

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 272**

51 Int. Cl.:

C08B 11/08 (2006.01)

C08B 11/145 (2006.01)

C08B 1/06 (2006.01)

C08B 11/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.10.2008 PCT/JP2008/069036**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2009 WO09054373**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2008 E 08843293 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 2204386**

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

30 Prioridad:

25.10.2007 JP 2007278052

08.11.2007 JP 2007290758

12.12.2007 JP 2007320663

26.12.2007 JP 2007334160

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

24.02.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OKUTSU, MUNEHISA;
TAKAI, MASANORI;
NISHIOKA, TORU;
IHARA, TAKESHI;
NOJIRI, NAOKI;
UMEHARA, MASAHIRO y
NAKANISHI, KOHEI**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 603 272 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 UN DERIVADO DE ÉTER DE CELULOSA****CAMPO DE LA INVENCION**

[0001]

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

ESTADO DE LA TÉCNICA DE LA INVENCION

[0002]

10 Los derivados de éter de celulosa han sido empleados en una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, la hidroxietilcelulosa ha sido empleada como componentes multiuso tales como dispersantes y estabilizantes para pinturas, cosméticos, materiales de construcción, espesantes, adhesivos, fármacos, etc., o como un material de partida para los demás derivados de éter de celulosa. Además, hidroxipropilcelulosa ha sido empleada como un aditivo para preparaciones médicas o en composiciones de agente de recubrimiento, etc.

15 Adicionalmente, derivados catiónicos de éter de celulosa, tales como hidroxialquilcelulosas cationizadas, han sido empleados como componentes a ser incorporados en una variedad de composiciones de agentes de limpieza, tales como champús, enjuagues, tratamientos y acondicionadores, así como también como agentes dispersantes, modificadores y agregantes.

[0003]

20 Como el método de producción de derivados de éter de celulosa, tal como característicamente hidroxietilcelulosa, ha sido reportado el método en el cual un compuesto epoxi, tal como óxido de etileno, es empleado como un agente eterificante (por ejemplo, véase los Documentos de Patente 1 y 2). En general, en el método de producción, el agente eterificante no es directamente reaccionado con la celulosa, sino que es necesario primeramente someter la celulosa a tratamientos de activación, tal como la llamada alcalinización de la celulosa (conversión de la celulosa a una celulosa alcalina) y mercerización, en la cual la celulosa es mezclada con una gran cantidad de agua y una cantidad en exceso de un hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido de sodio en forma de lodo, para producir una celulosa alcalina, y a

25 continuación, la celulosa por lo tanto activada, es reaccionada con el agente eterificante para obtener un éter de celulosa.

30 En la etapa de alcalinización de la celulosa, la celulosa alcalina resultante es sometida a filtración o escurrido para eliminar álcali o agua en exceso de la misma. No obstante, incluso después de haber sido sometida a filtración o escurrido, la celulosa alcalina habitualmente todavía contiene agua remanente en una cantidad igual o mayor que la cantidad de celulosa alcalina. Además, se considera que cuando se someten a la alcalinización de celulosa, la mayoría de grupos hidroxilo contenidos en una molécula de celulosa son convertidos en una alcoholato en la celulosa alcalina resultante. De hecho, la celulosa alcalina contiene un álcali en una cantidad habitualmente de alrededor de 1 a alrededor de 3 mol, al menos 1 mol, por una unidad de glucosa en una molécula de celulosa.

35 Al agregar óxido de etileno a la celulosa alcalina así obtenida mediante la alcalinización de celulosa, el agua remanente que todavía permanece en la misma, en una cantidad igual o mayor que la cantidad de celulosa alcalina después de la alcalinización de celulosa, es reaccionado (hidratado) con óxido de etileno, de modo que se produce una gran cantidad de subproductos, tal como etilenglicol.

40 Adicionalmente, dado que la reacción con óxido de etileno habitualmente se lleva a cabo en condiciones de lodo, no solamente el agua, sino también diversos disolventes polares, pueden ser adicionados al sistema de reacción, para conducir de manera efectiva a la reacción del lodo. Por ejemplo, en los Documentos de Patentes 1 y 2 anteriores, está descrito el método de adición de un disolvente polar que es difícilmente compatible con el agua, tal como terc-butanol y metil isobutil cetona, al sistema de reacción, y a continuación, separación y recuperación del disolvente de la fase acuosa después de la reacción. No obstante, a menos que se tome alguna medida para reducir considerablemente las cantidades de álcali y de agua remanente, es sustancialmente difícil prevenir la producción de una gran cantidad de

45 sales neutralizadas y reducir en gran medida las cantidades de los subproductos, tales como etilenglicol.

[0004]

50 La hidroxipropilcelulosa se obtiene generalmente mediante un método de lodos, empleando una gran cantidad de un disolvente, en el cual la celulosa alcalina es reaccionada con óxido de propileno como un agente eterificante (por ejemplo, véase los Documentos de Patente 3 a 6). Por ejemplo, en el Documento de Patente 3, se describe el método en el cual se emplea como disolvente una mezcla de disolventes que contienen un disolvente hidrocarbonado, tal como

benceno, tolueno, xileno, hexano y heptano, y un disolvente polar, tal como isopropanol y terc-butanol. En el Documento de Patente 4, se describe el método en el cual se emplea un disolvente polar hidrofílico, tal como isopropanol, terc-butanol, acetona, tetrahidrofurano y dioxano. En el Documento de Patente 5, se divulga el método en el cual se emplea una cetona alifática que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, tal como metil isobutil cetona. En el Documento de Patente 6, se divulga el método en el cual se emplea una cetona alifática, un alcohol de cadena corta y un dialquiléter de (poli)etilenglicol, tal como dimetiléter de etilenglicol y dimetiléter de dietilenglicol. Sin embargo, en cualquiera de estos métodos convencionales, debido a la necesidad de emplear una celulosa alcalina en los mismos, puede ser difícil prevenir la producción de productos de subproductos, tales como propilenglicol, y también tiende a suceder el mismo problema descrito anteriormente, que hay que realizar operaciones adicionales para la eliminación de una gran cantidad de sales neutralizadas, derivadas de una cantidad excesiva de álcali empleado en la alcalinización de celulosa.

[0005]

Por otra parte, se ha propuesto el método de reacción en fase líquida, en el cual un grupo glicidil, el cual exhibe una mayor hidrofilia que la de un grupo hidroxietilo, es introducido como un grupo sustituyente en el derivado de éter de celulosa, más específicamente, se emplea glicidol como agente eterificante hidrofílico, en lugar de óxido de etileno (por ejemplo, véase Documento No Patente 1 y Documento de Patente 7). En el Documento No Patente 1, se divulga un método de reacción homogénea, en el cual se añade glicidol a celulosa, empleando dimetilacetamida que contiene cloruro de litio como un disolvente, y además añadiendo un catalizador básico al sistema de reacción. No obstante, en el método de reacción, es necesario someter a la celulosa a pretratamientos, tales como deshidratación, para disolver la celulosa en el disolvente, y también suceden problemas tales como escasa eficiencia de la reacción para añadir glicidol a la celulosa.

[0006]

En el Documento de Patente 7, se divulga también un método de reacción homogéneo, en el cual se añade glicidol a celulosa, empleando dimetilacetamida que contiene un haluro cuaternario de amonio, tal como fluoruro de tetrabutilamonio, y además añadiendo un catalizador básico al sistema de reacción. Sin embargo, el haluro de amonio cuaternario empleado en el método de reacción es muy costoso, y el método tiene muchos problemas industriales, tales como la baja productividad, ya que es necesaria una gran cantidad de disolvente, debido a la baja solubilidad de la celulosa en el mismo, de manera similar a los métodos convencionales anteriores.

[0007]

Además, las hidroxialquilcelulosas cationizadas, en particular, hidroxietilcelulosas cationizadas, generalmente han sido producidas no por el método en el cual la celulosa es cationizada directamente, sino por el método en el cual la celulosa es reaccionada primero con un agente eterificante, tales como óxido de etileno, para formar un éter de celulosa, y luego el éter de celulosa resultante es reaccionado con un agente cationizante, tal como cloruro de glicidil-trialquil-amonio. En este método, ya que la alcalinización de celulosa debe llevarse a cabo previa producción del éter de celulosa, puede ser difícil suprimir la formación de subproductos, tal como etilenglicol, y también sucede el problema de que después de la reacción hay que eliminar una gran cantidad de sales neutralizadas, derivadas de la cantidad de álcali en exceso empleado en la alcalinización de la celulosa, de forma similar a los métodos convencionales anteriores.

Por otro lado, como el método para producir un derivado de éter de celulosa catiónico, en el cual un agente cationizante es reaccionado directamente con celulosa, sin pasar por la formación de un éter de celulosa, por ejemplo, el Documento de Patente 8 divulga el método en el cual la reacción de la celulosa con un agente cationizante es llevado a cabo empleando dimetilacetamida que contiene cloruro de litio como un disolvente y además añadiendo al sistema de reacción un catalizador de amina o de alcoholato terciario. Sin embargo, en este método, es necesario no solamente controlar cuidadosamente el contenido de agua en el disolvente de dimetilacetamida, sino también emplear el disolvente en una cantidad muy elevada, al menos 10 veces la masa de la celulosa empleada, debido a la escasa solubilidad de la celulosa en el mismo, y además emplear cloruro de litio como un aditivo del disolvente, en una cantidad tan elevada como casi igual a la cantidad de celulosa empleada. Por lo tanto, este método tiene un gran inconveniente industrial, de forma similar a los métodos convencionales arriba descritos.

[0008]

Por lo tanto, desde los puntos de vista industriales, es muy útil desarrollar un procedimiento para producir un derivado de éter de celulosa de manera conveniente y eficaz, con una menor cantidad de desechos, en particular, desarrollar un procedimiento de producción eficiente, empleando una reacción catalítica.

[0009]

Documento de Patente 1: JP 8-245701A

Documento de Patente 2: JP 6-199902A

Documento de Patente 3: JP 45-4754B

Documento de Patente 4: JP 60-9521B

Documento de Patente 5: JP 11-21301A

5 Documento de Patente 6: JP 2000-186101A

Documento de Patente 7: JP 2007-238656A

Documento de Patente 8: JP 60-177002A

Documento No Patente 1: Makromol. Chem., 193(3), 647 (1992)

10 US 6392035 B1 está relacionada con celulosa reactiva, eso es, celulosa que tiene un grado de cristalinidad muy bajo, y a un método para producir la celulosa. La celulosa reactiva es empleada como materia prima para preparar éteres de celulosa.

15 WO9954361A1 está relacionada con un método para activar y derivatizar celulosa y con los derivados de celulosa obtenidos por el mismo. El método implica las etapas de disolver celulosa en un óxido de amina terciaria acuoso y coagulación de la celulosa disuelta, mediante la adición de un agente precipitante.

20 US 4477657 A está relacionada con un procedimiento para preparar éteres de hidroxialquilcelulosa, el cual comprende las etapas de (a) formar una masa de reacción que comprende celulosa y una cantidad de un hidróxido de metal alcalino, como mínimo suficiente para romper la cristalinidad de la celulosa, y catalizar la reacción entre celulosa y un óxido de alquileo y (b) añadir a la masa de reacción, de manera continua, un óxido de alquileo C3 o superior, y un agente eterificante distinto a un óxido de alquileo, en condiciones que incluyen una elevada temperatura, de manera que el óxido de alquileo y el agente eterificante reaccionen con la celulosa, para enlazar grupos éter a la misma.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

[0010]

25 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un derivado de éter de celulosa, el cual comprende producir celulosa en polvo de baja cristalinidad, la cual tiene una cristalinidad del 50% o menos, triturando toscamente pulpas en forma de láminas para obtener pulpas en forma de virutas, y tratando las pulpas en forma de virutas mediante una extrusora y posteriormente con un molino de bolas, así como una etapa de reacción de la celulosa en polvo de baja cristalinidad con un compuesto epoxi, en presencia de un catalizador.

30 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0011]

FIGS. 1(a) y 1(b) son vistas esquemáticas que muestran una porción completa de un reactor de tipo amasador, en las cuales la FIG. 1(a) es una vista frontal del reactor, y la FIG. 1(b) es una vista del lado derecho del reactor.

35 FIG. 2 es una vista esquemática, que muestra un reactor de tipo amasador, empleado en los ejemplos 3 y 5. A pesar de que el reactor mostrado en la FIG. 2 es un reactor de tipo discontinuo, en la presente invención puede emplearse también un reactor de tipo continuo, capaz de extraer un producto de reacción a través de un puerto de descarga 8.

Explicación de las Referencias Numéricas

[0012]

40 1: Reactor; 2: Sección de soporte del reactor; 3: Sección de control del ángulo del reactor; 4: Pala de agitación; 5: Eje de accionamiento de la pala de agitación; 6: Puerto de alimentación para materias primas; 7: Puerto de alimentación para óxido de etileno; 8: Puerto de descarga para óxido de etileno; 9: Puerto de entrada para el medio calefactor; 10: Puerto de salida para el medio calefactor; 11: Motor

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

[0013]

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un derivado de éter de celulosa, de una manera industrialmente conveniente y eficaz. Los presentes inventores han encontrado que la reacción entre la celulosa y un compuesto epoxi se desarrolla de manera eficiente y selectiva en presencia de un catalizador, sin someter a la celulosa a ningún tratamiento de activación, tal como la alcalinización de celulosa.

5 Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un derivado de éter de celulosa, mediante la producción de celulosa en polvo de baja cristalinidad, la cual tiene una cristalinidad del 50% o menos, triturando toscamente pulpas en forma de láminas para obtener pulpas en forma de virutas, y tratando las pulpas en forma de virutas mediante una extrusora y posteriormente con un molino de bolas, seguido de la reacción de la celulosa en polvo de baja cristalinidad con un compuesto epoxi, en presencia de un catalizador el cual incluye.

10 La presente invención proporciona un procedimiento para producir un derivado de éter de celulosa de una manera industrialmente conveniente y eficaz, en el cual las cantidades de subproductos, tales como sales neutralizadas, son reducidas considerablemente.

[0014]

[Producción de Celulosa en Polvo de Baja Cristalinidad]

15 Es sabido en general que las celulosas tienen diversas estructuras cristalinas, cuya cristalinidad es definida por el ratio entre una fracción amorfa, existente parcialmente en la misma, y una fracción cristalina. El término "cristalinidad" tal y como empleado aquí, significa una cristalinidad de la celulosa I, derivada de una estructura cristalina de celulosas naturales, y se define como la cristalinidad representada por la siguiente fórmula de cálculo (I), obtenida a partir del análisis del espectro de difracción cristalina por rayos X en polvo:

20 [0015]

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

donde $I_{22,6}$ es una intensidad de difracción de un plano de red (plano (002)), tal y como se mide a un ángulo de difracción 2θ de $22,6^\circ$ en análisis de difracción por rayos X; e $I_{18,5}$ es una intensidad de difracción de una fracción amorfa, tal y como se mide a un ángulo de difracción 2θ de $18,5^\circ$ en análisis de difracción por rayos X.

25 [0016]

El término "baja cristalinidad" de la celulosa en polvo de baja cristalinidad, tal y como empleado en la presente invención, significa el estado en el cual la proporción de la fracción amorfa en una estructura cristalina es elevada, e incluye el caso en el cual la cristalinidad calculada según la fórmula (I) anterior es 0%. La cristalinidad calculada a partir de la fórmula (I) anterior no es superior al 50% y no es inferior al 0%.

30 Celulosas en polvo generalmente conocidas contienen una fracción amorfa en una cantidad muy reducida, y la cristalinidad de las mismas, calculada según la fórmula (I) anterior, se encuentra habitualmente dentro del intervalo desde alrededor de 60 a alrededor de 80%. Estas celulosas son clasificadas en las llamadas celulosas cristalinas, y exhiben una reactividad química extremadamente baja para la síntesis de derivados de éter de celulosa, tales como hidroxietilcelulosa.

35 [0017]

La celulosa en polvo de baja cristalinidad empleada en la presente invención puede ser fácilmente producida a partir de pulpas en forma de láminas o en forma de rollo, las cuales tienen una alta pureza de celulosa, como materias primas disponibles habitualmente.

[0018]

40 La celulosa en polvo de baja cristalinidad es producida mediante un método en el cual pulpas en forma de virutas, obtenidas triturando toscamente pulpas en forma de láminas, son tratadas mediante una extrusora, y adicionalmente mediante un molino de bolas.

La extrusora empleada en el método anterior puede ser una extrusora monohusillo o bien una extrusora de doble husillo, y puede estar equipada con los llamados discos de amasado en cualquiera de los husillos de la misma, con el fin de aplicar una intensa fuerza de cizalla por compresión sobre las pulpas. El método de tratamiento de las pulpas mediante la extrusora no está particularmente limitado. Las pulpas en forma de virutas preferiblemente son cargadas a la extrusora de manera continua, y son tratadas en la misma.

45 Ejemplos del molino de bolas empleado en el método anterior incluyen molinos de bolas conocidos, tales como un molino de bolas vibratorio, un molino con agitación del medio, un molino de bolas rotatorio y un molino de bolas

planetario. El material de las bolas empleadas como el medio de molienda en estos molinos de bolas no está particularmente limitado. Ejemplos del material de las bolas incluyen hierro, acero inoxidable, alúmina y circonita. El diámetro exterior de las respectivas bolas es preferiblemente desde 0,1 a 100 mm desde el punto de vista de la eficiente amorfización de la celulosa. La forma del medio de molienda empleado en los molinos de bolas no está particularmente limitado a una forma de pelota, sino que puede también ser una forma de varilla o una forma tubular.

El tiempo de tratamiento de las pulpas en el molino de bolas es preferiblemente de 5 min a 72 h para reducir de manera eficiente la cristalinidad de la celulosa resultante. El tratamiento de las pulpas mediante molino de bolas es llevada a cabo a una temperatura de 250°C o inferior y preferiblemente de 5 a 200°C, para minimizar la degradación o deterioro de la celulosa resultante debido al calor generado en el tratamiento. Si es necesario, el tratamiento mediante molino de bolas es llevado a cabo preferiblemente en atmósfera de un gas inerte, tal como el nitrógeno.

De acuerdo con el método anterior, también es posible controlar un peso molecular de la celulosa resultante. Más concretamente, empleando el método anterior, también es posible producir fácilmente una celulosa en polvo que tiene un alto grado de polimerización y una baja cristalinidad, la cual, en general, es difícilmente disponible. El grado de polimerización de la celulosa en polvo de baja cristalinidad es preferiblemente de 100 a 2000 y más preferiblemente de 100 a 1000.

[0019]

La cristalinidad de la celulosa en polvo de baja cristalinidad empleada en la presente invención, calculada según la fórmula de cálculo (I) anterior, es 50% o menos. Cuando la cristalinidad de la celulosa en polvo de baja cristalinidad es 50% o menos, la reacción de adición del compuesto epoxi a la celulosa puede proceder sin problemas. Desde este punto de vista, la cristalinidad de la celulosa en polvo de baja cristalinidad más preferiblemente es 40% o menos y aún más preferiblemente 30% o menos. En particular, en la presente invención, de manera más preferible se emplean celulosas completamente amorfizadas, esto es, celulosas denominadas no cristalinas, las cuales tienen una cristalinidad de sustancialmente 0%, calculada según la fórmula de cálculo (I) anterior.

[0020]

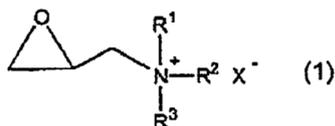
El tamaño de partículas medio de la celulosa en polvo de baja cristalinidad no está particularmente limitado, siempre y cuando se pueda asegurar una buena fluidez de la celulosa en polvo, y preferiblemente es de 300 μm o menos, más preferiblemente 150 μm o menos y aún más preferiblemente de 50 μm o menos. Sin embargo, desde el punto de vista de facilidad de manejo en la práctica industrial, el tamaño de partículas medio de la celulosa en polvo de baja cristalinidad preferiblemente es de 20 μm o más, y más preferiblemente de 25 μm o más.

[0021]

[Producción de Derivado de Éter de Celulosa]

En la presente invención, la celulosa en polvo de baja cristalinidad es reaccionada con un compuesto epoxi en presencia de un catalizador para obtener un derivado de éter de celulosa.

El compuesto epoxi empleado en la presente invención es preferiblemente un compuesto seleccionado del grupo que consiste en una sal de glicidil-trialquil-amonio representada por la siguiente fórmula (1), glicidol, óxido de etileno y óxido de propileno.



[0022]

donde R¹ a R³ son respectivamente un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes; y X es un átomo de halógeno.

Entretanto, en la presente invención, la realización en la cual se emplea la sal de glicidil-trialquil-amonio representada por la fórmula (1) anterior como compuesto epoxi, la realización en la cual se emplea glicidol como el compuesto epoxi, la realización en la cual se emplea óxido de etileno como el compuesto epoxi, y la realización en la cual se emplea óxido de propileno como el compuesto epoxi, ocasionalmente son referidas como una “primera realización de la presente invención”, una “segunda realización de la presente invención”, una “tercera realización de la presente invención” y una “cuarta realización de la presente invención”, respectivamente.

[0024]

- El catalizador empleado en la presente invención no está especialmente limitado, y puede ser tanto un catalizador básico como un catalizador ácido. Ejemplos del catalizador básico incluyen hidróxidos de metal alcalino, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de litio, hidróxidos de metal alcalinotérreo, tales como el hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio, y aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina y trietilendiamina. Ejemplos del catalizador ácido incluyen catalizadores ácidos tipo Lewis, tales como triflato de lantánido. Entre estos catalizadores, son preferibles catalizadores básicos, en particular, hidróxidos de metal alcalino, y más preferibles son hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Estos catalizadores pueden ser empleados solos, o como una combinación de dos o más de los mismos.
- En la presente invención, puesto que la reacción se desarrolla de una manera catalítica, el catalizador puede ser empleado en la reacción en una cantidad llamada catalítica, capaz de exhibir el suficiente efecto catalizador sobre la celulosa y el compuesto epoxi. Más específicamente, el catalizador es empleado preferiblemente en una cantidad que corresponde a 0,1 hasta 50 % en mol en base a una unidad de glucosa en una molécula de celulosa (de 0,001 a 0,5 mol por 1 mol de unidad de glucosa).

15 [0025]

- En la presente invención, la reacción entre la celulosa en polvo de baja cristalinidad y el compuesto epoxi preferiblemente es llevada a cabo en el estado en el cual los reactivos están completamente dispersos en un estado de polvo fluidizable, sin formar un lodo hinchable, un líquido de alta viscosidad o agregados. Desde este punto de vista, el contenido de agua en el sistema de reacción en base a la celulosa en polvo de baja cristalinidad es preferiblemente del 100% en masa o menos, más preferiblemente del 80% en masa o menos y aún más preferiblemente del 5 al 50% en masa.

[0026]

- En la presente invención, a pesar de que la reacción entre la celulosa en polvo de baja cristalinidad y el compuesto epoxi es preferiblemente llevado a cabo mientras se mantiene el estado en el cual los reactivos están dispersos en forma de polvo como descrito anteriormente, la reacción también llevarse a cabo en un medio dispersante que contiene un disolvente no acuoso en adición al agua. Ejemplos de disolventes polares no acuosos entre estos disolventes no acuosos incluyen aquellos que se emplean habitualmente para la alcalinización de celulosa, por ejemplo, alcoholes secundarios o terciarios de cadena corta, tales como isopropanol y terc-butanol; disolventes de éter, tales como 1,4-dioxano, etilenglicol dimetiléter, diglimas o triglimas, tales como dimetiléter de dietilenglicol, dietiléter de dietilenglicol, dibutiléter de dietilenglicol y dimetiléter de trietilenglicol, y dimetiléter de polietilenglicol; y disolventes polares hidrofílicos, tales como el dimetilsulfóxido. Además, la reacción también puede llevarse a cabo en estado disperso, empleando un disolvente no acuoso de baja polaridad o disolvente no polar, tal como tolueno, xileno, benceno, hexano, ciclohexano y otros aceites hidrocarbonados.

- Cuando la reacción se lleva a cabo en estado disperso empleando estos disolventes, es necesario controlar la cantidad del disolvente empleado en la reacción, de tal manera que los reactivos estén bien dispersos, incluso en un disolvente tal, sin ser agregados. Sin embargo, si el solvente es empleado en una cantidad excesivamente grande, el catalizador se diluye con él más de lo necesario, resultando en una considerable disminución del índice de reacción. Por lo tanto, la cantidad de disolvente no acuoso empleado en la reacción es de preferiblemente 20 veces o menos y más preferiblemente de 10 veces o menos la masa de la celulosa en polvo de baja cristalinidad.

40 [0027]

El reactor empleable en la presente invención preferiblemente incluye aquellos reactores capaces de mezclar la celulosa en polvo de baja cristalinidad, el catalizador y el compuesto epoxi entre sí, tan uniformemente como sea posible, y más preferiblemente incluye dispositivos mezcladores, tales como mezcladores, así como también un denominado amasador, empleada para amasar resinas, como descrita en el párrafo [0016] de JP 2002-114801A.

- El reactor de tipo amasador útil en la presente invención no está particularmente limitado, siempre y cuando pueda proporcionar una operación de agitación suficiente. Por ejemplo, tal y como descrito en "Chemical Engineering Handbook"; 5ª Edición revisada, editado por Society of Chemical Engineers, Japón, publicado por Maruzen Co., Ltd., páginas 917 a 919, pueden emplearse amasadores monohusillo tales como un mezclador de cinta, un amasador Co-Kneader, un Votator y un amasador de tipo tornillo, y amasadores de doble husillo, tales como un amasador de doble brazo.

[0028]

El grado de sustitución del grupo catiónico representado por la fórmula general (3) anterior, el cual es introducido en la celulosa en polvo de baja cristalinidad, por una unidad de glucosa en una molécula de celulosa, puede ser controlado como se desee, y es preferiblemente de 0,01 a 3 y más preferiblemente de 0,2 a 2. Entretanto, el grado de sustitución del grupo catiónico puede medirse mediante el método descrito a continuación en los Ejemplos.

5 [0034]

En la primera realización de la presente invención, la sal de glicidil-trialquil-amonio representada por la fórmula general (1) anterior (de aquí en adelante referido de manera ocasional simplemente como un "agente cationizante") es empleada como el compuesto epoxi.

10 En las fórmulas generales (1) y (3) anteriores, R^1 a R^3 pueden ser iguales o diferentes y son, respectivamente, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos específicos del grupo hidrocarburo incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo y un grupo terc-butilo. Entre estos grupos, es preferible un grupo metilo. X representa un átomo de halógeno. Ejemplos del átomo de halógeno incluyen un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo. Entre estos átomos de halógeno, es preferible un átomo de cloro.

15 La sal de glicidil-trialquil-amonio representada por la fórmula general (1) anterior puede ser producida reaccionando una epihalohidrina, tal como epiclorohidrina y epibromohidrina, con una amina terciaria, tal como trimetilamina, trietilamina, tripropilamina y tributilamina. Entre ellos, la combinación de epiclorohidrina y trimetilamina es la más habitualmente empleada. Por lo tanto, la combinación de R^1 a R^3 y X preferiblemente es la combinación de un grupo metilo y un átomo de cloro.

20 [0035]

Al llevar a la práctica la presente invención, el agente cationizante preferiblemente está deshidratado, si es necesario, en el momento de la reacción o antes de la reacción, para ajustar el contenido de agua en base a la celulosa en el sistema de reacción al intervalo arriba especificado, desde el punto de vista de permitir que la celulosa experimente la reacción en el estado de polvo, mientras mantiene su fluidez.

25 El agente cationizante tiene una alta eficiencia de reacción con la celulosa y puede ser, por lo tanto, empleado sustancialmente en la misma cantidad que su cantidad estequiométrica requerida para introducir un grupo catiónico en la celulosa, con un grado de sustitución deseado. Más específicamente, la cantidad de agente cationizante empleado es preferiblemente de 0,01 a 3 mol por 1 mol de una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa. La cantidad de agente cationizante empleado es más preferiblemente de 0,2 a 2 mol por 1 mol de una unidad de glucosa en una
30 molécula de la celulosa, desde el punto de vista de un buen comportamiento del éter de celulosa cationizado resultante, y de una alta eficiencia de deshidratación después de la reacción.

[0036]

35 El catalizador empleado en la primera realización de la presente invención puede ser tanto un catalizador básico como un catalizador ácido. Entre estos catalizadores, son preferibles catalizadores básicos, más preferibles son hidróxidos de metal alcalino, y aún más preferibles son hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

40 El catalizador puede ser añadido en la forma de una solución acuosa o una solución diluida, y entonces la reacción puede ser llevada a cabo después de eliminar del sistema de reacción una cantidad de agua en exceso. En este caso, la reacción es llevada a cabo preferiblemente en un estado de polvo fluidizable, sin formar un lodo o un líquido de alta viscosidad. Por lo tanto, aun cuando el catalizador es añadido en forma de una solución diluida, el contenido de agua en el sistema de reacción es preferiblemente ajustado a 100% en masa o menos, en base a la celulosa.

El catalizador puede ser empleado en una cantidad suficiente para exhibir un efecto catalizador tanto sobre la celulosa como sobre el agente cationizante. Más específicamente, el catalizador preferiblemente se emplea en una cantidad que corresponde al 0,1 hasta 50 % en mol, más preferiblemente del 1 a 30 % en mol y especialmente preferiblemente del 5 al 25 % en mol por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa.

45 El agente cationizante empleado en la primera realización de la presente invención puede habitualmente contener una pequeña cantidad de compuesto halohidrina del mismo, en vista de procedimiento de producción industrial. Por ejemplo, cloruro de glicidil-trimetil-amonio puede contener cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil-trimetil-amonio en una cantidad de alrededor de 1 a alrededor de 2 %. La celulosa de baja cristalinidad o no cristalina empleada en la presente invención es capaz de permitir la reacción con el compuesto halohidrina mediante álcali, para desarrollarse como una reacción
50 estequiométrica completa. En la reacción estequiométrica, el álcali se convierte en una sal que no tiene reactividad. Por lo tanto, a fin de permitir que la reacción con el agente cationizante, tal como cloruro de glicidil-trimetil-amonio, se

desarrolle de una manera adecuada, es necesario emplear el catalizador alcalino en una cantidad mayor que al menos la cantidad consumida por la reacción con el compuesto halohidrina.

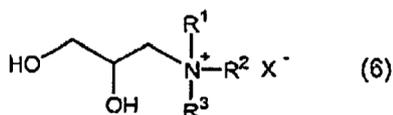
[0037]

5 El método de añadir el agente cationizante tal y como se emplea en la primera realización de la presente invención no está particularmente limitado. Por ejemplo, puede emplearse (a) un método, en el cual en primer lugar el catalizador es añadido a la celulosa, y entonces el agente cationizante es vertido a gotas en la mezcla resultante, o (b) un método, en el cual en primer lugar el agente cationizante es añadido a la celulosa, y entonces el catalizador es añadido a la mezcla resultante.

10 En el método (a), mientras se permite que la reacción se desarrolle vertiendo a gotas el agente cationizante, el sistema de reacción puede ser sometido simultáneamente a deshidratación para ajustar el contenido de agua en el mismo al intervalo anteriormente especificado. En el método (b), la totalidad del agente cationizante puede ser cargada de una vez en la celulosa, seguido por deshidratación bajo presión reducida para ajustar el contenido de agua en base a la celulosa en el intervalo anteriormente especificado. Entonces, el catalizador puede ser añadido a la mezcla resultante con el fin de así llevar a cabo la reacción entre ellos.

15 [0038]

En la primera realización de la presente invención, debido a la alta selectividad de reacción del agente cationizante con respecto a la celulosa, es posible reducir la producción de un hidrato (compuesto diol) del agente cationizante como un subproducto principal de la reacción, el cual está representado por la siguiente fórmula general (6).



[0039]

20

[0040]

donde R¹ a R³ son respectivamente un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes; y X es un átomo de halógeno.

25 Por lo tanto, en la primera realización de la presente invención, es posible no solamente cationizar la celulosa con un grado de sustitución deseado, sino también cationizar la celulosa con un alto grado de sustitución, lo cual ha sido extremadamente difícil de alcanzar de manera convencional, más específicamente, con un grado de sustitución tan alto como 1 o más por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa.

30 En la reacción de cationización convencional, una base, tal como un álcali, la cual se emplea en la reacción, es eliminada en forma de una sal neutralizada de la misma tras la reacción. Sin embargo, en la reacción catalítica de acuerdo con la presente invención, es posible reducir la cantidad de la sal neutralizada producida. Por lo tanto, las cantidades de subproductos y desechos derivados del agente cationizante o del catalizador son muy pequeñas, de manera que se facilitan tratamientos de purificación (tal como lavado) del producto resultante tras la finalización de la reacción, resultando en ventajas industriales muy importantes.

[0041]

35 En la primera realización de la presente invención, es preferible que una mezcla que contiene la celulosa en polvo de baja cristalinidad, el catalizador y el agente cationizante sea reaccionada en un estado de polvo fluidizable. Si es necesario, la celulosa puede ser previamente mezclada con el catalizador o el agente cationizante, empleando un dispositivo de mezcla, tal como un mezclador o un agitador, para preparar una mezcla uniforme o una dispersión de los mismos, y entonces la mezcla o dispersión resultante puede ser sometida a la reacción.

40 La temperatura empleada en la reacción en la primera realización de la presente invención es preferiblemente de 0 a 100°C, más preferiblemente de 10 a 90°C y aún más preferiblemente de 20 a 80°C.

La reacción en la primera realización de la presente invención puede llevarse a cabo bajo presiones normales o bajo presión reducida. La presión empleada en la reacción, si se lleva a cabo bajo presión reducida, es preferiblemente de 1 a 100 kPa, y más preferiblemente de 2 a 20 kPa. Asimismo, si se desea, con el fin de prevenir la aparición de coloración no deseada, la reacción puede ser llevada a cabo en una atmósfera de un gas inerte, tal como el nitrógeno.

5 Tras la finalización de la reacción, el catalizador es neutralizado con un ácido o un álcali, y entonces el producto de reacción resultante se seca, si es necesario, después de lavarlo con un disolvente, tal como isopropanol hidratado y acetona hidratada, para obtener el éter de celulosa cationizado representado por la fórmula general (2-1) anterior.

[0042]

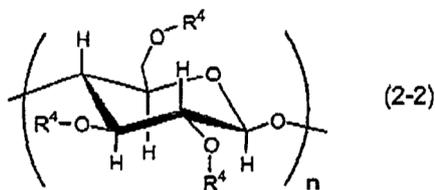
10 En la primera realización de la presente invención, a pesar de que el grupo catiónico representado por la fórmula general (3) anterior puede ser introducido sobre un grupo hidroxilo que existe en cualquier posición de una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, es posible ajustar el grado de sustitución del grupo catiónico como se desee, incluso cuando introducido en cualquier posición. Por lo tanto, el éter de celulosa cationizado obtenido de acuerdo con la primera realización de la presente invención puede ser empleado como componentes para ser incorporados a composiciones de agentes de limpieza, tales como champús, enjuagues, tratamientos y acondicionadores, así como también en aplicaciones tales como agentes dispersantes, modificadores y agregantes.

[0043]

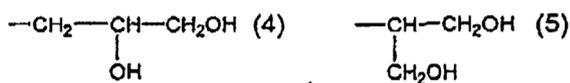
[Producción de Derivado de Éter de Celulosa que contiene Grupo Glicerilo]

20 En la segunda realización de la presente invención, la celulosa en polvo de baja cristalinidad obtenida anteriormente, es reaccionada con glicidol en presencia de un catalizador para obtener un derivado de éter de celulosa representado por la siguiente fórmula general (2-2).

[0044]



[0045]



[0046]

25 En la fórmula general (2-2) anterior, R^4 es un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente (grupo glicerilo), representado por la fórmula general (4) o (5) anterior, con la condición de que todos los grupos R^4 no sean átomos de hidrógeno simultáneamente; y n es un número de 100 a 2000 y preferiblemente de 100 a 1000.

30 En el derivado de celulosa representado por la fórmula general (2-2) anterior, el grado de sustitución del grupo sustituyente de la fórmula general (4) o (5) anterior a ser introducido por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa puede ser ajustado como se desee, y es preferiblemente de 0,01 a 3 y más preferiblemente de 0,2 a 2. Entretanto, el grado de sustitución del grupo catiónico puede medirse mediante el método descrito más adelante en los Ejemplos.

[0047]

35 La cantidad de glicidol empleada en la segunda realización de la presente invención es preferiblemente de 0,01 a 3 mol y más preferiblemente de 0,2 a 2 mol por 1 mol de una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa. Cuando la cantidad de glicidol empleado se encuentra dentro del intervalo anteriormente especificado, la eficiencia de reacción del glicidol con respecto a la celulosa es extremadamente alta, de manera que el derivado de celulosa resultante tiene un grado de sustitución deseado, y se evita que el glicidol sea adicionado adicionalmente sobre un grupo hidroxilo en el grupo glicerilo introducido en la celulosa.

Cuando el glicidol es empleado en una cantidad de más de 3 mol por 1 mol de una unidad de glucosa en una molécula de celulosa, el glicidol es adicionalmente añadido sobre el grupo glicerilo, de manera que un grupo poliglicerilo puede ser introducido en la celulosa.

[0048]

5 El catalizador empleado en la segunda realización de la presente invención no está especialmente limitado, y puede ser tanto un catalizador básico como un catalizador ácido. Entre estos catalizadores, son preferibles catalizadores básicos, más preferibles son hidróxidos de metal alcalino, y especialmente preferibles son hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

10 El catalizador puede ser añadido en la forma de una solución acuosa o una solución diluida, y entonces la reacción puede ser llevada a cabo después de eliminar del sistema de reacción una cantidad de agua en exceso. En este caso, la reacción es llevada a cabo preferiblemente en un estado de polvo fluidizable, sin formar un lodo o un líquido de alta viscosidad. Por lo tanto, aun cuando el catalizador es añadido en forma de una solución diluida, el contenido de agua en el sistema de reacción es preferiblemente ajustado a 100% en masa o menos, en base a la celulosa.

15 El catalizador puede emplearse en una cantidad suficiente para exhibir un efecto catalizador tanto sobre la celulosa como sobre el glicidol. Más específicamente, el catalizador preferiblemente se emplea en una cantidad que corresponde al 0,1 al 50 % en mol, más preferiblemente del 1 al 30 % en mol y especialmente preferiblemente del 5 al 25 % en mol por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa.

[0049]

20 El método de añadir glicidol tal y como se emplea en la segunda realización de la presente invención no está particularmente limitado. Por ejemplo, puede emplearse (a) un método, en el cual en primer lugar el catalizador es añadido a la celulosa, y entonces el glicidol es vertido gradualmente a gotas en la mezcla resultante, para llevar a cabo la reacción entre ellos, o (b) un método, en el cual en primer lugar la totalidad de glicidol es añadida a la celulosa de una sola vez, y entonces el catalizador es añadido a la mezcla resultante para llevar a cabo la reacción entre ellos. Entre estos métodos, desde el punto de vista de prevenir la polimerización de moléculas de glicidol entre sí, preferiblemente se emplea el método (a).

25 Cuando el catalizador es añadido en forma de una solución acuosa, por ejemplo, en el método (a), mientras se permite que la reacción se desarrolle vertiendo a gotas el glicidol, el sistema de reacción puede ser sometido simultáneamente a deshidratación para ajustar el contenido de agua en el mismo al intervalo anteriormente especificado.

[0050]

30 En la segunda realización de la presente invención, debido a una selectividad de reacción muy elevada de glicidol con respecto a la celulosa, no es necesario que el glicidol sea empleado en una cantidad en exceso para lograr un grado de sustitución deseado de la misma. Por lo tanto, las cantidades de subproductos derivados de glicidol, por ejemplo, hidratos o polímeros del mismo, tales como glicerol y poliglicerol, pueden ser reducidas considerablemente. Por lo tanto, es posible introducir un grupo glicerilo en la celulosa con un grado de sustitución deseado.

35 En la reacción convencional de introducción de glicerilo, una base, tal como un álcali, el cual se emplea en la reacción, es eliminada en forma de una sal neutralizada de la misma tras la reacción. Sin embargo, en la reacción catalítica de acuerdo con la presente invención, es posible reducir la cantidad de la sal neutralizada derivada del catalizador. Por lo tanto, las cantidades de subproductos y desechos derivados de glicidol o el catalizador son muy pequeñas, de manera que se facilitan tratamientos de purificación (tal como lavado) del producto resultante tras la finalización de la reacción, resultando en ventajas industriales muy importantes.

[0051]

45 En la segunda realización de la presente invención, es preferible que una mezcla que contiene la celulosa en polvo de baja cristalinidad, el catalizador y glicidol sea reaccionada en un estado de polvo fluidizable. Si es necesario, la celulosa en polvo puede ser previamente mezclada con el catalizador o el glicidol, empleando un dispositivo de mezcla, tal como un mezclador o un agitador, para preparar una mezcla uniforme o una dispersión de los mismos, y entonces la mezcla o dispersión resultante puede ser sometida a la reacción.

La temperatura empleada en la reacción en la segunda realización de la presente invención es preferiblemente de 0 a 150°C, más preferiblemente de 10 a 100°C y aún más preferiblemente de 20 a 80°C, desde el punto de vista de prevenir la polimerización de moléculas de glicidol entre sí.

La reacción en la segunda realización de la presente invención preferiblemente se lleva a cabo bajo presiones normales. Asimismo, si se desea, con el fin de prevenir la aparición de coloración no deseada, la reacción preferiblemente se lleva a cabo a cabo en una atmósfera de un gas inerte, tal como el nitrógeno.

5 Tras la finalización de la reacción, la mezcla de reacción es neutralizada con un ácido o un álcali, y entonces el producto de reacción resultante se seca, si es necesario, después de lavarlo con un disolvente tal como isopropanol hidratado y acetona hidratada, para obtener el derivado de celulosa representado por la fórmula general (2-2) anterior.

[0052]

10 En la segunda realización de la presente invención, a pesar de que el grupo sustituyente representado por la fórmula general (4) o (5) anterior puede ser introducido sobre un grupo hidroxilo que existe en cualquier posición de una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, es posible ajustar el grado de sustitución del grupo sustituyente por unidad de glucosa como se desee, incluso cuando introducido en cualquier posición. Por lo tanto, el derivado de éter de celulosa obtenido de acuerdo con la segunda realización de la presente invención puede ser empleado en aplicaciones tales como estabilizadores de dispersiones, espesantes o humectantes para composiciones acuosas, así como también como componentes a ser incorporados en champús, enjuagues y acondicionadores.

15 [0053]

[Producción de Hidroxietilcelulosa]

En la tercera realización de la presente invención, la celulosa en polvo de baja cristalinidad obtenida anteriormente, es reaccionada con óxido de etileno en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador para obtener hidroxietilcelulosa.

20 En la tercera realización de la presente invención, la reacción con óxido de etileno se desarrolla de manera catalítica. Debido a una selectividad de reacción muy alta del óxido de etileno con respecto a la celulosa, el grado de sustitución de un grupo hidroxietilo a ser introducido por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa puede ser ajustado como se desee, según la cantidad de óxido de etileno reaccionada. Sin embargo, el grado de sustitución de un grupo hidroxietilo introducido en la celulosa cuando la hidroxietilcelulosa resultante es empleada como los dispersantes anteriores o el material de partida anterior para otros derivados de éter de celulosa, es preferiblemente de 0,01 a 3 y
25 más preferiblemente de 0,1 a 2,6.

[0054]

30 La cantidad de óxido de etileno empleada en la tercera realización de la presente invención es preferiblemente de 0,001 a 20 mol, más preferiblemente de 0,005 a 10 mol y aún más preferiblemente de 0,01 a 5 mol por 1 mol de una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa. Cuando la cantidad de óxido de etileno empleada se encuentra dentro del intervalo anteriormente especificado, la eficiencia de reacción de óxido de etileno con respecto a la celulosa es extremadamente alta, de manera que la hidroxietilcelulosa resultante puede exhibir un grado de sustitución de hidroxietilo deseado.

35 Cuando el glicidol es empleado en una cantidad de 3 mol o más por 1 mol de una unidad de glucosa en una molécula de celulosa, también es posible introducir de manera eficiente un grupo polioxietileno en las moléculas de celulosa.

[0055]

El catalizador empleado en la tercera realización de la presente invención es preferiblemente un catalizador básico, más preferiblemente un hidróxido de metal alcalino y aún más preferiblemente hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

40 El catalizador, en particular, el hidróxido de metal alcalino como un catalizador básico, puede ser añadido en la forma de una solución acuosa de alta concentración o una solución diluida, y entonces la reacción puede ser llevada a cabo después de eliminar del sistema de reacción una cantidad de agua en exceso. Además, el catalizador también pueden añadirse en un estado sólido, por ejemplo, empleando un dispositivo de mezcla como un molino de bolas.

45 Dado que la reacción de la presente invención se desarrolla de manera catalítica, el catalizador puede ser empleado en una cantidad suficiente para exhibir un efecto catalizador tanto sobre la celulosa como sobre el óxido de etileno. Más específicamente, el catalizador preferiblemente se emplea en una cantidad que corresponde a 0,01 a 0,5 mol (de 1 a 50 % en mol) y más preferiblemente de 0,05 a 0,3 mol por 1 mol de una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa.

En la presente invención, la reacción entre la celulosa y el óxido de etileno preferiblemente es llevada a cabo en el estado en el cual los reactivos están completamente dispersos en un estado de polvo fluidizable, sin formar un lodo hinchable, un líquido de alta viscosidad o agregados. Desde este punto de vista, cuando se añade el catalizador básico

en la forma de la solución diluida anterior, el contenido de agua en base a la celulosa en el sistema de reacción es preferiblemente ajustado a 100% en masa o menos.

[0056]

5 La tercera realización de la presente invención puede llevarse a cabo como sigue. Eso es, la celulosa en polvo de baja cristalinidad y el catalizador se dispersan en el disolvente anterior en un recipiente de reacción, tal como un autoclave, el cual es capaz de reaccionar óxido de etileno con la misma. Entonces, después de que el interior del recipiente de reacción es purgado completamente con un gas inerte tal como nitrógeno, una cantidad deseada de óxido de etileno es añadida a la dispersión resultante, para llevar a cabo la reacción entre ellos. Además, en la presente invención, en adición a un dispositivo de mezcla, tal como un mezclador, puede emplearse un reactor de tipo amasador capaz de llevar a cabo la reacción bajo condiciones de presión, el cual puede ser fabricado, por ejemplo, colocando un medidor de presión a un mezclador de tipo amasador, empleado para amasar resinas, tal y como descrito en JP 2002-114801A, el anterior reactor de tipo amasador tal y como descrito en "Chemical Engineering Handbook"; 5ª Edición Revisada, editado por Society of Chemical Engineers, Japón, publicado por Maruzen Co., Ltd., páginas 917 to 919, o el reactor de tipo amasador de ángulo variable anterior, y además mejorando la estanqueidad y la resistencia a la presión del mismo. Cuando se emplea tal reactor de tipo amasador, la reacción no requiere necesariamente el uso del disolvente, de manera que la celulosa de manera deseable puede ser mezclada y reaccionada con óxido de etileno en un estado uniforme y de polvo fluidizable.

[0057]

20 La temperatura empleada en la reacción en la tercera realización de la presente invención es preferiblemente de 0 a 100°C y más preferiblemente de 10 a 80°C. La presión empleada en la reacción no está particularmente limitada, y preferiblemente está en el intervalo de 0,001 a 1,0 MPa, de acuerdo con la cantidad de óxido de etileno empleado. La reacción también se puede llevar a cabo en condiciones ligeramente presurizadas, si es necesario, mientras se circula un gas mixto diluido con un gas inerte, tal como nitrógeno, poco a poco por el sistema de reacción.

25 En la tercera realización de la presente invención, tras la finalización de la reacción, óxido de etileno sin reaccionar es eliminado de la mezcla de reacción, y entonces el catalizador es neutralizado con un ácido. Después, el producto de reacción resultante se seca, si es necesario, después de lavarlo con un disolvente tal como isopropanol hidratado y acetona hidratada, para obtener hidroxietilcelulosa como se pretendía.

[0058]

30 En la tercera realización de la presente invención, debido a una selectividad de reacción muy elevada de óxido de etileno con respecto a la celulosa, la hidroxietilcelulosa resultante puede ser directamente sometida a reacciones subsiguientes para la síntesis de derivados adicionales, sin llevar a cabo el procedimiento para eliminar el catalizador en la forma de la sal neutralizada tras la finalización de la reacción, por ejemplo, puede ser directamente reaccionada con un agente cationizante, por ejemplo, cloruro de glicidil-trimetil-amonio, para la síntesis de hidroxietilcelulosas cationizadas.

35 Más específicamente, mediante el empleo de la tercera realización de la presente invención, diversos derivados de éter de celulosa adicionales, los cuales son obtenidos empleando hidroxietilcelulosa como un material de partida, pueden ser sintetizadas a partir de la celulosa en un solo reactor (one-pot).

[0059]

40 En la tercera realización de la presente invención, a pesar de que el grupo hidroxietilo producido puede ser introducido sobre un grupo hidroxilo que existe en cualquier posición de una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, es posible ajustar el grado de sustitución del grupo hidroxietilo por unidad de glucosa como se desee, incluso cuando se introducido en cualquier posición. Por lo tanto, la hidroxietilcelulosa obtenida de acuerdo con la tercera realización de la presente invención puede emplearse en diversas aplicaciones extensas, como componentes a ser incorporados en dispersantes, estabilizadores para pinturas, cosméticos, materiales de construcción, espesantes, adhesivos, fármacos, y como un material de partida para otros derivados de éter de celulosa.

[0060]

[Producción de Hidroxipropilcelulosa]

En la cuarta realización de la presente invención, la celulosa en polvo de baja cristalinidad obtenida anteriormente, es reaccionada con óxido de propileno para obtener hidroxipropilcelulosa.

50 [0061]

El grado de sustitución de un grupo hidroxipropilo en la hidroxipropilcelulosa obtenida en la cuarta realización de la presente invención por unidad de glucosa en una molécula de la celulosa puede ajustarse como se desee. Sin embargo, el grado de sustitución de un grupo hidroxipropilo en la hidroxipropilcelulosa es preferiblemente de 0,01 a 3 y más preferiblemente de 0,1 a 2.

5 [0062]

La cantidad de óxido de propileno empleada en la cuarta realización de la presente invención es preferiblemente de 0,001 a 3 mol y más preferiblemente de 0,1 a 2 mol por 1 mol de una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa. Cuando la cantidad de óxido de propileno empleada se encuentra dentro del intervalo anteriormente especificado, la eficiencia de la reacción de óxido de propileno con respecto a la celulosa es extremadamente alta, de manera que la hidroxipropilcelulosa resultante tiene un grado de sustitución del grupo hidroxipropilo deseado.

[0063]

El catalizador empleado en la cuarta realización de la presente invención puede ser tanto un catalizador básico como un catalizador ácido. Entre estos catalizadores, son preferibles catalizadores básicos, más preferibles hidróxidos de metal alcalino, y aún más preferibles son hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

15 El catalizador puede ser añadido en la forma de una solución acuosa de alta concentración o una solución diluida, y entonces la reacción puede ser llevada a cabo después de eliminar del sistema de reacción una cantidad de agua en exceso. La reacción preferiblemente se lleva a cabo en un estado de polvo fluidizable sin formar un lodo o un líquido de alta viscosidad. Por lo tanto, aun cuando el catalizador es añadido en forma de una solución diluida, el contenido de agua en el sistema de reacción es preferiblemente ajustado al 100% en masa o menos.

20 El catalizador puede ser empleado en una cantidad suficiente para exhibir un efecto catalizador tanto sobre la celulosa como sobre el óxido de propileno. Más específicamente, el catalizador preferiblemente se emplea en una cantidad que corresponde al 0,1 hasta 50 % en mol, más preferiblemente del 1 a 30 % en mol y especialmente preferiblemente del 5 al 25 % en mol por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa.

[0064]

25 El método para añadir óxido de propileno tal y como se emplea en la cuarta realización de la presente invención no está particularmente limitado. Por ejemplo, puede emplearse (a) un método, en el cual en primer lugar el catalizador es añadido a la celulosa, y entonces el óxido de propileno es vertido a gotas en la mezcla resultante, o (b) un método, en el cual en primer lugar la totalidad de óxido de propileno es añadida a la celulosa de una sola vez, y entonces el catalizador es añadido a la mezcla resultante para llevar a cabo la reacción entre ellos. Entre estos métodos, desde el punto de vista de prevenir la polimerización de moléculas de óxido de propileno entre sí, preferiblemente se emplea el método (a). Cuando la reacción se lleva a cabo a una temperatura no inferior al punto de ebullición de óxido de propileno, es preferible que el óxido de propileno sea gradualmente vertido a gotas, empleando un reactor equipado con un tubo de reflujo.

[0065]

35 En la cuarta realización de la presente invención, debido a una selectividad de reacción muy elevada de óxido de propileno con respecto a la celulosa, no es necesario que el óxido de propileno sea empleado en una cantidad en exceso. Como resultado, la cantidad de subproductos derivados de óxido de propileno, tales como propilenglicol, puede reducirse considerablemente. Además, debido a la reacción catalítica, es posible reducir la cantidad de la sal neutralizada derivada del catalizador. Por lo tanto, las cantidades de los subproductos y desechos derivados de óxido de propileno y del catalizador son muy pequeñas, de manera que se facilitan tratamientos de purificación (tal como lavado) del producto resultante tras la finalización de la reacción, resultando en ventajas industriales muy importantes.

40 En la cuarta realización de la presente invención, es preferible que la celulosa en polvo de baja cristalinidad, el catalizador y óxido de propileno sean reaccionados en un estado de polvo fluidizable. Si es necesario, la celulosa en polvo puede ser previamente mezclada con el catalizador, empleando un dispositivo de mezcla, tal como un mezclador, un agitador o un molino de mezcla, para preparar una mezcla uniforme o una dispersión de los mismos, y entonces la mezcla o dispersión resultante puede ser mezclada con óxido de propileno para llevar a cabo la reacción entre ellos.

[0066]

50 La temperatura empleada en la reacción en la cuarta realización de la presente invención es preferiblemente de 0 a 150°C. Desde el punto de vista de prevenir la polimerización entre moléculas de óxido de propileno y la incidencia de una rápida reacción, la temperatura de reacción es más preferiblemente de 10 a 100 °C y aún más preferiblemente de 20 a 80°C.

La reacción en la cuarta realización de la presente invención preferiblemente se lleva a cabo bajo presiones normales. Con el fin de prevenir la aparición de coloración no deseada, la reacción preferiblemente se lleva a cabo en una atmósfera de un gas inerte, tal como el nitrógeno.

5 Tras la finalización de la reacción, una cantidad residual de óxido de propileno sin reacción se elimina de la mezcla de reacción por destilación, y entonces el catalizador se neutraliza con un ácido o un álcali, y después el producto de reacción resultante se seca, si es necesario, tras lavarlo con un disolvente tal como isopropanol hidratado y acetona hidratada, para obtener hidroxipropilcelulosa. Además, la hidroxipropilcelulosa resultante puede ser directamente sometida a reacciones subsiguientes para la síntesis de diversos derivados adicionales sin llevar a cabo el procedimiento para eliminar el catalizador tras la finalización de la reacción, por ejemplo, puede ser directamente reaccionado con cloruro de glicidil-trimetil-amonio para la síntesis de hidroxipropilcelulosas cationizadas.

[0067]

15 En la cuarta realización de la presente invención, a pesar de que el grupo hidroxipropilo puede ser introducido sobre un grupo hidroxilo que existe en cualquier posición de una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, es posible ajustar el grado de sustitución del grupo hidroxipropilo por unidad de glucosa como se desee, incluso cuando introducido en cualquier posición. Por lo tanto, la hidroxipropilcelulosa obtenida de acuerdo con la cuarta realización de la presente invención puede ser empleada en diversas aplicaciones extensas, como componentes a ser incorporados en preparaciones médicas o composiciones de revestimiento.

EJEMPLOS

[0068]

20 (1) Contenido de Agua en Base a Celulosa

El contenido de agua en base a celulosa fue medido a 150°C empleando un medidor de humedad por infrarrojos "FD-610", disponible de Kett Electric Laboratory.

25 Con el fin de confirmar un contenido óptimo de agua en base a la celulosa, cuando se reacciona con un compuesto epoxi de acuerdo con la presente invención, se añadió una determinada cantidad de agua a la celulosa amorfizada en polvo obtenida en el Ejemplo de Producción 1 abajo mencionado, y la mezcla resultante fue vigorosamente revuelta y agitada, para observar de manera repetida el estado agregado de la misma mediante evaluación visual.

30 Como resultado, se confirmó que a pesar de que la celulosa amorfizada en polvo así producida contenía agua en una cantidad de al menos 5% en masa, era adecuado ajustar el contenido de agua en base a la celulosa al 100% en masa o menos, más preferiblemente 80% en masa o menos, aún más preferiblemente 50% en masa o menos y todavía más preferiblemente 30% en masa o menos, con el fin de permitir que la celulosa reaccione en un estado de polvo fluidizable. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0069]

TABLA 1

(Cambio en el estado debido al contenido de agua en base a celulosa amorfizada)

Contenido de agua (% en masa)	30	50	70	80	90	100	110	130	150	200
Estado observado mediante evaluación visual	A	A-B	B	B	B-C	B-C	C*	C*	C*-D	D

35 Nota A: Polvo fino; B: Polvo (fluidizable); C: Parcialmente agregado, pero todavía fluidizable; C*: Parcialmente agregado, con presencia de purga de agua; D: Completamente agregado (sin fluidez)

[0070]

(2) Cálculo de la cristalinidad

40 La cristalinidad de la celulosa fue calculada a partir de una intensidad de pico de un espectro de difracción, el cual fue medido en las siguientes condiciones, empleando un difractómetro "Rigaku RINT 2500VC X-RAY", disponible de Rigaku Corporation, de acuerdo con la fórmula de cálculo anterior.

Condiciones de medición:

Fuente de rayos X: Radiación Cu/K α ; voltaje del tubo: 40 kV; corriente del tubo: 120 mA; rango de medición: ángulo de difracción $2\theta = 5$ a 45° ; La muestra a ser medida fue preparada mediante compresión de pellets, los cuales tienen cada uno un área de 320 mm^2 y un espesor de 1 mm; velocidad de escaneo de rayos X: $10^\circ/\text{min}$.

(3) Medición del Grado de Polimerización de la Celulosa en Polvo

5 El grado de polimerización de la celulosa en polvo fue medida mediante el método cobre/amonio, como descrito en ISO-4312.

[0071]

(4) Cálculo del Grado de Sustitución

(a) Cálculo del Grado de Sustitución del Grupo Catiónico

10 El grado de sustitución de un grupo catiónico representa un número molar promedio del grupo catiónico introducido por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y fue calculado mediante un método ordinario (método de titulación coloidal), empleando un reactivo polianiónico para titulación coloidal. Entretanto, la medida del grado de sustitución de un grupo catiónico fue llevado a cabo empleando un titulador automático "A-150", disponible de Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd. Adicionalmente, el grado de sustitución fue también confirmado por el contenido de cloro y el contenido de nitrógeno, determinado por análisis elemental.

(b) Cálculo del Grado de Sustitución del Grupo Glicerilo

20 El grado de sustitución de un grupo glicerilo representa un número molar promedio del grupo glicerilo introducido por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa. El análisis de propiedades del producto (tales como el grado de sustitución), fue llevado a cabo sometiendo en primer lugar el producto a acetilación mediante un método ordinario, empleando anhídrido acético y piridina, y después sometiendo el producto acetilado resultante a diversos tipos de análisis de RMN (analizador: "Utility Inova 300" disponible de Varian Inc.).

(c) Cálculo del Grado de Sustitución del Grupo Hidroxietilo

25 El grado de sustitución de un grupo hidroxietilo representa un número molar promedio del grupo hidroxietilo introducido por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y fue calculado mediante el método descrito en "Macromol. Biosci.", 5, 58 (2005), en el cual el producto obtenido fue acetilado mediante un método ordinario, y el producto acetilado resultante fue sometido a diversos tipos de análisis de espectros RMN (analizador: "Utility Inova 300" disponible de Varian Inc.).

(d) Cálculo del Grado de Sustitución del Grupo Hidroxipropilo

30 El grado de sustitución de un grupo hidroxipropilo representa un número molar promedio del grupo hidroxipropilo introducido por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y fue calculado mediante el mismo método empleado en el apartado (c) anterior para el cálculo del grado de sustitución del grupo hidroxietilo.

[0072]

(5) Medición del Tamaño Promedio de Partícula de la Celulosa en Polvo

35 El tamaño promedio de partícula de la celulosa en polvo fue medido empleando un dispositivo de medición de la distribución del tamaño de las partículas del tipo de difracción/dispersión láser "LA-920", disponible de Horiba Co., Ltd. Entretanto, el índice de refracción empleado en la medición anterior fue 1,2.

[0073]

EJEMPLO DE PRODUCCIÓN 1 (Producción de Celulosa Amorfizada en Polvo)

40 Una lámina de pulpa de madera (lámina de pulpa disponible de Borregaard Inc.; cristalinidad: 74%) fue cortada en virutas, empleando una trituradora MSX2000-IVP440F", disponible de Meikoshokai Co., Ltd.

Entonces, las virutas de pulpa obtenidas fueron cargadas en una extrusora de doble husillo "EA-20", disponible de Suehiro EPM Corporation, a una velocidad de alimentación de 2 kg/h y fueron pasadas por la extrusora una vez, a una velocidad de cizallamiento de 660 seg^{-1} y una velocidad de rotación del husillo de 300 rpm, mientras fluye agua de refrigeración desde el exterior a través del mismo, para obtener un polvo.

45 A continuación, la celulosa en polvo así obtenida, fue cargada en un molino con agitador del medio del tipo por lotes "SAND GRINDER", disponible de Igarashi Kikai Co., Ltd., que tiene una capacidad del contenedor de 800 mL, el cual se llenó con 720 g de perlas de circona $5 \text{ mm}\Phi$, a un índice de de llenado del 25% y equipado con una pala de agitación

que tiene un diámetro de 70 mm. Mientras circula agua de refrigeración a través de una cubierta del contenedor, la celulosa en polvo fue pulverizada a una velocidad de agitación de 2000 rpm y a una temperatura de 30 a 70°C durante 2,5 h, obteniendo así una celulosa en polvo (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600; tamaño promedio de partícula: 40 µm). En la anterior reacción de la celulosa en polvo, se emplearon partículas finas de la misma (90% de la materia prima cargada), obtenidas pasando adicionalmente la celulosa en polvo a través de un tamiz de malla de 32 µm.

Entretanto, diversas celulosas en polvo de baja cristalinidad, la cuales eran diferentes entre sí en cuanto a la cristalinidad, fueron preparadas cambiando el tiempo de tratamiento de las mismas en un molino de bolas.

[0074]

EJEMPLO DE PRODUCCIÓN 2 (Producción de Celulosa Amorfizada en Polvo)

Los mismos procedimientos empleando el triturador y la extrusora como en el Ejemplo de Producción 1 fueron repetidos para obtener celulosa en polvo. Entonces, 100 g de la celulosa en polvo así obtenida fueron cargados en un molino de bolas con agitación del medio del tipo por lotes "ATTRITOR", disponible de Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd., (capacidad del contenedor: 800 mL; llenado con 1400 g de bolas de acero de 6 mmΦ; diámetro de la pala de agitación: 65 mm). Mientras circula agua de refrigeración a través de una cubierta del contenedor, la celulosa en polvo fue pulverizada a una velocidad de agitación de 600 rpm durante 3 h, obteniendo así una celulosa en polvo (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600; tamaño promedio de partículas: 40 µm). En la anterior reacción de la celulosa en polvo, se emplearon partículas finas de la misma (90% de la materia prima cargada), obtenidas pasando adicionalmente la celulosa en polvo a través de un tamiz de malla de 32 µm.

[0075]

EJEMPLO 1-1

Un amasador de 1 L, Modelo "PNV-1", disponible de Irie Shokai Co, Ltd., fue cargado con 100 g de la celulosa amorfizada (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600) obtenida en el Ejemplo de Producción 1 y después con 5 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 48% en masa (2% en masa en base a la celulosa), y entonces el contenido del amasador fue agitado en atmósfera de nitrógeno durante 3 h. A continuación, el amasador fue calentado a 50°C mediante agua caliente, y entonces 95 g de cloruro de glicidil-trimetil-amonio (contenido de agua: 20% en masa; pureza: 90% o más) como un agente cationizante, disponible de Sakamoto Yakuhin Kogyo Co, Ltd., (0,73 mol por 1 mol de una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa) fueron vertidos a gotas en él a lo largo de 2 h. Entonces, el contenido del amasador fue agitado adicionalmente a 50°C durante 3 h. Como resultado de un análisis mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC), se confirmó que se consumió la totalidad del agente cationizante. A continuación, la mezcla de reacción resultante fue neutralizada con ácido acético, y el producto de reacción obtenido fue extraído del amasador, lavado con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después fue secado bajo presión reducida, obteniendo así 140 g de un éter de celulosa cationizado como un sólido blanco. Como resultado de someter el sólido blanco a análisis elemental y titulación coloidal, se confirmó que el contenido del elemento cloro era del 9,4%, el contenido del elemento nitrógeno era del 3,7%, el grado de sustitución del grupo catiónico introducido en la celulosa era de 0,71 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y la selectividad de la reacción con respecto a la celulosa (en base al agente cationizante) era del 96%.

[0076]

EJEMPLO COMPARATIVO 1-1

La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, excepto por el uso de celulosa cristalina en polvo "CELLULOSE POWDER KC FLOCK W-50(S)", disponible de Nippon Paper Chemicals Co., Ltd., (cristalinidad: 74%; grado de polimerización: 500) como la celulosa. Como resultado del análisis HPLC, no permaneció cloruro de glicidil-trimetil-amonio sin reaccionar. Sin embargo, se confirmó que el grado de sustitución del grupo catiónico introducido en la celulosa fue tan reducido como 0,097 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y la selectividad de la reacción con respecto a la celulosa fue tan baja como 13%.

[0077]

EJEMPLO COMPARATIVO 1-2

Un matraz de 2 L fue cargado con 100 g de celulosa cristalina en polvo empleada en el Ejemplo Comparativo 1-1 y entonces 1500 mL de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 20% en masa fueron añadidos al matraz en una atmósfera de nitrógeno para sumergir la celulosa cristalina en polvo en la misma durante un día. Posteriormente, después de que el contenido del matraz fue agitado mediante un agitador durante 5 h a temperatura ambiente, la solución acuosa de hidróxido de sodio en exceso fue eliminada mediante filtración, y la torta de filtro resultante fue comprimida para obtener alrededor de 200 g de una celulosa alcalina.

La celulosa alcalina así obtenida fue cargada en el amasador de 1 L anterior, y entonces 500 mL de dimetilsulfóxido como un disolvente no acuoso fueron adicionados al mismo, para dispersar la celulosa alcalina en el mismo. A continuación, 95 g del cloruro de glicidil-trimetil-amonio anterior fueron adicionados al amasador para reaccionar con la celulosa alcalina a 50°C durante 5 h. Como resultado, se confirmó que la totalidad del cloruro de glicidil-trimetil-amonio como materia prima fue consumida. La mezcla de reacción resultante fue neutralizada con ácido acético, y después de eliminar el disolvente por destilación de la misma, el producto de reacción obtenido fue lavado con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después fue secado bajo presión reducida, obteniendo así 105 g de un éter de celulosa cationizado, como un sólido blanco. Como resultado, se confirmó que el grado de sustitución del grupo catiónico introducido en la celulosa fue de 0,015 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y la selectividad de la reacción con respecto a la celulosa fue tan baja como 2%.

[0078]

EJEMPLO 1-2

Se repitió la misma operación que en el Ejemplo 1-1, excepto que se emplearon 100 g de la celulosa en polvo producida de acuerdo con el Ejemplo de Producción 1 (cristalinidad: 37%; grado de polimerización: 600) como la celulosa en polvo de baja cristalinidad, y que se emplearon 10 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 48% en masa (5% en masa en base a la celulosa). Como resultado, se confirmó que la totalidad del cloruro de glicidil-trimetil-amonio como materia prima fue consumida, el grado de sustitución del grupo catiónico introducido en la celulosa fue de 0,70 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y la selectividad de la reacción con respecto a la celulosa fue del 94%.

[0079]

EJEMPLO 1-3

El amasador anterior de 1 L fue cargado con 100 g de la celulosa amorfizada (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 400) obtenida de acuerdo con el Ejemplo de Producción 1 y entonces 135 g del cloruro de glicidil-trimetil-amonio (1,04 mol por 1 mol de una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa) fueron añadidos a la misma de una sola vez, seguido de la agitación de la mezcla resultante a temperatura ambiente durante 2 h. Entonces, el contenido del amasador fue calentado a 50°C y deshidratado bajo presión reducida de 2 a 10 kPa. Como resultado, se confirmó que el contenido de agua en base a la celulosa en el sistema de reacción fue del 9,6% en masa.

Entonces, 5 g de la solución acuosa de hidróxido de sodio al 48 % en masa (2% en masa en base a la celulosa) fueron añadidos a la mezcla de reacción resultante mediante pulverización por encima, y la mezcla obtenida fue agitada como tal durante 5 h. Como resultado de análisis HPLC, se confirmó que la totalidad de cloruro de glicidil-trimetil-amonio como materia prima fue consumida. A continuación, la mezcla de reacción resultante fue neutralizada con ácido clorhídrico 1 N, y el producto de reacción obtenido fue extraído del amasador, lavado con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después fue secado bajo presión reducida, obteniendo así 188 g de un éter de celulosa cationizado, como un sólido blanco. Como resultado de someter el sólido blanco a análisis elemental y titulación coloidal, se confirmó que el contenido del elemento cloro era del 11%, el contenido del elemento nitrógeno fue del 4,4%, el grado de sustitución del grupo catiónico introducido en la celulosa era de 1,00 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y la selectividad de la reacción con respecto a la celulosa fue del 95%.

[0080]

EJEMPLO 1-4

El amasador anterior de 1 L fue cargado con 100 g de la celulosa amorfizada (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 400) obtenida de acuerdo con el Ejemplo de Producción 1 y después con 5 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 48% en masa (2% en masa en base a la celulosa), y el contenido del amasador fue agitado en atmósfera de nitrógeno durante 3 h. A continuación, el amasador fue calentado a 60°C mediante agua caliente, y entonces, mientras se deshidrata el contenido del amasador bajo una presión de 5 a 10 kPa, se añadieron a gotas 230 g del cloruro de glicidil-trimetil-amonio anterior (1,77 mol por 1 mol de una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa) al mismo a lo largo de 3 h. Entonces, el contenido del amasador fue agitado adicionalmente durante 3 h, de manera que alrededor de 15 g de agua fueron eliminados del sistema de reacción. Como resultado del análisis HPLC, se confirmó que el 92% de cloruro de glicidil-trimetil-amonio como materia prima fue consumido. A continuación, la mezcla de reacción resultante fue neutralizada como tal con ácido acético, y el producto de reacción obtenido fue extraído del amasador, lavado con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, para eliminar del mismo la sal neutralizada y materias primas sin reaccionar, y después fue secada bajo presión reducida, obteniendo así 270 g de un éter de celulosa cationizado, como un sólido blanco pardusco claro. Como resultado de someter el sólido a análisis elemental y titulación coloidal, se confirmó que el contenido del elemento cloro era del 16%, el contenido del elemento

nitrógeno fue del 6,4%, el grado de sustitución del grupo catiónico introducido en la celulosa era de 1,49 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y la selectividad de la reacción con respecto a la celulosa fue del 91%.

[0081]

EJEMPLO 1-5

5 La reacción se llevó a cabo durante 5 h de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, excepto que se añadieron 500 mL de dimetilsulfóxido como disolvente al sistema de reacción. Sin embargo, debido a que la cantidad de cloruro de glicidil-trimetil-amonio como la materia prima consumida fue del 90%, la reacción fue prolongada durante otras 2 h. Como resultado, se confirmó que la totalidad del cloruro de glicidil-trimetil-amonio como materia prima fue consumida, el grado de sustitución del grupo catiónico introducido en la celulosa fue de 0,69 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y la selectividad de la reacción hacia la celulosa fue del 94%.

[0082]

EJEMPLO 1-6

15 La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1-5, excepto que se añadieron 500 mL de isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) como el disolvente al sistema de reacción. Como resultado, se confirmó que la totalidad del cloruro de glicidil-trimetil-amonio como materia prima fue consumida, el grado de sustitución del grupo catiónico introducido en la celulosa fue de 0,35 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y la selectividad de la reacción hacia la celulosa fue del 50%.

[0083]

EJEMPLO 1-7

20 Un molino de bolas del tipo agitador "ATTRITOR", disponible de Mitsui Mining & Smelling Co., Ltd., fue cargado con 600 g de la celulosa amorfizada (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600) obtenida en el Ejemplo de Producción 1 y 10,9 g de hidróxido de sodio (2% en masa en base a la celulosa), y el contenido del molino de bolas fue mezclado en una atmósfera de nitrógeno empleando bolas de acero (tasa de llenado: 30%). La mezcla resultante fue cargada en un amasador de 5-L modelo "PNV-5", disponible de Irie Shokai Co., Ltd., y calentada a 70°C. Mientras se deshidrata la mezcla bajo presión reducida de 10 a 20 kPa, 777,7 g de cloruro de glicidil-trimetil-amonio hidratado (contenido de agua: 20% en masa; pureza: 90% o más) (1,0 mol por 1 mol de una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa) fue vertido a gotas en la misma a lo largo de 10 h. Entonces, el contenido del amasador fue agitado adicionalmente durante 2 h. Como resultado de análisis HPLC, se confirmó que se consumió la totalidad de cloruro de glicidil-trimetil-amonio. A continuación, la mezcla de reacción resultante fue neutralizada con ácido acético, y el producto de reacción obtenido fue extraído del amasador, lavado con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después fue secado bajo presión reducida, obteniendo así 1,14 kg de un éter de celulosa cationizado, como un sólido blanco pardusco claro. Como resultado de someter al sólido a titulación coloidal, se confirmó que el grado de sustitución del grupo catiónico introducido en la celulosa era de 0,96 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y la selectividad de la reacción con respecto la celulosa (en base al agente cationizante) fue del 96%.

35 [0084]

A partir de los resultados anteriores, se confirmó que los Ejemplos 1-1 a 1-7 fueron mejorados en cuanto a la selectividad de reacción del agente cationizante en comparación con los Ejemplos Comparativos 1-1 y 1-2 y fueron, por lo tanto, capaces de producir un éter de celulosa cationizado que tiene el grado de sustitución deseado del agente cationizante de una manera eficiente.

40 [0085]

EJEMPLO 2-1

45 Un amasador de 1 L, "Modelo PNV-1", disponible de Irie Shokai Co, Ltd., fue cargado con 100 g de la celulosa de baja cristalinidad (cristalinidad: 37%; grado de polimerización: 500) obtenida de acuerdo con el Ejemplo de Producción 1 y 37 g (0,50 mol) de glicidol, y el contenido del amasador fue agitado a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno durante 2 h. Entonces, mientras se agita, la mezcla resultante fue pulverizada con 5,8 g de solución acuosa de hidróxido de sodio al 48% en masa y después fue calentada a 50°C y manteniendo las condiciones, la reacción entre ellos fue llevada cabo durante 6 h. Durante la reacción, la celulosa fue mantenida en un estado de polvo fluidizable. A continuación, la mezcla de reacción resultante fue neutralizada con ácido acético, y el producto de reacción obtenido fue extraído del amasador, lavado con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después fue secado bajo presión reducida, obteniendo así 130 g de un derivado de celulosa, como un sólido blanco. Como

resultado, se confirmó que el grado de sustitución del grupo glicerilo introducido en la celulosa fue de 0,72, y el índice de reacción de glicidol con respecto a la celulosa fue del 90%.

[0086]

EJEMPLO COMPARATIVO 2-1

- 5 La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 2-1, excepto por el uso de celulosa cristalina en polvo "CELLULOSE POWDER KC FLOCK W-50(S)", disponible de Nippon Paper Chemicals Co., Ltd., (cristalinidad: 74%; grado de polimerización: 500) como la celulosa. Como resultado, se confirmó que no se observó ningún incremento en la masa del producto de reacción, el grado de sustitución del grupo glicerilo introducido en la celulosa fue de 0,02, y el índice de reacción de glicidol con respecto a la celulosa fue tan reducido como el 2%.

10 [0087]

EJEMPLO 2-2

- 15 La reacción fue llevada a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 2-1, excepto que se añadieron 400 mL de dimetiléter de polietilenglicol "POLYETHYLENE GLYCOL DIMETHYL ETHER 500" (reactivo disponible de Merk & Co., Inc.) al disolvente, y además el tiempo de reacción fue cambiado a 20 h. Como resultado, el sistema de reacción se mantuvo en un muy buen estado disperso, sin la ocurrencia de agregados. También, se confirmó que el grado de sustitución del grupo glicerilo introducido en la celulosa fue de 0,74, y el índice de reacción de glicidol con respecto a la celulosa fue del 91%.

[0088]

EJEMPLO COMPARATIVO 2-2

- 20 La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 2-2, excepto por el uso de celulosa cristalina en polvo "CELLULOSE POWDER KC FLOCK W-50(S)", disponible de Nippon Paper Chemicals Co., Ltd., (cristalinidad: 74%; grado de polimerización: 500) como la celulosa. Como resultado, se confirmó que no sucedió ninguna reacción de glicidol con la celulosa.

[0089]

- 25 A partir de los resultados anteriores, se confirmó que los Ejemplos 2-1 a 2-2 fueron mejorados en cuanto al índice de reacción del glicidol hacia la celulosa, en comparación con los Ejemplos Comparativos 2-1 y 2-2 y fueron, por lo tanto, capaces de producir un derivado de celulosa que tiene el grado de sustitución deseado de un grupo glicerilo de una manera eficiente.

[0090]

30 EJEMPLO 3-1

- Un reactor (un autoclave de 1,5 L disponible de Nitto Koatsu Co., Ltd.), equipado con un vaso de dosificación para el óxido de etileno, fue cargado con 50 g de la celulosa amorfizada (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600) obtenida en el Ejemplo de Producción 2 y 10 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 20% en masa (cantidad de NaOH: 0,06 mol) y además con 450 g (510 mL) de dibutiléter de dietilenglicol como un agente dispersante. El interior del reactor fue purgado con nitrógeno, y el contenido del reactor fue agitado como tal durante 1 h. Entonces, 50 g (1,14 mol) de óxido de etileno fueron cargados en el reactor, y el contenido del reactor fue calentado a 70°C con agitación. La presión inicial en el interior del reactor fue de 0,17 MPa. El contenido del reactor fue agitado adicionalmente como tal a 70°C durante 12 h, de manera que la presión interior del reactor se redujo a 0,10 MPa. A continuación, óxido de etileno sin reaccionar fue retirado del sistema de reacción, y el producto de reacción fue extraído del reactor. El producto de reacción resultante fue neutralizado con ácido acético, lavado con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después fue secado bajo presión reducida, obteniendo así 75 g de hidroxietilcelulosa, como un sólido blanco. Como resultado, se confirmó que el grado de sustitución del grupo hidroxietilo introducido en la celulosa fue de 2,0 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y la selectividad de la reacción del óxido de etileno hacia la celulosa fue del 96%.

45 [0091]

EJEMPLO 3-2

La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 3-1, excepto que se continuó la agitación hasta que la presión interior del reactor alcanzó 0,01 MPa o menos. Como resultado, a pesar de que el tiempo de reacción necesario fue de 24 h, el óxido de etileno fue consumido completamente, y 98 g (cantidad teórica: 100 g) de

hidroxietilcelulosa fueron obtenidos, como un sólido blanco. Se confirmó que el grado de sustitución del grupo hidroxietilo introducido en la celulosa fue de 3,8 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y la selectividad de la reacción del óxido de etileno hacia la celulosa fue del 96%.

[0092]

5 EJEMPLO 3-3

La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 3-1, excepto que se añadieron 450 g de un disolvente mixto de terc-butanol y agua (índice de mezcla: 9:1) como un disolvente dispersante, obteniendo así 73 g de hidroxietilcelulosa como un sólido blanco. Como resultado, se confirmó que el grado de sustitución del grupo hidroxietilo introducido en la celulosa fue de 1,9 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y la selectividad de la reacción del óxido de etileno hacia la celulosa fue del 78%.

[0093]

EJEMPLO 3-4

El autoclave de 1,5 L como descrito en el Ejemplo 3-1 fue cargado con 150 g de la celulosa amorfizada (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600) obtenida en el Ejemplo de Producción 2 y 7,4 g de hidróxido de sodio en polvo. El interior del reactor fue purgado con nitrógeno, y el contenido del reactor fue calentado a 70 °C con agitación. A continuación, mientras se mantiene la presión interior del reactor a 0,10 MPa, se introdujeron en el reactor 100 g de óxido de etileno a lo largo de 4 h. Después de cargar el óxido de etileno, el contenido del reactor fue agitado como tal a 70°C durante 1 h, de manera que la presión interior del reactor se redujo a 0,06 MPa. Después, óxido de etileno sin reaccionar fue retirado del sistema de reacción, y el producto de reacción fue extraído del reactor. El producto de reacción resultante fue neutralizado con ácido acético, lavado con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después fue secado bajo presión reducida, obteniendo así 209 g de hidroxietilcelulosa, como un sólido blanco amarillento. Como resultado, se confirmó que el grado de sustitución del grupo hidroxietilo introducido en la celulosa fue de 1,5 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y la selectividad de la reacción del óxido de etileno hacia la celulosa fue del 75%.

25 [0094]

EJEMPLO 3-5

Un reactor de presión de 1,1 L de un mezclador de cinta del tipo de ángulo variable como se muestra en la Fig. 2 fue cargado con 100 g de la celulosa amorfizada (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600) obtenida en el Ejemplo de Producción 2 y 5,0 g de hidróxido de sodio en polvo. El interior del reactor fue purgado con nitrógeno, y entonces el contenido del reactor fue calentado a 50°C con agitación. Entonces, manteniendo la presión interior del reactor a 0,10 MPa, se introdujeron 71 g de óxido de etileno en el reactor a lo largo de 4 h. Posteriormente, el contenido del reactor fue agitado y madurado a 50°C durante 1h. Durante el período desde el comienzo de la carga hasta la finalización de la maduración, el ángulo del eje de accionamiento del reactor (línea (a) mostrada en la Fig. 2) con respecto al plano horizontal se cambió a 45°→ 0°→ -45°→ 0°→ 45° a intervalos de tiempo de 30 min. A continuación, óxido de etileno sin reaccionar fue retirado del sistema de reacción, y el producto de reacción fue extraído del reactor. El producto de reacción resultante fue neutralizado con ácido acético, lavado con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después fue secado bajo presión reducida, obteniendo así 170 g de hidroxietilcelulosa, como un sólido blanco. Como resultado, se confirmó que el grado de sustitución del grupo hidroxietilo introducido en la celulosa fue de 2,6 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y la selectividad de la reacción del óxido de etileno hacia la celulosa fue del 95%.

[0095]

EJEMPLO COMPARATIVO 3-1

Un matraz de 1 L fue cargado con 50 g de celulosa cristalina en polvo "CELLULOSE POWDER KC FLOCK W- 400G", disponible de Nippon Paper Chemicals Co., Ltd., (cristalinidad: 74%; grado de polimerización: 500) y entonces 1000 mL de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 20% en masa fueron añadidos al matraz en una atmósfera de nitrógeno para sumergir la celulosa cristalina en polvo en la misma durante un día. Posteriormente, después de que el contenido del matraz fue agitado mediante un agitador durante 5 h a temperatura ambiente, la solución acuosa de hidróxido de sodio en exceso fue eliminada mediante filtración, y la torta de filtro resultante fue comprimida para obtener alrededor de 100 g de una celulosa alcalina. La celulosa alcalina así obtenida contenía NaOH como un álcali en una cantidad de 18 g (0,45 mol).

La totalidad de la celulosa alcalina así obtenida fue cargada en el autoclave como empleado en el Ejemplo 3-1, y adicionalmente se agregaron terc-butanol y agua a la misma de tal manera que la proporción de los disolventes era la

misma que la del Ejemplo 3-3 (un índice de mezcla de terc-butanol con respecto a agua: 9:1; masa total: 450 g). A continuación, 50 g (1,14 mol) de óxido de etileno fueron cargados en el autoclave, y el contenido del autoclave fue calentado a 70°C mientras se agita, y reaccionado como tal a 70°C durante 12 h. Se confirmó que la totalidad del óxido de etileno fue consumida. A continuación, el producto de reacción se extrajo del reactor. El producto de reacción resultante fue neutralizado con ácido acético, lavado con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después fue secado bajo presión reducida, obteniendo así 68 g de hidroxietilcelulosa, como un sólido blanco pardusco claro. Como resultado, se confirmó que el grado de sustitución del grupo hidroxietilo introducido en la celulosa fue de 1,45 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y la selectividad de la reacción del óxido de etileno hacia la celulosa fue del 39%.

10 [0096]

A partir de los resultados anteriores, se confirmó que los Ejemplos 3-1 a 3-5 fueron mejorados en cuanto a la selectividad de reacción del óxido de etileno hacia la celulosa, en comparación con el Ejemplo Comparativo 3-1 y fueron, por lo tanto, capaces de producir hidroxietilcelulosa que tiene el grado de sustitución deseado de un grupo hidroxietilo de una manera eficiente.

15 [0097]

EJEMPLO 4-1

Un amasador de 1 L, "Modelo PNV-1", disponible de Irie Shokai Co, Ltd., fue cargado con 100 g de la celulosa amorfizada (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600) obtenida en el Ejemplo de Producción 1. Entonces, 16 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 24 % en masa (cantidad de NaOH: 0,10 mol) fueron añadidos mediante pulverización al amasador, y el contenido del amasador fue agitado en una atmósfera de nitrógeno durante 4 h. A continuación, 35 g de óxido de propileno (0,62 mol: disponible de Kanto Chemical Co., Inc.; reactivo garantizado) se añadió a gotas al amasador a lo largo de 3 h, y el contenido del amasador fue agitado como tal a temperatura ambiente durante 22 h. Durante la reacción, la celulosa se mantuvo en un estado de polvo fluidizable. Después de eliminar por destilación óxido de propileno sin reaccionar (cantidad residual en base a la materia prima cargada: 6 % en mol), la mezcla de reacción resultante fue neutralizada con ácido acético, y el producto de reacción obtenido fue extraído del amasador, lavado con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después fue secado bajo presión reducida, obteniendo así 117 g de hidroxipropilcelulosa, como un sólido blanco. Como resultado de análisis RMN después de la acetilación del producto, llevado a cabo por un método ordinario empleando anhídrido acético en piridina, se confirmó que el grado de sustitución del grupo hidroxipropilo introducido en la celulosa era del 0,71 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y se permitió por tanto que la reacción discurriera adecuadamente.

[0098]

EJEMPLO 4-2

Un amasador de 1 L, "Modelo PNV-1", disponible de Irie Shokai Co, Ltd., al cual se le colocó un condensador, fue cargado con 90,0 g de la celulosa amorfizada (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600) obtenida en el Ejemplo de Producción 1, y después con 700 mL de dimetilsulfóxido (8 veces la masa de la celulosa amorfizada) como un disolvente. Mientras se agitó el contenido del amasador, se añadieron al mismo 16,0 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 24% en masa (cantidad de NaOH: 0,10 mol), y entonces el contenido del amasador fue agitado en una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente durante 3 h. A continuación, el contenido del amasador fue calentado a 50°C y entonces 30 g de óxido de propileno (0,52 mol; disponible de Kanto Chemical Co., Inc.; reactivo garantizado) se vertió a gotas al amasador a lo largo de 3 h, seguido de agitación del contenido del amasador durante 5 h. Después de eliminar por destilación óxido de propileno sin reaccionar, la mezcla de reacción resultante fue neutralizada con ácido acético, y el producto de reacción obtenido fue extraído del amasador, lavado con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después fue secado bajo presión reducida, obteniendo así 108 g de hidroxipropilcelulosa, como un sólido blanco. Como resultado, se confirmó que el grado de sustitución del grupo hidroxipropilo introducido en la celulosa fue de 0,65 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y se permitió por tanto que la reacción discurriera adecuadamente.

[0099]

EJEMPLO 4-3

Un molino de bolas con agitación "ATTRITOR", disponible de Mitsui Mining & Smelling Co., Ltd., fue cargado con 100 g de la celulosa amorfizada (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600) obtenida en el Ejemplo de Producción 1 y 4,0 g de hidróxido de sodio (cantidad de NaOH: 0,10 mol), y el contenido del molino de bolas fue mezclado en una atmósfera de nitrógeno empleando bolas de acero (tasa de llenado: 30%). La mezcla resultante fue cargada en un amasador de 1 L equipado con un condensador, y calentado a 70°C. Entonces, 35 g de óxido de propileno (0,62 mol;

disponible de Kanto Chemical Co., Inc.; reactivo garantizado) fueron vertidos en el amasador a gotas, mientras se circula nitrógeno a través del mismo a lo largo de 5 h, y el contenido del amasador fue agitado como tal durante 5 h. Como resultado, se confirmó que no permaneció óxido de propileno como materia prima. Durante la reacción, la celulosa se mantuvo en un estado de polvo fluidizable. La mezcla de reacción resultante fue neutralizada con ácido acético, y el producto de reacción obtenido fue extraído del amasador, lavado con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después fue secado bajo presión reducida, obteniendo así 115 g de hidroxipropilcelulosa, como un sólido blanco. Como resultado, se confirmó que el grado de sustitución del grupo hidroxipropilo introducido en la celulosa fue de 0,69 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y se permitió por tanto que la reacción discurriera adecuadamente.

5

10 [0100]

EJEMPLO 4-4

Un matraz de 1 L al cual se colocó un condensador, fue cargado con 60,0 g de la celulosa amorfizada (cristalinidad: 0%; grado de polimerización: 600) obtenida en el Ejemplo de Producción 1, y 360 g de dimetiléter de trietilenglicol (6 veces la masa de la celulosa amorfizada). Además, 10,0 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 48% en masa (cantidad de NaOH: 0,120 mol) fueron añadidos al matraz, y entonces el contenido del matraz fue agitado en una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente durante 30 min. A continuación, el contenido del matraz fue calentado a 50°C y entonces 30 g de óxido de propileno (0,52 mol; disponible de Kanto Chemical Co., Inc.; reactivo garantizado) se vertió a gotas al amasador a lo largo de 3 h, seguido de agitación del contenido del amasador como tal a 50°C durante 5 h. Después de eliminar por destilación óxido de propileno sin reaccionar, la mezcla de reacción resultante fue neutralizada con ácido acético, y el producto de reacción obtenido fue lavado con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después fue secado bajo presión reducida, obteniendo así 70 g de hidroxipropilcelulosa, como un sólido blanco. Como resultado, se confirmó que el grado de sustitución del grupo hidroxipropilo introducido en la celulosa fue de 0,63 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa, y se permitió por tanto que la reacción discurriera adecuadamente.

15

20

25 [0101]

EJEMPLO COMPARATIVO 4-1

Un matraz de 3 L de cuatro bocas fue cargado con 100 g de celulosa cristalina en polvo "CELLULOSE POWDER KC FLOCK W- 50(S)", disponible de Nippon Paper Chemicals Co., Ltd., (cristalinidad: 74%; grado de polimerización: 500) y, a continuación, 2 L de dimetilsulfóxido fueron añadidos al mismo para dispersar la celulosa en él. Entonces, 32 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 48% en masa (cantidad de NaOH: 0,38 mol) fueron añadidas al matraz, agitando el contenido del matraz en una atmósfera de nitrógeno. Además, después de que el contenido del matraz fuera agitado a temperatura ambiente durante 1h, 40 g de óxido de propileno (0,69 mol) fueron vertidos a gotas al matraz a lo largo de 1 h, seguido de agitación del contenido del matraz como tal a temperatura ambiente durante 22 h. La mezcla de reacción resultante fue neutralizada con ácido acético, y entonces óxido de propileno sin reaccionar y el disolvente fueron eliminados del mismo por destilación. Entonces, el producto de reacción obtenido fue extraído del matraz, lavado con isopropanol hidratado (contenido de agua: 15% en masa) y acetona, y después fue secado bajo presión reducida, obteniendo así 102 g de hidroxipropilcelulosa, como un sólido blanco pardusco claro. Como resultado, se confirmó que el grado de sustitución del grupo hidroxipropilo introducido en la celulosa fue tan reducido como 0,06 por una unidad de glucosa en una molécula de la celulosa.

30

35

40 [0102]

A partir de los resultados anteriores, se confirmó que los Ejemplos 4-1 a 4-4 fueron capaces de producir hidroxipropilcelulosa que tiene el grado de sustitución deseado de un grupo hidroxipropilo de una manera eficiente en comparación con el Ejemplo Comparativo 4-1.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

45 [0103]

De acuerdo con el procedimiento de producción de la presente invención, un derivado de éter de celulosa puede ser producido de una manera industrialmente conveniente y eficaz. El derivado de éter de celulosa resultante puede ser empleado en aplicaciones extensas diversas, tales como un componente a ser incorporado en composiciones de agentes de limpieza, un aditivo para agentes dispersantes, agentes modificadores, agentes agregantes y preparaciones médicas, composiciones de agente de recubrimiento, o un material de partida para otros derivados de éter de celulosa.

50

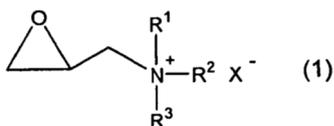
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un derivado de éter de celulosa, el cual comprende

producir celulosa en polvo de baja cristalinidad, la cual tiene una cristalinidad del 50% o menos, triturando toscamente pulpas en forma de láminas para obtener pulpas en forma de virutas, y tratando las pulpas en forma de virutas mediante una extrusora y posteriormente mediante un molino de bolas, así como una etapa de

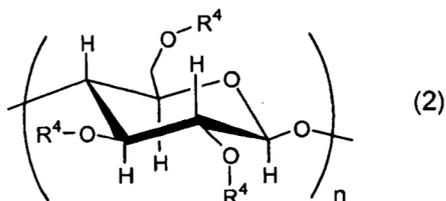
reaccionar la celulosa en polvo de baja cristalinidad con un compuesto epoxi, en presencia de un catalizador.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el compuesto epoxi es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en una sal de glicidil-trialquil-amonio representada por la siguiente fórmula (1), glicidol, óxido de etileno y óxido de propileno,

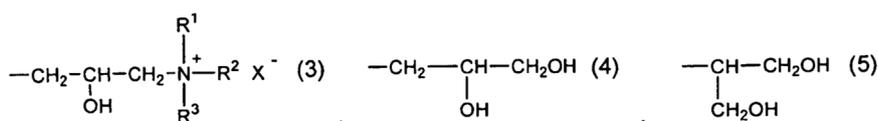


donde R¹ a R³ pueden ser iguales o diferentes y son, respectivamente, un grupo hidrocarburo con 1 a 4 átomos de carbono; y X es un átomo de halógeno.

3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, donde el derivado de éter de celulosa es un derivado de éter de celulosa representado por la siguiente fórmula general (2), hidroxietilcelulosa o hidroxipropilcelulosa,



donde R⁴ es un átomo de hidrógeno, un grupo sustituyente representado por la siguiente fórmula general (3) o un grupo sustituyente representado por la siguiente fórmula general (4) o (5), con la condición de que todos los grupos R⁴ no sean átomos de hidrógeno al mismo tiempo, y el grupo sustituyente de la fórmula general (3) y el grupo sustituyente de la fórmula general (4) o (5) no estén presentes al mismo tiempo; y n es un número de entre 100 y 2000,



donde R¹ a R³ y X son iguales a lo definido anteriormente.

4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la reacción entre la celulosa en polvo de baja cristalinidad y el compuesto epoxi se lleva a cabo en presencia de una cantidad catalítica del catalizador.

5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el contenido de agua en base a la celulosa en polvo de baja cristalinidad es 100% en masa o menos.

6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la reacción se lleva a cabo empleando un disolvente no acuoso en una cantidad de 20 veces o menos la masa de la celulosa en polvo de baja cristalinidad.

7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el catalizador es un hidróxido de metal alcalino.

8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la reacción se lleva a cabo empleando un reactor de tipo amasador.

Fig. 1

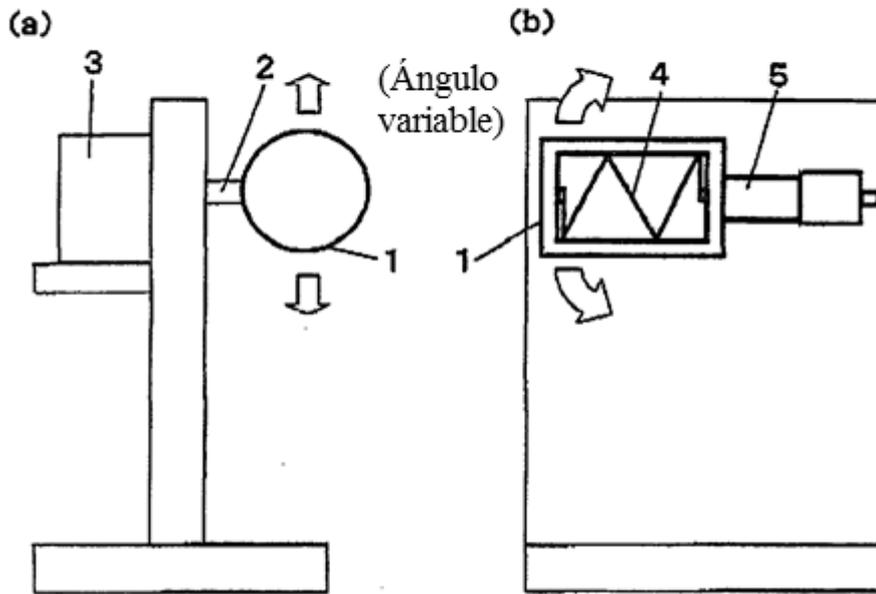


Fig. 2

