



19	ES	11	NUMERO	45 15 20	10	AI
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	14 setiembre 76		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		P 25 41 035.9	15 setiembre 1.975		ALEMANIA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		

64	TITULO DE LA INVENCION
	UN PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE POLIMEROS ABSORBENTES.

71	SOLICITANTE (B)
	HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	6000 FRANKFURT/MAIN, Alemania Federal.

72	INVENTOR (ES)
	Arno HOLST, Michael KOSTRZEWA, ambos de nacionalidad alemana.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1 Esta invención se refiere a un procedimiento para la
manufactura de polímeros de polihidroximetileno absorbentes
que son completa o preponderantemente insolubles en agua pero
capaces de hincharse en el agua.

5 Son conocidos los polímeros absorbentes capaces de
hincharse en el agua, tanto en forma de productos naturales
como de materiales sintéticos. Se utilizan, por ejemplo, como
componentes absorbentes del agua de artículos médicos o higié-
nicos y deben tener una gran capacidad de absorción, entre
10 otros, de los líquidos acuosos.

 Se sabe como cumplir estos requisitos preparando éte-
res celulósicos inherentemente solubles en agua y reticulándo-
los o de alguna otra forma modificándolos de manera que sean
por lo menos parcialmente insolubles en agua pero capaces de
15 absorber cantidades relativamente grandes de agua y retener-
las incluso bajo tensión (véanse las patentes alemanas núms.
1.912.740, 2.357.079 y 2.358.150).

 Los agentes reticulantes o modificadores se agregan
antes, durante o después de la eterificación; son polifuncio-
20 nales frente a la celulosa. Los éteres celulósicos hinchables,
reticulados o de otra forma modificados, hasta ahora conocidos
tienen el inconveniente esencial de que son algo inestables
frente a las influencias químicas y enzimáticas de manera que
su gama de aplicaciones está parcialmente limitada.

25 Un objeto de esta invención es proporcionar un proce-
dimiento para la manufactura de polímeros hinchables absorben-
tes, cuya estructura polimérica no presente este inconveniente.

 Este objeto se consigue eterificando polihidroximeti-
30 lo en una solución acuosa alcalina en fase homogénea con un
ácido α -halocarboxílico y, además, hacerlo reaccionar, antes,

1 durante o después de la eterificación, con un agente reticu-
lante que sea polifuncional frente al polihidroximetileno en
un medio alcalino. Las condiciones de reacción y las cantida-
des de las sustancias reaccionantes se seleccionan de manera
5 que, si el producto no estuviera reticulado, el proceso de
eterificación conduciría a un producto soluble en agua pero
la operación de reticulación se realiza de tal manera que los
productos de acuerdo con esta invención se vuelven total o
preponderantemente insolubles en agua, es decir, hasta más de
10 un 50 % en peso. El hinchamiento producido por la adición de
agua es de tipo de gel y amorfo, tal como el del almidón gela-
tinizado. La capacidad de retención de agua del material hincha-
do con agua bajo 2000 veces la aceleración de la gravedad es
excelente y en algunos casos es superior a 10.000 % en peso.

15 El polihidroximetileno utilizado como material de par-
tida ha sido descrito, por ejemplo, por H.C. Haas y N.W. Schu-
ler en "J.Polym.Science", vol. 31, págs. 237-239 (1958).

20 Para poder operar con una solución homogénea, que tie-
ne la ventaja, por ejemplo, de que se obtiene una sustitución
muy uniforme, se utiliza una solución de hidróxido alcalino
al 20-50 % en peso, preferiblemente alrededor del 30 % en
peso. Es posible una mezcla íntima del medio de reacción si se
hacen reaccionar alrededor de 4 moles de NaOH, por ejemplo en
25 forma de solución de hidróxido sódico al 30 % en peso, con un
mol de polihidroximetileno.

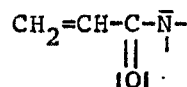
30 Al aumentar el grado de reticulación, la capacidad de
retención de agua y de hinchamiento de los productos de la
invención disminuye. El grado de sustitución de los productos
obtenidos, calculado sobre el número total de grupos hidroxilo,
es menor que el de muchos éteres celulósicos reticulados cono-

1 cidos pero la capacidad de retención del agua de los produc-
tos manufacturados de acuerdo con esta invención es no obstan-
te muy alta. En general, no es aconsejable tratar de aumentar
el grado de sustitución por encima de 0,2 porque la cantidad
5 de agente reticulante a utilizar en este caso para conseguir
un efecto similar resulta demasiado grande y puede ascender,
por ejemplo, a mas de 0,5 moles por mol de polihidroximetile-
no básico (H-O-C-H), de forma que el procedimiento resulta
antiéconómico en relación con el efecto conseguido. La susti-
10 tución del polihidroximetileno es sorprendente porque para la
sustitución existen disponibles casi exclusivamente grupos hi-
droxilo secundarios, de los que se sabe que no son fácilmente
eterificados y, además, una gran proporción del agente eteri-
ficante es saponificado en las condiciones alcalinas que pre-
15 valecen.

Pueden utilizarse ácidos α -halocarboxílicos de 2 a 5
átomos de carbono como agentes eterificantes en el procedi-
miento de la invención. El cloro, el bromo o el yodo son los
20 halógenos utilizados. Se prefiere especialmente el uso del
ácido cloroacético.

Los compuestos que pueden ser utilizados como agentes
reticulantes son, por ejemplo: compuestos epóxidos, halohidri-
nas, alcoholes superiores policlorados, divinilsulfona, clo-
25 ruros de ácido, ácido dicloroacético o compuestos en los que
los grupos que son funcionales frente al polihidroximetileno
son:

El grupo acrilamido



30 el grupo cloroazometino



1

o

el grupo aliloxiazometino $\text{-}\bar{\text{N}}\text{-}\bar{\text{C}}\text{-}\bar{\text{O}}\text{-}\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$.

5

Ventajosamente, para el procedimiento de esta invención se utilizan soluciones acuosas de NaOH con una concentración del 20 al 50 % en peso y preferiblemente alrededor del 30 % en peso. La temperatura de reacción aplicada durante la reticulación está normalmente comprendida entre 70 y 90°C.

10

Los éteres de polihidroximetileno reticulados se distinguen por el hecho de que, en lo que se refiere a su estructura polimérica, no pueden ser fácilmente descompuestos por influencias enzimáticas de manera que pueden ser utilizados para una amplia gama de aplicaciones en las industrias bioquímica, médica o fisiológico-química. Además, tienen una gran capacidad de retención del agua.

15

Las abreviaturas utilizadas en los ejemplos tienen los siguientes significados:

20

WRV (Wasserrückhaltevermögen) = capacidad de retención del agua en porcentaje en peso, medida a 2000 veces la aceleración de la gravedad y basada en las partes insolubles en agua del producto total.

SV (Saugvermögen) = capacidad de absorción en porcentaje en peso, calculada sobre el producto final.

25

WUA (wasserunlöslicher Anteil) = parte insoluble en agua del producto total

GS = grado de sustitución, determinado a partir de las cenizas de sulfato.

30

La capacidad de retención del agua (WRV) se determina después de sumergir la muestra en agua y la capacidad de absorción (SV) se determina después de que la muestra ha absorbido

1 agua hasta el punto de saturación.

EJEMPLO 1

5 Se disuelven 6 g de polihidroximetileno (0,2 moles)
en 106 g de una solución acuosa de NaOH al 30 % en peso (0,8
molés) mientras se calienta a 85°C. A la solución se añaden
gota a gota 23,6 g de una solución acuosa de ácido monoclo-
roacético al 80 % en peso (0,2 moles) y después la mezcla se
calienta durante 45 minutos a 85°C. Después se efectúa la
10 reticulación por adición gota a gota de una solución concen-
trada que contiene 0,99 g (0,005 moles) de ácido bi-acrilami-
doacético en un poco de agua caliente y calentando de nuevo
durante 15 minutos a 85°C. Después de enfriar a la tempera-
tura ambiente, la mezcla de reacción se vierte en 1 litro de
15 metanol y la mezcla se neutraliza por adición de ácido acé-
tico glacial, sirviendo como indicador la fenolftaleína. El
precipitado que se forma se separa por filtración y se lava
tres veces con metanol. Rendimiento: 5,8 g = 76 % del teórico.

GS = 0,1

20 WUA = 56 %

WRV = más de 10.000 %

SV = 800 %

EJEMPLO 2

25 Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 1,
a excepción de que se utilizan 1,8 g (0,009 moles) de ácido
bi-acrilamidoacético para la reticulación. Rendimiento: 5,7 g
= 71,7 % del teórico.

GS = 0,12

WUA = 54 %

30 WRV = 14.000 %

SV = 740 %.

1

EJEMPLO 3

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, a excepción de que se utilizan 3,6 g (0,018 moles) de ácido bi-acrilamidoacético para la reticulación. Rendimiento: 5,9 g = 78,4 % del teórico.

5

GS = 0,095

WUA = 66 %

WRV = 6900 %

SV = 920 %

10

EJEMPLO 4

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, a excepción de que se utilizan 1,54 g (0,01 moles) de metileno-bi-acrilamida como agente reticulante. Rendimiento: 5,5 g = 72,2 % del teórico.

15

GS = 0,1

WUA = 55 %

WRV = 3800 %

SV = 980 %.

20

En resumen, la Patente de Invención que se solicita debiera recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25

1. Un procedimiento para la manufactura de polímeros absorbentes que son por lo menos preponderantemente insolubles en agua, pero capaces de hincharse en agua, caracterizado por eterificar el polihidroximetileno en una fase homogénea en una solución acuosa alcalina con un ácido α -halocarboxílico y porque antes, durante o después del proceso de eterificación se realiza otra reacción con un agente reticulante que es polifuncional frente al polihidroximetileno en un medio alcalino.

30

1

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza ácido cloroacético como ácido α -halocarboxílico.

5

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el agente reticulante contiene uno o más grupos acrilamido.

10

4. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza una solución acuosa de NaOH a una concentración de alrededor del 20 al 50 % en peso.

15

5. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la reacción de reticulación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 70 y 90°C aproximadamente.

20

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE POLIMEROS ABSORBENTES.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de ocho páginas mecanografiadas.

25

Madrid, 14 de septiembre 1.976

BERNARDO ENCERRIA

P.D.



30