

IN.-



ESPAÑA

(19) ES (11) NUMERO 44.7 622 (19) A2
(21) FECHA DE PRESENTACION
(22) 5-5-76

PRIMER
CERTIFICADO DE ADICION



(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 25 20 337	(32) FECHA 7-5-1.975	(33) PAIS Alemania
---	-------------------------	-----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C 0 8 B	(61) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
--------------------------	---	------------------------------------

(64) TITULO DE LA INVENCIÓN
MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NUM. 431.916 POR "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ETERES CELULOSICOS ADSORBENTES DE AGUA."

(71) SOLICITANTE (S)
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6230 Frankfurt/Main 80, Alemania Occidental

(72) INVENTOR (ES)
Arno HOLST, Helmut LASK, Michael KOSTRZEWA, todos ellos de nacionalidad alemana

(73) TITULAR (ES)
El mismo solicitante

(74) REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU



1 Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de éteres celulósicos adsorbentes de agua pero por lo menos parcialmente insolubles en agua.

5 Se sabe, por ejemplo por la patente estadounidense nº 3.589.364, como reticular carboximetilcelulosa soluble en agua, que puede ser producida por eterificación de celulosa con ácido monocloroacético, para 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. Como agentes reticulantes se utilizan agentes de reacción que son polifuncionales frente a la celulosa, por ejemplo compuestos epóxidos, alcoholes superiores policlorados o divinilsulfona. Se utiliza preferiblemente la epoclorohidrina porque consigue la reticulación y la eterificación simultáneas. La reticulación tiene lugar en presencia de una cantidad relativamente pequeña de agua, en un ambiente semiseco o en presencia de cantidades relativamente grandes de un diluyente orgánico inerte, por ejemplo isopropanol, en una proporción cuarenta veces superior a la de la celulosa. A la temperatura normal, la reticulación dura muchas horas, v.g. 18 horas; a una temperatura más alta, la reacción es más rápida pero incluso a temperaturas superiores a 70°C todavía requiere varias horas, v.g. 3,5 horas.

20 En la solicitud de patente ^{1.541.5} 1.541.5/16 cuyo título es "Un procedimiento para la manufactura de éteres celulósicos adsorbentes de agua", presentada el 13 de noviembre de 1954

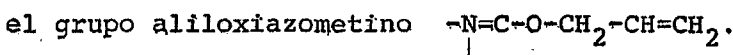
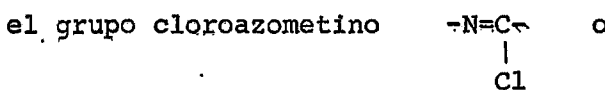
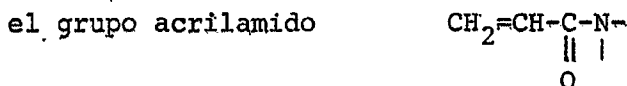
25 en la oficina de patentes española, se describe un procedimiento mediante el cual pueden obtenerse los éteres celu-

30



1
5
10
15
20
25
30

lósicos reticulados antes mencionados mediante una reacción de reticulación relativamente breve. De acuerdo con este procedimiento, se producen éteres celulósicos adsorbentes de agua, pero en gran parte insolubles en agua, es decir insolubles en agua en más del 50 % en peso, por alcalinización de la celulosa en presencia de un álcali e isopropanol como medio de reacción, un procedimiento en el que la celulosa reacciona con un agente de eterificación de tal manera que, mediante una simple eterificación se produciría una carboximetilcelulosa, una carboximetilhidroxietilcelulosa, una hidroxietilcelulosa o una metilhidroxietilcelulosa solubles en agua y donde la reacción tiene lugar antes de, simultáneamente con o después de la eterificación, con un agente de reticulación polifuncional frente a la celulosa en un medio de reacción alcalino. Este medio de reacción es la acrilamidometilencloroacetamida, el ácido dicloroacético o el oxidicloruro de fósforo o contiene grupos que son funcionales frente a la celulosa y son por lo menos dos veces



Se ha encontrado ahora que los éteres celulósicos antes mencionados también pueden ser obtenidos mediante una reacción de reticulación relativamente breve, si la alcalinización, la eterificación y la reticulación se llevan a cabo en un medio de reacción líquido distinto del alcohol isopropílico.

En el procedimiento de acuerdo con esta invención,



1 se emplea el conocido proceso de eterificación en el que la
celulosa alcalina se eterifica de tal forma que se produce
una celulosa que por lo menos es considerablemente soluble
en agua. Por razones prácticas, se emplea la celulosa alcali-
5 na producida a partir de una solución acuosa de NaOH casi ex-
clusivamente, pero las eterificaciones también pueden llevar-
se a cabo con celulosa alcalina producida a partir de una so-
lución acuosa de KOH o de LiOH. Los agentes de eterificación
preferidos para la producción de éteres celulósicos solubles
10 en agua son el monocloroacetato sódico, el ácido monocloro-
acético, el cloruro de metilo, el óxido de etileno y el óxi-
do de propileno, cada uno de ellos por sí solo o en mezcla
con los otros, y cloruro de etilo, especialmente cuando está
mezclado con óxido de etileno u óxido de propileno.

15 El procedimiento de esta invención incluye una reac-
ción de eterificación así como una reacción de reticulación.
La reacción de reticulación se lleva a cabo de tal forma que
por lo menos el 20 % en peso del éter celulósico ya no es so-
luble en agua pero el producto es hinchable por el agua. Es-
20 ta reacción de reticulación adicional también es conocida. Lo
que es nuevo en el procedimiento de esta invención es que
se utilizan los agentes reticulantes antes mencionados, por
ejemplo:

- 25 metilen-bis-acrilamida
- N,N'-dimetilol(metilen-bis-acrilamida)
- tri-acriloilhexahidrotiazina
- acrilamidometilencloroacetamida
- 2,4,6-tricloropirimidina
- 2,4,5,6-tetracloropirimidina
- 30 cloruro cianúrico



1

cianurato de trialilo

ácido dicloroacético

oxicloruro de fósforo

5

De acuerdo con el tipo de agente reticulante, se utilizan de 0,001 a 0,20 partes en peso del mismo por parte en peso de celulosa. Una excepción es el ácido dicloroacético, del que deben emplearse por lo menos 0,10 partes en peso por parte en peso de celulosa. Si se utiliza ácido monocloroacético solo o junto con óxido de etileno como agente de

10

eterificación, la cantidad del agente reticulante ácido dicloroacético debe ser relativamente elevada en comparación con la cantidad de ácido monocloroacético empleado.

15

Si ha de obtenerse un éter celulósico reticulado con un valor de retención del agua (VRA) elevado, es ventajoso utilizar un disolvente orgánico como medio de reacción líquido, por ejemplo dioxano, metiletilcetona, etanol, acetona o alcohol terc-butílico, que además reacciona poco con las sustancias reaccionantes o no reacciona en absoluto.

20

Si se emplea agua como medio de reacción, se obtienen éteres celulósicos reticulados cuyo valor de retención del agua es considerablemente menor, por ejemplo solamente la mitad, que el de los éteres celulósicos reticulados descritos en la patente principal y producidos bajo las mismas condiciones, pero en presencia de alcohol isopropílico. En

25

muchos casos de uso práctico, este bajo VRA no importa e incluso puede ser conveniente. Los éteres celulósicos producidos y reticulados en un medio de reacción puramente acuoso se caracterizan porque pueden adsorber el agua muy rápidamente. Para su producción se utiliza preferiblemente una

30

celulosa alcalina seca, es decir, una celulosa alcalina pro-



1 ducida mezclando uniformemente una celulosa pulverizada con
la cantidad necesaria de álcali, mediante rociada con una so-
lución acuosa concentrada, al 20 %, de un hidróxido alcali-
no, siendo la celulosa alcalina obtenida un polvo casi seco.
5 Sin embargo, también puede utilizarse una celulosa alcalina
de inmersión, es decir, una celulosa alcalina producida sumer-
giendo placas o telas de celulosa en una solución acuosa de
un hidróxido alcalino y después escurriendo y desmenuzando. Esta
celulosa alcalina está constituida por una mezcla granulada
10 no aglomerante. Si se emplea un medio de reacción puramente
acuoso, es preferible no diferir la reticulación hasta des-
pués de la eterificación sino realizarla simultáneamente con
el proceso de eterificación. En un medio de reacción puramen-
te acuoso, los óxidos de alquileo, especialmente el óxido
15 de etileno, reaccionan muy rápidamente. Por ello, la acumula-
ción de calor puede conducir a productos descoloridos pero
esto no es un inconveniente en algunas aplicaciones prác-
ticas. Pueden evitarse las sobrecalentaciones locales pro-
porcionando un intercambio de calor uniforme. En los proce-
20 sos de eterificación mixtos, es posible que otro agente de
eterificación asuma el papel de distribuidor de calor.

25 De forma similar a los procedimientos hasta ahora co-
nocidos, el procedimiento de esta invención conduce a produc-
tos reticulados que contienen una cierta porción soluble en
agua. Para muchos fines esto no importa, de manera que habi-
tualmente es innecesario separar la porción soluble en agua.
En los ejemplos dados a continuación, se da la cantidad de
celulosa reticulada que es soluble en agua pura a 20°C.

30 Los éteres celulósicos reticulados producidos por el
procedimiento de la invención pueden ser utilizados para va-



1
5
10
15
20
25
30

rios fines técnicos, por ejemplo pueden servir como material adsorbente en vendajes quirúrgicos e higiénicos o como agentes deshidratantes, por ejemplo en emulsiones acuosas.

El procedimiento de la invención se caracteriza porque se obtienen productos suficientemente reticulados dentro de un periodo de tiempo muy corto, es decir, en una hora aproximadamente, a temperaturas moderadas, preferiblemente hasta de unos 80°C. Se obtienen productos con valores variables de la retención del agua, de acuerdo con las condiciones de eterificación y reticulación. Por lo tanto, pueden cumplirse muchos requisitos diferentes. La cantidad de agua retenida puede ser extraordinariamente alta y puede ascender, por ejemplo, a 60 veces el peso del éter celulósico reticulado. El agua adsorbida está tan firmemente unida al producto reticulado que no puede ser separada del mismo, incluso si se aplica una fuerza centrífuga que corresponde a 2000 veces la aceleración debida a la gravedad. En los ejemplos dados a continuación, se hace referencia al valor de retención del agua frente a agua pura a 20°C, determinado después de la aplicación de dicha fuerza centrífuga.

Como una ventaja adicional del procedimiento de esta invención, se obtienen productos con un valor de retención del agua elevado en relación con la cantidad de agente reticulado empleada. De esta forma, pueden obtenerse fácilmente productos con una capacidad de retención del agua de 5 a 60 veces su propio peso.

En los ejemplos que siguen, todos los porcentajes se dan en peso. La alcalinización, la eterificación y la reticulación se llevan a cabo a las temperaturas dadas y mien-



1 tras las sustancias reaccionantes están siendo íntimamente
mezcladas. La abreviatura "VRA" significa valor o capacidad
de retención del agua. Viene dada en porcentaje en peso, cal-
culado sobre el peso seco de la porción insoluble en agua.

5 EJEMPLO 1

En una vasija de reacción se mezclan y se rocían si-
multáneamente 100 g de celulosa con 91,5 g de una solución
acuosa de NaOH (al 28 %) y después se continúa mezclando du-
rante 45 minutos a 20°C. Posteriormente se agrega una mezcla
10 íntima de 65 g de monocloroacetato sódico finamente pulveri-
zado y 0,57 g de metilen-bi(acrilamida) y la eterificación
y la reticulación se llevan a cabo simultáneamente continuan-
do la mezcla durante una hora a 80°C. El producto obtenido
se lava para liberarlo de sales con una solución acuosa de
15 alcohol metílico al 85 %, después se disuelve en acetona, se
extrae y se seca. El producto así obtenido tiene un VRA de
2070 y contiene 23,3 % de sustancia soluble en agua.

EJEMPLO 2

20 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 pero con
las excepciones de que se utiliza una mezcla de 55 g de mono-
cloroacetato sódico y 41,5 g de una solución acuosa al 30 %
de dimetilol-metilen-bi(acrilamida) para la eterificación y
la reticulación simultáneas y que el mezclado se realiza du-
rante una hora a 70°C.

25 El producto se limpia y seca como en el Ejemplo 1
y presenta un valor de retención del agua de 907 y una por-
ción soluble en agua del 18,3 %.

EJEMPLO 3

30 Se rocían 125 g de celulosa con 228 g de una solu-
ción acuosa de NaOH al 28 % en una vasija de reacción y se



5 MAY 1970

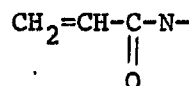
1 alcaliniza, mezclando continuamente, durante 45 minutos a
 20°C. Después se añaden 169 g de monocloroacetato sódico
 junto con 1,2 g de metilen-bi(acrilamida). Tienen lugar la
 5 eterificación y la reticulación simultáneas durante una ho-
 ra a 80°C. El producto limpio y seco obtenido tiene un VRA
 de 12.500 y una porción soluble del 65,4 %.

En resumen, el Primer Certificado de Adición que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

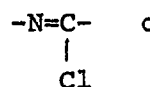
REIVINDICACIONES

10 1. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 431.916 por: Un procedimiento para la producción de éteres celulósicos adsorbentes de agua, pero por lo menos parcialmente insolubles en agua, en el que la celu-
 15 losa se alcaliniza en presencia de un medio de reacción líquido y se eterifica de tal manera que, mediante una simple eterificación, se produciría una carboximetilcelulosa, una carboximetilhidroxietilcelulosa, una hidroxietilcelulosa o una metilhidroxietilcelulosa por lo menos considerablemente solubles en agua, y en el que la reacción tiene lugar an-
 20 tes de, simultáneamente con o después de la eterificación - con un agente reticulante polifuncional frente a la celulosa en un medio de reacción alcalino, cuyos grupos que son -
 25 funcionales frente a la celulosa son acrilamidometilenclo-roacetamida, ácido dicloroacético u oxiclorigo de fósforo, -
 o por lo menos dos veces

el grupo acrilamido



el grupo cloroazometino



30

me

el grupo aliloxiazometino





1 de acuerdo con la patente , cuyo procedimiento se caracteriza porque la alcalinización, la eterificación y la reticulación se llevan a cabo en un medio de reacción líquido distinto del alcohol isopropílico.

5 2. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 431.916 por "un procedimiento para la producción de éteres celulósicos adsorbentes de agua", según la Reivindicación 1, caracterizadas porque la alcalinización la eterificación y la reticulación se llevan a cabo en un medio de reacción puramente acuoso.

10 3. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 431.916 por "un procedimiento para la producción de éteres celulósicos adsorbentes de agua", según la Reivindicación 1, caracterizadas porque el éter celulósico es reticulado para formar un éter celulósico que es insoluble en una proporción superior al 50 %.

15 4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer el Primer Certificado de Adición que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 431.916 POR "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ETERES CELULOSICOS ADSORBENTES DE AGUA.

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

25 Madrid, 5 de Mayo de 1976
BERNARDO UNGUELA
p.p.

30 *me*