

CONCEDIDA  
DIA. 1976

435235

Int. Cl. B29D; C08F

PATENTE DE INVENCION

a favor de

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residen-  
te en 6230 Frankfurt/Main 80 (República Federal Alemana) por:  
"PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR PIEZAS MOLDEADAS DE POROS ABIER-  
TOS A BASE DE ESPONJA ACETAL DE ALCOHOL POLIVINILICO".

Memoria descriptiva

El invento se refiere a un procedimiento para fabricar  
piezas moldeadas de poros abiertos a base de esponja acetal de  
alcohol polivinílico, mediante acetilización de alcohol polivi-  
nílico en solución acuosa, en presencia de una sustancia espumante  
hidrosoluble.

5

La fabricación de piezas moldeadas de poros abiertos a

base de esponja acetil de alcohol polivinílico se efectúa por lo general conforme a dos procedimientos distintos:

1. El procedimiento de espumado con aire u otros gases, y
2. el procedimiento de moldear por colada.

En el primero de estos procedimientos, una espuma producida a partir de una solución de alcohol polivinílico se acetiliza con un aldehído en presencia de un ácido mineral, y a continuación se extrae mediante lavado el exceso de ácido y aldehído existente en la espuma, que se ha convertido insoluble en agua. Se obtienen de este modo esponjas de poros relativamente bastos, cuyo tamaño es difícil de controlar.

Por el segundo procedimiento se prepara una mezcla o emulsión lo más homogénea posible, libre de espuma, a partir de una solución de alcohol polivinílico y una solución de un componente casi siempre polímero e hidrosoluble, no acetilizable o difícilmente acetilizable, y la parte de alcohol polivinílico se acetiliza con un aldehído, en presencia de un ácido mineral. Durante el proceso de lavado necesario para los dos procedimientos, resulta que en el proceso de colada se extrae, junto con el exceso de aldehído y de ácido, también la segunda sustancia no acetilizada, todavía hidrosoluble; queda entonces una esponja de alcohol polivinílico, casi siempre de poro muy fino. Como componentes inertes hidrosolubles son conocidos preferentemente almidones degradados o acetilizados parcialmente.

Este segundo procedimiento de fabricación de esponja

de alcohol polivinílico adhiere todavía de algunos otros inconvenientes sustancias.

33 Así, por ejemplo, es difícil controlar el tamaño de los poros, y se precisan tiempos largos de lavado. Las esponjas de alcohol polivinílico húmedas resultantes son frecuentemente muy flojas, y no poseen elasticidad de salto. La contracción de la mezcla durante el larguísimo tiempo de reacción, de aproximadamente 46 horas, a temperaturas de unos 300 C, es relativamente alta, de modo que no es sencillo producir esponjas 40 conformes a medidas en moldes prefabricados; finalmente está la esponja terminada recubierta en torno de su superficie con una película de alcohol polivinílico reticulado, que prolonga todavía adicionalmente al proceso de lavado. En una operación separada hay que pelar esta piel de la pieza de esponja. 45

Ha sido descubierto ahora un procedimiento para fabricar piezas moldeadas de poros abiertos a base de esponja acetil de alcohol polivinílico mediante acetilización ácido-catalizada del alcohol polivinílico en una mezcla o emulsión de soluciones acuosas del alcohol polivinílico y una sustancia espumante prácticamente inerte frente a la acetilización, que después de la reacción se vuelve a eliminar mediante lavado, empleándose como sustancia inerte polietilenglicol o poliácridamida. 50

La acetilización tiene lugar a esta particular preferentemente con formaldehído o dialdehídos alifáticos. Como alcohol polivinílico se emplean los productos de saponificación o 55

de hidrólisis de poliésteros vinílicos, en especial poliaceta-  
ta de vinilo, que pueden contener todavía parcialmente grupos  
estéricos, y que presentan un índice de esterificación de hasta  
60 400 mg de KOH/g.

De los agentes espumantes a utilizar conforme al in-  
vento, el polietilenglicol tiene un peso molecular de la gama  
comprendida entre 1.000 y 100.000, con preferencia entre 10.000  
y 50.000, y la poliacrilamida un peso molecular de la gama com-  
65 prendida entre 10.000 y 200.000, con preferencia entre 50.000 y  
100.000. Con preferencia se emplean poliacrilamidas de cadena  
ramificada. Los agentes espumantes se emplean en cantidades de  
10 a 50 % en peso, con relación al alcohol polivinílico, sólido  
sebre sólido. A pesar de la diferencia química entre el polietil-  
70 englicol y la poliacrilamida, con las ventajas en su empleo pa-  
ra la producción de esponja de alcohol polivinílico prácticamente  
las mismas con relación a procedimientos conocidos. En presencia  
de un aldehído, con preferencia formaldehído, algunas cadenas  
poliméricas tanto del polietilenglicol, como también de la poliacri-  
75 lamida, son ligadas químicamente a la cadena del alcohol polii-  
vinílico a través de puentes de acetal, que en la esponja termi-  
nada provocan ante la natural compresión todavía un aumento del  
poder absorbente, ya de por sí muy bueno, así como de la elasti-  
cidad de salto de la esponja de alcohol polivinílico.

Otra ventaja del procedimiento conforme al invento,  
80 frente al conocido procedimiento para esponja colada de almidón/

alcohol polivinílico, es el acortamiento del tiempo de la reacción, puesto que se puede trabajar a temperaturas más altas, lo que a su vez tiene como consecuencia una deseable reducción del exceso necesario de formaldehído y ácido y, por consiguiente, una disminución del ensuciamiento de las aguas residuales. La temperatura de la reacción puede ser subida hasta aproximadamente 70° C, con lo que el tiempo usual de la reacción puede acortarse en el factor 3.

Mediante la variación de la concentración y de las relaciones de mezcla de las soluciones del alcohol polivinílico y del polietilenglicol o respectivamente de la poliacrilamida, es posible controlar el tamaño de los poros dentro de una gama comprendida entre 2,0 mm y 0,02 mm de diámetro. Con relación al sólido, la relación entre alcohol polivinílico y polietilenglicol o respectivamente poliacrilamida puede ser variada entre 1 : 0,1 y 1 : 0,5. Mientras mayor es la relación, tanto más finos son los poros de la esponja. Siendo considerables las cantidades de agentes espumantes, es recomendable utilizar al mismo tiempo esulgentos para conseguir una mezcla homogénea.

Siendo constante la relación alcohol polivinílico agente espumante, se puede controlar adicionalmente el tamaño de los poros mediante la concentración o respectivamente el contenido de agua de toda la solución de colada. A su vez puede influir en el tamaño de los poros de la esponja resultante también a través del peso molecular del polietilenglicol o de la

poliacrilamida empleados. Mientras más alto sea el peso molecular del aditivo inerte, tanto mayores son los poros de la esponja; así, por ejemplo, en condiciones comparables se obtiene  
110 con un polietilenglicol de un peso molecular de aproximadamente 35,000 una esponja con un tamaño medio de poro de aproximadamente  $t = 2$  mm; con un polietilenglicol de un peso molecular de aproximadamente 20,000, una con un tamaño medio de poro de aproximadamente  $0,5 - 1$  mm, y con un polietilenglicol de un  
115 peso molecular de aproximadamente 10,000, una esponja con un tamaño medio de poro de aproximadamente  $0,1 a 0,5$  mm.

Esta dependencia entre el tamaño de poro y el peso molecular del aditivo inerte, se basa evidentemente en la compatibilidad descendente entre la solución de alcohol polivinílico y las soluciones de polietilenglicol o respectivamente de  
120 poliacrilamida, al ascender el peso molecular de los dos compuestos citados en último lugar.

Fronte al almidón o derivados del almidón en calidad de aditivo inerte, el procedimiento conforme al invento tiene  
125 además la ventaja de que el exceso de polietilenglicol o respectivamente poliacrilamida puede eliminarse de la esponja terminada, mediante lavado, en un tiempo sustancialmente más corto. Otra ventaja sustancial en el procedimiento conforme al invento es también el hecho sorprendente de que en la parte exterior  
130 de la pieza de esponja húmeda no existe una película coagulada de alcohol polivinílico acetalizado. Esta ventaja adicional

ahorra el pelado posterior de la esponja, y hace posible también un acortamiento sustancial del proceso de lavado.

Finalmente posee el procedimiento conforme al invento la ventaja, con relación al procedimiento de acuerdo con el estado actual de la técnica, de que las esponjas fabricadas con polietilenglicol y respectivamente poliacrilamida, húmedas todavía, poseen una elasticidad de salto extraordinariamente alta, independientemente del tamaño de poro y del peso molecular del alcohol polivinílico empleado.

La contracción de la mezcla durante la acetilización del alcohol polivinílico es prácticamente despreciable, de modo que después del proceso de lavado resulta una esponja de alcohol polivinílico adaptada conforme a las medidas del molde de colada.

El invento será explicado con más detalle a base de los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1:

2400 partes en peso de una solución acuosa al 20 % en peso de un alcohol polivinílico, cuya viscosidad medida al 4 % en agua acidiada a 18 °C, y cuyo índice de esterificación es de 140, se mezclan con 450 partes en peso de una solución acuosa de formaldehído al 30 % en peso.

La mezcla homogénea se dejó reposar hasta que escaparon las burbujas de aire incorporadas durante el agitado. Agitando constantemente, pero sin que con ello se incorpore

aire, se agregaron a esta solución 3500 partes en peso de una solución acuosa al 4 % de polietilenglicol con un peso molecular medio de aproximadamente 35,000.

160 Una vez efectuada la homogeneización se introdujeron en la mezcla 1700 partes en peso de ácido sulfúrico de aproximadamente 60 % en peso, en calidad de catalizador de la acetilización. Sin incorporar aire, se agitó la mezcla durante 20 minutos, y después se vertió en un reactor de polietileno, resistente a los ácidos, donde la reacción discurrió en el transcurso de unas 12 horas, a alrededor de 400 C.

165 Al ir creciendo el grado de acetilización del alcohol polivinílico, se separaron dentro de la mezcla de la reacción gotitas de la solución de polietilenglicol que, en el proceso de lavado siguiente, proporcionaron los poros de la esponja. Una vez terminada la reacción, la esponja producida fué lavada con agua exenta de ácido, no estando la pieza de esponja envuelta por una película más o menos impermeable de alcohol polivinílico acetilizado, tal como es el caso en esponjas correspondientes, fabricadas con soluciones de almidón o de derivados de almidón, en lugar de polietilenglicol. La esponja de alcohol polivinílico obtenida de este modo tenía un tamaño medio de poros de 1 - 2 mm, y un poder absorbente de agua, con relación a la esponja seca, de 1100 % en peso. Su contenido de grupos de polietilenglicol incorporados, ascendió a 1,5 % en peso.

170

175

180

Ejemplo 2:

Del mismo modo que en el ejemplo 1 se preparó una mezcla homogénea, libre de burbujas, a base de 2400 partes en peso de la misma solución de alcohol polivinílico que la del ejemplo 1, 650 partes en peso de una solución acuosa de formaldehído al 30 % en peso, 3500 partes en peso de una solución acuosa de polietilenglicol al 4 %, con un peso molecular medio de aproximadamente 20.000, y 1700 partes en peso de ácido sulfúrico al 60 % en peso aproximadamente.

El acabado de esta mezcla se llevó a cabo lo mismo que en el ejemplo 1. Se obtuvo una esponja de alcohol polivinílico con las propiedades siguientes:

Diámetro medio de poros: 0,5 a 1 mm; poder absorbente de agua de la esponja seca: 1200 % en peso; contenido de grupos de polietilenglicol incorporados: 1,7 % en peso.

Ejemplo 3:

Del mismo modo que en el ejemplo 1 se preparó una mezcla homogénea, libre de burbujas, a base de los siguientes componentes líquidos:

2400 partes en peso de la misma solución de alcohol polivinílico que la del ejemplo 1, 650 partes en peso de una solución acuosa de formaldehído al 30 % en peso, 3.500 partes en peso de una solución acuosa de polietilenglicol al 4 %, con un peso molecular medio de aproximadamente 10.000, y 1.700 partes en peso de ácido sulfúrico al 60 % en peso aproximadamente.

El acabado de esta mezcla se llevó a cabo lo mismo que en el ejemplo 1.

210 La esponja de alcohol polivinílico obtenida tenía las propiedades siguientes:

Díametro medio de poros 0,1 a 0,5  $\mu$ m; poder absorbente de agua de la esponja seca: 1100 % en peso; contenido de grupos de polietilenglicol incorporados: 2,0 % en peso.

215 Los ejemplos 1 a 3 demuestran que al descender el peso molecular del polietilenglicol empleado, disminuye también el diámetro medio de poros de la esponja de alcohol polivinílico.

#### Ejemplo 4:

220 Se trabajó lo mismo que en el ejemplo 2, con la excepción de que siendo la misma relación de pesos entre el alcohol polivinílico y el polietilenglicol, se empleó una solución de polietilenglicol de concentración más alta.

225 Se mezclaron los siguientes componentes líquidos:  
2400 partes en peso de la misma solución de alcohol polivinílico que la del ejemplo 1, 650 partes en peso de una solución acuosa de formaldehído al 30 % en peso, 2540 partes en peso de una solución acuosa de polietilenglicol al 5,3 %, con un peso molecular medio de aproximadamente 20.000, y 1700 partes en peso de ácido sulfúrico al 66 % en peso aproximadamente.

230 La reacción y elaboración de esta mezcla se llevaron a cabo lo mismo que en el ejemplo 1.

La esponja de alcohol polivinílico obtenida tenía las propiedades siguientes:

Diámetro medio de poros: 0,03 a 0,3 mm.

235

Poder absorbente de agua de la esponja seca: 500 % en peso.

Contenido de grupos de polietilenglicol incorporados: 1,5 % en peso. Como consecuencia de la concentración más alta de la solución de polietilenglicol empleada, el diámetro medio de poros y el poder absorbente de agua de la esponja fueron menores que en el ejemplo 2.

240

En los ejemplos 5 y 6 siguientes se empleó poliacrilamida en calidad de agente espumante.

Ejemplo 5:

245

En 2400 partes en peso de la misma solución de alcohol polivinílico que la del ejemplo 1, se incorporaron, quitando, 650 partes en peso de una solución acuosa de formaldehído al 30 % en peso. Después de agregar 3500 partes en peso de una solución acuosa al 4 % de una poliacrilamida ramificada, con un peso molecular medio de aproximadamente 80.000, se aciduló la mezcla homogénea con 1700 partes en peso de ácido sulfúrico al 60 % aproximadamente.

250

La reacción y elaboración de esta mezcla se efectuaron lo mismo que en el ejemplo 1. La pieza de goma húmeda tampoco tenía una película superficial, por lo que podía lavarse fácilmente.

255

La esponja de alcohol polivinílico obtenida poseía las propiedades siguientes:

260 Diámetro medio de poros: 0,05 a 1,0 mm; poder absorbente de agua de la esponja seca: 1100 % en peso; contenido de grupos de poliacrilamida: 11,0 % en peso.

Ejemplo 6:

Del mismo modo que en el ejemplo 1 se mezclaron:

265 2400 partes en peso de la misma solución de alcohol polivinílico que la del ejemplo 1, 650 partes en peso de una solución acuosa de formaldehído al 30 % en peso, 3500 partes en peso de una solución acuosa al 5 % de una poliacrilamida ramificada, con un peso molecular medio de aproximadamente 80.000, 3300 partes en peso de agua y 1700 partes en peso de ácido sulfúrico al 60 % en peso aproximadamente.

270 La reacción y la elaboración de esta mezcla se efectuaron lo mismo que en el ejemplo 1. La esponja de alcohol polivinílico producida tenía las propiedades siguientes:

Diámetro medio de poros: 0,1 a 2,0 mm.

275 Poder absorbente de agua de la esponja seca: 1300 % en peso.

Contenido de grupos de poliacrilamida incorporados: 13,0 % en peso.

280 Esta Patente de Invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 24 10 848.3 y tiene prioridad de fecha 7 de marzo de 1974

por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 42 del Convenio de la Unión de París.

**REIVINDICACIONES**  
\*\*\*\*\*

- 285 1). Procedimiento para fabricar piezas moldeadas de poros abiertos a base de esponja acetal de alcohol polivinílico, mediante acetilización catalizada por ácido del alcohol polivinílico en una mezcla o emulsión de soluciones acuosas del alcohol polivinílico y de una sustancia espumante prácticamente inerte frente a la acetilización, que después de la reacción se vuelve a eliminar mediante lavado, caracterizado porque como sustancia inerte se emplea polietilenglicol o poliacrilamida.
- 290 2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque como sustancia espumante inerte se emplea polietilenglicol con un peso molecular medio de 1.000 - 100.000, o bien poliacrilamida con un peso molecular medio de 10.000 - 200.000, en cantidades de 10 a 50 % en peso, con relación al alcohol polivinílico.
- 295 3). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1) ó 2), caracterizado porque como alcohol polivinílico se emplea uno con un índice de esterificación de hasta 400 mg de KOH/g.
- 300 4). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado porque para la acetilización del alcohol polivinílico se emplean formaldehidos o dialdehidos alifáticos.
- 305 5). "PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR PIEZAS MOLDEADAS DE POROS

**ABIERTOS A BASE DE ESPONJA ACETAL DE ALCOHOL POLIVINILICO\*.**

Esta Memoria consta de catorce hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 1 de Marzo de 1975

