

# ANULADO

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

REPUBLICA DE ESPAÑA  
DIRECCION DE COMERCIO  
CERTIFICACIONES.

NUMERO  
**445399**

10 A1

## PATENTE DE INVENCION

<b>(30) PRIORIDADES:</b>		
<b>(31) NUMERO</b>	<b>(32) FECHA</b>	<b>(33) PAIS</b>
<b>(47) FECHA DE PUBLICIDAD</b>	<b>(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL</b>	<b>(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</b>
	C08F	
<b>(54) TITULO DE LA INVENCION</b>		
"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA COMPOSICION ESTABLE DE POLI-VINIL-PIRROLIDONA-YODO"		
<b>(71) SOLICITANTE (S)</b>		
HISPANO QUIMICA HOUGHTON, S.A.		
<b>DOMICILIO DEL SOLICITANTE</b>		
P <sup>a</sup> Zona Franca, 61-67 BARCELONA (4)		
<b>(72) INVENTOR (ES)</b>		
Dr. Bert Rene Picavet Dr. Enrique Julia Danes		
<b>(73) TITULAR (ES)</b>		
HISPANO QUIMICA HOUGHTON, S.A.		
<b>(74) REPRESENTANTE</b>		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para obtener composiciones mejoradas de poli(N-vinil-2-pirrolidona) e yodo, en donde el yodo se acompleja con mayor extensión de lo que hasta ahora era posible, proporcionando solubilidad y estabilidad.

10. En particular este invento se refiere a la preparación de una composición sólida de polivinil-pirrolidona-yodo mediante un nuevo método de extracción de líquido.

15. En numerosas investigaciones químicas internacionales y arte anterior se exponen la baja toxicidad y las propiedades beneficiosas del poli(N-vinil-2-pirrolidona)yodo (llamado en este invento "PVP-I").

Los métodos anteriores para la preparación de estas composiciones describen un aducto en donde la polivinil-pirrolidona se adiciona a solución de Lugol con evaporación subsiguiente bajo calor.

20. Las desventajas de este método se evidencian prontamente en vista del gran equipo complejo requerido para impedir las pérdidas costosas de yodo y en vista de la fuerte corrosión y propiedades tóxicas del yodo frente al medio ambiente.

25. Otro procedimiento anterior propone mezclar en seco el yodo elemental y polivinil-pirrolidona en polvo con el empleo de un molino de bolas durante períodos prolongados de tiempo de hasta 24 horas y subsiguiente calentamiento:

Ni que decir tiene la cantidad de degradación térmica del polímero y la pérdida del yodo disponible que se produce con este procedimiento. Se ha encontrado que la aplicación de calor favorece la naturaleza corrosiva y tóxica del yodo y que no puede obtenerse yodo libre estable.

10. El arte anterior internacional ha confirmado que las composiciones de yodo-polivinil-pirrolidona son superiores al yodo ordinario para diversas aplicaciones, particularmente con respecto a la menor toxicidad, menor irritación de la piel, inferior presión del vapor de yodo y efecto prolongado.

15. Existe un consenso general de que las propiedades beneficiosas antes citadas van aparejadas con la estabilización del yodo en la polivinil-pirrolidona, llamado generalmente "el acomplejamiento del yodo". El yodo en una solución acuosa de PVP-I se equilibra entre la fase acuosa y un disolvente no miscible: heptano. La cantidad de yodo extraído por la fase heptánica está directamente relacionada con la cantidad de yodo no acomplejado en la fase acuosa. Expresando los resultados como la relación de la concentración de yodo en las dos fases es posible hallar con precisión el grado de acomplejamiento. La cantidad inicial de yodo disponible en la fase acuosa se determina mediante valoración con tiosulfato.

20. La concentración final de yodo disponible en la solución heptánica se determina colorimétricamente a 520 m $\mu$ , el máximo de absorción; la relación entre

la absorción y concentración de yodo en el disolvente heptánico es lineal en la zona de 1 a 25 mg por 100 cc; utilizando el espectrofotómetro Beckman DV: una absorción de 0,142 corresponde a 1,00 mg de extracto de yodo a partir de 25 cc de heptano. El yodo restante en la fase acuosa se determina por diferencia.

El factor de acomplejamiento del yodo se determina por medio de la fórmula siguiente:

$$Cx = \frac{\text{mg I}_2 \text{ restante en fase acuosa}}{\text{mg I}_2 \text{ en heptano}} \times \frac{\text{cc de heptano}}{\text{cc de fase acuosa}}$$

Se ha descubierto, como parte de este invento, que un factor de acomplejamiento de unos 200 o superior ofrece estabilidad satisfactoria para el contenido de yodo; por ejemplo ausencia de olor objetable, ausencia de efectos irritantes y completa solubilidad en agua.

Se ha descubierto también, como parte de este invento, pero sin que suponga limitación del mismo en modo alguno, que una medición precisa del vapor de yodo relativo sobre la solución de complejo de PVP-I por la presencia o ausencia de la prueba de almidón positiva con la ayuda de papel impregnado con almidón-yodo, puede obtenerse con el equipo siguiente:

- 1 - tubo de ensayo de borosilicato : 18 por 150 mm
- 2 - papel de almidón-yodo,
- 3 --- tapón para el tubo de ensayo con tubo menor (10 x 160 mm),
- 4 - hilo de cobre, un extremo doblado formando un pequeño gancho para sujetar el papel.

Prueba:

En el tubo de ensayo se introduce 1 cc de la solución de ensayo a 25°C.

Se aplica el tapón con el pequeño tubo incorporado. El papel humedecido se hace descender a través del

5. tubo hasta 10 mm por encima del líquido de prueba:

Se registra el tiempo requerido para obtener la primera coloración azul.

Coloración en menos de un minuto: acomplejación insuficiente;

10.

Coloración al cabo de un minuto: acomplejación suficiente.

Este invento se refiere ahora a un nuevo procedimiento para producir el complejo de polivinil-pirrolidona-yodo antes citado mediante un procedimiento de extracción que proporciona un sistema simple y económico de producción sin las desventajas relacionadas con otros procedimientos.

15.

Por consiguiente, el presente invento tiene por objeto proporcionar un procedimiento para la preparación de una composición de PVP-I sólida y estable con el método de extracción. Se ha descubierto, y ello constituye parte de este invento, que la forma mas estable de una composición de PVP-I se obtiene en una relación de yodo disponible frente a yodo combinado de aproximadamente de 2:1 siguiendo este procedimiento de extracción.

25.

Ahora se describirá con detalle este nuevo procedimiento de extracción que forma parte de este invento:

- El procedimiento general de extracción consiste en obtener una solución de yodo en un compuesto que es un disolvente para dicho yodo pero que no es disolvente para la polivinil-pirrolidona y tratar a continuación esta solución de yodo con polivinil-pirrolidona en fase líquida y recuperar el precipitado así formado.
- 5.

- La polivinil-pirrolidona utilizada puede tener un peso molecular comprendido entre 5.000 y 300.000, de preferencia entre 10.000 y 100.000. Se prefiere polivinil-pirrolidona con un peso molecular medio de 40.000. Pueden utilizarse un gran número de disolventes que puedan disolver el yodo pero en donde la polivinil-pirrolidona sea insoluble en el procedimiento de este invento. Ejemplos son: hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno; hidrocarburos alifáticos y aromáticos clorados tales como tetracloruro de carbono, clorobenceno, tetralina, decalina; ésteres tales como acetato de etilo, disulfuro de carbono; éteres tales como dioxano, éter etílico. Entre los disolventes antes citados se prefieren, especialmente, el benceno, tolueno y xileno. El más preferido es el xileno, especialmente debido a su baja toxicidad.
- 10.
- 15.
- 20.

- Es importante que el disolvente utilizado se encuentre en estado líquido a temperaturas razonablemente bajas, ya que debe evitarse el calentamiento de la solución de yodo a temperaturas elevadas para reducir al mínimo los problemas de la corrosión.
- 25.

En efecto; y como parte de este invento, el

procedimiento se lleva a cabo sin calentamiento y a la temperatura del ambiente, o sea entre 10 y 30°C. Ligero calor (hasta 40°C) aumentará la velocidad de la reacción, pero la cantidad de calor utilizada debe equilibrarse frente a los problemas creados por la baja tensión de vapor del yodo.

5. Asimismo es importante, y ello forma parte de este invento, agitar la mezcla reaccional cuando se adiciona la polivinil-pirrolidona a la solución de yodo.

10. Esta agitación aumenta considerablemente la velocidad de formación del complejo estable. En efecto, la velocidad de agitación influencia en gran manera la velocidad de la reacción.

15. El precipitado, constituido esencialmente por el complejo de PVP-I deseado, puede recuperarse siguiendo cualquier forma convencional; una de éstas consiste en la filtración bajo vacío o presión y el re-lavado del complejo con el disolvente filtrado, una o varias veces.

20. Luego se seca al aire el filtrado de cualquier forma convencional, siempre que la temperatura de secado no exceda de 40°C.

25. El producto sólido obtenido de este modo resulta estable, puede almacenarse en un contenedor cerrado apropiado durante un tiempo tan prolongado como 4 meses sin perder su contenido de yodo libre.

A continuación se ampliará la descripción del invento con detalle haciendo referencia a los ejemplos que siguen, los cuales forman parte del invento pero en modo alguno limitan su esencialidad.

EJEMPLO 1

5. En un vaso de 3000 cc con un contenido de 1000 cc de solución de yodo al 10% en benceno se adicionaron 285,0 gm de polivinil-pirrolidona con un valor K de 30 (peso molecular medio de 40.000), a la temperatura del ambiente (20°C) con agitación a velocidad constante.

Se prosiguió la agitación durante 30 minutos.

Después de este tiempo se recuperó la fase sólida mediante embudo Buchner.

10. Se lavó el filtrado varias veces con el disolvente filtrado y se secó al aire durante varias horas.

Análisis del producto seco:

Yodo libre disponible: 4,07%

Yodo combinado: 1,80%

15.

EJEMPLO 2

Se utilizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, pero se utilizó xileno en calidad de disolvente:

20. Yodo libre disponible: 4,98%

Yodo combinado: 2,24%

EJEMPLO 3

25. Se repitió el mismo procedimiento del Ejemplo 2, con las mismas cantidades de reactivos, excepto que el tiempo de mezcla fué de un total de 2 horas:

Yodo libre disponible: 12,98%

Yodo combinado: 5,72%

EJEMPLO 4

Se repitió el mismo procedimiento del Ejemplo 2, con las mismas cantidades de reactivos, excepto que

el tiempo de mezcla fue de un total de cuatro horas:

Yodo libre disponible: 11,44%  
Yodo combinado: 5,41%

EJEMPLOS 5, 6 y 7

5. Se repitió el mismo procedimiento del Ejemplo 2, con la misma cantidad de solución de yodo pero con tres cantidades distintas de polivinil-pirrolidona, tal como se representa en la Tabla A:

(el tiempo de agitación en cada caso fue de 60 minutos):

10.

Ejemplo Nº:	5	6	7
Cantidad de PVP (en gm)	315,0	500,0	600,0
Yodo disponible %	15,75	12,2	9,15
Yodo combinado %	6,94	5,1	4,66

15.

La influencia del fosfato trisódico ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) sobre la estabilidad de una solución acuosa de complejo de PVP-I se evaluó como parte de este invento.

20. Se preparó una solución acuosa al 1% del complejo PVP-I.

El pH de 100 cc de esta solución se midió para diferentes cantidades de TSP ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) adicionado en forma de una solución acuosa al 6%.

25. TABLA B

Cantidad de solución de PSP adicionada en cc:	1	2	3	4	4,5
pH de la combinación:	2,5	2,7	3,0	3,8	4,55
Sin adición de solución de TSP:	el pH fue : 2,4				

Se ha descubierto como parte de este invento que:

- La combinación con un pH de 4,55 resultó estable durante cuatro meses sin pérdida alguna del yodo disponible.
- 5.

#### REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

10. 1.- Un procedimiento para producir una composición estable de polivinil-pirrolidona-yodo, caracterizado porque comprende disolver yodo en un disolvente en el que dicho yodo es soluble, pero que no es disolvente para la polivinil-pirrolidona, tratar dicha solución de yodo con polivinil-pirrolidona al tiempo que se agita en fase líquida a la temperatura ambiente y recuperar el precipitado así formado por filtración, lavado y secado.
15. 2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización dicho disolvente se elige del grupo constituido por benceno, tolueno y xileno.
20. 3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque eventualmente se disuelve en agua dicha composición de PVP-I estable.
25. 4.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque comprende controlar el pH de dicha solución acuosa así formada, con la adición de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .
- 5.- Un procedimiento para producir una com-

