

- 3 AGO. 1964

3 02 759

P.- 27.095

D 44 149 IVc/39 b



- 3

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VOR  
MALS ROESSLER, entidad alemana, establecida en Weiss-  
frauenstrasse 9, Frankfurt (Main), Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE GELES DE PO  
LIACROLEINAS".

Es conocido que poliacroleinas, que se obtu-  
vieron por polimerización del enlace doble carbono-car-  
bono, y poseen así grupos aldehído reactivos, sufren -  
una reacción de Cannizzaro en un medio inerte, entre otros  
5 en soluciones acuosas de  $SO_2$ , bajo la influencia de alcal-  
lis (Pat. alemana 1.054.714 R.C. Schulz en Kunststoffe -  
Plastics 1959/1, Patente U.S.A. 3.079.280). Aquí resul-  
tan soluciones de ácidos de polioxicarboxílicos polime-  
ros, o de sus sales. Las poliacroleinas consideradas  
10 obtuvieron todas con sistemas monómeros de iniciadores -



de polimerización. Se trataba de sistema redox. Las poliacroleinas se sometieron, bien como tales, bien en forma de su solución acuosa en SO<sub>2</sub>, a la reacción de Cannizzaro. La reacción de Cannizzaro, llevó siempre, únicamente, a soluciones.

5

Se ha encontrado finalmente, que guardando -  
 unas medidas muy determinadas, no resulta ninguna solución sino geles, con la actuación de sustancias básicas sobre poliacroleinas. Se pueden preparar geles de poliacroleinas si se mezcla una poliacroleina, que haya sido preparada con ayuda de un catalizador polimero-SO<sub>2</sub> o -  
 con ayuda de un catalizador de radical e ionico y un subsiguiente almacenamiento, y cuyo peso molecular supone -  
 como mínimo  $1 \times 10^3$ , preferiblemente  $1 \times 10^4$  a  $2 \times 10^6$ , -  
 y que contiene como mínimo 0,1% en peso de SO<sub>2</sub> en forma de agrupaciones SO<sub>3</sub>H- o SO<sub>3</sub>M-, que están ligadas a los -  
 grupos de aldehído de la poliacroleina (M significa iones de metal alcalino, de amonio y de metal alcalino-terreo) en un medio inerte, en que la referida poliacroleina está presente al menos en 3% en peso, preferiblemente 6% en peso, con una substancia que actúa básicamente.

10

15

20

Una poliacroleina, cuyo peso molecular supone -  
 al menos  $1 \times 10^3$ , preferiblemente  $1 \times 10^4$  a  $2 \times 10^6$ , y -  
 que contiene al menos 0,1% en peso de SO<sub>2</sub> en forma de -  
 agrupaciones SO<sub>3</sub>H- o SO<sub>3</sub>M, ligadas en sus grupos aldehído, se puede obtener de las siguientes maneras:

25

1.- Se polimeriza, correspondientemente a la patente alemana 1.138.546, acroleina recientemente destilada, que puede contener hasta 100 ppm de hidroquinona, en un medio inerte con un aducto de polimero-SO<sub>2</sub> o bisulfito

30

302758



alcalino o alcalinotérreo.

Así, como polimeros para el aducto polimero -  $\text{SO}_2$  se consideran por ejemplo poliacroleinas, polivinil carbazol, polivinilamina, gelatinas, polivinil alcohol, poliglicol, polieter celulosa, poliguanidina, polivinil pirrolidona, poliacrilamida.

Los polímeros poseen pesos moleculares desde  $1 \times 10^3$  hasta  $2 \times 10^6$ , preferiblemente desde  $1 \times 10^4$  hasta  $5 \times 10^5$ .

La poliacroleina así obtenida, cuyo peso molecular está generalmente entre  $1 \times 10^4$  y  $2 \times 10^6$ , precipita como, un sólido, cuando se añade el aducto polimero- $\text{SO}_2$  inmediatamente después de su preparación. La poliacroleina sólida es filtrada, lavada con agua y/o con alcoholes primarios alifáticos inferiores, tales como metanol, etanol y propanol, y se pone en suspensión en agua y/o en medios orgánicos inertes, tales como preferiblemente alcoholes primarios saturados alifáticos inferiores, tales como metanol, etanol y propanol. En esta suspensión puede ser mezclada con las sustancias básicas. También puede ser hecha reaccionar, directamente sin tratamiento previo, la mezcla de polimerización con sustancias básicas. Si por contra no se emplea directamente después de su preparación el aducto polimero- $\text{SO}_2$ , sino que es almacenado un determinado tiempo, por ejemplo en un espacio de tiempo de 1/2 a 3 horas entre  $50^\circ$  y  $80^\circ$  C- a la temperatura ambiente el producto debe de ser almacenado correspondientemente más tiempo -, precipita la poliacroleina en el medio inerte de forma de una emulsión y puede ser mezclada en esta forma directamente con las sustancias básicas.

302759



2.- Se polimeriza acroleina, en su caso en un medio inerte, con  $\text{SO}_2$ , correspondientemente a la patente alemana 1.062.012. La poliacroleina precipita como un sólido y puede ser separada por filtración y tratada de acuerdo con las medidas descritas en 1 para el sólido. Si en el lugar de  $\text{SO}_2$  se utiliza una solución de sulfito alcalino o de bisulfito alcalino según la patente (solicitud de patente D 39.998 IVd/39c), la poliacroleina precipita en forma de una solución.

3.- Se polimeriza acroleina recientemente destilada con catalizadores que están libres de  $\text{SO}_2$ , o de bisulfito alcalino o alcalino terreo, en su caso en un medio inerte que se corresponde con las condiciones citadas en 1. Las poliacroleinas precipitan como un sólido y se tratan también de acuerdo con 1.

Como catalizadores libres de  $\text{SO}_2$  o de bisulfito se consideran los catalizadores de radical conocidos, tales como poróxidos (por ejemplo peróxido de benzoilo, peróxido de alcohol terciario, superóxido de hidrógeno), persulfatos (por ejemplo persulfatos alcalinos), catalizadores azoicos (por ejemplo azoisobutironitrilo) y los sistemas redox, descritos por ejemplo por R.C. Schulz en "Makromolekulare Chemie" 24, (1957), páginas 141 a 151. También se pueden emplear catalizadores iónicos, tales como catalizadores aniónicos débiles, por ejemplo piperidina, carbonatos e hidróxidos alcalinos.

Las poliacroleinas así obtenidas están - como se ha dicho - libres de agrupaciones  $\text{SO}_3\text{H}$ - ó  $\text{SO}_3\text{M}$ -. De aquí se hacen reaccionar después del tratamiento como tales o después de suspensión en medios inertes, como agua,



en su caso alcoholes primarios saturados alifáticos inferiores, como metanol, etanol, propanol y las mezclas de agua y estos alcoholes en todas las relaciones de mezcla, con  $SO_2$  gaseoso u acuoso o con soluciones acuosas de bisulfito alcalino o alcalinoterreo. Se aconseja, escoger cantidades de  $SO_2$  o de bisulfito tales que la poliacroleína contenga subsiguientemente cantidades algo mayores que 0,1 % en peso de  $SO_2$ .

En la reacción con las sustancias que actúan básicamente hay que tener en cuenta lo siguiente:

Mientras que la poliacroleína obtenida según 1, puede ser sometida, inmediatamente de la formación de gel todavía a describir a las sustancias que actúan básicamente, las poliacroleínas que contienen  $SO_2$ , que se obtuvieron según 2 y 3, deben de ser sometidas todavía a un determinado período de almacenamiento, a un así período de maduración. Así, las poliacroleínas que contienen  $SO_2$ , obtenidas según 2 y 3, tanto sólidas como en dispersión o en soluciones, son sometidas al período de maduración. Probablemente durante el período de maduración tiene lugar una favorable variación de la estructura del polímero.

La duración de este período de maduración depende de la temperatura, así por ejemplo, a una temperatura de  $50^{\circ}C$ , es necesario un período de maduración de 2 horas, y por contra a  $70^{\circ}C$  un período de solamente una media hora. Si se quiere dejar madurar a la temperatura ambiente el período de maduración se alarga correspondientemente. Una medida generalmente válida, con la que se puede fijar el período de maduración suficiente, consiste



te en que se hace reaccionar la poliacroleina en cuestion, en presencia de un medio inerte, con lejía de sosa acuosa al 20%. Si tiene lugar la formación de gel, -  
5 el período de maduración es suficiente, de otra manera -  
la poliacroleina debe de ser nuevamente ensayada y, después de determinados lapsos cortos de tiempo, por ejemplo una media hora, debe de ser hecha reaccionar nuevamente con lejía de sosa. El tiempo de maduración no debe de ser prolongado innecesariamente, por ejemplo a un multiplo del periodo. Las poliacroleinas obtenidas según 1 a 3, que contienen también  $SO_2$  en forma de agrupaciones  $SO_3H-$  o  $SO_3M-$ , pueden presentarse tanto como dispersiones como en soluciones en los medios inertes. En presencia de 0,1% hasta aproximadamente 50% en peso de  $SO_2$ , referido a poliacroleina, se obtienen dispersiones, y en -  
15 presencia de más de 50% en peso de  $SO_2$  se obtienen soluciones. El paso de la dispersión a las soluciones es -  
fluido, de manera que el valor de 50% en peso de  $SO_2$  se debe considera como un valor aproximado. Por debajo de -  
20 este valor el polimero de la superficie puede entrar ya en solución, pero una completa solución tiene lugar solamente alrededor del valor limite de 50% en peso. Generalmente la presencia de ) 55% en peso de  $SO_2$  debe de bastar para la completa disolución.

25 Las poliacroleinas que contienen  $SO_2$ , presentes en los medios inertes como dispersión o soluciones, se someten con las sustancias básicas a una formación de geles.

30 Como medios inertes se consideran: agua, alcoholes primarios saturados alifáticos inferiores y mezclas

302759



de agua y estos alcoholes en todas las relaciones de -  
mezcla.

5 Las dispersiones o soluciones referidas con-  
tienen poliacroleinas, que tienen  $\text{SO}_2$ , en cantidades de  
al menos 2% en peso. Un limite superior queda en apro-  
ximadamente 50% en peso. Preferiblemente se utilizan dis-  
persiones o soluciones con un contenido en poliacroleina  
del 5 al 25% en peso.

10 A estas dispersiones o soluciones se añaden, -  
tanto como tales como en solución, las sustancias que -  
actuan básicamente, que serán definidas más abajo. Los -  
disolventes pueden ser tanto agua como alcoholes prima-  
rios saturados alifáticos inferiores, como metanol, eta-  
nol, propanol, o las mezclas de agua y estos alcoholes -  
15 en todas las relaciones de mezcla.

Como sustancias que actúan básicamente se con-  
sideran: hidroxido-s alcalinos, incluido hidroxido de -  
amonio, hidroxidos alcalinoterreos, carbonatos alcalinos,  
incluido carbonato de amonio, fosfatos alcalinos tercia-  
20 rios, mono- y diaminas primarias, secundarias y tercia-  
rias. Como especialmente convenientes se muestran: le-  
jia de sosa, lejia de potasa, hidroxido de amonio, hidro-  
xido calcico, hidroxico bórico, sosa, carbonato potasico,  
fosfato de sodio terciario, etilendiamina y piperidina.  
25 Su concentración en el medio de reacción debe de suponer  
entre 2% en peso hasta la concentración de saturación, -  
preferiblemente de 5 a 10% en peso.

Después de la adición de estas sustancias que  
actuan básicamente a las dispersiones o soluciones de -  
30 poliacroleina, la mezcla resulta más viscosa y forma -



en un espacio de tiempo de 20 segundos a 1 hora, a la temperatura ambiente, un gel. A temperaturas mayores, por ejemplo entre 50 y 70° C, el periodo de formación de gel disminuye correspondientemente. Incluso a temperaturas más bajas que la temperaturas ambiente, se puede emprender la formación de gel, por ejemplo a temperaturas entre -5 y +5° C. Aquí se prolonga el periodo de formación de gel hasta aproximadamente el doble de tiempo, en comparación con la reacción a 20° C. Los valores de viscosidad de estos geles son de al menos 3.000 cp y pueden alcanzar generalmente valores de 3.000.000 cp, e incluso también mayores.

Las medidas anteriormente descritas corresponden a la preparación de geles de homopolimeros de la acroleína. Sirven también igualmente para copolimeros de acroleína con compuestos etilénicamente no saturados, tales como ácido acrílico, acrilonitrilo, esterres acrílicos, estírol, metacrilato de metilo, acetado de vinilo, acrilamida, metacrilamida. Aquí se mostró, que la resistencia de los compuestos de vinilo etilénicamente no saturados en los copolimeros. Así generalmente no es conveniente, elevar la cantidad de compuesto de vinilo sobre el 50% en peso en el copolimero total. Aquí la cantidad de los compuesto de vinilo comonomeros está preferentemente bajo 50% en peso, preferiblemente entre 0,1 y 20% en peso.

Ejemplo 1: Preparación de geles de policaroleína de diversas viscosidades:

Por reacción de 150 partes en peso de una emul-

302759



5 sión acuosa de poliacroleina con un contenido en sólido de 20% en peso, de peso molecular 100.000, a 20° C, con 300 partes en peso de lejía de sosa al 7,5% en peso, se obtiene un gel. 5 minutos después de la mezcla de los componentes, este gel tiene una viscosidad de 3.000 cp medida con un viscosímetro heliopático.

10 Por reacción de 150 partes en peso de la misma emulsión, a 20° C, con 300 partes en peso de una lejía de sosa al 10% en peso, se obtiene un gel. 5 minutos después de la mezcla de los componentes este gel tiene una viscosidad de 120.000 cp., medida de un viscosímetro heliopático.

15 Por reacción de 200 partes en peso de la misma emulsión a 20° C con 200 partes en peso de lejía de sosa al 20% en peso, se obtiene un gel. 5 minutos después de la mezcla de los componentes, este gel tiene una viscosidad de 700.000 cp, medida con un viscosímetro heliopático.

20 Por reacción de 200 partes en peso de la misma emulsión a 20° C, con 200 partes en peso de lejía de sosa al 30% en peso se obtiene un gel. 5 minutos después de la mezcla de los componentes este gel tiene una viscosidad de 3.000.000 cp medida con un viscosímetro heliopático.

25 Ejemplo 2: Preparación de gel de poliacroleina a partir de una poliacroleina precipitada, que se obtuvo con un aducto de polímero-SO<sub>2</sub> como catalizador.

30 La poliacroleina se prepara como sigue:  
Se agitan, durante 6 horas, 75 partes en volumen

- 9 AGO



de acroleína, 100 partes en volumen de agua y 3 partes en volumen de una solución acuosa de catalizador, cuyo contenido consiste en 10% en peso de metil celulosa - (producto comercial Tylose MH 300) y en 6% en peso de  $SO_2$ . Temperatura de reacción 30° C. La poliacroleína - obtenida se lava y se utiliza para otras reacciones como producto resistente al agua.

Se mezclan 10 partes en peso de esta poliacroleína, con un contenido en sólido de 20% en peso (peso - molecular 500.000), con 20 partes en peso de lejía de - sosa acuosa al 10% en peso. En un minuto se forma una - papilla densa de partículas de gel coloreadas débilmente de amarillo. (Temperatura 20° C).

Ejemplo 3: Preparación de un gel de poliacroleína a partir de una poliacroleína emulsionada en agua, que se preparó con un aducto de polímero- $SO_2$  como catalizador.

La poliacroleína se prepara como sigue:

Se agitan, durante 8 horas, entre 30 y 40° C, 50 partes en volumen de acroleína, 125 partes en volumen de agua y 4 partes en volumen de una solución acuosa de catalizador, cuyo contenido consiste en 15% en peso de - poliacroleína y en 7% en peso de  $SO_2$ , y en el que el - compuesto polímero- $SO_2$ , se almacenó durante una media hora a 50° C. La poliacroleína obtenida, que está presente en emulsión acuosa, se emplea para la formación de gel, - sin desarrollo de un proceso de envejecimiento, es decir, del proceso de maduración.

Se mezclan 10 partes en peso de esta emulsión -



de poliacroleína con un contenido en sólido de 20% en peso (peso molecular 100.000), con 20 partes en peso - de lejía de potasa metanólica al 10% en peso. En un minuto resulta, a 20°C, un gel marrón y compacto.

5

Ejemplo 4: Preparación de un gel de poliacroleína a partir de una solución poliacroleína-SO<sub>2</sub>, en que la poliacroleína se preparó con un aducto de polímero-SO<sub>2</sub> como catalizador.

10

La solución poliacroleína-SO<sub>2</sub> se prepara como sigue:

15

En 100 partes en peso de una poliacroleína en emulsión al 20% en peso, preparada según el ejemplo 3, se introducen, a 20° C, 14 partes en peso de dióxido de azufre. En 24 horas se forma una solución clara, y marrón. Esta solución es directamente utilizable para la preparación de geles.

20

Se mezclan 10 partes en peso de esta solución de poliacroleína-SO<sub>2</sub> con 20 partes en peso de lejía de sosa al 5% en peso. Resulta primeramente una solución clara y fluida, cuya viscosidad a 20° C aumenta despacio y continuamente. En 45 minutos se forma a partir de ella un gel marrón y claro. Este gel es muy blando y tiene, condicionada por ésto, todavía una cierta capacidad de fluir.

25

30

Se mezclan 10 partes en peso de la misma solución de poliacroleína-SO<sub>2</sub> con 20 partes en peso de lejía de sosa al 10% en peso. En 3 minutos resulta un gel marrón y claro, que ya no tiene ninguna capacidad de fluir, sino que es de forma estable.



Se mezclan 10 partes en peso de la misma solución de poliacroleína-SO<sub>2</sub>, a 20° C, con 10 partes en peso de lejía de sosa al 30% en peso. En 30 segundos resulta un gel marrón y compacto con buena estabilidad de forma.

5

Ejemplo 5: Preparación de una solución de poliacroleína o de gel de poliacroleína a partir de una solución de poliacroleína-SO<sub>2</sub>, sin o con periodo de almacenamiento.

10

La poliacroleína se prepara como sigue:

Se homogeneizan, por agitación, 30 partes en volumen de acroleína en 70 partes en volumen de agua y se añaden, a 20° C, 0,2 partes en volumen de piperidina. En 2 minutos la temperatura sube a 85° C, y simultáneamente la poliacroleína es separada por precipitación. Se filtra con succión, se lava con agua y se utiliza para la preparación de la solución de SO<sub>2</sub>, como producto húmedo con agua.

15

Se saturan, por varias introducciones, con 14 partes en peso de SO<sub>2</sub>, 100 partes en peso de esta poliacroleína (peso molecular 3.000) con un contenido en sólido de 20% en peso. Entre 3 y 4 días se forma a partir de ella, a 20° C, una solución.

20

Esta solución de poliacroleína-SO<sub>2</sub> recientemente preparada, reacciona con energía de sosa, con formación de una solución.

25

Si se somete la solución de poliacroleína-SO<sub>2</sub>, recientemente preparada, a un proceso de maduración por permanencia de 4 semanas a 25° C, esta solución, vuelta

30



algo viscosa, es apropiada para la formación de un gel bajo las mismas condiciones de reacción, en las que - tienen lugar formación de solución sin el proceso de - maduración.

5                    Se mezclan 10 partes en peso de esta solución de poliacroleina-SO<sub>2</sub> madurada, a 20° C, con 10 partes - en peso de lejía de sosa al 20% en peso. En 2 minutos - se forma un gel claro y compacto.

10                    Ejemplo 6: Preparación de una solución de poliacroleina a partir de una solución de poliacroleina-SO<sub>2</sub> sin almacenamiento.

La poliacroleina utilizada para la reacción - se prepara como sigue:

15                    Se polimerizan, en 3 horas a 25° C, 65 partes en volumen de acroleina en 320 partes en volumen de agua destilada, con un sistema de catalizadores, disuelto en el agua, de 1,9 partes en peso de persulfato potásico y 1,2 partes en peso de nitrato de plata. La poliacrolei-  
20                    na es filtrada con succión, lavada con agua destilada y utilizada para otras reacciones como, producto húmedo - con agua.

Esta poliacroleina tiene un peso molecular de 30.000.

25                    La preparación de la solución de SO<sub>2</sub> tiene lugar por reacción con SO<sub>2</sub> gaseoso de la misma manera que esta descrita la formación de solución en el ejemplo 5.

30                    Se mezclan, a 20° C, 10 partes en peso de la - solución de poliacroleina- SO<sub>2</sub> recientemente preparada - con un contenido de 17% en peso de poliacroleina de peso-



molecular 30.000 y 8 % en peso de SO<sub>2</sub>, con 20 partes en peso de lejía de sosa al 20 % en peso. Resulta una solución clara y coloreada de marrón.

5 Ejemplo 7: Preparación de gel de poliacroleina a partir de solución de poliacroleina-SO<sub>2</sub> con almacenamiento.

10 La solución de poliacroleina-SO<sub>2</sub> descrita en el ejemplo 6 con un contenido de 17 % en peso de poliacroleina (peso molecular 30.000) y 8 % en peso de SO<sub>2</sub>, se calienta durante 1 hora a 70°C, para la maduración.

Así aumenta algo la viscosidad de la solución.

15 Se mezclan, a 20°C, 10 partes en peso de esta solución de poliacroleina-SO<sub>2</sub> madurada con 20 partes en peso de lejía de sosa al 20% en peso. En un minuto resulta un gel marrón y compacto.

20 Ejemplo 8: Se mezclan, a 20°C, 10 partes en peso de la solución de poliacroleina-SO<sub>2</sub> madurada descrita en el Ejemplo 7, con 10 partes en peso de una solución acuosa al 20% en peso de etilendiamina. En un minuto se forma un gel claro y compacto.

25 Ejemplo 9: Se mezclan, a 20°C, 10 partes en peso de la solución de poliacroleina-SO<sub>2</sub> madurada descrita en el ejemplo 7, con 20 partes en peso de una solución acuosa al 20% en peso de piperidina, en un minuto resulta un gel marrón y compacto.

30 Ejemplo 10: Se mezclan, a 20°C, 10 partes en peso de la solución de poliacroleina-SO<sub>2</sub> madurada descrita en el ejemplo 7, con 10 partes en peso de una solución de amoníaco acuoso a 20 % en peso. En 30 minutos resulta un gel transparente y compacto. Este gel está



coloreado, solo un poco, de amarillo.

Ejemplo 11: Preparación de gel de poliacroleina a partir de poliacroleina que se obtuvo con  $\text{SO}_2$  como catalizador y que se almacenó subsiguientemente.

5 La poliacroleina se prepara como sigue:

Durante 5 minutos se introduce una corriente gaseosa de  $\text{SO}_2$  en 100 partes en volumen de acroleina. Con un aumento de temperatura desde 20 a 35°C en el espacio de dos horas, se separa por precipitación la poliacroleina formada de peso molecular de 30.000. Se filtra con succión y se lava con agua. La poliacroleina húmeda con agua se utiliza, según el ejemplo 4, para la preparación de una solución de poliacroleina- $\text{SO}_2$

10 La solución de poliacroleina- $\text{SO}_2$  recientemente preparada reacciona con lejía de sosa sin formación de gel, sino aquí que resulta únicamente una solución. Para alcanzar la posibilidad de formación de gel, se desarrolla un proceso de maduración como sigue:

15 La solución de poliacroleina- $\text{SO}_2$  se calienta durante 2 horas con agitación a 50°C.

20 Se hacen reaccionar 10 partes en peso de esta solución de poliacroleina- $\text{SO}_2$  madurada, con tres partes en peso de amoníaco acuoso al 20% en peso. En 1 hora resulta un gel claro y compacto.

25 Ejemplo 12: Preparación de gel de poliacroleina a partir de poliacroleina, que se obtuvo con bisulfito sódico y se almacenó subsiguientemente.

La poliacroleina se prepara como sigue:

30 Se añade gota a gota, a 20°C con agitación, una solución de 10 partes en peso de bisulfito sódico



- 3 AGO

5 en 20 partes en volumen de agua, a 70 partes en volumen de acroleína. En cuatro minutos sube la temperatura a 95 °C y se forma una solución clara y viscosa. Se enfría 20°C y se mezclan 40 partes en volumen de dióxido de azufre acuoso (5 a 6 % SO<sub>2</sub>). Peso molecular de la poliacroleína: 5.000.

10 Esta solución de poliacroleína-SO<sub>2</sub> no es formadora de gel con sustancias que reaccionan básicamente. Para alcanzar formación de gel, se deja permanecer a 25°C durante 6 semanas. Con este proceso de maduración la solución de poliacroleína-SO<sub>2</sub> resulta formadora de gel.

15 Se hacen reaccionar 10 partes en peso de esta solución de poliacroleína-SO<sub>2</sub> madurada, con 10 partes en peso de solución acuosa de piperidina al 20 % en peso. En 2 minutos se forma un gel claro y compacto.

Ejemplo 13: Formación de gel de poliacroleína a partir de solución de poliacroleína-SO<sub>2</sub> con dependencia del tiempo de almacenamiento.

20 Se utiliza una solución de poliacroleína-SO<sub>2</sub> con un contenido de 17 % en peso de poliacroleína y 8% en peso de SO<sub>2</sub>, cuya preparación se ha descrito en el Ejemplo 6.

25 Después de envejecimiento de una parte de esta solución durante 15 minutos a 70°C, se mezclan 10 partes en volumen de ésta con 20 partes en volumen de lejía de sosa al 10 %. Ya que el envejecimiento no ha avanzado lo suficiente, resulta como producto de reacción una solución de Cannizzaro.

30 Se envejecen por calor, a 70°C durante 30 mi-



1964

5 nutos, otras 10 partes en volumen de esta solución de poliacroleína-SO<sub>2</sub>, y seguidamente se mezclan con 20 partes en volumen de lejía de sosa al 10 % en peso. Resulta una así llamada dispersión de gel todavía ca-  
paz de fluir pero que contiene ya pequeñas partículas sólidas.

10 Se calientan, durante una hora a 70°C, 10 partes en volumen de la solución arriba descrita de poliacroleína-SO<sub>2</sub>, y subsiguientemente se hacen reaccionar con 20 partes en volumen de lejía de sosa al 10% en peso.

En un minuto resulta un gel claro y compacto.

15 Se calientan, durante una hora y media a 70°C 10 partes en volumen de la solución arriba descrita de poliacroleína-SO<sub>2</sub> y se hacen reaccionar entonces con 20 partes en volumen de lejía de sosa al 10 % en peso. En un minuto resulta de nuevo un gel, pero que todavía muestra una mayor solidez que el gel anteriormente citado, a partir de la solución de poliacroleína-SO<sub>2</sub> me-  
20 nos largamente envejecida.

25 Ejemplo 14: Se hacen reaccionar 50 partes en peso de poliacroleína con un contenido en sólido de 20% en peso, con 2,5 partes en peso de SO<sub>2</sub> gaseoso y se dejan actuar en matraces cerrados durante 24 horas. La cantidad de SO<sub>2</sub> no es suficiente para la formación de solución, y resulta solamente una dispersión muy compacta.

30 Se mezclan 10 partes en peso de este compuesto de poliacroleína-SO<sub>2</sub> con 20 partes en peso de lejía de sosa al 10 % en peso. Resulta como producto de reacción una solución.



Se tratan por calor durante una hora a 70°C  
10 partes en peso del compuesto arriba descrito de polia  
croleina-SO<sub>2</sub> y subsiguientemente a ésto se mezclan con  
20 partes en peso de lejía de sosa al 10 % en peso. En  
5 un minuto resulta un gel.

Ejemplo 15: Formación de gel de un copolímero.

El copolímero se prepara como sigue:

Se copolimerizan con agitación, a 60°C durante  
dos horas, 60 partes en volumen de acroleina, 15 partes  
10 en volumen de acrilonitrilo, 100 partes en volumen de  
agua, 0,5 partes en peso de persulfato potásico y 2 par-  
tes en volumen de una solución acuosa de catalizador, cu  
yo contenido en sólido consiste en 15 % en peso de polia  
croleina y en 8 % en peso de SO<sub>2</sub>. Se filtra con succión,  
15 se lava y se utiliza el copolímero húmedo con agua para  
otras reacciones.

Se mezclan, a 20°C, 10 partes en peso del copo-  
límico de acroleina-acrilonitrilo con un contenido en só-  
lido de 20% en peso, con 20 partes en peso de lejía de  
20 sosa acuosa al 10 % en peso. En 3 minutos se forma una  
papilla suelta de partículas de gel coloreadas de amari-  
llo-marrón.

Ejemplo 16: Preparación de un gel de poliacro-  
leina a partir de una solución de poliacroleina-bisulfito  
25 sódico.

La solución de poliacroleina-NaHSO<sub>3</sub> se prepara  
como sigue:

Se disuelven 11,5 partes en peso de bisulfito  
sódico en 100 partes en peso de emulsión de poliacroleina  
30 al 20 % en peso, preparada según el ejemplo 3, y se ca--



lienta a 95°C durante una hora. Resulta una solución clara y amarillenta, que se utiliza, sin ejecución de un proceso de maduración, para la formación de gel.

5 Se hacen reaccionar 10 partes en peso de esta solución de poliacroleina-NaHSO<sub>3</sub> con 10 partes en peso de amoniaco acuoso al 20 % en peso. En un minuto se forma un gel claro, transparente y solamente un poco coloreado de amarillo. El gel es de forma estable y tenaz.

10 Ejemplo 17: Se mezclan 10 partes en peso de la solución de poliacroleina-NaHSO<sub>3</sub>, cuya preparación se describe en el ejemplo 16, con 10 partes en peso de solución acuosa de piperidina al 20% en peso. Se forma instantaneamente un gel marrón y compacto.

15 Ejemplo 18: Se mezclan 10 partes en peso de la solución de poliacroleina-NaHSO<sub>3</sub>, cuya preparación se describe en el ejemplo 16, con 20 partes en peso de solución de carbonato potásico acuosa al 20% en peso. Se forma inmediatamente una papilla suelta de partículas de gel coloreadas de amarillo.

20 Ejemplo 19: Se mezclan 10 partes en peso de la solución de poliacroleina-NaHSO<sub>3</sub>, cuya preparación se describe en el ejemplo 17, con 20 partes en peso de una suspensión al 20% en peso de hidróxido cálcico en agua. En 30 segundos resulta una papilla de gel amarilla.

25 Ejemplo 20: Se mezclan 10 partes en peso de la solución de poliacroleina-NaHSO<sub>3</sub>, cuya preparación se describe en el ejemplo 16, con 10 partes en peso de una solución acuosa al 20% en peso de etilendiamina. En un minuto se forma, a 20°C un gel marrón y compacto.

30 Ejemplo 21: Se mezclan 10 partes en peso de la



solución de poliacroleína- $\text{NaHSO}_3$ , cuya preparación se describe en el ejemplo 16, con 10 partes en peso de una suspensión acuosa al 20% en peso de fosfato sódico terciario. Resulta inmediatamente una papilla densa de partículas de gel amarillas.

5

Ejemplo 22: Se hacen reaccionar 10 partes en peso de una solución de poliacroleína-bisulfito sódico, cuya preparación se describe en el ejemplo 16, con 20 partes en peso de una mezcla de 14 partes en peso de amoníaco al 25% en peso y 86 partes en peso de agua. En 7 minutos se forma, a partir de la solución poco viscosa primeramente resultante, con continuo aumento de viscosidad de esta solución, un gel claro, debilmente amarillento.

10

15

Si se utiliza para formación de gel, bajo condiciones por lo demás análogas, una mezcla de 12 partes en peso de amoníaco al 25% en peso y 88 partes en peso de agua, se forma el gel, a partir de la solución, al principio de buena capacidad de fluir, solo después de 15 minutos.

20

El tiempo de formación de gel puede ser alejado todavía más, cuando se utiliza, nuevamente bajo análogas condiciones, una mezcla de 10 partes en peso de amoníaco al 25% en peso y 90 partes en peso de agua. Aquí se forma el gel solo después de 30 minutos.

25

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en E.U.A. el 17 de Febrero de 1.964, n° 345.094 y en la República Federal Alemana el 14 de Abril de 1.964, n°. D 44.149 IVc/39b, se adóge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30



- N O T A -

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Un procedimiento para la preparación de geles de poliacroleína, caracterizado, por que se mezcla, con una substancia que actúa básicamente, una poliacroleína con un peso molecular de al menos  $1 \times 10^3$ , preferiblemente entre  $1 \times 10^4$  y  $2 \times 10^6$ , que se obtuvo con ayuda de un catalizador de polímero- $\text{SO}_2$ , o con ayuda de un catalizador de radical o iónico y subsiguiente almacenamiento, que contiene al menos 0,1 % en peso de  $\text{SO}_2$  en forma de agrupaciones  $\text{SO}_3\text{H}$ - o  $\text{SO}_3\text{M}$ -, que están enlazadas a los grupos aldehído de la poliacroleína, y en que M significa 15 iones metálicos alcalinos, amonio y metálicos alcalino-terreos, en un medio inerte, en el que la concentración de la poliacroleína supone al menos 3 % en peso, y preferiblemente 6 % en peso.

20 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, por que como poliacroleína se utiliza un homopolímero de acroleína, que se obtuvo por polimerización de acroleína con un aducto de polímero- $\text{SO}_2$  en un medio inerte.

30 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como poliacroleína se utiliza un homopolímero de acroleína, que se obtuvo por polimerización de acroleína con  $\text{SO}_2$  gaseoso o en medio inerte con

S



SO<sub>2</sub> o sulfito alcalino o bisulfito alcalino y que se maduró entre 70°C y 20°C durante una media hora a dos semanas.

5 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como poliacroleína se utiliza un homopolímero de acroleína, que se forma por polimerización de acroleína en medio inerte, con catalizadores libres de SO<sub>2</sub> o de bisulfito alcalino, amónico y/o alcalino terreo, así como con catalizadores de radical o iónicos, 10 se pone en suspensión en medios inertes después de separación por filtración y lavado, y después de introducción de SO<sub>2</sub> gaseoso o acuoso o de soluciones acuosas de bisulfito alcalino, amónico y/o alcalinoterreo en la suspensión, se madura durante una media hora hasta dos semanas, a temperaturas entre 70°C y 20°C. 15

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como poliacroleína se utiliza un polímero de acroleína, que se preparó por copolimerización de acroleína con compuestos etilénicamente no saturados según uno de los procedimientos de polimerización referidos en las reivindicaciones 1 a 3. 20

6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como sustancia que actúa básicamente se utilizan hidróxidos alcalinos, incluido hidróxido amónico, hidróxidos alcalinoterreos, carbonatos alcalinos, 25 fosfatos alcalinos terciarios, mono- y diaminas primarias, secundarias y terciarias, como tales, o disueltos en medios inertes.

7.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado, por que como medios inertes se 30



utilizan: agua, alcoholes primarios saturados alifáticos de bajo peso molecular, o mezclas de agua y de estos alcoholes en todas las relaciones de mezcla.

5 8.- Un procedimiento para la preparación de geles de poliacroleinas.

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

Esta Memoria consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, - 3 AGO. 1964

P. A.

Alberto de Elzabarr.  
For. P. A.  
*Arta*

302759

*M. Am* P.C.