mascotas), productos farmacéuticos (por ejemplo, excipientes para pastillas, cápsulas, y gránulos), aplicaciones en campos petrolíferos (por ejemplo, fluidos para perforaciones, fluidos de finalización, y fluidos de fracturación), ingeniería civil, tintas de impresoras, adhesivos, formulaciones para el recubrimiento del papel, y adyuvantes de la retención y el drenaje en la fabricación del papel.

Según la presente invención, el sistema funcional puede estar presente tanto en un procedimiento continuo como por cargas, y en adiciones graduales o en una mezcla simple de todos los ingredientes a la vez. El orden de adición de los ingredientes puede variar también en una amplia gama de adiciones. Por ejemplo, los ingredientes funcionales se pueden añadir a la formulación individualmente, uno cada vez, o todos a la vez, o los productos de HEC en bloques se pueden añadir directamente a los ingredientes formulados, en un único paso. Por lo tanto, el procedimiento de espesamiento de un sistema funcional con base acuosa (por ejemplo, productos para el cuidado personal, productos para el cuidado del hogar, fluidos que prestan servicio en los campos petrolíferos, fluidos que prestan servicio en ingeniería civil, productos para el recubrimiento del papel, composiciones para la fabricación del papel, fluidos para la construcción y edificación, fluidos para el tratamiento de minerales, y recubrimientos protectores de base acuosa, como por ejemplo recubrimientos arquitectónicos e industriales), incluye añadir y mezclar una cantidad suficiente del polímero de HEC usado en la presente invención que sea compatible con el sistema funcional de base acuosa para espesar el sistema funcional. El sistema funcional resultante tiene propiedades de viscosidad y de reología comparables, o mejores, a las que hay cuando se usan agentes espesantes similares que incluyen HEC comerciales.

Cuidado personal

Según la presente invención, cuando la composición es una composición para el cuidado personal, incluye (a) de 0,1% a 99,0%, en peso, del componente vehículo y (b) al menos un ingrediente activo para el cuidado personal.

Según la presente invención, el ingrediente activo para el cuidado personal debe proporcionar algún beneficio al cuerpo del usuario. Los productos para el cuidado personal incluyen productos para el cuidado del pelo, cuidado de la piel, cuidado oral, cuidado de las uñas, y productos para la higiene personal. Los ejemplos de sustancias que se pueden incluir, de forma adecuada, en los productos para la higiene personal, según la presente invención, son como sigue:

- 1) Perfumes, que originen una respuesta olfativa en forma de una fragancia, y perfumes desodorantes que además de proporcionar una respuesta de fragancia también pueden reducir el mal olor corporal.

ES 2 309 960 T3

- 2) Refrescantes de la piel, tales como el mentol, acetato de metilo, metilpirrolidona-carboxilato, N-etil-*p*-mentano-3-carboxamida y otros derivados del mentol, que originan una respuesta táctil en forma de una sensación de frío sobre la piel;
- 5 3) Emolientes, como por ejemplo miristato de isopropilo, aceites de silicona, aceites minerales y aceites vegetales que originan una respuesta táctil en forma de un aumento en la lubricación de la piel;
- 4) Desodorantes distintos de los perfumes, cuya función es reducir el nivel de, o eliminar, la microflora en la superficie de la piel, especialmente las responsables del desarrollo del mal olor corporal. También se pueden usar precursores de desodorantes distintos de los perfumes;
- 10 5) Sustancias activas antitranspirantes, cuya función es reducir o eliminar el aspecto de la transpiración en la superficie de la piel;
- 15 6) Agentes humectantes que mantienen la humedad de la piel o bien añadiendo humedad o impidiendo que la humedad de la piel se evapore;
- 7) Agentes limpiadores que quitan la suciedad de la piel;
- 20 8) Ingredientes activos de protección solar que protegen la piel y el pelo de los rayos UV y otros rayos de luz perjudiciales procedentes del sol. Según esta invención, una cantidad terapéuticamente eficaz será normalmente de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente 0,1 a 5% en peso de la composición;
- 9) Agentes para el tratamiento del pelo que acondicionan el pelo, limpian el pelo, desenredan el pelo, actúan como agentes para el peinado, agentes que dan volumen y brillo, agente anti-caspa, promotores del crecimiento del pelo, tintes y pigmentos para el pelo, perfumes para el pelo, relajantes del pelo, agentes decolorantes del pelo, agentes humectantes del pelo, agentes oleosos para el tratamiento del pelo, y agentes contra el rizado;
- 25 10) Productos para el afeitado, como por ejemplo cremas, geles y lociones y tiras lubricantes de la hoja de la navaja de afeitar;
- 30 11) Productos para el papel tisú, tales como tisúes humectantes y limpiadores;
- 12) Productos adyuvantes de la belleza, como por ejemplo polvos de base, lápices de labios, y productos para el cuidado de ojos; y
- 35 13) Productos textiles, tales como bayetas humectantes y limpiadoras.

40 En las composiciones para el cuidado personal, los modificadores de la reología usados en la presente invención se pueden usar o bien solos o también se pueden usar junto con otros modificadores de la reología conocidos, que incluyen, pero no se limitan a, polisacáridos (por ejemplo, carraginita, pectina, alginato), éteres de celulosa, biopolímeros (por ejemplo, goma de xantano), polímeros sintéticos, y sílices abrasivas/espesantes.

45 *Cuidado del hogar*

Según la presente invención, cuando la composición es una composición para el cuidado del hogar, incluye (a) de 0,1% a 99,0% en peso del componente vehículo y (b) al menos un ingrediente activo para el cuidado doméstico.

50 Según la presente invención, el ingrediente activo para el cuidado doméstico debe proporcionar algún beneficio al usuario. Los productos para el cuidado doméstico incluyen el cuidado de tejidos, detergentes para la colada, limpiadores de superficies duras, jabones líquidos para instituciones e industrias, y detergentes para vajillas. Ejemplos de ingredientes activos o de sustancias que pueden incluirse adecuadamente según la presente invención son como sigue:

- 55 1) Perfumes, que originen una respuesta olfativa en forma de una fragancia, y perfumes desodorantes que además de proporcionar una respuesta de fragancia también puedan reducir el mal olor;
- 2) Agente repelente de insectos, cuya función es no dejar a los insectos en un área concreta o que ataquen a la piel;
- 60 3) Agente generador de burbujas, como por ejemplo agentes tensioactivos que generan espuma o jabonadura;
- 4) Desodorantes para mascotas, como por ejemplo piretrinas que reducen el olor de las mascotas;
- 5) Agentes e ingredientes activos del champú para mascotas, cuya función es quitar la suciedad, materiales extraños y gérmenes de las superficies de la piel y del pelo;
- 65 6) Pastillas de jabón de calidad industrial, gel de ducha, ingredientes activos de jabón líquido que quitan los gérmenes, la suciedad, grasa y aceite de la piel, sanean la piel, y acondicionan la piel;

ES 2 309 960 T3

- 7) Agentes limpiadores, de uso general, que quitan la suciedad, aceite, grasa, y gérmenes de las superficies, en áreas tales como cocinas, baños, e instalaciones públicas;
- 5 8) Ingredientes desinfectantes que matan, o impiden el crecimiento de, gérmenes en una casa o en instalaciones públicas;
- 9) Ingredientes activos para la limpieza de alfombras y de tapicerías que levantan y quitan la suciedad y las partículas extrañas de las superficies, y también distribuyen suavizantes y perfumes;
- 10 10) Ingredientes activos para suavizantes de la colada que reducen la electricidad estática y hacen que el tejido se sienta más suave;
- 11) Ingredientes detergentes para la colada que quitan la suciedad, aceite, grasa, y manchas, y matan los gérmenes;
- 15 12) Detergentes para lavar vajillas que quitan las manchas, los alimentos y los gérmenes;
- 13) Agentes limpiadores de inodoros que quitan las manchas, matan los gérmenes, y desodorizan;
- 20 14) Ingredientes activos, localizadores de manchas en el prelavado de la colada, que ayuda a quitar las manchas de las ropas;
- 15) Agentes para el apresto de los tejidos que potencian el aspecto del tejido;
- 25 16) Ingredientes activos limpiadores de vehículos que quitan la suciedad, grasa, etc. de los vehículos y equipos;
- 17) Agentes lubricantes que reducen la fricción entre las partes; y
- 18) Productos textiles, tales como bayetas para el polvo o desinfectantes.

30 En las composiciones para el cuidado doméstico, los modificadores de la reología usados en la presente invención se pueden usar o bien solos o también se pueden usar junto con otros modificadores de la reología conocidos que incluyen, pero no se limitan a, polisacáridos (por ejemplo, carragininina, pectina, alginato), éteres de celulosa, biopolímeros (por ejemplo, goma de xantano), polímeros sintéticos, y sílices abrasivas/espesantes.

35 Los anteriores son únicamente ejemplos limitados de ingredientes activos de uso doméstico y para el cuidado personal, y no son una lista completa de ingredientes activos que se pueden usar. Otros ingredientes que se usan en estos tipos de productos son bien conocidos en la industria. Además de los ingredientes anteriores convencionalmente usados, la composición según la presente invención puede incluir también, opcionalmente, ingredientes tales como colorantes, conservantes, antioxidantes, suplementos nutritivos, potenciadores de la actividad, emulsionantes, agentes que favorecen la viscosidad (tales como sales, por ejemplo cloruro de sodio, cloruro de amonio y cloruro de potasio), polímeros solubles en agua (por ejemplo, HEC, carboximetilcelulosa), y alcoholes grasos (por ejemplo, alcohol cetílico), alcoholes que tienen 1-6 carbonos, y grasas y aceites.

Recubrimientos protectores

45 Las composiciones de recubrimientos protectores de base acuosa (a las que nos referiremos comúnmente como pinturas) en las que comúnmente se usan derivados de éter de celulosa, incluyen pinturas de látex o pinturas en dispersión, de las que el principal ingrediente es el aglomerante formador de película, que incluye dispersiones poliméricas tales como copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros y homopolímeros de acetato de vinilo, y copolímeros y homopolímeros acrílicos. Otros aglomerantes que se usan normalmente en las pinturas incluyen resinas alquídicas, y resinas epoxídicas. Normalmente, las pinturas contiene también pigmentos opacificantes, agentes dispersantes y coloides protectores solubles en agua, siendo las proporciones, en peso de la composición total, 10 partes a 50 partes de un látex, 10 partes a 50 partes de un pigmento opacificante, 0,1 partes a 2 partes de un agente dispersante, y 0,1 partes a 2 partes de un coloide protector soluble en agua. Estos recubrimientos protectores pueden ser composiciones de recubrimientos arquitectónicos o industriales, de base acuosa. Los recubrimientos arquitectónicos están pensados para su aplicación *in situ* en superficies interiores o exteriores de edificios residenciales, comerciales, institucionales o industriales. Los recubrimientos industriales se aplican a artículos elaborados en fábrica, antes o después de su fabricación, normalmente con la ayuda de técnicas especiales de aplicación y secado.

60 Los polímeros solubles en agua, usados convencionalmente en la elaboración de pinturas de látex incluyen caseína, metilcelulosa, hidroxietilcelulosa (HEC), carboximetilcelulosa de sodio (CMC), poli(alcohol vinílico), almidón, y poli(acrilato de sodio). Las HEC usadas en la presente invención se pueden usar como modificadores de la reología en las composiciones de recubrimientos protectores solubles en agua.

Fabricación del papel y de recubrimientos del papel

65 El recubrimiento del papel es un proceso en el que la estructura superficial del papel o cartón se mejora aplicando un recubrimiento mineral que posteriormente se seca. El proceso de recubrimiento es la aplicación de una suspensión de pigmento con soporte acuoso, que se une a la superficie mediante uno de los diversos aglomerantes. Se pueden

añadir otros componentes del recubrimiento para obtener una reología adecuada, e impartir propiedades tales como brillo o resistencia al agua.

Un proceso de recubrimiento se puede dividir generalmente en tres fases diferentes: (1) preparación de la formulación del recubrimiento (conocido como color del recubrimiento), (2) aplicación del recubrimiento y (3) secado. Los principios generales de la formulación del recubrimiento del papel son muy bien conocidos. Además, cada fabricante de papel tiene sus propias recetas hechas a medida de sus requisitos específicos. Por lo tanto, no será posible dar una "receta" para un procedimiento de recubrimiento específico, tipo de recubrimiento o procedimiento de impresión. Sin embargo, una receta de formulación de recubrimiento genérico contiene 75 - 90% de pigmento (como por ejemplo arcilla, blanco satén, carbonato de calcio, dióxido de titanio, talco, hidróxido de aluminio, sulfato de calcio, sulfato de bario, productos sintéticos), 0,10 - 0,50% de agente dispersante, 0,05 - 0,30% de álcali, 5 - 20% de aglomerantes (como por ejemplo dispersiones poliméricas de estireno-butadieno, materiales acrílicos, poli(acetato de vinilo), almidón y derivados del almidón, proteínas tales como la caseína, soja) y 0 - 2% de co-aglomerante (éteres de celulosa, poli(alcohol vinílico y solución o emulsión de poliacrílicos). Con frecuencia se añaden a la formulación de recubrimiento otros aditivos funcionales como por ejemplo lubricantes, agentes abrillantadores ópticos, y desespumantes. Todas las cantidades de los ingredientes están basadas en el peso de pigmento. Las HEC usadas en la presente invención, se pueden usar como modificadoras de la reología en las composiciones de recubrimiento del papel, solubles en agua.

Además de recubrir el papel, las HEC en bloque, usadas en la presente invención se pueden usar en el proceso de fabricación del papel y para dar apresto a las superficies. En el proceso de fabricación del papel, las HEC en bloques se pueden usar como un aditivo de la pasta papelera diluida como agente de refinado, agente para dar resistencia en estado húmedo, agente para dar resistencia en estado seco, agente ligante interno, agente para la retención de agua y para mejorar la formación de láminas. Para dar apresto a las superficies, la HEC en bloques se puede usar como un agente ligante y para ayudar a la formación de películas.

Fluidos que prestan servicio en campos petrolíferos

Perforar un pozo de gas o de petróleo es una operación compleja, que implica varios pasos antes y después de que el pozo se ponga en producción. Las operaciones primarias de recuperación del petróleo incluyen perforar el pozo, cementar el revestimiento de la formación rocosa y completar el pozo antes de la producción del gas o del petróleo. Las operaciones de rehabilitación pueden ser necesarias durante el trabajo de reparación en los pozos de producción, normalmente como un intento de potenciar o prolongar la vida económica del pozo. Cuando el caudal del fluido disminuye, el yacimiento se puede tratar de alguna manera para aumentar el flujo de fluido en el sondeo. Esta operación se denomina recuperación secundaria, conocida como operaciones de fracturación/estimulación. Se llevan a cabo o bien mediante lavado ácido o mediante fracturación hidráulica. Cuando el yacimiento se agota, se pueden necesitar operaciones potenciadas de recuperación para aumentar la tasa de producción. Esta operación se denomina recuperación terciaria, e implica la inyección de fluidos en la formación rocosa que rodea al pozo de producción para aumentar el caudal del fluido en la formación rocosa en el sondeo.

Los fluidos de la perforación son un elemento integral del programa de perforación para la recuperación primaria del petróleo. Están especialmente diseñados para llevar a cabo numerosas funciones que condicionan el éxito de las operaciones de perforación. Sus funciones principales que incluye, pero que no se limitan a, son:

- Una efectiva eficacia en la limpieza del orificio (H.C.E.) (del inglés; hole cleaning efficiency)
- Mantener la estabilidad del orificio abierto-formación rocosa.
- La formación de una torta filtrante delgada y de baja permeabilidad en la formación rocosa.
- Minimizar los daños en la formación rocosa.
- La reducción de la fricción entre la columna de perforación y la formación rocosa.
- Enfriar y limpiar el barreno.

Para llevar a cabo estas funciones, los fluidos de perforación poseerán propiedades concretas respecto a la reología, densidad, y control de la filtración. El control de la filtración es un atributo clave del comportamiento que afecta a todas las otras propiedades. En realidad, la pérdida de una cantidad significativa de agua desde el fluido de perforación a la formación rocosa dará como resultado un cambio reversible de las propiedades globales del fluido de perforación (densidad y reología) que afectará seriamente a la estabilidad del pozo de sondeo.

Entre una diversidad de aditivos, la carboximetilcelulosa (CMC), la HEC y la celulosa polianiónica (PAC) se usarán ampliamente para optimizar las propiedades del fluido de perforación de base acuosa. Se usan tipos de alta viscosidad para las propiedades de reología y de control de pérdida de fluido, mientras que los tipos de baja viscosidad se usan exclusivamente para las propiedades del control de filtración. En la mayoría de los casos, estos tipos se usan juntos en una composición de fluido de perforación. Durante las operaciones de perforación, se consiguen además los atributos óptimos del fluido de perforación combinando diferentes componentes que incluyen arcilla, CMC/PAC, goma de xantano (modificador primario de la reología), almidones (control mejorado de la filtración) y otros polímeros sintéticos que se pueden requerir para las propiedades de dispersión o de inhibición de los esquistos.

ES 2 309 960 T3

Los fluidos de finalización y de rehabilitación son fluidos especializados usados durante las operaciones de finalización del pozo y los procedimientos de rehabilitación reparadora. Se sitúan a través de la zona de producción elegida después de que se haya perforado el pozo pero antes de ponerlo en producción. Estos fluidos deben controlar no solo la presión por debajo de la superficie con la densidad, sino que también deben minimizar los daños en la formación rocosa durante las operaciones de finalización y rehabilitación con el fin de mejorar la tasa de producción de gas o de petróleo. Debido a que todos los pozos son susceptibles a los daños, en algún grado, en la formación rocosa (desde una ligera reducción en la tasa de producción al completo taponamiento de zonas específicas) y la posibilidad de un daño permanente es mayor durante las operaciones de finalización y rehabilitación que durante la perforación, es imperativo usar un fluido que origine el menor daño posible a la formación rocosa de la zona de producción. Las funciones principales que los fluidos de finalización y de rehabilitación incluyen, pero que no se limitan a, son:

- Controlar las presiones por debajo de la superficie.
- Minimizar los daños en la formación rocosa.
- Mantener la estabilidad del sondeo.
- Controlar las pérdidas de fluido hacia la formación rocosa.
- Transportar sólidos.
- Mantener estables las propiedades del fluido.

Los tipos de fluidos de finalización y de rehabilitación se pueden catalogar en salmueras claras exentas de sólidos, salmueras modificadas en su viscosidad mediante polímeros con agentes densificantes/obturadores de los poros, y otros fluidos que incluyen fluidos de base acuosa, base oleosa, lodos de perforación convertidos, espumas. El criterio primario de selección para un fluido de finalización o de rehabilitación apropiado es la densidad. Las salmueras claras, exentas de sólidos son los fluidos más comúnmente usados, y se les modifica la viscosidad con polímeros (CMC/PAC, goma de xantano, goma guar y derivados de la goma guar, y HEC) y pueden incorporar sólidos que se pueden disolver más tarde, como por ejemplo carbonato de calcio soluble en ácido o sal de cloruro de sodio tamizado, a efectos de obturar los poros o proporcionar una densidad aumentada. Mientras que la HEC es el polímero más usado para los sistemas basados en la salmuera, la CMC/PAC y la goma de xantano encuentran su aplicación en las salmueras basadas en sales monovalentes de baja densidad (hasta 1,45 g/cm³).

La fracturación hidráulica se puede definir como el proceso en el que se aplica una presión de un fluido a la roca expuesta del yacimiento hasta que se produzca un fallo o una fractura. Después del fallo de la roca, una aplicación sostenida de la presión del fluido extiende la fractura hacia el exterior partiendo del punto de fallo. Esto puede conectar con las fracturas naturales existentes así como proporcionar un área de drenaje adicional desde el yacimiento. Al fluido usado para transmitir la presión hidráulica a la roca del yacimiento se le denomina fluido de fracturación. Para impedir la fractura procedente del cierre cuando se para el bombeo, se añaden al fluido de fracturación agentes de sostén, tales como arena tamizada. El agente de sostén actúa como soporte para mantener abierta la fractura después del tratamiento y proporcionar una capacidad mejorada de la fractura para conducir el petróleo o el gas a través de la fractura hasta el sondeo.

Las HEC en bloques y sus derivados usados en la presente invención se pueden usar en los campos petrolíferos como modificadores de la reología de los fluidos de servicio de base acuosa, con eficacia mejorada.

Fluidos que prestan servicio en ingeniería civil

Las aplicaciones en ingeniería civil incluyen perforación de túneles, construcción de muros pantalla, construcción de pilares, excavación de zanjas, perforación horizontal, y perforación de pozos de agua. Estas aplicaciones se caracterizan, con frecuencia, por su proximidad a aglomeraciones en donde la regulación medioambiental está en vigor para minimizar cualquier clase de polución o contaminación. Los correspondientes puntos de trabajo se caracterizan además por la disponibilidad, a pie de obra, de equipos de mezcla muy pobres para dispersar y disolver con eficacia los polímeros solubles en agua (WSP) (del inglés; water-soluble polymers). En las aplicaciones de ingeniería civil existe el deseo de suspensiones de polímeros que sean estables, medioambientalmente favorables, y que cumplan todas las regulaciones de descarga.

La HEC en bloques y sus derivados, usados en la presente invención, se usan como modificadores de la reología en fluidos para aplicaciones en ingeniería civil que incluyen perforación de túneles, construcción de pilares, construcción de muros pantalla, perforaciones, y dopado de bentonita.

Composiciones para construcción/edificación

Las composiciones para edificación, también conocidas como materiales de construcción, incluyen hormigón, cementos y adhesivos para baldosas, yesos de proyección, estucos basados en cemento y aglomerantes sintéticos, morteros premezclados, morteros aplicados manualmente, hormigón subacuático, cemento para el tratamiento de juntas, compuestos para el tratamiento de juntas, paneles de yeso, materiales para rellenar grietas, losas para pavimentos, y morteros adhesivos. Estas composiciones son esencialmente cementos Pórtland, escayola o copolímeros vinílicos que

contienen aditivos para impartir las características requeridas en diversas aplicaciones en la construcción. El cemento para el tratamiento de juntas puede contener arcilla y mica, o puede estar exento de arcilla (es decir, contener menos de 0,5%, en peso, de arcilla). Mientras que hubo un tiempo en que la cal fue el material preferido para controlar la proporción de agua en las composiciones para edificación, en el momento actual son los éteres de celulosa los más usados, debido a su contribución para mejorar las características de retención de agua y otras propiedades físicas tales como la facilidad de trabajar con ellos, la consistencia, el tiempo para poder operar, la pegajosidad, exudación, adherencia, el tiempo de fraguado, y la incorporación de aire.

La HEC en bloques y sus derivados, usados en la presente invención, se usan como modificadores de la reología en las composiciones de materiales de construcción y edificación anteriormente mencionados.

Composiciones farmacéuticas

Las composiciones farmacéuticas están en forma de pastillas, cápsulas, o gránulos. El único fin de una composición farmacéutica, independientemente de su forma, es suministrar un medicamento farmacéuticamente activo al lugar de uso deseado. La forma más común del sistema de suministro del medicamento es en forma de pastilla. En la forma de pastilla o de cápsula, es una práctica común usar al menos un ingrediente inerte a efectos de producción, suministro, y consideraciones económicas. Ejemplos de ingredientes inertes son los excipientes, diluyentes, cargas, y aglomerantes. La combinación del medicamento con los ingredientes inertes proporciona una formulación que se puede comprimir directamente en forma de pastillas o que se puede hacer en forma de gránulos o aglomerados para su encapsulación. Con el fin de proporcionar un producto que se pueda comprimir directamente, estos excipientes deben tener ciertas propiedades físicas, que incluyen fluidez, suficiente distribución del tamaño de partícula, capacidad aglutinante, densidad aparente y densidad del producto compactado aceptable, y propiedades de disolución aceptables con el fin de liberar el medicamento tras su administración oral.

Las HEC en bloques o sus derivados usados en la presente invención se pueden usar en composiciones que de gránulos que fluyen libremente, de liberación lenta, y que se pueden comprimir directamente, que se pueden preparar mediante mezcla en seco, compactación con rodillo, o aglomeración en estado húmedo, para usarlas como un excipiente farmacéutico. Este excipiente contiene de 5 a 80% en peso de la HEC en bloques o del derivado de la HEC. Este excipiente puede contener también una carga farmacéuticamente inerte en la cantidad de 0,01 a 95% en peso. Son ejemplos de las cargas farmacéuticas los monosacáridos, disacáridos, polisacáridos, alcoholes polihidroxilados, compuestos inorgánicos, y sus mezclas. Esta composición del excipiente puede contener también de 0,01 a 50% de un agente adicional para la liberación con control, como por ejemplo éteres de celulosa, ésteres de celulosa, poli(óxidos de etileno), poli(alcohol vinílico) y copolímeros, derivados del ácido metacrílico, materiales parafínicos-grasos, hidrocoloides naturales y derivados del Carboxipol®.

Según la presente invención, una pastilla farmacéutica de liberación controlada para administración oral está compuesta de 5 a 80%, en peso, de la composición total, de la HEC en bloques o sus derivados, hasta el 90%, en peso, de una carga farmacéuticamente inerte (como se mencionó anteriormente), y una cantidad eficaz de un medicamento terapéuticamente activo para dar un efecto terapéutico. La relación de medicamento respecto a la HEC en bloques (material hidrófilo) se basa en parte en la solubilidad relativa del medicamento y la velocidad de liberación deseada. Variando esta relación y/o el peso total de la pastilla, se pueden conseguir diferentes perfiles de liberación lenta, y puede extender la disolución de algunos medicamentos hasta aproximadamente 24 horas.

Una composición de una pastilla de liberación intermedia, de la presente invención, está compuesta de 0,5 a 10% en peso de la HEC en bloques, cargas adecuadas y adyuvantes para la formación de pastillas, y una cantidad eficaz de un medicamento terapéuticamente activo. La cantidad del medicamento activo depende de la cantidad deseada necesaria para suministrar el efecto deseado.

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos indican diversos métodos posibles para elaborar, describir y usar las HEC usadas en la presente invención. Estos Ejemplos son meramente ilustrativos, y no se van a interpretar como limitadores de la presente invención para composiciones que contienen compuestos concretos o procedimientos concretos. Todas las partes y porcentajes están en peso, a menos que se establezca otra cosa.

Los siguientes procesos se usan para preparar los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos que están designados en las diversas Tablas. La Tabla 1 muestra la descripción de los Ejemplos individuales.

Procedimientos para preparar muestras

Procedimiento A

Se cargó celulosa, agua y disolventes, en una olla de reacción a alta presión, burbujeada con nitrógeno, en las proporciones descritas en las diversas tablas. El reactor se dejó inerte con nitrógeno y se comprobó la presión. Se añadió la sosa cáustica y la suspensión de celulosa alcalina y se mantuvo la temperatura a 20°C durante aproximadamente 1

ES 2 309 960 T3

hora. Se añadió óxido de etileno y la temperatura se elevó a 45°C, y se mantuvo durante 45 minutos. La temperatura se elevó luego a 100°C y se mantuvo durante 60 minutos para completar la reacción. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se neutralizó con suficiente ácido. Se purificó luego el producto y se molió hasta el tamaño de partícula deseado.

5

Procedimiento B

Se cargó celulosa, agua y disolvente, en una olla de reacción a alta presión, burbujeada con nitrógeno, en las proporciones descritas en las diversas tablas. El reactor se dejó inerte y se comprobó la presión. Se añadió la sosa cáustica y la suspensión de celulosa alcalina y se mantuvo la temperatura a 20°C durante aproximadamente 1 hora. Se añadió óxido de etileno a la mezcla de reacción. Se calentó el reactor a 30°C. Se añadió ácido de forma continua durante el calentamiento de 30 minutos y se mantuvo 30 minutos a 60°C para alcanzar la proporción de celulosa alcalina deseada (AC2). La temperatura se elevó luego a 100°C y se mantuvo durante 60 minutos para completar la reacción. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se neutralizó con suficiente cantidad de ácido para neutralizar cualquier exceso de álcali. Se purificó luego el producto, se secó, y se molió hasta el tamaño de partícula deseado.

15

Procedimiento C

Se cargó celulosa, agua y disolvente, en una olla de reacción a alta presión, burbujeada con nitrógeno, en las proporciones descritas en las diversas tablas. El reactor se dejó inerte y se comprobó la presión. Se añadió la sosa cáustica y la suspensión de celulosa alcalina y se mantuvo la temperatura a 20°C durante aproximadamente 1 hora. Se añadió ácido para alcanzar la proporción de celulosa alcalina deseada (AC2). Se añadió óxido de etileno a la mezcla de reacción. Se calentó la mezcla de reacción a 60°C durante 40 minutos y se mantuvo a esa temperatura durante 30 minutos. La temperatura se elevó luego a 100°C y se mantuvo durante 60 minutos para completar la reacción. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se neutralizó con suficiente cantidad de ácido para neutralizar cualquier exceso de álcali. Se purificó luego el producto, se secó, y se molió hasta el tamaño de partícula deseado.

25

Procedimiento D

Se cargó celulosa, agua y disolvente, en una olla de reacción a alta presión, burbujeada con nitrógeno, en las proporciones descritas en las diversas tablas. El reactor se dejó inerte y se comprobó la presión. Se añadió la sosa cáustica y la suspensión de celulosa alcalina, y se mantuvo la temperatura a 20°C durante aproximadamente 1 hora. Se añadió óxido de etileno a la mezcla de reacción. Se calentó el reactor a 30°C. Se añadió ácido de forma continua durante el calentamiento de 30 minutos y se mantuvo 30 minutos a 60°C con el fin de alcanzar la proporción de celulosa alcalina deseada (AC2). La temperatura se elevó luego a 100°C y se mantuvo durante 60 minutos. Luego, se enfrió el reactor a 50°C. Se añadió ácido o sosa cáustica para conseguir la relación sosa cáustica/celulosa deseada para la reacción hidrófoba (ACHM). El producto hidrófobo se cargó luego a la mezcla de reacción. Se calentó el reactor a 115°C y se mantuvo durante 2,5 horas. Se enfrió luego el reactor a 25°C para cargar los reactivos aniónicos y/o catiónicos. Se volvió a calentar el reactor a 60°C y se mantuvo la temperatura durante 2,5 horas. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se neutralizó con suficiente cantidad de ácido para neutralizar cualquier exceso de álcali. Se purificó luego el producto, se secó, y se molió hasta el tamaño de partícula deseado.

30

35

40

Procedimiento E

Se cargó celulosa, agua y disolvente, en una olla de reacción a alta presión, burbujeada con nitrógeno, en las proporciones descritas en las diversas tablas. El reactor se dejó inerte y se comprobó la presión. Se añadió la sosa cáustica y la suspensión de celulosa alcalina y se mantuvo la temperatura a 20°C durante aproximadamente 1 hora. Se añadió ácido para alcanzar la proporción de celulosa alcalina deseada (AC2). Se añadió al reactor el producto hidrófobo y se mezcló. Se añadió óxido de etileno a la mezcla de reacción. Se calentó el reactor a 60°C durante 40 minutos y se mantuvo a esa temperatura durante 60 minutos. Se elevó luego la temperatura a 115°C y se mantuvo durante 90 minutos para completar la reacción. Se enfrió luego el reactor a 40°C para cargar los reactivos aniónicos y/o catiónicos y se añadió algo de OE para mejorar la bioestabilidad. El reactor se calentó a 60°C y se mantuvo durante 60 minutos. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se neutralizó con suficiente cantidad de ácido para neutralizar cualquier exceso de álcali. Se purificó luego el producto, se secó, y se molió hasta el tamaño de partícula deseado.

45

50

55

Procedimiento F

Se cargó celulosa, agua y disolvente, en una olla de reacción a alta presión, burbujeada con nitrógeno, en las proporciones descritas en las diversas tablas. El reactor se dejó inerte y se comprobó la presión. Se añadió la sosa cáustica y la suspensión de celulosa alcalina y se mantuvo la temperatura a 20°C durante aproximadamente 1 hora. Se añadió óxido de etileno y se elevó la temperatura a 45°C y se mantuvo durante 45 minutos. La temperatura se elevó luego a 100°C y se mantuvo durante 60 minutos para completar la reacción. Luego se enfrió la suspensión, se añadió una segunda cantidad de sosa cáustica (AC2) y se mantuvo la celulosa alcalina durante un segundo periodo de 45 minutos a 20°C. Se añaden luego el OE y el producto hidrófobo (si se especifica) y se eleva la temperatura a 115°C y se mantiene durante 2,5 horas. Se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se neutraliza con suficiente ácido. Se purifica luego el producto, se seca, y se muele hasta el tamaño de partícula deseado.

60

65

Tabla 1: Descripciones de la preparación de muestras

| Ejemplo | Materia prima de la celulosa ^A | Celulosa seque- dad (g) | Disolv. (g) ^B | Tipo de ácido y concentración | H ₂ O: AGU ^C | NaOH: AGU ^D | NaOH: AGU | OE (g) | HM ^E (g) | Agente catiónico o aniónico (g) | Proced. |
|---------------------------|---|----------------------------|-------------------------------------|---|------------------------------------|------------------------|-----------|--------|--|---------------------------------|---------|
| En bloques 1 | i | 58 | IPA 667 | Acético al 20% en IPA | 16,7 | 1,74 | AC1 | 57,0 | - | - | B |
| En bloques 2 | i | 58 | IPA 667 | Acético al 20% en IPA | 16,7 | 1,74 | - | 55,0 | - | - | B |
| En bloques 3 | ii | 58 | TBA 668 IPA 17,3 Acetona 10,4 | Nítrico al 70% | 12,6 | 1,74 | - | 36,1 | - | - | C |
| En bloques 4 | i | 58 | IPA 667 | Acético al 27,5% en IPA | 16,7 | 1,74 | - | 42,3 | - | - | B |
| Comparativo 4C | i | 58 | IPA 667 | Acético al 35% en IPA | 16,7 | 1,74 | - | 42,2 | - | - | B |
| En bloques 5 | i | 58 | IPA 667 | Acético al 20% en IPA | 16,7 | 1,74 | - | 55,4 | - | - | B |
| Comparativo 5C | i | 58 | TBA 898 IPA 81 Acetona 29 | Nítrico al 65% | 17,6 | 1,30 | - | 71,6 | - | - | A |
| En bloques 6 CMHMEC (C16) | ii | 58 | IPA 664 | Acético al 20% en IPA (AC2) Acético al 50% en IPA (ACMH) | 17,1 | 1,74 | - | 44,9 | Hexa- decilo GE ^F 23,4 | SCA ^G 16 | D |
| En bloques 7 CMHMEC (C16) | ii | 58 | I PA 667 | Acético al 20% en IPA (AC2) Acético al 50% en IPA (ACMH) | 16,7 | 1,74 | - | 58,1 | Hexa- decilo GE 35,1 | SCA 20 | D |

Tabla 1 (continuación)

| Ejemplo | Materia prima de la celulosa ^A | Celulosa a sequedad (g) | Disolv. ^B (g) | Tipo de ácido y concentración | H ₂ O: AGU ^C | NaOH: AGU ^D | NaOH: AC2 | NaOH: AGU | NaOH: ACHM | OE (g) | HM ^E (g) | Agente catiónico o aniónico (g) | Proced. |
|------------------------------|---|-------------------------|---------------------------------|---|------------------------------------|------------------------|-----------|-----------|------------|--------|------------------------------------|-----------------------------------|---------|
| En bloques 8 HMHEC (C4) | i | 58 | IPA 667 | Acético al 20% en IPA (AC2) Acético al 50% en IPA (ACMH) | 16,7 | 1,74 | 1,09 | 1,09 | 0,24 | 55,8 | Butilo GE 12,2 | - | D |
| En bloques 9 HMHEC (C12) | iv | 58 | IPA 667 | Acético al 20% en IPA | 16,7 | 1,74 | 1,09 | 1,09 | 1,09 | 61,9 | Bromuro de dodecilo 23,9 | - | D |
| En bloques 10 HMHEC (C10) | iv | 58 | IPA 667 | Acético al 20% en IPA | 16,7 | 1,74 | 1,09 | 1,09 | 1,09 | 61,9 | Bromuro de dodecilo 23,7 | - | D |
| En bloques 11 HMHEC (C4/C16) | iv | 58 | IPA 667 | Acético al 20% en IPA (AC2) Acético al 50% en IPA (ACMH) | 16,7 | 1,74 | 1,09 | 1,09 | 0,24 | 50,0 | Hexadecilo GE 6,7 Butil GE 24,4 | - | D |
| En bloques 12 HMHEC (C16) | iv | 58 | IPA 667 | Acético al 20% en IPA (AC2) Acético al 50% en IPA (ACMH) | 16,7 | 1,74 | 1,09 | 1,09 | 0,24 | 61,9 | Hexadecilo GE 6,7 | Quat 188 ^H al 60% 5,94 | D |
| En bloques 13 | ii | 100 | TBA 859 IPA 77 Acetona 28 | Nítrico al 65% | 15,8 | 1,74 | 1,22 | - | - | 103,3 | - | - | C |
| En bloques 14 | i | 58 | IPA 667 | Acético al 12,5 en IPA | 17,6 | 1,74 | 1,34 | - | - | 63,7 | - | - | B |

Tabla 1 (continuación)

| Ejemplo | Materia prima de la celulosa ^A | Celulosa a sequedad (g) | Disolv. (g) ^B | Tipo de ácido y concentración | H ₂ O: AGU ^C | NaOH: AGU ^D | NaOH: AGU | OE (g) | HM ^E (g) | Agente catiónico o aniónico (g) | Proced. |
|-----------------|---|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|------------------------|-----------|--------------|---------------------|---------------------------------|---------|
| En bloques 15 | ii | 58 | TBA 668 IPA 17,3 Acetona 10,4 | Nítrico al 70% | 12,6 | 1,74 | 1,01 | 63,3 | - | - | C |
| En bloques 16 | ii | 58 | TBA 668 IPA 17,3 Acetona 10,4 | Nítrico al 70% | 12,6 | 1,74 | 0,81 | 53,0 | - | - | C |
| En bloques 17 | ii | 58 | TBA 668 IPA 17,3 Acetona 10,4 | Nítrico al 70% | 12,6 | 1,74 | 0,61 | 53,0 | - | - | C |
| Comparativo 17C | ii | 58 | TBA 668 IPA 17,3 Acetona 10,4 | Nítrico al 70% | 12,6 | 1,74 | 0,41 | 53,0 | - | - | C |
| En bloques 18 | i | 100 | TBA 898 IPA 81 Acetona 29 | Nítrico al 65% | 15,1 | 0,22 | 1,30 | 51,7 51,7 | - | - | F |
| En bloques 19 | i | 58 | IPA 667 | Acético al 100% | 16, | 1,74 | 1,74 | 120,4 | - | - | B |
| Comparativo 19C | i | 58 | TBA 898 IPA 81 Acetona 29 | Nítrico al 65% | 17,6 | 1,30 | - | 136,9 | - | - | A |

Tabla 1 (continuación)

| Ejemplo | Materia prima de la celulosa ^A | Celul. a sequedad (g) | Disolv. (g) ^B | Tipo de ácido y concentración | H ₂ O: AGU ^C | NaOH: AGU ^D | NaOH: AGU AC2 | NaOH: AGU ACHM | OE (g) | HM ^E (g) | Agente catiónico o aniónico (g) | Proced. |
|----------------------------|---|-----------------------|-------------------------------------|---|------------------------------------|------------------------|---------------|----------------|--------------|-----------------------|---------------------------------|---------|
| En bloques 20 CMHMEC (C16) | iii | 58 | TBA 659 IPA 17,2 Acetona 10,3 | Acético al 20% en IPA (AC2) Acético al 50% en IPA (ACMH) | 13,5 | 1,74 | 1,22 | 0,73 | 56,0 | Hexa-decilo GE 49 | SCA 16 | D |
| En bloques 21 CMHMEC (C16) | ii | 58 | TBA 663 IPA 17,2 Acetona 10,3 | Acético al 20% en IPA (AC2) Acético al 50% en IPA (ACMH) | 13,5 | 1,74 | 1,22 | 0,73 | 56,1 | Hexa-decilo GE 49 | SCA 16 | D |
| En bloques 22 CMHMEC (C16) | iii | 58 | TBA 668 IPA 17,6 Acetona 10,5 | Fosfórico al 85% | 10,8 | 1,82 | 1,09 | - | 49,3 12,4 | Bromuro de cetilo 6,5 | MCA ^I 20 | E |
| En bloques 23 CMHMEC (C16) | iii | 58 | TBA 646 IPA 16,7 Acetona 10,0 | Fosfórico al 85% | 16,2 | 1,82 | 1,09 | - | 61,6 12,4 | Bromuro de cetilo 8,7 | MCA 20 | E |
| En bloques 24 | i | 500 | TBA 5119 IPA 460 Acetona 167 | Nítrico al 20% | 16,7 | 1,74 | 1,09 | - | 685 | - | - | C |
| Comparativo 24 | ii | 100 | TBA 850 IPA 76 Acetona 28 | Nítrico al 65% | 17,6 | 1,30 | - | - | 144,6 | - | - | A |
| En bloques 25 CMHMEC (C16) | iii | 58 | TBA 662 IPA 16,7 Acetona 10,3 | Fosfórico al 85% | 13,5 | 1,82 | 1,09 | - | 74,2 12,4 | Bromuro de cetilo 8,7 | MCA 20 | E |

Tabla 1 (continuación)

| Ejemplo | Materia prima de la celulosa ^A | Celulosa a sequedad (g) | Disolv. (g) ^B | Tipo de ácido y concentración | H ₂ O: AGU ^C | NaOH: AGU ^D | NaOH: AGU | NaOH: AGU | OE (g) | HM ^E (g) | Agente catiónico o aniónico (g) | Proced. |
|----------------------------|---|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|------------------------|-----------|-----------|-------------|-----------------------|---------------------------------|---------|
| En bloques 26 CMHMEC (C16) | ii | 58 | TBA 662 IPA 16,7 Acetona 10,3 | Fosfórico al 85% | 21,6 | 1,82 | 1,09 | 0,49 | 74 12,3 | Bromuro de cetilo 6,5 | MCA 20 | E |
| En bloques 25 CMHMEC (C16) | ii | 100 | TBA 850 IPA 76 Acetona 28 | Nítrico al 65% | 15,1 | 0,22 | 1,30 | - | 71,3 100 | Hexadecilo GE 20,7 | - | F |

A i Borra de algodón, Viscosidad intrínseca V.I. (dl/g) >20

ii Pulpa de madera, V.I. (dl/g) 4 - 8

iii Pulpa de madera, V.I. (dl/g) 9 - 12

iv Pulpa de madera, V.I. (dl/g) >18

B El peso del disolvente incluye el disolvente suministrado al reactor durante el amortiguamiento con ácido (disolvente total).

IPA = isopropanol

TBA = alcohol butílico terciario

C Relación molar del agua respecto a la glucosa anhidra (AGU)

D Relación molar del hidróxido de sodio (NaOH) respecto a la glucosa anhidra (AGU)

E Modificación hidrófoba (HM)

F GE = glicidial-éter

G SCA = monocloroacetato de sodio

H Quat 188 = agente formador de cationes - cloruro de N-(3-cloro-2-hidroxipropil)trimetilamonio

I MCA = ácido monocloroacético.

ES 2 309 960 T3

Ejemplos 1-5

Las propiedades para las HEC de los Ejemplos 1-5 de esta invención que tienen un HE-MS entre 1 y 2 se muestran en la Tabla 2. La Tabla 1 describe cómo las HEC no uniformemente sustituidas se preparan abriendo completamente la fibra de celulosa con un nivel inicial de sosa cáustica alto (AC1) y luego un “amortiguando” hasta un nivel de sosa cáustica intermedio (AC2). Este procedimiento crea regiones no accesibles a los reactivos. Los Ejemplos 1-5 de la Tabla 2 tienen una relación de trímeros no sustituidos (U3R) superior a 0,21, indicativo de una estructura no uniforme. Además, el valor nominal de fibra para estas HEC en bloques es bajo (inferior a 6), lo que indica que la reacción es homogénea a un nivel macroscópico en vez de heterogénea, como por ejemplo una mezcla de HEC muy sustituida, y aparecerían fibras de celulosa no sustituidas. El valor nominal de fibra se determina comparando soluciones de HEC al 1% en peso, con respecto a patrones de soluciones de fibras de celulosa que han sido preparadas con borra de algodón cortada. Los valores nominales 1, 2, 3, 4, 5, y 6 corresponden a una concentración de fibras de 0,4; 1,4; 3,2; 6,9; 11,4; y 16 ppm, respectivamente.

Las HEC que tienen buenas propiedades en solución y las relaciones de trímeros no sustituidos superiores a 0,21 son la base de esta invención. Los Ejemplos comparativos 4C y 5C, así como varias muestras comerciales con HE-MS entre 1 y 2, tienen unas U3R bien por debajo de 0,21, lo que indica una sustitución más uniforme a lo largo de la cadena principal del polímero.

Además, se ha descubierto que la segunda relación molar (AC2) de sosa cáustica respecto a la AGU deberá ser superior a aproximadamente 0,6 para inducir una estructura en bloques con buenas propiedades en solución. El Ejemplo 4 y el Ejemplo comparativo 4C muestran un cambio drástico en la estructura ya que la segunda relación molar (AC2) de sosa cáustica respecto a la AGU se reduce de 0,8 a 0,4. La relación de trímeros no sustituidos cae significativamente de 0,30 a 0,16. Además, la viscosidad de la solución cae de 218 g/cm-s a 101 g/cm-s, lo que indica una estructura menos asociativa compatible con una distribución más uniforme, medida por la baja relación de trímeros no sustituidos.

Los Ejemplos 1, 2, 4 y 5 muestran que las HEC en bloques, de alto peso molecular, producidas a partir de borra de algodón tienen, al 1% en peso, viscosidades Brookfield (eje, 3,3 rpm, a 25°C) de hasta 250 g/cm-s. Las HEC de alto peso molecular que se pueden conseguir comercialmente, tales como los productos comercializados con las marcas de fábrica Natrosol 250 HHBR y HHR, Cellosize QP 100 MH, y Tylose H 200000 YP2, tienen normalmente viscosidades, al 1% en peso, en el intervalo de 45-60 g/cm-s. Además, las soluciones de HEC usadas en la presente invención tienen elasticidades (G') de un orden de magnitud más grande que las HEC de alto peso molecular que se pueden conseguir comercialmente (véanse las Tablas 2 y 3).

El Ejemplo 3 es una HEC en bloques producida a partir de un material de partida de pulpa de madera de bajo peso molecular. El procedimiento de síntesis se realizó en una amplia gama de materias primas desde borras de algodón a pulpas de madera, con el fin de generar una familia de productos de HEC en bloques.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 309 960 T3

TABLA 2
HEC con HE-MS 1-2

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

| Ejemplo | HE-MS | Viscosidad g/cm·s, al 1% en agua | G' a 0,1 Hz | Cuenta de fi- bras | Relación de trímeros no sustituídos U3R |
|---------------------------------------|-------|--|----------------|--------------------------|--|
| HEC en bloques 1 | 1,4 | 186 | 5,6 | 3 | 0,279 |
| HEC en bloques 2 | 1,3 | 250 | 8,1 | 2 | 0,382 |
| HEC en bloques 3 | 1,8 | 1,91 2% en peso | | 1 | 0,464 |
| HEC en bloques 4 | 1,3 | 218 | | 3 | 0,301 |
| Comparativo 4C | 1,3 | 101 | | 1 | 0,157 |
| HEC en bloques 5 | 1,7 | 144 | | 1 | 0,218 |
| Comparativo 5C | 1,6 | 18,60 | | 1 | 0,131 |
| Comparativo Natrosol 150GXR | 1,5 | 2 2% en peso | | 1 | 0,191 |
| Comparativo Natrosol 150GBXR | 1,6 | 1,85 2% en peso | | 1 | 0,031 |
| Comparativo Natrosol 180GXR | 1,8 | 3,25 2% en peso | | 1 | 0,167 |
| Comparativo Cellosize QP30000H(| 1,9 | 18 | | 1 | 0,196 |
| Comparativo Cellosize EP 09 | 2,0 | 1 5% en peso | | 1 | 0,167 |

ES 2 309 960 T3

Ejemplos 6-12

Las HEC en bloques proporcionan un único modelo para una derivatización adicional con reactivos hidrófobos formadores de cationes, reactivos formadores de aniones, reticulantes, y alargadores de cadena de poli(óxido de etileno). Como se muestra en la Tabla 2a, los Ejemplos 6-12 son diversos derivados de la HEC en bloques con HE-MS entre 1 y 2. Los Ejemplos 6 y 7 contienen cetilo hidrófobo y modificación con carboximetilo. El Ejemplo 8 y el 10 describen HEC en bloques modificadas con un grupo hidrófobo con U3R de 0,45 y 0,255, respectivamente. Ejemplos de HEC en bloques con grupos hidrófobos C₁₂, C₁₀, y C₄/C₁₆ mixtos, y con una carga catiónica se muestran en la Tabla 2a como los ejemplos 9-12. Todas estas muestras de HEC en bloques derivatizadas tienen un valor nominal de fibra bajo.

TABLA 2a

HEC derivatizada con HE-MS 1-2

| Ejemplo | HE-MS | HM (%) | Carga (DS) | Viscosidad (g/cm·s) 1% en agua | Cuenta de fibras | Relación de trímeros no sustituidos |
|------------------------------|-------|-------------|------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------------|
| CMHMHEC en bloques 6 (C16) | 1,3 | 0,21 | 0,25 | 0,13 | 1 | Sin datos |
| CMHMHEC en bloques 7 (C16) | 1,7 | 1,2 | 0,17 | 2,10 | 1 | Sin datos |
| HMHEC en bloques 8 (C4) | 1,5 | 2,6 | - | 134,60 | 3 | 0,450 |
| HMHEC en bloques 9 (C12) | 1,8 | 1,4 | - | 284 | 2 | No medido |
| HMHEC en bloques 10 (C10) | 1,7 | 1,8 | - | 158 | 2 | 0,255 |
| HMHEC en bloques 11 (C4/C16) | 1,4 | 0,8/ 0,3 | - | 295,40 | 1 | No medido |
| HMHEC en bloques 12 (C16) | 1,7 | 0,5 | 0,01 | 4000 | 1 | 0,380 |

Ejemplos 13-19

Las HEC comerciales más comunes tienen un HE-MS en el intervalo de 2 a 3. La Tabla 3 muestra que las HEC en bloques se pueden producir en este intervalo de HE-MS. Como comparación, todos los Ejemplos comparativos y los comerciales tienen una U3R inferior a 0,21, lo que indica una estructura más uniforme.

El Ejemplo 14 muestra que una HEC en bloques de alto peso molecular, con un HE-MS de 2,3, exhibe una viscosidad significativamente más alta que la HEC en el mismo intervalo de HE-MS, que se puede conseguir comercialmente.

Como es el caso de las HEC en el intervalo de HE-MS de 1-2, la segunda relación molar de sosa cáustica respecto a la AGU (AC2) deberá ser superior a aproximadamente 0,6 para provocar que las HEC formen buenas soluciones con valores nominales de fibra bajos, en el intervalo de HE-MS de 2-3. El Ejemplo 17 y el Ejemplo comparativo 17C muestran un drástico cambio en la estructura ya que el segundo nivel de sosa cáustica se reduce de 0,6 a 0,4 moles de NaOH/moles de AGU. La relación de trímeros no sustituidos cae significativamente de 0,31 a 0,10. Además, el contenido de fibra del Ejemplo comparativo 17C aumenta.

Otro procedimiento que produce la estructura en bloques se muestra en el Ejemplo 18. En este caso, se usó una reacción con óxido de etileno, a un nivel extremadamente bajo de sosa cáustica (AC1 0,22 moles de NaOH/moles de AGU), para abrir parcialmente la fibra de celulosa antes de hacer reaccionar el óxido de etileno a una AC2 de 1,3 moles de NaOH/moles de AGU. La U3R de este Ejemplo es 0,40, lo que indica que es una HEC con una estructura en bloques.

En el Ejemplo 19, la reacción tiene lugar a una única relación molar muy alta de sosa cáustica respecto a la AGU. Aunque este procedimiento se describe en este Ejemplo, no se prefiere debido a las pobres eficacias de reacción. No obstante, todavía se produce una HEC extremadamente en bloques con una U3R de 0,71.

ES 2 309 960 T3

TABLA 3
HEC con HE-MS 2-3

| Ejemplo | HE-MS | Viscosidad g/cm·s, al 1% en agua | G' a 0,1 Hz | Cuenta de fi- bras | Relación de trímeros no sustituídos U3R |
|------------------------------------|-------|--|-------------------|--------------------------|--|
| HEC en bloques 13 | 2,3 | 0,18 | | 4 | 0,324 |
| HEC en bloques 14 | 2,3 | 188,60 | 5,3 | 3 | 0,233 |
| HEC en bloques 15 | 3,0 | 0,14 | | 1 | 0,456 |
| HEC en bloques 16 | 2,6 | 0,11 | | 1 | 0,364 |
| HEC en bloques 17 | 2,6 | 0,10 | | 3 | 0,313 |
| Comparativo 17C | 2,6 | 0,14 | | >6 | 0,100 |
| HEC en bloques 18 | 2,5 | 6,00 | | 5 | 0,401 |
| HEC en bloques 19 | 2,9 | 26,40 | | 1 | 0,710 |
| Comparativo 19C | 3,0 | 29,80 | | 4 | 0,114 |
| Comparativo Tylose H200 X | 2,2 | 2,00 1,9% en peso | | 1 | 0,134 |
| Comparativo Natrosol 210 HI-VIS | 2,5 | 52,00 | | 1 | 0,124 |
| Comparativo Cellosize QP10000H | 2,7 | 48,00 | 0,65 | 1 | 0,147 |
| Comparativo Natrosol 250 HHR-P | 2,3 | 61,00 | 0,20 | 1 | 0,155 |
| Comparativo Natrosol 250 HHR | 2,6 | 42,00 | 0,20 | 1 | 0,113 |
| Comparativo Cellosize HEC-25 | 2,8 | 45,00-60,00 | | 1 | 0,072 |
| Comparativo Natrosol 250 H | 2,5 | 23,00 | | 1 | 0,158 |
| Comparativo Tylose H100000 YP | 2,6 | 1000 1,9% en peso | | 1 | 0,152 |

Ejemplos 20-23

La Tabla 3 detalla HEC en bloques con un HE-MS en el intervalo de 2 a 3 que se han modificado además con reactivos hidrófobos y/o aniónicos. Los Ejemplos 20 y 21 tienen viscosidades Brookfield extremadamente altas y elasticidades (G') compatibles con la formación de una red asociativa fuerte.

TABLA 3a
HEC derivatizada con HE-MS 2-3

| Ejemplo | HE-MS | HM (%) | Carga (DS) | Viscosidad (g/cm·s) 1% en agua | G' a 0,1 Hz | Cuenta de fi- bras | Relación de trímeros no sustituidos |
|-----------------------------|-------|--------|------------|--------------------------------|-------------|--------------------|-------------------------------------|
| CMHMHEC en bloques 20 (C16) | 2,1 | 2,2 | 0,20 | 651,00 | 10 | 1 | Sin datos |
| CMHMHEC en bloques 21 (C16) | 2,2 | 2,6 | 0,22 | 846,00 | 32 | 1 | Sin datos |
| CMHMHEC en bloques 22 (C16) | 2,3 | 0,7 | 0,34 | 1,00 | | 1 | Sin datos |
| CMHMHEC en bloques 23 (C16) | 2,8 | 1,0 | 0,30 | 151,20 | | 1 | Sin datos |

ES 2 309 960 T3

Ejemplo 24

El Ejemplo 24 en la Tabla 4, muestra que una HEC en bloques se puede producir teniendo un HE-MS por encima de 3. Esta muestra que tiene un HE-MS de 3,8 exhibe aún todavía una U3R de 0,35, y tiene unas buenas propiedades en solución con un bajo valor nominal de fibra. En comparación, el Ejemplo comparativo 24C, una HEC hecha mediante un procedimiento regular (relación molar de sosa cáustica respecto a la AGU, AC1 = 1,30), tiene una U3R de 0,19 que es característica de una estructura más uniforme. En esta Tabla se muestra también son varias HEC comerciales con HE-MS altos, que tienen relaciones de trimeros no sustituidos extremadamente bajas. Estas U3R bajas son compatibles con un alto grado de bioestabilidad como se establece en la bibliografía para el Cellosize ER (resistente a las enzimas), Natrosol B (bioestable), y productos de HEC del tipo Tylose HS.

TABLA 4

HEC con HE-MS > 3

| Ejemplo | HE-MS | Viscosidad (g/cm·s) 1% en agua | Cuenta de fibras | Relación de trimeros no sustituidos U3R |
|---------------------------------|-------|--------------------------------|------------------|---|
| HEC en bloques 24 | 3,8 | 0.08 | 2 | 0,351 |
| Comparativo 24C | 3,6 | 3,30 al 2% en peso | 3 | 0,191 |
| Comparativo Tylose HS 30000 YP2 | 3,1 | No medida | | 0,025 |
| Comparativo Natrosol 250 HBR | 3,2 | 22,00 | 1 | 0,057 |
| Comparativo Natrosol 250 HHBR | 3,3 | 53,00 | 1 | 0,036 |
| Comparativo Cellosize ER30000 | 3,7 | No medida | | 0,026 |
| Comparativo Cellosize ER52000 | 3,9 | No medida | | 0,028 |
| Comparativo Cellosize ER15000 | 3,9 | No medida | | 0,026 |

Ejemplos 25-27

La Tabla 4a muestra ejemplos de HEC en bloques derivatizadas que tienen un HE-MS superior a 3. Los Ejemplos 22, 25 y 26 muestran que se puede usar un intervalo de proporciones de agua en el procedimiento (mostradas en la Tabla 1) para producir la estructura en bloques. El Ejemplo 27 muestra que se puede usar el procedimiento inverso para producir una HEC en bloques modificada con grupos hidrófobos, como se indica mediante una U3R de 0,27.

TABLA 4a

HEC derivatizada con HE-MS >3

| Ejemplo | HE-MS | HM (%) | Carga (DS) | Viscosidad (g/cm·s) 1% en agua | Cuenta de fibras | Relación de trimeros no sustituidos |
|--|-------|--------|------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------------|
| CMHMHEC en bloques 25 (C16) | 3,4 | 0,8 | 0,3 | 127,60 | 1 | Sin datos |
| CMHMHEC en bloques 26 (C16) | 3,4 | 0,8 | 0,2 | 0,99 | 1 | Sin datos |
| HMHEC en bloques 27 (C16) | 4,3 | 1,8 | | 33,60 | Confusa | 0,274 |
| Comparativo Natrosol Plus 330, 5 lotes | 3,8 | 0,8 | | 3,00 | 1 | 0,010 ± 0,0060 |

ES 2 309 960 T3

Ejemplo 28

Recubrimientos arquitectónicos

5 Las HEC en bloques muestran una eficacia potenciada del espesamiento en aplicaciones de recubrimientos arquitectónicos. Se evaluó la HEC en bloques del Ejemplo 2 y el producto Natrosol 250 HHR en la siguiente formulación de pintura lisa Ucar Latex 367 60-PVC. El espesante de HEC en bloques era un 19% más eficaz que el producto Natrosol 250 HHR y proporcionaba un ligero aumento en la viscosidad de alto esfuerzo cortante (HSV). Los datos de muestran en la Tabla 6.

| Formulación de Ucar Latex 367 60 PVC | |
|--|------------------------|
| <u>Dispersión del pigmento</u> | Gramos |
| Agua | 1.696 |
| Dispersante Tamol 731 | 62 |
| KTPP | 13,6 |
| Igepal CO-660 | 29,9 |
| AMP-95 | 13,6 |
| Propilenglicol | 234,8 |
| Rhodoline 640 | 25,8 |
| Agua, discrecional (añadida según se necesite) | 1.260 |
| Dióxido de titanio, TiPure R-931 | 2.035 |
| Arcilla calcinada, Satintone W | 1.696 |
| Carbonato de calcio, N° 10 White | 2.714 |
| | |
| Dispersado hasta Hegman 4 a 5 - | |
| | |
| Dilución | |
| Ucar Latex 367 | 3.071 |
| Coalescente Texanol | 107,2 |
| Rhodoline 640 | 25,8 |
| Conservante Proxel GXL | 13,6 |
| | 13.000 |
| Pinturas espesadas | |
| | |
| Pintura base | 230 g |
| Espesante + agua a 100 KU | 50 g |
| Total: | 280 g |
| | |
| Stormer (viscosidad), inicial | 95 KU (unidades Krebs) |
| pH, inicial | 8 |
| | |
| Sólidos, % en peso | 52 |
| % en volumen | 32 |
| | |
| PVC | 60,2 |
| g/cm ³ | 1,41 |

ES 2 309 960 T3

TABLA 6

Propiedades de la pintura lisa UCAR Latex 367 60 PVC

| Espesante | Conc. del espesante (% en pe- so) | Stormer (KU) inicial/ tras una noche | HSV (g/cm·s) | Despren- dimiento | Iguala- ción | Cubri- miento |
|---------------------------------|--|--|-----------------|----------------------|-----------------|------------------|
| Natrosol 250 HHR | 0,43 | 95/97 | 0,6 | 10 | 5 | 0,987 |
| Ejemplo 2 de la invención | 0,36 | 98/100 | 0,7 | 14 | 4 | 0,988 |

La hidroxietilcelulosa modificada hidrófobamente (HMHEC) (del inglés; hydrophobically-modified hydroxyethyl cellulose) es un producto importante usado en la industria de las pinturas. Hay muchas características que esta modificación de la reología proporciona a una formulación de pinturas, como por ejemplo una aplicación de la pintura sin salpicaduras, la estabilidad de la solución, y eficacia espesante. Se usa generalmente junto con otro espesante que proporcione una viscosidad mejorada en la brocha (viscosidad con alto esfuerzo cortante, HSV) (del inglés; high shear viscosity). Se Simplificará la formulación para que se pueda usar una HMHEC como el único espesante que proporcione todos los atributos importantes. Las HEC en bloques, modificadas hidrófobamente, son una mejora respecto a la HMHEC típica, como por ejemplo el producto Natrosol Plus 330, proporcionando una viscosidad mejorada de alto esfuerzo cortante, así como otros atributos críticos.

Los modificadores de la reología usados en la presente invención fueron sometidos a ensayos, como sigue, en las formulaciones Ucar Latex 379G 70-PVC o Ucar Latex 367 60-PVC. Los datos de la Tabla 7 indican que las HMHEC en bloques proporcionan viscosidades de alto esfuerzo cortante, un 44-67% más altas, con propiedades de la pintura comparables o mejores, comparadas con el producto Natrosol Plus 330.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 309 960 T3

Formulación Ucar Latex 379G 70-PVC

Pintura base

Gramos/13.000

| | | | |
|----|--------------------------------------|--------|---|
| 5 | Dispersión del pigmento | | |
| | Agua | 2.521 | g |
| | Nuosept 95 | 32,4 | |
| 10 | Dispersante Tamol 731A | 64,7 | |
| | Igepal CO-660 | 31,0 | |
| 15 | Igepal CO-897 | 43,6 | |
| | AMP-95 | 14,1 | |
| | Propilenglicol | 182,9 | |
| 20 | Rhodine 640 | 14,1 | |
| | Agua, discrecional, | 1.407 | |
| 25 | Ti-Pure R-931 TiO ₂ | 1.055 | |
| | Arcilla ASP NC | 2.814 | |
| | Carbonato de calcio, ECC N° 10 White | 2.110 | |
| 30 | Sílice Celite 281 | 352 | |
| | -Dispersar hasta Herman 4 a 5- | | |
| | Dilución | | |
| 35 | - Toda el agua discrecional en - | | |
| | Ucar Latex 379G | 2.079 | |
| 40 | Texanol | 11,1 | |
| | Antiespumante PA-454 | 26,7 | |
| | Propilenglicol | 140,7 | |
| 45 | Total | 13.000 | g |
| | Pinturas espesadas | | |
| 50 | Pintura base | 220 | g |
| | Solución de espesante + Agua a 95 KU | 50 | |
| 55 | Total | 270 | g |
| | pH, inicial (objetivo 8,5) | | |
| 60 | Densidad, g/cm ³ | 11,3 | |
| | Sólidos, % en peso | 47,8 | |
| 65 | % en volumen | 29,3 | |
| | PVC, % | 69,9 | |

Tabla 7: Propiedades de la pintura para la HEC en bloques modificada hidrófobamente

| Espesante | Formulación de la pintura | Concentración del espesante (% en peso) | HSV (g/cm·s) | Salpicadura | Igualación | Desprendimiento | Cubrimiento |
|----------------------------|---------------------------|---|--------------|-------------|------------|-----------------|-------------|
| Natrosol Plus 330 | UCAR 379G 70 PVC | 0,66 | 0,9 | 9 | 2 | 18 | 0,98 |
| Ejemplo 7 de la invención | UCAR 379G 70 PVC | 0,67 | 1,3 | 9 | 3 | 14 | 0,98 |
| Natrosol Plus 330 | UCAR 367G 60 PVC | 0,54 | 0,9 | 9 | 2 | 23 | 0,98 |
| Ejemplo 26 de la invención | UCAR 367G 60 PVC | 0,57 | 1,5 | 8 | 2 | 23 | 0,98 |

ES 2 309 960 T3

Ejemplo 29

Construcción

5 Las HEC en bloques muestran una viscosidad potenciada en los compuestos para el tratamiento de juntas. Se evaluó el Ejemplo 2 de la HEC en bloques y el producto Natrosol 250HHR como espesantes al 0,30% en peso, en una formulación de compuesto para el tratamiento de juntas de uso general, como se describe más adelante. La Tabla 8 muestra que la formulación que contiene HEC en bloques era un 23% más eficaz (viscosidad del compuesto para el tratamiento de juntas) mientras que mantenía propiedades de buena adherencia, facilidad de trabajar con ellos, y respecto a la formación de cráteres.

Formulación de un compuesto de uso general para el tratamiento de juntas

| Ingredientes | Proveedor | % en peso |
|--------------------------|-----------------------------------|-----------|
| CaCO ₃ molido | Georgia White N° 9 | 61 |
| Arcilla atapulgita | Gel B, Milwhite | 2,0 |
| Mica | 4-K, Oglebay Norton | 3,00 |
| Dispersión de látex | Látex EVA o PVA (véase la nota 1) | 2,5 |
| Propilenglicol | Aldrich | 0,35 |
| Biocida | Trosan 174, Troy Chemical | 0,05 |
| Desespumante | Foamaster PD1WD, Cognis | 0,02 |
| Espesante | | 0,301 |
| Agua | Agua del grifo | 30,6 |
| Total | | 100 |

TABLA 8

Propiedades del compuesto de uso general para el tratamiento de juntas

| Espesante | Viscosidad compuesto tratamiento de juntas (Unidades Brabender) | Adherencia | Formación de cráteres (1-10) El mejor: 10 | Envejecimiento 5 meses |
|-----------------------------------|--|------------|---|---------------------------|
| 250HHXR HEC co- mercial | 480 | 100% | 7 | fallo |
| Ejemplo 2 de la in- vención | 590 | 100% | 8 | excelente |

60 La HEC en bloques, modificada con butilo, muestra una adherencia superior en los compuestos, de peso ligero, para el tratamiento de juntas. Se evaluó el Ejemplo 8 de la HEC en bloques derivatizada y el producto Nexton J20R como espesantes al 0,4% en peso, en una formulación de un compuesto, de peso ligero, para el tratamiento de juntas, como se muestra más adelante. Nexton J20R es una HEC comercial modificada y se eligió como control ya que se usa comúnmente en aplicaciones de compuestos, de peso ligero, para el tratamiento de juntas. La Tabla 9 muestra que el compuesto para el tratamiento de juntas, con el Ejemplo 8, tenía mejor adherencia y similares propiedades en la eficacia de espesante (BU alto), formación de cráteres, y retención del agua, comparado con el producto comercial Nexton J20R.

ES 2 309 960 T3

Formulación del compuesto, de peso ligero, para el tratamiento de juntas

| Material | % en peso |
|--------------------------------------|--------------|
| CaCO ₃ Georgia White N° 9 | 49,25 |
| Arcilla atapulgita (Gel B) | 3,2 |
| Perlita tratada SilCell 35/34 | 4,75 |
| Espesante celulósico | 0,40 |
| Látex o polvo dispersable | 1,3 (activo) |
| Biocida (Troysan 174) | 0,1 |
| Agua | 41,0 |
| Total | 100 |

TABLA 9

Propiedades del compuesto, de peso ligero para el tratamiento de juntas

| Muestra polímero | Viscosidad compuesto tratamiento de juntas (BU) | Facilidad de trabajo | Retención de agua (%) | Formación de cráteres a RT* | Grietas* 110F/20 % RH | Adherencia (%) USG/NG Cinta |
|---------------------------|---|----------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Nexton J20R Control | 435 | 4,5 | 92,7 | 4 | 3,5 | 62/56 |
| Ejemplo 8 de la invención | 465 | 3,5 | 92,2 | 3 | 4 | 85/93 |

* Escala 1-5, el mejor: 5

Se puede usar la HEC en bloques y la HEC en bloques derivatizada para sustituir a la arcilla en los compuestos para el tratamiento de juntas. Se evaluó la HEC en bloques y la HEC en bloques derivatizada en una formulación de un compuesto para el tratamiento de juntas, exento de arcilla. La arcilla es un producto natural con un comportamiento inconsistente y genera grietas y cráteres en los compuestos para el tratamiento de juntas. Sin embargo, sin arcilla, los compuestos para el tratamiento de juntas tienen pobre resistencia al desprendimiento y menos cuerpo. Como se muestra, los Ejemplos 2 y 20 se sometieron a ensayo al 0,5% en peso, como únicos modificadores de la reología en el sistema del compuesto para el tratamiento de juntas, exento de arcilla, con niveles reducidos de mica. Se les comparó con el producto Natrosol 250 HHRX. La Tabla 10 muestra que el compuesto para el tratamiento de juntas que contiene el producto Natrosol 250 HHRX tenía resistencia al desprendimiento, tiempo para poder operar, y facilidad de trabajo pobres, lo que confirma la necesidad de un formador de estructuras similar a la arcilla. Por otro lado, los Ejemplos 2 y 20 produjeron excelentes compuestos para el tratamiento de juntas, con propiedades que se obtienen normalmente con espesantes y un complemento completo de arcilla atapulgita.

ES 2 309 960 T3

Formulación de un compuesto de uso general, con y sin arcilla, para el tratamiento de juntas

| Ingrediente | Niveles de uso aquí discutidos | Niveles "normales" de uso |
|--------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| | Peso regular | Peso regular |
| Agua | 30 - 31% | 30 - 31% |
| CaCO ₃ molido | 64% | 62 - 64% |
| Arcilla atapulgita | | 1,7 - 2,5% |
| Mica | 1,5% | 5 - 8% |
| Biocida | 0,1% | 0,1% |
| Látex, PVA | 2,5% | 2,5% |
| Espesante | 0,5% | 0,4 - 0,5% |

TABLA 10

Propiedades del compuesto de uso general para el tratamiento de juntas

| WSP | Viscosidad com- puesto /BU) | Adherencia | relleno | Formación de trabajo | *Facilidad de trabajo | *Tiempo de ope- ración | Aspecto | Resistencia al desprendimiento |
|-----------------------------------|--------------------------------|------------|---------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|---------|-----------------------------------|
| Ejemplo 20 de la invención | 270 | 94% | 9 | 9 | 9 | 8 | 8 | 9 |
| Ejemplo 2 de la in- vención | 450 | 94% | 6 | 9 | 9+ | 8 | 9 | 9+ |
| Natrosol 250HHXR | 280 | 17% | 7 | 8 | 4 | 4 | 9 | 2 |

* La escala para estas propiedades es de 1 a 10, siendo el 10 el mejor

55 Ejemplo 30

Papel

La HEC en bloques es un agente muy eficaz para la retención de agua en recubrimientos del papel. Se evaluaron el Ejemplo 3 de HEC en bloques, muestras comerciales de Aqualon 7L1T CMC, y de Natrosol 250GR como espesantes y adyuvantes de la retención de agua en formulaciones para el recubrimiento del papel, como se muestra más adelante. La cantidad de modificador de la reología necesaria para mantener la viscosidad Brookfiel a $15 \pm 0,5$ g/cm·s, la pérdida de agua, y la viscosidad Hércules de alto esfuerzo cortante, se muestra en la Tabla 11. El Ejemplo 3 de HEC en bloques y la HEC 250GR son de pesos moleculares y viscosidades de la solución similares; sin embargo, el producto en bloques tiene una eficacia de dosificación significativamente más alta que la HEC 250GR, mientras que mantiene su tasa de pérdida de agua baja. Además, el Ejemplo 3 de HEC en bloques tiene una pérdida de agua mucho más baja y una eficacia de dosificación más alta que el Aqualon 7L1T CMC aunque tiene similar reología de alto esfuerzo cortante deseable.

ES 2 309 960 T3

Formulación de un recubrimiento de papel

| | | Partes |
|----|----------------------------------|--|
| 5 | HC 60* | 60 |
| | HC 90* | 40 |
| 10 | Látex Dow 620 SB | 12 |
| | Estearato de calcio | 1,00 |
| | Dispex N-40 (agente dispersante) | 0,25 |
| 15 | Sólidos (5) | 68 ± 0,5 |
| | Viscosidad (g/cm·s) | 15, al ambiente |
| 20 | Modificador de la reología | Aqualon CMC7L1T, HEC 250GR, Ejemplo 3 de la invención |

*Carbonato de calcio molido (HydroCarb) de OMYA Inc.

25

TABLA 11

Propiedades del recubrimiento de papel

| Espesante | HE- MS O DS | Viscosidad 2% (g/cm·s) | Partes de espesante/ 100 partes de carga | Pérdida de agua g/m ² , 0,6 Bar 1 min. | Reología alto es- fuerzo cortante 1 ^{er} paso 2400/4400 rpm | Reología alto es- fuerzo cortante 2 ^o paso 2400/4400 rpm |
|--------------------------------------|-------------------|------------------------------|---|---|--|---|
| Natrosol HEC 250G | 2,5 | 300 | 0,75 | 91 | 84/56 | 54/48 |
| Aqualon 7L1T CMC | 0,7 | 100 | 0,99 | 168 | 42/34 | 34/30 |
| Ejemplo 3 de la inven- ción | 1,8 | 191 | 0,52 | 98 | 49/37 | 41/35 |

50 Ejemplo 31

Cuidado personal

55 La HEC en bloques muestra una viscosidad potenciada en las formulaciones para el cuidado personal. Se compararon la hidroxietilcelulosa Natrosol[®], tipo 250 HHR y el Ejemplo 2 de HEC en bloques, a 0,7% en peso para ver la eficacia del espesamiento en una formulación para el acondicionamiento del pelo mostrada más adelante.

Acondicionador del pelo

| | | |
|----|---------|---|
| 60 | 90,94 g | Agua desionizada |
| | 0,70 g | Polímero espesante (Natrosol [®] 250 HHR, Ejemplo 2 de HEC en bloques) |
| | 2,00 g | Alcohol cetílico |
| 65 | 0,50 g | Cloruro de potasio |
| | 2,00 g | Miristato de isopropilo |

ES 2 309 960 T3

Según se requiera - ácido cítrico para ajustar el pH

Según se requiera - Hidróxido de sodio para ajustar el pH

5 0,50 g Germaben II

Procedimiento

10 Se añadió el polímero espesante al agua, con agitación. A continuación, se ajustó el pH entre 8,0 y 8,5. Se agitó la suspensión durante al menos 30 minutos o hasta que el polímero se hubo disuelto. Se calentó la solución hasta aproximadamente 65°C y se añadió alcohol cetílico y de mezcló hasta que se hizo homogénea. Se enfrió la mezcla a aproximadamente 50°C y se añadió cloruro de potasio. Se añadió miristato de isopropilo y se mezcló hasta que la mezcla pareció homogénea. Se ajustó el pH de la mezcla a 5,3-5,5 con ácido cítrico y/o una solución de NaOH.
15 El acondicionador se conservó con 0,5 g de Germaben II y se mezcló hasta que la mezcla alcanzó la temperatura ambiente.

20 La viscosidad de la formulación acondicionadora que contenía el Ejemplo 2 de HEC en bloques era de 15,50 g/cm-s, comparada con el control que contenía Natrosol® 250HHR de 9,10 g/cm-s, era una mejora del 70% en la eficacia del espesamiento.

25 Las HEC en bloques, hidrófobamente modificadas, muestran una potenciada estabilidad de la viscosidad en las emulsiones aceite en agua. Se evaluaron como un emulsionante/estabilizador polimérico en una típica formulación de una emulsión mostrada. Los Ejemplos 20 y 21 se compararon frente a emulsionantes poliméricos comerciales (Natrosol Plus 330, 331 y PolySurf 67). Además, en la comparación, se incluyeron los productos Pemulen TR-1, Pemulen TR-2 y Carbopol ETD 2020, polímeros reticulados de acrilato modificados hidrófobamente, comúnmente
30 usados. Las Tablas 12 y 13 muestran los datos de viscosidad para el almacenamiento durante un mes a temperatura ambiente y a 40°C, respectivamente. Los Ejemplos 20 y 21 han mejorado drásticamente las propiedades emulsionantes y estabilizadoras con respecto a las HEC comerciales hidrófobamente modificadas. Además, la eficacia emulsionante/estabilizadora está próxima a las del Pemulen TR-1, Pemulen TR-2, y Carbopol ETD 2020, que son polímeros emulsionantes/estabilizadores del mercado, extremadamente eficaces. La eficacia espesante es incluso mejor que la del Pemulen TR-2.

35 Composición de una formulación básica de emulsión

| Ingredientes | % en peso |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| Agua destilada | Cantidad suficiente hasta 100,0 |
| Emulsionante/estabilizador polimérico | 0,5-1,00 |
| Aceite Carnation (aceite mineral) | 10,00 |
| Germaben II (conservante) | 0,20 |

Procedimiento

- 50 - Preparar una solución madre de emulsionante/estabilizador polimérico
- Añadir aceite mineral a la fase acuosa y Germaben II
- 55 - Mezclar la formulación con un mezclador de cocina Braun durante 3 minutos, a velocidad 5.
- (Todas las emulsiones preparadas tenía un pH 5-7)

60

65

Tabla 12: Estabilidad de la viscosidad de las emulsiones de aceite en agua al cabo de 4 semanas de almacenamiento a temperatura ambiente

| Polímero | % en peso | Viscosidad mPa·s; eje/rpm C/10) | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|-----------|---------------------------------|-----------------|------------|------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | 24 h | 3 días | 1 semana | 2 semanas | 3 semanas | 4 semanas | Sep. fa- ses | |
| Blanco (sin polímero) | - | 10 (2/30) | Sep. fa- ses | Sep. fases | Sep. fases | Sep. fases | Sep. fa- ses |
| Carbopol ETD 2020 | 0,5 | 23200 | 25100 | 25900 | 26800 | 25100 | 24700 | | | | | | |
| Pemulen TR-1 | 1,0 | 58400 | 63000 | 59500 | 62000 | 62200 | 63000 | | | | | | |
| Pemulen TR-2 | 0,5 | 13400 | 13400 | 13000 | 13400 | 11700 | 11600 | | | | | | |
| Natrosol Plus 330 | 0,5 | 2280* | 2180* | 2140* | 2080* | 2120* | 2100* | | | | | | |
| Natrosol Plus 331 | 1,0 | 1200* | 880* | 920* | Sep. fases | Sep. fases | Sep. fa- ses | | | | | | |
| Polysurf 67 | 1,0 | 2880* | 1660* | 780* | 600* | Sep. fases | Sep. fa- ses | | | | | | |
| Ejemplo 20 de la invención | 0,5 | 17400 | 15100 | 14100 | 13700 | 13600 | 13400 | | | | | | |
| Ejemplo 21 de la invención | 1,0 | 9000 | 8000 | 7000 | 8200 | 8100 | 8000 | | | | | | |
| | 0,5 | 28300 | 27000 | 22500 | 26600 | 25000 | 24600 | | | | | | |
| | 0,5 | 5700 | 5500 | 6000 | 7000 | 7000 | 7000 | | | | | | |
| | 1,0 | 21300 | 21500 | 23500 | 25900 | 25800 | 25600 | | | | | | |

* eje/rpm 3/30

Tabla 13: Estabilidad de la viscosidad de las emulsiones de aceite en agua al cabo de 4 semanas de almacenamiento a 40°C

| Polímero | % en peso | Viscosidad mPa·s; eje/rpm C/10) | | | | | | |
|----------------------------|-----------|---------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|--|
| | | 24 h | 3 días | 1 semana | 2 semanas | 3 semanas | 4 semanas | |
| Blanco (sin polímero) | - | 10 (2/30) | Sep. fases | |
| | 0,5 | 23200 | 28000 | 28600 | 26700 | 26600 | 25500 | |
| Carbopol ETD 2020 | 1,0 | 58400 | 69500 | 61100 | 60800 | 61200 | 61300 | |
| Pemulen TR-1 | 0,5 | 13400 | 13000 | 13400 | 13400 | 12100 | 12050 | |
| Pemulen TR-2 | 0,5 | 2280* | 2320* | 2200* | 2200* | 2020* | 2000* | |
| Natrosol Plus 330 | 1,0 | 1200* | 920* | Sep. fases | Sep. fases | Sep. fases | Sep. fases | |
| Natrosol Plus 331 | 1,0 | 2880* | 1080* | 1000* | Sep. fases | Sep. fases | Sep. fases | |
| Polysurf 67 | 1,0 | 17400 | 14300 | 13400 | 12800 | 12600 | 12200 | |
| Ejemplo 20 de la invención | 0,5 | 9000 | 8000 | 8000 | 8500 | 8300 | 8300 | |
| Ejemplo 21 de la invención | 1,0 | 28300 | 25000 | 22500 | 25300 | 24900 | 24200 | |
| | 0,5 | 5700 | 6000 | 7000 | 7700 | 7800 | 7700 | |
| | 1,0 | 21300 | 25000 | 26000 | 27200 | 27600 | 27600 | |

* eje/rpm 3/30

ES 2 309 960 T3

Se evaluaron los Ejemplos 20 y 21 en la formulación de agente tensioactivo mostrada para investigar la compatibilidad en las aplicaciones generales domésticas y de cuidado personal. Se compararon los Ejemplos 20 y 21 frente a los modificadores comerciales de la reología, los productos Natrosol Plus 330, y PolySurf 67. Además, se incluyó en la comparación el producto Carbopol ETD 2020. La Tabla 14 muestra que los Ejemplos 20 y 21 de HEC en bloques, modificadas hidrófobamente, son espesantes celulósicos muy eficaces. El Ejemplo 21 dio como resultado soluciones claras a diferencia de cualquiera de los otros comprobados.

Composición de una formulación básica de agente tensioactivo

| Ingredientes | % en peso | Ingredientes | % en peso |
|--------------------|-------------|-----------------------------------|-------------|
| Texapon 28 | 25,00 | Lauriletersulfato de sodio (SLES) | 7,00 |
| Plantacare 2000 UP | 5,00 | Decil-glucósido (APG) | 2,66 |
| Tegobetaine L7 | 10,00 | Cocamidopropilbetaína (CAPB) | 3,10 |
| Espesante | -- | Espesante | -- |
| Ácido cítrico | pH 5,5-6,5 | Ácido cítrico | pH 5,5-6,5 |
| Germaben II | 0,20 | Germaben II | 0,20 |
| Agua | Hasta 100,0 | Agua | Hasta 100,0 |

Procedimiento

- Disolver el espesante en agua desmineralizada.
- Añadir Texapon 28 a la solución del espesante y mezclar homogéneamente.
- Añadir Plantacare 2000 UP a la solución del espesante y mezclar homogéneamente.
- Añadir Tegobetaine L7 a la solución del espesante y mezclar homogéneamente.
- Ajustar el pH con ácido cítrico a 5,5-6,5.
- Añadir Germaben II.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 309 960 T3

TABLA 14

Viscosidad y aspecto de la formulación del agente tensioactivo con espesante

| Polímero | Viscosidad Brookfield (mPa·s, Eje/rpm 3/30) | | Aspecto |
|-------------------------------|--|-------|--------------------|
| Polysurf 67 CS | 0,75% en peso | 1260 | Muy turbio |
| | 1,00% en peso | 3400 | Muy turbio |
| | 1,25% en peso | 6200* | Muy turbio |
| Natrosol Plus 330 CS | 1,00% en peso | 1040 | Ligeramente turbio |
| | 1,15% en peso | 1500 | Ligeramente turbio |
| | 1,30% en peso | 2500 | Ligeramente turbio |
| | 1,50% en peso | 3400 | Turbio |
| Carbopol ETD 2020 | 0,50% en peso | 1240 | Turbio |
| | 0,60% en peso | 2300 | Muy turbio |
| | 0,65% en peso | 3160 | Muy turbio |
| Ejemplo 20 de la invención | 0,75% en peso | 2160 | Muy turbio |
| | 0,90% en peso | 5000* | Muy turbio |
| Ejemplo 21 de la invención | 0,75% en peso | 1360 | Claro |
| | 1,00% en peso | 5500* | Claro |

*eje/rpm 4/30

Se evaluaron los Ejemplos 20 y 21 como agentes gelificantes en una solución acuosa para geles de peluquería. Además, en la comparación se incluyeron agentes gelificantes usados comúnmente Carbopol Ultrez 10 (carbomer) y Carbopol ETD 2020 (acrilato modificado C10-C30), Natrosol 250 H(HR, Natrosol 250 HR y Klucel H.

La eficacia espesante y el poder para formar suspensiones de los Ejemplos 20 y 21 eran mejores que las de la HPC y las HEC comerciales. Además, el Ejemplo 21 mostraba una textura similar al Carbopol (gel rígido y elástico), mientras que los otros fueron considerados geles fluidos. La tolerancia de electrolitos de los Ejemplos 20 y 21 era mejor, comparada con la del Carbopol Ultrez 10 y la del Carbopol ETD 2020.

Ejemplo 32

Fluidos de finalización y de rehabilitación

La HEC usada en la invención exhibe el nuevo espesamiento de las salmueras pesadas. Los fluidos de finalización están compuestos por una diversidad de salmueras de diferente salinidad, caracterizadas por una densidad de 1,03 g/cm³ para el agua del mar hasta 2,30 g/cm³ para las salmueras pesadas que contienen sales de bromuro de calcio y de cinc. La HEC estándar de alta densidad se usa comúnmente como un agente que modifica la viscosidad para las salmueras que oscilan entre 1,08-1,56. En la actualidad no hay un agente eficaz que modifique la viscosidad para salmueras pesadas con una densidad que oscile entre 1,68 (CaBr₂) y 2,30 (ZnBr₂/CaBr₂). Estas salmueras tienen un nivel muy bajo de contenido de agua libre disponible y, por lo tanto, no promueven la hidratación óptima de las HEC estándar. Estas salmueras se caracterizan por un pH muy bajo (pH < 1 para ZnBr₂/CaBr₂).

Se evaluó el Ejemplo 2 de HEC en bloques en 4 sistemas de salmuera diferentes (agua dulce, agua saturada con sal, CaBr₂ y ZnBr₂/CaBr₂) al 0,57% en peso. Se compararon éstos con una HEC estándar ampliamente usada en fluidos de finalización Natrosol HI-VIS). Se midieron las propiedades de viscosidad y de pérdida de fluido después de un envejecimiento estático durante una noche a temperatura ambiente (Tablas 15a-d).

El Ejemplo 2 de HEC en bloques mostró un espesamiento excepcional en las soluciones de salmueras pesadas, de alta densidad (caracterizada por la baja actividad del agua) según se detalla mediante las altas viscosidades aparentes (A.V.) y los valores de producción (V.P.) que se desarrollaron en estos sistemas (Tablas 15c-d). Por el contrario, el HI-VIS comercial no se puso en solución en estos sistemas de baja actividad del agua. Además, la muestra de HEC en bloques desarrolló una reología básica apreciable como se refleja en las lecturas del dial (L.D.) de un Fann, y mostraba valores apropiados de pérdida de fluido (P.F.).

Tabla 15-a: Reología/P.F. comportamiento de varias muestras de HEC en agua desmineralizada

| Sistema de fluido | | Muestra | Final | L.D. Fann | | | Reología | | | Pérdida de fluido (ml) |
|-------------------|----------------------------|---------|------------------------|------------|------|-----------------|----------|-------|-------------|------------------------|
| Salmuera | Densidad g/cm ³ | | | pH inicial | Ref. | pH desp. envej. | 6 rpm | 3 rpm | A.V. g/cm·s | |
| Agua | 0,996 | 7,3 | Ejemplo 2 invención | 10,9 | 11 | 7 | 0,48 | 0,21 | 2,63 | 34 |
| | | | Natrosol HI-VIS | 10,1 | 12 | 8 | 0,45 | 0,19 | 2,54 | 31 |

Tabla 15-b: Reología/P.F. comportamiento de varias muestras de HEC en solución de NaCl al 36%

| Sistema de fluido | | Muestra | Final | L.D. Fann | | | Reología | | | Pérdida de fluido (ml) |
|----------------------------|----------------------------|---------|------------------------|------------|------|-----------------|----------|-------|-------------|------------------------|
| Salmuera | Densidad g/cm ³ | | | pH inicial | Ref. | pH desp. envej. | 6 rpm | 3 rpm | A.V. g/cm·s | |
| Sal saturada (NaCl al 36%) | 1,2 | 8,1 | Ejemplo 2 invención | 10,4 | 2 | 1 | 0,18 | 0,15 | 0,38 | 13,2 |
| | | | Natrosol HI-VIS | 10,2 | 11 | 7 | 0,55 | 0,26 | 2,83 | 31,2 |

Tabla 15-c: Reología/P.F. comportamiento de varias muestras de HEC en salmuera de CaBr₂

| Sistema de fluido | | Muestra | Final | L.D. Fann | | Reología | | | Pérdida de fluido (ml) | |
|---|----------------------------|---------|---------------------|------------|------|-----------------|-------|-------|------------------------|-------------|
| Salmuera | Densidad g/cm ³ | | | pH inicial | Ref. | pH desp. envej. | 6 rpm | 3 rpm | | A.V. g/cm·s |
| CaBr ₂ | 1,74 | 7,43 | Ejemplo 2 invención | 7,5 | 48 | 32 | 1,32 | 0,60 | 7,08 | 29 |
| No llegó a estar totalmente en solución | | | Natrosol HI-VIS | 7,7 | 7 | 4,4 | 0,49 | 0,32 | 1,61 | Ruptura |

Tabla 15-d5: Reología/P.F. comportamiento de varias muestras de HEC en salmuera de ZnBr₂/CaBr₂

| Sistema de fluido | | Muestra | Final | L.D. Fann | | Reología | | | Pérdida de fluido (ml) | |
|--------------------------------------|----------------------------|---------|---------------------|------------|------------------------------|-----------------|-----------------|-------|------------------------|-------------|
| Salmuera | Densidad g/cm ³ | | | pH inicial | Ref. | pH desp. envej. | 6 rpm | 3 rpm | | A.V. g/cm·s |
| ZnBr ₂ /CaBr ₂ | 2,30 | 0,79 | Ejemplo 2 invención | 1,4 | 84 | 68 | Fuera de escala | | | 167 |
| | | | Natrosol HI-VIS | 7,7 | No llegó a estar en solución | | | | | |

ES 2 309 960 T3

Ejemplo 33

Productos farmacéuticos

5 Los excipientes de HEC en bloques proporcionan una superior dureza a las pastillas. La HEC se usa en la industria farmacéutica como un excipiente para proporcionar una barrera de difusión hinchable en aplicaciones de liberación controlada. La matriz del gel conforma los límites de la difusión de los fluidos acuosos hacia dentro de un sistema y de los ingredientes activos disueltos fuera del sistema. Actualmente, la HEC producida por Aqualon (Natrosol® 250, serie de polímeros de calidad farmacéutica) soporta la mayor parte de la HEC usada en la industria farmacéutica.

10 La HEC tiene algunas propiedades únicas de liberación modificada no reproducidas por la hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) y la hidroxipropilcelulosa (HPC). Sin embargo, el conocimiento actual es que las calidades comerciales actuales de HEC muestran propiedades de compresión significativamente inferiores cuando se las compara con la HPMC y la HPC. La pobre capacidad de compactación de este polímero hace al polímero, por lo general, únicamente adecuado para tratamientos de granulación en mojado, en vez del tratamiento de compresión directo que es, frecuentemente, la preferencia de la industria.

15 Con el fin de mejorar esta limitación, científicos de Astra Zeneca, en la Solicitud de Patente Internacional WO 02/19990 A1, describen un procedimiento por el que la HEC se purifica mediante disolución en agua, antes de la precipitación mediante la adición de un disolvente orgánico. El precipitado se lava y luego se muele de una manera específica. La HEC purificada ha mejorado notablemente la capacidad de compactación de las pastillas.

20 Según la presente invención, se hace uso de material de HEC en bloques, que es muy compresible, para elaborar directamente pastillas compresibles que se usan en aplicaciones de compactación, tales como pastillas de liberación sostenida para aplicaciones agrícolas, domésticas y farmacéuticas.

25 La Tabla 6 muestra la resistencia de las pastillas de polímero puro (con un 1% de ácido esteárico para lubricación) hechas de HEC regular, HEC en bloques y Natrosol 250 HHX Pharm HEC comercial. La hidroxietilcelulosa en bloques con HE-MS 1,7 consigue un aumento de 7 veces la dureza, comparada con el Natrosol 250 HHX Pharm regular. La HEC en bloques muy sustituida (HE-MS 3,0) consigue un notable aumento de 12 veces en la resistencia de la pastilla. En la típica formulación de liberación modificada, estos materiales mostraron todos ellos un excelente comportamiento de compresión directa y de cinética de liberación de fármacos, comparados con el Natrosol 250 HHX Pharm comercial.

30 Los datos sugieren que las regiones de la cadena principal de celulosa no sustituida, parece que van a ser críticas para la capacidad de compactación de la HEC mejorada. En el caso del Ejemplo 19 de HEC en bloques, muy sustituida, las regiones de óxido de etileno muy sustituidas pueden actuar como un plastificante, dando como resultado un material extremadamente dúctil que es resistente a la rotura.

40 **TABLA 16**

Dureza de pastillas con un 99% en peso de HEC con 1% en peso de ácido esteárico

| Designación | Procedimiento | HE-MS | Solución al 1% en peso Viscosidad (g/cm·s) | Diámetro medio de partícula (µm) | Dureza de la pastilla (kP) |
|----------------------------|---------------|-------|--|----------------------------------|----------------------------|
| Ejemplo 5 de la invención | C | 1,7 | 144 | 108 | 23,3 |
| Contra-Ejemplo 5C | A | 1,6 | 18,60 | 105 | 3,0 |
| Natrosol 250 HHX | Comercial | 2,4 | 39,50 | 105 | 2,7 |
| Ejemplo 19 de la invención | B | 2,9 | 26,40 | 108 | 47,3+ |
| Contra-Ejemplo 19C | A | 3,0 | 29,80 | 86 | 4,0 |

65 Aunque que esta invención se ha descrito con respecto a realizaciones específicas, se entenderá que estas realizaciones no pretenden ser limitadoras, y que son posibles muchas variaciones y modificaciones sin salirse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición que comprende hidroxietilcelulosa (HEC) que tiene grupos hidroxietilo que no están uniformemente distribuidos sobre la cadena principal de la celulosa, en la que la relación de trímeros sustituidos (U3R) es superior a 0,21 y la sustitución molar de hidroxietilo es superior a 1,3 e inferior a 5,0.

10 2. La composición de la reivindicación 1, en la que la hidroxietilcelulosa está modificada además con uno o más sustituyentes que tienen funcionalidad química seleccionada del grupo consistente en sustituyentes no iónicos, aniónicos y catiónicos, y sus mezclas.

3. La composición de la reivindicación 2, en la que los sustituyentes se unen a la cadena principal de hidroxietilcelulosa a través de un resto de acoplamiento, éter, éster, o uretano.

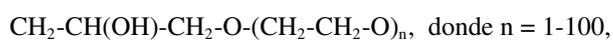
15 4. La composición de la reivindicación 2, en la que los sustituyentes presentes tienen funcionalidad química no iónica.

5. La composición de la reivindicación 4, en la que los sustituyentes tienen la fórmula



en la que

25 A se selecciona del grupo consistente en



R se selecciona del grupo consistente en

40 i) un resto hidrocarbonado acíclico o cíclico, saturado o insaturado, ramificado o lineal, que tiene 1 a 30 átomos de carbono.

ii) un resto heterohidrocarbonado acíclico o cíclico, saturado o insaturado, ramificado o lineal, que tiene 1 a 30 átomos de carbono y uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio,

45 iii) un resto hidrocarbonado acíclico o cíclico, saturado o insaturado, ramificado o lineal, que tiene 1 a 30 átomos de carbono y uno o más grupos hidrocarbonados aromáticos,

50 iv) un resto heterohidrocarbonado acíclico o cíclico, saturado o insaturado, ramificado o lineal, que tiene 1 a 30 átomos de carbono y uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio, y uno o más grupos aromáticos, y

v) un resto heterohidrocarbonado acíclico o cíclico, saturado o insaturado, ramificado o lineal, que tiene 1 a 30 átomos de carbono y uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o silicio, y uno o más grupos heteroaromáticos que contienen uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno, o silicio.

55 6. La composición de la reivindicación 5, en la que R se selecciona del grupo consistente en alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, alquil-arilo, aril-alquilo, alquenil-arilo, aril-alquenilo, y sus mezclas, que tienen, cuando es posible, de 1 a 30 átomos de carbono.

60 7. La composición de la reivindicación 2, en la que los sustituyentes presentes tienen funcionalidad química aniónica.

8. La composición de la reivindicación 7, en la que la funcionalidad química aniónica se selecciona del grupo consistente en carboxilato, sulfato, sulfonato, fosfato, fosfonato, y sus mezclas.

65 9. La composición de la reivindicación 7, en la que los sustituyentes se seleccionan del grupo consistente en carboximetilo, sulfoetilo, fósfonometilo, y sus mezclas.

ES 2 309 960 T3

10. La composición de la reivindicación 2, en la que los sustituyentes presentes tienen funcionalidad química catiónica.

11. La composición de la reivindicación 10, en la que los sustituyentes tienen la fórmula



en la que

R^1 es $-CH_2-CHOH-CH_2-$ o $-CH_2-CH_2-$,

R^2 , R^3 , R^4 se seleccionan, cada uno de ellos independientemente, del grupo consistente en un grupo alquilo o arilalquilo que tenga 1 a 20 átomos de carbono, y

A^- es un ión haluro, sulfato, fosfato, o tetrafluoroborato.

12. La composición de la reivindicación 11, en la que los sustituyentes se seleccionan del grupo consistente en cloruro de 2-hidroxiopropiltrimetilamonio, cloruro de 2-hidroxiopropildodecildimetilamonio, cloruro de 2-hidroxiopropilcocoalquildimetilamonio, cloruro de 2-hidroxiopropiloctadecildimetilamonio, y sus mezclas.

13. La composición de la reivindicación 10, en la que el grupo catiónico se deriva de la reacción de injerto de la composición de HEC con cloruro de dialildimetilamonio.

14. La composición de la reivindicación 2, en la que la hidroxietilcelulosa modificada se selecciona del grupo consistente en metil-hidroxietilcelulosa, etil-hidroxietilcelulosa, octil-hidroxietilcelulosa, cetil-hidroxietilcelulosa, cetoxi-2-hidroxiopropil-hidroxietilcelulosa, butoxi-2-hidroxiopropil-hidroxietilcelulosa, butoxi-2-hidroxiopropil-cetil-hidroxietilcelulosa, butoxi-2-hidroxiopropil-cetoxi-2-hidroxietilcelulosa, carboximetil-hidroxietilcelulosa, carboximetil-etil-hidroxietilcelulosa, carboximetil-octil-hidroxietilcelulosa, carboximetil-cetil-hidroxietilcelulosa, carboximetil-cetoxi-2-hidroxiopropilcelulosa, carboximetil-butoxi-2-hidroxietilcelulosa, sulfoetil-hidroxietilcelulosa, sulfoetil-etil-hidroxietilcelulosa, sulfoetil-cetil-hidroxietilcelulosa, sulfoetil-cetoxi-2-hidroxiopropilcelulosa, cloruro de 2-hidroxiopropil-trimetilamonio-hidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxiopropil-trimetilamonio-etil-hidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxiopropil-trimetilamonio-butoxi-2-hidroxiopropil-hidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxiopropil-trimetilamonio-octil-hidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxiopropil-trimetilamonio-cetil-hidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxiopropil-trimetilamonio-cetoxi-2-hidroxiopropil-hidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxiopropil-laurildimetilamonio-hidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxiopropil-trimetilamonio-cloruro de 2-hidroxiopropil-lauril-dimetilamonio-hidroxietilcelulosa, copolímero de injerto de cloruro de dialildimetilamonio y hidroxietilcelulosa, y copolímero de injerto de cloruro de dialildimetilamonio y cetil-hidroxietilcelulosa.

15. La composición de la reivindicación 1, en la que la relación de trómeros no sustituidos (U3R) es superior a 0,235.

16. La composición de la reivindicación 1, en la que la sustitución molar de hidroxietilo es superior a 1,3 e inferior a 4,0.

17. Un procedimiento en suspensión para la elaboración de la composición de hidroxietilcelulosa de la reivindicación 1, que comprende

A) mezclar y hacer reaccionar celulosa, agua y un reactivo básico en un disolvente orgánico, durante un tiempo suficiente y a una temperatura suficiente, con el fin de formar una primera mezcla de celulosa y reactivo básico, en la que la relación molar del agua respecto a la glucosa anhidra (AGU) está en el intervalo de 5 a 35 y (a) la relación molar del reactivo básico respecto a la AGU, es superior a 1,6, o (b) la relación molar del reactivo básico respecto a la AGU es inferior a 0,4.

B) (i) cuando se usa (a) precedente del Paso A, entonces se añade suficiente ácido con el fin de reducir la concentración del reactivo básico hasta una relación molar de reactivo básico respecto a la AGU no inferior a 0,6, para formar una segunda mezcla de celulosa y reactivo básico, o

(ii) cuando se usa (b) precedente del Paso A, entonces se añade suficiente óxido de etileno y se hace reaccionar a una temperatura suficiente, y durante un tiempo suficiente, para formar un producto de HEC con una sustitución molar de hidroxietilo inferior a 1,3, seguido del reactivo básico adicional para ajustar la relación molar del reactivo básico respecto a la AGU a más de aproximadamente 1,0 para formar una mezcla de HEC y reactivo básico, y

C) añadir luego a la segunda mezcla de celulosa y reactivo básico, precedente de B(i), o a la mezcla de celulosa HEC y reactivo básico precedente de B(ii), una cantidad suficiente óxido de etileno, y hacer reaccionar a una temperatura suficiente, y durante un tiempo suficiente, con el fin de formar la composición de HEC final.

ES 2 309 960 T3

18. El procedimiento en suspensión de la reivindicación 17, en el que el disolvente orgánico se selecciona del grupo consistente en etanol, isopropanol, terc-butanol-acetona, metil-etil-cetona, y dimetoxietano, y sus mezclas.
19. El procedimiento en suspensión de la reivindicación 17, en el que la base es un álcali seleccionado del grupo consistente en hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, y sus mezclas.
20. El procedimiento en suspensión de la reivindicación 17, en el que la celulosa se selecciona del grupo consistente en borra de algodón, pulpas de madera, y sus mezclas.
21. El procedimiento en suspensión de la reivindicación 17, en el que la composición de HEC se hace reaccionar además con al menos otro reactivo derivatizante para formar una composición de hidroxietilcelulosa modificada.
22. El procedimiento en suspensión de la reivindicación 21, en el que el reactivo derivatizante se selecciona del grupo consistente en compuestos orgánicos no iónicos, catiónicos, aniónicos, y sus mezclas.
23. El procedimiento en suspensión de la reivindicación 22, en el que los compuestos orgánicos se seleccionan del grupo consistente en haluros, epóxidos, éteres glicídlicos, ácidos carboxílicos, isocianatos, y sus mezclas.
24. El procedimiento en suspensión de la reivindicación 17 ó 21, en el que la composición de HEC o de HEC modificada se hace reaccionar además con un agente reductor de la viscosidad.
25. El procedimiento en suspensión de la reivindicación 24, en el que el agente reductor de la viscosidad se selecciona del grupo consistente en peróxidos, persulfatos, perácidos, enzimas celulolíticos, sales de oxoácidos de haluro, oxígeno y ozono.
26. Una composición que comprende a) un sistema funcional seleccionado del grupo consistente en composiciones para el cuidado personal, composiciones para el cuidado del hogar, composiciones farmacéuticas, composiciones para edificación y construcción, composiciones para polimerización en emulsión, composiciones de fluidos que prestan servicio en campos petrolíferos, composiciones de fluidos que prestan servicio en ingeniería civil, composiciones para fabricar papel, composiciones para recubrimientos arquitectónicos, composiciones para recubrimientos industriales, composiciones para tintas impresoras, composiciones adhesivas, y composiciones para el tratamiento y recuperación de minerales, y b) una hidroxietilcelulosa (HEC) de la reivindicación 1 o una hidroxietilcelulosa modificada de la reivindicación 2.
27. La composición de la reivindicación 26, en la que el sistema funcional es una composición de base acuosa para el recubrimiento arquitectónico o industrial.
28. La composición de recubrimiento de la reivindicación 27, que comprende además un aglomerante seleccionado del grupo consistente en un látex, una resina alquídica, una resina de uretano, una resina de silicona y una resina epoxídica.
29. La composición de la reivindicación 26, en la que el sistema funcional es una composición de un material para la edificación o la construcción, seleccionada del grupo consistente en hormigón, cementos y adhesivos para baldosas, yesos, estucos, morteros, hormigón subacuático, cemento o compuesto para el tratamiento de juntas, materiales para rellenar grietas, losas para pavimentos, y morteros adhesivos.
30. La composición de la reivindicación 29, en la que la composición de un material para la edificación o la construcción es un compuesto o cemento para el tratamiento de juntas.
31. La composición de la reivindicación 30, en la que el compuesto o cemento para el tratamiento de juntas contiene menos de 0,5% de arcilla.
32. La composición de la reivindicación 26, en la que el sistema funcional es una composición para el cuidado personal.
33. La composición de la reivindicación 32, en la que la composición para el cuidado personal se selecciona del grupo consistente en productos para el cuidado de la piel, cuidado del pelo, cuidado oral, cuidado de las uñas y para la higiene personal.
34. La composición de la reivindicación 26, en la que el sistema funcional es una composición para el cuidado del hogar.
35. La composición de la reivindicación 34, en la que la composición para el cuidado del hogar se selecciona del grupo consistente en cuidado de tejidos, detergente para colada, limpiador de superficies duras, jabones líquidos de uso en instituciones y en la industria, y detergentes para vajillas.
36. La composición de la reivindicación 26, en la que el sistema funcional es una composición fluida que presta servicio en los campos petrolíferos.

ES 2 309 960 T3

37. La composición de la reivindicación 36, en la que la composición fluida que presta servicio en los campos petrolíferos se selecciona del grupo consistente en fluidos para perforaciones, fluidos de finalización o de rehabilitación, fluidos de fracturación, y fluidos para cementar pozos de petróleo.

5 38. La composición de la reivindicación 26, en la que el sistema funcional es una composición para el recubrimiento del papel.

39. La composición de la reivindicación 26, en la que el sistema funcional es una composición para fabricar papel.

10 40. La composición de la reivindicación 26, en la que el sistema funcional es una composición farmacéutica.

41. La composición de la reivindicación 40, en la que la composición farmacéutica se selecciona de la forma consistente en pastillas, cápsulas, y gránulos.

15 42. La composición de la reivindicación 40, en la que el componente b se usa como un excipiente.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

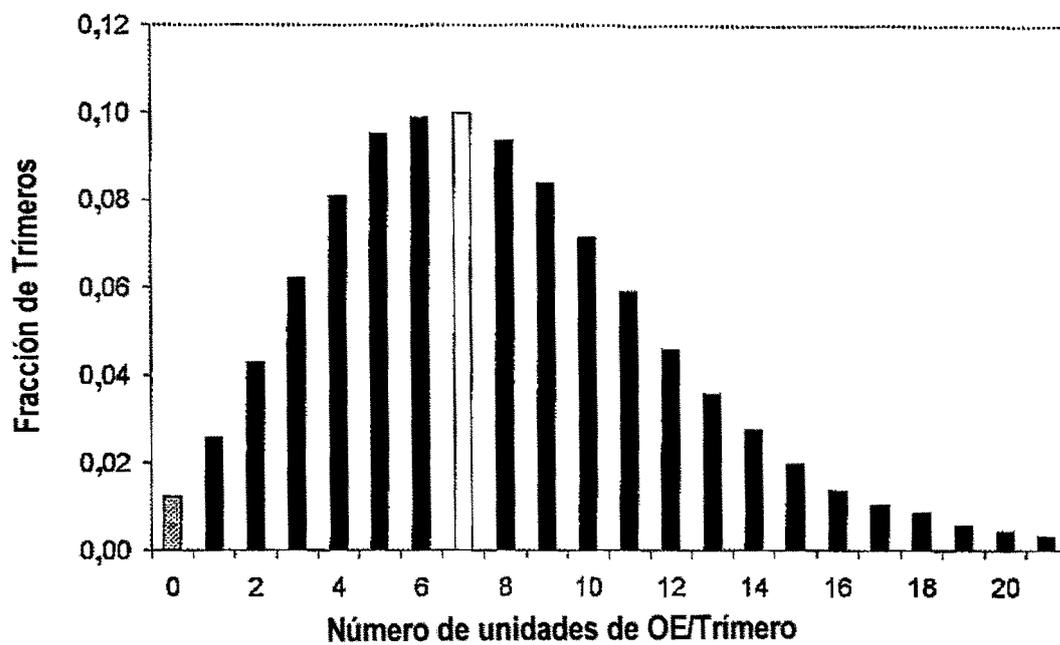


Figura 1