

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 656**

51 Int. Cl.:

C08B 11/08 (2006.01)

C08B 11/12 (2006.01)

C08B 11/02 (2006.01)

C08B 1/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2008 E 08850551 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2210905**

54 Título: **Método para producir derivado de éter de celulosa**

30 Prioridad:

14.11.2007 JP 2007295905

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.07.2015

73 Titular/es:

**KAO CORPORATION (100.0%)
14-10, NIHONBASHI KAYABACHO 1-CHOME
CHUO-KU
TOKYO 103-8210, JP**

72 Inventor/es:

**OKUTSU, MUNEHISA y
IHARA, TAKESHI**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 539 656 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).

DESCRIPCIÓN

Método para producir derivado de éter de celulosa

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir derivados de éter de celulosa.

10 Antecedentes de la invención

Se han usado derivados de éter de celulosa, en particular, carboximetilcelulosa o hidroxietilcelulosa, en abundantes aplicaciones, y también se han usado como materia prima para la producción de otros derivados de celulosa. Convencionalmente se han notificado muchos métodos para la producción de los derivados de éter de celulosa.

15 Se ha usado carboximetilcelulosa (denominada en ocasiones a continuación en el presente documento simplemente "CMC") en diversas aplicaciones tales como espesantes, dispersantes, emulsionantes, agentes coloides protectores y estabilizadores. Se ha producido industrialmente CMC mediante un método con disolvente en el que se trata celulosa y se activa con una gran cantidad de una disolución acuosa alcalina para producir una celulosa alcalina (alcalinización de celulosa) y después se dispersa la celulosa alcalina resultante en un disolvente orgánico que
20 contiene agua para reaccionar con un ácido monohaloacético. En el método con disolvente, se usa un disolvente hidrófilo tal como isopropanol, de modo que inevitablemente se producen reacciones secundarias entre el disolvente o el agua y el ácido monohaloacético. Debido a la escasa reactividad del ácido monohaloacético con la celulosa, debe usarse una cantidad excesiva del ácido monohaloacético con el fin de alcanzar un grado de sustitución deseado de la misma. Además, el método anterior tiene una carga tan grande que se necesita una etapa de
25 purificación adicional para eliminar sales neutralizadas derivadas de una cantidad excesiva del álcali usado, sales de ácido hidroximetilacético como subproductos, etc., mediante lavado o similar.

El documento JP 9-176201A da a conocer el método para la producción de CMC en el que la reacción de celulosa con un ácido monohaloacético se lleva a cabo al tiempo que se mantiene en una condición de neutra a débilmente
30 básica con el fin de potenciar la eficacia de reacción del ácido monohaloacético. Sin embargo, el método todavía no es satisfactorio porque la eficacia de uso real del ácido monohaloacético es tan sólo del 58 al 65%.

Por otro lado, se ha usado ampliamente hidroxietilcelulosa como componente de combinación tal como dispersante y estabilizador que se combinan en pinturas, productos cosméticos, materiales de construcción, espesantes,
35 adhesivos, fármacos o similares.

La hidroxietilcelulosa se ha producido generalmente mediante un método similar al usado para la producción de CMC en el que se trata celulosa y se activa con una gran cantidad de una disolución acuosa alcalina para preparar una celulosa alcalina (alcalinización de celulosa) y después se hace reaccionar la celulosa alcalina resultante con
40 óxido de etileno como agente de eterificación.

En la etapa de alcalinización de celulosa, con el fin de eliminar una cantidad en exceso de álcali o agua de una celulosa alcalina producida en la etapa, se necesitan procedimientos muy complicados tales como filtración y
45 exprimido.

Sin embargo, incluso cuando se somete a filtración o exprimido, la celulosa alcalina habitualmente contiene todavía agua residual en una cantidad igual o superior a la cantidad de la celulosa alcalina. Además, se considera que en la celulosa alcalina obtenida mediante la etapa de alcalinización de celulosa, la mayoría de los grupos hidroxilo contenidos en una molécula de la celulosa están presentes en forma de un alcoholato. De hecho, la celulosa alcalina
50 contiene un álcali en una cantidad habitualmente de aproximadamente 3 mol, al menos 1 mol, por unidad de glucosa en una molécula de la celulosa.

Aunque se obtiene un éter de celulosa añadiendo un agente de eterificación tal como óxido de etileno a la celulosa así activada mediante alcalinización de celulosa, el agua residual anteriormente mencionada que todavía queda en
55 una cantidad igual o superior a la cantidad de la celulosa alcalina incluso tras la alcalinización de celulosa también se hace reaccionar (se hidrata) con óxido de etileno como agente de eterificación, de modo que se produce una gran cantidad de subproductos tales como etilenglicol.

Además, dado que la reacción se lleva a cabo habitualmente en una condición en suspensión, la velocidad de
60 reacción del óxido de etileno con la celulosa es baja. Por tanto, con el fin de potenciar la velocidad de reacción del óxido de etileno con la celulosa, se requiere usar el óxido de etileno en una cantidad excesiva. Además, se hace reaccionar fácilmente etilenglicol como subproducto con óxido de etileno como agente de eterificación, dando como resultado la producción de una gran cantidad de polioxietileno como subproducto. Además, una cantidad excesiva de álcali y una gran cantidad de agua que están presentes en el sistema de reacción tienden a provocar no sólo un
65 aumento en la cantidad del producto de reacción sino también un aumento considerable en las cantidades de los subproductos, lo cual tiende a dar como resultado la gelificación del sistema de reacción.

Para solucionar los problemas anteriores, puede añadirse no sólo agua sino también diversos disolventes polares al sistema de reacción para llevar a cabo eficazmente la reacción en suspensión. Por ejemplo, en los documentos JP 8-245701A y JP 6-199902A, se describe el método de separación y recuperación del disolvente a partir de una fase acuosa del sistema de reacción tras la alcalinización de celulosa y la reacción con el agente de eterificación, añadiendo al mismo un disolvente polar que es apenas compatible con agua tal como terc-butanol y metil isobutil cetona en la reacción. Sin embargo, a menos que se adopte cualquier medida para reducir considerablemente las cantidades del álcali y el agua, es sustancialmente difícil reducir las cantidades de los subproductos tales como etilenglicol en una gran medida.

Además, dado que el uso de óxido de etileno como agente de eterificación está estrictamente limitado por la norma de seguridad para gases a alta presión, hay muchas limitaciones para las instalaciones usadas en el método anterior cuando se pone en práctica industrialmente.

Por tanto, desde los puntos de vista industriales, también es útil desarrollar un procedimiento para producir derivados de éter de celulosa de una manera conveniente y eficaz con una menor cantidad de residuos.

El documento US 6.392.035 B1 se refiere a una celulosa reactiva que tiene un grado de cristalinidad muy bajo y se caracteriza porque está sustituida con grupos orgánicos según un grado de sustitución, DS, de menos de 0,2, preferiblemente entre 0,04 y 0,2.

El documento US 6.548.730 B1 se refiere a artículos celulósicos carboximetilados que tienen un grado de sustitución en el intervalo de desde 0,12 hasta 0,35 y en los que se cree que los grupos carboximetilo están predominantemente dentro de las regiones amorfas con la exclusión de las regiones cristalinas para su uso como vendajes para heridas. Según el documento, puede llevarse a cabo carboximetilación poniendo en contacto fibras de celulosa II u otros artículos con una disolución que contiene hidróxido de sodio, cloroacetato de sodio, agua y etanol.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un derivado de éter de celulosa haciendo reaccionar una celulosa en polvo poco cristalina con un compuesto de organohaluro en presencia de una base.

Breve descripción del dibujo

La figura 1 es una vista que muestra un espectro de absorción de infrarrojos de carboximetilcelulosa (de un tipo de sal de Na) obtenida en el ejemplo 1-1.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir selectivamente un derivado de éter de celulosa con una eficacia de reacción muy alta de un compuesto de organohaluro.

Los presentes inventores han encontrado que cuando se usa una celulosa en polvo poco cristalina como material reactante de partida, la reacción de la celulosa con un compuesto de organohaluro puede avanzar de una manera extremadamente eficaz y selectiva.

Es decir, la presente invención se caracteriza por el procedimiento para producir un derivado de éter de celulosa en el que se hace reaccionar una celulosa en polvo poco cristalina que tiene un cristalinidad del 50% o menos con un compuesto de organohaluro en presencia de una base. Como compuesto de organohaluro, se usa preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en etilenclorhidrina, un ácido monohaloacético y una sal del ácido monohaloacético. Cuando se usa el compuesto de organohaluro anterior, puede producirse carboximetilcelulosa y/o hidroxietilcelulosa.

Es decir, en la primera realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir carboximetilcelulosa en el que se hace reaccionar una celulosa en polvo poco cristalina que tiene una cristalinidad del 50% o menos con un ácido monohaloacético o una sal del ácido monohaloacético (denominado en ocasiones a continuación en el presente documento simplemente "ácido monohaloacético o similar") en presencia de una base.

En la segunda realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir hidroxietilcelulosa en el que se hace reaccionar una celulosa en polvo poco cristalina que tiene una cristalinidad del 50% o menos con etilenclorhidrina en presencia de una base.

A continuación se explican los respectivos componentes y condiciones de reacción, etc., usados en los respectivos procedimientos según la presente invención.

[Celulosa en polvo poco cristalina]

Se sabe que las celulosas tienen varias estructuras cristalinas cuya cristalinidad se calcula generalmente a partir de la razón de una cantidad de un resto cristalino con respecto a una cantidad total de un resto amorfo que existe parcialmente en la misma y el resto cristalino.

El término "cristalinidad" tal como se usa en la presente invención significa una cristalinidad de celulosa I derivada a partir de una estructura cristalina de celulosas naturales y calculada a partir de un valor de intensidad de difracción determinado mediante un método de espectro de difracción de polvo de rayos X según el método de Segal. La cristalinidad se define mediante la siguiente fórmula (1):

$$\text{Cristalinidad de celulosa tipo I (\%)} = [(I_{22,6} - I_{18,5})/I_{22,6}] \times 100 \quad (1)$$

en la que $I_{22,6}$ es la intensidad de difracción de un plano reticular (plano (002)) medida a un ángulo de difracción 2θ de $22,6^\circ$ en un análisis de difracción de rayos X; e $I_{18,5}$ es la intensidad de difracción de un resto amorfo medida a un ángulo de difracción 2θ de $18,5^\circ$ en análisis de difracción de rayos X.

El término "poco cristalina" tal como se usa en el presente documento significa la condición en la que la proporción del resto amorfo en una estructura cristalina de la celulosa es grande, más específicamente, significa que la cristalinidad de celulosa tipo I calculada a partir de la fórmula anterior (1) es preferiblemente del 50% o menos, e incluye la condición en la que la celulosa es completamente amorfa, es decir, la cristalinidad es del 0%.

Las celulosas en polvo habituales son celulosas denominadas cristalinas que contienen un resto amorfo en una pequeña cantidad y cuya cristalinidad calculada a partir de la fórmula (1) anterior se encuentra generalmente dentro del intervalo de desde aproximadamente el 60 hasta aproximadamente el 80%. Estas celulosas cristalinas muestran una reactividad extremadamente baja para la síntesis de derivados de celulosa habituales. Por el contrario, la celulosa en polvo poco cristalina usada en la presente invención tiene una reactividad química excelente.

La cristalinidad de la celulosa en polvo poco cristalina usada en la presente invención calculada a partir de la fórmula (1) anterior es del 50% o menos, preferiblemente del 40% o menos y más preferiblemente del 30% o menos desde el punto de vista de una buena reactividad química de la misma. Cuando la cristalinidad de la celulosa en polvo poco cristalina es del 50% o menos, la reacción de la celulosa en polvo poco cristalina con el ácido monohaloacético o similar en presencia de una base avanza con mucha facilidad, de modo que la reacción de eterificación de celulosa puede llevarse a cabo con una alta selectividad, y es posible reducir la localización de restos de la celulosa en los que tiene que introducirse el grupo sustituyente. Desde estos puntos de vista, lo más preferiblemente se usan celulosas completamente amorfas, es decir, las celulosas denominadas no cristalinas que tienen una cristalinidad de sustancialmente el 0% calculada a partir de la fórmula (1) anterior.

Mientras tanto, la cristalinidad de celulosa tipo I definida mediante la fórmula (1) anterior puede calcularse algunas veces como un valor negativo (valor con signo menos). La cristalinidad de celulosa tipo I que tiene un valor con signo menos de este tipo se considera como del 0%.

El tamaño de partícula promedio de la celulosa en polvo poco cristalina es preferiblemente de $300 \mu\text{m}$ o menos, más preferiblemente de $150 \mu\text{m}$ o menos, todavía más preferiblemente de $100 \mu\text{m}$ o menos y de manera todavía adicionalmente más preferible de $50 \mu\text{m}$ o menos en vista de obtener una buena reactividad química de la celulosa poco cristalina cuando se usa como material de partida industrial y garantizar una buena fluidez de la celulosa como polvo. Sin embargo, desde el punto de vista de la facilidad de manipulación en el uso industrial, el tamaño de partícula promedio de la celulosa en polvo poco cristalina es preferiblemente de $20 \mu\text{m}$ o más y más preferiblemente de $25 \mu\text{m}$ o más.

Además, con el fin de evitar la inclusión de una cantidad traza de partículas gruesas producidas debido a agregación, etc., se prefiere que la celulosa en polvo poco cristalina usada en la reacción anterior sea un producto de tamaño reducido obtenido haciéndola pasar a través de un tamiz que tiene un tamaño de malla de aproximadamente 25 a aproximadamente $100 \mu\text{m}$, si se requiere.

El grado de polimerización de la celulosa en polvo poco cristalina es de desde 100 hasta 2.000 y más preferiblemente desde 100 hasta 1.000 desde los puntos de vista de una buena reactividad química y facilidad de manipulación cuando se usa como pastas de rápido desbaste o se pone en práctica de manera industrial.

[Producción de celulosa en polvo poco cristalina]

La celulosa en polvo poco cristalina usada en la presente invención puede producirse a partir de pastas de tipo láminas o de tipo rodillos que tienen una alta pureza de celulosa como materiales de partida generalmente disponibles. Por ejemplo, la celulosa en polvo poco cristalina puede producirse mediante los métodos descritos en los documentos JP 62-236801A, JP 2003-64184A, JP 2004-331918A, etc.

La celulosa en polvo poco cristalina también puede producirse eficazmente, por ejemplo, mediante el método en el que se tratan pastas de tipo virutas, que tienen preferiblemente un tamaño de desde 1 hasta 50 mm cuadrados y más preferiblemente desde 1 hasta 30 mm cuadrados, que se obtienen triturando de manera basta pastas de tipo láminas, mediante una prensa extrusora y después adicionalmente mediante un molino de bolas.

En el método anterior, puede usarse como prensa extrusora una prensa extrusora o bien de un solo husillo o bien de doble husillo. Desde el punto de vista de aplicar una fuerte fuerza de cizalladura por compresión a las pastas, preferiblemente se usan aquellas prensas extrusoras equipadas con un denominado bloque de discos de amasado en cualquiera de los husillos de las mismas.

El bloque de discos de amasado se construye a partir de una pluralidad de discos de amasado que se combinan continuamente entre sí al tiempo que están desviados a intervalos de fase constantes. Por ejemplo, pueden combinarse desde 3 hasta 20, preferiblemente desde 6 hasta 16 discos de amasado entre sí al tiempo que están desviados a intervalos de fase de 90°. El bloque de discos de amasado puede tratar de manera continua pastas de tipo virutas haciendo pasar de manera forzada las pastas de tipo virutas a través de un hueco estrecho entre los discos de amasado con rotación de los husillos para aplicar una fuerza de cizalladura extremadamente fuerte a los mismos. La velocidad de cizalladura en el tratamiento anterior usando la prensa extrusora es preferiblemente de desde 600 hasta 3.000 s⁻¹ y más preferiblemente desde 600 hasta 2.000 s⁻¹.

Los ejemplos del molino de bolas usado en el método anterior incluyen molinos de bolas conocidos tales como un molino de bolas vibratorio, un molino de agitación de medios, un molino de bolas rotatorio y un molino de bolas planetario. El material de las bolas usadas como medios de molienda en estos molinos de bolas no está particularmente limitado. Los ejemplos del material de las bolas incluyen hierro, acero inoxidable, alúmina y circonia. El diámetro exterior de las bolas respectivas es preferiblemente de desde 0,1 hasta 100 mm desde el punto de vista de reducir eficazmente la cristalinidad de la celulosa que va a tratarse. La forma de los medios de molienda usados en los molinos de bolas no está particularmente limitada a una forma de bola, sino que también puede ser una forma de vástago o una forma tubular.

El tiempo de tratamiento de las pastas en los molinos de bolas es preferiblemente de desde 5 min hasta 72 h para reducir la cristalinidad de la celulosa que va a tratarse. El tratamiento con molino de bolas de las pastas se lleva a cabo a una temperatura de 250°C o menor y preferiblemente desde 5 hasta 200°C para minimizar la degradación o el deterioro de la celulosa resultante debido al calor generado con el tratamiento. Si se requiere, el tratamiento con molino de bolas puede realizarse en una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno.

Según el método anterior, también es posible controlar bien el peso molecular de la celulosa resultante. Más específicamente, usando el método anterior, es posible producir fácilmente una celulosa en polvo que tiene un alto grado de polimerización y una baja cristalinidad que, en general, está apenas disponible.

[Producción de carboximetilcelulosa]

En el procedimiento para producir carboximetilcelulosa según la primera realización de la presente invención, se hace reaccionar la celulosa en polvo poco cristalina anterior con un ácido monohaloacético o una sal del mismo en presencia de una base.

Los ejemplos del ácido monohaloacético o la sal del mismo usado en la reacción anterior incluyen ácido monocloroacético, ácido monobromoacético, monocloroacetato de sodio y monocloroacetato de potasio. Entre estos ácidos monohaloacéticos y las sales de los mismos, se prefiere especialmente monocloroacetato de sodio.

La base usada en la reacción anterior no está particularmente limitada. Los ejemplos de la base incluyen hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de litio; hidróxidos de metales alcalinotérreos tales como hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio; y aminas terciarias tales como trimetilamina, trietilamina y trietilendiamina. Entre estas bases, se prefieren hidróxidos de metales alcalinos, se prefieren más hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, y se prefiere todavía más hidróxido de sodio.

Los ácidos monohaloacéticos anteriores o las sales de los mismos y las bases anteriores pueden usarse respectivamente solos o en combinación de dos o más cualesquiera de los mismos.

En la primera realización anterior de la presente invención, con el fin de mejorar la dispersibilidad de la celulosa así como la capacidad de mezclado de la celulosa con la base y el ácido monohaloacético o similar, la reacción puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente orgánico.

Los ejemplos del disolvente orgánico usado en la reacción incluyen alcoholes inferiores secundarios o terciarios tales como isopropanol y terc-butanol; disolventes de éter tales como 1,4-dioxano, dimetil éter de etilenglicol y diglimas o triglimas tales como dimetil éter de dietilenglicol; y disolventes polares hidrófilos tales como dimetilsulfóxido. Además, también puede usarse un disolvente no polar o poco polar no acuoso tal como tolueno, benceno, hexano y otros aceites hidrocarbonados.

Los disolventes anteriores pueden usarse solos o en combinación de dos o más cualesquiera de los mismos.

(Adición de base y ácido monohaloacético o similar)

5 El método de adición de la base no está particularmente limitado. Por ejemplo, la base puede añadirse mediante (i) un método en el que, tras mezclar previamente la celulosa en polvo poco cristalina con el ácido monohaloacético o similar, se vierte una disolución acuosa de la base en la mezcla resultante; o (ii) un método en el que tras mezclar previamente la celulosa en polvo poco cristalina con la base, se añade el ácido monohaloacético o similar a la
10 mezcla resultante. Entre estos métodos, desde los puntos de vista de controlar bien la temperatura de reacción y prevenir la formación de masas (grumos), se usa preferiblemente el método (i).

15 La forma o condición de la base añadida no está particularmente limitada. Por tanto, la base puede añadirse en una condición anhidra o en forma de una disolución acuosa. Sin embargo, cuando se añade la base mediante el método anterior (i), la base se añade preferiblemente en forma de una disolución acuosa. La concentración de la base en la disolución acuosa no está particularmente limitada, y está preferiblemente en el intervalo de desde el 20 hasta el 50% en peso.

20 El método de adición del ácido monohaloacético o similar no está particularmente limitado. Por ejemplo, el ácido monohaloacético o similar puede añadirse mediante (iii) un método en el que tras añadir la base a la celulosa en polvo poco cristalina, puede verse gradualmente el ácido monohaloacético o similar en la mezcla resultante, o (iv) un método en el que tras añadir el ácido monohaloacético o similar a la celulosa en polvo poco cristalina de una vez, se añade la base a la mezcla resultante para reaccionar con la misma.

25 (Cantidades de base y ácido monohaloacético o similar usadas)

En la primera realización de la presente invención, la reacción avanza sustancialmente de una manera cuantitativa debido a una eficacia extremadamente alta de la reacción entre la celulosa en polvo y el ácido monohaloacético o la sal del mismo. Por este motivo, será satisfactorio usar la base sólo en una cantidad de desde 1 hasta 1,05 mol por
30 mol del ácido monohaloacético o similar usado, en particular, por mol de la sal del ácido monohaloacético usado. Sin embargo, cuando se usa el ácido monohaloacético, se requiere usar una cantidad adicional de la base que sea suficiente para neutralizar completamente un grupo carboxilo del mismo.

35 La cantidad del ácido monohaloacético o la sal del mismo usada puede ser una cantidad correspondiente a un grado de sustitución deseado de la celulosa (mol del grupo de sustitución que va a introducirse por mol de una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa) debido al hecho de que la reacción puede avanzar de una manera extremadamente cuantitativa, de modo que el grado de sustitución de la celulosa puede controlarse apropiadamente. El grupo carboximetilo en la carboximetilcelulosa resultante puede unirse a un grupo hidroxilo existente en cualquier posición de la unidad de glucosa en una molécula de la celulosa.

40 (Condiciones de reacción)

45 En la primera realización de la presente invención, la temperatura de reacción preferiblemente no es superior al punto de ebullición del ácido monohaloacético o similar, más específicamente, es preferiblemente de desde 30 hasta 100°C y más preferiblemente desde 40 hasta 80°C.

La reacción se lleva a cabo preferiblemente a presiones normales, y en una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno, si se requiere, desde el punto de vista de evitar coloración indeseable tras la reacción.

50 En la primera realización de la presente invención, la celulosa en polvo poco cristalina, la base y el ácido monohaloacético o similar se hacen reaccionar preferiblemente entre sí al tiempo que se mantienen en una condición de polvo fluidizable. Más específicamente, se prefiere que la celulosa en polvo se mezcle previamente de manera uniforme con uno de la base y el ácido monohaloacético o similar usando un dispositivo de mezclado tal como una mezcladora o un agitador, y después se haga reaccionar la mezcla resultante con el restante de la base y
55 el ácido monohaloacético o similar. La reacción en tal condición de polvo es industrialmente conveniente y ventajosa porque se reduce o elimina la carga de la etapa para la eliminación de un disolvente orgánico tras completarse la reacción.

60 En la reacción entre la celulosa en polvo poco cristalina y el ácido monohaloacético o similar, existe la posibilidad de que los materiales de partida o el producto de reacción obtenido se aglomeren debido a que está presente agua en un recipiente de reacción tras la reacción (también denominado a continuación en el presente documento "en un sistema de reacción") que incluye agua, etc., derivada de la celulosa en polvo o la disolución acuosa de base usada en la reacción. Por este motivo, la cantidad de agua que está presente en el sistema de reacción se ajusta preferiblemente al 100% en peso o menos, más preferiblemente el 80% en peso o menos, todavía más
65 preferiblemente el 50% en peso o menos y de manera todavía adicionalmente más preferible desde el 5 hasta el 50% en peso basándose en el peso de la celulosa en polvo. Cuando la cantidad de agua que está presente en el

sistema de reacción se encuentra dentro del intervalo anteriormente especificado, puede impedirse que la celulosa en polvo como material de partida y la carboximetilcelulosa como producto de reacción experimenten una aglomeración excesiva, y la reacción puede llevarse a cabo en una condición de polvo fluidizable.

5 Con el fin de mantener el contenido de agua en el sistema de reacción basándose en la celulosa en polvo dentro del intervalo anteriormente especificado, el sistema de reacción tanto tras verter la disolución acuosa de base como tras la reacción se somete preferiblemente a deshidratación a presión reducida, etc. La presión usada para la deshidratación es preferiblemente de desde 6,6 hasta 101 kPa y más preferiblemente desde 6,6 hasta 13,3 kPa.

10 Desde el punto de vista de llevar a cabo la reacción en una condición de polvo fluidizable, la cantidad total del disolvente orgánico y el agua anterior es del 100% en peso o menos, preferiblemente el 80% en peso o menos y más preferiblemente el 50% en peso o menos basándose en la celulosa en polvo.

(Aparato de reacción)

15 El aparato de reacción usado en la primera realización de la presente invención no está particularmente limitado. Con el fin de llevar a cabo la reacción en una condición de polvo fluidizable, preferiblemente se usan aquellos aparatos de reacción que pueden mezclar la celulosa en polvo poco cristalina, la base y el ácido monohaloacético o similar de la manera más uniforme posible. Por ejemplo, se usan preferiblemente dispositivos de mezclado tales como una denominada amasadora para amasar resinas, etc., tal como se describe en el párrafo [0016] del documento JP 2002-114801A.

20 Los dispositivos de mezclado tales como una amasadora que pueden usarse en la presente invención no están particularmente limitados siempre que permitan una operación de agitación suficiente. Por ejemplo, tal como se describe en "Chemical Engineering Handbook; 5ª edición revisada", editado por The Society of Chemical Engineers, Japón, publicado por Maruzen Co., Ltd., págs. 917 a 919, pueden usarse amasadoras de un solo husillo tales como una mezcladora de cinta, una co-amasadora, un dispositivo Votator y una amasadora de tipo husillo, y amasadoras de doble husillo tales como una amasadora de tipo de doble brazo.

25 Estos dispositivos de mezclado están dotados preferiblemente de una sección que puede verter la disolución acuosa de base o deshidratar el sistema de reacción.

30 En la presente invención, debido a la selectividad de reacción extremadamente alta del ácido monohaloacético o similar con respecto a la celulosa, la cantidad de subproductos derivados del ácido monohaloacético o similar es extremadamente pequeña, de modo que se facilitan los tratamientos posteriores tales como purificación tras completarse la reacción. Más específicamente, en la presente invención, con el fin de eliminar una cantidad traza de ácido monohaloacético o similar sin reaccionar o una sal neutralizada obtenida como subproducto, se somete el producto de reacción obtenido tras completarse la reacción, si se requiere, a lavado con isopropanol hidratado, acetona hidratada o un disolvente similar y después se seca. Por tanto, la carboximetilcelulosa objetivo puede obtenerse mediante un tratamiento de purificación sencillo.

35 Además, la mezcla de reacción resultante puede someterse directamente a reacciones de producción de derivados adicionales, si se requiere, tras añadir una cantidad catalítica de una base, etc., sin realizar el tratamiento de purificación tal como eliminación de la sal neutralizada tras completarse la reacción. Con el procedimiento anterior, también es posible producir diversos derivados de éter de celulosa a partir de la celulosa en polvo de una manera en un solo recipiente.

[Producción de hidroxietilcelulosa]

40 En el procedimiento para producir hidroxietilcelulosa según la segunda realización de la presente invención, se hace reaccionar la celulosa en polvo poco cristalina anterior con etilenclorhidrina en presencia de una base.

(Etilenclorhidrina)

45 En la segunda realización de la presente invención, dado que la eficacia de la reacción de etilenclorhidrina con la celulosa es muy alta, se hace posible obtener hidroxietilcelulosa que tiene un grado de sustitución deseado según la cantidad de etilenclorhidrina usada. Por ejemplo, se usa preferiblemente etilenclorhidrina en una cantidad de desde 0,01 hasta 3 mol y más preferiblemente desde 0,1 hasta 2,5 mol por mol de una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa. En este caso, el grado de sustitución de un grupo hidroxietilo por unidad de glucosa en la celulosa es preferiblemente de desde 0,01 hasta 3 y más preferiblemente desde 0,1 hasta 2,5.

50 Incluso cuando se usa etilenclorhidrina en una cantidad de 3 mol o más por mol de una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, es posible introducir un grupo polioxietileno en la celulosa. Sin embargo, en tal caso, se aumentan la cantidad de la base usada así como la cantidad de agua producida debido a la base usada. Como resultado, tiende a producirse un riesgo tal de que el sistema de reacción ya no se mantenga en una condición de polvo y se gelifique tras la reacción. Por tanto, en el caso en el que se pretende añadir e introducir un alto número

molar de un grupo polioxietileno en la celulosa, se prefiere añadir en primer lugar etilenclorhidrina a la misma en una cantidad de 3 mol o menos por mol de una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y después, tras someter el producto de adición resultante a eliminación de la sal producida mediante lavado y además a deshidratación, la adición adicional de etilenclorhidrina al producto de adición puede llevarse a cabo añadiendo de nuevo la base al sistema de reacción.

El método de adición de etilenclorhidrina no está particularmente limitado. Por ejemplo, puede añadirse etilenclorhidrina mediante (a) un método en el que, tras añadir la base a la celulosa en polvo poco cristalina, se vierte gradualmente etilenclorhidrina en la mezcla resultante, o (b) un método en el que, tras añadir etilenclorhidrina a la celulosa en polvo poco cristalina de una vez, se añade la base a la mezcla resultante para reaccionar con la misma. En cualquiera de estos métodos, la cantidad de agua que está presente en el recipiente de reacción (sistema de reacción) tras la reacción se ajusta preferiblemente al 100% en peso o menos, más preferiblemente el 80% en peso o menos, todavía más preferiblemente el 50% en peso o menos y de manera todavía adicionalmente más preferible desde el 5 hasta el 50% en peso basándose en el peso de la celulosa en polvo poco cristalina. Cuando la cantidad de agua que está presente en el sistema de reacción se encuentra dentro del intervalo anteriormente especificado, puede impedirse que la celulosa en polvo como material de partida y la hidroxietilcelulosa como producto de reacción experimenten aglomeración excesiva, y la reacción puede llevarse a cabo en una condición de polvo fluidizable.

(Base)

La base usada para la producción de hidroxietilcelulosa puede ser la misma que las bases usadas anteriormente para la producción de carboximetilcelulosa. Entre las bases, se prefieren hidróxidos de metales alcalinos, se prefieren más hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, y se prefiere todavía más hidróxido de sodio. Estas bases pueden usarse solas o en combinación de dos o más cualesquiera de las mismas.

La base puede añadirse en forma de una disolución acuosa de alta concentración, o puede añadirse en forma de una disolución diluida, seguido por eliminación de una cantidad en exceso de agua del sistema de reacción, y después someterse a la reacción. En cualquiera de los casos anteriores, la reacción se lleva a cabo preferiblemente en una condición de polvo fluidizable sin formar una suspensión o un líquido altamente viscoso. Por tanto, incluso cuando la base se añade en forma de una disolución diluida, el contenido de agua en el sistema de reacción se ajusta preferiblemente al 100% en peso o menos y más preferiblemente desde el 5 hasta el 50% en peso basándose en el peso de la celulosa en polvo poco cristalina.

Se requiere que la base se use en una cantidad molar correspondiente a la cantidad de etilenclorhidrina usada. Más específicamente, la base se usa preferiblemente en una cantidad correspondiente a desde 0,01 hasta 3 mol y más preferiblemente desde 0,1 hasta 2,5 mol por mol de una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa de manera similar a la cantidad de etilenclorhidrina usada.

(Condiciones de reacción)

En la segunda realización de la presente invención, la celulosa en polvo poco cristalina, la base y la etilenclorhidrina se hacen reaccionar preferiblemente entre sí al tiempo que se mantienen en una condición de polvo fluidizable. Por ejemplo, tras mezclar previamente de manera uniforme la celulosa en polvo con una de la base y la etilenclorhidrina usando un dispositivo de mezclado tal como una mezcladora o una amasadora, si se requiere, puede hacerse reaccionar la mezcla resultante con la restante de la base y la etilenclorhidrina.

Además, en la segunda realización de la presente invención, la reacción puede llevarse a cabo en una condición dispersada usando no sólo agua sino también un disolvente orgánico. Como disolvente orgánico, pueden usarse los mismos disolventes orgánicos que los usados anteriormente para la producción de carboximetilcelulosa.

Cuando se usa un disolvente orgánico de este tipo, no es necesario usar el disolvente orgánico en una cantidad tan grande como para disolver la celulosa en el mismo. No obstante, se requiere que la cantidad del disolvente orgánico usada sea suficiente para dispersar bien la celulosa en el mismo sin provocar agregación de la misma. Sin embargo, si el disolvente orgánico se usa en una cantidad excesivamente grande, la base tal como álcalis tiende a diluirse considerablemente, de modo que puede reducirse la velocidad de reacción.

Desde el punto de vista de llevar a cabo la reacción en una condición de polvo fluidizable, la cantidad total de agua y el disolvente orgánico es del 100% en peso o menos, preferiblemente el 80% en peso o menos y más preferiblemente el 50% en peso o menos basándose en el peso de la celulosa en polvo.

En la segunda realización de la presente invención, la temperatura de reacción es preferiblemente de desde 0 hasta 100°C y más preferiblemente no superior al punto de ebullición de etilenclorhidrina, más específicamente, en el intervalo de desde 10 hasta 80°C.

La reacción en la segunda realización de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente a presiones

normales, y en una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno, si se requiere, desde el punto de vista de evitar coloración indeseable tras la reacción.

Tras completarse la reacción, con el fin de eliminar una cantidad traza de etilenclorhidrina sin reaccionar o una sal neutralizada obtenida como subproducto, se somete el producto de reacción resultante, si se requiere, a lavado con isopropanol hidratado, acetona hidratada o disolvente similar y después se seca para producir así hidroxietilcelulosa. Además, la mezcla de reacción obtenida tras completarse la reacción puede someterse directamente a reacciones de producción de derivados adicionales, si se requiere, tras añadir una cantidad catalítica de la base, etc., sin llevar a cabo el tratamiento de purificación tal como eliminación de la sal neutralizada mediante lavado tras completarse la reacción, por ejemplo, puede hacerse reaccionar directamente con cloruro de glicidil-trimetil-amonio para la síntesis de hidroxietilcelulosas cationizadas. Es decir, pueden producirse diversos derivados de éter de celulosa que se obtienen usando hidroxietilcelulosa como materia prima a partir de la celulosa de una manera en un solo recipiente.

El aparato de reacción usado en la segunda realización de la presente invención puede ser el mismo que el usado anteriormente para la producción de carboximetilcelulosa.

En la presente invención, debido a la selectividad de reacción extremadamente alta de etilenclorhidrina con respecto a la celulosa, la cantidad de subproductos derivados de etilenclorhidrina es extremadamente pequeña, y puede introducirse un grupo hidroxietilo en la celulosa con un grado de sustitución deseado, de modo que se facilitan los tratamientos posteriores tales como purificación tras completarse la reacción. El tratamiento de purificación puede llevarse a cabo de la misma manera que la explicada anteriormente en la producción de carboximetilcelulosa.

En la segunda realización de la presente invención, el grupo hidroxietilo puede unirse a un grupo hidroxilo existente en cualquier posición de la unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, de modo que el grado de sustitución por unidad de glucosa en una molécula de la celulosa puede controlarse de manera deseable.

Ejemplos

La cristalinidad, el grado de polimerización, el tamaño de partícula promedio y el contenido de agua de las celulosas poco cristalinas obtenidas en los siguientes ejemplos de producción se midieron mediante los siguientes métodos.

(1) Cálculo de la cristalinidad

Se calculó la cristalinidad de celulosa tipo I a partir de la intensidad de difracción de rayos X de una muestra medida en las siguientes condiciones usando un difractómetro de rayos X "Rigaku RINT 2500VC" disponible de Rigaku Corporation, según la fórmula (1) anterior.

Condiciones de medición:

Fuente de rayos X: radiación Cu/K α ; tensión de tubo: 40 kV; corriente de tubo: 120 mA; intervalo de medición: medido a un ángulo de difracción $2\theta = 5$ a 45° ; la muestra que iba a medirse se preparó comprimiendo grageas que tenían cada una un área de 320 mm^2 y un grosor de 1 mm; velocidad de barrido de rayos X: $10^\circ/\text{min}$.

(2) Medición del grado de polimerización

Se midió el grado de polimerización de la celulosa mediante un método de cobre/amoniaco tal como se recomienda en el método de la norma ISO-4312.

(3) Medición del tamaño de partícula promedio

Se midió el tamaño de partícula promedio usando un instrumento de medición de la distribución del tamaño de partícula de tipo difracción/dispersión láser "LA-920" disponible de Horiba Ltd. Se llevó a cabo la medición en las siguientes condiciones. Es decir, las partículas que iban a medirse se sometieron previamente a tratamiento con ultrasonidos durante 1 min, y se midió la mediana del diámetro basándose en el volumen de las mismas a 25°C usando agua como medio de dispersión tras la medición. Mientras tanto, el índice de refracción usado en la medición anterior fue de 1,2.

(4) Medición del contenido de agua

Se midió el contenido de agua a 150°C usando un medidor de humedad por infrarrojos "FD-610" disponible de Kett Electric Laboratory.

EJEMPLO DE PRODUCCIÓN 1-1 (Producción de celulosa en polvo amorfa)

En primer lugar, se cortó una lámina de pasta de madera disponible comercialmente (lámina de pasta disponible de Borregaard Inc.; cristalinidad: 74%) en virutas de 1 cm cuadrado usando una trituradora "MSX2000-IVP440F"

5 disponible de Meikoshokai Co., Ltd. Después, se cargaron las virutas de pasta así obtenidas en una prensa extrusora de doble husillo "EA-20" disponible de Suehiro EPA Corporation, que estaba equipada en una parte central de sus husillos con un bloque de discos de amasado, a una velocidad de alimentación de 2 kg/h, y se hicieron pasar a través de la prensa extrusora una vez a una velocidad de cizalladura de 660 s^{-1} y una velocidad de rotación del husillo de 300 rpm mientras se hacía fluir agua de refrigeración desde el exterior a través de la misma para obtener un polvo.

10 A continuación, se cargaron 100 g de la celulosa en polvo así obtenida en un molino de bolas de tipo de agitación de medios de tipo discontinuo "ATTRITOR" disponible de Mitsui Mining Co., Ltd., (capacidad del recipiente: 800 ml; cargado con 1400 g de bolas de acero de 6 mm de ϕ ; diámetro de la hoja de agitación: 65 mm). Mientras se hacía fluir agua de refrigeración a través de la camisa del recipiente del molino, se pulverizó la celulosa en polvo a una velocidad de agitación de 600 rpm durante 3 h, obteniendo de ese modo una celulosa en polvo (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600; tamaño de partícula promedio: $40 \mu\text{m}$). En la siguiente reacción, como celulosa en polvo, se usaron partículas de tamaño reducido de la misma obtenidas haciendo pasar adicionalmente la celulosa en polvo a través de un tamiz de $32 \mu\text{m}$ de malla.

EJEMPLO 1-1

20 Se cargó una amasadora de 1 l "modelo PNV-1" disponible de Irie Shokai Co., Ltd. con 80,0 g (0,47 mol en cuanto a unidad de glucosa) de la celulosa en polvo amorfa (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600; tamaño de partícula promedio: $40 \mu\text{m}$; contenido de agua: 5% en peso) obtenida en el ejemplo de producción 1-1 y 58,0 g (0,50 mol) de cloroacetato de sodio (reactivo disponible de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), y se agitó el contenido de la amasadora en una atmósfera de nitrógeno durante 6 h. Después, tras calentar el material resultante hasta 50°C en una atmósfera de nitrógeno, se vertieron 42,0 g de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 48% en peso (cantidad de NaOH: 0,50 mol) en el mismo a lo largo de 2 h, seguido por agitación de la mezcla resultante como tal a 50°C durante 6 h. Durante la reacción, la celulosa y el producto de reacción se mantuvieron en una condición de polvo fluidizable sin agregarse entre sí (contenido total de agua derivada de la celulosa y los demás materiales de partida basándose en el peso de la celulosa: 13% en peso).

30 Tras completarse la reacción, se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente, y se sacó el producto de reacción obtenido de la amasadora, se lavó con 3.000 ml de isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y 1.000 ml de isopropanol para eliminar sales obtenidas como subproductos y los materiales de partida sin reaccionar de la misma, y después se secó, obteniendo de ese modo 114 g de un sólido blanco.

35 Como resultado de analizar el sólido blanco así obtenido usando un espectrofotómetro de infrarrojos (aparato de medición de FT-IR "FT-710" disponible de Horiba Ltd.), se identificó que el sólido blanco era carboximetilcelulosa (forma de sal de Na). En la figura 1 se muestra el espectro de infrarrojos obtenido en el análisis anterior.

40 Se confirmó que el grado de sustitución de un grupo carboximetilo por unidad de glucosa de la carboximetilcelulosa así obtenida que se calculó a partir de la cantidad del grupo sustituyente introducida en la misma era de 1,0. Además, se confirmó que la selectividad de reacción con respecto a la celulosa basándose en cloroacetato de sodio como material de partida era del 95%, y por tanto la reacción avanzó sustancialmente de una manera cuantitativa.

EJEMPLO 1-2

45 Se cargó una amasadora de 1 l "modelo PNV-1" disponible de Irie Shokai Co., Ltd. con 70,0 g (0,41 mol en cuanto a unidad de glucosa) de la celulosa amorfa (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600; tamaño de partícula promedio: $40 \mu\text{m}$; contenido de agua: 5% en peso) obtenida en el ejemplo de producción 1-1 y 70,0 g (0,60 mol) de cloroacetato de sodio (reactivo disponible de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), y se agitó el contenido de la amasadora en una atmósfera de nitrógeno durante 6 h. Después, tras calentar el material resultante hasta 50°C en una atmósfera de nitrógeno, se vertieron 52,0 g de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 48% en peso (cantidad de NaOH: 0,62 mol) en el mismo a lo largo de 5 h, seguido por agitación de la mezcla resultante como tal a 50°C durante 12 h. Durante la reacción, la celulosa y el producto de reacción se mantuvieron en una condición de polvo fluidizable sin agregarse entre sí (contenido total de agua derivada de la celulosa y los demás materiales de partida: 15% en peso).

60 Tras completarse la reacción, se enfrió la mezcla de reacción resultante hasta temperatura ambiente, y se sacó el producto de reacción obtenido de la amasadora, se lavó con 3.000 ml de isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y 1.000 ml de isopropanol para eliminar sales obtenidas como subproductos y los materiales de partida sin reaccionar de la misma, y después se secó, obteniendo de ese modo 115 g de carboximetilcelulosa (de un tipo de sal de Na) como un sólido blanco.

65 Se confirmó que el grado de sustitución de un grupo carboximetilo por unidad de glucosa de la carboximetilcelulosa así obtenida que se calculó a partir de la cantidad del grupo sustituyente introducida en la misma era de 1,4. Además, se confirmó que la selectividad de reacción con respecto a la celulosa basándose en cloroacetato de sodio

como material de partida era del 97%, y por tanto la reacción avanzó sustancialmente de una manera cuantitativa.

EJEMPLO COMPARATIVO 1-1

5 Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto por usar celulosa en polvo disponible comercialmente (polvo de celulosa "KC FLOCK"; cristalinidad: 74%; tamaño de partícula promedio: 45 μm ; contenido de agua: 5% en peso) disponible de Nippon Paper Chemicals Co., Ltd., como celulosa en polvo. A medida que avanzaba la reacción, se agregó la celulosa parcialmente, de modo que la mezcla de reacción obtenida era extremadamente no uniforme y no se logró un mezclado suficiente de la mezcla agregada en el reactor. Sin embargo, se continuó el procedimiento de reacción como tal para eliminar sales obtenidas como subproductos y los materiales de partida sin reaccionar de la mezcla de reacción y secar el producto de reacción obtenido de la misma manera que en el ejemplo 1-1.

15 Se confirmó que el grado de sustitución de un grupo carboximetilo por unidad de glucosa del producto así obtenido que se calculó a partir de la cantidad del grupo sustituyente introducido en el mismo era de 0,93, y la selectividad de reacción con respecto a la celulosa basándose en cloroacetato de sodio como material de partida era del 89%.

EJEMPLO DE PRODUCCIÓN 2-1 (Producción de celulosa en polvo amorfa)

20 Se cortó una lámina de pasta de madera disponible comercialmente (lámina de pasta disponible de Borregaard Inc.; cristalinidad: 74%) en virutas de 1 cm cuadrado usando una trituradora "MSX2000-IVP440F" disponible de Meikoshokai Co., Ltd. Después, se cargaron las virutas de pasta así obtenidas en una prensa extrusora de doble husillo "EA-20" disponible de Suehiro EPA Corporation, que estaba equipada en una parte central de sus husillos con un bloque de discos de amasado, a una velocidad de alimentación de 2 kg/h, y se hicieron pasar a través de la prensa extrusora una vez a una velocidad de cizalladura de 660 s^{-1} y una velocidad de rotación del husillo de 300 rpm mientras se hacía fluir agua de refrigeración desde el exterior a través de la misma para obtener un polvo.

30 A continuación, se cargó la celulosa en polvo así obtenida en un molino de agitación de medios de tipo discontinuo "SAND GRINDER" (disponible de Igarashi Kikai Co., Ltd.) que tenía una capacidad del recipiente de 800 ml que se llenó con 720 g de perlas de circonia de 5 mm de ϕ a una razón de llenado del 25% y equipado con una hoja de agitación que tenía un diámetro de 70 mm. Mientras se hacía fluir agua de refrigeración a través de la camisa del recipiente del molino, se pulverizó la celulosa en polvo a una velocidad de agitación de 2.000 rpm y una temperatura de desde 30 hasta 70°C durante 2,5 h, obteniendo de ese modo una celulosa en polvo (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600; tamaño de partícula promedio: 40 μm). En la siguiente reacción de la celulosa en polvo, se usaron partículas de tamaño reducido de la misma (el 90% de la celulosa de partida cargada) obtenidas haciendo pasar adicionalmente la celulosa en polvo a través de un tamiz de 32 μm de malla.

40 Mientras tanto, se prepararon diversas celulosas en polvo que eran diferentes entre sí en cuanto a la cristalinidad cambiando el tiempo de tratamiento de las mismas en el molino de bolas.

EJEMPLO 2-1

45 Se cargó una amasadora de 1 l "modelo PNV-1" disponible de Irie Shokai Co., Ltd. con 100 g de la celulosa amorfa (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600; tamaño de partícula promedio: 40 μm ; contenido de agua: 5% en peso) obtenida en el ejemplo de producción 2-1 y 51 g de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 48% (cantidad de NaOH: 0,61 mol), y se agitó el contenido de la amasadora en una atmósfera de nitrógeno durante 1 h. Posteriormente, se vertieron 70 g de etilenclorhidrina (0,87 mol; reactivo garantizado "2-cloroetanol" disponible de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en la amasadora a lo largo de 3 h. Después, se agitó adicionalmente el contenido de la amasadora a temperatura ambiente durante 20 h. Durante la reacción, se mantuvo la celulosa en una condición de polvo fluidizable. Posteriormente, dado que se confirmó que el sistema de reacción tenía un valor de pH de 7,0, es decir, completamente neutro, se eliminó por destilación la etilenclorhidrina sin reaccionar a presión reducida. Después, se sacó el producto de reacción obtenido de la amasadora de 1 l, se lavó con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después se secó a presión reducida, obteniendo de ese modo 126 g de hidroxietilcelulosa (cantidad teórica: 127 g) como un sólido blanco. Como resultado, se confirmó que el grado de sustitución de un grupo hidroxietilo por unidad de glucosa en una molécula de la celulosa era de 1,0, y por tanto la reacción avanzó de una manera adecuada.

EJEMPLO 2-2

60 Se cargó la amasadora de 1 l anterior con 100 g de la celulosa amorfa (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600) obtenida en el ejemplo de producción 2-1 y 45 g de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 48% (cantidad de NaOH: 0,54 mol), y se agitó el contenido de la amasadora en una atmósfera de nitrógeno durante 1 h. Posteriormente, se vertieron 35 g (0,44 mol) de la etilenclorhidrina usada anteriormente en la amasadora a lo largo de 3 h. Después, se agitó adicionalmente el contenido de la amasadora como tal a temperatura ambiente durante 65 18 h. Como resultado de un análisis de RMN, se confirmó que la tasa residual de etilenclorhidrina como material de

partida era de tan sólo el 6%. Después, se neutralizó la mezcla de reacción resultante con acético ácido, y se sacó el producto de reacción obtenido de la amasadora, se lavó con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después se secó a presión reducida, obteniendo de ese modo 118 g de hidroxietilcelulosa (cantidad teórica: 126 g) como un sólido blanco. Como resultado, se confirmó que el grado de sustitución de un grupo hidroxietilo por unidad de glucosa de la celulosa era de 0,71, y por tanto la reacción avanzó de una manera adecuada.

EJEMPLO 2-3 (Ejemplo que no se encuentra dentro del alcance de la invención tal como se reivindica)

Se cargó un matraz de cuatro bocas, de 3 l, con 100 g de la celulosa amorfa (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600) obtenida en el ejemplo de producción 2-1 y 51 g de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 48% (cantidad de NaOH: 0,61 mol), y se añadieron 800 ml de dimetilsulfóxido (9 partes en peso basándose en la celulosa amorfa) y se dispersaron en el matraz. Tras agitar el contenido del matraz a temperatura ambiente durante 1 h, se vertieron 70 g (0,87 mol) de etilenclorhidrina en el mismo a lo largo de 1 h, seguido por agitación adicional del contenido del matraz como tal durante 22 h. Después, se neutralizó la mezcla de reacción resultante con ácido acético, y tras eliminar por destilación etilenclorhidrina y dimetilsulfóxido sin reaccionar de la misma, se sacó el producto de reacción obtenido del matraz, se lavó con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después se secó a presión reducida, obteniendo de ese modo 115 g de hidroxietilcelulosa como un sólido blanco. Como resultado, se confirmó que el grado de sustitución de un grupo hidroxietilo por unidad de glucosa de la celulosa era de 0,65, y por tanto la reacción avanzó de una manera adecuada.

EJEMPLO COMPARATIVO 2-1

Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo 2-3 excepto por usar celulosa en polvo muy cristalina (polvo de celulosa "KC FLOCK W-50(S)"; cristalinidad: 74%; grado de polimerización: 500) disponible de Nippon Paper Chemicals Co., Ltd., como celulosa y usar además 2 l de dimetilsulfóxido. Después, se neutralizó la mezcla de reacción resultante con acético ácido, y tras eliminar por destilación etilenclorhidrina y dimetilsulfóxido sin reaccionar de la misma, se sacó el producto de reacción obtenido del matraz, se lavó con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después se secó a presión reducida, obteniendo de ese modo hidroxietilcelulosa como un sólido blanco-pardusco claro. Sin embargo, la cantidad de hidroxietilcelulosa obtenida anteriormente fue de tan sólo 98 g, y no se observó ningún aumento de peso del producto de reacción tras la reacción. Además, se confirmó que el grado de sustitución de un grupo hidroxietilo por unidad de glucosa de la celulosa era de tan sólo 0,05.

A partir de los resultados anteriores, se reconoció que en los ejemplos 2-1 a 2-3, las hidroxietilcelulosas que tenían un grado de sustitución deseado se produjeron con mayor eficacia en comparación con el ejemplo comparativo 2-1.

EJEMPLO DE APLICACIÓN 2-1

Se cargó la amasadora de 1 l anterior con 100 g de la celulosa amorfa (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600; tamaño de partícula promedio: 40 μm ; contenido de agua: 5% en peso) obtenida en el ejemplo de producción 2-1 y 45 g de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 48% (cantidad de NaOH: 0,54 mol), y se agitó el contenido de la amasadora en una atmósfera de nitrógeno durante 1 h. Posteriormente, se vertieron 35 g (0,44 mol) de la etilenclorhidrina anterior en la amasadora, y se agitó el contenido de la amasadora a temperatura ambiente durante 18 h. Como resultado de un análisis de RMN, se confirmó que el porcentaje residual de etilenclorhidrina como material de partida era del 6%.

A continuación, se calentó la amasadora hasta 50°C, y se agitó el contenido de la amasadora durante 1 h. Posteriormente, sin someter la mezcla de reacción resultante a purificación (eliminación de las sales producidas), se vertieron 84 g de cloruro de glicidil-trimetil-amonio (disponible de Sakamoto Yakuhin Kogyo Co., Ltd.; contenido de agua: 20% en peso; pureza: 90% o más) en la mezcla de reacción como tal a lo largo de 1 h. Se agitó adicionalmente la mezcla de reacción resultante a 50°C durante 5 h, y después se neutralizó con acético ácido, y se lavó el producto de reacción obtenido con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después se secó a presión reducida, obteniendo de ese modo 200 g de una hidroxietilcelulosa cationizada como un sólido blanco-pardusco claro. Como resultado, se confirmó que el contenido de elemento cloro en el producto de reacción era del 9,4%, el contenido de elemento nitrógeno en el mismo era del 3,7%, el grado de sustitución de un grupo hidroxietilo en la celulosa era de 0,70 por unidad de glucosa de la celulosa, y el grado de sustitución del grupo catiónico en la celulosa era de 0,71 por unidad de glucosa de la celulosa. Por tanto, se reconoció que la hidroxietilcelulosa cationizada se produjo con una eficacia extremadamente alta.

Aplicabilidad industrial

Según el procedimiento de la presente invención, puede producirse un derivado de éter de celulosa tal como carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa con una alta eficacia y una alta selectividad de una manera conveniente. Por tanto, el procedimiento de la presente invención es extremadamente útil desde los puntos de vista industriales.

La carboximetilcelulosa obtenida según la presente invención puede usarse en abundantes aplicaciones como componente para combinarse en espesantes, dispersantes, emulsionantes, agentes coloides protectores, estabilizadores, etc., y como materia prima para la producción de los demás derivados de éter de celulosa.

- 5 Además, la hidroxietilcelulosa obtenida según la presente invención puede usarse en abundantes aplicaciones como componente de combinación tal como dispersante y estabilizador que se usan en pinturas, productos cosméticos, materiales de construcción, espesantes, adhesivos, fármacos o similares, y como materia prima para la producción de los demás derivados de éter de celulosa.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un derivado de éter de celulosa que comprende la etapa de hacer reaccionar una celulosa en polvo poco cristalina que tiene una cristalinidad, tal como se define mediante la siguiente fórmula (1):
- 5
- $$\text{Cristalinidad de celulosa tipo I (\%)} = [(I_{22,6} - I_{18,5})/I_{22,6}] \times 100 \quad (1)$$
- 10
- en la que $I_{22,6}$ es la intensidad de difracción de un plano reticular (plano (002)) medida a un ángulo de difracción 2θ de $22,6^\circ$ en un análisis de difracción de rayos X; e $I_{18,5}$ es la intensidad de difracción de un resto amorfo medida a un ángulo de difracción 2θ de $18,5^\circ$ en un análisis de difracción de rayos X,
- 15
- del 50% o menos con un compuesto de organohaluro en presencia de una base,
- en el que la cantidad total de agua y un disolvente orgánico es del 100% en peso o menos basándose en el peso de la celulosa en polvo poco cristalina.
2. Procedimiento para producir un derivado de éter de celulosa según la reivindicación 1, en el que el compuesto de organohaluro es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en etilenclorhidrina, un ácido monohaloacético y una sal del ácido monohaloacético.
- 20
3. Procedimiento para producir un derivado de éter de celulosa según la reivindicación 1 ó 2, en el que la celulosa en polvo poco cristalina tiene un tamaño de partícula promedio de desde 20 hasta $300 \mu\text{m}$.
- 25
4. Procedimiento para producir un derivado de éter de celulosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la base es un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo.

【Fig. 1】

