



432123

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: .....HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT.....

RESIDENCIA: .....6000 FRANKFURT/MAIN - ALEMANIA.....

Int. Cl.: CO7C

ENUNCIADO: .....UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION.....  
.....DE ETHERES CELULOSICOS ADSORBENTES DE.....  
.....AGUA.....

Prioridad: Patente alemana No P 23 58 150.2 del 22-11-73

TR



1

Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de éteres celulósicos adsorbentes de agua pero en gran parte insolubles en agua.

5

10

15

20

25

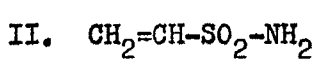
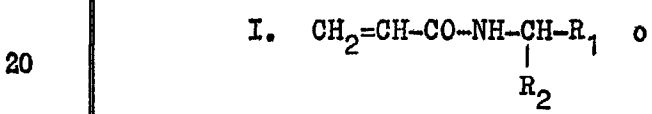
30

Se sabe reticular la carboximetilcelulosa soluble en agua, que puede ser producida por eterificación de celulosa con ácido monocloroacético, con objeto de obtener un éter celulósico que, por lo menos en parte, es insoluble en agua pero que tiene la capacidad de adsorber cantidades relativamente grandes de agua y de hincharse al mismo tiempo. La reticulación puede tener lugar antes de, después de o simultáneamente con la eterificación. Se utilizan como agentes reticulantes los agentes de reacción que son polifuncionales frente a la celulosa, por ejemplo compuestos epoxi, alcoholes superiores policlorados o divinilsulfona. Preferiblemente se emplea la epiclorhidrina porque mediante ella la reticulación y la eterificación pueden ser efectuadas simultáneamente. Las reticulaciones tienen lugar en presencia de agua semiseca o de cantidades relativamente grandes de un diluyente orgánico inerte, como isopropanol, cuya cantidad corresponde a 40 veces la cantidad de la celulosa. A la temperatura normal, la reacción de reticulación dura muchas horas, v.g. 18; a una temperatura más alta, la reacción es más rápida pero incluso a temperaturas superiores a 70°C todavía dura varias horas, v.g. 3,5.

El objeto de esta invención es proponer un procedimiento para la producción de éteres celulósicos adsorbentes del agua pero en gran parte insolubles en agua (es decir, más del 50 % en peso), procedimiento que puede ser puesto en práctica más rápidamente. Se trata de conseguir este objeto partiendo del procedimiento conocido para la producción de éteres celulósicos adsorbentes del agua pero insolubles en la misma,



1 en cuyo procedimiento la celulosa es alcalinizada en presen-  
cia de álcali e isopropanol como medio de reacción y se hace  
reaccionar con un agente de eterificación de tal manera que,  
mediante una simple eterificación, se produzca un éter celuló-  
5 sico sustancialmente insoluble en agua, es decir, por lo me-  
nos en un 95 % en peso y que la modificación tenga lugar an-  
tes de, simultáneamente con o después de la eterificación con  
un agente de reacción que es capaz de reaccionar con los gru-  
pos hidroxilo todavía libres de los grupos anhidroglucosa de  
10 la celulosa en un medio de reacción alcalino. El problema es  
resuelto por el hecho de que, en el transcurso de la eterifi-  
cación de la celulosa a carboximetilcelulosa, carboximetilhi-  
droxietilcelulosa, hidroxietilcelulosa o metilhidroxietilcelu-  
15 losa, la reacción se lleva a cabo mediante el agente de modi-  
ficación en presencia de 0,8 a 7,5 partes en peso de isopro-  
panol, con respecto al peso de celulosa, y porque se emplea  
un agente de modificación que corresponde a una de las fór-  
mulas:



en cuya fórmula

25  $R_1$  es un grupo hidroxilo, un grupo acilamino o un grupo car-  
bamo eterificado y

$R_2$  es hidrógeno o el grupo carboxilo.

30 Cuando se aplica el procedimiento a la producción de  
carbometilcelulosa o de carboximetilhidroxietilcelulosa, la  
alcalinización y la eterificación, así como la modificación,  
se llevan a cabo preferiblemente en presencia de 0,85 a 3,0



1 partes en peso de alcohol isopropílico por cada parte en pe-  
so de celulosa seca. Cuando el procedimiento se aplica a la  
producción de hidroxietilcelulosa o de metilhidroxietilcelu-  
5 losa, la alcalinización, eterificación y modificación se lle-  
van a cabo preferiblemente en presencia de por lo menos 0,85  
partes en peso pero no más de 7 partes en peso de alcohol iso-  
propílico. En el procedimiento, con frecuencia es más ventajo-  
so utilizar alcohol isopropílico, denominado también en lo  
que sigue isopropanol, en forma del producto acuoso que con-  
10 tiene alrededor de 13 % en peso de agua, que es el empleado  
frecuentemente para fines técnicos. En esta descripción y en  
las reivindicaciones, sin embargo, por alcohol isopropílico o  
isopropanol se entiende el alcohol isopropílico al 100 %, si  
no se da ninguna otra explicación.

15 Con objeto de proporcionar el álcali cuya presencia  
es necesaria para el procedimiento, se utilizan lejías acuosas  
en la inmensa mayoría de los casos. Durante la alcalinización,  
la eterificación y la modificación, por lo tanto, la mezcla de  
reacción contiene, aparte del agua introducida por el uso de  
20 isopropanol al 87 %, el agua introducida por la lejía emplea-  
da. En algunos casos, se introduce más agua en las mezclas de  
reacción debido a que el agente de modificación se agrega en  
forma de solución acuosa. La cantidad total en peso de agua  
introducida en la mezcla de reacción, sin embargo, no debe  
25 superar a la cantidad en peso de isopropanol presente en la  
mezcla. Preferiblemente, debe ser inferior a dos tercios de  
la cantidad en peso de isopropanol.

30 Si, en la producción de carboximetilcelulosa o de car-  
boximetilhidroxietilcelulosa, la eterificación se lleva a cabo  
antes de la modificación y si esto se hace en presencia de una



20

1 cantidad de isopropanol sustancialmente mayor de 3 partes en  
peso por cada parte en peso de celulosa, es aconsejable se-  
parar algo del isopropanol antes de que tenga lugar la modi-  
ficación del éter celulósico, de manera que tenga lugar en  
5 presencia de unas 3 partes en peso de isopropanol. De otra  
forma, la modificación sería menos rápida para una misma can-  
tidad de agente reticulante.

Entre los agentes de modificación, que corres-  
ponden a la fórmula I anterior donde  $R_1$  es un grupo acilami-  
no, se utilizan preferentemente aquéllos donde el grupo aci-  
lo es el grupo formilo o el grupo acetilo. Entre los agentes  
de modificación en los que  $R_1$  es un grupo carbamino esterifi-  
cado, han resultado ser especialmente adecuados aquéllos don-  
de el grupo carbamino está esterificado con un radical de un  
15 alcohol alifático de no más de 5 átomos de carbono. El radi-  
cal alcohólico puede ser eterificado con un grupo alcoxi infe-  
rior, en particular con un grupo metoxi.

Los agentes de modificación empleados en el proce-  
dimiento son, por ejemplo:

20 N-metilol-acrilamida  
N-(acrilamido-metilen)acetamida  
N-(acrilamido-metilen)formamida  
N-(acrilamido-metilen)amiluretano  
N-(acrilamido-metilen)metiluretano  
25 N-(acrilamido-carboxi-metilen)etiluretano  
N-(acrilamido-metilen)metoxi-etiluretano  
vinilsulfonamida.

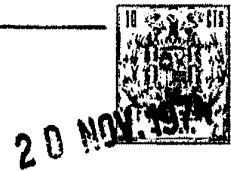
De estos agentes se aplican hasta 100 partes en  
peso, pero preferiblemente menos de 25 partes en peso, por ca-  
30 da 100 partes en peso de celulosa.



1 El procedimiento conduce, como los procedimientos  
de reticulación anteriormente conocidos, a productos modifi-  
cados que contienen una cierta proporción soluble en agua.  
Para muchos fines esto no importa, de manera que en la mayoría  
5 de los casos es innecesario separar las partes solubles en  
agua. La eficacia del agente de modificación depende hasta  
cierto punto de la intensidad con la que se realiza la mezcla  
durante la modificación. En el caso de una mezcla intensiva,  
son suficientes solamente 10 partes en peso del agente modi-  
10 ficante por cada 100 g de celulosa para producir éteres celu-  
lósicos que adsorben mucha agua. Si se ha de obtener un éter  
celulósico que pueda adsorber mucha agua y si el éter celuló-  
sico puede contener relativamente muchas partes solubles en  
agua, es decir hasta 45 % en peso, solamente un 5 % en peso  
15 del agente de modificación es suficiente para la modificación  
de 100 g de éter celulósico.

En la siguiente tabla se da, en partes, la canti-  
dad soluble en agua pura a 20°C, es decir, las partes de los  
éteres celulósicos modificados dados en los ejemplos.

20 El procedimiento se caracteriza porque requiere  
cantidades relativamente pequeñas de un medio de reacción (iso-  
propanol) y porque, a temperaturas de unos 50°C, conduce rá-  
pidamente a una modificación suficiente, es decir, en una ho-  
ra aproximadamente. Se obtienen productos que, según las con-  
25 diciones de eterificación y de modificación, presentan grados  
diferentes de capacidad de adsorción de agua. Por lo tanto,  
pueden cumplirse muchos requisitos diferentes. La capacidad  
de adsorción de agua puede ser extraordinariamente alta, por  
ejemplo hasta 60 veces el peso de la parte insoluble en agua  
30 del éter celulósico modificado. El agua adsorbida queda tan



1 firmemente unida al producto de modificación que incluso una  
fuerza centrífuga correspondiente a 2000 veces la aceleración  
de la gravedad no puede separarla. La tabla que sigue indica  
la capacidad de retención de agua pura a 20°C después de la  
5 aplicación de esta fuerza centrífuga.

Ej. nº	Capacidad de retención de agua, en g de agua por 100 g de éter celu- lósico	Proporción soluble en agua en porcen- taje en peso
1	5940	22,0
10 2	2460	23,7
3	5970	29,7
4	2010	21,8
5	4540	27,4
6	2100	25,4
15 7	2800	25,3
8	4630	37,7
9	2460	24,8
10 10	1540	23,6
11	620	27,5
20 12	5740	26,8
13	1680	18,0
14	720	19,0

Los éteres celulósicos modificados obtenidos de  
acuerdo con este procedimiento pueden servir para diversos fi-  
25 nes técnicos, por ejemplo como materiales adsorbentes para  
vendajes médicos e higiénicos o como agentes deshidratantes,  
v.g. para emulsiones acuosas.

En los siguientes ejemplos, todos los porcentajes  
son porcentaje en peso. La alcalinización, la eterificación  
30 y la modificación se llevan a cabo a las temperaturas dadas,



1 durante el amasado y la agitación, según la cantidad de iso-  
propanol-agua como medio de reacción que hay presente. Los  
productos así obtenidos, salvo indicación en contrario, son  
neutralizados con ácido acético, lavados prácticamente hasta  
5 quedar exentos de sales con metanol al 80 % y después seca-  
dos a 80-100°C.

#### EJEMPLO 1

10 Se alcalinizan 100 g de celulosa en 300 g de isopro-  
panol acuoso al 87 % con 46 g de lejía de sosa al 50 %, mez-  
clando durante 45 minutos a 20°C. Después la celulosa alcali-  
na así producida es modificada por adición de 50 g de una so-  
lución al 48 % de N-metilol-acrilamida y haciéndola reaccio-  
nar a 50°C durante una hora, mientras se continúa mezclando.  
15 Posteriormente, la mezcla es esterificada por adición de 55 g  
de la sal sódica del ácido monocloroacético y mezclándola du-  
rante una hora a 70°C. Luego se neutraliza, se lava y se seca.

20 La capacidad de retención del agua del éter celulósico  
modificado obtenido, en gramos de agua por 100 g de éter  
celulósico, así como su contenido en partes solubles en agua  
en porcentaje en peso, se encuentran en la tabla anterior.  
También esta tabla contiene los datos correspondientes para  
los siguientes ejemplos.

#### EJEMPLO 2

25 Se alcalinizan 100 g de celulosa en 670 g de isopro-  
panol al 87 % con 51 g de lejía de sosa (al 50 %) mezclando  
durante 45 minutos a 20°C. Después la mezcla se esterifica por  
adición de 61 g de la sal sódica del ácido monocloroacético  
y mezclándola de nuevo durante una hora a 80°C. Posteriormen-  
te, la mezcla se comprime hasta una relación de 1:3 entre el  
30 sólido y el líquido. Después de añadir 30 g de lejía de sosa al



1 50 % y 200 g de una solución acuosa a 48 % de N-metilol-acrilamida, la mezcla se hace reaccionar durante una hora a 50°C, con amasamiento constante.

EJEMPLO 3

5 En una vasija a presión, se alcalinizan 100 g de celulosa en 670 g de isopropanol (al 100 %) con 30 g de lejía de sosa disuelta en 189 g de agua. La alcalinización se efectúa durante 30 minutos a 20°C, mientras se agita el material. Posteriormente, el material es modificado por adición de 50 g  
10 de una solución acuosa al 48 % de N-metilol-acrilamida, en el transcurso de una hora a 50°C, mientras se continúa la agitación. Después se añaden 75 ml de óxido de etileno y la mezcla de reacción se agita durante otra hora, después de haber sido calentada a 70°C.

EJEMPLO 4

15 En una vasija a presión, se alcalinizan 100 g de celulosa en 300 g de isopropanol (al 87 %) con 56 g de lejía de sosa al 50 %, durante 45 minutos a 20°C. Posteriormente, se añaden a la celulosa alcalina 50 g de una solución acuosa  
20 al 48 % de N-metilol-acrilamida. Después el material se hace reaccionar durante una hora a 50°C. Después de añadir 24,8 g de ácido monocloroacético, la temperatura se mantiene a 70°C durante una hora. Después el material se enfría a menos de 25°C y se añaden 37,5 ml de óxido de etileno. Después la mezcla  
25 se eterifica mezclándola durante otra hora a 70°C. El producto de reacción obtenido se procesa como se ha mencionado antes.

EJEMPLO 5

30 Se trabaja en la forma descrita en el anterior Ejemplo 1, pero en lugar de realizar la modificación con N-meti-



1 lol-acrilamida disuelto en agua, se realiza con N-(acrilamido-  
metilen)acetamida disuelta en alcohol isobutílico al 87 %.

EJEMPLO 6

5 Se trabaja en la forma descrita en el anterior Ejem-  
plo 5, pero la modificación se realiza con N-(acrilamido-me-  
tilen)acetamida.

EJEMPLO 7

10 Se trabaja en la forma descrita en el anterior Ejem-  
plo 5, pero la modificación se realiza con N-(acrilamido-me-  
tilen)formamida.

EJEMPLO 8

Se trabaja en la forma descrita en el anterior Ejem-  
plo 5, pero la modificación se realiza con vinilsulfonamida.

EJEMPLO 9

15 Se repite el procedimiento descrito en el anterior  
Ejemplo 5, a excepción de que la modificación se realiza con  
N-(acrilamido-metilen)amiluretano.

EJEMPLO 10

20 Se repite el procedimiento descrito en el anterior  
Ejemplo 5, a excepción de que la modificación se realiza con  
N-(acrilamido-metilen)metiluretano.

EJEMPLO 11

25 Se trabaja en la forma descrita en el anterior Ejem-  
plo 5, pero la modificación se realiza con N-(acrilamido-car-  
boximetilen)etiluretano.

EJEMPLO 12

30 Se trabaja en la forma descrita en el anterior Ejem-  
plo 5, pero la modificación se realiza con N-(acrilamido-me-  
tilen)metoxi-etiluretano.



20

1

EJEMPLO 13

5

Se alcalinizan 100 g de celulosa en 100 g de isopropanol (al 87 %) con 46 g de lejía de sosa al 50 %, mezclando durante 45 minutos a 20°C. Después, la celulosa alcalina así producida se modifica por adición de 50 g de una solución acuosa al 48 % de N-metilol-acrilamida y haciendo que el material reaccione durante otra hora a 50°C mientras se continúa mezclando. Posteriormente, la mezcla se eterifica durante una hora a 70°C después de haber añadido 55 g de la sal sódica del ácido monocloroacético.

10

EJEMPLO 14

15

Se alcalinizan 100 de celulosa en 300 g de isopropanol (al 87 %) con 219 g de lejía de sosa al 13,7 %, mezclando durante 30 minutos a 20°C. Posteriormente, la celulosa alcalina se eterifica en una hora a 70°C, después de haber añadido 75 ml de óxido de etileno. Entonces se realiza la modificación en una hora a 50°C después de haber añadido 50 g de N-metilol-acrilamida (al 48 %).

20

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25

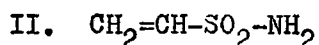
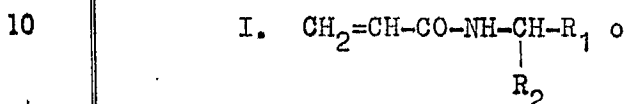
1. Un procedimiento para la producción de éteres celulósicos adsorbentes de agua pero en gran parte insolubles en agua, en el que la celulosa se alcaliniza en presencia de un álcali e isopropanol como medio de reacción y se hace reaccionar con un agente de eterificación de tal manera que por simple eterificación se produzca un éter celulósico soluble en agua, en cuyo procedimiento se realiza la modificación antes de, simultáneamente con o después de la eterificación, con un agente de reacción que es capaz de reaccionar con los

30



20 NOV 1974

1 grupos hidroxilo todavía libres de los grupos anhidroglucosa  
de la celulosa en un medio de reacción alcalino, caracteriza-  
do porque la reacción durante la eterificación de la celulosa  
a carboximetilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa, hi-  
5 droxietilcelulosa o metilhidroxietilcelulosa con el agente  
de modificación tiene lugar en presencia de 0,8 a 7,5 partes  
en peso de isopropanol, respecto al peso de la celulosa y por-  
que se utiliza un agente de modificación que corresponde a  
una de las dos fórmulas siguientes:



en cuya fórmula I

15  $\text{R}_1$  es un grupo hidroxilo, un grupo acilamino o un grupo  
carbamino eterificado y

$\text{R}_2$  es hidrógeno o el grupo carboxilo.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que  
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PRO-  
20 CEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ETHERES CELULOSICOS ADSORBEN-  
TES DE AGUA.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-  
sente memoria descriptiva que consta de doce páginas mecano-  
grafiadas.

25

Madrid, 20 noviembre 1.974

BERNARDO UNGRIA

P.P.

30