

440276

PATENTE DE INVENCION

O.N. 30 750/31 250

3. COPIA

Memoria Descriptiva

sobre:

Int. Cl.:

C08F/A61L

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE YODO
POLIVITNILPIRROLIDONICO.

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, resi-
dente en 6700 Ludwigshafen, República Federal
Alemana.

POOR
QUALITY

440276

O.Z. 30 750/31 350

5. La invención se refiere al producto de reacción de polivinilpirrolidona con yodo elemental, denominado generalmente yodo de PVP, que se utiliza crecientemente por sus propiedades germicidas, bactericidas, fungicidas y desinfectantes.

10. El yodo de PVP se comercializa, por lo general, en forma de polvo pardo que contiene aproximadamente un 10 % en yodo disponible, a saber yodo activo, que es titrable con tiosulfato sódico, y, además, un 5 % aproximadamente de yodo en forma de yoduro. La proporción en yoduro se forma por la acción del yodo elemental sobre la polivinilpirrolidona y está perdido como yodo disponible.

15. En la preparación de yodo de PVP se mezclan polivinilpirrolidona pulverulenta con yodo pulverizado detenidamente en un mezclador hasta que el yodo como tal haya desaparecido, es decir se haya ligado en complejos.

Según otro procedimiento se disuelve el yodo en un disolvente incapáz de disolver la polivinilpirrolidona, se adiciona la

polivinilpirrolidona y se separa el yodo de PVP que se forma.

Los productos obtenidos según los procedimientos conocidos tienen la desventaja de que solamente se logra obtener una parte, a saber $2/3$ aproximadamente del yodo empleado en forma de yodo disponible. Además, disminuye constantemente el contenido en yodo en las preparaciones destinadas para el consumidor - en la mayoría se trata de preparaciones acuosas - durante el almacenamiento.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- Para obtener un yodo de PVP en lo posible estable se toman una gran variedad de medidas. Por ejemplo, se somete el yodo de PVP pulverulento según la memoria de patente alemana DT-PS 1 037 075 a un tratamiento térmico, posterior; la memoria de patente estadounidense US-PS 2 900 305 enseña que con el fin de obtener un yodo de PVP apropiado se ha de utilizar una PVP con un determinado contenido en humedad. En la memoria de patente estadounidense US-PS 2 826 532 se describe una adición de bicarbonato sódico y en la US-PS 3 028 300 de yoduro en forma de hidroyoduro o yoduros alcalinos. No obstante, la estabilidad de los preparados comerciales es insatisfactoria.

Se ha encontrado, ahora, un yodo polivinilpirrolidónico de excelente estabilidad que se prepara a partir de una polivinilpirrolidona polimerizando vinilpirrolidona en un disol-

5. vente orgánico, anhídrico en presencia de una sustancia formadora de radicales y, en caso dado, en presencia de un metal pesado del número de orden de 23 a 29 en forma de un compuesto complejo o una sal con un ácido orgánico como coactivador, y haciéndola reaccionar con yodo.

10. El yodo de polivinilpirrolidona objeto de la invención se prepara mezclando la polivinilpirrolidona a utilizar conforme a la invención en forma pulverulenta con un yodo pulverizado y calentando la mezcla durante algún tiempo a temperatura más elevada.

15. Es apropiado mezclar polivinilpirrolidona sólida, pulverulenta con yodo finamente pulverizado en un mezclador de cono doble o excéntrico a temperatura ambiente o ligeramente más elevada de hasta 50°C. A continuación, se efectúa, convenientemente, un tratamiento térmico durante 5 a 20 horas a temperaturas de 70 a 100°C.

20. El contenido en agua de la polivinilpirrolidona sólida, pulverulenta destinada para la obtención de yodo de FVP puede ser de aproximadamente 0,5 a 11 por ciento y más elevado. Según la US-PS 2 900 305 es preciso mantener un contenido en agua de un 4,9 a 13,2 por ciento para obtener un yodo de PVP cuyas soluciones acuosas poseen una estabilidad satisfactoria. En comparación, en el procedimiento conforme a la invención también se puede ajustar un contenido en agua más bajo, sin

- que la estabilidad de la solución acuosa disminuya notablemente. Al mismo tiempo, la pérdida en yodo disponible es considerablemente menor en caso de preparar el yodo de PVP según el procedimiento de la invención comparado con el producto según la US-PS 2 900 305.
- 5.

La polivinilpirrolidona a utilizar conforme a la invención posee, convenientemente un valor K de 10 a 50, preferentemente de 25 a 35.

- La cantidad de yodo empleada asciende, por regla general, a 5 a 25, preferentemente 10 a 20%, referido al peso total del yodo de PVP.
- 10.

En caso dado, se puede adicionar en la obtención yoduro alcalino, en especial yoduro sódico o de potasio, en cantidades de 3 a 20 %, referido al peso total.

- En la preparación de la polivinilpirrolidona a emplear según la invención entran en consideración como disolventes anhidros las amidas de ácido abiertas o cíclicas de ácidos orgánicos inferiores o cetonas alifáticas, tales como dimetilformamida, butirolactona, pirrolidona, N-metilpirrolidona o acetona, metiletilcetona, dietilcetona.
- 15.
- 20.

Los disolventes preferidos son hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, alquilbencenos, tales como tolueno, etil-

benceno, cumol o alcoholes alifáticos, inferiores, mono-valentes, especialmente aquellos con 1 a 4 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, i.-butanol y butanol-(2).

5. Entre ellos tiene especial importancia el isopropanol que en la obtención de polivinilpirrolidonas con un peso molecular por debajo de 40 000 presenta un efecto regulador. Otro disolvente especialmente preferido es el tolueno.

10. Para la polimerización de la vinilpirrolidona resultó conveniente y especialmente ventajoso utilizar disolventes orgánicos, anhidros. Se ha constatado, sin embargo, que aún pequeñas cantidades de agua, de hasta un 5 % o hasta un 10 %, no perjudican la obtención de una polivinilpirrolidona ventajosa.

15. En muchos casos, especialmente en caso de utilizar un disolvente conteniendo agua, es conveniente adicionar pequeñas cantidades, un 0,01 a 1 % aproximadamente, de un compuesto de reacción alcalina. Entran en consideración, además de las sustancias tampón usuales, el amoniaco y las mono, di y tri-alquilaminas, tales como la dietilamina, trimetilamina, trietilamina.

20. Como sustancias formadoras de radicales entran en consideración el nitrilo de ácido acetodiisobutírico y los percompuestos or-

- gánicos que se utilizan usualmente para polimerizaciones. Como ejemplos sean mencionados los hidroperóxidos de alquilo, tales como el hidroperóxido de terc.-butilo, el hidroperóxido de cumol, los peróxidos de dialquilo, tales como
5. el peróxido de di-terc.-butilo, el peróxido de dicumol, los peróxidos de diacilo, tales como el peróxido de dibenzoilo, y los perésteres, tales como el terc.-butilperpivalato, el terc.-butilperbenzoato y el terc.-butilperoctoato, los peracetales, tales como el 2,2'-bis-(terc.-butilperoxi)-
10. butano, los peróxidos aldehídicos y cetoperóxidos, tales como el peróxido de metiletilcetona.

- En muchos casos, el perbenzoato, el hidroperóxido de terc.-butilo y el peróxido de di-terc.-butilo presentan ventajas, ya que se ha encontrado que los polimerizados obtenidos en
15. presencia de ellos se disuelven, generalmente, en agua en forma clara.

- La cantidad de los percompuestos orgánicos puede variar en un amplio margen y depende del peso molecular a ajustar. Por lo general, se necesitan cantidades de 0,1 a 6 %, preferentemente
20. 0,5 a 5 %, referido al peso de la vinilpirrolidona.

La polimerización como tal se realiza en forma usual. Por lo general, están presentes todos los componentes de la preparación. Pero en muchos casos puede ser conveniente

- adicionar uno o varios componentes durante la polimerización. Convenientemente, se elimina, antes de comenzar la polimerización el aire o bien el oxígeno contenido en las soluciones aplicando presión reducida o haciendo pasar nitrógeno. Las
5. temperaturas están comprendidas, convenientemente, entre aproximadamente 50 a 150°C. Por lo general, se trabaja bajo condiciones de ebullición y a presión atmosférica. La temperatura de ebullición y con ello la temperatura de polimerización se puede alterar en un amplio margen por aplicación de
10. presión o vacío y por selección de los disolventes. El peso molecular o bien el valor K deseado se ajusta en esencia mediante la selección del disolvente, la concentración de la preparación, la clase y cantidad del activador y coactivador y la temperatura de polimerización. Los disolventes con un
15. átomo de hidrógeno terciario proporcionan, generalmente, valores K más bajos que aquellos que solamente contienen secundarios o primarios. Como ejemplos sean mencionados el isopropanol frente al etanol y el cumol frente al benceno. Aumentando la concentración en monómeros también se aumenta
20. el valor K.

- La concentración en monómeros está comprendida, por regla general, entre 10 a 75, preferentemente 15 a 70 % en peso. Dosificando la vinilpirrolidona lentamente durante la polimerización se puede reducir el peso molecular del polimerizado.
25. Cantidades en activador crecientes y temperaturas de poli-

merización crecientes reducen el valor K. El procedimiento se presta en especial para valores K de 10 a 50. Los valores K se miden según H. Fikentscher, Cellulosechemie 13, 58-54, 71 a 74 (1932), a valores K por debajo de 20 en soluciones acuosas al 5 % y por encima de 20 en soluciones acuosas al 1 %. En este contexto "K" equivale a la unidad "K . 10³" definida por Fikentscher.

La dependencia del punto de ebullición de diferentes disolventes de la presión se aprecia en la siguiente tabla

10.	presión	temperatura de ebullición		
		isopropanol	tolueno	etilbenceno
	0,5 bar	68	92	116
	1 bar	82	111	136
	2 bares	102	136	163
15.	5 bares	130	178	203
	10 bares	155	-	-

Realizando la polimerización a temperaturas por encima del punto de ebullición del disolvente empleado se ajustan en aparatos cerrados presiones por encima de 1 bar. Por regla general, se trabaja a las temperaturas arriba indicadas bajo presiones de 1 a 20 bares, preferentemente 1 a 10 bares.

Sacando constantemente pruebas y determinando la vinilpirroli-

- dona restante según Siggia y Edsberg, Anal. Chemistry 20 (1948), pág. 762, se puede seguir fácilmente el curso de la polimerización. Cuando el contenido restante en vinilpirrolidona haya bajado claramente a menos de 0,8 %, se puede
5. interrumpir la polimerización.

Las soluciones obtenidas se elaboran en forma usual, por ejemplo por secado directo según los métodos usuales, tales como el secado por pulverización, secado por rodillos o secado por refrigeración.

10. Con el fin de ajustar una velocidad de polimerización óptima en la obtención de la polivinilpirrolidona a utilizar según la invención, es conveniente elegir las condiciones de polimerización de tal forma que la vida media de la sustancia formadora de radicales orgánica asciende a aproximadamente
15. 0,2 - 5, preferentemente 0,5 a 3 horas. Esto se logra en muchos casos concordando la clase del activador con la temperatura de polimerización. Se puede acelerar la polimerización notablemente utilizando un coactivador. Coactivadores apropiados son compuestos complejos de un metal pesado del
20. número de orden de 23 a 29 ó sus sales con un ácido orgánico.

Los metales pesados del número de orden de 23 a 29 son vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre. Estos compuestos son sumamente eficaces y se emplean en cantidades muy pequeñas, convenientemente, en cantidades de 0,01 a 10 ppm, preferentemente 0,1 a 5 ppm, referido al peso de la vinilpirrolidona. De los metales pesados mencionados se prefiere el cobre, manganeso y cobalto; entre ellos se prefiere en especial el cobre.

Para la formación de sal entran en consideración como ácidos orgánicos los ácidos carboxílicos alifáticos con 2 a 18 átomos de carbono, tales como el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido butírico, el ácido etilhexánico, el ácido esteárico y ácidos aromáticos, tales como el ácido benzoico y el ácido fenilacético.

Además, sean mencionados los ácidos nafténicos, tal y como se utilizan, por ejemplo, para la obtención de sicativos.

Además, se pueden emplear los metales pesados en forma de quelatos o en forma de otros complejos. Sustancias formadoras de complejo apropiadas son, por ejemplo, las β -dicetonas, tales como acetilacetona, las oxicetonas, tales como hidroxiacetona, los ácidos oxicarboxílicos, tales como ácido láctico, cítrico y ácido salicílico, los aminoácidos, tales como glicocola, ácido etilendiamino-tetraacético, ácido antranílico,

las aldoximas, tales como etilen-bis-salicilaldoxima,
y los aminoalcoholes, tales como trietanolamina.

- En detalle sean mencionadas las siguientes sales de metal pesado y compuestos complejos: acetato de cobre, acetilacetato de cobre, estearato de cobre, etilhexanato de cobalto, nafenato de cobalto, glicola de níquel, acetato de manganeso II, salicilato de manganeso II, benzoato de cromo III.
- 5.

- En un perfeccionamiento del procedimiento para la obtención de la FVP a utilizar conforme a la invención se transforma la FVP, después de terminada la polimerización en el disolvente orgánico adicionando agua y evaporando el disolvente orgánico, en una solución acuosa, se somete la solución de FVP acuosa a un tratamiento de vapor, luego se seca y se hace reaccionar con yodo.
- 10.

- A continuación, se adiciona agua a la mezcla de reacción y se destila el disolvente orgánico. Convenientemente, se utiliza una cantidad de agua que asciende a 1/4 a 5 veces el peso de la polivinilpirrolidona.
- 15.

- La mezcla se calienta y el disolvente orgánico se destila con agua según la presión de vapor. El disolvente orgánico se ha eliminado prácticamente por completo de la mezcla de
- 20.

reacción cuando los vapores presentan a presión normal una temperatura de 98°C , como mínimo.

5. En caso de que la solución de polimerizado primeramente obtenida sea poco viscosa, a saber fuertemente diluida, y/o el polimerizado tenga un valor K bajo, preferentemente por debajo de 35, también se puede destilar una pequeña parte del disolvente ya antes de adicionar el agua.

10. A través de la solución de FVP acuosa, liberada del disolvente orgánico se hace pasar, a continuación, vapor de agua, convenientemente, en una cantidad de 20 a 200 % en peso, calculado a base de la PVP.

15. A escala industrial se trabaja usualmente, a presión normal, es decir a una temperatura de ebullición del agua de 100°C . Pero también se pueden aplicar presiones reducidas y temperaturas de ebullición más bajas o presiones y temperaturas de ebullición más elevadas. La siguiente tabla muestra la dependencia entre la temperatura de ebullición del agua y la presión

20.

presión	temperatura de ebullición
0,5 bar	80°C
1,5 bar	113°C

Por ejemplo, se ajusta a 0,5 bar 80°C y a 1,5 bar 113°C conforme a la temperatura de ebullición del agua.

Las soluciones de PVP acuosas, obtenidas se elaboran en forma usual, por ejemplo por secado directo según los métodos conocidos, tales como secado por pulverización, secado en rodillos o secado por refrigeración.

5. Para aislar la PVP como producto seco se prefiere en especial un secado por pulverización, en que se pulveriza la solución de PVP con la ayuda de una tobera en una corriente de aire con temperaturas de unos 120 a 180°C.

10. En una forma de trabajo preferida se adiciona una cantidad tal de agua que después de la destilación de disolvente orgánico y del tratamiento con vapor de agua se obtenga una solución que es aún pulverizable y no demasiado concentrada.

15. Tal solución de PVP acuosa especialmente apropiada para el secado por pulverización tiene una viscosidad en el viscosímetro Ford según la norma DIN 53 211 a 22°C de 20 a 60 segundos.

20. La transformación de la solución de polimerizado en una solución acuosa y la realización de la destilación de vapor de agua transcurren sin contratiempos, en especial sin que se presente en ninguna fase un espumado perjudicial, y los disolventes utilizados son fáciles de recuperar. Resulta sorprendente, el que por la destilación de vapor de agua se obtiene una PVP que permite preparar un yodo de PVP cuyas soluciones acuosas sufren una pérdida en yodo aún

mucho menor que una solución de yodo de PVP preparada con una PVP que se obtuvo sin realizar dicha destilación.

EJEMPLO 1

5. En un matr az de vidrio provisto de agitador con refrigerador a reflujo se mezclan 500 partes de vinilpirrolidona con 214 partes de isopropanol y se calientan hasta ebullic on (96 a 88°C) después de adicionar 5 partes de hidroperóxido de terc.-butilo. Alcanzada la temperatura de ebullic on se
10. adiciona 0,5 ppm de acetilacetato de cobre, calculado sobre el peso de la vinilpirrolidona en forma de solución fuertemente diluida en 10 partes de isopropanol anhidro y se calienta durante el tiempo suficiente para que el contenido restante en vinilpirrolidona sea < 0,5 %. A continuación,
15. se prepara una PVP sólida con un valor K de 29,5 por secado por pulverización.

EJEMPLO 2

20. En un matr az de vidrio con agitador se mezclan 500 partes de vinilpirrolidona con 240 partes de isopropanol y después de adicionar 1,8 partes de terc.-butilperbenzoato se calienta hasta ebullic on (96 a 88°C). Se agrega 1 ppm de acetato de cobre según el ejemplo 1 en el curso de 5 horas. La reacción está terminada después de 5 a 7 horas. Se obtiene una polivinilpirrolidona del valor K de 30,5.

EJEMPLO 3

5. 500 partes de vinilpirrolidona y 500 partes de etanol se agitan después de adicionar 5 partes de hidroperóxido de terc.-butilo como activador en un matríz agitador hasta ebullición (82°C). Se agrega 0,5 ppm de acetato de cobre según el ejemplo anterior. La polimerización está terminada después de 5 horas. Valor K: 30,0.

EJEMPLO 4

10. a) 400 partes de una polivinilpirrolidona a utilizar según la invención con un valor K de 30,5 y con un contenido en agua de un 2,0 % se mezclan en un mezclador excéntrico a temperatura ambiente y por 5 horas con 74,6 partes de yodo finamente molido. A continuación, se mantiene por 10 horas a 95°C, hasta que el contenido en yodo disponible, que se observa por titración, ya no varía.

15.

b) Por humectación se ajusta el contenido en agua de la polivinilpirrolidona utilizada en a) a un 5,0 %. 400 partes de dicha polivinilpirrolidona se mezclan por 5 horas a temperatura ambiente con 72,3 partes de yodo molido y se temple, a continuación, por 10 horas a 90°C.

20.

c) Por humectación se ajusta el contenido en agua de la polivinilpirrolidona utilizada en a) a un 9,1 %. 400 par-

tes de dicha polivinilpirrolidona se mezclan por 5 horas a temperatura ambiente con 70 partes de yodo molido y, a continuación, se temple por 10 horas a 70°C.

Los resultados de ensayo de los productos se desprenden de la siguiente tabla:

	a	b	c
contenido en sustancia seca (3 ^h , 105°C)	98,8 %	95,7 %	92,2 %
contenido en yodo disponible	11,0 %	11,4 %	11,7 %
pérdida en yodo disponible durante el almacenamiento de la solución acuosa con un 1 % de yodo disponible por 14 días a 52°C	5,0 %	4,1 %	4,1 %

EJEMPLO COMPARATIVO

10. Para comparar se realizan los ensayos con una polivinilpirrolidona obtenida por polimerización en solución acuosa con peróxido de hidrógeno como activador y que tiene un valor K de 30, según la memoria de patente alemana DT-FS 922 373 y como corresponde a los productos comerciales. La polivinilpirrolidona se ajusta mediante secado o bien humectación a diferentes contenidos en agua.

15. a) 400 partes de dicha PVP con un contenido en agua de un 1,8 % se mezclan por 5 horas a temperatura ambiente con 74,3 partes de yodo molido y, a continuación, se calienta

por 10 horas a 95°C.

5. b) 400 partes de PVP con un contenido en agua de un 5,0 % se mezclan por 5 horas a temperatura ambiente con 72,3 partes de yodo molido y, a continuación, se calienta por 10 horas a 90°C (según la memoria de patente estadounidense 2 900 305).

10. c) 400 partes de PVP con un contenido en agua de un 9,5 % se mezclan por 5 horas a temperatura ambiente con 78,9 partes de yodo molido y, a continuación, se calientan por 10 horas a 70°C (según la memoria de patente estadounidense 2 900 305).

Los resultados de ensayo se desprenden de la siguiente tabla:

	a	b	c
15. contenido en sustancia seca (3 ^h , 105°C)	99,0 %	95,8 %	92,0 %
contenido en yodo disponible	10,3 %	10,5 %	10,5 %
pérdida en yodo disponible durante el almacenamiento de la solución acuosa con un 1 % en yodo disponible por 14 días a 52°C	26 %	17 %	12 %

20. Como indica la comparación, el contenido en yodo del yodo de PVP es aproximadamente un 1 % más elevado que en caso de utilizar una polivinilpirrolidona polimerizada en solución acuosa, es decir la pérdida en yodo es aproximadamente un

20 % menor. La pérdida en yodo disponible en la solución acuosa durante el almacenamiento es esencialmente independiente del contenido en agua de la polivinilpirrolidona empleada y considerablemente menor que en el ensayo comparativo. Estos resultados demuestran que no es necesario tomar medidas especiales para ajustar un determinado contenido en agua en la polivinilpirrolidona.

EJEMPLO 5

Una mezcla a partir de 1 000 partes de tolueno y 1 000 partes de vinilpirrolidona se libra del oxígeno en un matríz agitador provisto de refrigerador a reflujo mediante enjuagado detenido con nitrógeno y se calienta a 85°C. Ahora se agregan 200 partes de una solución de 25 partes de nitrilo de ácido azodiisobutírico en 475 partes de tolueno, iniciándose la polimerización. Se sigue manteniendo la temperatura a 85°C y se agrega el resto de la solución de nitrilo de ácido azodiisobutírico en el curso de 4 horas. A continuación, se sigue polimerizando por 1 hora. Ahora, se agregan 2 000 partes de agua y se elimina el tolueno con vapor de agua. Cuando la temperatura de evaporación haya llegado a 100°C se introduce más vapor de agua hasta que otros 1000 partes del condensado hayan evaporado. La solución acuosa, clara se ajusta a un contenido en sustancia seca de aproximadamente 30 % y se seca en un secadero de pulverización. Se obtiene un polvo blanco, fino con un contenido en sustancia seca de un 94,8 % y un valor K de 38.

5. 400 partes de dicho polvo se mezclan en un mezclador excéntrico con 72,5 partes de yodo molido por 5 horas a temperatura ambiente y, a continuación, se calienta por 10 horas a 90°C. El yodo polivinilpirrolidónico obtenido tiene un contenido en yodo disponible de un 10,8 %. Una solución acuosa del producto con un contenido en yodo disponible de un 1 % pierde durante un almacenamiento de 14 días a 52°C un 3,8 % del yodo disponible.

EJEMPLO 6

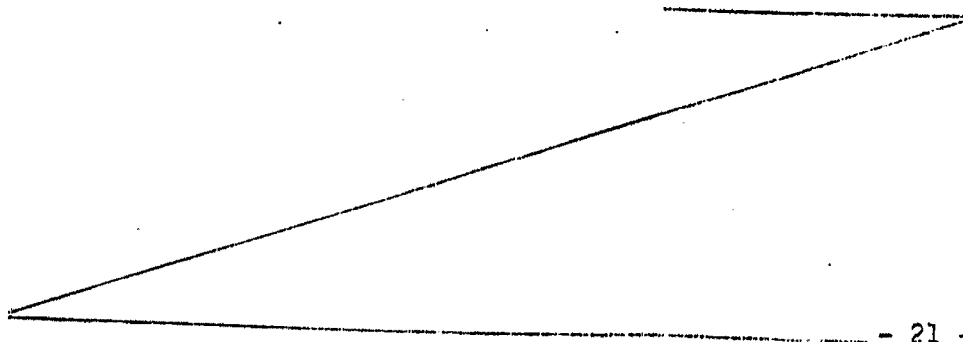
10. En un matrás de vidrio provisto de agitador con refrigerador a reflujo se introducen 500 partes de vinilpirrolidona y 214 partes de isopropanol y después de adicionar 5 partes de hidroperóxido de terc.-butilo se calienta hasta ebullición (95°C). Alcanzada la temperatura de ebullición se adiciona 0,5 ppm de acetilacetato de cobre, calculado sobre el peso de la vinilpirrolidona, en forma de una solución muy diluida en 10 partes de isopropanol y la preparación se calienta durante el tiempo suficiente para que el contenido restante en vinilpirrolidona sea <0,5 %. A continuación, se ajusta la solución con agua a un contenido en PVP de un 30 % y a partir de una parte de la solución se prepara PVP sólida con un valor K de 30,5 mediante secado por pulverización.
15. El resto de la solución se trata con vapor de agua hasta
- 20.

que, una vez alcanzada la temperatura de evaporación de 98°C, se obtiene un 180 % de destilado, referido al peso de la FVP.

5. De vez en cuando se sacan pruebas y se secan en el secadero de pulverización a una temperatura de entrada de aire de 150°C y una temperatura de salida de aire de 90°C.

10. Cada vez 100 partes de la FVP obtenida se mezclan por 5 horas y a temperatura ambiente con 17,6 % de yodo finamente pulverizado, referido a la sustancia sólida, y, a continuación, se calienta por 15 horas a 90°C. De las diversas pruebas de yodo de FVP se determina por titración con tiosulfato sódico el contenido en yodo disponible y se preparan soluciones acuosas con un contenido en yodo disponible de un 1 % .
15. Al cabo de un almacenamiento por 14 días a 52°C se determina nuevamente el contenido en yodo disponible de la solución acuosa por titración (véase tabla).

El resultado del ensayo se indica en la siguiente tabla:



PVP		yodo de PVP		
ensayo	cantidad de des-tilado de vapor de agua (% ref. a PVP)	contenido en agua de la PVP (%)	contenido en yodo disponible (%)	pérdida en yodo disponible de la solución acuosa (%)
1	0	5,0	9,62	23,8
2	30	4,2	9,88	17,8
3	50	4,0	9,92	6,85
4	120	4,5	10,3	3,2
5	180	5,5	10,5	2,7

En la tabla se puede apreciar que preparando yodo de PVP cada vez bajo las mismas condiciones, el contenido en yodo disponible aumenta por el tratamiento con vapor de agua y se reduce considerablemente la pérdida en yodo de la solución acuosa durante el almacenamiento.

EJEMPLO 7

En un matr az agitador provisto de refrigerador a reflujo se introducen 200 partes de vinilpirrolidona y 1 200 partes de tolueno. Después de calentar hasta reflujo (113 C) se añadan de una vez 4 partes de peróxido de di-terc.-butilo y al cabo de 1/4 de hora se agregan 600 partes de vinilpirrolidona y 12 partes de peróxido de di-terc.-butilo en el curso de 2 horas a reflujo débil. A continuación, se polimeriza hasta que el contenido en vinilpirrolidona monómera haya bajado a <0,5 % (referido a polivinilpirrolidona). La mitad de la so-

lución se vierte en una cápsula de vidrio y se seca en una estufa de desecación a vacío a una presión de 5 mbares y una temperatura de 60°C.

5. El resto de la solución se diluye con 600 partes de agua y el tolueno se destila por introducción de vapor de agua como azeotropo con agua. Alcanzada una temperatura de evaporación de 98°C se hacen pasar otras 400 partes de vapor de agua. A continuación, se seca la solución acuosa por pulverización. Se obtiene un polvo blanco con un contenido en sustancia seca de un 96,1 % y un valor K de 33.

10.

Cada vez 200 partes de dichos productos se mezclan por 2 horas y a temperatura ambiente con 34 partes de yodo molido en un mezclador de cono doble y, a continuación, se calienta por 1 hora a 50°C y por 15 horas a 95°C. De los productos obtenidos se determina el contenido en yodo disponible en el polvo, y de la solución acuosa con un contenido en yodo disponible de 1 % obtenida a partir del polvo, la pérdida en yodo después de un almacenamiento de 14 días a 52°C:

15.

producto	contenido en yodo disponible	pérdida en yodo
sin destilado de vapor de agua	10,2 %	4,8 %
con destilado de vapor de agua	10,6 %	1,5 %

20.

EJEMPLO 2

- En un matr az agitador dotado de refrigerador a reflujo se introducen 200 partes de vinilpirrolidona y 360 partes de tolueno y se calientan hasta ebullición a aproximadamente 110 C. Ahora se adicionan 2 partes de terc.-butilperbenzoato y al cabo de 1/4 de hora se introduce en el curso de 1 hora una mezcla de 600 partes de vinilpirrolidona, 625 partes de tolueno y 6 partes de terc.-butilperbenzoato. A continuación, se sigue polimerizando por otras 7 horas aproximadamente hasta que el contenido en monómeros haya bajado a < 0,5 %. Durante la polimerización ulterior se agregan otras 2 partes de terc.-butilperbenzoato, respectivamente después de 3 horas y 6 horas. Terminada la polimerización, se diluye con 800 partes de agua destilada y se elimina el tolueno por introducción de vapor de agua hasta que, alcanzada una temperatura de evaporación de 100 C, otras 800 partes de destilado se hayan evaporado. La solución se seca por pulverización. Se obtiene un polvo blanco que tiene un contenido en sustancia sólida de un 95,1 % y un valor K de 31,5.
- 400 partes de dicho producto se mezclan por 5 horas a temperatura ambiente con 67,2 partes de yodo molido en un mezclador excéntrico y, a continuación, se calientan por 15 horas a 90 C. La mezcla posee un contenido en yodo disponible de un 10,8 %. La pérdida en yodo disponible durante el almacenamiento de la

solución acuosa conteniendo un 1 % en yodo disponible ascendente a un 4,8 %.

EJEMPLO 9

- Un autoclave agitador se carga con 300 partes de isopropanol.
5. Después de enjuagar detenidamente con nitrógeno y calentar a 120°C, se añade una mezcla de 700 partes de vinilpirrolidona y 7 partes de peróxido de di-terc.-butilo en el curso de 4 horas. Terminada la alimentación, se mantiene la temperatura por otras 3 horas a 120°C y, luego, se disminuye a aproximadamente
10. 80°C y se descomprime el autoclave. Ahora se agregan 700 partes de agua y se hace pasar vapor a través de la solución. El vapor se condensa en el refrigerador. Cuando se hayan obtenido aproximadamente 1 100 partes de condensado se interrumpe la destilación. El contenido en sustancia seca de la solución
15. asciende a un 30 %; el tiempo de descarga en el viscosímetro Ford según la norma DIN 53.211 a 22°C asciende a 35 segundos. La solución se seca en forma usual en el secadero de pulverización. El producto sólido obtenido tiene un valor K de 31,2 y un contenido en sustancia seca de un 97 %.
20. 100 partes del producto sólido se calientan con 18 partes de yodo molido por 5 horas a temperatura ambiente y 25 horas a 90°C. El yodo de IVP obtenido presenta una pérdida en yodo disponible al almacenar una solución acuosa con un 1 % en yodo disponible por 14 días a 52°C de un 2,7 %.

EJEMPLO 10

- 5: Un autoclave agitador se carga con 350 partes de isopropanol y después de enjuagar detenidamente con nitrógeno se calienta a 140°C. Ahora se introduce uniformemente una mezcla de 350 partes de isopropanol, 300 partes de vinilpirrolidona y 10 partes de peróxido de di-terc.-butilo en el curso de 4 horas. A continuación, se sigue polimerizando por 1 hora y el autoclave se descomprime lentamente mediante un refrigerador.
10. Luego, se introduce vapor de agua a una temperatura externa de 110°C hasta obtener aproximadamente 1 000 partes de destilado. La solución se diluye a un 50 % aproximadamente y se seca en un secadero pulverizador bajo una temperatura de aire que disminuye de 120 a 60°C. El producto sólido obtenido tiene un contenido en sustancia seca de un 96,5 % y un valor K de 14,6.
15. 100 partes del producto sólido se calientan con 18 partes de yodo molido por 5 horas a temperatura ambiente y por 30 horas a 65°C. El yodo de FVP obtenido presenta una pérdida en yodo disponible al almacenar una solución acuosa con un 1 % en yodo disponible por 14 días a 52°C de un 13 %.

EJEMPLO 11

20. Se polimeriza como en el ejemplo 5 con la diferencia de que el isopropanol utilizado tiene un contenido en agua de un 10 %. A la preparación se adiciona, además, adicionalmente 0,5

partes de trietilamina.

5. El producto seco formado tiene un contenido en sustancia seca de un 96,2 % y un valor K de 16,7. Se transforma como en el ejemplo 5 en yodo de PVP. Este presenta en el ensayo una pérdida de yodo de un 8 %.

10. En forma conocida para el perito se pueden preparar con el yodo de PVP obtenido según la invención con los soportes y diluyentes, así como las sustancias farmacéutico-técnicas auxiliares usualmente empleadas los preparados destinados para el consumidor. Las formas de preparación predilectas son soluciones acuosas que contienen como sustancias auxiliares, adicionales, por ejemplo, sustancias tensioactivas, alcohol, glicerina, sustancias tampón, tales como fosfato trisódico o bicarbonato sódico. Dichas preparaciones también se pueden preparar bajo 15. adición de peróxido de hidrógeno. Otras preparaciones adecuadas son soluciones de jabón, champú, polvo, geles, spray.

Estas preparaciones se pueden emplear como desinfectantes y contienen un 0,1 a 35 % en peso de yodo de PVP.

EJEMPLO 12

20. Solución de yodo de PVP

1 kg de yodo de PVP pulverulento con un contenido en yodo disponible de un 10,5 % se disuelven en 5 litros de agua al que

se han adicionado anteriormente 60 g de fosfato trisódico. A continuación, se añaden 20 ml de laurilsulfato sódico y se rellena a un volumen de 10 litros.

La solución tiene un contenido en yodo disponible de un 1,0 %.

EJEMPLO 13

5.

Champú de yodo de PVP

5 kg de yodo de PVP pulverulento con un contenido en yodo de un 10,5 % se disuelven en 25 litros de agua al que se ha adicionado anteriormente 1,0 kg de bicarbonato sódico. Se agregan 50 l de laurilsulfato sódico y se rellena con agua a un volumen de 100 litros.

10.

La solución tiene un contenido en yodo disponible de un 0,5 %.

- N O T A -

15.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar, que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar, que el invento corresponde a solicitudes de patentes, presentadas en Alemania, bajo los números P 24 39 187.7 y P 25 23 618.4, de fechas de 16 de agosto de 1974 y 28 de mayo de 1.975, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento

20.

25.

y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE YODO POLIVINILPIRROLIDONICO; caracterizándose por lo siguiente:

5 1ª.- Procedimiento para la obtención de yodo polivinilpirrolidónico a partir de polivinilpirrolidona y yodo, caracterizado porque se hace reaccionar una polivinilpirrolidona que se obtiene por polimerización en un disolvente orgánico, anhídrido en presencia de una sustancia formadora de radicales y, en caso dado, en presencia de un metal pesado del número de orden de 23 a 29 en forma de un compuesto complejo o una sal con un ácido orgánico como coactivador, con yodo.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la polivinilpirrolidona se polimeriza en benceno o un alquilbenceno.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la polivinilpirrolidona se polimeriza en un alcohol alifático, monovalente con 1 a 4 átomos de carbono.

20 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la polivinilpirrolidona se polimeriza en tolueno.

25 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la polivinilpirrolidona se polimeriza en isopropanol.

30 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la polivinilpirrolidona se polimeriza en presencia de 0,01 a 10 ppm de un compuesto de metal pesado como coactivador, referido al peso de la vinilpirrolidona.

7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la polivinilpirrolidona se polimeriza en presencia de un compuesto de cobre como coactivador.

5

8^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la polivinilpirrolidona se transforma, terminada la polimerización y antes del secado, por adición de agua y evaporación del disolvente orgánico, en una solución acuosa que se somete a un tratamiento con vapor de agua, con yodo.

10

9^a.- Procedimiento según la reivindicación 8^a, caracterizado porque a través de la solución acuosa de la polivinilpirrolidona se hace pasar un 20 a 200% en peso de vapor de agua, referido al peso de la polivinilpirrolidona.

15

10^a.- Procedimiento para la obtención de yodo polivinilpirrolidónico; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 OCT. 1975

BASF ARTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEDO Y ROJAS
p. p. Firmados L. Costa Fernández