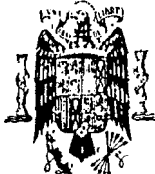


MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

① ES ①① ①② ①③ A1
①④ 461030
①⑤ FECHA DE PRESENTACION
26 JUL 1976

PATENTE DE INVENCION

③① PRIORIDADES ③② NUMERO 708.792	③③ FECHA 26 Julio 1976	③④ PAIS U.S.A.
④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F//301D	④② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA ***
⑤④ TITULO DE LA INVENCION "Método de preparar composiciones insolubles en agua y absorbentes de fluidos acuosos"		
⑦① SOLICITANTE (S) UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 425 Thirteenth Street, N.W., Washington, D.C. 20004, U.S.A.		
⑦② INVENTOR (ES) George Frederick Fanta y William McKee Dornie		
⑦③ TITULAR (ES)		
⑦④ REPRESENTANTE M. Curell Sufiol		

Case F-458
EX-US

POOR
QUALITY

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

por VEINTE años

solicitada en España a favor de UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en 425 Thirteenth Street, N.W., Washington, D.C. 20004, U.S.A., por "Método de preparar composiciones insolubles en agua y absorbentes de fluidos acuosos", con prioridad de la solicitud norteamericana 708.792 de fecha 26 Julio 1976. - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Esta invención se refiere a la preparación de composiciones copoliméricas de injerto saponificadas de harina-poliacrilonitrilo (PAN) que absorben hasta aproximadamente 1.000 veces su peso de agua desionizada y cantidades proporcionalmente grandes de otros fluidos acuosos. - - - -

10. Substancias poliméricas que tienen la capacidad de absorber fluidos acuosos se conocen en la técnica anterior. Por ejemplo, las patentes estadounidenses nos. 3.669.103 y 3.810.468 dan a conocer que una variedad de monómeros pueden ser polimerizados, con reticulación, para

dar absorbentes poliméricos. La reacción de reticulación es de importancia crítica, ya que los polímeros no reticulados son hidrosolubles y por lo tanto no tienen utilidad como absorbentes. - - - - -

5. Sales higroscópicas de metal alcalino de copolímeros saponificados de injerto de almidón granular-PAN se dan a conocer en la patente estadounidense nº 3.661.815. En esta patente, se polimeriza por injerto el almidón en el estado granular, y se realiza la saponificación en un medio que
10. contiene alcohol para obtener un absorbente insoluble granular. La patente estadounidense nº 3.932.322 da a conocer una mezcla de la composición de la patente estadounidense nº 3.661.815 con sílice ahumado de alúmina. Esta mezcla exhibe una tasa incrementada de absorción de fluido y una
15. tendencia disminuida a desintegración a polvo. - - - - -

- Se dan a conocer sales higroscópicas de metal alcalino de copolímeros de injerto de almidón gelatinizado-PAN saponificados en la patente estadounidense nº 3.935.099, incorporada en la presente por referencia. En dicha patente,
20. se gelatiniza el almidón por calentamiento en agua con anterioridad a la polimerización por injerto; también, el copolímero de injerto se saponifica en agua para dar una dispersión viscosa de partículas de microgel altamente hinchadas pero todavía insolubles. Contrariamente a la composición absorbente de la patente estadounidense nº 3.661.815, la com-
- 25.

posición de la patente estadounidense nº 3.935.099 puede ser
usada para formar una película continua que tiene una absor-
bencia desacomunadamente elevada frente a fluidos acu-
sos. Además, esta tendencia de formar película permite re-
vestir una variedad de sustratos con películas delgadas de
la composición absorbente y de esta forma conduce a nume-
ros dramáticos de las absorbencias de fluidos de los subs-
tratos. - - - - -

5.

La finalidad de esta invención es preparar absor-
bentes copoliméricos de injerto que absorben cantidades de
agua substancialmente mayores que los conocidos en la técni-
ca anterior y para preparar estos polímeros de absorbencia
ultraelevada a partir de sustratos poco costosos utilizan-
do procedimientos simples y económicos. Se ha encontrado
que el acrilonitrilo puede ser polimerizado por injerto so-
bre una harina de cereales relativamente poco costosa y el
copolímero por injerto resultante de harina-PAN pueda sopo-
nificarse con alcalies para dar una composición polimérica
que absorberá hasta unos 3.000 veces su peso de agua desio-
nizada. Una composición absorbente preparada de modo simi-
lar a partir de almidón absorberá únicamente unos 800-900
veces su peso de agua desionizada. Estas composiciones ab-
sorbentes son útiles para reducir el contenido en agua de
emulsiones y dispersiones, para revestir sustratos a fin
de incrementar su capacidad de retención de agua, para la
solidificación de desechos líquidos, y como agentes espesan

10.

15.

20.

25.

tes para sistemas nuevos. - - - - -

5. Las harinas que se producen por molturación a partir de los cereales comunes, tales como maíz y trigo, contienen típicamente aproximadamente un 85% de almidón y un 10% de proteína, siendo el resto grasa, fibras y cenizas. Dado que la harina comprende principalmente almidón, podría esperarse que el comportamiento químico de la harina sería bastante similar al del almidón. - - - - -

10. Es bien sabido que el almidón no modificado en el estado granular es insoluble en agua a la temperatura ambiente. También es sabido que cuando se calienta una suspensión acuosa de almidón granular no modificado, los gránulos de almidón reversiblemente absorben agua con un hinchamiento limitado y entonces, a una temperatura definida, típicamente unos 70°C, los gránulos experimentan irreversiblemente un hinchamiento rápido repentino. A medida que se aumenta la temperatura por encima de unos 70°C, los gránulos se hinchan más y se rompen, y se solubiliza un porcentaje más elevado de almidón hasta que, a una temperatura de unos 20. 80°-100°C, se obtiene una dispersión viscosa sin grumos. Se denominará el almidón en esta forma almidón gelatinizado. Dado que la harina contiene principalmente almidón, se aplicarán las expresiones "granular" y "gelatinizada" también a la harina. Durante la gelatinización de la harina, se disuelve parcialmente también el componente proteico. Las ex- 25.

preñones tales como "hidrosoluble", "insoluble en agua", "solubilizado", etc., tal como se usan en esta memoria se definen en la presente como inclusivos del estado de ser aparentemente solubles o altamente dispersos. - - - - -

5. Cualquiera harina que contenga almidón puede utilizarse como sustrato en la presente invención. Puede ser harina granular o gelatinizada, blanqueada o sin blanquear, integral (con toda su grasa) o desgrasada. Se prefieren las harinas que contienen más de un 75% de almidón, y particularmente las harinas de grano de cereal. Las harinas gelatinizadas producen productos con absorbentes superiores a los productos derivados de sus homónimos granulares. Las harinas de cereales también son útiles en la invención y se entenderá en toda la memoria que son las equivalentes de las harinas de trigo y pueden ser substituidas en su lugar.
10. Ejemplos de sustratos, sin limitación a estos citados, son la harina de maíz amarillo, la harina de maíz pregelatinizada y blanqueada, harina de trigo blando y harina de maíz integral triturado. - - - - -
- 15.

20. Los copolímeros de injerto de almidón que contienen poliacrilonitrilo (PAN) son bien conocidos en la técnica anterior y los distintos métodos utilizados para sintetizar estos copolímeros de injerto han sido repasados por Fanta, Block and Graft Copolymerization, (Copolimerización por bloques e injerto), R. J. Ceresa, editores John Wiley
- 25.

and Sons, 1973, Capítulo 1. En esta obra, se considera la influencia de tales variaciones como el tipo de iniciador utilizado, el tipo de pretratamiento del almidón, el tipo de medios de polimerización utilizados, cantidades de monómero utilizadas, y similares sobre las composiciones poliméricas de injerto de almidón. Los copolímeros de injerto preparados a partir de proteínas también son conocidos en la técnica anterior Wall y otros, J. Polym. Sci. C, 24: 159 (1968). Además los procedimientos, condiciones de reacción, materiales y proporciones de las etapas de polimerización, saponificación y aislamiento utilizados en la patente estadounidense nº 3.935.099 son aplicables a la presente invención, salvo que ahora se utiliza harina en lugar del almidón. Estas etapas de preparación se describen brevemente a continuación. - - - - -

Si bien el acrilonitrilo (AN) es el monómero preferido, queda entendido que el metacrilonitrilo es equivalente al monómero de acrilonitrilo especificado en las reivindicaciones. La relación en peso preferida entre harina y PAN es del orden de 60:40 hasta 40:60; no obstante, queda entendido que los copolímeros de injerto con relaciones fuera de esta gama hasta 75:25 y tan bajas como 25:75 también funcionarían como absorbentes y también exhibirían las propiedades deseadas reivindicadas en la presente invención, si bien quizá en grado diferente. A continuación se denominará el producto de polimerización un copolímero de injerto de sustrato que contiene almidón y poliacrilonitrilo, o sim

plamente SCS-PAN. - - - - -

5. El iniciador de polimerización preferido es un sistema de nitrato amónico óxido -ácido nítrico. No obstante, otros sistemas iniciadores apropiados, tales como el sistema de reducción-oxidación de sulfato ferroso-peróxido de hidrógeno, irradiación con cobalto-60 u otros serán conocidos por los técnicos en la materia. + + + + +

10. La saponificación del copolímero de injerto SCS-PAN se realiza en agua con cualquier hidróxido de metal alcalino, preferentemente hidróxido sódico o hidróxido potásico. También sería evidente usar el hidróxido amónico, preferentemente en combinación con un hidróxido de metal alcalino. La relación molar preferida entre el alcali y el grupo repetitivo AN en PAN es del orden de 0,6:1 hasta 1:1, si bien relaciones molares entre los límites de 0,1:1 hasta 7,2:1 también provocarían la saponificación. Las saponificaciones se realizan preferentemente en agua, si bien es evidente que mezclas que contienen agua, tales como etanol-agua, pueden utilizarse también. Se pone el copolímero de injerto en contacto con una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino durante 1 a 3 horas, a una temperatura de 90-100°C. Pueden utilizarse temperaturas más elevadas también, si se realizan las saponificaciones en autoclave. La saponificación convierte los sustituyentes nitrilo en el PAN en una mezcla de carboxamida y carboxilato de metal alcalino, cuya relación es típicamente del orden de 1:2, pero que puede va-

15.

20.

25.

riar con las condiciones. El copolímero de injerto saponifi-
cado (SOS-HPAN) es hidrosoluble entre unos límites de pH de
aproximadamente 5 a 12. - - - - -

5. Si bien las composiciones absorbentes citadas en
los ejemplos se aislan por diálisis seguida de secado a pe-
lícula a temperatura ambiente, es evidente que cualquiera
de los métodos de aislamiento conocidos en la técnica ante-
rior incluidos los de la patente estadounidense nº 3.935.099
pueden utilizarse. Estos métodos son precipitación en alcohol,
10. secado en tambor, liofilización, secado por pulverización y
secado instantáneo. El SOS-HPAN seco es insoluble en agua y
tiene un contenido en humedad preferentemente del orden de
aproximadamente 1 a 15% en peso. - - - - -

Las composiciones copoliméricas absorbentes saponi-
15. ficadas de injerto de almidón-PAN conocidas en la técnica an-
terior tienen típicamente valores de absorbencia frente al
agua desionizada del orden de 800-1.000 g por gramo de poli-
mero, cuando se gelatiniza el almidón antes de la polimeriza-
ción de injerto. Se ha confirmado esta gama preparando una
20. composición de control a partir de almidón gelatinizado de
acuerdo con la patente estadounidense nº 3.935.099 siguiendo
el procedimiento del Ejemplo 1 de la presente solicitud, y
utilizando el almidón en lugar de la harina. El copolímero de
injerto almidón-PAN exhibió un valor de absorbencia de 820
25. (Tabla I). Las composiciones copoliméricas saponificadas ab-
sorbentes de injerto de almidón-PAN preparadas a partir de al-
midón granular por el mismo procedimiento típicamente absor-

ben unos 300 gramos de agua por gramo de polímero (Tabla I).

5. Absorbencias de agua superiores a 1.000 gramos por gramo de polímero se han obtenido a partir de copolímero de injerto de almidón gelatinizado sólo utilizando técnicas especiales y a menudo complejas. Por ejemplo, la patente estadounidense nº 3.935.099 describe una composición copolimérica saponificada de injerto de almidón-PAN que se aisló, purificó y secó en la forma de ácido carboxílico y luego se envió súeltamente en una columna. Cuando se hizo pasar amoníaco gaseoso por la columna, se convirtió la composición a la forma de carboxilato amónico que absorbió 1.300 g de agua y 80 g de orina sintética por gramo de polímero. * * * * *

10. La patente estadounidense nº 3.935.099 también describe una composición polimérica saponificada de injerto de almidón-PAN que se dispersó en agua a una concentración de 1% de sólidos, se saponificó a 20K Hz durante aproximadamente 1 hora para reducir la viscosidad de 30.000 centipoises a 30 centipoises, y finalmente se dejó secar en forma de película. Cuando se calentó la película en un horno de vacío durante 30 minutos a 160°C, se obtuvo una composición absorbente que absorbió 2.000 g de agua desionizada por gramo de polímero.

15. Vistas las técnicas difíciles y complicadas utilizadas para preparar estas composiciones absorbentes ultraleves, se vio sorprendentemente que podrían conseguirse fácilmente absorbencias de agua desionizada por lo menos tan elevadas como unos 2.700 g y hasta unos 3.000 g por gramo de polímero simplemente utilizando harina gelatinizada en lugar

20.

25.

5. del almidón gelatinizado en la reacción de polimerización por injerto. También se vio sorprendentemente que la harina de maíz amarillo granular produjo una composición absorbente que absorbió 900 g de agua por gramo de polímero, en comparación con los 300 g por gramo de una composición preparada de modo similar a partir de almidón de maíz. Se resumen las propiedades de la presente composición absorbente en la Tabla I.

10. Dado que la proteína es el segundo componente más abundante en la harina, era lógico suponer que las absorbencias ultraselevadas observadas se deben a la polimerización por injerto sobre el constituyente proteico seguido por saponificación alcalina. No obstante, cuando se intentó polimerizar por injerto AN sobre una muestra de gluten de trigo, no se observó polimerización por injerto bajo las condiciones de reacción utilizadas para preparar los copolímeros de injerto de harina. Además, el tratamiento del gluten sin reacción que se aisló de la reacción de injerto, con hidróxido sódico bajo las mismas condiciones utilizadas para saponificar los copolímeros de injerto harina-PAN produjo un producto con absorbencia insignificante. - - - - -

15.

20.

25. El fracaso de la preparación de una composición absorbente a partir de proteína, que constituye aproximadamente un 10% de la harina, y la absorbencia disminuida de una composición derivada de almidón, que constituye aproximadamente 85% de la harina, demuestran que las absorbencias ultraselevadas de las presentes composiciones no son simplemente las sumas de las absorbencias de las composiciones derivadas de los

dos componentes principales de la harina. Así, las absorben-
cias ultrasleavadas observadas son inesperadas e impredecibles
a partir de la técnica anterior. Una aplicación importante pa-

5.

ra estas composiciones poliméricas absorbentes es la reduc-
ción del contenido en agua de emulsiones, suspensiones y dis-
persiones. Por ejemplo, cuando se mezcló una muestra de le-
che descremada que contiene 9,9% de sólidos con un 1% en pe-
so de absorbente y se dejó reposar la mezcla durante 30 minu-
tos y luego se tamizó para eliminar el polímero absorbente

10.

hinchado por el agua, el contenido en sólidos de líquido sin
absorber aumentó a 13,3%. - - - - -

Otra aplicación importante es el reventimiento de
distintos sustratos para aumentar su capacidad de retención
de agua. Por ejemplo, cuando se secó sobre una muestra de
avena un 1% en peso de polímero absorbente, una muestra de 5
15. granos de la avena revestida absorbió 4,65 g de agua en com-
paración con los 1,25 g de agua correspondientes a 5 g de ha-
rina sin revestir. - - - - -

20.

Otra aplicación para estos polímeros absorbentes es
la solidificación de cienos de aguas residuales y otros mate-
riales de desecho para facilitar su manipulación y secado.
Por ejemplo, cuando se mezclaron cienos de aguas residuales
municipales, que contenían un 1,45% en sólidos con polímero
absorbente a una concentración de 1,65 partes de polímero

25.

por 100 partes de cienos, se solidificaron los cienos en una
masa que podría llevarse fácilmente en camiones o transportar-
se de otra forma sin bombear. - - - - -

- Otra aplicación para estos polímeros absorbentes es como agentes espesantes para sistemas acuosos. Si bien las películas o partículas de estas composiciones absorbentes retienen su integridad mientras se hinchan y embeben el agua, es evidente que una película o partícula que ha embebido hasta 3.000 veces su peso de agua poseerá poca resistencia y por lo tanto se reducirá con mayor facilidad a una dispersión deseablemente sin grumos que otra película o partícula que ha absorbido sólo unos cuantos centenares de veces su peso de agua. Los productos de absorción ultrasleada de la presente invención así son particularmente muy bien adaptados para su uso como agente espesante. Además, dado que las composiciones poliméricas absorbentes se hinchan rápidamente pero no acaban de disolverse, no demuestran la tendencia indeseable de formar grumos hidratados por tensioactivo, que son tan prevalentes en los espesantes de la técnica anterior.
- 5.
- 10.
- 15.

- Otros usos dados a conocer en la patente estadounidense nº 3.935.099 para el almidón-PAN saponificado, tales como el atrapamiento e inmovilización de enzimas, se prevén para los polímeros absorbentes de la presente invención. Hay también otras numerosas aplicaciones para estos absorbentes copoliméricos de injerto de harina que no se relacionan específicamente pero que serán evidentes a los técnicos en la materia. - - - - -
- 20.

- Los ejemplos que siguen se destinan únicamente a ilustrar aún más la invención y no es la intención de limitar
- 25.

el alcance de la invención que se define en las reivindicaciones. - - - - -

EJEMPLO 1

5. A. Se cargó un matraz para resinas de 500 ml con 10,0 g (sobre base seca) de harina de trigo amarillo (contenido en humedad: 12,2%) y 167 ml de agua. Se calentó la lechada agitada en baño maría durante 30 minutos a 85°C para efectuar la gelatinización mientras se permitió burbujearse una corriente lenta de nitrógeno a través de la dispersión.

10. Se enfrió la dispersión a 25°C, y se añadió 15,0 g de acrilonitrilo seguido después de unos 30 segundos por una solución de 0,338 g de nitrato amónico cérico disueltos en 3 ml de 1N ácido nítrico. La mezcla de reacción se agitó bajo nitrógeno durante 2 horas a 25-27°C, mientras se controló la

15. reacción exotérmica con un baño de hielo. Se añadió hidróxido sódico diluido para dar un pH de 7, y se añadió 200 ml de etanol. Se retiró el copolímero de injerto por filtración, se lavó con etanol y se secó durante la noche en un horno de vacío a 60°C. El rendimiento era 21,2 g, correspondiente

20. a una adición de un 52,8%. - - - - -

B. Se calentó una mezcla de 1,0 g de copolímero de injerto y 20 ml de 0,5N hidróxido sódico en un erlenmeyer de 25 ml durante 10-15 minutos, sobre baño maría hasta que la mezcla se volvió roja y se espesó bastante para evitar su sedimentación en el reposo. Entonces se colocó el matraz en

25.

5. un horno a 95°-100°C durante 2 horas. Se diluyó la mezcla de reacción de color amarillo claro con unos 400 ml de agua y se dializó frente a agua destilada hasta que el pH de la dispersión era de 7,1. Entonces se vertió la dispersión en una bandeja de "Teflon" y se sacó a una película delgada en un horno de aire forzado a 30°-35°C. - - - - -

10. C. Se pesó exactamente una parte de 1,2 mg de la película secada en aire y se añadió a 50 ml de agua desionizada. Se dejó reposar la mezcla durante 30 minutos y luego se separó el polímero hinchado del exceso de agua por tamizado a través de una criba torada de malla 325 que tenía 4,8 cm de diámetro. Se dejó escurrirse el polímero en la criba durante 20-30 minutos y entonces se pesó la criba para determinar el peso del gel hinchado por agua (3,17 g). Se calculó una absorberencia de 2.640 g de agua por gramo de polímero (Tabla I). - - - - -

20. Se añadió una porción de 74,9 mg de la película secada en aire a 50 ml de una solución de orina sintética preparada a partir de 0,64 g de CaCl_2 , 1,14 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 8,20 g de NaCl , 20,0 g de urea y 1.000 ml de agua. Se dejó reposar la mezcla durante 30 minutos, se cribó a través de la criba de malla 325 y se dejó escurrir durante 10 minutos. Se calculó una absorberencia de orina sintética de 57 g por gramo de polímero a partir del peso del polímero hinchado retenido en la criba (Tabla I). - - - - -

25.

EJEMPLO 2

Se cargó un matras para resinas de 500 ml con 10,0 g (sobre base seca) de harina de trigo amarillo granular (contenido en humedad: 12,2%) y 167 ml de agua, y se purgó la lechada agitada con una corriente lenta de nitrógeno a 25°C durante una hora. Se añadió acrilonitrilo (15,0 g) seguido después de unos 30 segundos por una solución de 0,338 g de nitrato amónico cárico en 3 ml de 1N ácido nítrico. Se agitó la mezcla de reacción bajo nitrógeno durante 2 horas a 25°-27°C, mientras se controlaba la reacción exotérmica con baño de hielo y entonces se elaboró siguiendo el Ejemplo 1A. El rendimiento de copolímero de injerto era de 16,7 g, que corresponde a una adición de 40,1%. - - - - -

Entonces se realizó la saponificación del copolímero de injerto con hidróxido sódico siguiendo el Ejemplo 1B. Cuando se ensayó por un método similar al del Ejemplo 1C, el polímero de injerto saponificado absorbió 900 g de agua y 32 g de orina sintética por gramo de polímero (Tabla I). - - - -

EJEMPLO 3

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2, con la salvedad de que se utilizó una harina de maíz pregelatinizada y blanqueada (contenido en humedad: 8,25%). El rendimiento de copolímero de injerto era de 23,5 g, que corresponde a una adición del 57,5%. - - - - -

5. Se realizó la saponificación del copolímero de injerto según el Ejemplo 1B. Cuando se ensayó por un método similar al del Ejemplo 1C, el copolímero de injerto saponificado absorbió 2,670 g de agua y 76 g de orina sintética por gramo de polímero (Tabla I). - - - - -

EJEMPLO 4

10. Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, con la salvedad de que se utilizó harina de trigo blando (contenido en humedad: 14,9%). El rendimiento de copolímero de injerto era de 21,0 g, que corresponde a una adición del 52,3%. -

15. Se realizó la saponificación del copolímero de injerto siguiendo el Ejemplo 1B. Cuando se ensayó por un método similar al del Ejemplo 1C, el copolímero de injerto saponificado absorbió 2.060 g de agua y 44 g de orina sintética por gramo de polímero (Tabla I). - - - - -

EJEMPLO 5

20. Se cargó un matras para resinas de 500 ml con 10,0 g (sobre base seca) de harina de maíz molida integral (contenido en humedad: 8,4%) y 167 ml de agua, y se calentó la lechada hasta 85°C y se enfrió a 25°C según el Ejemplo 1. Se añadió acrilonitrilo (15,0 g) seguido después de unos 30 segundos de una solución de 0,338 g de nitrato amónico cérico en 3 ml de 1N ácido nítrico. Dado que no había reacción aparente después de agitar durante 30 minutos a 25°C, se añá

5. dió una segunda porción de 0,338 g de nitrato amónico cérico en 3 ml de 1N ácido nítrico. Ahora tuvo lugar una reacción exotérmica. Se agitó la mezcla bajo nitrógeno durante una hora y media adicional a 25°-27°C y se aisló el copolímero de injerto siguiendo el Ejemplo 1. El rendimiento de copolímero de injerto era de 17,2 g que corresponde a una adición de 41,8%. - - - - -

10. La saponificación del copolímero de injerto se realizó siguiendo el Ejemplo 13. Cuando se ensayó por un método similar al del Ejemplo 10, el copolímero de injerto saponificado absorbió 1.890 g de agua y 39 g de orina sintética por gramo de polímero (Tabla I). - - - - -

EJEMPLO 6

15. Se cargó un matraz para resina de 500 ml con 10,0 g (sobre base seca) de gluten de trigo (contenido en humedad: 7,0%) y 167 ml de agua y se calentó la lechada a 85°C y se enfrió a 25°C siguiendo el Ejemplo 1. Se añadió acrilonitrilo (15,0 g) seguido, después de aproximadamente 1 minuto, de una solución de 0,338 de nitrato amónico cérico en 3 ml de 20. 1N ácido nítrico. Después de agitar la mezcla durante 15-20 minutos, sin aparente reacción, se añadió 1N ácido nítrico para ajustar el pH de 2,6 a 1,9 y se añadió una segunda porción de 0,338 g de nitrato amónico cérico en 3 ml de 25. ácido nítrico. Después de agitar la mezcla durante 1 hora y 40 minutos más sin aparente reacción, se aisló el producto de

reacción siguiendo el Ejemplo 1. El rendimiento era 9,4 g de gluten de trigo aparentemente sin reaccionar. El análisis por infrarrojos no mostró absorción de nitrilo. - - - - -

5. Se trató una porción de 1,0 g del gluten de trigo sin reaccionar con hidróxido sódico bajo las condiciones de saponificación descritas en el Ejemplo 1B. Cuando se ensayó por un método similar al Ejemplo 1C, el gluten de trigo tratado con alcalí seco absorbió una cantidad insignificante de agua. - - - - -

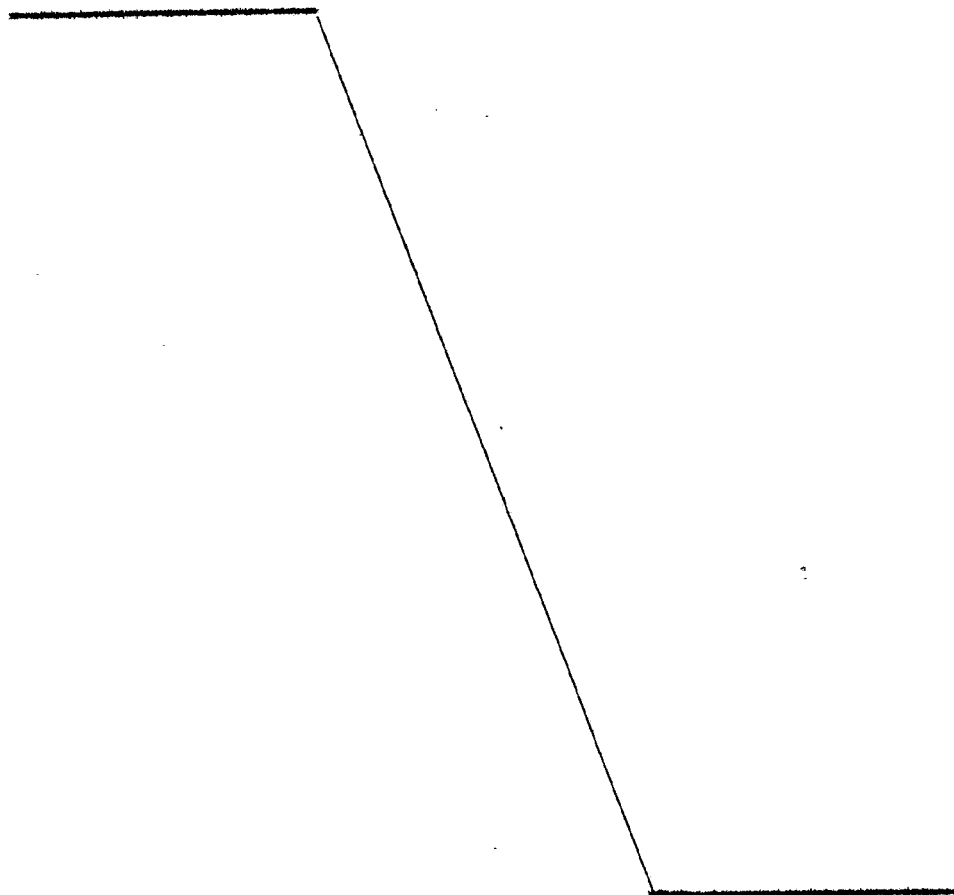


Tabla I

<u>Ensayo</u>	<u>Substrato</u>	<u>Pretratamiento</u>	<u>% Adición</u>	<u>Absorbencia de productos saponificados g./g.</u>	
				<u>Agua</u>	<u>orina sintética</u>
Control	Almidón de maíz (control)	Gelatinizada a 85° C.	59	820	40
Control	Almidón de maíz (control)	Granular	55	298	28
Ejemplo 1	Harina de maíz amarillo	Gelatinizada a 85° C.	53	2640	57
Ejemplo 2	Harina de maíz amarillo	Granular	40	900	32
Ejemplo 3	Harina de maíz para gelatinizada blanca queada	No se coció más	58	2670	76
Ejemplo 4	Harina de trigo blando	Gelatinizada a 85° C.	52	2060	44
Ejemplo 5	Harina de maíz molido integral	Gelatinizada a 85° C.	42	1890	39

EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra la utilidad de los presentes polímeros absorbentes para el revestimiento de distintos substratos para aumentar su capacidad de retención de agua.-

5. Se preparó una dispersión de 0,10 g de la composición polimérica absorbente del Ejemplo 1B en 10 ml de agua y se mezcló 10,0 de arena en la dispersión viscosa. Se dejó secar al aire la mezcla resultante. Se pesó una porción de 5,0 g de la arena revestida en un pequeño vaso, y se añadió agua desionizada hasta no absorber más agua. La cantidad de agua absorbida por la arena revestida es de 4,65 g en comparación con 1,26 g de agua correspondiente a una muestra de 5,0 g de arena sin revestir. - - - - -

EJEMPLO 8

15. Este ejemplo ilustra la utilidad de los presentes polímeros absorbentes para concentrar emulsiones o dispersiones acuosas. - - - - -

20. Se mezcló una muestra de 10 ml de leche descremada que contenía 9,9% de sólidos con 0,10 g de la composición polimérica absorbente del Ejemplo 1B y se dejó reposar la mezcla durante 30 minutos. Se separó el líquido sin absorber por tamizado a través de una criba de malla 325. El líquido sin absorber contenía 13,3% de sólidos. - - - - -

EJEMPLO 9

Este ejemplo ilustra la utilidad de los presentes polímeros absorbentes para solidificar cienos de aguas residuales y otros materiales de desecho para facilitar su manipulación. - - - - -

5.

Se añadió en porciones en la composición polimérica absorbente del Ejemplo 1B a una muestra pesada de cienos de aguas residuales municipales que contenían 1,45% de sólidos y tenían un pH de 6,7. A una concentración de 1,65 partes de polímero absorbente por 100 partes de cienos, en peso, se solidificaron los cienos para formar una masa gelatinosa de cuerpo pesado que podría transportarse fácilmente en camiones o de otra forma sin bombeo. - - - - -

10.

EJEMPLO 10

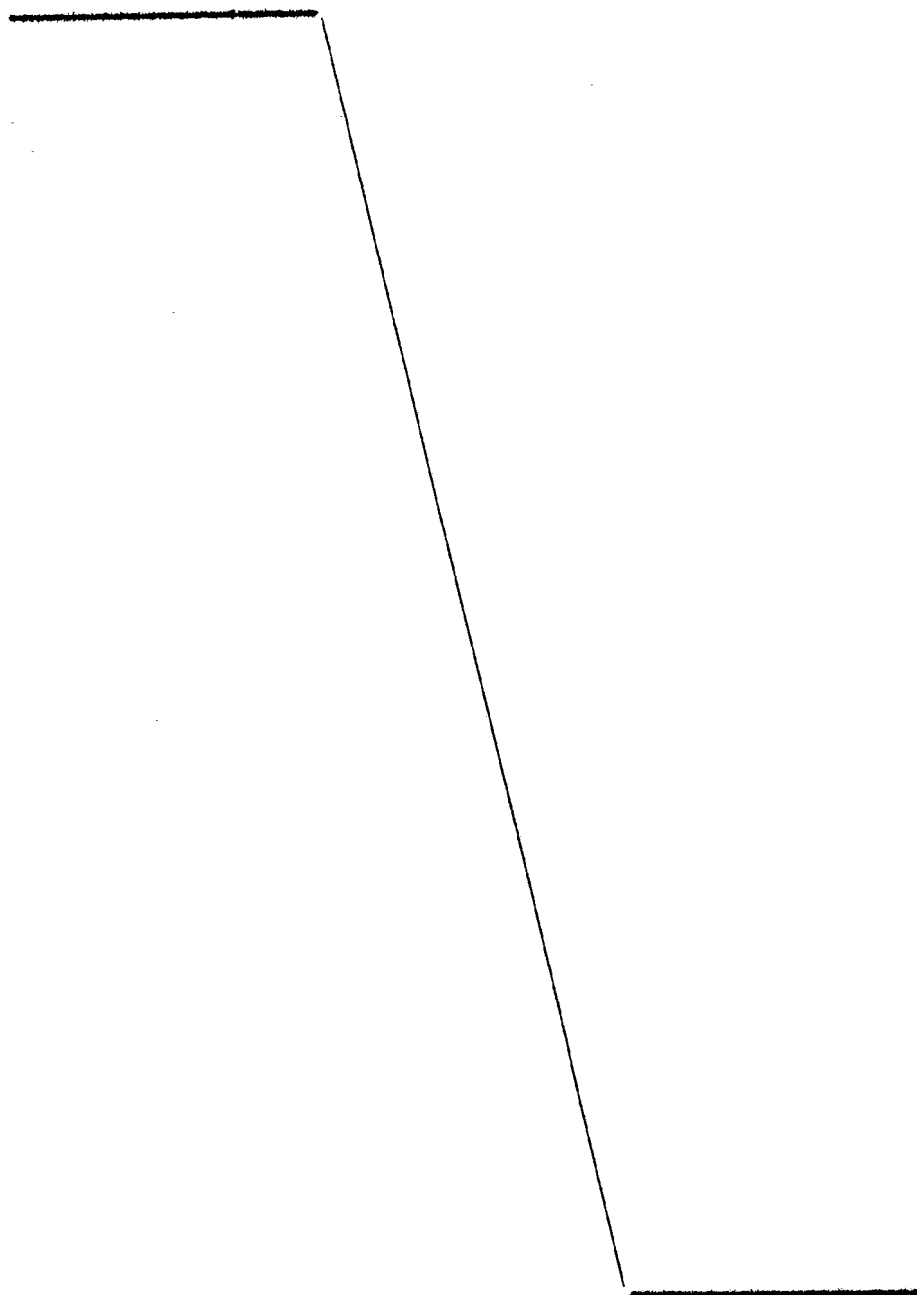
Este ejemplo ilustra la utilidad de los presentes polímeros absorbentes como agentes espesantes para sistemas acuosos. - - - - -

15.

Se preparó una dispersión al 1% en grumos de la composición absorbente del Ejemplo 5 añadiendo 0,50 g de polímero a 50 ml de agua y agitando la mezcla suavemente con una espátula. La viscosidad Brookfield de la dispersión era de 1.340 centipoises a 12 r.p.m., y de 1.400 centipoises a 30 r.p.m. - - - - -

20.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

1.- Método de preparar composiciones insolubles en agua y absorbentes de fluidos acuosos, caracterizado por que comprende las etapas siguientes: - - - - -

5. a. polimerizar por injerto el acrilonitrilo sobre un sustrato que contiene almidón para formar un copolímero de injerto de sustrato que contiene almidón-poliacrilonitrilo (SCS-PAN), en el que se escoge el sustrato que contiene almidón del grupo consistente en harinas, y porque la relación de peso entre dicho sustrato y dicho acrilonitrilo se encuentra dentro de los límites de 75:25 hasta 25:75; - - -

10. b. saponificar el copolímero de injerto SCS-PAN de la etapa (a) en una lechada acuosa, con un alcalí en cantidades tales que la relación molar entre el alcalí y el grupo repetitivo de acrilonitrilo de dicho copolímero de injerto SCS-PAN se encuentra entre los límites de aproximadamente 0,1:1 hasta aproximadamente 7:1 para formar un copolímero de injerto saponificado hidrosoluble (SCS-HPAN); y - - -

15. c. secar dicho SCS-HPAN hidrosoluble de la etapa (b) a un nivel de humedad dentro de los límites de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 15% de agua en peso, con lo que se hace que dicho SCS-HPAN se haga insoluble en agua. -

20. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación de peso entre dicho sustrato que con-



tiene almidón y dicho acrílonitrilo es del orden de 60:40 hasta 40:60. -----


5. 3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho sustrato que contiene almidón comprende almidón granular. -----

4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho sustrato que contiene almidón comprende almidón gelatinizado. -----

10. 5.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho sustrato que contiene almidón se escoge del grupo consistente en harina de maíz amarillo, harina de maíz pregelatinizada y blanqueada, harina de trigo blando y harina de maíz molido integral. -----

15. 6.- Método según la reivindicación 1, para la preparación de composiciones absorbentes de fluidos acuosos que comprenden sales alcalinas insolubles en agua de copolímeros saponificados de injerto de sustrato que contiene almidón-poliacrílonitrilo (SOS-HPAN), caracterizado porque dicho sustrato que contiene almidón se escoge del grupo consistente en harinas, y porque la relación de peso entre dicho sustrato y dicho acrílonitrilo se encuentra entre los límites de 75:25 a 25:75, y porque además se actúa de modo que dichos copolímeros de injerto SOS-HPAN sean sólidos insolubles en agua capaces de absorber hasta aproximadamente 3.000 partes

20.



de agua en peso por parte de dichos sólidos insolubles en
agua. -----

7.- "MÉTODO DE PREPARAR COMPOSICIONES INSOLUBLES
EN AGUA Y ABSORBENTES DE FLUIDOS ACUOSOS". -----

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la
presente memoria que consta de veinticinco hojas foliadas y
mecanografiadas por una sola de sus caras

MADRID 26 JUL. 1977

P.A. M. CURELL SUÑOL

M. Curell Suñol

~~X~~

maf/mcm.