



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

1 Número de publicación: $2\ 357\ 005$

(51) Int. Cl.:

C08B 11/193 (2006.01) **C09D** 7/06 (2006.01)

	,
(12)	TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPE

Т3

- 96 Número de solicitud europea: 04803985 .3
- 96 Fecha de presentación : 15.12.2004
- 97 Número de publicación de la solicitud: 1694711 97 Fecha de publicación de la solicitud: 30.08.2006
- 54 Título: Éteres de celulosa solubles en agua asociativos.
- (30) Prioridad: **15.12.2003 SE 0303352**
- 73 Titular/es: AKZO NOBEL N.V. Velperweg 76 6824 BM Arnhem, NL
- (45) Fecha de publicación de la mención BOPI: 15.04.2011
- (72) Inventor/es: Boström, Peter y Karlson, Leif
- (45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 15.04.2011
- 74 Agente: Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 357 005 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).

DESCRIPCION

La presente invención se refiere a un éter de celulosa soluble en agua asociativo que tiene un grado de polimerización (GP) promedio alto y una baja sustitución de sustituyentes hidrófobos que contienen un grupo hidrocarburo de 8-24 átomos de carbono. A bajas temperaturas, el éter de celulosa tiene un buen efecto espesante y ventajosas propiedades de aplicación, especialmente en dispersiones acuosas, tales como composiciones acuosas que contienen aglomerantes insolubles en agua.

5

10

25

30

35

40

45

50

55

Los éteres de celulosa solubles en agua, por ejemplo, los éteres de celulosa que tienen un bajo GP, se usan con frecuencia como agentes espesantes y de reología en dispersiones acuosas. Ejemplos de dichas dispersiones son composiciones de pinturas decorativas, composiciones de revestimiento de papel, materiales sellantes, y composiciones de cemento. Sin embargo, los éteres de celulosa con un bajo GP tienen que añadirse en grandes cantidades para impartir buenas propiedades reológicas. Debido a que los éteres de celulosa son solubles en agua, hay un deseo general, por ejemplo en las composiciones de pintura decorativa, de usar tan poco como sea posible de los éteres de celulosa para minimizar la sensibilidad en agua de las dispersiones cuando se secan.

Puede obtenerse una reducción de la cantidad de éteres de celulosa necesitados usando éteres de celulosa que tienen un alto GP. Sin embargo, incluso si los éteres de celulosa con un alto GP tiene un mejor efecto espesante y de retención de agua, no son satisfactorias otras propiedades reológicas tales como la capacidad de recubrimiento y la salpicadura. Un método para reducir la salpicadura es usar una gran cantidad de un éter de celulosa que tiene un bajo GP.

Usando éteres de celulosa asociativos, es decir, éteres de celulosa con un sustituyente que contiene un grupo hidrocarburo grande que tiene más de aproximadamente 10 átomos de carbono y con una GP muy baja, se puede reducir esencialmente la salpicadura. Los éteres de celulosa asociativos de bajo GP también afectan positivamente a la capacidad de recubrimiento dependiendo de si hay una alta viscosidad ICI y una buena nivelación, pero esto requiere una alta cantidad de adición.

En los materiales sellantes, se pueden usar éteres de celulosa de alto GP en pequeñas cantidades como agente de espesamiento y de retención de agua. Desafortunadamente, el agente de retención de agua también da como resultado un incremento del reblandecimiento cuando el material sellante se aplica en una superficie vertical. Este efecto se contrarresta a menudo por la adición de diferentes arcillas.

El documento de EE.UU. 6.248.880 describe éteres de celulosa solubles en agua hidrofóbicamente modificados que tienen una viscosidad GP de 15-200 mPa.s.

Se ha encontrado ahora que cuando se añaden en pequeñas cantidades, los éteres de celulosa asociativos solubles en agua que tienen un alto GP y un bajo grado de sustitución de sustituyentes hidrófobos que contienen grupos hidrocarburos de 8-24 átomos de carbono imparten propiedades únicas a las dispersiones acuosas, tales como una alta retención de agua y un efecto espesante, poca salpicadura y reblandecimiento y/o una buena capacidad de recubrimiento y efecto nivelante.

Los éteres de celulosa asociativos solubles en agua de acuerdo con la invención tienen una viscosidad GP, expresada en términos de viscosidad y medida a una concentración de 1% en peso a 20°C de 1.000 a 15.000 mPa·s, y más preferiblemente de 2.000 a 15.000 mPa·s, y una sustitución molecular promedio (MS) de 0,0001 a 0,005, preferiblemente de 0,0002 a 0,0035, y más preferiblemente de 0,0003 a 0,0028, de un sustituyente hidrófobo (hidrófobo MS) que contiene un grupo hidrocarburo sustituido o no sustituido de 8-24 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 20 átomos de carbono. El grupo hidrocarburo no sustituido puede ser un grupo alifático o un grupo aromático, tal como nonilfenilo u octilfenilo. El grupo hidrocarburo sustituido puede contener un grupo hidroxilo o un grupo fluoruro.

La viscosidad GP se puede medir usando un reómetro convencional, tal como un reómetro Rheolica Controll Stress, usando un sistema de medición de plato y de 40 mm cóncavo 1°, a un esfuerzo cortante de 0,5 Pa y una temperatura de 20°C. La viscosidad GP, según se usa a lo largo de todo este documento, se determina disolviendo el polímero en un sistema disolvente que consiste en un 20% en peso de éter di(etilenglicol)butílico y 80% en peso de agua a 20°C. Las viscosidades obtenidas se dividieron entonces por un factor de 2,7, para compensar las altas viscosidades obtenidas en una disolución acuosa que contiene 20% en peso de éter di(etilenglicol)butílico en comparación con las viscosidades obtenidas en agua pura. La sustitución molecular, MS, de los grupos hidrófobos se determinó por el método descrito por Landoll, L.M., *J Polym. Sci., Parte A: Polymer Chem.*, 1982, 20, 433.

El éter de celulosa soluble en agua asociativo de acuerdo con la invención tiene preferiblemente un grado de polimerización promedio (GP) de al menos 800, preferiblemente al menos 850, y más preferiblemente al menos 900, y generalmente como mucho 8.000, preferiblemente como mucho 7.500, y más preferiblemente como mucho 7.000. El GP se puede derivar de la viscosidad intrínseca del éter de celulosa, como se muestra en la técnica.

De acuerdo con la invención, los éteres de celulosa de la invención son no iónicos o iónicos y adecuadamente tienen un sustituyente hidrófobo con la fórmula:

$$R = -\frac{H}{c} = \frac{c}{H} = \frac{C}{2} = \frac{A}{2} = \frac{H}{2} =$$

en el que A es un grupo alquilenoxi con 2-3 átomos de carbono, x, z, y m son un número 0 o 1, n es un número de 0-7, con la condición de que cuando x y z sean ambos 0, entonces n y m sean ambos 0, y R representa un grupo hidrocarburo de 6 a 22, preferiblemente de 8-18, átomos de carbono. Cuando x es 1, z, n, y m adecuadamente sea 0, y cuando z sea 1, x adecuadamente será 0 y m será 1. Los grupos RCH₂CH₂ y RCH(OH)CH₂ representan el grupo hidrocarburo no sustituido y el grupo hidrocarburo sustituido que contienen 8-24 átomos de carbono mencionados anteriormente.

El grupo hidrocarburo RCH_2CH_2 puede ser un grupo alifático lineal, tal como n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo, y n-docosilo, compuestos alifáticos insaturados correspondientes, y, grupos alifáticos ramificados que contienen 8-24 átomos de carbono y al menos una cadena metilo o etilo. El grupo hidrocarburo sustituido $RCH(OH)CH_2$ se puede derivar de α -epóxidos con 10-24 átomos de carbono obtenidos por epoxidación de α -compuestos alifáticos insaturados con 10-24 átomos de carbono.

Ejemplo de sustituyentes hidrófobos adecuados son:

$$RCH_{2}CH_{2}O(A)_{n}CH_{2}CHCH_{2}-, \\ | OH \\ RCH_{2}CH_{2}OCH_{2}CHCH_{2}-, \\ | OH \\ RCH_{2}CH_{2}O(C_{2}H_{4}O)_{1-6}CH_{2}CHCH_{2}-, \\ | I \\ | OH \\ RCH_{2}CH_{2}O(C_{2}H_{4}O)_{1-6}CH_{2}CHCH_{2}-, \\ | I \\ | I$$

RCH(OH)CH₂-

5

10

15

30

35

en el que A, R₁ y n tienen los significados mencionados en la explicación de la fórmula I anterior.

OH

Además de los sustituyentes hidrófobos, el éter de celulosa de acuerdo con la invención contiene uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxietilo, hidroxipropilo, metilo, metilo, carboximetilo, y un sustituyente catiónico que tiene un grupo amonio primario, secundario, terciario o cuaternario. Si el éter de celulosa es un éter de celulosa no iónico, el éter de celulosa tiene una MS hidroxietilo de 0,2 a 4,5 preferiblemente de 0,8 a 4,5. Adecuadamente el éter de celulosa no iónico tiene una temperatura del punto de turbidez de 50 a 90°C, preferiblemente de 55 a 80°C. Dicho éter de celulosa no iónico normalmente contiene sustituyentes metilo y/o etilo además del hidroxietilo y de los sustituyentes hidrófobos. Una temperatura del punto de turbidez bien adaptada puede tener una influencia positiva sobre las propiedades reológicas y facilitará la limpieza y el secado del éter de celulosa.

Los éteres de celulosa de la invención también pueden ser aniónicos y tener un grado de sustitución de grupos carboximetilo (GS carboximetilo) promedio de 0,3 a 1,4, preferiblemente de 0,6 a 1,0. El GS carboximetilo se determina usando un espectrómetro RMN de 300 mHz de Bruker como se especifica en F Cheng et al. en *I. Applied Pol. Sci.*, Vol 61, 1831-1838 (1996). Además de los sustituyentes carboximetilo, el éter de celulosa aniónico se puede sustituir con hidroxietilo, hidroxipropilo, metilo y/o etilo. Los éteres de celulosa catiónicos normalmente contienen un sustituyente que contiene un ion amonio, que puede ser primario, secundario, terciario o cuaternario. El amonio MS típicamente es 0,01-1,0. Los sustituyentes cuaternarios se prefieren normalmente. Las cantidades de N⁺ en éteres de celulosa catiónicos se determinan por análisis Kjeldahl. Preferiblemente, los éteres de celulosa catiónicos contienen sustituyentes hidroxietilo aunque también pueden estar presentes sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxipropilo, metilo, y etilo

Los éteres de celulosa de la presente invención se pueden preparar por etapas de reacción conocidas *per se.* Así, un éter de celulosa soluble en agua que tiene una viscosidad GP de aproximadamente 250 a 20.000 mPa·s se puede hacer reaccionar posteriormente bajo condiciones alcalinas con un reactivo de la fórmula:

$$R \longrightarrow \begin{matrix} H \\ G \\ H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \\ G \\ H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \\ G \\ H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \\ G \\ H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \\ G \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \\ G \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \\ G \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \\ G \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \\ G \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \end{matrix} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}$$

en el que

5

10

15

20

25

30

35

A, z, n, y m tienen los significados mencionados anteriormente, en un medio de reacción adecuado. Después de reacción, el medio de reacción se elimina y el éter de celulosa obtenido se puede lavar con agua y/o disolventes orgánicos, tales como alcoholes, para eliminar los productos secundarios formados durante la reacción.

Debido a que poseen propiedades reológicas únicas y una alta capacidad de espesamiento en bajas cantidades, los éteres de celulosa de la presente invención se pueden usar ventajosamente en muchas formulaciones dentro de diversos campos de aplicación.

Las formulaciones pueden tener la forma de soluciones, emulsiones, dispersiones o suspensiones. Las áreas de aplicación típicas son composiciones de pintura acuosas decorativas, tales como pinturas de látex; composiciones de cargas orgánicas acuosas; formulaciones de cuidado personal acuosas, tales como champús, acondicionadores acuosos, y cosméticos; composiciones de detergentes acuosos, tales como limpiadores de superficies duras y composiciones de lavandería; mezclas acuosas de cemento, y composiciones acuosas de revestimiento de papel, tales como deslizantes de revestimiento.

En composiciones acuosas de revestimiento de papel, los éteres de celulosa pueden ser no iónicos o aniónicos o una combinación de estos. Las composiciones adecuadas son, por ejemplo, deslizantes de revestimiento acuosos que contienen un látex y carbonato cálcico y un éter de celulosa de la invención como agente espesante.

Los éteres de celulosa catiónicos se pueden usar ventajosamente en productos acuosos del cuidado personal, ya que estos éteres tienen excelentes propiedades espesantes y antiestáticas, así como cierta capacidad de adherirse a la piel y al pelo.

Los éteres de celulosa también son adecuados para su uso en composiciones de tintes con brillo, semi-brillo, semi-alisado, alisado en agua, no solo como espesantes sino también como estabilizadores. Las cantidades de éteres de celulosa añadidas varían dependiendo tanto de los ingredientes de las composiciones de tinte y la sustitución y la viscosidad de los éteres de celulosa, pero normalmente la adición es de 0,1 a 1,2% en peso de las composiciones de tinte. Los éteres de celulosa no iónicos y aniónicos se pueden usar adecuadamente en formulaciones de pinturas que contienen aglomerantes de emulsión tales como resinas de alquida y aglomerantes de látex, tales como poli(acetato de vinilo), copolímeros de acetato de vinilo y acrilato, copolímeros de acetato de vinilo y etileno, y cloruro de vinilo, y copolímeros de estireno y acrilato. Los aglomerantes de látex se estabilizan a menudo con tensioactivos aniónicos.

La presente invención se ilustra además mediante los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1

Un mol de un aducto de óxido de etileno con la fórmula R₁O(C₂H₄O)₂H, en el que R₁ es una mezcla de dodecilo y tetradecilo, y un mol de epiclorohidrina se hicieron reaccionar en presencia de tetracloruro de estaño a 70°C. Después de la reacción, se añadió un 30% en peso de disolución de hidróxido sódico en agua a la mezcla de reacción a 80°C y un glicidiléter con la fórmula:

R₁O(C₂H₄O)₂CH₂ CH CH₂, \/ O

en el que R₁ tiene los significados mencionados anteriormente, se obtuvo y se separó de la fase acuosa.

Un polvo de pulpa de madera disuelta que se espera que proporcione un éter de celulosa de viscosidad GP de aproximadamente 10.000 mPa·s se añadió al reactor en una cantidad de 100 partes. El aire en el reactor se evacuó y se reemplazó por nitrógeno, hidróxido sódico en una cantidad de 70 partes en peso como una disolución en agua al 50% en peso, cloruro de etilo (150 partes), óxido de etileno (84 partes), y éter glicidílico (2,2 partes).

La temperatura del reactor se aumentó a 55°C y el reactor se mantuvo a esta temperatura durante 50 minutos, después de lo cual la temperatura del reactor se aumentó a 105°C y se mantuvo así durante 50 minutos. El éter de celulosa obtenido se lavó con agua hirviendo y se neutralizó con ácido acético. El éter de celulosa tenía un MS hidroxietilo de 2,1, un GS etilo de 0,9, un MS hidrófobo de 0,0025, y una temperatura del punto de turbidez de 59°C. La temperatura del punto de turbidez, T_{cp}, a la cual se separa la fase de las disoluciones poliméricas (a una concentración de 1 % en peso), se determinó por detección visual. Las disoluciones se mantuvieron en cubetas de espectrofotómetro que estaban inmersas en un baño maría termostatizado. La temperatura se aumentó en etapas de 2°C. Después de cada cambio de temperatura las muestras se dejaron equilibrar durante 20 minutos antes de la observación. T_{cp} se define como la temperatura a la cual el 1 % en peso de la solución del éter de celulosa se vuelve primero opaca.

La sustitución de etilo y hidroxietilo se determinó dividiendo los grupos etoxi e hidroxietoxi con ácido bromhídrico en ácido acético, los grupos etilo e hidroxietilo que forman bromuro de etilo y 1,2-dibromoetano. Las cantidades de estos bromuros se determinaron entonces por cromatografía de gases. Véase también Hodges, K.L., *Analytical Chemistry*, Vol 51 (1979), p 2172 y Stead Hindley, *J Chromatog*. (1969), pp 470-475.

20 Ejemplo 2

5

10

15

30

35

El Ejemplo 1 fue repetido, pero se usó disolviendo una pulpa de madera que se esperaba que proporcionaba un éter de celulosa de una viscosidad GP de aproximadamente 6.000 mPa·s. El éter de celulosa tenía un MS hidroxietilo de 2,1, a GS etilo de 0,8, un MS hidrófobo de 0,0026, y una temperatura del punto de turbidez de 61°C.

Ejemplo 3

El Ejemplo 2 fue repetido, pero la cantidad de éter glicidílico fue 2,0 partes en peso. El éter de celulosa tenía un MS hidroxietilo de 2,1, un GS etilo de 0,8, un MS hidrófobo de 0,0018, y una temperatura del punto de turbidez de 64°C.

Ejemplo 4

El Ejemplo 1 fue repetido, pero se usó disolviendo una pulpa de madera que se esperaba que proporcionaba un éter de celulosa de una viscosidad GP de aproximadamente 15.000 mPa·s y los grupos alquilo en el éter glicidílico se reemplazaron por una mezcla de hexadecilo y octadecilo. Este éter glicidílico se añadió en 0,3 partes en peso. El éter de celulosa tenía un MS hidroxietilo de 2,1, un GS etilo de 0,9, un MS hidrófobo de 0,0004, y una temperatura del punto de turbidez de 65°C.

Ejemplo 5

El Ejemplo 4 fue repetido, pero la cantidad de éter glicidílico fue 0,6 partes en peso. El éter de celulosa tenía un MS hidroxietilo de 2,1, un GS etilo de 0,8, un MS hidrófobo de 0,0007, y una temperatura del punto de turbidez de 65°C.

Ejemplo 6

El Ejemplo 4 fue repetido, pero la cantidad de éter glicidílico fue 1,2 partes en peso. El éter de celulosa tenía un MS hidroxietilo de 2,1, un GS etilo de 0,8, un MS hidrófobo de 0,0012, y una temperatura del punto de turbidez de 65°C.

Ejemplo 7

Una solución de 81 g de hidróxido sódico en 20 g de agua se añadió con agitación a una mezcla de 150 g de celulosa de línter y 40 g de agua bajo una atmósfera de nitrógeno a 20°C, seguido de la adición de una disolución de 103,9 g de ácido cloroacético en 20 g de agua, 60 g de éter de n-butilo glicidílico, y 16 g de un éter glicidílico de la fórmula

 $C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_2CHCH_2.$ V

La mezcla obtenida se calentó a 85°C y se mantuvo a esta temperatura durante 26 horas y entonces se enfrió y neutralizó con ácido acético. El éter de celulosa crudo obtenido se lavó tres veces cada vez con una disolución acuosa de 65% en peso de etanol, una disolución acuosa con 80% en peso de etanol, y una disolución que contenía 80% en peso de etanol y 20% en peso de acetona y entonces se secó. El éter de celulosa tenía un GS carboximetilo de 0,9, a MS n-butilo glicidilo de 0,2, y un MS hidrófobo de 0,004. La sustitución del grupo éter de butilo glicidílico se determinó usando un espectrómetro RMN de una manera similar a la determinación del grupo carboximetilo.

Ejemplo 8

5

10

15

Los éteres de celulosa preparados en los Ejemplos 1-7 así como algunos éteres de celulosa para su comparación se analizaron con respecto a la viscosidad en agua y la viscosidad GP. La concentración de los éteres de celulosa fue 1% en peso. Los éteres de celulosa usados en las comparaciones se muestran en la Tabla 1 más abajo. Las mediciones de viscosidad se realizaron en un reómetro Rheolica Controll Stress, equipado con un sistema de medición de plato y de 40 mm cóncavo 1°, a 0,5 Pa y 20°C. Las viscosidades obtenidas se muestran en la Tabla 2 más abajo.

Tabla 1. Éteres de celulosa usados en los ensayos comparativos

Éteres de celulosa	MS hidroxietilo	GS etilo	MS hidrófobo	Grupo hidrocarburo	Temp. de floculación, °C
Α	2,2	0,9	-	-	68
В	2,5	0,8	-	-	69
С	2,2	0,9	-	-	68
D	2,0	0,9	-	-	65
Е	4,0	-	0,013	C ₁₆ C ₁₈	-
F	2,1	0,8	0,010	C ₁₂ C ₁₄	47

Tabla 2. Viscosidades y viscosidades GP de los éteres de celulosa en los Ejemplos 1-6 y la comparación de los éteres de celulosa A-F

Éter de celulosa	MS hidrófobo	Grupo hidrocarburo	Viscosidad en agua mPa⋅s	Viscosidad GP mPa-s
А	-	-	17.600	14.900
В	-	-	11.200	9.700
С	-	-	1.120	1.050
D	-	-	140	130
Е	0,013	C ₁₆₋₁₈	19.200	100
F	0,010	C ₁₂₋₁₄	99.000	1.450
Ej. 1	0,0025	C ₁₂₋₁₄	46.200	8.500
Ej. 2	0,0026	C ₁₂₋₁₄	10,300	4,770
Ej. 3	0,0018	C ₁₂₋₁₄	9.800	5.700
Ej. 4	0,0004	C ₁₆₋₁₈	13.900	10.400
Ej. 5	0,0007	C ₁₆₋₁₈	17.000	11.700
Ej. 6	0,0012	C ₁₆₋₁₈	45.500	13.864
Ej. 7	0,004	C ₁₄	4.330	1.010

Los resultados muestran que incluso una baja MS del grupo modificante hidrófobo, por ejemplo 0,0004, proporciona una contribución esencial a la viscosidad.

Ejemplos 9 y 10

En estos ejemplos se analizaron diferentes éteres de celulosa como agentes espesantes en dos formulaciones de pintura mostradas en la Tabla 3 más abajo. Las cantidades de los éteres de celulosa se adaptaron de tal forma que las formulaciones de pintura obtuvieron una viscosidad Stormer de 105 KU.

Tabla 3

5

Formulación 1% en peso	Formulación 2% en peso
14,0	-
-	6,0
38,7-x	45,9-x
X	X
0,2	0,4
0,1	0,1
0,4	0,5
1,5	-
6,0	3,0
37,5	34,0
1,3	10,0
	peso 14,0 - 38,7-x X 0,2 0,1 0,4 1,5 6,0 37,5

Las formulaciones de pintura se analizaron con respecto a sus viscosidades ICI, nivelación y salpicaduras. Los efectos en la nivelación y salpicaduras se determinaron visualmente por un panel de ensayo de acuerdo con una escala entre 1 y 10. En la escala para la nivelación 1 significa una nivelación muy pobre y 10 una nivelación perfecta, dentro de la escala para las salpicaduras, 1 significa un alto grado de salpicaduras y 10 para ninguna salpicadura. Se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 4. Viscosidad ICI, nivelación y salpicaduras de formulaciones según el látex de estireno-acrilato

Éter de celulosa		Viscosidad ICI Pa-s	Nivelación	Dispersión
Tipo	Cantidad en % en peso			
Α	0,50	1,2	3	3
В	0,55	1,2	3	3
С	0,70	1,0	3	3
D	0,85	1,6	4	4
Е	0,51	1,0	3	8
F	0,44	1,1	1	6
Ej. 1	0,30	1,2	4	6
Ej. 2	0,35	1,1	4	6
Ej. 3	0,45	1,3	3	5
Ej. 4	0,43	1,1	3	5
Ej. 5	0,33	1,1	4	5
Ej. 6	0,24	0,9	5	6
Ej. 7	0,40	1,2	4	6

Tabla 5. Viscosidad ICI, nivelación, y salpicaduras de formulaciones de pintura basadas en látex de acetato de vinilo-etileno-cloruro de vinilo

Éter de celulosa		Viscosidad ICI Pa-s	Nivelación	Dispersión
Tipo	Cantidad en % en peso			
A	0,43	1,0	9	3
В	0,50	1,1	9	3
С	0,65	1,5	9	4
D	0,85	1,8	9	4
Е	0,52	1,2	7	6
F	0,65	1,6	7	6
Ej. 1	0,35	1,4	9	5
Ej. 2	0,36	1,4	9	6
Ej. 3	0,41	1,4	9	5
Ej. 4	0,40	1,4	10	4
Ej. 5	0,35	1,3	10	5
Ej. 6	0,30	1,3	10	6

Los resultados muestran que los éteres de celulosa de la invención se pueden usar en cantidades menores y/o con cantidades menores de los sustituyentes hidrófobos que los éteres de celulosa en comparación y tener todavía al menos igual y en la mayor parte de los casos incluso mejores viscosidades ICI, salpicaduras, y nivelación.

5

Ejemplo 11

Una carga de alta viscosidad se preparó mezclando los siguientes ingredientes:

Ingrediente	Partes en peso
Carbonato de magnesio y calcio	946,5
Hidrato de yeso	10
Espesador de acuerdo con la Tabla 6 más abajo	5
Acetato de vinilo-eteno-cloruro de vinilo (Mowilith DM 122)	30
Bactericida	1
Agente dispersante (ácidos poliacrílicos)	0,5
Desespumante	2
Agua	350

La capacidad de fluidez de las cargas se analizó por medio de la prueba del anillo. Se obtuvieron los siguientes resultados.

5 Tabla 6. Propiedades de flujo de cargas que contienen diferentes éteres de celulosa

Éter de celulosa	Prueba de anillo, flujo mm
В	68,5
F	65
Ej. 1	37
Ej. 2	49
Ej. 7	45

A partir de los resultados es evidente que el flujo de las composiciones de carga de acuerdo con la invención es menor que el flujo de las composiciones que contienen los éteres de celulosa de comparación.

REIVINDICACIONES

- 1. Un éter de celulosa soluble en agua asociativo que contiene uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxietilo, hidroxipropilo, metilo, etilo, carboximetilo, y un sustituyente catiónico que tiene un grupo amonio primario, secundario, terciario o cuaternario , **caracterizado porque** tiene una viscosidad GP de 1.000 mPa·s a 15.000 mPa·s y una sustitución molecular promedio (MS) de 0.0001 a 0.005 de un sustituyente hidrófobo que contiene un grupo hidrocarburo sustituido o no sustituido de 8-24 átomos de carbono, siendo determinada la viscosidad GP disolviendo el éter de celulosa en un sistema disolvente que consiste en 20 % en peso de di(etilenglicol)-butil éter y 80 % en peso de agua a una temperatura de 20°C y en una concentración de 1 % en peso, midiendo la viscosidad GP usando un reómetro convencional usando un sistema de medición de plato y de 40 mm cóncavo 1° a un esfuerzo cortante de 0,5 Pa y una temperatura de 20°C, y dividiendo la viscosidad obtenida por 2,7.
- 2. Un éter de celulosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la sustitución molecular promedio (MS) es de 0,0003 a 0,0028.
- 3. Un éter de celulosa de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el sustituyente hidrófobo tiene la fórmula:

R —
$$\begin{matrix} H \\ C \end{matrix}$$
 — $\begin{matrix} H \\ C \end{matrix}$ — $\begin{matrix} H \end{matrix}$ — $\begin{matrix} H \\ C \end{matrix}$ — $\begin{matrix} H \end{matrix}$

5

10

15

35

en el que A es un grupo alquilenoxi con 2-3 átomos de carbono, x, z, y m son un número 0 o 1, n es un número de 0-7, con la condición de que cuando x y z sean ambos 0, entonces n y m son ambos 0, y R representa un grupo hidrocarburo de 6-22 átomos de carbono.

(I)

- 4. Un éter de celulosa de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** cuando z es 1, x es 0 y 20 m es 1.
 - 5. Un éter de celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado porque** es un éter de celulosa no iónico.
 - 6. Un éter de celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, **caracterizado porque** tiene una sustitución molecular promedio (MS) de hidroxietilo de 0,8-4,5.
- 7. Un éter de celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, **caracterizado porque** tiene una temperatura del punto de turbidez, que es la temperatura a la cual la solución polimérica a una concentración de 1 % en peso se separa por inspección visual, de 50°C a 90°C.
 - 8. Un éter de celulosa de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, caracterizado porque contiene sustituyentes metilo o sustituyentes etilo o una mezcla de éstos.
- 9. Un éter de celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado porque** tiene un grado de sustitución promedio (GS) de grupos carboximetilo de 0,3 a 1,4.
 - 10. El uso del éter de celulosa definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-9 como agente espesante y de reología en una composición de pintura decorativa acuosa, una composición de revestimiento de papel acuosa, una composición de carga orgánica acuosa, una mezcla de cemento acuoso, una composición de detergente acuosa o una formulación de cuidado personal acuosa.
 - 11. El uso de acuerdo con la reivindicación 10 en el que la composición de pintura contiene una emulsión de alquida o látex.