

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 414**

51 Int. Cl.:

C08B 11/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2006 PCT/US2006/007663**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.09.2006 WO06094211**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2006 E 06736908 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 1853633**

54 Título: **Hidroxietilcelulosa soluble en agua de sustitución de baja, sus derivados, procedimiento de obtención y sus usos**

30 Prioridad:

02.03.2005 US 657963 P

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

14.03.2017

73 Titular/es:

**HERCULES INCORPORATED (100.0%)
500 Hercules Road
Wilmington, DE 19808, US**

72 Inventor/es:

**ARISZ, PETRUS WILHELMUS FRANCISCUS y
LUSVARDI, KATE M.**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 605 414 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**HIDROXIETILCELULOSA SOLUBLE EN AGUA DE SUSTITUCIÓN DE BAJA, SUS DERIVADOS, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y SUS USOS.**

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de composiciones de éteres de celulosa. Más específicamente, esta invención se refiere a un proceso para la fabricación de hidroxietilcelulosas (HEC) solubles en agua con una sustitución molar de hidroxietilo (HE-MS) de 0,7 a 1,3.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

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

En las HEC comerciales que se elaboran mediante una etoxilación de la celulosa en una única etapa, los sustituyentes de hidroxietileno se distribuyen casi aleatoriamente entre los segmentos de glucosa anhidra del polímero. Ejemplos de la técnica anterior que describen la preparación de la HEC son las Patentes de EE.UU. 2.572.039, 2.682.535, 2.744.894 y 3.131.177. Otro producto de HEC comercial es una HEC más altamente sustituida en la que se hace reaccionar el óxido de etileno en dos pasos, reduciendo por ello la cantidad de unidades de glucosa anhidra no sustituida. Esto da como resultado la formación de un derivado de la celulosa que es menos susceptible a la degradación enzimática, es decir tiene una potenciada resistencia a la biodegradación. Ejemplos de la técnica anterior que describen la preparación de este tipo de HEC son la Patente de EE.UU. 3.131.176, la Patente Canadiense 1014289 y la Solicitud de Patente de EE. UU. US 2005/0139130 A1. Las viscosidades de las soluciones de HEC con estos tipos de modelos de sustitución del OE dependen normalmente del peso molecular de la cadena principal de la celulosa.

35

La Solicitud de Patente de EE. UU. con n.º de serie 11/353.621, titulada «Hidroxietilcelulosa soluble en agua de sustitución baja, sus derivados, procedimiento de obtención y sus usos», presentada el 14 de febrero de 2006 divulga hidroxietilcelulosas (HEC) no uniformemente sustituidas («en bloques») y a sus derivados que muestran propiedades de espesamiento asociativas que son desconocidas en productos comerciales de HEC. Estos productos de HEC en bloques están caracterizados por un parámetro nuevo, denominado relación de trímeros no sustituidos (U3R), el cual se define como la relación de la fracción molar de los trímeros no sustituidos respecto a la fracción molar de la clase más abundante de trímeros (sustituidos con hidroxietilo). La U3R de productos en bloques es mayor que 0,21 para el intervalo de HE-MS de 1,3 y 5,0.

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

55

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

60

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se dirige a un procedimiento para la fabricación de una nueva clase de HEC de sustitución baja en la que el OE se distribuye muy uniformemente a lo largo de la cadena principal de la celulosa para hacerla

65

soluble en agua. Esta clase única de HEC es soluble en agua a diferencia de otras clases de HEC en la técnica anterior con sustitución molar de hidroxietilo (HE-MS) y peso molecular de celulosa similares. Estas HEC de sustitución baja se pueden modificar adicionalmente con reactivos hidrófobos, catiónicos o aniónicos.

5 Una ventaja de este producto es que proporciona una viscosidad a la solución mucho más alta que la HEC comercial habitual, en concentraciones y peso molecular similares. En consecuencia, una menor cantidad de la HEC obtenida en la presente invención puede producir una viscosidad comparable, o mejor, respecto a las HEC comerciales análogas de peso molecular similar. Además, se ha descubierto de forma sorprendente que las HEC y los derivados de ellas obtenidos por la presente invención son espesantes eficaces y agentes de suspensión en soluciones de
10 baja actividad del agua, tales como los que contienen altas concentraciones de sal o aquellos que contienen una fracción de un disolvente orgánico miscible. Hay una necesidad de espesantes universales que funcionan en el amplio espectro de sistemas acuosos como los celulósicos, las gomas naturales y los carbómeros sintéticos que suelen disolverse en caliente o funcionan en soluciones que solo tienen un nivel bajo de agua libre disponible.

15 La presente invención está dirigida a un procedimiento para elaborar HEC solubles en agua que tienen grupos hidroxietilo que están uniformemente distribuidos sobre la cadena principal de la celulosa, en las que la relación de trímeros de glucosa anhidra no sustituida respecto a los trímeros de glucosa anhidra sustituida (U3R) que se dan más frecuentemente, es inferior a 0,21 y la sustitución molar de hidroxietilo está en el intervalo de 0,7 a 1,3.

20 El procedimiento en suspensión de la presente invención para elaborar la composición de HEC anteriormente mencionada comprende

A) mezclar y hacer reaccionar celulosa, agua y un álcali en un disolvente orgánico durante un tiempo suficiente y a una temperatura suficiente, para formar una mezcla de celulosa alcalina, en la que la relación molar
25 del agua respecto a la glucosa anhidra (AGU) se encuentra en el intervalo de 5 a 35 y la relación molar del álcali respecto a la AGU es superior a 1,6.

B) añadir una cantidad suficiente de óxido de etileno para producir la sustitución molar de hidroxietilo deseada (HE-MS)
30

C) añadir una cantidad suficiente de ácido de forma continua para reducir la relación molar del álcali respecto a la AGU a menor que 0,4 y mayor que 0,04, al tiempo que se hace reaccionar el óxido de etileno con la celulosa alcalina a una temperatura suficiente y durante un tiempo suficiente para formar un producto de HEC
35 soluble en agua con una HE-MS en el intervalo de 0,7 a 1,3 y una U3R igual o inferior a 0,21.

El producto de HEC preparado mediante el procedimiento mencionado anteriormente puede hacerse reaccionar opcionalmente con al menos otro reactivo derivatizante para formar un producto de HEC modificado.

40 Del mismo modo, la HEC o el producto de HEC modificado, opcionalmente, pueden hacerse reaccionar de forma adicional con un agente reductor de la viscosidad.

La presente invención también se relaciona con una composición de sistema funcional que incluye la composición de HEC soluble en agua con HE-MS baja o sus derivados.

45 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

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

50 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

De forma sorprendente, se ha descubierto que las HEC solubles en agua con HE-MS baja pueden producir la reología única que no se ha observado antes de esta invención y se pueden preparar mediante una reducción cáustica continua durante el procedimiento de fabricación de hidroxietilación.

55 La presente invención permite hacer HEC soluble en agua con HE-MS baja y HEC modificadas (no iónicas, aniónicas y catiónicas) en las que una fracción grande de las unidades de anhidroglucosa (AGU) en la molécula se sustituyen con óxido de etileno (OE). Las características que diferencian estas HEC de la técnica anterior son la alta solubilidad en agua con una HE-MS en el intervalo de 0,7 a 1,3; y un parámetro estructural, la relación de trímeros no sustituidos (U3R) que es inferior a 0,21. Esta clase única de HEC solubles además de casi hidroxietiladas
60 uniformemente muestra un comportamiento asociativo sorprendente a través de enlaces de hidrógeno debido a una HE-MS muy baja. Como resultado, estas HEC exhiben viscosidades en solución significativamente más altas en comparación con otras clases de HEC con HE-MS (sustitución molar de hidroxietilo) y peso molecular de la celulosa similares. Por otra parte, muestran una excelente potencia de aumento de viscosidad en soluciones que contienen
65 sales y disolventes magros, mientras que las HEC comerciales tienen dificultades hidratantes.

De acuerdo con la presente invención, la composición de HEC soluble en agua con HE-MS baja se puede modificar además con uno o más sustituyentes no iónicos, aniónicos, catiónicos o mezclas de los mismos. Los sustituyentes están unidos a la cadena principal de la HEC a través de un éter, éster o enlace de uretano.

5

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

-R, o -A-R, en donde A es

CH₂-CH(OH),

10 CH₂-CH(OH)-CH₂,

(CH₂-CH₂-O)_n en donde n = 1-100,

CH₂-CH(OH)-CH₂O-(CH₂-CH₂-O)_n en donde n = 1-100,

CH(R)-C(O)-CH₂ y

15 R se selecciona de uno de los siguientes grupos:

i) un radical de hidrocarburo acíclico o cíclico, saturado o insaturado, ramificado o lineal que tiene de 1 a 30 átomos de carbono,

ii) un radical de heterohidrocarburo acíclico o cíclico, saturado o insaturado, ramificado o lineal que tiene

20 de 1 a 30 átomos de carbono y uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o silicón,

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

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

25 y

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

30 Sobre la base de la fórmula R anterior, los sustituyentes se pueden seleccionar entre alquilo, alqueno, alquino, arilo, arilo alquilo, alquilo arilo, arilo alqueno, alqueno arilo o mezclas de los mismos, que tienen, cuando sea posible, de 1 a 30 átomos de carbono.

Cuando los sustituyentes tienen funcionalidad química aniónica, la funcionalidad química aniónica puede ser

35 carboxilato, sulfato, sulfonato, fosfato, fosfonato o mezclas de los mismos. Ejemplos más específicos de esta funcionalidad son carboximetilo, sulfoetilo, fosfometil y mezclas de los mismos.

Cuando los sustituyentes tienen funcionalidad química catiónica, los sustituyentes tienen la fórmula R¹R²R³R⁴N⁺ (A⁻), donde R¹ es -CH₂-CHOH-CH₂- o -CH₂-CH₂-, y R², R³, R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de un

40 alquilo o un grupo de alquilo arilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y A⁻ es un haluro, sulfato, fosfato o tetrafluoroborato de iones.

Más específicamente, los sustituyentes catiónicos se pueden seleccionar entre cloruro de 2-

45 hidroxipropiltrimetilamonio, cloruro de 2-hidroxipropildodecildimetilamonio, cloruro de 2-hidroxipropilcocoalquildimetilamonio, cloruro de 2-hidroxipropiloctadecildimetilamonio y mezclas de los mismos.

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

50 De acuerdo con la presente invención hidroxietilcelulosas modificadas más específicas son metilhidroxietilcelulosa etilhidroxietilcelulosa, octilhidroxietilcelulosa, cetilhidroxietilcelulosa, cetoxi-2-hidroxipropilhidroxietilcelulosa, butoxi-2-hidroxipropilhidroxietilcelulosa, butoxi-2-hidroxipropilcetilhidroxietilcelulosa, butoxi-2-hidroxipropilcetoxi-2-hidroxietilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa, carboximetiletilhidroxietilcelulosa, carboximetilcetilhidroxietilcelulosa, carboximetilcetoxi-2-hidroxipropilcelulosa, carboximetilbutoxi-2-hidroxietilcelulosa, sulfoetilhidroxietilcelulosa, sulfoetiletalhidroxietilcelulosa, sulfoetilcetilhidroxietilcelulosa, sulfoetilcetoxi-2-hidroxipropilcelulosa, cloruro de 2-

55 hidroxipropiltrimetilamonio hidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxipropiltrimetilamonio etilhidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxipropiltrimetilamonio, butoxi-2-hidroxipropilhidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxipropiltrimetilamonio octilhidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxipropiltrimetilamonio cetilhidroxietilcelulosa, cloruro de 2-

60 hidroxipropiltrimetilamonio cetoxi-2-hidroxipropilhidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxipropilaurildimetilamonio hidroxietilcelulosa, cloruro de 2-hidroxipropiltrimetilamonio cloruro de 2-hidroxipropilaurildimetilamonio hidroxietilcelulosa.

Las HEC solubles en agua con baja hidroxietilación se pueden preparar abriendo completamente la fibra de celulosa

65 con un nivel inicial de sosa cáustica alto (AC1) y luego «amortiguando» continuamente hasta un nivel de sosa

cáustica bajo (AC2) durante la reacción de hidroxietilación. Este procedimiento lleva a una sustitución más uniforme a fin de lograr una alta solubilidad en agua con HE-MS baja. De acuerdo con la presente invención, el proceso requiere mezclar y hacer reaccionar celulosa con agua y álcali en un disolvente orgánico en el que la relación molar del álcali respecto a la anhidroglucosa (AGU) es superior a 1,6 y la relación molar del agua respecto al AGU es 5-35.

5 Después de 1 hora a 20 °C se forma una celulosa alcalina de alto contenido de base. Posteriormente, se añade OE a la mezcla de reacción de manera que al reaccionar, la HE-MS del producto final de HEC es de 0,7 a 1,3. A continuación, la celulosa alcalina de alto contenido de base se neutraliza continuamente con una cantidad suficiente de un ácido para reducir el contenido de álcali hasta una relación molar del álcali respecto a la AGU entre 0,4 y 0,04 al tiempo que se hacen reaccionar de forma simultánea el óxido de etileno con la celulosa alcalina a 60 °C para
10 formar un producto de hidroxietilcelulosa soluble en agua. El ácido se puede añadir de 30 a 90 minutos durante la hidroxietilación. Al completar la hidroxietilación, el producto puede modificarse adicionalmente con reactivos no iónicos, aniónicos o catiónicos, y además, el producto puede ser reducido en su viscosidad, purificado, secado, y molido, como es conocido por los expertos en la técnica.

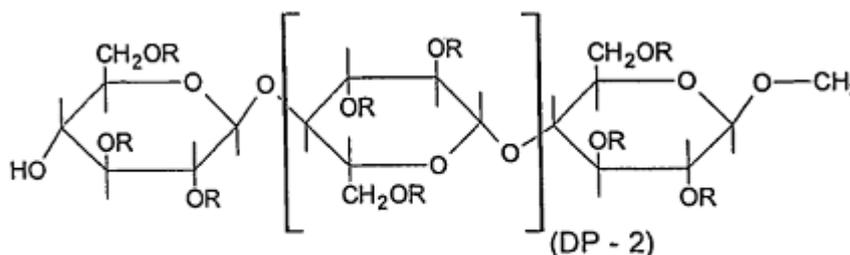
15 En el procedimiento en suspensión de la presente invención, el disolvente orgánico usado en este procedimiento se selecciona de etanol, isopropanol, terc-butanol, acetona, metil-etil-cetona, dimetoxietano, o sus mezclas. Este procedimiento en suspensión usa álcalis que se seleccionan de hidróxido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

20 De forma opcional, las composiciones de HEC solubles en agua mencionadas anteriormente se pueden hacer reaccionar adicionalmente con al menos otro reactivo derivatizante para formar una composición de hidroxietilcelulosa modificada. El reactivo de derivatización usado para hacer esta composición de hidroxietilcelulosa modificada pueden ser compuestos orgánicos no iónicos, catiónicos, aniónicos o mezclas de los mismos. Estos
25 compuestos orgánicos capaces de reaccionar con los grupos hidroxilos de HEC pueden ser haluros, epóxidos, éteres glicídlicos, ácidos carboxílicos, isocianatos o sus mezclas.

Las HEC o sus derivados hechas mediante los procedimientos en suspensión densa mencionados anteriormente pueden hacerse reaccionar adicionalmente con un agente reductor de la viscosidad, tales como peróxido, persulfato,
30 perácido, sal de oxo-haluro de acilo, oxígeno u ozono. Esto permite a la persona que utiliza este procedimiento modificar el producto final hasta alcanzar la viscosidad deseada u otras propiedades para el uso final deseado.

El procedimiento y las condiciones del procedimiento determinan cómo el OE se distribuye a lo largo de la cadena principal de la celulosa. Los productos obtenidos la invención se caracterizan y se pueden diferenciar de las HEC
35 elaboradas mediante la técnica anterior reduciendo el polímero con bajo contenido de HE-MS a monómeros y oligómeros, y midiendo el grado de oligómeros no sustituidos, más específicamente trímeros no sustituidos. Un parámetro denominado relación de trímeros no sustituidos (U3R) se puede definir como la relación de la fracción molar de los trímeros no sustituidos respecto a la fracción molar de la clase más abundante de trímeros sustituidos con hidroxietilo, con $0 \leq U3R \leq 1,0$. La U3R se mide mediante una técnica de espectrometría de masas que se
40 describe más adelante. La U3R de las HEC obtenidas mediante la presente invención son iguales o inferiores a 0,21, preferentemente inferiores a 0,18 mientras que la HE-MS se encuentra en el intervalo de 0,7 a 1,3.

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



50

Estructura 1

En general, se pueden preparar derivados permetilados de polímeros de HEC mediante la reacción de metilación que se aplica en el procedimiento de análisis de metilación de los polisacáridos. (Véanse las publicaciones de F.G.

Hanisch, *Biological Mass Spectrometry*, 23 (1994) 309-31,2; B. Lindberg, U. Lindquist y O. Stenberg, *Carbohydrate Research*, 170 (1987) 207-214; y P.W. Arisz, J.A. Lomax, y J.J. Boon, *Carbohydrate Research*, 243 (1993) 99-114).

DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN DE TRÍMEROS NO SUSTITUIDOS (U3R)

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

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

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

20 El residuo se disuelve en metanol y una fracción de esta muestra se mezcla con una solución de ácido 2,5-dihidroxibenzoico que se siembra con yoduro de sodio. Los espectros de masas de la mezcla de oligómeros están registrados con un MALDI-TOF-MS Bruker Reflex II (Espectrómetro de masas-ionización/desorción mediante radiación láser asistida por matriz-analizador de tiempo de vuelo), instrumento que está equipado con un detector de placas de microcanales. Los compuestos de la estructura 1 se miden como sus aductos de ión sodio. Los números másicos de los picos de masa monoisotópicos de los trímeros son m/z 667,32; 711,34; 755,35; 799,39. Se supone que todos los trímeros se miden con igual probabilidad, independientemente de su sustitución HE molar, de la longitud de cadena de los sustituyentes y de sus posiciones en los residuos de glucosa anhidra.

30 Las fracciones de los trímeros se derivan mediante dos pasos de tratamiento de datos procedentes de las intensidades de pico medidas de sus picos de masa monoisotópicos. En primer lugar, se resta la señal de fondo del espectro MALDI de las intensidades de pico medidas. En segundo lugar, debido principalmente a los isótopos ^{13}C que se incorporan en la estructura 1, los picos de masa monoisotópicos representan únicamente el 70,6; 68,9; 67,2; 35 65,6%, etc. de todos los isótopos de los trímeros que tienen unidades 0, 1, 2, 3, etc., unidades de OE, respectivamente. Por desgracia, las intensidades de pico de los isótopos ^{13}C no se pueden medir con exactitud mediante MALDI-TOF-MS debido al tiempo de recuperación que se necesita para el detector de placa de microcanales después de que se haya registrado un pico de masa intenso. Con el fin de compensar la señal de la contribución de los picos de los isótopos ^{13}C que se pierde, las intensidades de los picos de masa monoisotópicos 40 corregidas con el fondo, se multiplican por un factor de corrección que se calcula a partir de la composición teórica del isótopo de los trímeros. Este factor aumenta con el número creciente de átomos de C en la estructura 1, y se han usado valores de 1,417; 1,452; 1,488; 1,525, etc., para los trímeros que tienen 0, 1, 2, 3, etc. unidades de OE unidas, respectivamente.

45 La figura 1 muestra un ejemplo del perfil de distribución de los OE de los trímeros que se derivan de un polímero de HEC. La fracción de trímeros no sustituidos está indicada en gris. La clase más abundante de trímeros en este ejemplo es la de los trímeros con 7 unidades de OE unidas. Esta clase está indicada en blanco. La relación de trímeros no sustituidos, es decir la fracción gris dividida por la fracción blanca, se calcula que va a ser 0,121 para este ejemplo. Habrá que indicar que el número de unidades de OE en la clase más abundante de trímeros varía 50 dependiendo, por ejemplo, de factores tales como la sustitución molar de la HEC y el tipo de procedimiento por el que se elaboró la HEC.

Los derivados de HEC que contienen sustituyentes secundarios, tales como sustituyentes no iónicos, catiónicos y aniónicos, y mezclas de los mismos se analizan de manera similar a las HEC no modificadas. En el caso de niveles 55 de modificación más pequeños de 3,5 sustituyentes por 100 unidades de monómeros, tales como reactivos hidrófobos asociativos, por ejemplo, se modifican menos del 10% de los trímeros y, por consiguiente, la fracción de trímeros modificados se puede despreciar.

La fracción de trímeros no modificados disminuye con el aumento del grado de sustitución (DS) del agente de 60 modificación. Si la distribución del sustituyente secundario es aleatoria a lo largo de la cadena principal de celulosa, solo la mitad de los trímeros permanecería inalterada en un nivel DS de 0,21. La HEC Modificada con carboximetilo (CM) que se enumera en la tabla 2 tiene un valor de CM-DS en este orden de magnitud, y se concluye para esta muestra que la fracción de trímeros modificados con CM no se puede despreciar.

65 Además, los grupos de CM que se unen a la cadena principal de HEC se convierten en sus metilésteres mediante el

procedimiento de derivatización. El aducto de ión sodio de los dímeros con dos unidades de OE unidas y dos grupos de CM unidos tiene m/z 667,28. La resolución de masas de MALDI-TOF-MS es insuficiente para separar este pico de masa de m/z 667,32, es decir, el pico de masa de los trímeros no sustituidos, de modo que no es aplicable (N/A) una medición precisa de la U3R para derivados de HED carboximetilados no es aplicable.

5

Determinación de solubilidad en agua:

Una solución de HEC del 0,25 o 0,50% en peso en agua se prepara y se mezcla durante al menos 2 horas hasta que se disuelve el polímero. La solución se filtra a través de un filtro poroso de 10-15 micras. El filtrado se seca en un horno de vacío a 102 °C durante al menos 24 horas o hasta que no haya ningún cambio de peso durante dos horas. El porcentaje soluble se determina mediante gravimetría como:

10

$$1 - \left(\frac{\text{Peso del polímero recuperado de la solución filtrada}}{\text{Peso del polímero en la solución no filtrada}} \right) \times 100$$

15 APLICACIONES:

Muchas de estas muestras de HEC exhiben nuevas y muy deseables propiedades de reología y de comportamiento en los sistemas de uso final. Según la presente invención, la viscosidad no sólo aumenta por medios convencionales para la HEC, sino que también se incrementa significativamente mediante asociación molecular. La asociación se hace más fuerte en sistemas de baja actividad del agua y conduce a la formación de redes que se manifiesta como propiedades de tipo gel en disolventes magros y sistemas funcionales de base acuosa. Se ha demostrado que las HEC y sus derivados elaborados en la presente invención disminuyen el nivel de uso de HEC necesario, y que proporcionan atributos reológicos que son únicos comparados con otras HEC de la técnica anterior.

20

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

35

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

50

CUIDADO PERSONAL

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

55

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

60

- 1) Perfumes, que originen una respuesta olfativa en forma de una fragancia, y perfumes desodorantes que además de proporcionar una respuesta de fragancia también pueden reducir el mal olor corporal.
- 2) Refrescantes de la piel, tales como el mentol, acetato de metilo, metilpirrolidona-carboxilato, N-etil-p-

mentano-3-carboxamida y otros derivados del mentol, que originan una respuesta táctil en forma de una sensación de frío sobre la piel;

3) Emolientes, como por ejemplo miristato de isopropilo, aceites de silicona, aceites minerales y aceites vegetales que originan una respuesta táctil en forma de un aumento en la lubricación de la piel;

4) Desodorantes distintos de los perfumes, cuya función es reducir o eliminar el nivel de la microflora en la superficie de la piel, especialmente las responsables del desarrollo del mal olor corporal. También se pueden usar precursores de desodorantes distintos de los perfumes;

5) Sustancias activas antitranspirantes, cuya función es reducir o eliminar el aspecto de la transpiración en la superficie de la piel;

6) Agentes humectantes que mantienen la humedad de la piel o bien añadiendo humedad o impidiendo que la humedad de la piel se evapore;

7) Agentes limpiadores que quitan la suciedad de la piel;

8) Ingredientes activos de protección solar que protegen la piel y el cabello de los rayos UV y otros rayos de luz perjudiciales procedentes del sol. Según esta invención, una cantidad terapéuticamente eficaz será normalmente de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente 0,1 a 5% en peso de la composición;

9) Agentes para el tratamiento del cabello que acondicionan el cabello, limpian el cabello, desenredan el cabello, actúan como agentes para el peinado, agentes que dan volumen y brillo, agente anti-caspa, promotores del crecimiento del cabello, tintes y pigmentos para el cabello, perfumes para el cabello, relajantes del cabello, agentes decolorantes del cabello, agentes humectantes del cabello, agentes oleosos para el tratamiento del cabello y agentes contra el rizado;

10) Productos para el afeitado, como por ejemplo cremas, geles y lociones y tiras lubricantes de la hoja de la navaja de afeitar;

11) Productos para el papel tisú, tales como tisúes humectantes y limpiadores;

12) Productos adyuvantes de la belleza, como por ejemplo polvos de base, lápices de labios y productos para el cuidado de ojos; y

13) Productos textiles, tales como bayetas humectantes y limpiadoras.

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

Cuidado del hogar

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

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

1) Perfumes que originen una respuesta olfativa en forma de una fragancia y perfumes desodorantes que además de proporcionar una respuesta

de fragancia también puedan reducir el mal olor;

2) Agente repelente de insectos, cuya función es alejar a los insectos de un área concreta o que ataquen a la piel;

3) Agente generador de burbujas, como por ejemplo agentes tensioactivos que generan espuma o jabonadura;

4) Desodorantes para mascotas, como por ejemplo piretrinas que reducen el olor de las mascotas;

5) Agentes e ingredientes activos del champú para mascotas, cuya función es quitar la suciedad, materiales extraños y gérmenes de las superficies de la piel y del cabello;

6) Pastillas de jabón de calidad industrial, gel de ducha, ingredientes activos de jabón líquido que quitan los gérmenes, la suciedad, grasa y aceite de la piel, sanean la piel, y acondicionan la piel;

7) Agentes limpiadores, de uso general, que quitan la suciedad, aceite, grasa, y gérmenes de las superficies, en áreas tales como cocinas, baños e instalaciones públicas;

8) Ingredientes desinfectantes que matan, o impiden el crecimiento de, gérmenes en una casa o en instalaciones públicas;

9) Ingredientes activos para la limpieza de alfombras y de tapicerías que levantan y quitan la suciedad y las partículas extrañas de las superficies, y también distribuyen suavizantes y perfumes;

10) Ingredientes activos para suavizantes de la colada que reducen la electricidad estática y hacen que el tejido se sienta

más suave;

11) Ingredientes detergentes para la colada que quitan la suciedad, aceite, grasa, y manchas, y matan los gérmenes;

- 12) Detergentes para lavar vajillas que quitan las manchas, los alimentos y los gérmenes;
- 13) Agentes limpiadores de inodoros que quitan las manchas, matan los gérmenes y desodorizan;
- 14) Ingredientes activos, localizadores de manchas en el prelavado de la colada, que ayuda a quitar las manchas de las ropas;
- 15) Agentes para el apresto de los tejidos que potencian el aspecto del tejido;
- 16) Ingredientes activos limpiadores de vehículos que quitan la suciedad, grasa, etc. de los vehículos y equipos;
- 17) Agentes lubricantes que reducen la fricción entre las partes; y
- 18) Productos textiles, tales como bayetas para el polvo o desinfectantes.

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

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

25 RECUBRIMIENTOS PROTECTORES

Las composiciones de recubrimientos protectores de base acuosa (a las que nos referiremos comúnmente como pinturas) en las que comúnmente se usan derivados de éter de celulosa, incluyen pinturas de látex o pinturas en dispersión, de las que el principal ingrediente es el aglomerante formador de película, que incluye dispersiones poliméricas tales como copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros y homopolímeros de acetato de vinilo, y copolímeros y homopolímeros acrílicos. Otros aglomerantes que se usan normalmente en las pinturas incluyen resinas alquídicas y resinas epoxídicas. Normalmente, contiene también pigmentos opacificantes, agentes dispersantes y coloides protectores solubles en agua, siendo las proporciones, en peso de la composición total, 10 partes a 50 partes de un látex, 10 partes a 50 partes de un pigmento opacificante, 0,1 partes a 2 partes de un agente dispersante, y 0,1 partes a 2 partes de un coloide protector soluble en agua.

Estos recubrimientos protectores pueden ser composiciones de recubrimientos arquitectónicos o industriales, de base acuosa. Los recubrimientos arquitectónicos están pensados para su aplicación in situ en superficies interiores o exteriores de edificios residenciales, comerciales, institucionales o industriales. Los recubrimientos industriales se aplican a artículos elaborados en fábrica, antes o después de su fabricación, normalmente con la ayuda de técnicas especiales de aplicación y secado.

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

FABRICACIÓN DEL PAPEL Y DE RECUBRIMIENTOS DEL PAPEL

El recubrimiento del papel es un proceso en el que la estructura superficial del papel o cartón se mejora aplicando un recubrimiento mineral que posteriormente se seca. El proceso de recubrimiento es la aplicación de una suspensión de pigmento con soporte acuoso, que se une a la superficie mediante uno de los diversos aglomerantes. Se pueden añadir otros componentes del recubrimiento para obtener una reología adecuada, e impartir propiedades tales como brillo o resistencia al agua.

Un proceso de recubrimiento se puede dividir generalmente en tres fases diferentes: (1) preparación de la formulación del recubrimiento (conocido como color del recubrimiento), (2) aplicación del recubrimiento y (3) secado. Los principios generales de la formulación del recubrimiento del papel son muy bien conocidos. Además, cada fabricante de papel tiene sus propias recetas hechas a medida de sus requisitos específicos. Por lo tanto, no será posible dar una «receta» para un procedimiento de recubrimiento específico, tipo de recubrimiento o procedimiento de impresión. Sin embargo, una receta de formulación de recubrimiento genérico contiene 75-90% de pigmento (como por ejemplo arcilla, blanco satén, carbonato de calcio, dióxido de titanio, talco, hidróxido de aluminio, sulfato de calcio, sulfato de bario, productos sintéticos, etc.), 0,10-0,50% de agente dispersante, 0,05-0,30% de álcali, 5-20% de aglomerantes (como por ejemplo dispersiones poliméricas de estireno-butadieno, materiales acrílicos, poli(acetato de vinilo), almidón y derivados del almidón, proteínas tales como la caseína, soja) y 0 - 2% de co-

aglomerante (éteres de celulosa, poli (alcohol vinílico y solución o emulsión de poliacrilatos). Con frecuencia se añaden a la formulación de recubrimiento otros aditivos funcionales como por ejemplo lubricantes, agentes
 5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65

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

FLUIDOS QUE PRESTAN SERVICIO EN CAMPOS PETROLÍFEROS

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

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

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

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

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

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

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

Los tipos de fluidos de finalización y de rehabilitación se pueden catalogar en salmueras claras y exentas de sólidos, 10 salmueras modificadas en su viscosidad mediante polímeros con agentes densificantes/obturadores de los poros, y otros fluidos que incluyen fluidos de base acuosa, base oleosa, lodos de perforación convertidos, espumas. El criterio primario de selección para un fluido de finalización o de rehabilitación apropiado es la densidad. Las salmueras claras y exentas de sólidos son los fluidos más comúnmente usados, y se les modifica la viscosidad con polímeros (CMC/PAC, goma xantana, goma guar y derivados de la goma guar, y HEC) y pueden incorporar sólidos 15 que se pueden disolver más tarde, como por ejemplo carbonato de calcio soluble en ácido o sal de cloruro de sodio tamizado, a efectos de obturar los poros o proporcionar una densidad aumentada. Mientras que la HEC es el polímero más usado para los sistemas basados en la salmuera, la CMC/PAC y la goma xantana encuentran su aplicación en las salmueras basadas en sales monovalentes de baja densidad (hasta 1,44 kg/l).

20 La fracturación hidráulica se puede definir como el proceso en el que se aplica una presión de un fluido a la roca expuesta del yacimiento hasta que se produzca un fallo o una fractura. Después del fallo de la roca, una aplicación sostenida de la presión del fluido extiende la fractura hacia el exterior partiendo del punto de fallo. Esto puede conectar con las fracturas naturales existentes así como proporcionar un área de drenaje adicional desde el yacimiento. Al fluido usado para transmitir la presión hidráulica a la roca del yacimiento se le denomina fluido de 25 fracturación. Para impedir la fractura procedente del cierre cuando se para el bombeo, se añaden al fluido de fracturación agentes de sostén, tales como arena tamizada. El agente de sostén actúa como soporte para mantener abierta la fractura después del tratamiento y proporcionar una capacidad mejorada de la fractura para conducir el petróleo o el gas a través de la fractura hasta el sondeo.

30 Las HEC solubles en agua con HE-MS baja y sus derivados obtenidos en la presente invención se pueden usar en los campos petrolíferos como modificadores de la reología de los fluidos de servicio de base acuosa, con eficacia mejorada.

Fluidos que prestan servicio en ingeniería civil

35 Las aplicaciones en ingeniería civil incluyen perforación de túneles, construcción de muros pantalla, construcción de pilares, excavación de zanjas, perforación horizontal y perforación de pozos de agua. Estas aplicaciones se caracterizan, con frecuencia, por su proximidad a aglomeraciones en donde la regulación medioambiental está en vigor para minimizar cualquier clase de polución o contaminación. Los correspondientes puntos de trabajo se 40 caracterizan además por la disponibilidad, a pie de obra, de equipos de mezcla muy pobres para dispersar y disolver con eficacia los polímeros solubles en agua (WSP) (del inglés; water-soluble polymers). En las aplicaciones en ingeniería civil existe el deseo de suspensiones de polímeros que sean estables, medioambientalmente favorables y que cumplan todas las regulaciones de descarga.

45 Las HEC solubles en agua con HE-MS baja y sus derivados obtenidos en la presente invención se usan como modificadores de la reología en fluidos para aplicaciones en ingeniería civil que incluyen perforación de túneles, construcción de pilares, construcción de muros pantalla, perforaciones y dopado de bentonita.

COMPOSICIONES PARA CONSTRUCCIÓN/EDIFICACIÓN

50 Las composiciones para edificación, también conocidas como materiales de construcción, incluyen hormigón, cementos y adhesivos para baldosas, yesos de proyección, estucos basados en cemento y aglomerantes sintéticos, morteros premezclados, morteros aplicados manualmente, hormigón subacuático, cemento para el tratamiento de juntas, compuestos para el tratamiento de juntas, paneles de yeso, materiales para rellenar grietas, losas para 55 pavimentos, y morteros adhesivos. Estas composiciones son esencialmente cementos Portland, escayola o copolímeros vinílicos que contienen aditivos para impartir las características requeridas en diversas aplicaciones en la construcción.

El cemento para el tratamiento de juntas puede contener arcilla y mica, o puede estar exento de arcilla (es decir, 60 contener menos de 0,5%, en peso, de arcilla). Mientras que hubo un tiempo en que la cal fue el material preferido para controlar la proporción de agua en las composiciones para edificación, en el momento actual son los éteres de celulosa los más usados, debido a su contribución para mejorar las características de retención de agua y otras propiedades físicas tales como la facilidad de trabajar con ellos, la consistencia, el tiempo para poder operar, la pegajosidad, exudación, adherencia, el tiempo de fraguado y la incorporación de aire.

65

Las HEC solubles en agua con HE-MS baja y sus derivados obtenidos en la presente invención se usan como modificadores de la reología en las composiciones de materiales de construcción y edificación anteriormente mencionados.

5 **COMPOSICIONES FARMACÉUTICAS**

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

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

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

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

EJEMPLOS

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

50 PROCEDIMIENTOS PARA PREPARAR MUESTRAS

La tabla 1 muestra la descripción de los ejemplos individuales. Se cargó celulosa, agua y disolvente en una olla de reacción, burbujeada con nitrógeno, en las proporciones descritas en las diversas tablas. El reactor se dejó inerte con nitrógeno. Se añadió la sosa cáustica para alcanzar la proporción molar de álcali a AGU deseada (AC1) y la suspensión de celulosa alcalina y se mantuvo la temperatura a 20 °C durante aproximadamente 1 hora. Se añadió óxido de etileno a la mezcla de reacción. A continuación, se añadió ácido de forma continua durante el calentamiento de 30 minutos y se mantuvo 30 minutos a 60 °C para alcanzar la relación molar del álcali respecto a la AGU deseada (AC2). La temperatura se elevó a 100 °C y se mantuvo durante 60 minutos para completar la hidroxietilación. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se neutralizó con suficiente cantidad de ácido para neutralizar cualquier exceso de álcali. A continuación, se purificó el producto de HEC, se secó y se molió hasta el tamaño de partícula deseado.

Para HEC modificada, después de enfriar la mezcla de reacción de HEC hasta la temperatura ambiente, se añadió sosa cáustica para lograr la relación molar de álcali/AGU deseada para la modificación (ACM). Se cargaron los agentes modificadores. Cuando la modificación era hidrófoba, el reactor se calentó a 115 °C y se mantuvo la

temperatura durante 2,5 horas. Cuando la modificación era aniónica o catiónica, el reactor se calentó a 60 °C y se mantuvo la temperatura durante 2,5 horas. Tras completar la reacción de modificación, se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se neutralizó con suficiente cantidad de ácido para neutralizar cualquier exceso de álcali. Se purificó luego el producto, se secó y se molió hasta el tamaño de partícula deseado.

5

Tabla 1: Descripciones de preparación de la muestra

EJ.	Celulosa inicial ^A	Cell. Hueso seco (g)	IPA (g) ^B	Tipo de ácido y concentración	H ₂ O: AGU ^C	NaOH: AGU ^D AC1	NaO H: AGU AC2	NaO H: AGU ACM	OE (g)	HMF (g)	Agente catiónic o o aniónic o (g)
EJ. 1	II	58	667	45% acético en IPA	16,7	1,74	0,20	-	33,3	-	-
EJ. 2	II	58	667	50% acético en IPA	16,7	1,74	0,08	-	31,7	-	-
EJ. 3	II	58	667	50% acético en IPA	16,7	1,74	0,08	0,08	31,5	Butilo GE ^E 5,8	-
EJ. 4	II	58	667	50% acético en IPA	16,7	1,74	0,08	0,73	31,6	-	SCA ^G 16
EJ. 5	II	58	667	50% acético en IPA	16,7	1,74	0,08	0,73	31,9	-	60% Cuat 188 ^H 5,94
EJ. 6*	II	58	667	50% acético en IPA	16,7	1,74	0,08	-	23,9	-	-
EJ. 7 Ejemplo de pintura	I	58	667	50% acético en IPA	16,7	1,74	0,08	-	38,1	-	-
EJ. 8	I	58	667	50% acético en IPA	16,7	1,74	0,08	-	31,6	-	-
EJ. 9	IV	58	667	50% acético en IPA	16,7	1,74	0,08	-	38,0	-	-
EJ. 10	III	58	67	45% acético en IPA	16,7	1,74	0,20	-	35,0	-	-
EJ. 11	III	58	667	50% acético en IPA	16,7	1,74	0,08	-	30,2	-	-
EJ. 12	I	58	667	35% acético en IPA	16,7	1,74	0,40	-	42,2	-	-
EJ. 13	I	58	667	45% acético en IPA	16,7	1,74	0,20	-	32,5	-	-
EJ. 14	I	58	667	45% acético en IPA	16,7	1,74	0,20	-	38,8	-	-
EJ. 15	I	58	667	50% acético en IPA	16,7	1,74	0,04	-	47,8	-	-

Ejemplos 1-6 y ejemplo de referencia 6

- Las HEC que tienen una HE-MS entre 0,7 y 1,3, alta solubilidad en agua, y una relación de trómeros no sustituidos inferior a 0,21 son la base de esta invención. Las propiedades de las HEC de los ejemplos 1-5 de esta invención se muestran en la tabla 2. La tabla 1 describe cómo las HEC con baja hidroxietilación se preparan abriendo completamente la fibra de celulosa con un nivel de sosa cáustica inicial alto (AC1) y luego «amortiguando» continuamente hasta un nivel de sosa cáustica bajo (AC2) durante la reacción. Este procedimiento lleva a una sustitución más uniforme a fin de lograr una alta solubilidad en agua con HE-MS baja. Los ejemplos 1-5 de la tabla 2 tienen una relación de trómeros no sustituidos (U3R) inferior a 0,12 indicativa de una estructura muy uniforme y una solubilidad en agua superior al 90%. El ejemplo de referencia 6 describe una HEC con HE-MS de 0,7, que tiene un 100% de solubilidad en agua, mientras que la U3R es de 0,26, lo que establece el límite inferior de HE-MS de la invención.
- En la tabla 2 también se muestran las propiedades de las Natrosol HEC comerciales con HE-MS en el intervalo de 1,5 a 1,8. Las HEC comerciales con HE-MS en el intervalo de 0,7 a 1,3 no están disponibles debido a la mala solubilidad en agua y potencia de aumento de viscosidad. En las HEC de la invención, se logran una solubilidad en agua y unas relaciones de trómeros no sustituidos sin precedentes con una HE-MS significativamente inferior. Los ejemplos 3-5 demuestran que la modificación adicional con reactivos hidrófobos, catiónicos y aniónicos es factible.

Tabla 2 - HEC soluble en agua con baja HE-MS y sus derivados

Ejemplo	HE-MS	Derivado	1% viscosidad Viscosidad (cP) (mPa·s)	Solubilidad	Relación de trómeros no sustituidos U3R
Ejemplo 1	1,2	-	244-2%	94	0,075
Ejemplo 2	1,0	-	191-2%	99	0,110
Ejemplo 3	1,0	Butilo 0,6%	227-2%	95	0,079
Ejemplo 4	0,9	Carboximetil DS 0,23	105-2%	95	N/A
Ejemplo 5	0,9	Cuat 1,5 %	221-2%	95	0,119
Ejemplo 6*	0,7	-	24.200-2%	100	0,260
Natrosol comparativo 150GXR	1,5	-	200-2%	94	0,191
Natrosol comparativo 150GBXR	1,6	-	185-2%	97	0,031
Natrosol comparativo 180GXR	1,8	-	325-2%	93	0,167
Ejemplo 7	1,1	-	24.860	94	0,070
Ejemplo 8	0,9	-	24.360	92	0,102
Ejemplo 9	1,1	-	10.680	93	0,088
Ejemplo 10	1,3	-	5.280	95	0,099
Ejemplo 11*	0,9	-	4.860	90	0,142
Ejemplo 12*	1,3	-	10.100	98	0,161
Ejemplo 13	1,1	-	27.200	95	0,102
Ejemplo 14*	1,0	-	32.100	90	0,180
Ejemplo 15	0,8	-	29.600	95	0,119

* Ejemplo de referencia

Ejemplos 7-15

Los ejemplos 7-15 demuestran que el procedimiento de síntesis se puede realizar en una amplia gama de celulosa inicial, desde borras de algodón a pulpas de madera, a fin de generar una familia de productos HEC solubles en agua con HE-MS de baja.

Los ejemplos 7, 8 y 12-15 muestran que las HEC solubles en agua con HE-MS baja y peso molecular alto producidas a partir de borra de algodón tienen, al 1% en peso, viscosidades Brookfield (eje, 3, 3 rpm, a 25 °C) de hasta 32.000 mPa·s (cps) (320 g/cm·s). Las HEC de alto peso molecular que se pueden conseguir comercialmente, tales como los productos comercializados con las marcas de fábrica Natrosol 250 HHBR y HHR, Natrosol HI-VIS, Cellosize QP 100 MH y Tylose H 200000 YP2, tienen normalmente viscosidades, al 1% en peso, en el intervalo de 4.500-6.000 mPa·s (cps) (45-60 g/cm·s).

Ejemplo 16

Recubrimientos arquitectónicos

5 La HEC soluble en agua con HE-MS baja presenta una eficacia potenciada del espesamiento en aplicaciones de recubrimientos arquitectónicos. El ejemplo 7 y Natrosol 250HHR se evaluaron en la formulación de pintura lisa Ucar Latex 379G 70-PVC que se muestra: El novedoso espesante resultó ser un 30% más eficaz que el 250HHR manteniendo al mismo tiempo propiedades de pintura similares según se muestra en la tabla 3.

10 Formulación de Ucar Latex 379G 70-PVC

	Pintura de base	gramos/13.000 g
	Molido de pigmento	
	Agua	2.521 g
	Nuosept 95	32,4
15	Dispersante Tamol 731A	64,7
	Igepal CO-660	31,0
	Igepal CO-897	43,6
	AMP-95	14,1
	Propilenglicol	182,9
20	Rhodine 640	14,1
	Agua, discrecional,	1.407
	Ti-Pure R-931 TiO ₂	1.055
	Arcilla ASP NC	2.814
	Carbonato de calcio blanco ECC #10	2.110
25	Sílice Celite 281	352
	-Disperso a Hegman de 4 a 5 -	
	Bajada	
	-Todos con agua a discreción-	
	Ucar Latex 379G	2.079
30	Texanol	11,1
	Antiespumante PA-454	26,7
	Propilenglicol	140,7
	Total	13.000 g
	Pinturas espesadas	
35	Pintura de base	220 g
	Solución espesante + agua a 95 KU	50
	Total	270 g
	pH, inicial (objetivo 8,5)	
	Densidad, kg/100 l (l b/100 gal)	1,35 (11,3)
40	Sólidos, peso %	47,8
	Volumen %	29,3
	PVC, % 69,9	

Tabla 3: Propiedades de pintura Ucar Latex 379G 70-PVC

Espeante	Conc. espeante (% en peso)	Viscosímetro tipo Stormer (KU) Inicial/ Durante la noche	HSV (Poise) (0,1 Pa·s)	Desprendimiento	Nivelado	Ocultación
Natrosol 250HHR	0,43	100/100	0,6	8	5	0,984
Ejemplo 7	0,33	100/100	0,6	8	4	0,983

Ejemplo 17

Fluidos de finalización y de rehabilitación

50 Las HEC de la invención presentan un novedoso espesamiento de salmueras pesadas. Los fluidos de finalización están compuestos por una diversidad de salmueras de diferente salinidad, caracterizadas por una densidad de 1,0 kg/l (8,5 ppg [libras por galón]) para el agua de mar hasta 2,3 kg/l (19,2 ppg) para las salmueras pesadas que contienen sales de bromuro de calcio y de cinc. La HEC estándar de alta densidad se usa comúnmente como un agente que modifica la viscosidad para las salmueras que oscilan entre 1,1-1,6 kg/l (9-13 ppg). En la actualidad no hay un agente eficaz que modifique la viscosidad para salmueras pesadas con una densidad que oscile entre 1,7 kg/l (14 ppg) (CaBr₂) y 2,3 kg/l (19,2 ppg) (ZnBr₂/CaBr₂). Estas salmueras tienen un nivel muy bajo de contenido de agua libre disponible y, por lo tanto, no promueven la hidratación óptima de las HEC estándar. Estas salmueras se caracterizan por un pH muy bajo (pH < 1 para ZnBr₂/CaBr₂).

Se evaluaron los ejemplos 13 y 15 de HEC de la invención en 4 sistemas de salmuera diferentes (agua dulce, agua saturada con sal, CaBr₂ y ZnBr₂/CaBr₂) al 0,57% en peso. Se compararon estos con una HEC estándar ampliamente usada en fluidos de finalización (Natrosol HI-VIS). Se midieron las propiedades de viscosidad y de pérdida de fluidos después de un envejecimiento estático durante una noche a temperatura ambiente. Los resultados detallados se presentan en las tablas 4-a a 4-d.

Los ejemplos 13 y 15 de la invención mostraron un espesamiento excepcional en las soluciones de salmueras pesadas, de alta densidad (caracterizada por la baja actividad del agua) según se detalla mediante las altas viscosidades aparentes (A.V.) y los valores de producción (V.P.) que se desarrollaron en estos sistemas (tablas 4 c-d). Por el contrario, el HI-VIS comercial no se puso en solución en estos sistemas de baja actividad del agua. Además, en los ejemplos de HEC de la invención se desarrolló una reología básica apreciable como se refleja en las lecturas del dial 6 y 3 rpm de un Fann y mostraron valores apropiados de pérdida de fluidos.

Entre las muestras de HEC solubles en agua con HE-MS baja, el ejemplo 15 proporcionó una excelente eficacia de espesamiento en todos los sistemas (agua dulce, agua de mar y salmueras de alta densidad). Las soluciones obtenidas con este ejemplo de invención fueron tan viscosas en las salmueras pesadas que la lectura de la viscosidad estaba fuera de escala, lo que sugiere un agente de viscosidad extremadamente versátil y eficaz para una variedad de soluciones.

20

Tabla 4-a: Rendimiento de pérdida de fluidos/reología de distintas muestras de HEC en agua desmineralizada

Sistema de fluidos		Muestra	Final	Fann DR		Reología		Pérdida de fluidos (ml)	
Salmuera	Densidad (kg/l)			6 rpm	3 rpm	V.A. (cPs) mPa·s	V.P. (cPs) mPa·s		Yv (*) (Lb/100ft2)
Agua	7,3 (8,3 ppg [0,99 g/cm3])	Ref. Ejemplo de HEC de la invención 13	Ph desp. Ag. 11,1	11	3 rpm	51	22	288 (59)	45
	1,0 (1,0 g/cm3)	Ejemplo de HEC de la invención 15	10,8	20	13	63	24	381 (78)	90
		Natrosol HI-VIS	10,1	12	.8	45	19	254 (52)	31

Tabla 4-b: Rendimiento de pérdida de fluidos/reología de distintas muestras de HEC en 36% de solución NaCl

Sistema de fluidos		Muestra	Final	Fann DR		Reología		Pérdida de fluidos (ml)	
Salmuera	Densidad (kg/l)			6 rpm	3 rpm	V.A. (cPs) mPa·s	V.P. (cPs) mPa·s		Yv (*) (Lb/100ft2)
Sal saturada (36% NaCl)	1,2 (12,0 ppg [1,19 g/cm3])	Ref. Ejemplo de HEC de la invención 13	Ph desp. Ag. 10,5	2	3 rpm	21	16	49 (10)	14
	8,1 (8,1 g/cm3)	Ejemplo de HEC de la invención 15	10,3	10	6	58	27	312 (64)	21
		Natrosol HI-VIS	10,2	11	7	55	26	283 (58)	31

(*) = kg/100 m²

Tabla 4-c: Rendimiento de pérdida de fluidos/reología de distintas muestras de HEC en salmuera CaBr₂

Sistema de fluidos		Muestra	Final	Fann DR		Reología			Pérdida de fluidos (ml)
Salmuera	Densidad (kg/l) pH inicial			6 rpm	3 rpm	V.A. (cPs) mPa·s	V.P. (cPs) mPa·s	Yv (*) (Lb/100ft ²)	
CaBr ₂	1,7 kg/l (14,5 ppg [1,73 g/cm ³]) 7,43	Ref.	Ph desp. Ag.	3 rpm	63	140	752 (154)	28	
		Ejemplo de HEC de la invención 13	7,5	52	38	Fuera de escala			
		Ejemplo de HEC de la invención 15	7,6	64	66	Fuera de escala		16	
No fue completamente en la solución		Natrosol HI-VIS	7,7	7	4,4	49	161 (33)	Apagado	

Tabla 4-d: Rendimiento de pérdida de fluidos/reología de distintas muestras de HEC en salmuera ZnBr₂/CaBr₂

Sistema de fluidos		Muestra	Final	Fann DR		Reología			Pérdida de fluidos (ml)
Salmuera	Densidad (kg/l) pH inicial			6 rpm	3 rpm	V.A. (cPs) mPa·s	V.P. (cPs) mPa·s	Yv (*) (Lb/100ft ²)	
ZnBr ₂ /CaBr ₂	2,3 kg/l (19,2 ppg [2,3 g/cm ³]) 0,79	Ref.	Ph desp. Ag.	3 rpm	147	108	138	147	
		Ejemplo de HEC de la invención 13	1,4	104	85	Fuera de escala			
		Ejemplo de HEC de la invención 15	1,2	130	108	Fuera de escala		138	
		Natrosol HI-VIS	1,2			No fue completamente en la solución			

(*) = kg/100 m²

Cementación de pozos petrolíferos

- La HEC soluble en agua con HE-MS baja muestra excepcionales propiedades de pérdida de fluidos a alta temperatura y en presencia de alta concentración de sal. La cementación de pozos petrolíferos es el procedimiento de mezclar una suspensión de cemento, agua y aditivos, y bombearlos hacia abajo a través de un encofrado metálico hacia puntos críticos en el espacio anular entre la pared del pozo y el exterior del encofrado. En las suspensiones de cemento se incorporan aditivos para proporcionar diversas propiedades funcionales, tales como establecer un control del tiempo, reducir la fricción, modificar la densidad de la suspensión, unir el cemento y controlar la pérdida de fluidos. Entre estas propiedades, el control de la pérdida de fluidos es una cuestión fundamental, especialmente difícil de controlar en condiciones de entorno severas, tales como alto contenido de sal y alta temperatura. Para prevenir la deshidratación temprana de las suspensiones de cemento y los problemas relacionados, se añaden aditivos de control de pérdida de fluidos para ayudar a mantener la integridad de las propiedades diseñadas de la suspensión.
- 15 Actualmente se usa una amplia variedad de aditivos de control de pérdida de fluidos en la formulación de las suspensiones de cemento en función del entorno del pozo de petróleo. Para las operaciones de temperatura media, los materiales celulósicos, tales como carboximetilhidroxietilcelulosa (CMHEC) e hidroxietilcelulosa (HEC) son los aditivos de pérdida de fluidos más utilizados comúnmente. Entre los celulósicos, se prefieren los de bajo peso molecular para lograr un buen equilibrio entre el control de la pérdida de líquidos y las propiedades reológicas, al permitir una mayor flexibilidad de la dosis de polímero en diferentes condiciones de funcionamiento. Aunque estos polímeros proporcionan un control de pérdida de fluidos aceptable bajo condiciones de funcionamiento moderadas, no son satisfactorios en ambientes con alta temperatura y concentración de sal. Por lo tanto, existe una necesidad de mejorar los aditivos de control de pérdida de fluidos en una amplia gama de condiciones de funcionamiento.
- 25 De forma sorprendente, se ha descubierto que las HEC de bajo peso molecular con HE-MS baja y alta solubilidad reducen significativamente la pérdida de fluidos en los cementos de pozos petrolíferos. Las HEC de la invención muestran una tolerancia excepcional a la temperatura excepcional y la sal frente a HEC de grado de cementación estándar disponible comercialmente (Natrosol 180 GXR, disponible en Aqualon Company). Por otra parte, la HEC de butilo modificado soluble en agua con HE-MS baja del ejemplo 3 presenta un mejor rendimiento que cualquier otras muestras comparativas.

Los ejemplos 2 y 3 de la invención y el Natrosol 180 GXR se evaluaron en la formulación de suspensión de cemento mostrada que contiene 0 y 18% de sal (basado en contenido de agua). La densidad de la suspensión fue de aproximadamente 1,89-1,94 kg/l (15,8-16,2 ppg). El rendimiento de la pérdida de fluidos se midió a temperaturas moderadas y altas, 27 °C (80 °F) y 82 °C (180 °F), respectivamente.

Composición de formulación de suspensión de cemento

Ingredientes	Tipo	Peso (g)
Cemento	Dyckerhoff Red label	600
Dispersante	Lomar D	3,3
Aditivo para pérdida de fluidos	HEC	2,7
Agua	Destilado	264
Sal	NaCl	0 47,5 (18% de peso base en agua)
Retardador	Lignosulfonato de calcio	0 (27 °C) (80 °F) 1,2 (82 °C) (180 °F)

- 40 La tabla 5 demuestra el rendimiento superior de los ejemplos 2 y 3 de la invención. El control de pérdida de fluidos proporcionado por los ejemplos de la invención se ve menos afectado por la temperatura y la sal que una HEC estándar. Los ejemplos de la invención muestran un rendimiento excepcional a 80 °C (180 °F) con un 18% de sal. Bajo estas condiciones extremas, el rendimiento de pérdida de fluido de los ejemplos 2 y 3 son entre 10 y 20 veces mejor que con HEC comercial.

45

Tabla 5: Propiedades del control de pérdida de fluidos del Instituto Americano del Petróleo (API)

Muestra	MS	Modificación C-4	Pérdida de fluidos a 27 °C (80 °F)		Pérdida de fluidos a 82 °C (180 °F)	
			Sin NaCl	Con 18% de NaCl	Sin NaCl	Con 18% de NaCl
HEC 180GXR	1,8	0	30 ml	224 ml	54 ml	766 ml
Ejemplo de la invención 2	1,0	0	24 ml	144 ml	49 ml	62 ml
Ejemplo de la invención 3	1,0	0,56%	23 ml	127 ml	46 ml	37 ml

5 Papel

La HEC soluble en agua con HE-MS baja es un espesante y agente de retención de agua altamente eficaz en recubrimientos de papel. En los ejemplos 1 y 2 de HEC de la invención, se evaluaron las muestras comerciales Aqualon 7L1T CMC y Natrosol 250GR como espesantes y agentes de retención de agua en la formulación de recubrimientos de papel, como se muestra a continuación. La cantidad de modificador de la reología necesaria para mantener la viscosidad Brookfield a 1500 +/-50 mPa·s (cps) ($15 \pm 0,5$ g/cm·s), la pérdida de agua, y la viscosidad Hércules de alto cizallamiento, se muestra en la tabla 6. Los ejemplos 1 y 2 de HEC solubles en agua con HE-MS baja la HEC 250GR tienen pesos moleculares y viscosidades de solución similares; sin embargo, los productos de HEC soluble en agua con HE-MS baja tienen una eficacia de dosificación significativamente mayor que la HEC 250GR (hasta un 50% más eficaz) mientras que mantiene su tasa de pérdida de agua baja. Además, los ejemplos 1 y 2 tienen mucha menor pérdida de agua y una mayor eficacia de dosificación que el Aqualon 7L1T CMC.

Formulación de un recubrimiento de papel

	Partes
HC 60*	60
HC 90*	40
Látex Dow 620 SB	12
Estearato cálcico	1,00
Dispex N-40 (agente dispersante)	0,25
Sólidos (%)	68+/-0,5
Viscosidad (mPa·s) (cps):	1500 mPa·s (1500 cps) (15 g/cm·s) a ambiente
Modificador de reología	Aqualon CMC7L1T, HEC 250GR, ejemplos 1 y 2 de la invención

20

* Molido de carbonato de calcio (hidrocarburo) de OMYA Inc.

Tabla 6: Propiedades del recubrimiento de papel

25

Espesante	HE-MS o DS	2% de viscosidad (cPs) (mPa·s)	Espesante de partes/ 100 partes relleno	Pérdida de agua (g/metro cuadrado, 0,6 Bar/1 min)	Reología de alto cizallamiento 1° pase 2400/4400 RPM	Reología de alto cizallamiento 2° pase 2400/4400 RPM
Natrosol HEC 250G	2,5	300	0,75	91	84/56	54/48
Aqualon 7L1T CMC	0,7	100	0,99	168	42/34	34/30
Ejemplo de la invención 1	1,2	244	0,50	96	66/50	55/46
Ejemplo de la invención 2	1,0	191	0,55	101	66/51	52/45

Ejemplo 20Construcción

30

La HEC soluble en agua con HE-MS baja muestra una viscosidad potenciada en compuestos para el tratamiento de juntas. El ejemplo 9 y el producto Natrosol 250HHR se evaluaron como espesantes al 0,30% en peso en una

formulación de un compuesto de uso general para el tratamiento de juntas, como se describe a continuación. La tabla 7 muestra que la formulación que contiene la HEC del ejemplo de la invención fue más eficaz (mayor viscosidad del compuesto para el tratamiento de juntas) mientras que mantenía buenas propiedades de adherencias, facilidad de trabajo y formación de cráteres.

5

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

Ingredientes	Proveedor	% en peso
Molido de CaCO ₃	Georgia White #9	61
Arcilla Attapulgite	Gel B, Milwhite	2,0
Mica	4-K, Oglebay Norton	3,00
Dispersión de látex	Látex EVA o PVA (véase la Nota 1)	2,5
Propilenglicol	Aldrich	0,35
Biocida	Trosan 174, Troy chemical	0,05
Despumador	Foamaster PD1WD, Cognis	0,02
Espesante		0,30
Agua	Agua del grifo	30,6
Total		100

Tabla 7: Propiedades de compuestos de uso general para el tratamiento de juntas

10

Espesante	Viscosidad de compuestos de uso general para el tratamiento de juntas (Unidades Brabender)	Adherencia	Formación de cráteres (1-10) Mejor es 10
250HHXR Commercial HEC	480	100%	7
Ejemplo de la invención 9	500	100%	8

Ejemplo 21

Cuidado personal

15

La HEC soluble en agua con HE-MS baja muestra una mayor viscosidad en formulaciones para el cuidado personal. Se compararon la hidroxietilcelulosa Natrosol®, tipo 250 HHR y el ejemplo 8 de HEC soluble en agua con HE-MS baja a 0,7% en peso para ver la eficacia del espesamiento en una formulación para el acondicionador de cabello que se muestra a continuación.

20

Acondicionador del cabello

90,94 g Agua desionizada
00,70 g Polímero espesante (Natrosol® 250HHR, ejemplo 2 de HEC)

25

02,00 g Alcohol cetílico
00,50 g Cloruro de potasio
02,00 g Miristato de isopropilo

Según se requiera - ácido cítrico para ajustar el pH

Según se requiera - hidróxido de sodio para ajustar el pH

30

00,50 g Germaben II

Procedimiento:

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

La viscosidad de la formulación del acondicionador que contiene la HEC soluble en agua con HE-MS baja del ejemplo 8 fue de 3.730 mPa·s (cps) (37,30 g/cm·s) en comparación con el control que contiene el Natrosol® 250HHR de 910 mPa·s (cps) (9,1 g/cm·s), una mejora de 4 veces.

45

Ejemplo 22

Cuidado oral - Geles de disolvente magro

5

Las HEC solubles en agua con HE-MS baja forman geles fuertes en disolventes magros a diferencia de otras HEC comerciales de alto peso molecular. Existe la necesidad de viscosificantes eficaces y agentes gelificantes para aplicaciones de cuidado personal y oral que funcionen bien en composiciones de baja actividad de agua, como las soluciones de disolventes magros e hidroalcohólicos. Los disolventes magros son la base de las formulaciones de pastas de dientes y son típicamente una mezcla de agua y un disolvente orgánico miscible, como sorbitol o glicerol.

10

A menudo los polímeros hidrofílicos tienen dificultades de hidratación completa en estas soluciones magras de manera similar a las soluciones con altos niveles de sal, ya que hay menos agua accesible para el polímero.

Se ha descubierto que estas muestras de HEC solubles en agua con HE-MS baja actúan como agentes gelificantes eficaces en soluciones de glicerol-agua, a diferencia de las HEC comerciales. Las soluciones de 1% en peso de los ejemplos de referencia 12 y 14 y el Natrosol 250 HHX se prepararon en agua. Estas tres muestras tienen un peso molecular similar. Tras la dilución de las muestras de HE-EM baja con glicerol al 0,5% en peso, los geles elásticos se desarrollan en el transcurso de un par de días. Las muestras no alteradas de los geles no mostraron sinéresis significativa en el transcurso de 3 semanas. Este comportamiento es diferente a cualquiera de nuestros materiales de Natrosol HEC estándar que producen soluciones de flujo libre en ambas condiciones.

15

20

La evaluación visual de la calidad de la solución al 0,5% en peso y la viscosidad de cizallamiento cero para las tres HEC probadas se enumeran en la tabla 8. El comportamiento distintivo de las muestras de HEC con HE-MS baja es particularmente evidente cuando se comparan viscosidades de cizallamiento cero en soluciones de glicerol-agua al 50:50. Los ejemplos de referencia 12 y 14 revelan viscosidades de solución que son entre 6 y 10 veces mayores de lo esperado. Además, los perfiles reológicos son indicativos de geles elásticos con puntos de fluencia.

25

El montaje no es instantáneo, pero tardan algún tiempo (días u horas) en formarse. Esto es útil en aplicaciones de cuidado personal, tales como formulaciones de pasta de dientes, en las que la capacidad de bombear fácilmente un material en envases de uso final es deseable mediante el espesamiento in situ después del envasado final. El desarrollo de una tensión de fluencia es también ventajoso en la suspensión de ingredientes sólidos. Es importante señalar que todas las operaciones descritas en el presente se realizaron sin calentamiento o cambios drásticos en la solución de pH. Las tecnologías de competencia para el desarrollo de una tensión de fluencia, tales como carragenina (calentamiento/enfriamiento) o carbómero sintético (control del pH) emplean esas estrategias, lo que puede ser incompatible con otros ingredientes de la formulación.

30

35

Para desarrollar el carácter de tipo gel observado con estos sistemas, se realizó la disolución inicial del polímero en un disolvente fuerte (es decir, agua), seguido de la dilución con un no disolvente, como se describe anteriormente. El uso de glicerol:agua al 50:50 es un ejemplo de esto. La sustitución del glicerol con cualquier codisolvente miscible en agua (por ejemplo, alcoholes) debería proporcionar un comportamiento similar.

40

Tabla 8: Apariencia y viscosidad de cizallamiento cero de HEC al 0,5% en peso en agua y soluciones de glicerol:agua al 50:50

Muestra	HE-MS	Disolvente	Viscosidad de cizallamiento cero (Pa.s)	Apariencia de la solución a las 48 horas
Natrosol 250HHX	2,4	Agua	0,43	Fluido transparente
Ejemplo 12*	1,3	Agua	0,49	Fluido transparente
Ejemplo 14*	1,0	Agua	0,90	Fluido transparente
Natrosol HHX	2,4	Glicerol:agua	3,2	Fluido transparente
Ejemplo 12*	1,3	Glicerol:agua	20,9	Gel transparente
Ejemplo 14*	1,0	Glicerol:agua	33,9	Gel fuerte transparente

45

* Ejemplo de referencia

Ejemplo 23

50 Cuidado del hogar

La HEC soluble en agua con HE-MS baja muestra excelentes capacidades espesantes en una formulación común para el cuidado del hogar. La hidroxietilcelulosa Nafrosol® de tipo 250HHR CS y la HEC soluble en agua con HE-MS baja del ejemplo 8 se evaluaron al 0,2% en peso para comprobar su compatibilidad, eficacia espesante y transparencia en un limpiador de uso general. La tabla 9 muestra que el ejemplo 8 espesa el limpiador de uso general casi 2,5 veces más que el Natrosol® 250HHR CS, que tiene un peso molecular similar. Además, la

55

transparencia se mantiene elevada, lo que indica compatibilidad con este limpiador doméstico.

Procedimiento:

- Se añadieron 20 g de una solución de polímero del 1% en peso a 80 g del limpiador de uso general Lysol (pH 8). La viscosidad del producto final se midió usando el viscosímetro Brookfield LVT una vez que el producto había sido acondicionado durante al menos dos horas a 25 °C. La transparencia del producto se midió a 600 nm con un espectrofotómetro. Las mediciones de transparencia se presentan en % de transmitancia (% T) siendo el 100% una transparencia perfecta.

10 **Tabla 9: Viscosidad y transmitancia de la HEC al 0,2% en peso en el limpiador de uso general Lysol**

Espesante	HE-MS	Viscosidad mPas (cPs)	T (%)
Control - Sin polímero	-	9	96,9
Ejemplo de la invención 8	0,9	44	96,0
Natrosol 250HHR CS	2,5	18	98,9
Limpiador de uso general Lysol según recepción	-	3	99,0

Ejemplo 24

15 Composiciones farmacéuticas

- Los excipientes de HEC soluble en agua con HE-MS baja proporcionan una dureza de comprimidos superior. La HEC se usa en la industria farmacéutica como un excipiente para proporcionar una barrera de difusión hinchable en aplicaciones de liberación controlada. La matriz del gel conforma los límites de la difusión de los fluidos acuosos hacia dentro de un sistema y de los ingredientes activos disueltos fuera del sistema.

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

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

- Según la presente invención, se hace uso de material de HEC soluble en agua con HE-MS baja, que es muy compresible para elaborar directamente comprimidos compresibles que se usan en aplicaciones de compactación, tales como comprimidos de liberación sostenida para aplicaciones agrícolas, domésticas y farmacéuticas.

- La tabla 10 muestra la resistencia de las pastillas de polímero puro (con un 1% de ácido esteárico para lubricación) hechas de HEC con HE-MS baja y Natrosol 250 HHX Pharm HEC comercial. La HEC soluble en agua con HE-MS 1,1 consigue un aumento de 9 veces la dureza, comparada con el Natrosol 250 HHX Pharm regular. En una típica formulación de liberación modificada, estos materiales mostraron todos ellos un excelente comportamiento de compresión directa y de cinética de liberación de fármacos, comparados con el Natrosol 250 HHX Pharm comercial.

Tabla 10: Dureza de pastillas con un 99% en peso de HEC con 1% en peso de ácido esteárico

HEC soluble en agua.	HE-MS	Viscosidad de solución al 1% en peso (cps)	Diámetro de partícula promedio (µm)	Dureza de comprimido (kP)
Ejemplo de la invención 13	1,1	27.200	121	24,6
Natrosol 250 HHX	2,4	3.950	105	2,7

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento en suspensión para la fabricación de una composición que comprende hidroxietilcelulosa (HEC) que tiene grupos hidroxietilo que están uniformemente distribuidos sobre la cadena principal de celulosa en la que la solubilidad en agua es superior al 90% y la sustitución molar de hidroxietilo (HE-MS) se encuentra en el intervalo de 0,7 a 1,3, comprendiendo dicho procedimiento
- 5
- A) mezclar y hacer reaccionar celulosa, agua y un álcali en un disolvente orgánico durante un tiempo suficiente y a una temperatura suficiente para formar una mezcla de celulosa alcalina, en la que la relación molar del agua respecto a la glucosa anhidra (AGU) se encuentra en el intervalo de 5 a 35 y la relación molar del álcali respecto a la AGU es superior a 1,6,
- 10
- B) añadir una cantidad suficiente de óxido de etileno para producir la deseada HE-MS,
- 15
- C) añadir una cantidad suficiente de ácido de forma continua para reducir la relación molar del álcali respecto a la AGU a menos de 0,4 y preferentemente más de 0,04, al tiempo que se hace reaccionar el óxido de etileno con la celulosa alcalina a una temperatura suficiente y durante un tiempo suficiente para formar un producto de HEC soluble en agua con una sustitución molar de hidroxietilo en el intervalo de 0,7 a 1,3 y una relación de trímeros no sustituidos (U3R) igual o inferior a 0,21.
- 20
2. El procedimiento en suspensión de la reivindicación 1, en el que el disolvente orgánico se selecciona entre el grupo compuesto por etanol, isopropanol, terc-butanol, acetona, metil-etil-cetona y dimetoxietano y mezclas de los mismos.
- 25
3. El procedimiento en suspensión de la reivindicación 1, en el que el álcali se selecciona entre el grupo que compuesto por hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y mezclas de los mismos.
4. El procedimiento en suspensión de la reivindicación 1, en el que la celulosa se selecciona entre el grupo compuesto por borras de algodón, pulpas de madera y mezclas de los mismos.
- 30
5. El procedimiento en suspensión de la reivindicación 1, en el que la composición de HEC se hace reaccionar adicionalmente con al menos otro reactivo derivatizante para formar una composición de hidroxietilcelulosa modificada.
- 35
6. El procedimiento en suspensión de la reivindicación 5, en el que el reactivo derivatizante se selecciona entre el grupo compuesto por compuestos orgánicos no iónicos, catiónicos, aniónicos y mezclas de los mismos.
7. El procedimiento en suspensión de la reivindicación 6, en el que los compuestos orgánicos se seleccionan entre el grupo compuesto por haluros, epóxidos, éteres glicidílicos, ácidos carboxílicos, isocianatos y mezclas de los mismos.
- 40
8. El procedimiento en suspensión de las reivindicaciones 1 o 5, en el que la HEC o la composición de HEC modificada se hace reaccionar adicionalmente con un agente reductor de viscosidad.
- 45
9. El procedimiento en suspensión de la reivindicación 8, en el que el agente reductor de viscosidad se selecciona entre grupo compuesto por peróxidos, persulfatos, perácidos, enzimas celulolíticas, sales de oxo-haluro de acilo, oxígeno y ozono.

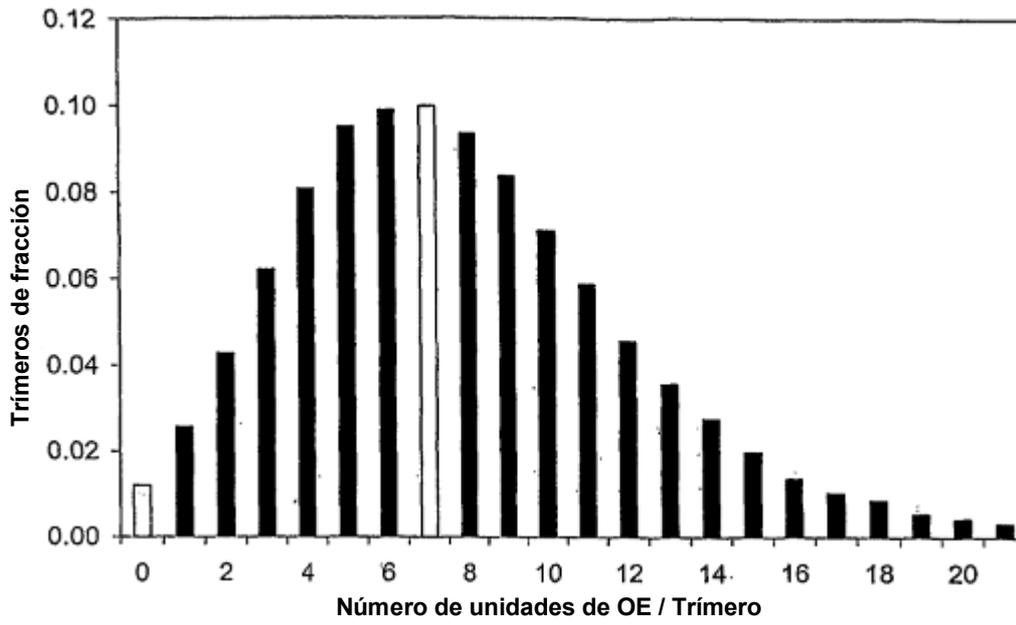


Figura 1