



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 798**

51 Int. Cl.:
C08B 11/00 (2006.01)
C08B 11/20 (2006.01)
C08B 31/00 (2006.01)
C08B 31/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05002076 .7**
86 Fecha de presentación : **02.02.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1574522**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de éteres modificados de celulosa o de almidón hinchables.**

30 Prioridad: **03.02.2004 DE 10 2004 005 364**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

73 Titular/es: **Helmut Körber**
Friedenstrasse 23
06114 Halle/S., DE

72 Inventor/es: **Körber Helmut y**
Pieschel Friedemann

74 Agente: **Tomás Gil, Tesifonte Enrique**

ES 2 290 798 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 290 798 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de éteres modificados de celulosa o de almidón hinchable.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de éteres de celulosa o de almidón hinchables, modificados mediante tratamiento de éteres de celulosa o de almidón solubles en agua al menos parcialmente con un agente reticulador.

10 Los éteres de celulosa o de almidón que forman soluciones hinchables o viscosas han conseguido ya una gran importancia en diferentes campos de aplicación.

15 A través de la elección del peso molecular apropiado de los almidones o celulosas iniciales y el tipo y grado de sustitución de los grupos de éteres se puede influir sobre la hinchabilidad o viscosidad de las soluciones acuosas de las sustancias citadas. Las sustancias hinchables, de manera comparable a los superabsorbentes conocidos sobre base de ácido poliacrílico, entonces no son accesibles. A expensas de la hinchabilidad, pueden producirse de hecho en gran parte sólo productos hinchables mediante un bajo grado de sustitución DS aprovechándose los enlaces por puente de hidrógeno intermoleculares de partes no sustituidas de las cadenas de hidratos de carbono como principio de reticulación, que sin embargo cumplen los requisitos en cuanto a un superabsorbente sólo de manera limitada. Puesto que los sustituyentes no se distribuyen de manera específica entre las cadenas, es inevitable una parte soluble. Habitualmente, ésta aumenta con el DS o la hinchabilidad de la parte no soluble.

20 Puesto que los absorbentes usados en el sector de la higiene y para fines médicos sobre base de poliacrilato no son degradados biológicamente, y una captación y quemadura completas es muy costosa después de la utilización, se propusieron entre otros por motivos ecológicos ya varios procedimientos para la modificación de éteres de celulosa o de almidón para productos biodegradables, altamente hinchables. La modificación se realiza mediante agentes reticuladores químicos apropiados.

25 De la DE 26 34 539 C2 y DE 28 42 857 A1 es conocido para la modificación de éteres de almidón utilizar como agente reticulador un agente que lleve uno o varios grupos funcionales reactivos con respecto a grupos hidroxilos, como el grupo acrilamida, el grupo de cloroazometina, el grupo α -halógeno-epoxi y el grupo aliloxiazometina, u oxiclورو de fósforo. Representantes típicos de estas clases de compuestos son conocidos como tóxicos o incluso cancerígenos, como las acrilamidas y el cloruro de cianuro. Salvo el cloruro de cianuro y el oxiclورو de fósforo, el gasto sintético para sustancias que contienen varios de estos grupos funcionales es grande. Estos agente reticuladores son por lo tanto caros y en general cuestionables toxicológicamente.

30 Es conocido (DE 196 54 745 C2) reticular carboximetil almidón mediante adición de ácidos di, tri o policarboxílicos en presencia de 10 a 80% de agua a temperaturas de 110 a 180°C a través de la formación de puentes de éteres.

35 La adición de agua requiere una tecnología del procedimiento costosa. La fabricación de artículos de higiene a partir de estos almidones es problemática, puesto que mediante la transformación con ácidos carboxílicos existe el peligro de irritaciones de la piel. Además, en caso de contacto corporal directo, puede dar lugar a una hidrólisis enzimática de ésteres y una liberación de los ácidos carboxílicos.

40 De la EP 0 714 913 A1 es conocida una reticulación de almidón parcialmente esterificado con un agente reticulador que presenta al menos dos grupos insaturados, como la divinilsulfona en una solución acuosa homogénea, el diisocianato de hexametileno en suspensión homogénea en un disolvente orgánico o di, oligo o polianhídrido.

45 Estos agente reticuladores son caros y algunos de éstos son tóxicos. Según la EP 0 714 914 A1, se obtienen ésteres de almidón hinchables por transformación con anhídridos de ácido carboxílico y adición de anhídrido de ácido maleico como agente reticulador. Este modo de procedimiento requiere una eliminación muy exhaustiva de restos de ácidos no ligados.

50 La invención se basa en la tarea de crear un procedimiento para la producción de éteres de celulosa o de almidón modificados, hinchables mediante tratamiento de éteres de celulosa o de almidón solubles en agua con un agente reticulador que sea económico, y provee un producto con hinchabilidad mejorada y propiedades de cuidado de la piel.

55 Según la invención, la tarea es solucionada a través de las características indicadas en la reivindicación 1. Objeto de las reivindicaciones 2 a 7 son configuraciones y perfeccionamientos ventajosos.

60 Mediante un tratamiento de éteres de celulosa o de almidón solubles en agua así como parcialmente solubles en agua con urea a temperaturas de 135 y 150°C se obtienen productos altamente hinchables con notablemente menos porcentajes solubles, que son aplicables de muchas maneras. Mediante la reticulación mediante urea se logra un aumento del contenido de gel, así como de la capacidad de retención de agua de los productos iniciales aproximadamente del doble hasta el cuádruple. Los éteres de celulosa o de almidón modificados con urea son por consiguiente preferiblemente adecuados como los llamados superabsorbentes. En caso de aplicaciones en el campo de la higiene se presenta además la ventaja adicional de que éstos poseen una tolerancia especialmente buena de la piel. Como es sabido, se utiliza la urea para la producción de productos dermatológicos.

ES 2 290 798 T3

Como productos iniciales sobre base de almidón son adecuados en especial los carboximetil almidones con un DS de 0'1 a 1'5, hidroxietil almidones con un DS de 0'2 a 0'6, así como un MS de 0'4 a 1'5 e hidroxipropil almidones con un DS de 0'1 a 0'3 así como un MS de 0'2 a 1'5.

5 Como éteres de celulosa entran en consideración por ejemplo la carboximetilcelulosa con un DS de 0'5 a 1'5, la hidroxietilcelulosa con un DS de 0'85 a 1'35, así como un MS de 1'5 a 3'0, la hidroxipropilcelulosa con un DS de 0'1 a 2'0, así como un MS de 4'0 a 4'5, la metilcelulosa con un DS de 1'5 a 2'0 y etilcelulosa con un DS de 1'1 a 1'4.

10 La sustitución molar MS está definida como número medio de sustituyentes por unidad de anhidroglucosa (AGU).

Por el contrario, el grado de sustitución DS ("degree of substitution") está definido como el número medio de los grupos OH sustituidos de la AGU.

15 Los derivados de hidroxietilo o hidroxipropilo obtenidos mediante la transformación con óxido de etileno u óxido de propileno pueden tener por lo tanto un grado de sustitución molar MS de claramente superior a tres (en lo cual el grado de sustitución DS incluso puede estar debajo de 1), puesto que en cada paso de reacción se forma un nuevo grupo OH reactivo y, en suma, se pueden producir éteres con poliglicoles. Para grupos metil, etil y carboximetil están naturalmente a disposición sólo los tres grupos OH de la AGU, de modo que allí sólo hay un DS con el valor máximo tres.

20 Mediante la transformación con urea según la invención, también pueden ser transformados éteres de celulosa o de almidón solubles en agua claramente en sustancias altamente hinchables. La transformación de un almidón soluble en agua claramente con óxido de etileno hidroxietilado, con alto contenido en amilosa, produce por ejemplo un producto altamente hinchable con una proporción soluble en agua muy escasa.

25 Para una modificación con urea, los éteres de almidón catiónicos son inadecuados. Los derivados de la celulosa y del almidón a utilizar deberían estar secos lo más posible y existir como granulado o polvo.

30 La urea es utilizada en la forma usual en el comercio, granulada o molida.

Es importante que se forme una mezcla homogénea de los dos componentes iniciales éter de almidón o de celulosa y urea antes de la transformación química. La urea puede emplearse también como masa fundida que es pulverizada durante el proceso de mezcla.

35 Las cantidades utilizadas de urea se rigen según el número de unidades existentes de anhidroglucosa, la relación molar de unidades de anhidroglucosa (AGU) del éter de almidón o de celulosa : urea debería ascender a 1: 0'5 a 2. Una adición más reducida de urea, la relación molar inferior a 1 : 0'5 sólo conduce a escasas mejoras en cuanto al contenido de gel y CRA, una adición mayor de urea, relación molar superior a 1 : 2, no mejora más la formación de gel, sin embargo conduce a una sinterización reforzada en la transformación y, dado el caso, debe ser eliminada de nuevo.

40 El periodo de tiempo de la transformación debería ascender a al menos 30 min. y, como máximo, 120 min. En tiempos de reacción más cortos, la urea empleada no desarrolla aún su pleno efecto. Los ensayos han mostrado que en un tiempo de reacción superior a 120 min. no se producen otras mejoras en las propiedades y existe el peligro de que se produzcan daños térmicos.

45 La reacción puede ser efectuada bajo presión normal o también bajo una presión reducida. Esta última conduce a una reducción del tiempo de reacción, en lo cual sin embargo se debería mantener un tiempo mínimo de reacción de 30 min.

50 Tras la terminación de la transformación, surge un producto sinterizado que es áspero y duro en el estado frío. Después de una trituration gruesa, la urea excedente, no consumida durante la transformación, puede ser extraída del producto con etanol o metanol. Los residuos eventuales de urea no resultan una desventaja en el empleo práctico.

55 Los almidones y celulosas carboximetilados pueden contener aún una parte de iones de amonio después de la transformación con urea. Se pueden eliminar mediante intercambio de iones de la manera habitual.

60 Los productos finales modificados presentan un contenido en nitrógeno demostrable de manera analítica elemental del 0'2 al 4%, que no está ligado en forma de iones de amonio.

Los éteres de almidón y de celulosa modificados, producidos según la invención son adecuados como ligantes de humedad en artículos de higiene (como por ejemplo compresas), como adición de agua de extinción contra escurrimiento y filtración anticipadas, para ligar soluciones acuosas contaminantes y para la regulación de la humedad en sustratos vegetales.

65 La invención se explica a continuación en algunos ejemplos.

ES 2 290 798 T3

Ejemplo 1

100 g de carboximetil almidón con un DS de 1'48 (CMS1) en la forma de sodio neutro fueron mezclados con 21'6 g de manera aproximada en una fuente de fricción con urea (U) triturada, lo cual se corresponde con una relación molar de AGU : urea de 1 : 1. La mezcla se metió en una fuente de porcelana plana precalentada y tratada en un armario secador precalentado bajo presión normal durante una hora a 135°C. Después del sucesivo enfriamiento fuera del armario secador, la torta sinterizada, áspera fue triturada y extraída y secada en frío con metanol. Se obtuvieron 102 g de carboximetil almidón modificado como producto blanco.

En éste se determinaron las partes solubles (contenido en gel), la capacidad de retención de agua (CRA) y el contenido de nitrógeno, según los siguientes métodos:

Determinación de las partes solubles (contenido de gel) y de la capacidad de retención de agua (CRA)

Tras pesado exacto ("masa muestra inicial") se vierte una muestra con un excedente de agua destilada y, después de un tiempo de hinchamiento de 30 min. bajo giro ocasional por centrifugación con un crisol de filtro de vidrio con aceleramiento terrestre de 3.000 veces se libera del excedente de agua, y se pesa el contenido ("masa muestra mojada"). A continuación, el crisol es secado junto al contenido en un armario de secado al vacío a 100°C y el contenido es pesado de nuevo ("masa muestra seca").

Contenido en gel

El contenido en gel en % se averigua como sigue:

$$\text{Contenido en gel} = \text{masa muestra seca} \times 100\% / \text{masa muestra inicial.}$$

CRA

La CRA en % se averigua como sigue:

$$\text{CRA} = (\text{masa muestra mojada} - \text{masa muestra seca}) \times 100\% / \text{masa muestra seca.}$$

Determinación del contenido en nitrógeno (contenido en N)

Para la determinación del contenido en nitrógeno, a captar sin iones de amonio, se lavó una muestra varias veces con una solución de acetato de sodio en una mezcla metanol-agua (relación 2 : 1) y, finalmente, se enjuagó con la mezcla de disolvente sin contenido en acetato de sodio, se secó y de manera analítica elemental se averiguó el contenido en N.

Los resultados averiguados están indicados en la sucesiva tabla 3 con respecto a los ejemplos 2 a 7.

Ejemplos 2 a 7

Diferentes éteres de almidón (cada vez 100 g) fueron transformados bajo condiciones modificadas del procedimiento con diferentes cantidades de urea, en lo cual como sustancias iniciales fueron utilizados los éteres de almidón mencionados a continuación. Con respecto a éstos, se determinó en la medida de lo posible el contenido en gel y la capacidad de retención de agua:

TABLA 1

Ejemplo	Éteres de almidón	DS	MS	Contenido de gel (%)	CRA (%)
1 a 4	Carboximetil almidón (CMS1)	1'48	-	61	1.422
6	Carboximetilo almidón (CMS2) ¹⁾	0'28	-	89	5.798
6	Hidroxietil almidón (HES) ²⁾	0'25	0'55		
7	Hidroxipropil almidón (HPS) ²⁾	0'2	0'4		

1) Producto comercial, bien hinchable mediante tratamiento con ácido y temperatura;
2) este éter de almidón es completamente soluble claramente en agua fría y no posee ninguna parte de gel, la CRA no era determinable,

ES 2 290 798 T3

TABLA 2

Las cantidades de urea (U) utilizadas por cada 100 g de éter de almidón, relación molar (M) U : AGU y parámetro del procedimiento, en lo cual con "R" se indica la duración de la reacción

Ejemplo	U	M	Temp. (°C)	R (min.)	Presión (kPa)
2 (CMS1)	43'2	2:1	135	30	101'3
3(CMS1)	21'6	1:1	135	120	3'3
4(CMS1)	10'8	1:2	150	120	3'3
5 (CMS2)	65'1	2:1	135	30	101'3
6 (HES)	32'2	1:1	135	60	101'3
7 (HPS)	32'4	1:1	135	60	101'3

TABLA 3

Valores de las propiedades de los éteres de almidón modificados

Ejemplo	Proporción de gel (%)	CRA (%)	Contenido en N (%)
1 (CMS1)	95	5.930	0'77
2 (CMS1)	93	3.518	0'42
3 (CMS1)	93	4.920	0'55
4 (CMS1)	84	5.082	0'69
5 (CMS2)	100	9.470	0'48
6 (HES)	92	8.710	0'94
7 (HPS)	96	8.233	0'99

Como muestra una comparación de las características proporción de gel y la CRA de los éteres de almidón empleados antes y después de la modificación, la proporción de gel se aumenta del 61% al 84 hasta el 95% y el CRA aumenta al doble o el triple. En el ejemplo 2, se observa que ya se puede registrar un aumento claro de la CRA después de una corta duración de la reacción de 30 min. Según el ejemplo 5, se utiliza como almidón inicial un carboximetil almidón que, debido a un pretratamiento especial con ácido y temperatura elevada, comprende ya un contenido en gel relativamente elevado del 89% y una buena CRA del 5.798%. A través de la modificación según la invención de este almidón inicial con urea en la relación molar 2 : 1 pudo obtenerse un producto final notablemente mejorado que esté libre de porcentajes solubles en agua (contenido en gel 100%) y que posea una CRA más elevada del 9.470%. Por consiguiente, la capacidad de hinchamiento o de absorción de este almidón inicial pudo ser mejorada aún considerablemente.

Como comparación debe mostrarse aún que la mejora sorprendente de las propiedades de los almidones iniciales tratados según la invención no se debe a un tratamiento a temperatura elevada. Una muestra de CMS1 fue tratada sin adición de urea durante una hora a 135°C y se determinó el contenido en gel y la CRA. El carboximetil almidón tratado térmicamente (CMS1) presentaba un contenido en gel del 62% y una CRA del 1.415%, en lo cual estos valores se modificaron sólo de manera insignificante en comparación con los valores iniciales, sólo en el intervalo de la exactitud de los métodos de medición.

Ejemplos 8 a 12

Los diferentes éteres de celulosa (cada vez 100 g) fueron transformados bajo condiciones modificadas del procedimiento con diferentes cantidades de urea, en lo cual como sustancias iniciales fueron utilizados los éteres de celulosa mencionados a continuación. Con respecto a éstos, se determinaron, en la medida de lo posible, el contenido de gel y la capacidad de retención de agua:

ES 2 290 798 T3

TABLA 4

Ejemplo	Éteres de celulosa	DS	MS	Contenido en gel (%)	CRA (%)
8	Carboximetilcelulosa (CMC) ¹⁾	0'7		55	675
9	Hidroxietilcelulosa (HEC) ²⁾	0'95	1'7	20	582
10	Hidroxipropilcelulosa (HPC) ³⁾	1'2	4'0		
11	Metilcelulosa (MC) ⁴⁾	1'5		28	822
12	Etilcelulosa (EC) ⁴⁾	1'2		21	913

1) Este éter de celulosa es soluble en agua sólo parcialmente;
 2) Este éter de celulosa posee sólo una proporción de sustancia hinchante
 3) Este éter de celulosa es soluble claramente en agua fría;
 4) Este éter de celulosa posee una proporción pequeña insoluble, pero partículas hinchantes;

TABLA 5

Cantidades de urea (U) utilizadas por 100 g de éter de celulosa, relación molar (M) U : AGU y parámetro del procedimiento, donde con "R" se indica la duración de la reacción

Ejemplo	U	M	Temp. (°C)	R (min.)	Presión (kPa)
8 (CMC)	27'5	1:1	135	60	101'3
9 (HEC)	25'3	1:1	150	60	101'3
10(HPC)	22'8	1:1'5	135	60	101'3
11 (MC)	32'8	1:1	135	60	3'3
12 (EC)	30'7	1:1	135	90	101'3

TABLA 6

Valores de las propiedades de los éteres de celulosa modificados

Ejemplo	Proporción de gel (%)	CRA (%)	Contenido en N (%)
8 (CMC)	97	7.861	0'83
9 (HEC)	99	6.120	0'53
10(HPC)	94	6.213	0'44
11 (MC)	88	4.984	0'33
12 (EC)	87	411	0'39

También la modificación de éteres de celulosa según el modo de procedimiento según la invención conduce a un aumento importante de la proporción de gel y de la CRA. Como muestra el ejemplo 10, incluso los productos solubles en agua claramente pueden ser transformados casi cuantitativamente en productos acabados que formen gel (94% de proporción de gel) con una buena CRA.

Documentos citados en la descripción

Esta lista de los documentos citados por el solicitante fue incluida exclusivamente para la información del lector y no forma parte del documento de patente europea. Aquella fue compuesta con la mayor diligencia; sin embargo, la OEP no asume ninguna responsabilidad por posibles errores u omisiones.

Documentos de patente citados en la descripción

- DE 2634539 C2[0005]
- EP 0714913 A1 [0008]
- DE 2842857 A1 [0005]
- EP 0714914 A1 [0009]
- DE 19654745 C2 [0006]

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la producción de éteres de celulosa o de almidón modificados, hinchables, mediante trata-
miento de éteres de celulosa o de almidón solubles en agua al menos parcialmente con un agente reticulador, **caracte-
rizado** por el hecho de que se añade a los éteres de celulosa o de almidón urea como agente reticulador en una relación
molar de unidades de anhidroglucosa (AGU) del éter de almidón o de celulosa con respecto a la urea de 1:0'5 a 2, los
dos componentes son mezclados de manera homogénea y, a continuación, la mezcla es transformada a temperaturas
de 135 a 150°C durante una duración de la reacción de 30 a 120 minutos.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que el proceso de reacción tiene lugar
al vacío.

15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** por el hecho de que, a partir del producto
final obtenido, después de una trituración gruesa, la urea excedente, no transformada es extraída con metanol o etanol.

20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** por el hecho de que después de la elimi-
nación de urea excedente y, dado el caso, iones de amonio aún presentes, el producto final presenta un contenido en
nitrógeno de 0'2 al 4%.

25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** por el hecho de que la urea es transformada
en una masa fundida antes de la adición y ésta es añadida a los éteres de celulosa o de almidón.

30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** por el hecho de que como éteres de
almidón se utilizan carboximetil almidones con un DS de 0'1 a 1'5, hidroxietil almidones con un DS de 0'2 a 0'6, así
como con un MS de 0'4 a 1'5 o hidroxipropil almidones con un DS de 0'1 a 0'3, así como con un MS de 0'2 a 1'5.

35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** por el hecho de que como éteres de
celulosa se utilizan la carboximetilcelulosa con un DS de 0'5 a 1'5, hidroxietilcelulosa con un DS de 0'85 a 1'35,
así como con un MS de 1'5 a 3'0, hidroxipropilcelulosa con un DS de 0'1 a 2'0, así como con un MS de 4'0 a 4'5,
metilcelulosa con un DS de 1'5 a 2'0 o etilcelulosa con un DS de 1'1 a 1'4.

35

40

45

50

55

60

65