



(19) ES	(11) NUMERO 436.806	(10) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 21-4-75	

PATENTE DE INVENCIÓN

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
----------------------------------	------------	-----------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F//A61F	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN UN METODO DE PREPARACION DE COPOLIMEROS CELULOSICOS DE INJERTO EN FORMA FIBROSA.
---

**CONCEDIDA**  
10 DIC. 1976

(71) SOLICITANTE (S) PERSONAL PRODUCTS COMPANY
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE MILLTOWN, New Jersey, Estados Unidos.
--

(72) INVENTOR (ES) Pronoy Chatterjee; Robert Schwenker Jr, de nacionalidad india y estadounidense, los cuales han cedido sus derechos a la entidad solicitante.
--

(73) TITULAR (ES)
-------------------

(74) REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBUJ
---

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Un esqueleto de celulosa natural o regenerada en forma fibrosa, que contiene cadenas de radicales poliméricos injertadas en el mismo (copolímero celulósico de injerto)

5 proporciona un nuevo material fibroso muy absorbente del agua, blando y no inflamable, útil para diversos productos absorbentes de agua o líquidos acuosos, especialmente apósitos absorbentes de los humores corporales tales como pañales, compresas sanitarias, tampones, esponjas quirúrgicas y similares.

10 Las cadenas laterales poliméricas están constituidas por radicales poliméricos iónicos y no iónicos y, calculado en peso, pueden constituir alrededor del 10 al 90 % del copolímero celulósico de injerto. Los radicales poliméricos iónicos constituyen alrededor del 10 al 80 % del peso del copolí-

15 mero celulósico de injerto y los radicales poliméricos no iónicos constituyen alrededor de 0,5 a 60 % del peso del copolímero celulósico de injerto.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20 La fibra de celulosa es una materia prima para muchos productos absorbentes comerciales. Debido a la constante demanda de mejoras en la absorbencia de estos productos, existe una demanda simultánea de mejoras en la absorbencia de la fibra celulósica natural y regenerada. Como la celulosa es un

25 polímero natural y no es sintetizada por el hombre, su estructura no es susceptible de modificación por los métodos de co-

1 polimerización utilizados en la manufactura de polímeros  
sintéticos. Sin embargo, la absorbencia de las fibras de ce-  
lulosa ha sido mejorada modificando su estructura química,  
siendo las técnicas conocidas las siguientes: (1) introduc-  
5 ción de nuevos grupos químicos en los centros de grupos hidro-  
xilo originales de las fibras de celulosa; (2) reticulación  
de las cadenas de celulosa en una estructura en forma de red;  
(3) introducción de nuevos grupos y reticulación de los mis-  
mos o (4) injerto de cadenas poliméricas laterales sobre el  
10 esqueleto de celulosa.

Estas modificaciones químicas generalmente se realizan  
en suspensiones líquidas (preferiblemente acuosas) y las fi-  
bras modificadas resultantes se secan después en forma de car-  
tónes de pasta que posteriormente se muelen en forma de bo-  
15 rrilla de pasta. Aunque estos métodos de la técnica anterior  
han producido, principalmente, fibras celulósicas más absor-  
bentes, las fibras en general son muy frágiles y, por lo tan-  
to, pierden fácilmente su estructura fibrosa y se reducen a  
fibras extraordinariamente cortas o polvos bajo un tratamien-  
20 to mecánico suave como, por ejemplo, cuando el cartón de pas-  
ta se muele para transformarlo en borrilla de pasta. Además,  
se ha descubierto que estos productos previos suelen presen-  
tar un alto grado de unión entre las fibras y, por lo tanto,  
tienden a formar aglomerados de un material nudoso y duro si-  
25 milar a la resina sólida cuando se seca en forma de cartones

1 de pasta a partir de suspensiones acuosas, un procedimiento conocido por cornificación.

Estos nudos no son fibrosos y así, cuando el cartón de pasta se muele para formar borrilla, los nudos o bien se deshacen en polvo o permanecen enteros y, en cualquier forma, no pueden ser utilizados en los apósitos absorbentes. Por lo tanto, aunque las fibras de celulosa modificada de la técnica anterior presentan mayor absorbencia que las fibras de celulosa no modificadas, consiguen esta absorbencia a expensas de una menor suavidad y de una pérdida de otras propiedades fibrosas deseables.

Mediante esta invención, se proporciona una fibra de celulosa (natural o regenerada) de estructura química modificada que presenta una absorbencia considerablemente mayor que las fibras de celulosa no modificada, al mismo tiempo que retienen sus propiedades fibrosas y evitan los problemas encontrados en las fibras de celulosa modificada de la técnica anterior.

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

20 Esta invención se refiere a un copolímero celulósico de injerto en forma fibrosa y a un método de fabricación del mismo.

De acuerdo con esta invención, se proporciona un copolímero celulósico de injerto con un esqueleto de celulosa natural o regenerada en forma fibrosa, esqueleto provisto de ca-

1       denas laterales de radicales poliméricos injertados en el  
      mismo. Este copolímero celulósico de injerto es un mate-  
      rial fibroso muy absorbente de agua, blando y no inflamable,  
      útil para diversos productos absorbentes de agua o líquidos  
5       acuosos, tales como apósitos absorbentes en general y, en  
      particular, pañales, compresas sanitarias, tampones, espon-  
      jas quirúrgicas y similares.

      Las cadenas laterales copoliméricas sobre el esque-  
      leto de celulosa están constituidas por radicales poliméri-  
10       cos iónicos y no iónicos. Calculado en peso, estas cadenas  
      laterales copoliméricas pueden constituir alrededor del 10  
      al 90 % del copolímero celulósico de injerto, pero preferi-  
      blemente alrededor del 50 al 85 % del copolímero celulósico  
      de injerto. Estas cadenas laterales copoliméricas están cons-  
15       tituidas idealmente por radicales poliméricos alternantes  
      iónicos y no iónicos, pero pueden estar formadas por grupos  
      alternantes de radicales poliméricos iónicos y no iónicos.  
      Una cadena lateral particular incluso puede estar constituí-  
      da completamente por un tipo de radical u otro, siempre que  
20       las proporciones globales de radicales iónicos y no iónicos  
      (discutidas más adelante) sean mantenidas.

      Los radicales poliméricos iónicos pueden ser cualquier  
      radical polimérico iónico como, por ejemplo, poli(ácido acrí-  
25       lico), poli(acrilato)sódico, poli(ácido metacrílico), poli(ne-  
      tacrilato)potásico, poli(sulfato de alcohol vinílico), poli-

1 (ácido fosfórico), poli(vinilamina), poli(4-vinilpiridina),  
poli(acrilonitrilo)hidrolizado y similares. Constituyen alre-  
dedor del 10 al 80 % del peso del copolímero celulósico de  
injerto pero preferiblemente alrededor del 20 al 70. % del pe-  
5 so del copolímero celulósico de injerto.

Los radicales poliméricos no iónicos pueden ser cual-  
quier radical polimérico no iónico como, por ejemplo, poli(me-  
tacrilato de metilo), poli(metacrilato de etilo), poli(acrila-  
to de etilo), poli(acrilato de butilo), poli(acetato de vini-  
10 lo), poli(estireno), poli(butadieno), poli(insopreno) y simi-  
lares. Constituyen alrededor de 0,5 a 60 % del peso del copo-  
límico celulósico de injerto pero preferiblemente alrededor del  
10 al 60 % del peso del copolímero celulósico de injerto.

La fibra celulósica utilizada en la fabricación de la  
15 fibra de copolímero celulósico de injerto de la invención pue-  
de ser una fibra de celulosa natural como, por ejemplo, pasta  
de madera, cáñamo, bagazo, algodón y similares, o una fibra de  
celulosa regenerada como, por ejemplo, rayón. También se con-  
sidera el uso de diversas fibras de celulosa modificada tales  
20 como éteres y ésteres de celulosa siempre que estas modifica-  
ciones no estén en contradicción con las enseñanzas de esta  
invención.

La fibra de copolímero celulósico de injerto se prepa-  
ra preferiblemente por el método de la invención mediante copo-  
25 limerización de (a) celulosa fibrosa; (b) un monómero copoli-

1       merizable que es también hidrolizable después de la copolimerización para formar un radical polimérico iónico y (c) un monómero copolimerizable, no iónico, por lo menos parcialmente no hidrolizable. El copolímero celulósico de injerto  
5       no hidrolizado resultante se hace reaccionar con un exceso de una solución de una base fuerte para producir la hidrólisis de la porción hidrolizable de los radicales poliméricos injertados y convertirlos en una forma iónica, tales como las sales de la base fuerte, mientras que la porción no iónica y  
10       no hidrolizable de los radicales poliméricos injertados queda inalterada.

      Debe entenderse que pertenece a esta invención el injerto de copolímeros preformados o de homopolímeros preformados a un esqueleto celulósico fibroso para preparar el copolímero celulósico de injerto deseado pero se prefiere la formación in situ antes descrita. Además, está dentro de los límites de esta invención el polimerizar una mezcla de una celulosa y los dos monómeros en una sola mezcla de reacción (que es lo que se prefiere) o realizar la polimerización por etapas añadiendo primero un monómero y después el otro.  
15  
20

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

      El copolímero celulósico de injerto de esta invención se prepara preferiblemente por copolimerización de (a) celulosa fibrosa (b) un monómero copolimerizable que es hidrolizable después de la copolimerización para formar un radical  
25

1        polimérico iónico y (c) un monómero copolimerizable, no ióni-  
co, por lo menos parcialmente no hidrolizable. Las sustancias  
reaccionantes pueden ser dispersadas y la reacción puede ser  
5        llevada a cabo en un medio de vapor o en un medio no acuoso  
tal como, por ejemplo, acetona, alcoholes (v.g. metanol, eta-  
nol, isopropanol, etc), benceno, amoníaco líquido y similares.  
Sin embargo, es preferible efectuar la reacción en un medio  
acuoso.

10        Cuando se trabaja en un medio líquido, para favorecer  
la dispersión y con ello una copolimerización más uniforme de  
algunos monómeros (v.g. butadieno), es conveniente agregar  
algunas gotas de un emulgente a la mezcla de reacción. Son  
ejemplos de estos emulgentes el Triton X-100 (un miembro de  
15        la clase de poliéter-alcoholes acrilalquílicos, sulfonatos y  
sulfatos vendidos por Rohm and Haas); laurilsulfato sódico;  
cloruro de lauriltrimetilamonio; una sal de amonio cuaterna-  
rio catiónica de los tipos de cloruro de alquiltrimetilamonio  
y cloruro de dialquildimetilamonio, donde la composición alquí-  
lica promedia es 90 % de dodecilo, 9 % de tetradecilo y 19 %  
20        de octadecilo y que se suministra en forma de solución al  
33 % de ingrediente activo, 17 % de cloruro sódico y 50 % de  
agua por Armour and Company con el nombre de Arquad 12; clo-  
ruro de laurilpiridinio y similares.

25        La reacción de copolimerización puede ser iniciada  
con un iniciador iónico (v.g. hidróxidos alcalinos), un ini-

1       ciador catiónico (v.g. un ácido de Lewis tal como trifluoruro  
de boro) o incluso radiación (ultravioleta, gamma o X). Sin  
embargo, se prefiere efectuar la polimerización por el meca-  
nismo de copolimerización de radicales libres, utilizando un  
5       iniciador de radicales libres tal como, por ejemplo, ión  
cérico, ión ferroso, ión cobáltico  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , ión cuproso  
y similares. Se prefiere como iniciador el ión cérico.

Debido a que la mayoría de las reacciones por radica-  
les libres son inhibidas por la presencia del oxígeno, es con-  
veniente eliminar prácticamente la totalidad del oxígeno de  
10       la mezcla de reacción y de las vasijas de reacción haciendo  
burbujear un gas no oxidante, como nitrógeno, helio, argon,  
etc, a través del sistema antes de la adición del iniciador  
de radicales libres.

15       El intervalo de pH utilizado para la reacción depen-  
de del iniciador particular utilizado. Se puede utilizar cual-  
quier intervalo desde un pH muy ácido (0,8-2,3) hasta un pH  
muy básico (12-14), según el iniciador particular. Para el  
iniciador ión cérico preferido, el pH debe ser ácido, es de-  
20       cir, inferior a 7 y preferiblemente alrededor de 0,8 a 2,3.

La temperatura de la reacción de copolimerización pue-  
de ser cualquiera entre la temperatura ambiente (es decir,  
20 a 30°C) y el punto de ebullición normal del componente del  
punto de ebullición más bajo de la mezcla. Si la reacción se  
25       lleva a cabo bajo una presión superior a la atmosférica, enton

1 ces la temperatura puede ser elevada por encima del punto de  
ebullición del componente de la mezcla de punto de ebullición  
más bajo. La mezcla de reacción también puede ser enfriada  
por debajo de la temperatura ambiente, si se desea.

5 Los radicales poliméricos hidrolizables de las fi-  
bras de copolímero celulósico de injerto resultantes son hidro-  
lizados por reacción de las fibras, preferiblemente a reflujo,  
con un exceso de una solución de una base fuerte, v.g. hidró-  
xido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio y bases si-  
10 milares. La concentración de esta solución puede estar compren-  
dida aproximadamente entre 1 y 50 % en peso y la temperatura  
de hidrólisis puede ser desde la temperatura ambiente hasta  
la de reflujo.

15 Un procedimiento preferido de formación de las fibras  
de copolímero celulósico de injerto de esta invención es el si-  
guiente. Se prepara una solución del iniciador nitrato amóni-  
co cérico disolviendo 10 milimoles de la sal cérica por 100 ml  
de ácido nítrico 1N, como describe E. Schwab y colaboradores,  
TAPPI, 45, 390 (1962). Después la pasta de madera se dispersa  
20 en agua y se hace burbujear nitrógeno seco a través de la dis-  
persión, con agitación. Después se añade una pequeña cantidad  
de la solución de iniciador a la dispersión agitada por la  
que continúa pasando nitrógeno gaseoso y después se añade  
una mezcla de monómeros hidrolizables y no hidrolizables co-  
25 mo los descritos anteriormente. El peso total de monómero

1        agregado habitualmente es por lo menos cuatro veces el peso  
de la pasta de madera presente. Después de que se ha dejado  
que la reacción prosiga durante el periodo de tiempo desea-  
do, (generalmente alrededor de 1 a 4 horas), las fibras de  
5        copolímero celulósico injertado resultantes se lavan, se hi-  
drolizan como se ha descrito, se lavan de nuevo y se secan.

El radical polimérico iónico preferido es el poli(acri-  
lato)sódico y los radicales poliméricos no iónicos preferidos  
son el poli(metacrilato de metilo), poli(acrilato de etilo) y  
10        poli(butadieno). Se ha descubierto en una experimentación ante-  
rior que el uso de ácido acrílico como monómero hidrolizable  
de partida para la introducción del radical polimérico iónico  
preferido conducía a una homopolimerización considerable del  
monómero hidrolizable en lugar de a la copolimerización de  
15        injerto de monómeros hidrolizables y no hidrolizables sobre  
el esqueleto de celulosa. Por lo tanto, se ensayaron otros mo-  
nómeros acrílicos hidrolizables, llegando al uso del acriloni-  
trilo como monómero hidrolizable de partida para la introduc-  
ción del radical polimérico iónico preferido. Los monómeros  
20        no hidrolizables utilizados, naturalmente, son justamente las  
formas monoméricas de los radicales poliméricos no iónicos de-  
seados; a saber: metacrilato de metilo, acrilato de etilo y  
butadieno. Una vez completada la reacción de polimerización,  
la hidrólisis de los radicales de poli(acrilonitrilo) realiza-  
25        da como se ha descrito da lugar a radicales iónicos de "poli-

1 (acrilato) de metal alcalino".

Las fibras de copolímero celulósico de injerto de la invención presentan una absorbencia considerablemente mayor (alrededor de cuatro a nueve veces mayor) que la pasta de  
5 madera no modificada, al mismo tiempo que retienen una forma fibrosa. Además, las fibras de copolímero celulósico de injer-  
to de la invención no están expuestas a la fragilidad ni a la cornificación como las fibras celulósicas modificadas de la técnica anterior.

10 Otra propiedad útil inesperada de las fibras de copolímero celulósico de injerto hidrolizado de esta invención es que no son inflamables, mientras que las fibras de celulo-  
sa no modificada son muy inflamables. Los materiales absorbentes fabricados a partir de las fibras de esta invención, por  
15 lo tanto, pueden ser utilizados ventajosamente en los casos en que deben adoptarse precauciones extremas contra incendios; por ejemplo en hospitales, sanatorios, etc.

Las fibras de copolímero celulósico de injerto de esta invención pueden ser utilizadas solas o en mezclas con fibras ce-  
20 lulósicas no modificadas u otro material absorbente en la manufactura de pañales, tampones, esponjas y similares absor-  
bentes. Las fibras de la invención también pueden transformarse en géneros no tejidos, que son útiles en la manufactura de  
pañales, tampones, esponjas y similares absorbentes.

25 El copolímero celulósico de injerto de la invención

1 y su método de preparación serán comprendidos más fácilmente  
considerando los siguientes ejemplos, que se dan con fines  
ilustrativos y no deben ser considerados como limitativos  
del espíritu o alcance de la invención, excepto en los lími-  
5 tes dados en las reivindicaciones del apéndice.

#### EJEMPLO 1

Se prepara una solución del iniciador nitrato cérico  
amónico disolviendo la sal cérica en ácido nítrico 1N a una  
concentración de 10 milimoles/100 ml. En un matraz de 3 bocas,  
10 provisto de agitador, un tubo borboteador de gas y un embudo  
de decantación, se introducen 500 ml de agua y 5 g de pasta  
de madera. La pasta de madera se dispersa en agua por agita-  
ción y se hace burbujear nitrógeno seco a través de la dis-  
persión durante 15 minutos, con agitación continua. A la dis-  
15 persión agitada se añaden 12,5 ml de la solución de iniciador  
nitrato cérico amónico, con borboteo continuo de nitrógeno.  
A la dispersión agitada se añade una mezcla de 5,5 g de meta-  
acrilato de metilo y 15,0 g de acrilonitrilo y la mezcla total  
se deja reaccionar durante una hora a la temperatura ambiente.  
20 Transcurrida una hora, las fibras de copolímero celulósico  
injertado no hidrolizadas resultantes se transfieren a un embu-  
do Buchner y se lavan a fondo con agua y acetona. Después las  
fibras lavadas se calientan a reflujo con un exceso de una  
solución de hidróxido sódico al 6 %, durante media hora, pa-  
25 ra hidrolizar los radicales poliméricos hidrolizables. Las

1 fibras de copolímero celulósico de injerto hidrolizadas re-  
sultantes se lavan bien con agua, se prensan para eliminar  
el exceso de agua y se secan en una estufa a 100°C para for-  
mar un cartón de pasta de madera. La composición del producto  
5 resultante se encuentra en la Tabla I (muestra nº 5).

#### EJEMPLO 2

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción  
de que se utilizan cantidades variables de metacrilato de me-  
tilo y acrilonitrilo. Las cantidades utilizadas de metacri-  
10 lato de metilo y acrilonitrilo, junto con las composiciones de  
los productos resultantes, se encuentran en la Tabla I.

#### EJEMPLO 3

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2, a excepción  
de que en lugar del metacrilato de metilo utilizado allí se  
15 emplea acrilato de etilo. Las cantidades de acrilato de eti-  
lo y acrilonitrilo utilizadas y las composiciones de los pro-  
ductos resultantes se encuentran en la Tabla II.

#### EJEMPLO 4

Los productos de cartón de pasta de los Ejemplos 1,  
20 2 y 3 se desmenuzan en borrilla de pasta y después se transfor-  
man en guatas absorbentes. Con fines comparativos, también se  
prepara una guata constituida por pasta de madera no modifi-  
cada. En las guatas se determina la retención de líquidos uti-  
lizando un aparato de ensayo de placa porosa como el descrito  
25 con detalle en Textile Res. J., 37, págs. 356-366, 1967. En

1 pocas palabras, este ensayo consiste en colocar la guata de  
muestra en lo que es esencialmente un embudo Buchner provis-  
to de una placa porosa en su fondo y mantener la muestra en  
5 su sitio aplicando sobre la misma un peso patrón para mante-  
ner una presión de confinación normalizada. La placa porosa  
se pone en contacto con un depósito de líquido y se deja que  
la muestra absorba el líquido a través de la placa porosa has-  
ta que se satura. Manteniendo la muestra prácticamente al mis-  
mo nivel que el depósito, el líquido absorbido está sometido  
10 a una carga hidráulica esencialmente igual a cero con respecto  
al depósito. Para determinar la retención del líquido, la  
muestra saturada se eleva con respecto al depósito de líqui-  
do, imponiendo así una carga hidráulica sobre el líquido ab-  
sorbido, estando seleccionada arbitrariamente esta carga en  
15 un valor de 36" (914 mm) de líquido. El aparato va provisto  
de medios para medir directamente el volumen de líquido rete-  
nido bajo esta carga hidráulica. Los valores de la retención  
se registran como volumen retenido por unidad de peso de fi-  
bra absorbente. Los valores resultantes se encuentran en las  
20 Tablas III y IV bajo el título Valores de la Retención sin  
comprimir. El líquido utilizado en estos experimentos es una  
solución acuosa al 1 % en peso de cloruro sódico, cuyas carac-  
terísticas de absorción son muy próximas a las de los humores  
menstruales.

25

TABLA I

Caracterización química de los copolímeros Cel. - Poli(acrilato-metacrilato de metilo) sódico

Número de la muestra	Sustancias reaccionantes, partes en peso	Composición del producto (%)											
		Cel. no hidrolizado			Polime- no hidrolizado			Polime- Hidrolizado					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Cel. no total	MAM	AN	Acri-Na
1	4,7	0	41,5	58,5	58,1	0	41,7	58,3	58,3	0	0	0	0
2	2,3	2,1	41,5	58,1	45,9	12,2	38,3	61,7	42,0	19,7	0	0	0
3	1,9	2,4	42,5	57,4	41,5	15,9	37,9	62,1	37,0	25,1	0	0	0
4	1,5	2,7	45,3	54,7	29,3	25,4	37,9	62,1	24,5	37,6	0	0	0
5	1,1	3,0	45,5	54,2	26,9	27,3	37,8	62,2	22,2	39,9	0	0	0
6	1,0	3,3	43,4	56,6	27,3	29,3	35,4	64,6	22,3	42,3	0	0	0
7	1,0	3,5	46,4	53,6	6,7	46,9	34,1	65,9	4,9	61,0	0	0	0
8	1,0	3,6	44,4	55,6	1,4	54,2	31,3	68,7	0,99	67,7	0	0	0
9	1,0	3,7	45,5	54,5	0	55,5	31,6	68,4	0	68,4	0	0	0
10	1,0	4,0	45,5	54,2	0	54,2	31,7	66,3	0	66,3	0	0	0

Cel. = Radical de celulosa; MAM = Radical de poli(metacrilato de metilo); AN = Radical de poli(acrilato-nitrilo); Acri-Na = Radical de poli(acrilato)sódico.

1

TABLA I

Caracterización química de los copolímeros Cel. - Poli(acrilato-me

5

Número de la muestra injertada	Sustancias reaccionantes, partes en peso			Composición del producto (%)							
	Cel.	MAM	AN	No hidrolizado				Hidrolizado			
				Cel.	Polímero total	MAM	AN	Cel.	Polímero total	MAM	
1	1	4,7	0	41,5	58,5	58,1	0	41,7	58,3	58,3	
2	1	2,3	2,1	41,9	58,1	45,9	12,2	38,3	61,7	42,0	
3	1	1,9	2,4	42,6	57,4	41,5	15,9	37,9	62,1	37,0	
4	1	1,5	2,7	45,3	54,7	29,3	25,4	37,9	62,1	24,5	
5	1	1,1	3,0	45,8	54,2	26,9	27,3	37,8	62,2	22,2	
6	1	0,7	3,3	43,4	56,6	27,3	29,3	35,4	64,6	22,3	
7	1	0,6	3,5	46,4	53,6	6,7	46,9	34,1	65,9	4,9	
8	1	0,5	3,6	44,4	55,6	1,4	54,2	31,3	68,7	0,99	
9	1	0,4	3,7	45,9	54,5	0	55,5	31,6	68,4	0	
10	1	0	4,0	45,8	54,2	0	54,2	31,7	66,3	0	

10

15

20

Cel. = Radical de celulosa; MAM = Radical de poli(metacrilato de metilo nitrilo); Acri-Na = Radical de poli(acrilato)sódico.

25

TABLA I

os copolímeros Cel. - Poli(acrilato-metacrilato de metilo)sódico

Composición del producto (%)						
No hidrolizado			Hidrolizado			
Polime- ro total	MAM	AN	Cel.	Polime- ro total	MAM	Acri-Na
58,5	58,1	0	41,7	58,3	58,3	0
58,1	45,9	12,2	38,3	61,7	42,0	19,7
57,4	41,5	15,9	37,9	62,1	37,0	25,1
54,7	29,3	25,4	37,9	62,1	24,5	37,6
54,2	26,9	27,3	37,8	62,2	22,2	39,9
56,6	27,3	29,3	35,4	64,6	22,3	42,3
53,6	6,7	46,9	34,1	65,9	4,9	61,0
55,6	1,4	54,2	31,3	68,7	0,99	67,7
54,5	0	55,5	31,6	68,4	0	68,4
54,2	0	54,2	31,7	66,3	0	66,3

= Radical de poli(metacrilato de metilo); AN = Radical de poli(acrilato-metacrilato)sódico.

1

TABLA I (continuación)

Número de la mues- tra injer- tada	Relación molecular		
	Unidades de glucosa	Hidrolizado	
		MAM	Acrid-Na
1	1	2,2	0
2	1	1,8	0,9
3	1	1,6	1,2
4	1	1,0	1,7
5	1	1,0	1,9
6	1	1,0	2,0
7	1	0,2	3,0
8	1	0,1	3,8
9	1	0	3,6
10	1	0	3,6

10

15

20

25

1

TABLA I (contin

5

10

15

20

25

	Número de la mues- tra inje- rada	Relación molecular		
		Hidrolizado		
		Unidades de glucosa	MAM	Acri-
	1	1	2,2	0
	2	1	1,8	0,9
	3	1	1,6	1,2
	4	1	1,0	1,7
	5	1	1,0	1,9
	6	1	1,0	2,0
	7	1	0,2	3,0
	8	1	0,1	3,8
	9	1	0	3,6
	10	1	0	3,6

TABLA I (continuación)

Relación molecular		
idades de glucosa	Hidrolizado	
	MAM	Acrid-Na
1,0	2,2	0
1	1,8	0,9
1	1,6	1,2
1	1,0	1,7
1	1,0	1,9
1	1,0	2,0
1	0,2	3,0
1	0,1	3,8
1	0	3,6
1	0	3,6

TABLA II

Caracterización química de los copolímeros Cel. - Poli(acrilato-acrilato de etilo)sódico

Número de la muestra injertada	Sustancias reaccionantes, partes en peso			Composición del producto (%)										
	Cel.	EA	AN	No hidrolizado					Hidrolizado					
				Cel. total	EA	AN	Cel.	EA	AN	Cel. total	EA	Acri-Na		
1	1	4,5	0	20,7	79,3	79,3	0	20,7	79,3	79,3	0	20,7	79,3	0
2	1	3,6	0,8	22,4	77,5	63,5	14,1	20,2	79,8	57,3	22,5	20,2	79,8	22,5
3	1	2,9	1,4	23,4	76,6	56,7	19,9	20,3	79,7	49,2	30,5	20,3	79,7	30,5
4	1	2,3	2,0	24,8	75,2	42,5	32,7	19,8	80,2	33,9	46,3	19,8	80,2	46,3
5	1	1,6	2,5	28,9	71,1	34,9	36,2	22,6	77,4	27,3	50,1	22,6	77,4	50,1
6	1	1,1	3,0	32,0	68,0	25,6	42,4	24,1	75,9	19,3	56,6	24,1	75,9	56,6
7	1	0,7	3,4	43,5	56,5	16,3	40,2	33,2	66,8	12,4	54,3	33,2	66,8	54,3
8	1	0	4,0	48,1	51,9	0	51,9	34,4	65,6	0	65,6	34,4	65,6	65,6

Cel. = Celulosa; AN = Radical de poli(acrilonitrilo); EA = Radical de poli(acrilato de etilo); Acri-Na. = Radical de poli(acrilato)sódico

TABLA II

Caracterización química de los copolímeros Cel. - Poli(acrilato-acril

5	Número de la muestra injertada	Sustancias reaccionantes, partes en peso			Composición del producto (%)					
		Cel.	EA	AN	No hidrolizado			Cel.	Polímero total	
					EA	AN	Polímero total			
	1	1	4,5	0	20,7	79,3	79,3	0	20,7	79
	2	1	3,6	0,8	22,4	77,5	63,5	14,1	20,2	79
10	3	1	2,9	1,4	23,4	76,6	56,7	19,9	20,3	79
	4	1	2,3	2,0	24,8	75,2	42,5	32,7	19,8	80
	5	1	1,6	2,5	28,9	71,1	34,9	36,2	22,6	77
	6	1	1,1	3,0	32,0	68,0	25,6	42,4	24,1	75
15	7	1	0,7	3,4	43,5	56,5	16,3	40,2	33,2	66
	8	1	0	4,0	48,1	51,9	0	51,9	34,4	65

Cel. = Celulosa; AN = Radical de poli(acrilonitrilo); EA = Radical de poli(acrilato)sódico

20

25

TABLA II

Polímeros Cel. - Poli(acrilato-acrilato de etilo)sódico

Composición del producto (%)

No hidrolizado			Hidrolizado			
Políme- ro total	EA	AN	Cel.	Políme- ro total	EA	Acri-Na
79,3	79,3	0	20,7	79,3	79,3	0
77,5	63,5	14,1	20,2	79,8	57,3	22,5
76,6	56,7	19,9	20,3	79,7	49,2	30,5
75,2	42,5	32,7	19,8	80,2	33,9	46,3
71,1	34,9	36,2	22,6	77,4	27,3	50,1
68,0	25,6	42,4	24,1	75,9	19,3	56,6
56,5	16,3	40,2	33,2	66,8	12,4	54,3
51,9	0	51,9	34,4	65,6	0	65,6

i(acrilonitrilo); EA = Radical de poli(acrilato de etilo); Acri-Na =

TABLA II (continuación)

Número de la muestra injertada	Relación molecular		
	Unidades de glucosa	EA	Acrl-Na
1	1	6,1	0
2	1	4,6	2,0
3	1	4,1	2,7
4	1	2,9	4,1
5	1	2,0	3,8
6	1	1,3	4,0
7	1	0,6	2,8
8	1	0	3,3

1

5

TABLA II (con

10

15

20

Número de la muestra injetada	Relación molecular	
	Hidrolizado	
	Unidades de glucosa	EA
1	1	6,1
2	1	4,6
3	1	4,1
4	1	2,9
5	1	2,0
6	1	1,3
7	1	0,6
8	1	0

25

TABLA II (continuación)

<u>Relación molecular</u>		
<u>Hidrolizado</u>		
<u>Unidades de glucosa</u>	<u>EA</u>	<u>Acri-Na</u>
1	6,1	0
1	4,6	2,0
1	4,1	2,7
1	2,9	4,1
1	2,0	3,8
1	1,3	4,0
1	0,6	2,8
1	0	3,3

1

EJEMPLO V

5

10

15

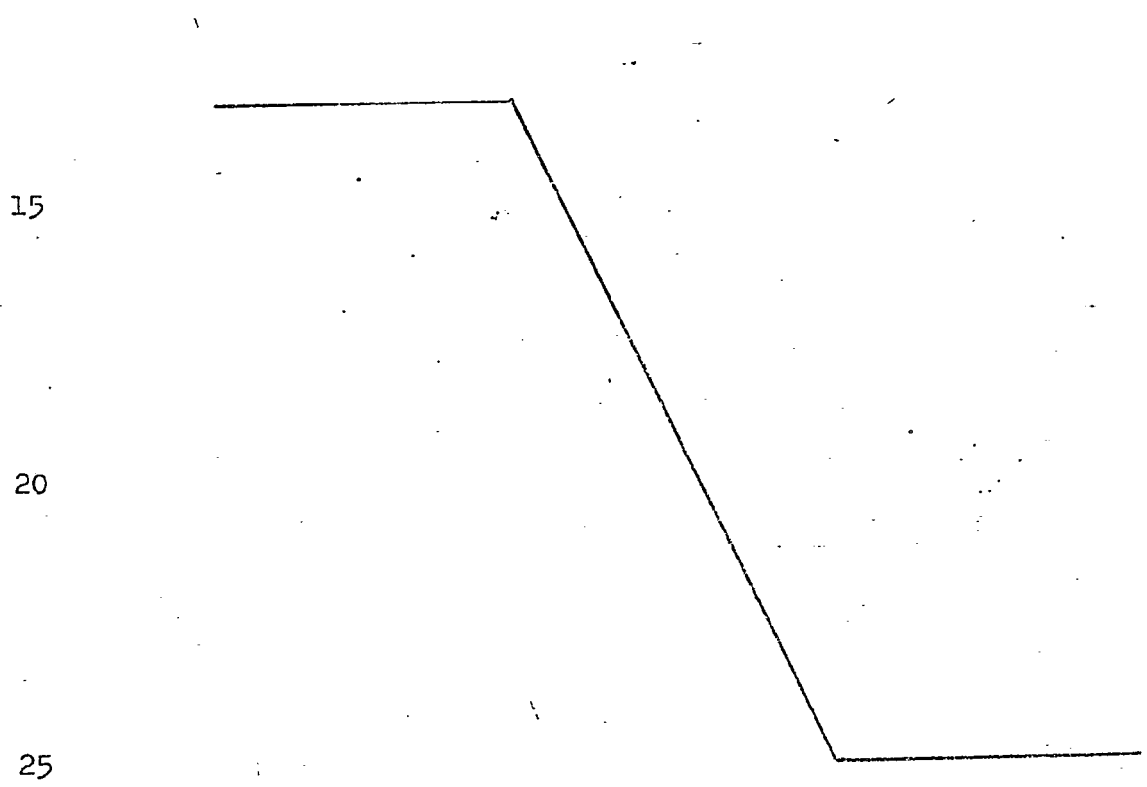
20

25

Los materiales de los Ejemplos 1, 2 y 3 se desmenuzan en forma de borrilla de pasta de madera y se combinan con una cantidad igual de borrilla de pasta de madera no modificada. La mezcla de borrilla se configura en tampones cilíndricos comprimidos con una densidad de 4 g/cc, un diámetro de unas 0,57 pulgadas (14,5 mm) y una longitud axial de 1,68 pulgadas aproximadamente (42,7 mm). La capacidad de estos tampones para absorber un 1 % en peso de una solución acuosa de cloruro sódico, bajo condiciones de uso simuladas, se determina dejando que un extremo del tampón se sumerja en la solución durante un periodo de 20 minutos mientras se mantienen los lados del tampón bajo una presión confinante de 24 pulgadas (60,9 cm) de agua, mantenida envolviendo el tampón en un manguito de polietileno hidráulicamente inflado. Se escurre el exceso de fluido del tampón, se afloja la presión y se determina el peso de agua absorbida por el tampón y se registra en las tablas III y IV como capacidad del tampón en unidades de volumen de líquido absorbido por unidad de peso del tampón.

Refiriéndonos a las tablas III y IV, puede observarse que la muestra de celulosa injertada (1) que contiene solamente el radical polimérico no iónico metacrilato de metilo (MAM en la Tabla III y EA en la Tabla IV) presenta una

1 capacidad de absorción que difiere sólo moderadamente de  
la de la muestra de pasta de madera, cuando se compara con  
ella. A este respecto, se observará que mientras que los ra-  
dicales injertados MAM y EA son generalmente no iónicos y,  
5 por lo tanto, hidrófobos, han sido sometidos a una opera-  
ción de hidrólisis y, por consiguiente, han sido afectadas  
las características de la superficie de las fibras injerta-  
das, especialmente la de las fibras injertadas con EA, lo  
que explica la variación de las propiedades de absorción con  
10 respecto a la pulpa de madera.



1

TABLA III

Caracterización física del copolímero de Cel. - Poli(acrilato-metacrilato de metilo) sódico

Número de la muestra in-jertada	Composición del producto (%)		Absorbencia (cc/g)	
	Cel.	MAM	Retención de líquidos	Capacidad tampón (mezcla al 50% con pasta de madera)
Pasta de madera	100	-	1,5	2,6
1	41,7	58,3	0	3,08
2	38,3	42,0	0,8	3,49
3	37,9	37,0	1,5	3,81
4	37,9	24,5	5,3	5,01
5	37,8	22,2	7,0	5,37
6	35,4	22,3	6,9	5,27
7	34,1	4,9	5,4	4,96
8	31,3	1,0	4,2	4,40
9	31,6	0	gelificado	-
10	31,7	0	gelificado	-

20

25

1

TABLA III

Caracterización física del copolímero de Cel. - Poli(acrilato-metac

Número de la muestra injertada	Composición del producto (%)			Absorbencia
	Gel.	MAM	Acri-Na	Retención de líquidos
Pasta de madera	100	-	-	1,5
1	41,7	58,3	0	0
2	38,3	42,0	19,7	0,8
3	37,9	37,0	25,1	1,5
4	37,9	24,5	37,6	5,3
5	37,8	22,2	39,9	7,0
6	35,4	22,3	42,3	6,9
7	34,1	4,9	61,0	5,4
8	31,3	1,0	67,7	4,2
9	31,6	0	68,4	gelificado
10	31,7	0	66,3	gelificado

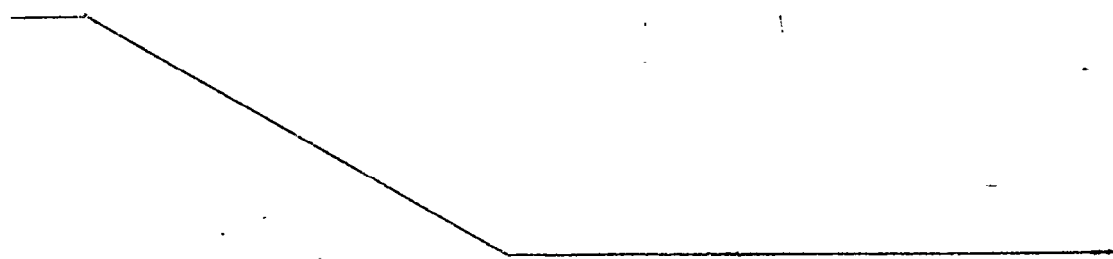
20

25

TABLA III

polímero de Cel. - Poli(acrilato-metacrilato de metilo)sódico

Producto	Absorbencia (cc/g)	
	Retención de líquidos	Capacidad tampón (mezcla al 50% con pasta de madera)
<u>Acri-Na</u>		
-	1,5	2,6
0	0	3,08
19,7	0,8	3,49
25,1	1,5	3,81
37,6	5,3	5,01
39,9	7,0	5,37
42,3	6,9	5,27
61,0	5,4	4,96
67,7	4,2	4,40
68,4	gelificado	-
66,3	gelificado	-



1

TABLA IV

Caracterización física del copolímero de Cel. - Poli(acrilato-acrilato de etilo) sódico

Número de la muestra in-jertada	Composición del producto (%)		Absorbencia (cc/g)		Retención de líquidos	Capacidad tampón (mezcla al 50 % con pasta de madera)
	Cel.	EA	EA	Acri-Ma		
Pasta de madera	100	-	-	-	1,5	2,7
1	20,7	79,3	0	0	2,9	3,45
2	20,2	57,3	22,5	22,5	12,0	6,27
3	20,3	49,2	30,5	30,5	14,0	6,54
4	19,8	33,9	46,3	46,3	9,5	-
5	22,6	27,3	50,1	50,1	9,3	5,29
6	24,1	19,3	56,6	56,6	9,5	5,81
7	33,2	12,4	54,3	54,3	10,8	5,92
8	34,4	0	65,6	65,6	gelificado	-

15

20

25

1

TABLA IV

Caracterización física del copolímero de Cel. - Poli(acrilato-acri

Número de la muestra injertada	Composición del producto (%)			Absorbencia
	Cel.	EA	Acri-Na	Retención de líquidos
Pasta de madera	100	-	-	1,5
1	20,7	79,3	0	2,9
2	20,2	57,3	22,5	12,0
3	20,3	49,2	30,5	14,0
4	19,8	33,9	46,3	9,5
5	22,6	27,3	50,1	9,3
6	24,1	19,3	56,6	9,5
7	33,2	12,4	54,3	10,8
8	34,4	0	65,6	gelificado

10

15

20

25

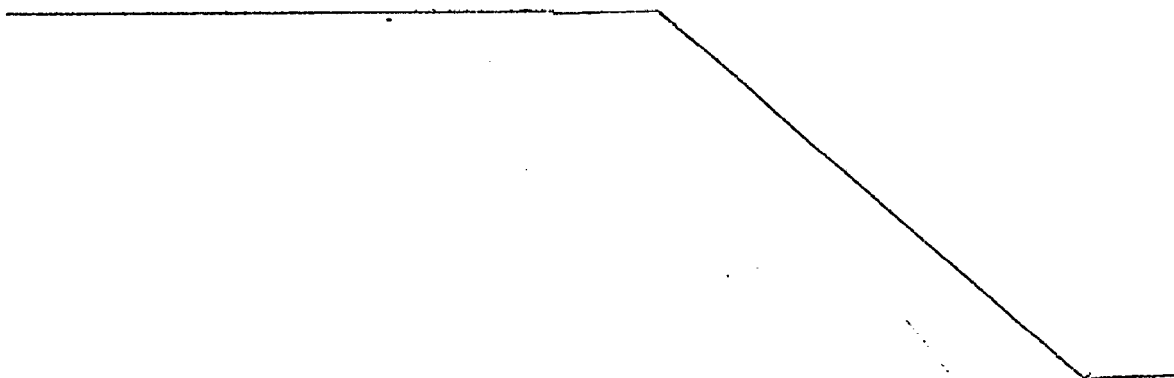
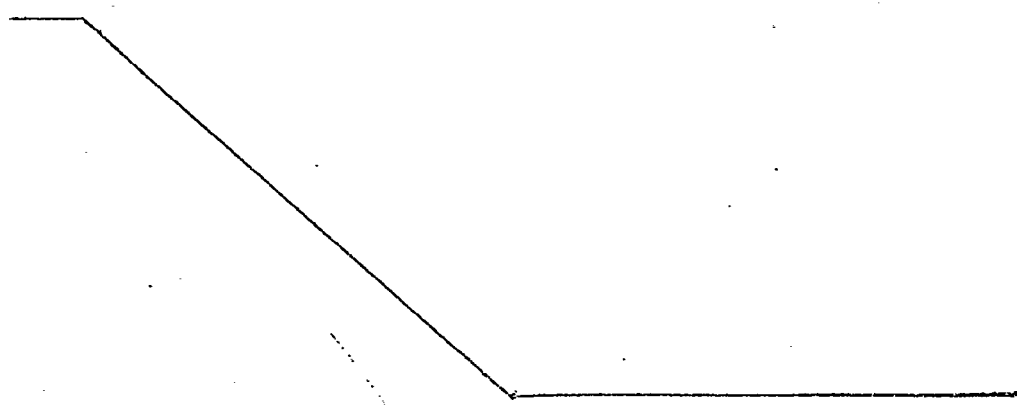


TABLA IV

Polímero de Cel. - Poli(acrilato-acrilato de etilo)sódico

<u>Producto (%)</u> <u>Acri-Na</u>	<u>Absorbencia (cc/g)</u>	
	<u>Retención de líquidos</u>	<u>Capacidad tampón (mezcla al 50 % con pasta de madera)</u>
-	1,5	2,7
0	2,9	3,45
22,5	12,0	6,27
30,5	14,0	6,54
46,3	9,5	-
50,1	9,3	5,29
56,6	9,5	5,81
54,3	10,8	5,92
65,6	gelificado	-

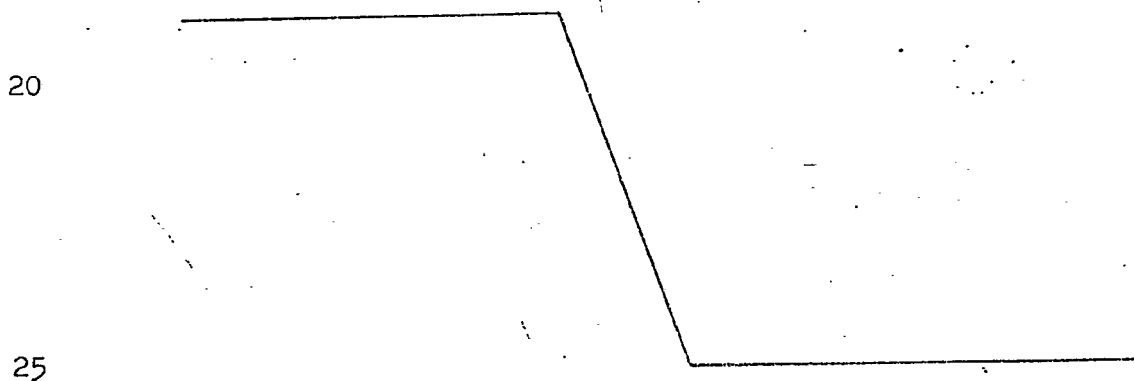


1                   En el otro extremo, las muestras que han sido injer-  
tadas solamente con un polímero iónico (Acry-Na en las Ta-  
blas III y IV) se registran como gelificadas, es decir, se  
ha producido la formación de gel en la parte externa de la  
5 muestra absorbente ensayada y ha evitado la posterior absor-  
ción del líquido en las porciones centrales de la muestra.  
En marcado contraste con estos extremos, puede observarse que  
las muestras que, de acuerdo con esta invención, contienen  
una combinación de radicales poliméricos iónicos y no ióni-  
cos injertados al esqueleto de celulosa, presentan un espec-  
10 tacular aumento de sus propiedades absorbentes, tanto con res-  
pecto a la retención de líquido en las guatas absorbentes no  
comprimidas como en la capacidad absorbente de los cuerpos fi-  
brosos comprimidos tales como tampones. También es evidente  
15 que, dentro de los intervalos preferidos de composiciones de  
radicales poliméricos iónicos y no iónicos, las propiedades  
de absorción son máximas.

#### EJEMPLO 6

20                   Los productos de los Ejemplos 1, 2 y 3 son ensayados  
para determinar su capacidad de mantener sus características  
fibrosas después de transformación mecánica por molienda en  
borrilla de pasta de madera con un molino de martillos Weber,  
utilizando un tamiz de 1/4" (6,3 mm). El contenido en nudos de  
la borrilla resultante se determina por la técnica de soplado  
25 de aire constante, donde una muestra de 5 g de la borrilla se

1 coloca en el fondo de una bureta de 1000 ml y se admite aire  
a través de la llave situada en el fondo, a un caudal constan-  
te de 3,5 pies<sup>3</sup>/minuto (990 dm<sup>3</sup>) para producir una acción de  
5 volteo de la muestra, haciendo con ello que las fibras indivi-  
dualizadas de la muestra escapen a través del extremo abierto  
superior de la bureta mientras que los nudos o aglomerados  
más pesados se quedan en el fondo. Después los nudos se sacan  
y pesan y el contenido en nudos (como porcentaje en peso de la  
muestra) se determina y registra en las Tablas V y VI. Ade-  
10 más, se examinan muestras de la borrilla fibrosa y se deter-  
mina la longitud media aritmética de la fibra por microsco-  
pía. Las fibras se colocan en un porta microscópico y se cu-  
bren con una placa de vidrio. Se toma una fotomicrografía de  
esta placa a 53 aumentos y se mide la longitud de cada fibra  
15 fotografiada. Se calcula el promedio aritmético de estas lon-  
gitudes de fibras y los resultados se encuentran en las Ta-  
blas V y VI.



## AREA V

## Caracterización de la clasificación de las fibras insertadas

## 1. Cel. - Poli(acrilato-metacrilato de metilo)alcalico

Número de la muestra injertada	Número de la Pasta de madera	Composición del pro- ducto (%)		Forma física	Contenido esti- mado en nudos	Longitud media aritmética esti- mada de las fibras individuales (mm)
		Cel.	Acryl-Na			
10	Pasta de madera	100	-	Fibrosa	0-10	1,3
1		41,7	58,3	Fibrosa	0-10	1,2
2		38,3	42,0	Fibrosa	0-10	1,4
3		37,9	37,0	Fibrosa	0-10	0,8
4		37,9	24,5	Fibrosa	0-10	0,9
5		37,8	22,2	Fibrosa	0-10	1,0
6		35,4	22,3	Fibrosa	0-10	1,0
7		34,1	4,9	Fibrosa	0-10	1,2
8		31,3	1,0	Fibrosa (ligada)	73	1,1
9		31,6	0	Fibras muy ligadas	81	0,7
10		31,7	0	Fibras muy ligadas	100	0,02

1

TABLA V

## Caracterización de la coernificación de las fibras

1. Cel. - Poli(acrilato-metacrilato de metilo)s

5

Fibra seca (

	Número de la muestra injertada	Composición del producto (%)			Forma física
		Cel.	MAM	Acri-Na	
10	Pasta de madera	100	-	-	Fibrosa
	1	41,7	58,3	0	Fibrosa
	2	38,3	42,0	19,7	Fibrosa
	3	37,9	37,0	25,1	Fibrosa
15	4	37,9	24,5	37,6	Fibrosa
	5	37,8	22,2	39,9	Fibrosa
	6	35,4	22,3	42,3	Fibrosa
	7	34,1	4,9	61,0	Fibrosa
20	8	31,3	1,0	67,7	Fibrosa (ligada)
	9	31,6	0	68,4	Fibras muy ligadas
	10	31,7	0	66,3	Fibras muy ligadas

25

TABLA V

e la cornificación de las fibras insertadas  
(acrilato-metacrilato de metilo)sódico

Fibra seca (medida en un molino Weber)

<u>pro-</u> <u>i-Na</u>	<u>Forma física</u>	<u>Contenido esti-</u> <u>mado en nudos</u>	<u>Longitud media</u> <u>aritmética esti-</u> <u>mada de las fibras</u> <u>individuales (mm)</u>
-	Fibrosa	0-10	1,3
0	Fibrosa	0-10	1,2
19,7	Fibrosa	0-10	1,4
25,1	Fibrosa	0-10	0,8
37,6	Fibrosa	0-10	0,9
39,9	Fibrosa	0-10	1,0
42,3	Fibrosa	0-10	1,0
51,0	Fibrosa	0-10	1,2
57,7	Fibrosa (ligada)	73	1,1
58,4	Fibras muy ligadas	81	0,7
56,3	Fibras muy ligadas	100	0,02

1

TABLA VI

## Caracterización de la cornificación de fibras injertadas

## 2. Cel. - Poli(acrilato-acrilato de etilo)sódico

Número de la muestra injertada	Composición del producto (%)		Forma física	Contenido esti mado en nudos	Longitud media aritmética estimada de las fibras individuales (mm)
	Cel.	EA Acri-Na			
Pasta de madera	100	-	Fibrosa	0-10	1,3
1	20,7	79,3	Fibrosa	0-10	1,2
2	20,2	57,3	Fibrosa	0-10	1,3
3	20,3	49,2	Fibrosa	0-10	1,0
4	19,8	33,9	Fibrosa	0-10	1,2
5	22,6	27,3	Fibrosa	0-10	1,3
6	24,1	19,3	Fibrosa	0-10	1,3
7	33,2	12,4	Fibras ligadas	70	1,4
8	34,4	0	Fibras muy ligadas	90	0,02

20

25

1

TABLA VI

Caracterización de la cornificación de fibras injer

2. Cel. - Poli(acrilato-acrilato de etilo)sódico

Fibra seca (m

5

10

15

20

25

<u>Número de la muestra injertada</u>	<u>Composición del producto (%)</u>			<u>Forma física</u>
	<u>Cel.</u>	<u>EA</u>	<u>Acri-Na</u>	
Pasta de madera	100	-	-	Fibrosa
1	20,7	79,3	0	Fibrosa
2	20,2	57,3	22,5	Fibrosa
3	20,3	49,2	30,5	Fibrosa
4	19,8	33,9	46,3	Fibrosa
5	22,6	27,3	50,1	Fibrosa
6	24,1	19,3	56,6	Fibrosa
7	33,2	12,4	54,3	Fibras ligadas
8	34,4	0	65,6	Fibras muy ligada

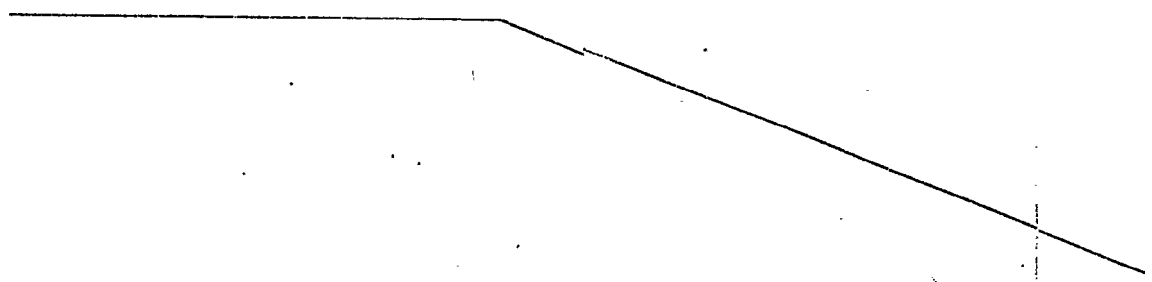


TABLA VI

la cornificación de fibras injertadas

acrilato-acrilato de etilo) sódico

		<u>Fibra seca (molida en un molino Weber)</u>		
<u>Producto (%)</u>	<u>Forma física</u>	<u>Contenido estimado en nudos</u>	<u>Longitud media aritmética estimada de las fibras individuales (mm)</u>	
-	Fibrosa	0-10	1,3	
0	Fibrosa	0-10	1,2	
22,5	Fibrosa	0-10	1,3	
30,5	Fibrosa	0-10	1,0	
46,3	Fibrosa	0-10	1,2	
50,1	Fibrosa	0-10	1,3	
56,6	Fibrosa	0-10	1,3	
54,3	Fibras ligadas	70	1,4	
65,6	Fibras muy ligadas	90	0,02	

1                    Refiriéndonos ahora a las Tablas V y VI, puede ob-  
servarse que siempre que se mantenga la cantidad de radical  
polimérico no iónico dentro del intervalo aquí prescrito,  
el copolímero celulósico injertado presenta las mismas pro-  
5                    piedades físicas con respecto a la longitud de las fibras  
y al contenido en nudos después del tratamiento mecánico que  
la pasta de madera. Sin embargo, a medida que disminuye la  
cantidad de radicales poliméricos no iónicos en una fibra  
que contiene radicales poliméricos iónicos, el contenido en  
10                    nudos aumenta espectacularmente, haciendo que esa porción pon-  
deral de la borrilla de pasta molida no sea adecuada para uso  
en un apósito. Con respecto a la longitud de la fibra, puede  
observarse que cuando la cantidad de radical polimérico no  
iónico disminuye por debajo de los límites aquí prescritos,  
15                    la longitud media de la fibra disminuye hasta un punto en que,  
en realidad el material puede ser considerado un polvo. En  
esta condición, el material no puede ser utilizado como sus-  
tituto de la pasta de madera fibrosa.

#### EJEMPLO 7

20                    Se prepara una dispersión de 5 g de pasta de madera  
en 500 ml. de agua en un matraz de tres bocas provisto de agi-  
tador, un tubo borboteador de gas y un embudo de decantación.  
Se hace borbotear nitrógeno seco a través de la dispersión  
durante 5 minutos. Se añaden 12,5 ml de una solución de ini-  
25                    ciador nitrato cérico amónico como se ha descrito en el Ejem-

1 plo 1, junto con algunas gotas del emulgente Triton X-100,  
mientras se prosigue el borbotec de nitrógeno y la agita-  
ción. A esta dispersión agitada y barrida con nitrógeno se  
añade una mezcla de 23 g de acrilonitrilo y 2 g de butadie-  
5 no licuado. Después el sistema se cierra a la atmósfera y la  
mezcla total se deja reaccionar a la temperatura ambiente du-  
rante 4 horas. Transcurrido este tiempo, las fibras de copo-  
límico celulósico de injerto resultantes se transfieren a un  
embudo Buchner y se lavan a fondo con agua y acetona. Las fi-  
10 bras lavadas se calientan a reflujo con un exceso de solución  
de hidróxido sódico 1,5N durante 30 minutos; se lavan con agua  
y después se secan en una estufa de aire caliente a 60°C. El  
copolímero celulósico de injerto hidrolizado fibroso resultan-  
te tiene una capacidad máxima de 13 cc por gramo y una reten-  
15 ción de 8,4 cc por gramo en estado no comprimido. Tiene una  
capacidad tampón de 5,2 cc por gramo cuando se utiliza en una  
mezcla al 50 % en peso con pasta de madera no tratada en un  
tampón con una densidad de 0,4 g/cc. El líquido utilizado en  
estos ensayos es una solución de cloruro sódico al 1 %.

20

#### EJEMPLO 8

Una dispersión de 5 g de algodón (Johnson and Johnson,  
Red Cross Brand) en 500 ml de agua, en un matraz de 3 bocas  
provisto de agitador, tubo borboteador de gas y un embudo de  
25 decantación, se agita a medida que se hace borbotear nitró-  
geno a través de la dispersión durante 30 minutos. A esta dis-

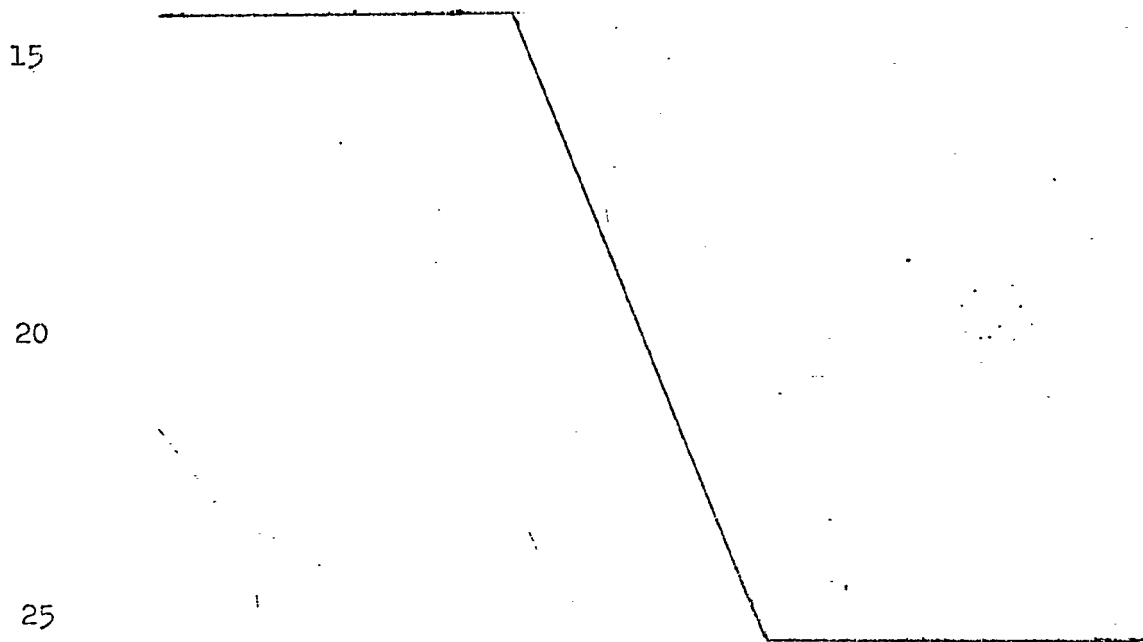
1       persión agitada y barrida con nitrógeno se añaden 12,5 ml  
de una solución del iniciador nitrato cérico amónico, con  
una concentración de 1 mol de nitrato cérico amónico por li-  
tro de ácido nítrico 1N. Después de seguir agitando y pasan-  
5       do nitrógeno durante un minuto, se añade a la dispersión agi-  
tada una mezcla de 12,5 ml de acrilonitrilo y 12,5 ml de acri-  
lato de etilo y la mezcla total se deja reaccionar a la tempe-  
ratura ambiente durante una hora. Las fibras resultantes se  
lavan e hidrolizan como en el Ejemplo 1. Las fibras de copolí-  
10       mero celulósico de injerto hidrolizadas resultantes se pren-  
san para separar el exceso de agua y se secan en una estufa  
a 100°C para formar una lámina. La lámina se muele en forma de  
borrilla que presenta excelentes características fibrosas y  
absorbencia.

15

#### EJEMPLO 9

Se preparan unas muestras formadas por guatas de 2 g  
de fibras de copolímero celulósico injertado, comprimidas y  
no comprimidas, cuya composición corresponde a las muestras  
2-8 de la Tabla III y 2-7 de la Tabla IV. Además, se prepa-  
20       ran otras guatas utilizando fibras obtenidas por el método  
de los Ejemplos 1, 2 y 3 y correspondientes en todos los as-  
pectos a las muestras antes enumeradas, con la excepción de  
que estas otras muestras no son hidrolizadas y, por lo tanto,  
tienen la composición indicada en las Tablas III y IV para  
25       las muestras 2-8 y 2-7, respectivamente, bajo el título Produc

1 to no hidrolizado. Análogamente, se preparan unas muestras  
hidrolizadas y no hidrolizadas de los copolímeros celulósicos  
de injerto con acrilonitrilo y butadieno del Ejemplo 7. Las  
5 guatas de muestras hidrolizadas y no hidrolizadas se someten  
a un ensayo a la llama en el que cada muestra se sujeta con  
un par de pinzas y se mantiene en la porción más caliente de  
la llama de un mechero Bunsen, durante 10 segundos. Después  
se retira la muestra. Las muestras que después de retiradas  
10 continúan ardiendo con llama o incandescencia se caracterizan  
como inflamables y las muestras restantes se caracterizan co-  
mo no inflamables. Los resultados de este ensayo indican en  
todos los casos que las fibras no hidrolizadas son muy infla-  
mables mientras que las fibras hidrolizadas no son inflamables.



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

REIVINDICACIONES

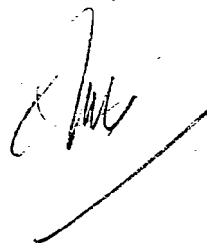
5                    1.- Un método de preparación de copolímeros  
celulósicos de injerto en forma fibrosa que consiste en copo-  
limerizar una celulosa seleccionada entre el grupo formado por  
fibras de celulosa natural y regenerada, un monómero que es  
hidrolizable después de la copolimerización para formar radi-  
cales poliméricos iónidos y un monómero no iónico, por lo me-  
10 nos parcialmente no hidrolizable, para formar un copolímero  
celulósico de injerto con un esqueleto de celulosa y cadenas  
laterales copoliméricas injertadas en el mismo, cuyas cadenas  
laterales copoliméricas están constituidas por radicales po-  
liméricos hidrolizables y radicales poliméricos no iónicos,  
15 no hidrolizables y someter dicho copolímero celulósico de  
injerto a hidrólisis para hidrolizar los radicales poliméri-  
cos hidrolizables de dicho copolímero celulósico de injerto  
y convertir los mismos en radicales poliméricos iónicos, for-  
mando así un copolímero celulósico de injerto con un esquele-  
20 to de celulosa y cadenas laterales copoliméricas injertadas en  
el mismo, cuyas cadenas laterales copoliméricas están consti-  
tuídas por radicales poliméricos iónicos y radicales polimé-  
ricos no iónicos.

25                    2.- Se reivindica por último como objeto so-  
bre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

1 UN METODO DE PREPARACION DE COPOLIMEROS CELULOSICOS DE INJERTO  
EN FORMA FIBROSA.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado  
en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y tres  
páginas mecanografiadas

Madrid, 21 abril 1975  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.



10

15

20

25