



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21			
		22	FECHA DE REPRESENTACION		
			11.9.76		

P.- 63.731

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
625.332	23.10.75	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN METODO PARA PREPARAR UN POLISACARIDO MODIFICADO"		
71 SOLICITANTE (S)		
HERCULES INCORPORATED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
910 Market Street, Wilmington, Delaware, 19899, Estados Unidos de America		
72 INVENTOR (ES)	Albert Richard Reid	
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE	D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ	

1 Este invento se refiere a nuevos productos alta
mente absorbentes insolubles en agua y a un método de prepa
rarlos. Más específicamente, se refiere a tales productos
basados en materiales polisacáridos modificados por polime-
5 rización de injerto.

 En los últimos años ha existido un nivel relati-
vamente elevado de actividad en relación con la preparación
de materiales de una absorbencia mejorada en comparación -
con los materiales conocidos hasta ahora. Este esfuerzo ha
10 sido particularmente importante en lo que respecta a la ce-
lulosa y los derivados de celulosa, y se han conseguido cier-
to número de mejoras. Por ejemplo, la celulosa propiamente
dicha, en forma de fibra cortada de algodón, borras de algo-
dón o pasta de madera, puede ser reticulada por reactivos
15 difuncionales tales como epíclorhidrina para proporcionar
incrementos, relativamente pequeños pero útiles, de la ab-
sorbencia. Dean y otros en la patente de Estados Unidos
3.589.364 enseñan que la carboximetil-celulosa normalmente
soluble en agua puede ser reticulada con epíclorhidrina pa-
20 ra formar materiales altamente absorbentes. Elliott, en la
patente de Estados Unidos 2.639.239, y Chatterjee en la pa-
tente de Estados Unidos 3.731.686 enseñan que la carboxime-
til-celulosa soluble en agua convencional, en la forma de
sal sódica puede hacerse sustancialmente insoluble en agua,
25 pero altamente absorbente mediante un sencillo tratamiento
térmico. También es conocido que la carboximetil-celulosa
ácida parcialmente libre forma un material más absorbente,
sustancialmente menos soluble al ser calentada. En un de-
sarrollo muy reciente, Chatterjee y otros, patente de Esta-
30 dos Unidos 3.889.678 enseñan la preparación de materiales

1 absorbentes mediante injerto sobre un esqueleto celulósico
o polímero hospedante, de cadenas laterales de un copolíme-
ro de acrilonitrilo y otro monómero vinílico no iónico, se
5 guido por hidrólisis para convertir los restos de acriloni-
trilo en restos de amida y ácido acrílico.

En la preparación de los derivados de poli-
acrilonitrilo como se enseña por Chatterjee y otros, se for-
man cantidades considerables de homopolímero libre. Puesto
que en estas patentes se lleva a cabo la reacción en un me-
10 dio sustancialmente acuoso, este homopolímero se separa -
fácilmente y se pierde durante las etapas subsiguientes de
elaboración. Además, la etapa de hidrólisis causa más pér-
didas del homopolímero así como daño al material injertado.

De acuerdo con el presente invento, se propon-
15 ciona un método de preparar un producto injertado, siendo
dicho método superior al método propuesto por Chatterjee y
otros y que da como resultado un producto mejorado. Espe-
cíficamente, se ha encontrado que si la reacción de injerto
se efectúa en un medio sustancialmente insoluble en agua y
20 en presencia de un compuesto divinílico soluble en agua pa-
ra efectuar la reticulación simultáneamente con el injerto,
la cantidad de homopolímero no injertado separable se redu-
ce grandemente, pudiendo eliminarse la etapa de hidrólisis
y se prepara un producto nuevo.

25 El método del invento comprende hacer reaccio-
nar un material polisacárido humectable en agua simultánea-
mente con acrilamida o metacrilamida y al menos un monómero
vinílico soluble en agua y un monómero divinílico soluble
en agua, en presencia de un sistema de catalizador de radi-
30 cales libres, efectuándose dicha reacción en un medio de -

1 reacción que comprende un líquido orgánico inerte sustan-
cialmente inmisible en agua, que tiene dispersada en el -
mismo suficiente agua para disolver los monómeros viníli-
cos y humectar al polisacárido, y una cantidad pequeña de
5 un líquido orgánico, de bajo punto de ebullición, miscible
en agua que tiene una baja constante de transferencia de ca-
dena en las condiciones de reacción empleadas.

Dos factores críticos distinguen el presente
invento con relación a la técnica anterior y conducen a re-
10 sultados significativamente mejores que los que se consi-
guen por la técnica anterior. Estos dos factores son: (1)
empleo de una fase continua líquida e inerte y (2) reticula-
ción y polimerización simultáneas del monómero vinílico. El
empleo del líquido inerte como fase continua confina la fa-
15 se acuosa que contiene los componentes de catalizador y los
monómeros vinílicos en elevadas concentraciones al polisacá-
rido humectable en agua o soluble en agua, promoviendo así:
(a) una conversión más eficaz del monómero en polímero; (b)
una conversión más eficaz de los polisacáridos en radicales
20 adecuados para injerto; (c) una reticulación más eficaz de
las moléculas de polisacárido injertadas al polímero sinté-
tico, reticulación más eficaz de las moléculas de polisacá-
rido injertadas unas con otras y de las moléculas de polí-
mero sintético unas con otras y (d) una mayor complicación
25 de moléculas de polímero vinílico reticuladas dentro de la
matriz del polisacárido de modo que las moléculas del polí-
mero vinílico reticuladas no se separan fácilmente del mis-
mo.

Diversos polisacáridos humectables con agua
30 proporcionados en forma fibrosa o de polvo pueden emplearse

1 en el procedimiento de este invento. Para los fines de es-
te análisis, un polisacárido humectable con agua es uno que
es, bien insoluble en agua o capaz de absorber agua y ser
hinchado por ella. Estos incluyen algodón fibroso, y pas-
5 tas de madera, algodón finamente cortado y pastas de made-
ra, polisacáridos activados tales como celulosa oxidada y
celulosas pre-irradiadas y almidones; polisacáridos hidro-
lizados tales como hidrocelulosas; diversos tipos de almi-
dón tales como almidones de maíz, patata y trigo, tal cual,
10 o pre-gelatinizados, goma de guar; y diversos derivados in-
solubles en agua de celulosa, almidón y otros polisacáridos
tales como carboximetil-celulosa de D.S. 0,05 a 0,25 e hi-
droxi-etil-celulosa de M.S. 0,05 a 0,25; carboximetil-celu-
losa reticulada de D.S. 0,3 a 1,2, e hidroxietil-celulosa
15 reticulada de M.S. 0,3 a 3. La celulosa oxidada y el algo-
dón regular y las pastas de madera son los preferidos.

La presencia del diluyente inerte inmisible
en agua como fase continua hace que se forme una masa de
reacción de una viscosidad relativamente baja que es fácil-
20 mente agitable para mejorar la transferencia de calor y me-
jorar el contacto entre los monómeros vinílicos y los poli-
sacáridos. Sin embargo, puesto que los monómeros y el cata-
lizador son preferencialmente solubles en agua y el polisa-
cárido se humecta preferencialmente por el agua, una eleva-
25 da concentración de monómeros, iniciador y activador perma-
nece en la fase acuosa y por tanto en contacto con el poli-
sacárido. Esta elevada concentración de los monómeros y -
activadores, confinados en la proximidad del polisacárido,
se cree que es la responsable de la elevada conversión del
30 monómero en injertos reticulados y de la baja incidencia del

1 polímero (no-polisacárido) sintético separable. En ausencia
de un medio de reacción diluyente inerte e inmiscible en -
agua, es decir, si se emplea agua o agua más diluyente mis-
cible en agua como medio de reacción total, la concentración
5 de monómero en la proximidad de cada partícula de polisacá-
rido es menor y resultan productos con una capacidad de ab-
sorción sustancialmente menor y sus rendimientos son sustan-
cialmente inferiores.

Como medio de reacción puede emplearse cual-
10 quier líquido orgánico inmiscible en agua y sustancialmente
inerte. Por inerte se quiere decir que el medio es no disol-
vente para el polisacárido ni los otros reaccionantes; es
esencialmente no reactivo con el polisacárido y los otros
reaccionantes en las condiciones existentes durante la poli-
15 merización y la reacción de injerto; y tiene una baja cons-
tante de transferencia de cadena en las condiciones que exis-
ten durante dicha reacción. La cantidad de diluyente no es
crítica en tanto que existe suficiente diluyente para asegu-
rar una buena capacidad de agitación y una buena transferen-
20 cia de calor, normalmente alrededor de 4 a 8 partes por ca-
da parte de reaccionantes (monómeros más polisacáridos). La
clase preferida de tales materiales es los hidrocarburos aro-
máticos, especialmente el tolueno. Se ha encontrado que los
mejores rendimientos y los productos más altamente absorben-
25 tes pueden prepararse cuando la reacción se efectúa en tolu-
eno.

Como se ha sugerido en lo que antecede, es de-
seable mantener la cantidad de agua relativamente baja en re-
lación con los reaccionantes, de modo que se mantendrá una
30 concentración de monómero vinílico relativamente alta en la

1 proximidad de las partículas del polisacárido. Para este
fin solamente se emplea suficiente agua para disolver los
monómeros y humectar uniformemente al polisacárido, aproxi-
madamente 1,5 a 2,5 partes por cada parte de los reaccionan-
5 tes.

Los monómeros vinílicos adecuados como segun-
do monómero para empleo en este invento son los de tipo mo-
noolefínico soluble en agua que contienen grupo hidrófilos
y que, en ausencia del polisacárido hospedante, polimerizan
10 para formar homopolímeros o copolímeros solubles en agua
con acrilamida o metacrilamida. Tales monómeros son sus-
tancialmente insolubles en el medio de reacción hidrocarbo-
nado preferido. Ejemplos de tales monómeros incluyen ácido
acrílico y metacrílico y sales de metal alcalino de los mis-
15 mos, sales de metal alcalino de ácido 2-acril-amido-2-metil-
propano-sulfónico, sales de metal alcalino de ácido sulfo-
-propilacrílico, metil-sulfato de 1,2-dimetil-5-vinilpiridi-
nio, y metil-sulfato de 2-(metacroiloxi)-etiltrimetilamonio.
Los compuestos vinílicos preferidos son el ácido acrílico
20 y sus sales de metal alcalino. La capacidad de absorción
del polisacárido-polímero sintético reticulado e injertado
por unidad de peso es mayor con los monómeros vinílicos de
peso molecular inferior.

El producto injertado de polisacárido-políme-
25 ro sintético se reticula con un compuesto divinílico que es
fácilmente polimerizable por los mismos mecanismos de radi-
cales libres y el sistema de catalizador empleados para po-
limerizar los monómeros anteriormente especificados. El -
agente reticulante debe ser también soluble en agua y esen-
30 cialmente insoluble en el diluyente de reacción inerte. El

1 agente de reticulación preferido es metilen-bis-acrilamida
(MBA). Otros monómeros divinílicos que pueden emplearse co
mo agentes de reticulación son metilen-bis-metacrilamida y
5 compuestos cuaternarios tales como, por ejemplo, 2,5-divinil-
piridina cuaternizada.

Los sistemas de catalizador empleados en la prepa-
ración de los copolímeros de injerto de este invento son ma-
teriales catalíticos conocidos que comprenden un agente oxi-
dante inorgánico como iniciador y un agente reductor inorgá-
nico como activador. Puede emplearse cualquiera de tales
10 combinaciones que sea soluble en agua, que sea esencialmente
insoluble en el diluyente de reacción inerte, y que sea un
generador eficaz de radicales libres en los sistemas acuo-
sos. Los iniciadores a base de agente oxidante preferido en
15 tales combinaciones son persulfatos tales como el persulfato
de potasio, sodio o amonio y peróxidos tales como H_2O_2 y bro-
matos y cloratos de metal alcalino. Los activadores a base
de agente reductor preferidos son bisulfitos, tales como
bisulfito de potasio, sodio o amonio; sulfitos tales como
20 sulfito de potasio, sodio o amonio; y hierro ferroso en for-
ma de sales tales como sulfato ferroso-amónico y tiosulfatos
de metal alcalino. La combinación redox preferida es persul-
fato de potasio y bisulfito de sodio. Se añade suficiente
catalizador para conseguir una velocidad adecuada de polime-
25 rización y una elevada conversión de monómero que conduce a
un elevado rendimiento de producto de polisacárido-polímero
sintético injertado y reticulado de elevado peso molecular
en un período de reacción normal de 2 a 4 horas. Una concen-
tración de iniciador igual a alrededor de 0,2 a 0,4% y de -
30 activador igual a aproximadamente 0,4 a 0,8%, basadas ambas

1 en el peso de los monómeros vinílicos es usualmente suficiente para dar la velocidad de reacción apropiada.

5 Si se desea, la reacción puede efectuarse sin la presencia del agente reductor. Sin embargo, la falta del agente reductor (activador) debe ser contrarrestada mediante el empleo de temperaturas de reacción superiores, concentración superior de agente oxidante, y tiempos de reacción más prolongados. Por esta razón, se prefiere el catalizador combinado.

10 También es posible iniciar la polimerización por radicales libres por medio de irradiación con alta energía, por ejemplo, rayos gamma procedente de una fuente de cobalto 60 o cesio 137 o haces electrónicos procedentes de un acelerador lineal.

15 Como se ha establecido en lo que antecede, se prefiere tener presente en el sistema de reacción un diluyente orgánico, de bajo punto de ebullición y miscible con el agua que tenga una baja constante de transferencia de cadena. Este material actúa como agente precipitante para el polímero soluble en agua formado durante la reacción y como fluido de transferencia de calor para permitir la operación de reflujo a una temperatura inferior que la que sería posible con sólo agua para disipar el calor de reacción. Sin embargo, también se ha encontrado, que la presencia de un líquido de bajo punto de ebullición apropiado, en una cantidad igual a aproximadamente 25 a 65% y preferiblemente alrededor de 30 a 55% del volumen del diluyente inerte, conduce a rendimientos superiores y a productos de calidad superior que con el agua sola. Ejemplos de tales líquidos que son miscibles en agua y que pueden emplearse

20

25

30

1 en la práctica de este invento son acetona e isopropanol.
El líquido preferido es acetona.

5 El producto que resulta de efectuar el procedimiento de este invento es diferente en varios aspectos de cualquier producto conocido hasta ahora en la técnica. Primeramente, el producto está altamente reticulado, mientras que no se emplean agentes de reticulación en la preparación de los productos de la técnica anterior. Sin embargo, y
10 ello es más importante, es una mezcla compleja de un polisacárido injertado y un homopolímero vinílico libre y/o un copolímero que contiene reticulaciones distribuidas al azar entre las cadenas laterales del polímero injertado, entre el homopolímero libre o el copolímero y entre las cadenas laterales del polímero injertado y las cadenas del polímero libre. Todo o sustancialmente todo el polímero, que incluye el polímero libre, está asociado de algún modo con el polisacárido y sustancialmente es inseparable del mismo.

15 Los productos preferidos del invento contienen desde aproximadamente 10 a 60% en peso del polisacárido hospedante y alrededor de 40 a 90% en peso del polímero sintético injertado y libre total. El componente de acrilamida constituirá alrededor del 10 a 50% del polímero sintético. Preferiblemente, el polisacárido hospedante constituirá aproximadamente el 40 a 50% de la composición, siendo el
20 polímero sintético aproximadamente el 50 al 60%. Preferiblemente, la porción de polímero sintético contendrá alrededor de 20 a 30% del componente de acrilamida. Además, los productos preferidos contienen alrededor de 0,2 a 10%, y -
25 preferiblemente alrededor de 0,5 a 2%, basado en el peso combinado de los monómeros, del compuesto de reticulación divi-
30

1 nílico.

Los productos absorbentes del invento pueden emplearse en diversas aplicaciones en las que la absorbencia es la cualidad principal. En particular, son útiles en -
5 aplicaciones tales como productos para la higiene femenina, esponjas dentales, y pañales desechables. Otras aplicacio-
nes son como barreras para la humedad, por ejemplo para ca-
bles subterráneos y cimentaciones de edificios, para el con-
trol de la erosión y como acondicionadores del suelo. Una
10 suspensión acuosa del producto a partir de materias primas
de algodón químico o pasta de madera puede ser vertida for-
mando una película que, al secar, se asemeja al papel poro-
so, que puede absorber y fijar grandes cantidades de agua.

Los productos absorbentes pueden emplearse so-
15 los en cualquiera de las anteriores aplicaciones. Sin em-
bargo, por razones económicas, pueden mezclarse con produc-
tos celulósicos absorbentes convencionales tales como car-
boximetil-celulosa reticulada, algodón químico, pasta de ma-
dera o fibra cortada de algodón. Cantidades relativamente
20 pequeñas del producto del invento pueden proporcionar incre-
mentos relativamente grandes en la absorbencia, sobre la de
los absorbentes celulósicos solos.

Otra técnica para hacer uso de mezclas de los
productos del invento y productos celulósicos más convencio-
25 nales es recubrir los productos celulósicos convencionales
con los productos del invento. En este método, un producto
insoluble en agua e injertado se pone en suspensión en agua
o acetona acuosa o isopropanol con el producto celulósico
convencional, seguido por tratamiento con un no disolvente
30 para depositar el producto injertado sobre la superficie del

1 producto celulésico en una capa delgada. El producto se
deshidrata luego empleando un no disolvente miscible en -
agua.

5 En los ejemplos que siguen, el carácter absor-
bente de los productos se expresa como un valor estimado
de su capacidad de fijación de agua y como una medida de
su velocidad relativa de absorción de agua y soluciones de
sal. Para determinar la capacidad de absorción de agua, 1
10 gramo (base seca) de cada producto se añadió rápidamente
con agitación a 100 y 200 ml de agua en una botella apro-
piada. Las botellas fueron tapadas y luego vigiladas a in-
tervalos hasta que pareció que no era posible más absorción.
Los resultados se expresan en términos de características
de gel de la solución resultante. Para determinar la velo-
15 cidad relativa de absorción, 50 y 25 ml de agua y 25 y 20
ml de NaCl al 1% se añadieron a 1 gramo (base seca) de cada
muestra en una botella apropiada. Se puso en marcha un con-
tador de tiempo tan pronto como el líquido se puso en con-
tacto con la muestra y se registró el tiempo requerido para
20 efectuar la gelificación. Este ensayo se denominará en lo
sucesivo "ensayo de inundación".

25 Algunos de los productos fueron ensayados en
cuanto a su capacidad absorbente por medio del denominado
ensayo "CAP" (acción capilar o de mechas). El aparato em-
pleado para el ensayo CAP consiste en un embudo de vidrio
fritado de tipo Buchner, con un tubo de caucho unido a su
cuello; el tubo está unido por su otro extremo a una bureta
de 50 ml. La bureta se carga con la solución de ensayo, y
se deja que el nivel de líquido se eleve hasta que justamen-
30 te entra en contacto con el fondo de la parte fritada del

1 embudo. El nivel de líquido en la bureta puede ser cual-
quiera desde 0 a 60 cm por debajo del fondo de esta parte
fritada del embudo. La muestra de ensayo se coloca en la
parte superior de la parte fritada y un peso que ejerce una
5 presión de 0,007 a 0,028 kg/cm² se aplica sobre la superfi-
cie total de la muestra. Luego se comienza el ensayo y la
pérdida de fluido en la bureta se controla en función del
tiempo para dar la velocidad de absorción. Cuando se alcan-
za el equilibrio, se calcula la capacidad dividiendo el -
10 fluido total absorbido en el equilibrio, o al final de 45
minutos, por el peso de la muestra de polímero. Las condi-
ciones empleadas en el ensayo CAP para este trabajo fueron:

- 15 (1) La presión ejercida sobre la muestra fue
0,0077 kg/cm².
- (2) La totalidad de los ensayos se hicieron con
el líquido de la bureta 2 cm por debajo del
vidrio fritado inicialmente. Este nivel se
dejó que cambiara continuamente a medida
que ocurría la absorción.
- 20 (3) El tamaño de poro de la parte fritada era
aproximadamente 4-5,5 micras.

En las Tablas 1 y 2 que están después de los
Ejemplos se presenta una tabulación completa de las capaci-
dades y velocidades de absorción.

25 Al determinar el contenido de polímero viníli-
co citado en los Ejemplos, se supuso que se recuperó la to-
talidad de la materia prima del polisacárido y se hicieron
los siguientes cálculos:

30

$$\text{Polímero vinílico} = 100 \cdot \frac{(\text{Gramos de polisacárido} \times 100)}{(\text{Gramos de polisacárido} + \text{Gramos de monómero vinílico}) \% \text{ rendimiento}}$$

100

Ejemplo 1-A

A un matraz de resina encamisado de 1,5 litros equipado con un condensador de reflujo enfriado con agua de grifo, embudos de adición igualadores de presión, y un conjunto de agitación de par elevado y velocidad constante, se añadieron 32,4 gramos (0,2 moles) de celulosa oxidada con hipoclorito y humedecida con acetona que tenía un contenido de oxígeno teórico de un átomo por una unidad de glucosa anhidra, 400 ml de tolueno y suficiente acetona para llevar el volumen total hasta 200 ml de acetona. La suspensión de celulosa oxidada en una mezcla 2/1 en volumen de tolueno y acetona se agitó durante 10 minutos a 25°C. Al mismo tiempo se preparó una solución acuosa de monómero como sigue: a 110 ml de agua que contenía 0,06 g (0,00022 moles) de persulfato de potasio en estado disuelto se añadieron 15 g (0,21 moles) de acrilamida y 0,25 g (0,0016 moles) de N,N'-metilénbisacrilamida (MBA). Después de que se hubieron disuelto la acrilamida y la MBA, se añadieron 26,9 g (0,374 moles) de ácido acrílico (equivalentes a 35 g de acrilato de sodio después de neutralización hasta pH 8,5) mientras que se enfriaba la solución en un baño de hielo. La solución se ajustó a pH 7,5 por adición lenta de solución de NaOH al 50% con agitación. La solución de monómero acuosa fue transferida al embudo de adición igualador de presión. El vaso de laboratorio se lavó con 42 ml de agua y los líquidos de lavado se añadieron al embudo de adición.

1 El contenido del embudo se agitó suficientemente para mez-
clar uniformemente los líquidos de lavado con toda la solu-
ción de monómero.

5 La solución acuosa de monómero se añadió a la
suspensión de celulosa oxidada en el matraz de resina gota
a gota con agitación durante alrededor de 15 minutos, se
retiró el embudo de adición, y se continuó la agitación du-
rante 1 hora a 25°C para permitir una impregnación uniforme
de la celulosa oxidada por la solución acuosa de monómero.

10 Durante este tiempo se conectaron al matraz de resina embu-
dos de adición igualadores de presión que contenían solu-
ción de persulfato de potasio acuoso al 0,6% y solución de
bisulfito de sodio acuosa al 2,3%. Después de un pretrata-
miento de una hora a 25°C, el sistema se calentó a 50°C .

15 (Antes para calentar, una solución de salmuera reemplazó al
agua del grifo como líquido de enfriamiento para el conden-
sador de reflujo). Después de agitar durante 15 minutos a
50°C, la suspensión se borboteó alternativamente con nitró-
geno y se evaluó para llevarla a reflujo a través de ciclos
20 para separar el aire. Con el sistema a reflujo a 50°C, se
añadieron en 90 minutos, 10 ml de cada una de las solucio-
nes de NaHSO_3 y $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, añadiéndose cada 10 minutos partes
alícuotas de 1 mm. Cada parte alícuota de NaHSO_3 fue segui-
da 1 minuto más tarde por una parte alícuota de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. A
25 un tiempo de reacción de 100 minutos se añadieron otros 10
ml de NaHSO_3 en incrementos de 2 ml de cada 10 minutos para
eliminar del sistema el persulfato residual y evitar la con-
taminación subsiguiente del producto de celulosa-polímero sin-
tético con un oxidante fuerte.

30 El enfriamiento del contenido del reactor fue

1 comenzado después de un tiempo de reacción de 120 minutos
y el sistema se colocó bajo una presión de nitrógeno lige-
ramente positiva. Después de 140 minutos cuando se había
añadido la totalidad del segundo lote de solución de NaHSO_3 ,
5 la temperatura del reactor se hizo descender rápidamente -
hasta 25°C . El líquido en exceso se separó mediante una va-
rilla de filtro y el producto se transfirió a un vaso y se
lavó una vez con aproximadamente 1.200 ml de metanol acuoso
al 80% en peso. En el segundo lavado la suspensión fue -
10 ajustada a pH 8,5 con solución de carbonato de sodio. El
producto fue luego lavado hasta estar libre de sulfato con
solución de metanol acuoso al 80% en peso. A continuación
de la eliminación del agua en exceso por maceración tres
veces en metanol acuoso al 95% en peso, se separó el líqui-
15 do en exceso por filtración a vacío, y el producto se secó
a vacío a 60°C . El rendimiento sobre una base seca fue -
cuantitativo respecto al peso total de partida de los reac-
cionantes. La concentración de polímero vinílico en el
producto era por consiguiente alrededor de 61%.

20 El producto en forma de gránulo fue molido en
un micromolino Wiley hasta obtener partículas de diferentes
tamaños. El análisis del material molido mostró un conte-
nido de nitrógeno de 3,7%, que indicaba una relación en pe-
so 28:72 de acrilamida a acrilato de sodio en los injertos
25 y la parte de polímero sintético del producto. Esto se com-
para con el 30% en peso de contenido de acrilamida de la
mezcla de monómero neutralizada de acrilamida y acrilato de
sodio.

30 Los resultados del ensayo de inundación fueron
obtenidos en porciones del producto molido a través de tami-

ces de 20, 40 y 60 mallas y se hicieron comparaciones con:

(1) un copolímero de acrilamida-acrilato de sodio libre - (es decir, no injertado al polisacárido) reticulada análogo, preparado a partir de una mezcla similar 30:70 en peso de acrilamida-monómero de acrilato de sodio y un contenido de MBA de 0,5%, basado en el peso de los monómeros, y con

(2) carboximetil-celulosa reticulada con epíclorhidrina y finamente molida (aproximadamente el 75% pasa a través de un tamiz de 60 mallas) preparada esencialmente como se describe en la patente de Estados Unidos 3.589.364, empleando algodón químico finamente cortado. Se hicieron ensayos a relaciones superiores líquido a muestra de 100/1 y 200/1 para determinar la capacidad aproximada de absorción de las muestras por agua. Las velocidades de absorción de agua según se manifestó por el tiempo de gelificación fueron determinadas a partir de los ensayos de inundación que empleaban relaciones líquido/muestra de 50/1 y 25/1, mientras que se obtuvieron velocidades de absorción de la solución de NaCl al 1% a relaciones en peso líquido/muestra de 25/1 y 20/1.

Los resultados mostrados en la Tabla 1 indican que el producto de este ejemplo tiene una capacidad de absorción de agua igual a la del copolímero reticulado y mucho mayor que la de la CMC reticulada. Tanto el producto de este Ejemplo como el copolímero pueden fijar o gelificar 100 partes de agua por parte de muestra, y casi gelificar 200 partes de agua por parte de muestra. En contraste, el CMC reticulado da suspensiones de gel de baja viscosidad a una relación agua a muestra de 100/1, indicando una capacidad de absorción mucho menor de 100 ml de agua por gramo de muestra y probablemente muy próxima a 40 ó 50 ml de agua por gramo de muestra. En

1 las relaciones líquido/muestra inferiores, los tiempos de
gelificación son inferiores para el producto del invento y
el CMC reticulado que para el copolímero reticulado cuando
se comparan a aproximadamente el mismo tamaño de partícula
5 en agua y solución de NaCl 1%, indicando que el producto
del invento y el CMC reticulado absorben y fijan agua y so-
lución NaCl al 1% más rápidamente que el copolímero.

La capacidad de absorción de agua de la CMC reti-
culada aumenta mucho mezclándola con el producto de este
10 Ejemplo 1-A formando una mezcla 50:50 en peso como se mues-
tra en la Tabla 1. A relaciones agua/muestra de 50/1, 100
y 200/1, el poder de fijación de agua de la mezcla es mucho
mayor que el del XLCMC, pero inferior que el del invento
por sí solo. De modo similar, la capacidad de absorción de
15 agua del algodón químico finamente cortado se aumenta mucho
mezclándolo con el producto del invento formando una mezcla
50:50 en peso. Sin embargo, la velocidad de fijación de
la solución de NaCl al 1% por la mezcla es mucho más infe-
rior a la del producto del invento.

20 Una suspensión acuosa al 0,5% del producto de es-
te Ejemplo 1-A se vertió formando una película que se secó
semejando una hoja flexible de papel poroso. El papel te-
nía una capacidad de absorción de agua elevada, similar a
la del producto en forma de polvo.

25 Ejemplos 1-B, 1-C y 1-D

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1-A por
triplicado, excepto que los productos secos se molieron en
un molino intermedio Wiley a través de un tamiz de 20 ma-
llas. Como se muestra en la Tabla 1, los tres Ejemplos
30 1-B, 1-C y 1-D absorbieron agua a relaciones líquido/sólido

de 50/1 y 25/1 y solución de NaCl al 1% a relaciones líquido/sólido de 25/1 y 20/1 más rápido que lo hizo el copolímero de acrilamida-acrilato de sodio reticulado. La capacidad de absorción de agua de estos productos era similar a la del producto del Ejemplo 1-A y a la del copolímero reticulado.

<u>Rendimiento</u>	<u>Contenido de polímero vinílico</u>	<u>Contenido de ce- lulosa</u>
1-B - 100%	61%	39%
1-C - 97%	59%	41%
1-D - 93%	58%	42%

Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1-B excepto que el contenido de MBA era 0,25% en lugar de 0,50% basado en el peso de los monómeros. Como se muestra en la Tabla 1, este producto no era tan bueno como el del Ejemplo 1-A, 1-B, 1-C o 1-D, teniendo una velocidad inferior de absorción (o tiempo mayor para gelificar) a 25/1 en solución de NaCl al 1%, y una capacidad de absorción de agua inferior. Rendimiento: = 93%; contenido de polímero vinílico = 58%.

Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1-B excepto que el contenido de MBA era 0,38% en lugar de 0,50% basado en el peso de los monómeros. Este producto se comparó favorablemente con el Ejemplo 1-A, 1-B, 1-C y 1-D y el copolímero de acrilamida-acrilato de sodio reticulado, en capacidad de absorción para el agua. Gelificó más rápido que el copolímero reticulado en agua a relaciones líquido/

1 muestra de 50/1 y 25/1 y en solución de NaCl al 1% en las
relaciones líquido/muestra de 25/1 y 20/1, siendo la velo-
2 cidad de absorción de líquido por este producto similar a
la del producto del Ejemplo 1-A. Rendimiento = 93%; conte-
5 nido del polímero vinílico = 58%.

Ejemplo 4

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1-B ex-
cepto que el contenido de MBA era 0,75% basado en el peso
de los monómeros. Este producto era similar al del Ejemplo
10 1-B en capacidad de absorción de agua. Sin embargo, era -
muy inferior al del Ejemplo 1-B y al copolímero reticulado
en la velocidad de absorción de la solución de NaCl al 1%,
siendo los tiempos de gelificación a relaciones líquido a
muestra de 25/1 y 20/1 mucho mayores, como se muestra en la
15 Tabla 1. Rendimiento = 100%; contenido de polímero viníli-
co = 61%.

Ejemplo 5

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1-A, ex-
cepto que se omitió el MBA. El producto no tenía propieda-
20 des superabsorbentes. Una suspensión acuosa al 1% de esta
muestra tenía una viscosidad Brookfield baja de 55 cps (husi-
llo nº 2, 40 r.p.m.) sedimentando rápidamente algo de mate-
rial. El producto parece ser una mezcla de productos; celu-
losa finamente cortada y pasta injertada que no se hinchó mu-
25 cho en agua y sedimentó, y un copolímero de acrilamida-acri-
lato de sodio de baja viscosidad y soluble en agua. Las -
suspensiones acuosas no formaron geles incluso a relaciones
inferiores líquido a muestra de 50/1 y 25/1 en agua y 25/1
y 20/1 en solución de NaCl al 1%. Rendimiento = 88%; conte-
30 nido del polímero vinílico = 55%.

Ejemplo 6

1 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1-A ex-
cepto que se omitió el tolueno. El tolueno se sustituyó con
5 un peso igual de acetona y agua manteniendo un contenido
de sólidos similares (celulosa + monómero) en el sistema
para que existiera una capacidad de agitación comparable
(es decir, sólidos al 10,5%) basado en el peso del siste-
ma). El rendimiento del producto era bajo (48%) con sola-
mente aproximadamente 16% de conversión de monómeros en po-
10 límero. El producto no tenía propiedades superabsorbentes,
siendo similar al del Ejemplo 5 cuando se dispersó en agua
o en solución de NaCl al 1%.

Ejemplo 7

15 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1-A ex-
cepto que la relación en volumen tolueno a acetona se cam-
bió de 2/1 a 5/1 sustituyendo 100 ml de acetona con 100 ml
de tolueno. El rendimiento del producto era bajo (63,5%)
con solo aproximadamente 40% de conversión de monómeros a
polímero. Como se muestra en la Tabla 1, este producto
20 era inferior al del Ejemplo 1-A, teniendo la parte molida
que pasa a través de un tamiz de 20 mallas una capacidad
de fijación de agua inferior a una relación líquido a mues-
tra de 200/1, un tiempo mayor para gelificar a 50/1 y no
gelificó en 10 minutos a 20/1 en solución de NaCl al 1%.

Ejemplo 8

25 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1-A ex-
cepto que la relación en volumen de tolueno a acetona se
cambió desde 2/1 a 1/1 sustituyendo 100 ml de tolueno por
100 ml de acetona. Este producto era inferior al del Ejem-
30 plo 1-A, teniendo una capacidad de absorción de agua infe-

rior a la del Ejemplo 1-A y era similar a la del producto del Ejemplo 7 cuando se dispersó en solución de NaCl al 1%. Rendimiento = 100%; contenido de polímero vinílico = 61%.

Ejemplo 9

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1-B excepto que: (1) se omitió el activador, NaHSO_3 , para la etapa de polimerización, y (2) el tiempo de reacción a 50°C se aumentó en 1 hora. Se añadió NaHSO_3 después del final del período de reacción para consumir el persulfato residual. El producto se comparó favorablemente con el grupo del Ejemplo 1-B, 1-C y 1-D en capacidad de absorción de agua pero no era tan bueno como el del Ejemplo 1-B en velocidad de absorción de agua a relaciones líquido/muestra de 50/1 y 25/1 o velocidad de absorción de solución de NaCl al 1% a 25/1 y 20/1. Sin embargo, a 20/1 en NaCl al 1% es comparable a los productos de los Ejemplos 1-A, 1-C y 1-D, pero inferior a todos ellos a una relación líquido a muestra de 5/1 en una solución de NaCl al 1%. Rendimiento = 86%; contenido de polímero vinílico = 54%.

Ejemplo 10

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1-A excepto que se empleó una mezcla de 70:30 en peso de acrilamida-monómero de acrilato de sodio y la temperatura de reacción era 60°C en lugar de 50°C . Este producto era inferior al del Ejemplo 1-A en capacidad de absorción de agua y en velocidad de absorción en agua y en solución de NaCl al 1%. Rendimiento = 100%; contenido de polímero vinílico = 61%.

Ejemplo 11

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1-A excepto que se empleó materia prima de algodón químico fina-

1 mente cortado no oxidado. Este producto se compara favora-
blemente con el del Ejemplo 1-A respecto a la capacidad de
absorción de agua y a la velocidad de absorción en agua y
en solución de NaCl al 1%. Rendimiento = 80%; contenido
5 de polímero vinílico = 51%.

Ejemplo 12

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 11 ex-
cepto que la temperatura durante el período de pretratamien-
to de una hora (es decir, el tiempo entre la adición de la
10 solución acuosa de monómero y la separación del aire por
borboteo de nitrógeno alternativo y evacuación a reflujo)
se aumentó de 25°C a 50°C. Este producto se comparó favora-
blemente con el del Ejemplo 1-A en capacidad de absorción
de agua y en velocidad de fijación de agua y solución de
15 NaCl al 1%. El rendimiento del producto era 76,5%; el con-
tenido de polímero vinílico era 49%.

Aunque dando buen comportamiento en los ensayos
de inundación, este producto dió pobres resultados en el
ensayo CAP. En este ensayo la humectación inicial del pro-
20 ducto del Ejemplo 12 con la solución salina dió como resul-
tado una hidratación rápida y la formación de gel en la su-
perficie de contacto líquido-sólido que redujo drásticamen-
te la absorción adicional del líquido por el producto no
humectado.

25 En un recipiente Waring Blendor que contenía 400
ml de agua se pusieron en dispersión 8 g de algodón químico
fibroso. A esto se añadieron 2 g del producto de este Ejem-
plo 12. La mezcla se agitó vigorosamente durante 5 minu-
tos, se dejó sin agitar durante 10 minutos, se agitó otros
30 minutos, después de lo cual la suspensión se transfirió a

1 un vaso de laboratorio y se añadieron 800 ml de acetona -
con agitación. La agitación se continuó durante 10 minutos
más. Se decantó el exceso de líquido y el residuo sólido
se maceró tres veces en 600 ml de acetona, separándose el
5 exceso de acetona y los sólidos se secaron a vacío a 60°C
durante aproximadamente 90 minutos.

Los resultados del ensayo CAP para este material
fueron significativamente mejores que los del material del
Ejemplo 12 solo, como se muestra en la Tabla 2. Esto de-
10 muestra que se puede sacar ventajas de la capacidad absor-
bente elevada del material, extendiéndolo en una capa delga-
da como un revestimiento sobre la superficie de una fibra.
La formación de un retículo de gel concentrado y continuo
en la superficie de contacto sólida agua-líquido se evita
15 por humectación mientras que se retiene sustancialmente la
buena acción de mechas de la materia prima fibrosa.

Ejemplo 13

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 12 ex-
cepto que se aumentó la cantidad de MBA desde 0,5% a 2,0%
20 basada en el peso de los monómeros. Este producto mucho
más reticulado fue muy inferior al del Ejemplo 12 en capaci-
dad de absorción de agua, dando una suspensión de gel de ba-
ja viscosidad a una relación agua/muestra de 200/1, mien-
tras que el producto del Ejemplo 12 casi estaba gelificado
25 a esta relación. El producto se comparó favorablemente con
el del Ejemplo 12 a relaciones agua/muestra de 100/1, 50/1
y 25/1, pero era mucho más inferior respecto a la velocidad
de fijación de la solución de NaCl al 1%. Como se muestra
en la Tabla 1, este producto no gelificó en solución de NaCl
30 al 1%, incluso en 10 minutos. Esta falta de gelificación

1 de la solución de NaCl al 1% (es decir, velocidad reducida
de hidratación en este sistema) se refleja en los resulta-
dos del ensayo CAP muy mejorados comparados con el producto
del ejemplo 12, como se muestra en la Tabla 2. La veloci-
5 dad reducida de hidratación es muy probablemente resultado
del mayor grado de reticulación en esta muestra comparada
con la del producto del Ejemplo 12. Rendimiento = 94%; con-
tenido de polímero vinílico = 58%.

Ejemplo 14

10 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 12 excep-
to que se aumentó la cantidad de MBA desde 0,5 a 10% basado
en el peso de los monómeros. Rendimiento = 82%; contenido
de polímero vinílico = 58%.

15 Como se muestra en la Tabla 1, este producto muy
reticulado se comportó deficientemente en los ensayos de -
inundación, presentando una capacidad de absorción de agua,
y una velocidad de absorción de agua y de solución de NaCl
al 1% mucho más bajas que las del producto del Ejemplo 12.
Este producto dió suspensiones de gel de baja viscosidad en
20 agua a relaciones líquido/muestra de 200/1, 100/1 y 50/1, y
en solución de NaCl al 1% a relaciones líquido/muestra de
25/1 y 20/1. No se observó gelificación en 10 minutos in-
cluso a una baja relación agua/muestra de 25/1. Sin embar-
25 go, la velocidad de hidratación mucho más baja de este pro-
ducto en la solución de NaCl al 1% condujo a resultados del
ensayo CAP mucho mejores que los observados con el producto
del Ejemplo 12, como se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 15

30 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 12 excep-
to que se omitió la MBA. Rendimiento = 91%; contenido de -

1 polímero vinílico = 57%; este producto no tenía propiedad
superabsorbente; siendo similar al del Ejemplo 5.

Ejemplo 16

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 12 excep-
to que se sustituyó la acrilamida por una cantidad equimo-
lar de acrilato de sodio en la solución acuosa de monómeros.
El rendimiento del producto fue bajo (49%) con sólo aproxi-
madamente 16% de los monómeros convertidos en polímero. Co-
mo se muestra en la Tabla 1, este producto era mucho peor
10 en capacidad de absorción de agua que el del Ejemplo 12, -
aunque comparable en velocidad de gelificación a una rela-
ción agua/muestra de 25/1. Fue inferior al producto del -
Ejemplo 12 en velocidad de fijación de la solución de NaCl
al 1% a una relación líquido/muestra de 20/1, no observándo
15 se gelificación hasta 12 minutos después del contacto del
producto con la solución salina.

Ejemplo 17

20 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 12 excep-
to que se sustituyó el tolueno por un volumen igual de ben-
ceno. Este producto era similar al del Ejemplo 12 en capa-
cidad de absorción de agua y velocidad de gelificación de
agua y de solución de NaCl al 1%. Rendimiento = 69%; con-
tenido de polímero vinílico = 43%.

Ejemplo 18

25 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 12 excep-
to que el algodón químico finamente cortado se sustituyó por
algodón cortado en fibras largas. El empleo de materias -
primas de fibras largas requirió un aumento desde 400 ml -
hasta 600 ml de tolueno y desde 200 ml hasta 300 ml de ace-
30 tona para alcanzar una agitación adecuada y mantener la re-

1 lación tolueno/acetona a 2/1 como con el Ejemplo 12. Tam-
bién, todo el persulfato de potasio requerido para la poli-
merización se añadió a la solución acuosa de monómeros antes
de la adición gota a gota al algodón en la suspensión de to-
5 lueno-acetona. No se añadió activador durante la polimeri-
zación. Sin embargo, se añadió algo de NaHSO_3 después de
la reacción, como es usual, para eliminar el persulfato re-
sidual. Rendimiento = 74%; contenido de polímero vinílico
= 47%. El producto de fibras tejidas se trituró en una tri-
10 turadora de martillo con el fin de desunir los agrupamien-
tos de fibras enredados con un mínimo de corte de las fi-
bras.

La muestra fibrosa era comparable a la del Ejem-
plo 12 en absorción de agua y velocidad de gelificación en
15 agua. Sin embargo, a una relación líquido/muestra de 25/1
este producto gelificó en solución de NaCl al 1% más rápido
que cualquier otra muestra ensayada, y a una relación de
20/1 era comparable al producto del Ejemplo 1-B. Como se
muestra en la Tabla 2, este producto dió un comportamiento
20 mucho mejor en el ensayo CAP que el del Ejemplo 12, más pro-
bablemente debido a su naturaleza fibrosa.

Ejemplo 19

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 12 ex-
cepto que la materia prima de algodón químico finamente cor-
25 tado se sustituyó por un almidón de trigo gelatinizado. Co-
mo se muestra en la Tabla 1, este producto es comparable al
del Ejemplo 12 en capacidad de absorción de agua, pero es
inferior al del Ejemplo 12 en velocidad de fijación o geli-
ficación de agua a relaciones líquido/muestra de 50/1 y 25/1
30 y de solución de NaCl al 1% a relaciones de 25/1 y 20/1.

1 Rendimiento = 82%; contenido de polímero vinílico = 52%.

Ejemplo 20

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 12 excepto que se sustituyó el algodón químico finamente cortado por una materia prima de almidón de maíz. Rendimiento = 83%; contenido de polímero vinílico = 53%.

10 Este producto se comparó favorablemente con el del Ejemplo 12 en capacidad de absorción de agua y en velocidad de gelificación de agua, pero era inferior en velocidad de fijación de solución de NaCl al 1%.

Ejemplo 21

15 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 12 excepto que el algodón químico finamente cortado se sustituyó por goma de guar. Rendimiento = 81%; contenido de polímero vinílico = 51%.

20 Este producto tenía una capacidad de fijación de agua inferior a una relación líquido/muestra de 200/1, y una velocidad más lenta de absorción de agua que la del Ejemplo 12. Este producto se comparó favorablemente con el del Ejemplo 12 en velocidad de gelificación de solución de NaCl al 1% a una relación de líquido a muestra de 20/1.

25

30

W O N U O U O U U

Tabla 1

Datos del ensayo de inundación en productos de celulosa reticulada-polímero (a)
 Absorción de agua en relaciones de líquido a muestra

Ejemplo nº	Absorción de agua en relaciones de líquido a muestra				25/l	20/l
	200/l	100/l	50/l	25/l		
1A	AG	G	G 15-20 seg.	G 10 seg.	-	G 15-20 seg.
1B	AG	G	G 8 seg.	G 3 seg.	G 20 seg.	G 5 seg.
1C	AG	G	G 8 seg.	G < 5 seg.	G 35 seg.	G 20 seg.
1D	AG	G	G 20 seg.	G < 5 seg.	G 55 seg.	G 20-25 seg.
XL Copolímero (b)	AG	G	G 40 seg.	G 20 seg.	G 65 seg.	G 40 seg.
XL CMC (c)	-	LVGS	HVGS	G 10 seg.	G 20-25 seg.	G 5 seg.
Mezcla (d)	MVGS	G	G 55 seg.	G 20 seg.	NG 480	G 360 seg.
Mezcla (e)	HVGS	G	50-60 seg.	G 7 seg.	-	G 20 seg.
2	MVGS	HVGS	G 20 seg.	G 5 seg.	G 70 seg.	G 25 seg.
3	HVGS	G	G 15 seg.	G 10 seg.	G 30 seg.	G 20-25 seg.
4	AG	G	G 35 seg.	G 10 seg.	NG 240	G 90 seg.
5	-	LVGS (separación)	-	-	-	-
6	-	LVGS "	LVGS 600 seg.	LVGS 300 seg.	LVGS 300 seg.	LVGS 300 seg.
7	MVGS	G	G 70 seg.	G 10 seg.	LVGS 240 seg.	HVGS 240 seg.; NG 600 seg.
8	HVGS	HVGS	HVGS 10 seg. NG 180 seg.	HVGS 10 seg.	MVGS 240 seg.	HVGS 90 seg.

Tabla 1 (Cont.)

Ejemplo nº Absorción de agua en relaciones de líquido a muestra Absorción de solución de NaCl al 1% a relaciones líquido/muestra de

	200/l	100/l	50/l	25/l	25/l	50/l
9	AG	G	G 15-20 seg.	G 8 seg.	G, 90 seg.	G 20 seg.
10	-	HVGS	NG 600 seg.	G 60 seg.	LVGS 240 seg.	LVGS 240 seg.
11	AG	G	G 7 seg.	G 3 seg.	G 25 seg.	G 15-20 seg.
12	AG	G	G 8 seg.	G < 5 seg.	G 55 seg.	G 25 seg.
13	LVGS	G	G 10-15 seg.	G 5 seg.	NG 900 seg.	NG 900 seg.
14	LVGS	LVGS	LVGS	NG 600 seg.	NG 600 seg.	NG 600 seg.
15	-	LVGS (Sepa- ración)	-	-	-	-
16	LVGS	LVGS a MVGS	NG 60 seg.	G 3 seg.	-	NG 720 seg.
17	AG	G	-	G < 5 seg.	-	G 25 seg.
18	AG	G	G 10 seg.	G 3 seg.	G 5 seg.	G 3 seg.
19	AG	G	G 35 seg.	G 15 seg.	G 90 seg.	G 80 seg.
20	AG	G	G 11 seg.	G 5 seg.	G 120 seg.	G 70 seg.
21	LVGS a MVGS	G	G 20 seg.	G 8-10 seg.	G 75 seg.	G 25 seg.
22	AG	G	G 20-25 seg.	G 5 seg.	G 120 seg.	G 30 seg.

1 Notas al pie de la Tabla 1

5 (a) AG = casi gelificado; G = gelificado; LVGS, MVGS, HVGS = suspensiones de gel de viscosidad baja, media y alta, respectivamente; NG = no gelificado; todas las muestras pasan a través de un tamiz de 20 mallas a no ser que se indique otra cosa.

10 (b) Copolímero de acrilamida-acrilato de sodio (30:70 en peso) reticulado con 0,5% de MBA basado en el peso del monómero.

15 (c) Carboximetilcelulosa reticulada con epíclorhidrina (XL CMC) que tiene 0,7 D.S. (aproximadamente 75% pasa a través de un tamiz de 60 mallas).

20 (d) Mezcla de 50:50 en peso del Ejemplo 1-A y algodón químico finamente cortado.

25 (e) Mezcla 50:50 en peso del Ejemplo 1-A y XL CMC.

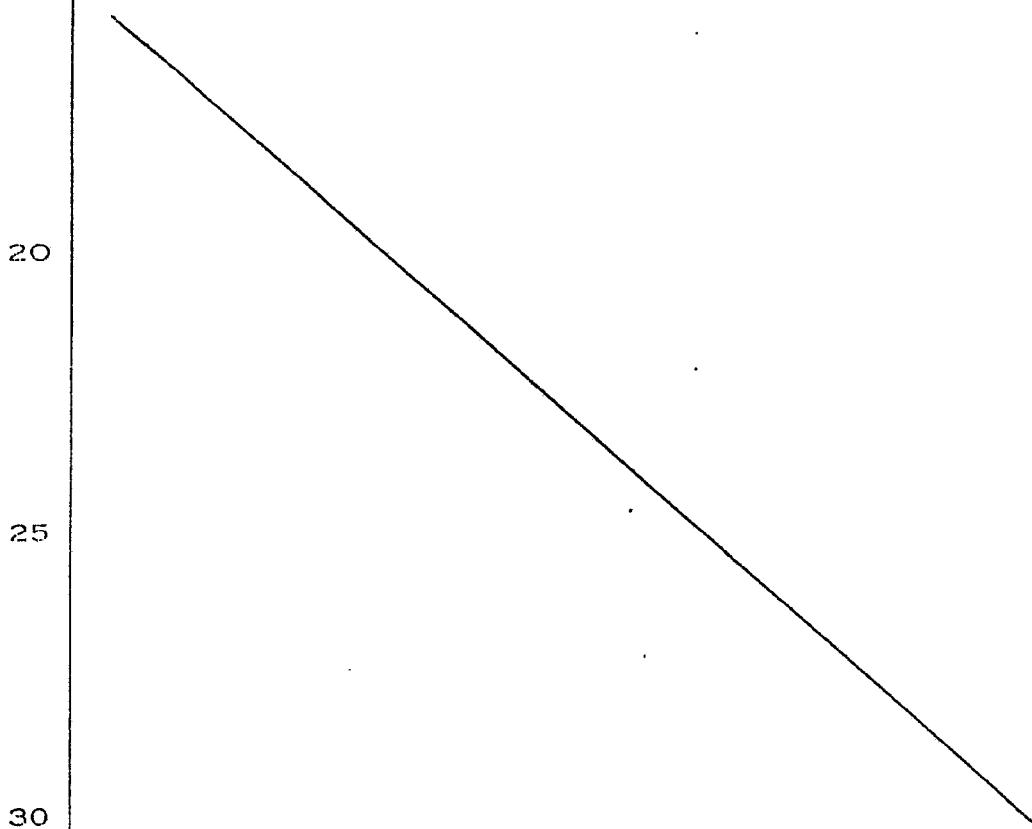


Tabla 2
 Datos del ensayo CAP en productos de celulosa reticulada-polímero sintético

Muestra	Absorción por intervalo de tiempo *										
	1	3	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Ejemplo 12	0,4	0,6	0,7	1,0	1,1	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8
Algodón químico fibroso (FCC)	0,8	1,9	2,8	3,7	4,3	4,5	4,5	4,5	-	-	-
FCC revestido con 25% del Ejemplo 12 en peso	0,9	2,3	3,5	5,4	6,1	6,4	6,5	6,5	6,5	-	-
Ejemplo 13	1,1	1,9	2,5	3,7	4,6	5,4	6,1	6,6	7,0	7,5	7,7
Ejemplo 14	2,0	4,0	5,2	6,4	6,5	6,5	6,5	-	-	-	-
Algodón en fibra cortada	0,4	0,6	0,8	1,1	1,4	1,6	1,8	2,0	2,1	2,2	2,3
Ejemplo 18	1,0	2,3	3,4	5,7	7,5	8,2	8,6	8,8	8,9	9,0	9,0

* Absorción de solución de NaCl al 1% (mL/g) de muestra a diversos tiempos en minutos.

Ejemplo 22

1 Empleado un procedimiento sustancialmente igual
al que se ha descrito en el Ejemplo 1-A, se hizo reaccionar
un algodón químico fibroso en 570 ml de tolueno y 200 ml de
5 acetona con una mezcla 50/50 en peso de acrilamida y acrilato
de sodio. Las adiciones de catalizador comprendieron 0,1
g de partes alícuotas de persulfato de potasio y 0,4 g de partes
alícuotas de activador. El rendimiento del producto fue
cuantitativo; el contenido de polímero vínlíco fue 61%.

10 El producto de esta reacción se trituró en un molino
intermedio Wiley hasta tamaños de partículas de 20 mallas.
El análisis del material triturado mostró un contenido de
nitrógeno de 6,35% que indica que la relación acrilamida a
acrilato de sodio en el producto era 45:55. El producto se
15 comparó favorablemente con el Ejemplo 1-B en capacidad de
absorción de agua a relaciones líquido a sólido de 50:1 y
25:1. Era inferior al Ejemplo 1-B en velocidad de absorción
de solución de cloruro de sodio al 1% en las relaciones líquido
a sólido de 25:1 y 20:1.

Ejemplo 23

20 Un gramo del material del Ejemplo 1-B como salió
del reactor en forma de gránulo y un gramo del mismo material
después de ser triturado a través de un tamiz de 20 mallas
se pusieron en suspensión en porciones de 500 ml de
25 agua destilada. Después de permanecer durante 48 horas a temperatura
ambiente, los geles se recogieron en papeles de filtro
plegados y tarados. Después de escurrir durante un fin
de semana en un sistema cerrado, la cantidad de agua escurrida
de la muestra triturada era 248 g y de la muestra sin triturar
30 255 g.

1 El gel del material de 20 mallas se secó en una
estufa con circulación forzada de aire a 105°C durante 4 ho-
ras seguido por 18 horas a 100°C en una estufa de conven-
ción. El peso del producto recuperado fue 0,95 g que indica
5 ba solamente una pérdida del 5% por la extracción y la mani-
pulación.

El gel del material no triturado se lavó tres ve-
ces con acetona, luego se secó 4 horas a 60°C a vacío segui-
do por 18 horas a 100°C en una estufa de convección. El pe-
10 so del producto recuperado fue un gramo, lo que indicaba que
no hubo pérdida por extracción y manipulación.

Ejemplo 24

Dos lotes de un gramo del producto del Ejemplo 5
(base seca), triturados de modo que pasan a través de tami-
15 ces de 20 mallas, se pusieron en suspensión en 500 ml de -
agua destilada. Después de permanecer en reposo 24 horas a
temperatura ambiente, se separó el líquido sobrenadante li-
geramente viscoso del material insoluble por decantación cui-
dadosa. El material insoluble en agua se puso en suspensión
20 en 500 ml de acetona y se dejó reposar a temperatura ambien-
te durante un fin de semana. El líquido sobrenadante difí-
cilmente filtrable se filtró a través de papeles de filtro
plegados y tarados en un sistema cerrado durante un período
de 7 días. La cantidad de líquido escurrido a través de los
25 filtros en este tiempo era 440 ml en un caso y 445 ml en el
otro. Los papeles de filtro se secaron 18 horas a 100°C en
una estufa de convección y se encontró que habían perdido
0,06 g en peso en cada caso, indicando que no había presente
sustancialmente material insoluble en agua en el líquido so-
30 brenadante pasado a través de los papeles de filtro.

1 Se separó el exceso de acetona de las suspensio-
nes de acetona anteriores del material insoluble en agua y
los sólidos se lavaron dos veces más con acetona para elimi-
nar el agua. Después de la eliminación del exceso de aceto-
5 na, los sólidos se secaron a vacío a 60°C seguido por 18 ho-
ras a 100°C en una estufa de convección. El peso del mate-
rial insoluble en agua recuperado fue 0,38 g en cada caso,
indicando una pérdida del 62% por la extracción y manipula-
ción.

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
20 Invención en España, por VEINTE años, son los que se reco-
gen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un método para preparar un polisacárido modi-
ficado, que comprende hacer reaccionar un material polisacá-
rido humectable con agua simultáneamente con acrilamida, al
25 menos otro monómero vinílico soluble en agua y un monómero
divinílico soluble en agua en presencia de un sistema cata-
lizador de radicales libres, llevándose a cabo dicha reac-
ción en un medio de reacción que comprende un líquido orgáni-
co inerte sustancialmente inmiscible en agua, que tiene dis-
30 persado en su seno, una cantidad de agua igual a aproximada-

1 mente 1,5 a 2,5 veces el peso de los reaccionantes antes
citados y un líquido orgánico miscible en agua y de bajo
punto de ebullición que tiene una baja constante de trans-
5 ferencia de cadena en las condiciones de reacción emplea-
das, en una cantidad igual a aproximadamente 25 a 65% del
volumen del diluyente inerte.

2ª.- El método de acuerdo con la reivindicación
1ª, en el que el material polisacárido se selecciona de la
clase que consiste en celulosa, celulosa oxidada, almidón
10 y goma de guar.

3ª.- El método de acuerdo con la reivindica-
ción 1ª, en el que el líquido inerte inmisible en agua
es tolueno y el líquido orgánico miscible en agua y de ba-
jo punto de ebullición es acetona.

15 4ª.- El método de acuerdo con la reivindica-
ción 3ª, en el que el material polisacárido se selecciona
de la clase que consiste en celulosa, celulosa oxidada,
almidón y goma de guar.

20 5ª.- El método de acuerdo con la reivindica-
ción 4ª, en el que el otro monómero vinílico es acrilato
de sodio y el monómero divinílico es metilen-bis-acrilami-
da.

25 6ª.- El método de acuerdo con la reivindica-
ción 5ª, en el que el componente de acrilamida de los mo-
nómeros vinílicos es aproximadamente 20 a 30% en peso de
ellos.

7ª.- El método de acuerdo con la reivindica-
ción 3ª, en el que la cantidad de acetona está entre apro-
ximadamente 30 y 55% basada en el volumen de tolueno.

30 8ª.- Un método para preparar un polisacárido

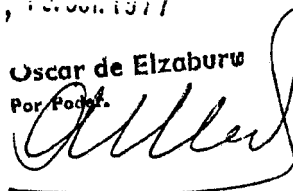
1 modificado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15. OCT. 1977

P.A. Oscar de Elzaburu
Por Fecol.



10

15

20

25

30