



PATENTE DE INVENCION

10 ES	11 NUMERO	10 A I
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
		17-6-75

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
581.003	27-5-75	Estados Unidos

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	

64 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COPOLIMERO DE INJERTO DE CELULOSA ETERIFICADA, INSOLUBLE Y MUY ABSORBENTE.

71 SOLICITANTE (S)

PERSONAL PRODUCTS COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

MILLTOWN, New Jersey, Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)

PRINOY CHATTERJEE (de nacionalidad india) y ROBERT SCHWENKER Jr. (de nacionalidad estadounidense)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

OF.

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Se proporciona un copolímero de injerto de celulosa eterificada, insoluble, que comprende celulosa eterificada que es soluble en agua en ausencia del injerto y está seleccionada entre el grupo formado por carboxialquilcelulosa, sulfoalquilcelulosa y fosfonoalquilcelulosa y sales de las mismas. La celulosa eterificada lleva injertadas sobre su esqueleto celulósico cadenas laterales de radicales poliméricos en cantidades suficientes para que la celulosa eterificada injertada resulte insoluble. Los productos de esta invención se utilizan solos o mezclados con otros materiales absorbentes tales como celulosa no modificada, en la manufactura de compresas, tampones, esponjas y artículos similares absorbentes.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Esta invención se refiere a materiales muy absorbentes preparados por modificación química de la estructura natural de los éteres de celulosa con grados de sustitución éter suficientemente altos para ser solubles en agua pero modificados además para convertirlos en éteres celulósicos insolubles muy absorbentes.

20

25

La fibra de celulosa y la celulosa regenerada son materias primas para muchos productos absorbentes comerciales entre los que se encuentran, por ejemplo, productos para la absorción de los humores corporales tales como compresas y tampones catameniales, pañales y apósitos quirúrgicos. Aunque, en

1 lo principal, la celulosa no modificada ha resultado útil
en estos productos, en un esfuerzo para mejorar la calidad
y la economía del producto se han buscado materiales mejora-
dos. Se ha descubierto, por ejemplo, que los éteres celuló-
5 sicos como los éteres de carboximetilcelulosa, tales como
la carboximetilcelulosa, presentan propiedades aumentadas
de absorción y retención de los humores corporales, aumentan-
do estas interesantes propiedades con el grado de sustitución
éter (G.S.). Por consiguiente, estos materiales, naturalmente
10 en forma insoluble, son útiles en productos de absorción de
los humores corporales, estando descritas estas enseñanzas en
la patente estadounidense 3.005.456, concedida a Graham el
24 de Octubre de 1961. Además, en la patente estadounidense
3.589.364, concedida a W.L. Dean y G.N. Ferguson el 29 de Ju-
15 nio de 1971, se describe una forma particular de carboximetil-
celulosa insoluble, con un alto grado de sustitución de grupos
éter e insolubilizada por reticulación húmeda de la celulosa
utilizando métodos como los descritos en la patente estadouni-
dense nº 3.241.553, concedida a F.H. Steiger el 22 de Marzo de
20 1966. En la patente estadounidense 3.678.061 se describe otra
forma de carboximetilcelulosa insoluble con un alto grado de
sustitución y, en este caso, insolubilizada por un tratamien-
to ácido y térmico. La patente estadounidense 3.256.372 de
Adams y colaboradores describe el injerto de polímeros hidro-
25 fílicos al esqueleto celulósico y, en nuestra solicitud de pa-

1 tente estadounidense copendiente número de serie 422.627,
describimos todavía otra modificación química de la celulo-
sa mediante la cual una cantidad equilibrada de radicales
copoliméricos iónicos y no iónicos es injertada en el es-
5 queleto celulósico y asimismo puede ser injertada en formas
modificadas de celulosa.

Cada una de estas referencias describe formas modi-
ficadas de celulosa que representan grandes mejoras en la
capacidad de absorción y retención de los humores corporales
10 sobre las propiedades de la celulosa no modificada. No
obstante estas mejoras de la técnica anterior, continúa la
búsqueda de absorbentes todavía mejores.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Ahora se ha descubierto que puede proporcionarse
15 una forma de celulosa modificada que supera con mucho las
propiedades de absorción y retención de la celulosa modifi-
cada de la técnica anterior y, por lo tanto, es ventajosa-
mente empleada como medio de absorción en un cuerpo absor-
bente para productos tales como compresas y tampones catame-
20 niales, pañales y apósitos destinados a la absorción y re-
tención de humores corporales. De acuerdo con esta inven-
ción, se proporciona un copolímero de injerto de celulo-
sa eterificada, insoluble, que comprende una celulosa eteri-
ficada que es soluble en agua en ausencia del injerto y es
25 insolubilizada por injerto en el esqueleto celulósico de una

1 cantidad de cadenas laterales de radicales poliméricos su-
ficiente para volver insolubles a dichos éteres.

La celulosa eterificada particular puede seleccio-
narse entre el grupo formado por carboxialquilcelulosa, fos-
5 fonoalquilcelulosa, sulfoalquilcelulosa y sales de las mis-
mas y en cada unidad de anhidroglucosa de la celulosa hay una
cantidad de dichos grupos eterificantes suficiente para vol-
ver a estos éteres solubles en agua si no estuvieran presen-
tes los grupos de polímero injertado. Este grado de sustitu-
10 ción éter (G.S.) de por lo menos 0,35 grupos éter por unidad
de anhidroglucosa es generalmente suficiente. Las sales de
estos éteres generalmente serán las sales de metales alcali-
nos y de amonio, v.g. sales de Li, NaC₅, K o NH₃.

Los éteres celulósicos se vuelven insolubles por
15 injerto en el esqueleto celulósico de cadenas laterales de
radicales de homopolímeros o copolímeros, cuyas cadenas la-
terales pueden estar constituidas por radicales poliméricos
hidrofílicos, hidrofóbicos o a la vez hidrofílicos e hidro-
fóbicos y deben estar presentes en cantidades suficientes
20 para insolubilizar el éter en agua. La cantidad de cadenas
laterales que debe ser injertada al esqueleto variará de
acuerdo con el tipo de éter y el G.S. del éter celulósico
no injertado. Por ejemplo, en el caso de la carboximetilce-
lulosa con una G.S. de 0,4, las cadenas laterales deben
25 constituir aproximadamente por lo menos el 10 % del peso

1 del éter celulósico injertado. A un G.S. de 1,2, las cade-
nas laterales deben constituir por lo menos alrededor del
25 % del peso del éter celulósico injertado. Las cadenas
laterales pueden constituir hasta el 90 % o más.

5 Aunque pueden ser injertados en el esqueleto celuló-
sico polímeros que son hidrofílicos y polímeros que son hi-
drofóbicos o copolímeros que son a la vez hidrofílicos e hi-
drofóbicos, se obtienen ventajas especiales utilizando el
10 polímero hidrofílico o los copolímeros hidrofílicos/hidrofó-
bicos ya que con éstos el éter celulósico injertado resultan-
te presenta unas propiedades de absorción y retención todavía
mayores, ocurriendo esto sorprendentemente sin sacrificio de
la insolubilidad.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

15 De acuerdo con esta invención, se proporciona un
producto que es el resultado de someter la celulosa a dos
reacciones químicas de eterificación e injerto de polímeros.
El material de partida para estas reacciones pueden ser fi-
bras celulósicas naturales como, por ejemplo, pulpa de made-
20 ra, cáñamo, bagazo, algodón y similares o puede ser una fi-
bra celulósica regenerada como el rayón.

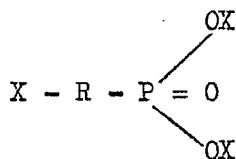
Preferiblemente, la celulosa eterificada se seleccio-
na entre el grupo formado por carboxialquilcelulosa, fosfono-
alquilcelulosa, sulfoalquilcelulosa, y las sales de metales
25 alcalinos de las mismas. La eterificación generalmente se rea

1 liza haciendo reaccionar la celulosa con un reactivo ete-
rificante en un medio dispersante alcalino. Por ejemplo, pue
de prepararse carboximetilcelulosa sódica por el procedi-
miento descrito por R.L. Whistler en "Carbohydrate Chemistry",
5 vol. III (Cellulose), págs. 322-327, Academic Press. Inc.
(1963), donde se describen métodos de conversión de los ma-
teriales celulósicos, especialmente linteres de algodón, en
carboximetilcelulosa, por reacción con ácido cloroacético e
hidróxido sódico acuoso en una solución propanólica. Los lla-
10 mados procesos en suspensión para la manufactura de carboxi-
metilcelulosa sódica están descritos en la patente estadouni-
dense 3.345.855, concedida a Russel Nelson el 17 de Octubre
de 1967, donde el grado de eterificación (G.S.) es controla-
do y puede ser modificado entre 0,4 y 1,6 aproximadamente.
15 Este producto se encuentra en el mercado en forma pulveriza-
da o fibrosa, aunque debe observarse que pueden prepararse
productos con un G.S. incluso más alto, comprendido entre
2,5 y 2,77, de acuerdo con el procedimiento descrito en la
publicación antes mencionada de Whistler.

20 La fosfonoalquilcelulosa puede prepararse de forma
similar empleando una solución de un reactivo fosfonoalqui-
lante constituida por una solución acuosa básica de un com-
puesto de la siguiente estructura:

25

1

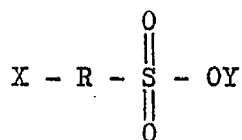


5

donde X es un halógeno y R es un radical alquileo. Un reactivo preferido es el dicloruro clorometilfosfónico.

La sulfoalquilcelulosa puede ser preparada de forma similar empleando una solución de un reactivo sulfoalquilante que comprende una solución acuosa básica de un compuesto de la siguiente estructura:

10



15

donde X es un halógeno, R es un radical alquileo e Y está seleccionado entre el grupo formado por un halógeno, hidrógeno o un átomo de un metal alcalino. Un reactivo preferido es el ácido cloroetilsulfónico.

20

El éter celulósico resultante debe contener grupos eterificantes suficientes para hacerlo soluble en agua en ausencia de otro tratamiento. En general, para un éter carboximetilcelulósico, se consigue este resultado con un G.S. de alrededor de 0,35 como mínimo, especialmente para las sales de metales alcalinos de estos éteres. Como es sabido en la técnica, el G.S. puede ser controlado durante el proceso de eterificación controlando el tiempo de reacción y la temperatura y las proporciones de las sustancias reaccionantes.

25

1 De acuerdo con esta invención, los éteres llevan
injertadas sobre el esqueleto celulósico de los mismos unas
cadenas laterales de radicales poliméricos o copoliméricos,
en cantidad suficiente para hacer que el producto injerta-
5 do sea ~~insoluble~~ soluble en agua. Estas cadenas laterales pueden com-
prender radicales hidrofílicos o hidrofóbicos y, de hecho,
una molécula dada de éter celulósico puede ir provista de
diversas combinaciones de estos tipos de polímeros.

Los radicales poliméricos hidrofílicos utilizables
10 para este fin pueden ser, por ejemplo, ácido poliacrílico,
poliacrilato sódico, ácido polimetacrílico, polimetacrilato
potásico, sulfato de alcohol polivinílico, ácido polifosfóri-
co, polivinilamina, poli(4-vinilpiridina), poliarilonitrilo
hidrolizado y similares.

15 También son utilizables los polímeros hidrofóbicos
como, por ejemplo, poli(metacrilato de metilo), poli(metacri-
lato de etilo), poli(acrilato de etilo), poli(acrilato de bu-
tilo), poli(acetato de vinilo), poliestireno, polibutadieno,
poli(isopreno) y similares.

20 Los copolímeros de cualquiera de estos grupos tam-
bién son utilizables y, en especial, se obtiene una mejora
todavía mayor de las propiedades de absorción y retención
cuando por lo menos una parte de los radicales poliméricos
está seleccionada entre el grupo caracterizado como hidro-
25 fílico.

1 Los éteres celulósicos pueden ser combinados con
los homopolímeros o copolímeros preformados en el primer
caso o con los monómeros precursores de estos polímeros
cuando la polimerización tiene lugar in situ. En cual-
5 quier caso, las sustancias reaccionantes pueden estar dis-
persas y la reacción puede llevarse a cabo en fase de va-
por o en un medio no acuoso como, por ejemplo, acetona, alco-
holes (v.g. metanol, etanol, isopropanol, etc), benceno, amo-
niaco líquido y similares. Sin embargo, es preferible efectuar
10 la reacción de injerto en un medio acuoso.

 Cuando el injerto se realiza en un medio líquido, pa-
ra provocar la dispersión y con ello una polimerización más
uniforme de algunos monómeros (v.g. butadieno), es convenien-
te agregar algunas gotas de un emulgente a la mezcla de
15 reacción. Son ejemplos de estos emulgentes el Triton X-100
(un miembro de una clase de poliéter-alcoholes, sulfonatos
y sulfatos acrilalquílicos vendido por Rohm and Haas); lau-
rilsulfato sódico; cloruro de laurilbromometilamonio; una sal
de amonio cuaternario catiónico del tipo de cloruro de alquil-
20 trimetilamonio y cloruro de dialquildimetilamonio donde la
composición alquílica promedia es 90 % de dodecilo, 9 % de
tetradecilo y 19 % de octadecilo y que es suministrado en
forma de solución al 33 % de ingrediente activo, 17 % de clo-
25 ruro sódico y 50 % de agua por Armour and Co. como Arquad 12;
cloruro de laurilpiridinio y similares.

1 La reacción de injerto puede ser iniciada con un
iniciador iónico (v.g. hidróxidos alcalinos), un iniciador
cатиónico (v.g. un ácido de Lewis como trifluoruro de boro)
o incluso por la radiación (ultravioleta, gamma o radiación
5 con un haz de electrones). Sin embargo, se prefiere efec-
tuar el injerto mediante el mecanismo de polimerización por
radicales libres, utilizando un iniciador de radicales li-
bres como, por ejemplo, ion cérico, ion ferroso, ion cobál-
tico, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, ion cuproso y similares. Se prefiere el
10 ion cérico como iniciador.

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

El intervalo de pH utilizado para la reacción depen-
de del iniciador particular empleado. Se puede utilizar des-
20 de un pH muy ácido (0,8-2,3) hasta un pH muy básico (12-14),
según el iniciador elegido. Para el iniciador preferido, ion
cérico, el pH debe ser ácido, es decir inferior a 7 y prefe-
riblemente alrededor de 0,8 a 2,3.

La reacción de injerto puede ser efectuada a tempera-
25 turas comprendidas entre la ambiente (es decir, 20 a 30°C)

1 y el punto de ebullición normal del componente de punto de
ebullición más bajo de la mezcla. Si la reacción se lleva
a cabo bajo una presión superior a la atmosférica, entonces
puede elevarse la temperatura por encima del punto de ebulli-
5 ción normal del componente de punto de ebullición más bajo
de la mezcla. La mezcla de reacción también puede ser enfria-
da por debajo de la temperatura ambiente, si se desea.

Puede obtenerse un producto satisfactorio injertan-
do en la celulosa polímeros inherentemente hidrofílicos o
10 hidrofóbicos o copolímeros mixtos, en la forma antes des-
crita. Sin embargo, como se ha señalado aquí, se obtienen
ventajas especiales con los éteres injertados con cadenas por
lo menos parcialmente hidrofílicas y un método satisfactorio
de conseguir esto es injertar primero, por el método antes
15 descrito, un polímero que sea por lo menos parcialmente hi-
drolizable y posteriormente hidrolizar el producto para pro-
ducir una cadena injertada por lo menos parcialmente hidro-
fílica. Este polímero hidrolizable es, por ejemplo, poliacri-
lonitrilo que puede ser hidrolizado a un poliacrilato de me-
20 tal alcalino hidrofílico. Cuando los copolímeros de poliacri-
lonitrilo y los radicales poliméricos relativamente no hi-
drolizables, v.g. metacrilato de metilo, acrilato de etilo,
butadieno y similares, son injertados al éter celulósico
y posteriormente hidrolizados de forma controlada, se obtie-
25 ne una cadena polimérica mixta que es parcialmente hidrofí-

1 lica y parcialmente hidrofóbica. La hidrólisis se realiza
haciendo reaccionar los éteres injertados, preferiblemente
a reflujo, con un exceso de una solución de una base fuer-
te, v.g. hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de
5 litio y bases similares. La concentración de esta solución
puede estar comprendida entre 1 % y 50 % en peso aproximada-
mente.

El porcentaje en peso de polímero injertado al éter
celulósico (basado sobre el peso del éter injertado) depende
10 en alto grado del G.S. del éter. En general, cuanto mayor
sea el G.S., mayor será el porcentaje en peso de polímero
injerado requerido para volver insoluble al éter celulósico
que de otra forma sería soluble en agua. Se ha encontrado
que esta relación es esencialmente independiente de la natu-
15 raleza del polímero, es decir, de la hidrofilia o hidro-
fobia del polímero.

La siguiente tabla ilustra esta relación utilizando
carboximetilcelulosa sódica de G.S. variable, como éteres
celulósicos ilustrativos.

20 INJERTO POLIMERICO MINIMO PARA INSOLUBILIZAR A LA CARBOXI-

METILCELULOSA SODICA

Grado de sustitución de la GMC	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3
Adición mínima de polímero (%)	0	9	12	13	14	15	17	19	21	23	27

25

1 Se ha encontrado que los éteres celulósicos injerta-
dos de esta invención son significativamente superiores en
propiedades de absorción y de retención a las formas de ce-
lulosa químicamente modificada de la técnica anterior e
5 incluso a la celulosa no eterificada injertada descrita en
nuestra solicitud de patente estadounidense copendiente
número de serie 422.627 antes citada. Aunque los productos de ésta
invención pueden ser utilizados en forma de polvos, se prefie-
re que, cuando se emplean en un cuerpo absorbente fibroso
10 en un producto de absorción de humores corporales, retengan
la estructura fibrosa original. A la vista de las enseñanzas
aquí contenidas, el experto en la técnica descubrirá varios
métodos de producción de este producto fibroso. Por ejemplo,
cuando los productos de esta invención se forman produciendo
15 primero éteres celulósicos metálicos alcalinos solubles en
agua y después injertando en un medio acuoso, el producto
intermedio no injertado puede ser temporalmente insolubili-
zado en agua tratándolo con una solución ácida. A continua-
ción, puede tener lugar el injerto en un medio acuoso, pre-
20 servando todavía la estructura fibrosa. Después del injerto,
el producto puede ser tratado con un hidróxido metálico alca-
lino para convertir de nuevo el éter en su forma original de
sal metálica alcalina. Alternativamente, la secuencia de las
etapas de reacción puede ser modificada de forma que prime-
25 ro se injerte la celulosa no eterificada y posteriormente

1 se eterifique o bien que se realicen prácticamente de forma simultánea el injerto y la eterificación. En cualquier caso, puede mantenerse la estructura fibrosa de la celulosa.

5 Los productos de esta invención pueden ser utilizados solos o en mezcla con celulosa no modificada u otro material absorbente, en la manufactura de compresas, tampones, esponjas y similares, de carácter absorbente. Los productos fibrosos de esta invención, solos o en combinación
10 con otros materiales como, por ejemplo, celulosa no tratada, también pueden transformarse en géneros no tejidos o tisús, cuyos géneros o tisús son útiles en la manufactura de compresas, tampones, esponjas y similares de carácter absorbente.

15 Los éteres celulósicos injertados de esta invención, sus propiedades y los métodos de preparación serán comprendidos mejor considerando los siguientes ejemplos que se dan con fines ilustrativos y no deben ser considerados como limitativos del espíritu ni del alcance de la invención, salvo dentro de los límites establecidos en las reivindicaciones del apéndice.
20

EJEMPLO 1

Se adquirieron de la Hercules, Inc. de Wilmington, Delaware, una serie de muestras de un polvo de carboximetilcelulosa sódica comercial, con un G.S. de 0,4-1,2. Se convirtieron 20 g de cada muestra en la forma ácida tratándolos con
25

1 250 ml de una solución metanólica de ácido nítrico (100 ml
de HNO_3 en 1 litro de metanol) durante 24 horas a 25°C . El
material acidulado resultante se lavó a fondo con agua des-
tilada y después se introdujo en un reactor con 1000 ml de
5 agua destilada. Se desplazó el oxígeno del sistema purgán-
do con nitrógeno durante media hora. Después se añadieron
10 ml de una solución de nitrato amónico cérico (Ce (IV)
0,1M en ácido nítrico 1N) y, al cabo de 5 minutos, se aña-
dió una cantidad predeterminada de acrilonitrilo (variable
10 entre 5 y 30 ml). La reacción se dejó transcurrir durante
2 horas a 25°C , bajo atmósfera de nitrógeno. Los éteres ce-
lulósicos injertados resultantes se transfirieron a un em-
budo Buchner y se lavaron bien con agua y acetona. Los éte-
res lavados se convirtieron después en la forma de sal metá-
lica alcalina tratándolos con una solución al 5 % en peso de
15 hidróxido potásico en metanol, durante 24 horas a 25°C . El
producto se lava con metanol y se seca a 105°C .

La serie resultante de éteres celulósicos metálicos
alcalinos injertados con un polímero hidrofóbico se ensayó
20 para determinar el porcentaje en peso de polímero injertado
y las propiedades de absorción y retención de agua y de so-
lución salina. La concentración de polímero de estas mues-
tras se determinó por análisis de nitrógeno, donde se obtie-
ne el contenido de nitrógeno de los éteres injertados por
25 el método de Kjeldahl, utilizando un electrodo de amoniaco,

1 estando descrito este método en Official Methods and Analy-
sis of the Association of Official Analytical Chemists,
Washington, D.C., 12ª edición, editado por W. Horowitz,
1975, código nº 47.023.

5 La absorbencia de líquidos acuosos se determina por
el "Ensayo XOW", en el que una muestra de aproximadamente
0,5 g del material de ensayo se pesa con precisión y se agi-
ta en un vaso de precipitados que contiene 100 ml del líqui-
do acuoso experimental. Al cabo de 20 minutos, se filtra la
10 mezcla a través de un trozo de tejido de tricot de nylon y
se deja escurrir durante 5 minutos. Se recoge el filtrado y
se mide en la probeta. La "XOW", capacidad de absorción del
material expresada en unidades de gramos de líquido absor-
bido por gramo de material de ensayo, se calcula como sigue:

15
$$XOW = \frac{100 - \text{filtrado (ml)}}{\text{Peso del material de ensayo (seco)}}$$

La capacidad de retención de los líquidos acuosos
se determina utilizando un aparato de ensayo de placa poro-
sa, como el descrito con detalle en Textiles Res. J., 37,
20 págs. 356-366, 1967. En pocas palabras, este ensayo consiste
en colocar el material experimental en lo que es esencial-
mente un embudo Buchner con una placa porosa como fondo y
manteniendo la muestra en su lugar aplicando sobre la misma
un peso patrón para mantener una presión de confinación
25 normalizada. La placa porosa se pone en contacto con un de-

1 depósito de líquido y se deja que la muestra absorba líquido
a través de la placa porosa hasta que queda saturada. Man-
teniendo la muestra prácticamente al mismo nivel del depósi-
to, el líquido absorbido es sometido a una carga hidráulica.
5 esencialmente igual a cero con respecto al depósito. Para
determinar la retención de líquido, la muestra saturada se
eleva con respecto al depósito de líquido imponiendo así
una carga hidráulica sobre el líquido absorbido, eligiéndose
la carga arbitrariamente como 35,5 cm de líquido. El aparato
10 va provisto de medios para medir directamente el volumen de
líquido retenido bajo esta carga hidráulica. Los valores de
la retención se registran como volumen retenido por unidad
de peso de la muestra.

Los resultados de estos ensayos están tabulados en
15 la Tabla I utilizando soluciones salinas acuosas diversas y
agua. Como control, se ensayan análogamente unos éteres co-
merciales, que se registran como "no modificados". También
se utiliza otro control constituido por éteres que han sido
acidulados después del procedimiento antes descrito y des-
20 pués convertidos de nuevo en la forma salina sin experimen-
tar la reacción de injerto, registrándose también los resul-
tados en la Tabla I como "controles tratados".

Con fines comparativos, también se ensayan fibras
de pulpa de madera que se registran como "fibra celulósica".
25

--

1

TABLA I

Absorbencia de polvo de carboximetilcelulosa (sal potásica)
injertada con un polímero hidrofóbico (PAN)¹

	Polvo de carboximetilcelulosa, G.S.	Polímero añado (%)	Propiedades de absorción		
			Retención de una solución al 1% de NaCl, placa porosa (cc/g)	XOW de solución al 1,5% de NaCl (g/g)	XOW de agua (g/g)
5	0,4 (no modificado)	0	NA	NA ²	NA
10	0,4 (control tratado)	0	NA	NA	NA
	0,4	3,9	NA	NA	NA
	0,4	17,2	8,1	22	56
	0,4	37,9	4,6	10	11
15	0,4	38,2	4,4	16	18
	0,7 (no modificado)	0	NA	NA	NA
	0,7 (control tratado)	0	NA	NA	NA
	0,7	3,7	NA	NA	NA
20	0,7	13,4	6,5	22	60
	0,7	19,5	5,6	18	34
	0,7	41,9	3,4	10	11
	0,9 (no modificado)	0	NA	NA	NA
25	0,9 (control tratado)	0	NA	NA	NA

1

TABLA I (continuación)

		Propiedades de absorción			
		Polímero	Retención	XOW de solu	XOW de
		añado (%)	de una solución al 1% de NaCl (cc/g), placa porosa	ción al 1,5% de NaCl (g/g)	agua (g/g)
5	Polvo de carboximetilcelulosa, G.S.				
		0,9	12,7	NA	NA
		0,9	25,5	5,8	18
		0,9	34,6	3,8	19
10	1,2 (no modificado)	0	NA	NA	NA
	1,2 (control tratado)	0	NA	NA	NA
	1,2	0,7	NA	NA	NA
	1,2	15,0	NA	NA	NA
15	1,2	27,4	3,3	12	20
	1,2	31,4	2,3	9	12
	Fibra de celulosa (referencia)	-	1,5	16	16

20 NA - No aplicable porque este material es soluble o se gelifica en el líquido

1 PAN - Poliacrilonitrilo.

25 Como puede observarse en los resultados de la Tabla I, la técnica de injerto de esta invención ha insolubilizado a la celulosa eterificada y en general ha dotado al producto resultante de propiedades de absorbencia (valores XOW) por lo

1 menos tan buenas como las de la pulpa de madera. Los valo-
res de la retención han aumentado marcadamente.

EJEMPLO 2

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción
de que el polímero injertado se vuelve hidrofílico sometién-
dolo a una operación de hidrólisis para convertir el poli-
acrilonitrilo en un poliacrilato de metal alcalino. Los éte-
res celulósicos injertados acidulados resultantes de la ope-
ración de injerto del Ejemplo 1 se hidrolizan refluviéndolos
10 con una solución de hidróxido potásico al 6 % (o, cuando se
indique, hidróxido sódico) en una solución de 90 % de eta-
nol y 20 % de agua en volumen, durante una hora y después
lavando con una solución de etanol/agua y secando a 105°C. El
15 contenido de polímero y las propiedades de absorción y reten-
ción se determinan por el método descrito en el Ejemplo 1,
encontrándose los resultados en la Tabla II.

20

25

1

TABLA II

Absorbencia de un polvo de carboximetilcelulosa (sal metálica alcalina) injertada con un polímero hidrofílico (poliacrilato metálico alcalino)

5

	Polvo de carboximetilcelulosa, G.S.	Polímero añado (%)	Metal alcalino	Propiedades de absorción		
				Retención de una solución al 1% de NaCl, placa porosa (cc/g)	XOW de solución al 1,5% de NaCl (g/g)	XOW de agua (g/g)
10	0,4 (no modificado)	0	K	NA ¹	NA	NA
	0,4 (control tratado)	0	K	NA	NA	NA
15	0,4	3,9	K	NA	NA	NA
	0,4	17,2	K	9,1	32	114
	0,4	23,1	Na	10,0	24	
	0,4	37,9		13,8	30	126
	0,4	38,2		10,5	29	119
	0,4	56,5	Na	16,5	33	
	0,4	79,6	Na	23,8	46	
	0,4	89,9	Na	26,3	46	
20	0 (no modificado)	0		NA	NA	NA
	0 (control tratado)	0		NA	NA	NA
25	0,7	3,7	K	NA	NA	NA
	0,7	13,4	K	4,8	40	98

1

TABLA II (continuación)

	Polvo de carboxi metilcelulosa G.S.	Políme ro aña dido(%)	Metal alca- lino	Propiedades de absorción		
				Retención de una solución al 1% de NaCl, (cc/g), placa porosa	XOW de solu ción al 1,5% de NaCl (g/g)	XOW de agua (g/g)
5	0,7	19,5	K	5,9	43	106
	0,7	41,9	K	5,3	46	126
	0,7	44,1	K	-	41	NA
	0,7	48,2	K	25,0	44	NA
	0,7	71,0	K	19,3	46	NA
	0,7	82,9	K	24,4	49	NA
10	0,7	91,5	K	22,6	47	NA
	0,9 (no modificado)	0	K	NA	NA	NA
	0,9 (control tratado)	0	K	NA	NA	NA
	0,9	12,7	K	NA	NA	NA
15	0,9	25,5	K	10,0	42	117
	0,9	34,4	K	8,5	44	100
	0,9	75,5	K	18,6	42	NA
	1,2 (no modificado)	0	K	NA	NA	NA
	1,2 (control tratado)	0	K	NA	NA	NA
20	1,2	0,7	K	NA	NA	NA
	1,2	15,0	K	NA	NA	NA
	1,2	27,4	K	4,9	43	82
	1,2	41,4	K	7,3	42	93
	1,2	77,1	K	23,7	45	NA
	Fibra celulósica (referencia)	-		1,5	16	16
25	1					

NA - No aplicable porque el material es soluble en el líquido.

1 Como en el ejemplo anterior, puede observarse en la
Tabla II que los éteres celulósicos solubles han sido inso-
lubilizados con éxito por injerto. Independientemente de es-
ta insolubilización, debe observarse que, en este caso de
5 radicales poliméricos hidrofílicos injertados, los valores
XOW de los éteres injertados son muy superiores a los de
las fibras de celulosa. Como en el ejemplo anterior, los va-
lores de la retención también aumentan considerablemente.

EJEMPLO 3

10 Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 a excepción de
que, además de añadir acrilonitrilo al reactor de injerto,
se añaden diversas cantidades de acrilato de etilo para in-
jertar a la celulosa radicales poliméricos de poli(acrilato
de etilo) y poli(acrilonitrilo). Estos éteres copoliméri-
15 cos injertados son hidrolizados después por el método indi-
cado en el Ejemplo 2 para producir un radical polimérico por
lo menos parcialmente hidrofílico, injertado en el éter ce-
lulósico. La cantidad de polímero añadida se determina mi-
diendo la diferencia de pesos antes y después del injerto.
20 Además, se mide la retención y la absorbencia de estos éte-
res copoliméricos injertados, registrándose los resultados
en la Tabla III.

25

1

TABLA III

Absorbencia de un polvo de carboximetilcelulosa (sal sódica)
injertado con copolímero hidrolizado¹

	Carboximetil- celulosa G.S.	Relación de monó- meros en la car- boximetilcelulo- sa injertada	Copolímero adi- cionado (%)	XOW (g/g) en solución al . 1,5% de NaCl
5	0,4 (no modificado)	-	0	NA
	0,4 (control tratado)	-	0	NA
	0,4	AN ³ /AE ⁴ 1:1 (hidro- lizado)	82,5	48
10	0,4	AN/AE 3:1 (hidroli- zado)	84,4	34
	0,4	AN/AE 3:1 (hidroli- zado)	84,4	64 ²
	0,7 (no modificado)	-	0	NA
	0,7 (control tratado)	-	0	NA
15	0,7	AN/AE 1:1 (hidroli- zado)	74,9	51
	0,7	AN/AE 3:1 (hidroli- zado)	79,1	35
	0,9 (no modificado)	-	0	NA
	0,9 (control tratado)	-	0	NA
20	0,9	AN/AE 1:1 (hidroli- zado)	68,3	52
	0,9	AN/AE 3:1 (hidroli- zado)	71,3	34
	1,2 (no modificado)	-	0	
25	1,2 (control tratado)	-	0	

1

TABLA III (continuación)

Carboximetil- celulosa G.S.	Relación de monó- meros en la car- boximetilcelulo- sa injertada	Copolímero adi- cionado (%)	XOW (g/g) en solución al 1,5% de NaCl	
5	1,2	AN/AE 1:1 (hidro- lizado)	74,2	60 ²
	1,2	AN/AE 3:1 (hidro- lizado)	76,1	37
	Fibra celuló- sica (referen- cia)	-	-	16

10 ¹ Copolímero de poli(acrilato de etilo-acrilonitrilo)/celulo-
sa hidrolizado

² Tendencia a gelificar

³ AN - acrilonitrilo

15 ⁴ AE - acrilato de etilo

NA - no aplicable porque el material es soluble en el
líquido.

20 Como puede observarse en la tabla, el injerto del co-
polímero ha producido la insolubilización de los éteres ce-
lulósicos que de otra forma son solubles. Los valores XOW
indican que el injerto de copolímero da lugar a un producto
más absorbente que la pulpa de madera o que el injerto de
homopolímero hidrófobo y algo menos absorbente que el injer-
to de homopolímero hidrofílico.

25

EJEMPLO 4

Se prepara una serie de carboximetilcelulosas sódicas

1 fibrosas de acuerdo con el método descrito en Methods of
Carbohydrate Chemistry, vol. III, editado por R.L. Whistler,
Academic Press, N.Y. (1963), pág. 322, en el que se suspen-
den 15 g de pulpa de madera de pino del Sur de Estados Uni-
5 dos, totalmente blanqueada, de calidad kraft, en 400 ml de
isopropanol. Lentamente se agitan 40 ml de una solución
acuosa de hidróxido sódico al 23 % en peso en esta suspen-
sión, durante un periodo de 30 minutos a la temperatura
ambiente. Se añaden lentamente a la mezcla 18 g de ácido mo-
10 nocloroacético, agitando durante un periodo de 30 minutos y
la mezcla se deja reaccionar durante un periodo de 3,5 horas
mientras se mantiene a una temperatura de 55°C. Las fibras
así tratadas se filtran después para separarlas de la mezcla
de reacción y se transfieren a un vaso de precipitados que
15 contiene una mezcla de una solución de metanol-agua al 70 %/
30 % en volumen y se añade ácido acético suficiente para neu-
tralizar la suspensión así formada. Se filtra la suspensión
y las fibras resultantes se lavan, primero con una mezcla al
70 %/30 % en volumen de metanol-agua y después con una mez-
20 cla al 95 %/5 % en volumen de metanol-agua. Las fibras lava-
das se secan a 70°C durante 2 horas. El producto resultante
es carboximetilcelulosa sódica fibrosa con un grado de sus-
titución de 0,64. Siguiendo los procedimientos de los Ejem-
plos 2 y 3 anteriores se injertan sobre los éteres celulósicos
25 fibrosos diversas cantidades, indicadas en la siguiente

1 Tabla IV, de un homopolímero de acrilonitrilo hidrolizado y
 de un copolímero de acrilonitrilo/acrilato de etilo hidroliza-
 zado. Los valores XOW para estas muestras injertadas así como
 los relativos a los controles tratados y no tratados y a una
 5 muestra de fibra celulósica no eterificada comparativa se
 encuentran también en la Tabla IV.

TABLA IV

Absorbencia de un polímero hidrofílico injertado a una fibra
 de carboximetilcelulosa sódica y de un copolímero hidroliza-
 do injertado a una fibra de carboximetilcelulosa sódica

10

<u>Carboximetil- celulosa, G.S.</u>	<u>Relación de monó- meros en la car- boximetilcelulo- sa injertada</u>	<u>Adición to- tal de po- límero (%)</u>	<u>XOW (g/g) en solución al 1,5% de NaCl</u>
0,64 (sal sódica)	-	0	Soluble
0,64 (control trata- do, sal potás- sica)	-	0	Soluble
Na 0,64	AN (hidrolizado)	74,8	51
Na 0,64	AN (hidrolizado)	88,6	82 [*]
Na 0,64	AN (hidrolizado)	88,6	46
Na 0,64	AN (hidrolizado)	88,6	45
20 Na 0,64	AN/AE 3:1 (hidroli- zado)	83,9	40
Na 0,64	AN/AE 1:1 (hidroli- zado)	69,9	48
Na 0,64	AN/AE 1:1 (hidroli- zado)	82,9	49
Na 0,64	AN/AE 1:1 (hidroli- zado)	87,8	40

25

1

TABLA IV (continuación)

<u>Carboximetil-</u> <u>celulosa, G.S.</u>	<u>Relación de monó-</u> <u>meros en la car-</u> <u>boximetilcelulo-</u> <u>sa injertada</u>	<u>Adición to</u> <u>tal de po-</u> <u>límero (%)</u>	<u>XOW (g/g) en</u> <u>solución al</u> <u>1,5% de NaCl</u>
Na 0,64	AN/AE 1:3 (hidro- lizado)	81,3	59
Na 0,64	AE (hidrolizado)	83,6	100*
Fibra celuló- sica (referen- cia)	-	0	16

5
10 * Tendencia a formar gel.

EJEMPLO COMPARATIVO

15 Con fines comparativos, se evalúan unos materiales ce-
lulósicos no modificados y varios químicamente modificados
para determinar su retención de los humores y los valores
20 XOW, encontrándose los resultados en la siguiente Tabla V.
El material designado como "Fibras celulósicas" es una pul-
pa de madera totalmente blanqueada, de calidad kraft, de pi-
no del Sur de Estados Unidos, desmenuzada y no tratada. El
material designado como "CMC" es un polvo de carboximetilce-
25 lulosa sódica con un G.S. de 0,35 o mayor y puede obtenerse
de Hercules, Inc. El material designado como "CMC reticula-
do" es una carboximetilcelulosa sódica reticulada en mojado,
preparada de acuerdo con los métodos descritos en la Patente
estadounidense 3.589.364 antes citada, concedida a Dean y
colaboradores. El material designado como "celulosa injerta-

1 da con PAN hidrolizado" es una celulosa natural no eterifi-
cada, en la que se ha injertado un homopolímero de poli(acri-
lonitrilo) hidrolizado, completamente hidrofílico, constitu-
yendo este polímero aproximadamente el 66 % del peso de la
5 fibra injertada. El material designado como "celulosa injer-
tada con copolímero hidrolizado" es una celulosa no eterifi-
cada sobre la que se ha injertado un copolímero de acriloni-
trilo/acrilato de etilo parcialmente hidrolizado, en una re-
lación de monómeros 50/50 molar, representando dicho copolíme-
10 ro aproximadamente el 90 % del peso de la celulosa injerta-
da y siendo el material descrito y reivindicado en nuestra
solicitud de patente estadounidense copendiente antes mencio-
nada, número de serie 422.627. La retención de los humores y
los valores XOW de estos materiales se comparan con los de
15 muestras de celulosa injertada eterificada de esta invención,
también tabulados a continuación y referidos a las tablas
dadas aquí.

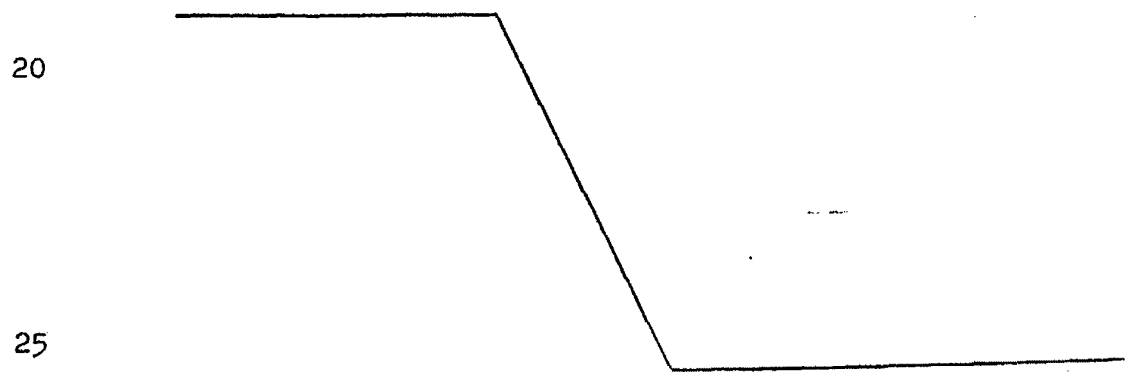


TABLA V

Comparación de las capacidades de absorción de diferentes fibras absorbentes y de muestras seleccionadas de CMC Na injertada con polímero

Materiales	Descripción del material, referencias	Retención de líquidos (cc/g), solución al 1% de NaCl	XOW (g/g) en solución al 15% de NaCl
	Fibras celulósicas	1,5	16
	CMC (G.S. > 0,35)	Disuelta	Disuelta
	CMC reticulada (G.S. ≈ 0,7)	10	22-24
	Celulosa injertada con PAN hidrolizado	14	27-28
	Celulosa injertada con copolímero hidrolizado	11	22-26
	<u>CMC injertada con polímero</u>		
	G.S. 0,4/polímero 56,5%	Véase la Tabla II	33
	G.S. 0,4/polímero 79,6%	id	46
	G.S. 0,4/polímero 89,9%	id	46
	G.S. 0,7/polímero 42,8%	id	44
	G.S. 0,7/polímero 71,0%	id	46
	G.S. 0,7/polímero 82,9%	id	49
	G.S. 0,9/polímero 75,5%	id	42
	G.S. 1,2/polímero 77,1%	id	45
	G.S. 0,4/copolímero 84,4%	Véase la Tabla III	64
	G.S. 0,7/copolímero 74,9%	id	51
	G.S. 0,9/copolímero 68,3%	id	52

Como indica la Tabla V, en todos los casos los materiales de esta invención superan, tanto en la retención de humores como en los valores XOW, a cada una de las muestras de los otros productos celulósicos no modificados y químicamente modificados con los que se comparan.

1 En resumen la Patente de Invención que se solli-
cita deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la preparación de un co-
polímero de injerto de celulosa eterificada, insoluble y
muy absorbente, que comprende una celulosa eterificada que
es soluble en agua en ausencia del injerto y está seleccio-
nada entre el grupo formado por carboxialquilcelulosa, sul-
foalquilcelulosa y fosfonoalquilcelulosa y sales de las
10 mismas, estando provista dicha celulosa eterificada de ca-
denas laterales de radicales poliméricos injertadas en su
esqueleto celulósico, en cantidad suficiente para hacer
insoluble a dicha celulosa eterificada injertada, cuyo pro-
cedimiento consiste en:

15 a) someter la celulosa a una reacción de eterificación
con un reactivo eterificante en un medio dispersante alcali-
lino.

20 b) someter los eteres celulósicos obtenidos en la eta-
pa anterior a una reacción de injerto en presencia de un in-
ciador opcionalmente, la secuencia de las etapas de reacción
puede ser modificada de forma que primero se injerte la ce-
lulosa no eterificada y posteriormente se eterifique o bien
que se realicen de forma prácticamente simultánea el injer-
to y la eterificación.

25 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, -

- 1 donde dichas cadenas injertadas de radicales poliméricos
constituyen por lo menos alrededor del 10% de dicha celu-
losa eterificada injertada.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1, -
5 donde dichos radicales poliméricos son hidrofílicos.
4. Un procedimiento según la reivindicación 1, -
donde dichos radicales poliméricos son hidrofóbicos.
5. Un procedimiento según la reivindicación 1, -
donde dichos radicales poliméricos son copolímeros hidro-
10 fílicos-hidrofóbicos.
6. Un procedimiento según la reivindicación 1, -
donde dichos radicales poliméricos son polímeros de poli(a-
crilonitrilo).
7. Un procedimiento según la reivindicación 6, -
15 donde dichos polímeros son poli(acrilonitrilo)hidrolizado.
8. Un procedimiento según la reivindicación 1, -
donde dichos radicales poliméricos son copolímeros de poli
(acrilonitrilo) y poli(acrilato de etilo).
9. Un procedimiento según la reivindicación 8, -
20 donde dichos copolímeros de poli(acrilonitrilo) y de poli
(acrilato de etilo) están por lo menos parcialmente hidro-
lizados.
10. Un procedimiento según la reivindicación 1, -
en forma de polvo.
- 25 11. Un procedimiento según la reivindicación 1, -

1

en forma fibrosa.

5

12. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COPOLIMERO DE INJERTO DE CELULOSA ETERIFICADA, INSOLUBLE Y MUY ABSORBENTE.

5

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

10

Madrid, 17 de Junio de 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.



15

20

25

ME