

20 NOV. 1973

ES

11	NUMERO	10	A 1
21	462.949		
22	FECHA DE PRESENTACION		
	5.10.1977		



ESPAÑA.

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	796,914		16.5.77		Estados Unidos

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08F		

63	TITULO DE LA INVENCION
	UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UNA COMPOSICIÓN POLIMÉRICA.

71	SOLICITANTE (S)
	THE B.F. GOODRICH COMPANY

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	500 South Main Street - Akron, Ohio 44318 - Estados Unidos -

72	INVENTOR (ES)
	David Chantrill Spaulding, de nacionalidad estadounidense.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

RESUMEN DE LA INVENCION

1
5
10
Los filmes flexibles, fibras y similares de (1) sales potásicas, amónicas y amínicas de ácidos carboxílicos copolimerizables insaturados, por lo menos un éster acrilato o metacrilato de alquilo donde el grupo alquilo contiene de 10 a 30 átomos de carbono y por lo menos un acrilato o metacrilato de alquilo donde el grupo alquilo contiene de 1 a 9 átomos de carbono, un nitrilo o amida acrílico o metacrílico opcionalmente con una pequeña cantidad de agente reticulante y (2) un glicol alifático, absorben rápidamente y retienen grandes cantidades de agua y fluídos iónicos y son útiles en artículos no tejidos de un solo uso.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15
La patente estadounidense 3.915.921 describe copolímeros de monómeros de ácidos carboxílicos insaturados con un éster acrilato de alquilo donde el grupo alquilo contiene alrededor de 10 a 30 átomos de carbono, que son eficaces espesantes del agua.

20
25
30
Copolímeros mejorados que contienen alrededor de 40 a 87 % en peso de monómeros de ácidos carboxílicos copolimerizables insaturados, alrededor de 3 a 20 % en peso de por lo menos un éster acrilato de alquilo donde el grupo alquilo contiene de 10 a 30 átomos de carbono y alrededor del 5 al 30 % en peso de por lo menos un éster acrilato de alquilo donde el grupo alquilo contiene de 1 a 9 átomos de carbono, opcionalmente con una pequeña cantidad de un agente reticulante comonómero, absorben rápidamente y retienen grandes cantidades de agua y también absorben y retienen los fluídos acuosos iónicos. Para uso en muchos artículos no tejidos de un solo uso, donde estos absorbentes son

1 útiles, estos materiales se encuentran preferiblemente en
forma de filmes o fibras. Debido a la elevada Tg de estos
materiales poliméricos, es difícil extruirlos en forma de
5 fibras o filmes. Además, los filmes obtenidos por prensado
a partir de polvos requieren elevadas temperaturas, son
frágiles y quebradizos y su velocidad inicial de absorción
de agua es reducida.

10 En la patente estadounidense 3.236.685 se describen
revestimientos poliméricos para el tratamiento de materia-
les filamentosos de carácter hidrófobo con objeto de comu-
nicarles un acabado duradero, antiestático y antiensucia-
ble, mediante un procedimiento que consiste en recubrir
15 primero el artículo con un ácido polibásico polimérico y
secar el revestimiento y después aplicar un epóxido o po-
liol para formar un revestimiento insoluble hidrófilo con
propiedades antiestáticas y antisuciedad y después calen-
tar para conseguir la reticulación. Los poliepóxidos con-
20 tienen dos o más grupos epoxi y deben presentar un peso
equivalente epoxi inferior a 1000. Son típicos los trigli-
céricos epoxidados y los epoxipoliéteres de fenoles poli-
hídricos. Entre los polioles típicos se encuentran el pen-
taeritritol, trimetilolpropano, sorbitol, glicerina, poli-
(oxialquilen)glicoles y similares. La patente estadouniden-
25 se 2.838.421 describe un adhesivo que es una mezcla de un
ácido polivinilcarboxílico y un compuesto hidroxipolialqui-
lénico compatible como el polietilenglicol de peso molecu-
lar de 400 a 1000, utilizado en proporciones de 140 a 160
partes en peso por 100 partes en peso de ácido poliacríli-
30 co y 2-etil-1,3-hexanodiol en proporciones de 200 partes

1 por 100 partes de ácidos poliacrílicos. Preferiblemente es
tas composiciones contienen un compuesto reticulante que
es un compuesto epoxi polifuncional obtenido en la reacción
de bisfenol A y epiclorhidrina. En la patente estadounidense
5 se 2.702.796 se describen aprestos textiles que contienen
un ácido poliacrílico parcialmente neutralizado. Estas com-
posiciones requieren ácido polimetacrílico, un plastifican-
te y un compuesto lubricante. La neutralización no puede
ser completa y preferiblemente se realiza a un pH superior
10 a 6, por ejemplo con hidróxido sódico, fosfato trisódico,
morfolina y similares. Entre los plastificantes se encuen-
tran el etilenglicol, glicerol o sorbitol que es el prefe-
rido debido a sus superiores propiedades. El cuarto compo-
nente requerido es un lubricante emulsionable, un condensa-
15 do polioxietilénico de un compuesto orgánico alifático
liófilo que contiene como mínimo tres grupos oxietileno
como porción hidrófila y uno o más radicales hidrocarbonados
que forman la porción lipófila y contienen de 12 a 18 áto-
mos de carbono. La patente indica que, para obtener los me-
20 jores resultados, se requiere una cera de elevado punto de
fusión tal como cera de abejas, cera de carnauba y simila-
res.

COMPENDIO DE LA INVENCION

25 Las sales potásicas, amónicas y amínicas de copolíme-
ros que contienen alrededor de 40 a 87 % en peso de monó-
meros de ácidos carboxílicos copolimerizables insaturados,
alrededor de 3 a 20 % en peso de por lo menos un éster acrí-
lato o metacrilato de alquilo donde el grupo alquilo con-
tiene de 10 a 30 átomos de carbono y alrededor de 5 a 30 %
30 en peso de por lo menos un nitrilo, amida o éster acríli-

1 cos o metacrílicos, conteniendo el grupo éster de 1 a 9
átomos de carbono, opcionalmente con una pequeña cantidad
de un agente reticulante y conteniendo un glicol alifático
de 4 a 8 átomos de carbono, proporcionan tiras de filmes
5 flexibles, fibras y similares de dichas composiciones que
presentan una rápida y elevada absorción final y retención
del agua y de las soluciones iónicas.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

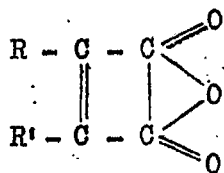
10 De acuerdo con esta invención, los glicoles pueden
ser fácilmente mezclados con los polímeros en polvo para
formar mezclas secas en polvo que pueden ser prensadas o
extruídas en caliente en forma de filmes o fibras. Normal-
mente, más del 30 % del peso de los grupos carboxílicos de
15 los polímeros están neutralizados con amoniaco, un compues-
to potásico o un compuesto amínico para formar grupos
-CO₂M. Las mezclas que contienen hasta alrededor de 150 par-
tes en peso de compuesto glicólico por 100 partes en peso
de polímeros son polvos secos y fluídos, estables, que pue-
den ser prensados a temperaturas de unos 50 a 200°C, prefe-
20 riblemente de 100-150°C, para formar filmes flexibles y
transparentes con un elevado poder de absorción de agua y
de soluciones acuosas iónicas.

25 Los copolímeros de ácido carboxílico monómero y los
ésteres, amidas o nitrilos acrílicos de los tipos y en las
proporciones definidas más adelante, proporcionan una velo-
cidad de absorción del agua y de los fluídos iónicos acuo-
sos, en forma flexible, superior a la de los copolímeros
que no contienen estos comonómeros esenciales en las canti-
dades indicadas u otras sales diferentes de las definidas.
30 Los copolímeros también presentan mejor retención del flui

1 do absorbido en comparación con los polímeros de la técnica anterior. Estos copolímeros se preparan fácilmente por
5 copolimerización de los monómeros esenciales, y opcionalmente otros comonómeros que serán definidos más adelante, mediante sistemas de polimerización por radicales libres. Estos copolímeros presentan unos pesos moleculares prome-
10 dios en peso comprendidos aproximadamente entre 10.000 y más de 1.000.000. Normalmente los pesos moleculares están comprendidos entre 50.000 y 900.000 aproximadamente. Los pesos moleculares de los polímeros reticulados pueden ser más altos.

15 Los monómeros carboxílicos útiles en la producción de los polímeros de esta invención son los ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados que contienen como mínimo un doble enlace olefínico carbono-carbono activado y por lo menos un grupo carboxilo, es decir, un ácido que contiene un doble enlace olefínico que funciona rápidamente en la polimerización debido a su presencia en la molécula de
20 monómero ya sea en la posición alfa-beta con respecto a un grupo carboxilo, es decir $\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{COOH}$, o como parte de un grupo metileno terminal, es decir $\text{CH}_2=\text{C}<$, presente en el copolímero en proporciones del 40 al 87 % del peso del copolímero, aproximadamente. En los ácidos alfa-beta, la estrecha proximidad del grupo carboxilo fuertemente polar a los
25 átomos de carbono del doble enlace ejerce una intensa influencia activante, haciendo que las sustancias que contienen esta estructura sean muy fácilmente polimerizables. La presencia de un grupo metileno terminal en un monómero carboxílico hace que este tipo de compuesto sea mucho más
30

1 fácilmente polimerizable que si el doble enlace se encon-
trara en el centro de la estructura carbonosa. Los ácidos
olefínicamente insaturados de esta clase incluyen materia-
les tan divergentes como los ácidos acrílicos ilustrados
5 por el propio ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido
etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido α -cianoacrílico,
ácido β -metilacrílico (ácido crotónico), ácido α -fenil-
acrílico, ácido β -acriloxipropiónico, ácido sórbico, ácido
 α -clorosórbico, ácido angélico, ácido cinámico, ácido p-clo-
10 rocinámico, ácido β -estirilacrílico (1-carboxi-4-fenilbu-
tadieno-1,3), ácido itacónico, ácido citracónico, ácido
mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido ma-
leico, ácido fumárico y tricarboxietileno. En el sentido
utilizado aquí, el término "ácido carboxílico" incluye los
15 ácidos policarboxílicos y los anhídridos, como el anhídrido
maleico, donde el grupo anhídrido ha sido formado por eli-
minación de una molécula de agua entre dos grupos carboxi-
los situados en la misma molécula de ácido policarboxílico.
El anhídrido maleico y los otros anhídridos útiles aquí
20 responden a la estructura general:



25 donde R y R' están seleccionados entre el grupo formado
por hidrógeno, halógeno y cianógeno ($-\text{C}\equiv\text{N}$) y grupos alqui-
lo, arilo, alcarilo, aralquilo y cicloalquilo tales como
metilo, etilo, propilo, octilo, decilo, fenilo, tolilo,
xililo, bencilo, ciclohexilo y similares.

30 Los monómeros carboxílicos preferidos para uso en es-

1 ta invención, utilizados en proporciones de 40 a 87 % del peso total de los monómeros polimerizados, son los ácidos acrílicos monoolefínicos de estructura general



donde R es un sustituyente seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno, halógeno y cianógeno (-C≡N), radicales alquilo monovalentes, radicales arilo monovalentes, radicales aralquilo monovalentes, radicales alcarilo monovalentes y radicales cicloalifáticos monovalentes. En esta clase se prefieren el ácido acrílico y metacrílico debido a su precio de coste generalmente más bajo, fácil disponibilidad y capacidad para formar polímeros de calidad superior. Otro monómero carboxílico útil es el anhídrido o el ácido maleico.

10

15

Los ésteres acrílicos monoméricos preferidos con grupos alifáticos de cadena larga son derivados de un ácido acrílico representado por la fórmula



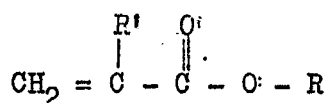
donde R es un grupo alquilo de 10 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 10 a 20 átomos de carbono y R' es hidrógeno o un grupo metilo o etilo, presente en el copolímero en una proporción de alrededor del 2 al 20 % en peso y todavía mejor alrededor del 5 al 15 % en peso. Los ésteres alquilacrílicos superiores representativos son el acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de behenilo y acrilato de melisilo y los correspondientes alquilacrilatos incluidos los metacrilatos, por ejemplo. Las mezclas de dos o tres

25

30

1 o más ésteres acrílicos de cadena larga pueden ser polime-
rizadas con buenos resultados con uno de los monómeros car-
boxílicos para formar las resinas espesantes útiles de es-
ta invención. Son especialmente útiles los metacrilatos
5 donde el grupo alquilo contiene 16 a 21 átomos de carbono,
presentes en proporciones de alrededor del 5 al 15 % del
peso de los monómeros totales. Se han preparado notables
polímeros con 15 ± 5 % en peso de metacrilato de isodecilo,
10 10 ± 3 % en peso de metacrilato de laurilo y 7 ± 3 % en peso
de metacrilato de estearilo.

Los otros ésteres acrílicos también son derivados de
un ácido acrílico, utilizados en proporciones del 5 al
30 % en peso y representados por la fórmula:

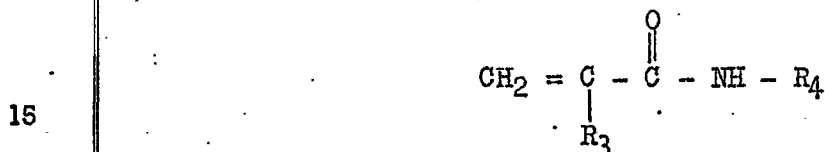


15 donde R es un grupo alquilo, alcoxi, haloalquilo, ciano-
alquilo y similares, de 1 a 8 átomos de carbono y R' es
hidrógeno o un grupo metilo o etilo. Estos ésteres acríli-
cos se encuentran en el copolímero en una proporción del
20 orden del 5 al 30 % en peso y todavía mejor del orden del
5 al 25 % en peso. Entre los acrilatos representativos se
encuentran el acrilato de metilo, acrilato de etilo, acri-
lato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de buti-
25 lo, acrilato de isobutilo, metacrilato de metilo, etacri-
lato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de octilo,
acrilato de heptilo, metacrilato de octilo, metacrilato de
isopropilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de nonilo,
acrilato de hexilo, metacrilato de n-hexilo y similares.

30 Los nitrilos acrílicos, nitrilos α, β -olefínicamente
insaturados útiles en los interpolímeros aquí utilizados,

1 son preferiblemente los nitrilos monoolefínicamente insatu-
rados de 3 a 10 átomos de carbono, como acrilonitrilo, me-
tacrilonitrilo, etacrilonitrilo, cloroacrilonitrilo y simi-
lares. Los preferidos son el acrilonitrilo y el metacrilo-
5 nitrilo. Las cantidades utilizadas oscilan entre 5 y 30 %
en peso sobre los monómeros totales copolimerizados.

Las amidas acrílicas incluyen las amidas monoolefíni-
camente insaturadas que pueden ser incorporadas a los in-
terpolímeros de esta invención, conteniendo como mínimo un
10 hidrógeno en el nitrógeno amídico y la insaturación olefíni-
ca en posición alfa-beta con respecto al grupo carbonilo.
Las amidas preferidas responden a la estructura:

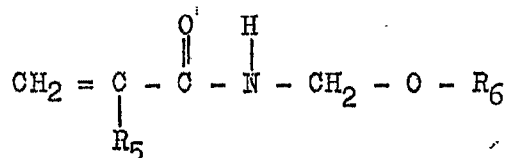


donde R₃ es un miembro del grupo formado por hidrógeno y
un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y R₄ es un
miembro del grupo formado por hidrógeno y un grupo alquilo
de 1 a 6 átomos de carbono. Entre las amidas representati-
vas se encuentran la acrilamida, metacrilamida, N-metil-
20 acrilamida, N-t-butylacrilamida, N-ciclohexilacrilamida,
N-etilacrilamida y otras. Son preferidas con mucho la
acrilamida y la metacrilamida utilizadas en proporciones
de alrededor del 5 al 30 % del peso total de los monómeros
25 copolimerizados.

Otras amidas acrílicas son las N-alquilolamidas de
ácidos carboxílicos α,β-olefínicamente insaturados, inclui-
das las que contienen de 4 a 10 átomos de carbono como
N-metilolacrilamida, N-etanolacrilamida, N-propanolacril-
30 amida, N-metilolmetacrilamida, N-etanolmetacrilamida,

1 N-metilolmaleimida, N-metilolmaleamida, ácido N-metilol-
maleámico, ésteres de ácido N-metilolmaleámico, las N-al-
quilolamidas de los ácidos vinilaromáticos como la N-meti-
5 lol-p-vinilbenzamida y similares así como otras. Los monó-
meros preferidos del tipo de N-alquilolamida son las
N-alquilolamidas de ácidos monocarboxílicos α,β -monoolefí-
nicamente insaturados y las más preferidas son la N-metilol-
acrilamida y la N-metilolmetacrilamida, empleadas en pro-
porciones del 5 al 20 % en peso aproximadamente.

10 También pueden utilizarse N-alcoximetilacrilamidas
de estructura



15 donde R_5 está seleccionado entre el grupo formado por hi-
drógeno y metilo y R_6 es un grupo alquilo de 1 a 8 átomos
de carbono. Por lo tanto, se pretende que cuando se hace
referencia en esta memoria a las alcoximetilamidas N-sus-
tituidas esenciales, el término "acrilamida" incluye den-
20 tro de su significado al término "metacrilamida". Las alco-
ximetilacrilamidas preferidas son aquellas donde R_6 es un
grupo alquilo de 2 a 5 átomos de carbono y es útil la
N-butoximetilacrilamida.

25 El monómero reticulante preferido para uso en la pre-
paración de los copolímeros, en caso de emplearse alguno,
es polialquenilpoliéter con más de un grupo éter alqueni-
lico por molécula. Los más útiles contienen grupos alqueni-
lo donde hay presente un doble enlace olefínico unido a un
grupo metileno terminal, $\text{CH}_2 = \text{C} <$. Se preparan por eteri-
30 ficación de un alcohol polihídrico que contiene como mínimo

1 4 átomos de carbono y por lo menos tres grupos hidroxilo.
Los compuestos de esta clase pueden obtenerse por reacción
de un haluro de alqueno, como cloruro de alilo o bromuro
de alilo, con una solución acuosa fuertemente alcalina de
5 uno o más alcoholes polihídricos. El producto es una mez-
cla compleja de poliéteres con números variables de grupos
éter. El análisis revela el número medio de grupos éter en
cada molécula. La eficacia del agente reticulante poliéter
aumenta con el número de grupos potencialmente polimeriza-
10 bles en la molécula. Se prefiere utilizar poliéteres que
contienen por término medio dos o más grupos éter alqueni-
lico por molécula. Otros monómeros reticulantes son, por
ejemplo, ésteres dialílicos, éteres dimetalílicos, alil o
metalil-acrilatos y acrilamidas, tetraalilestaño, tetravi-
15 nilsilano, polialquenilmetanos, diaerilatos y dimetacri-
lato, compuestos divinílicos como divinilbenceno, fosfato de
polialilo, compuestos dialiloxi y ésteres fosforosos y si-
milares. Son agentes típicos el alilpentaeritritol, alil-
sacarosa, triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de
20 1,6-hexanodiol, triacrilato de pentaeritritol, dimetacri-
lato de tetrametileno, diacrilato de etileno, dimetacrilato
de etileno, dimetacrilato de trietilenglicol y similares.
El alilpentaeritritol y la alilsacarosa forman excelentes
polímeros en proporciones inferiores al 0,5 % en peso. La
25 reticulación de los polímeros comunica a los copolímeros
mayor capacidad para hincharse bajo una presión confinado-
ra.

30 Cuando se encuentra presente el agente reticulante
opcional, las mezclas poliméricas contienen alrededor de
0 a 3 % en peso del monómero reticulante, calculado sobre

1 el total de monómero ácido carboxílico más los monómeros
ésteres alquilacrílicos y preferiblemente de 0,1 a 0,5 %
en peso.

5 Otro método para obtener la reticulación deseada con-
siste en utilizar un comonómero que puede reaccionar para
formar enlaces transversales durante la polimerización. Son
ejemplos el metacrilato de 2-hidroxietilo, el metacrilato
de hidroxipropilo y similares. Estas unidades, cuando son
copolimerizadas, forman reticulaciones por esterificación
10 entre cadenas con los grupos carboxílicos. En el caso del
metacrilato de 2-hidroxietilo, empleando alrededor de 1 a
7 % en peso de monómeros, calculado sobre el peso total de
monómeros, se obtiene un grado adecuado de reticulación.

15 Se prefiere que los reticulantes de los productos de
esta invención estén constituidos esencialmente por esos
tipos de reticulantes copolimerizables, excluyéndose así
las resinas de tipo epoxi y reactivos como agentes exter-
nos de curado. Aunque en la técnica anterior se ha indicado
20 que los polímeros de ácido poliacrílico y polimetacrílico
pueden ser curados, reticulados o endurecidos de alguna
otra forma con una cierta resina reactiva que incluye las
resinas epoxi, las resinas de urea-formaldehído, las poli-
aminas, los aminoplastos y similares, no se considera el
25 uso de estos materiales como agente reticulante para estos
polímeros absorbentes del agua y se prefiere que las sales
potásicas, amónicas y amónicas de los interpolímeros defi-
nidos estén esencialmente exentas de cantidades significa-
tivas de estos agentes de curado reactivos del tipo epoxi
y amino o de plastificantes fosfónicos, para los fines de
30 esta invención.

1 También se sobreentiende que pueden incluirse como
monómero copolimerizable junto con los monómeros esenciales
pequeñas cantidades de otros monómeros vinilidénicos, es
decir, los monómeros copolimerizables que contengan por lo
5 menos un grupo terminal CH_2 , siempre que estos monómeros
no afecten adversamente al equilibrio deseado de propieda-
des de absorción y retención del agua de los materiales po-
liméricos obtenidos. Entre estos materiales se encuentran
el acetato de vinilo, vinilpirrolidona, éter metilvinílico,
10 éter etilvinílico, metilvinilcetona y similares, en propor-
ciones inferiores a alrededor del 10 % del peso del polí-
mero y normalmente inferiores al 5 % en peso.

Los polímeros de esta invención se preparan preferi-
blemente por polimerización en un diluyente inerte que
15 ejerza cierta acción solubilizante sobre uno o más de los
ingredientes monoméricos pero sustancialmente ninguna so-
bre el polímero resultante. Puede utilizarse la polimeri-
zación en masa pero no constituye la técnica preferida de-
bido a la dificultad de tratar las masas poliméricas sólidas
20 obtenidas. Es útil la polimerización en un medio acuoso
que contenga el catalizador de radicales libres soluble en
agua. La polimerización en un líquido orgánico que disuel-
va a los monómeros pero no al polímero, o en una mezcla de
estos disolventes, en presencia de un catalizador soluble
25 en el disolvente, es la más preferida debido a que habitual-
mente se obtiene el producto en forma de precipitado fria-
ble muy fino y frecuentemente esponjoso que, después de se-
parar el disolvente, raras veces necesita ser molido o so-
metido a algún otro tratamiento antes de utilizarlo. Los
30 disolventes adecuados para este último método, son el

1 benceno, xileno, tetralina, hexano, heptano, tetracloruro
de carbono, cloruro de metilo, cloruro de etilo, bromotri-
clorometano, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo,
5 dicloruro de etileno y mezclas de estos y otros disolven-
tes.

Convenientemente la polimerización se realiza en pre-
sencia de un haloetano o halometano, conteniendo preferi-
blemente como mínimo cuatro átomos de halógeno. Como mate-
riales representativos podemos citar, por ejemplo, un fluor-
10 etano, fluormetano, clorofluormetano, bromofluoretano o
preferiblemente un clorofluoretano o clorofluormetano con-
teniendo como mínimo cuatro átomos de halógeno entre los
que se encuentran, por ejemplo, 1,1,2-tricloro-1,2,2-tri-
cloroetano, triclorofluormetano, tetrafluormetano, cloro-
15 trifluormetano, bromotrifluormetano, 1-cloro-1,1,2,2,2-
pentafluoretano, diclorodifluormetano, 1,2-difluor-1,1,2,2-
tetracloroetano y similares. Las cantidades utilizadas de
estos materiales pueden oscilar entre la cantidad exacta-
mente suficiente para formar una suspensión de las sustan-
cias reaccionantes y un exceso sustancial del clorofluor-
20 etano, como resultará evidente a los expertos en este cam-
po. Los diluyentes preferidos son los que disuelven a los
monómeros pero no disuelven a los polímeros.

25 La polimerización en el medio diluyente se realiza
en presencia de un catalizador de radicales libres, en una
vasija cerrada y en atmósfera inerte, bajo la presión autó-
gena o bajo presión artificialmente inducida o en una va-
sija abierta a reflujo y a la presión atmosférica. La tem-
30 peratura de la polimerización puede oscilar entre 0 y
100°C, dependiendo en alto grado del peso molecular desea-

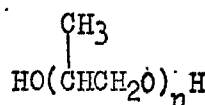
1 do en el polímero. La polimerización a 50-90°C a la pre-
sión atmosférica utilizando un catalizador de radicales li-
bres generalmente permite obtener un rendimiento de polí-
5 mero del 75 al 100 % en menos de 10 horas. Los catalizado-
res adecuados incluyen los compuestos peroxidados como
persulfatos de sodio, potasio y amonio, peróxido caprílico,
peróxido de benzoilo, peróxido de hidrógeno, peróxido de
pelargonilo, hidroperóxidos de cumeno, diperftalato de
t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peracetato sódico, per-
10 carbonato sódico y similares así como azo-di-isobutiril-
nitrilo, denominado en lo que sigue azoisobutironitrilo.
Otros catalizadores utilizables son los llamados cataliza-
dores de tipo "redox" y los sistemas catalíticos activados
a base de metales pesados.

15 Estos polímeros generalmente no alcanzan sus propie-
dades máximas hasta que se han convertido en una sal alca-
lina, amónica o amínica parcial. El agente neutralizante
es preferiblemente un álcali monovalente como hidróxido de
sodio, potasio, litio o amonio o los carbonatos y bicarbo-
20 natos de los mismos o mezclas de éstos y también bases ami-
nicas que no contienen más de un grupo amino primario o
secundario. Estas aminas son, por ejemplo, trietanolamina,
etanolamina, isopropanolamina, trietilamina, trimetilamina,
y similares.

25 Por lo menos el 30 % de los grupos carboxílicos áci-
dos es neutralizado a un estado iónico, es decir, $-CO_2^-M^+$.
Preferiblemente son neutralizados a $-CO_2M$ alrededor del
50 al 90 % en peso de los grupos ácidos. El contraión M^+
es el catión alcalino K^+ , el ión amonio NH_4^+ o compuestos
30 catiónicos cuaternarios resultantes de la neutralización

1 con una amina orgánica. Se han obtenido excelentes resul-
tados con K^+ y NH_4^+ .

5 Los glicoles que pueden ser agregados antes de la
neutralización o después de la misma son críticos. Por
ejemplo, el sorbitol, que es un aditivo preferido para al-
gunos poliácidos, es ineficaz en las composiciones de esta
invención y la glicerina y otros trioles también son in-
deseables cuando se utilizan sólo como único compuesto
polihidroxiado. Se han obtenido excelentes resultados em-
10 pleando dioles alifáticos que contienen 2 a 10, preferi-
blemente 3 a 8, átomos de carbono como propilenglicol, bu-
tilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y tetraetilen-
glicol. Otros glicoles utilizados son el 1,3-butanodiol,
1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, y derivados alquil-sus-
15 tituidos como 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-
propanodiol, 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol, 2-metil-2,4-
pentanodiol, 2,5-metil-2,5-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexano-
diol y similares. También se emplean los éteres glicóli-
cos como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilengli-
col y polietilenglicoles de fórmula $HO(CH_2CH_2O)_nH$, donde
n es un número entero, por ejemplo superior a 5 y aunque
puede ser incluso superior a 50 ó más, generalmente se ob-
tienen mejores resultados cuando el peso molecular del po-
lietilenglicol es inferior a 400 aproximadamente. Otros
25 éteres glicólicos son el dipropilenglicol, tripropilen-
glicol y polipropilenglicol de fórmula:



30 donde n es un número entero, por ejemplo superior a 5 y,
aunque puede ser hasta 50 ó más, generalmente se obtienen

1 mejores resultados cuando el peso molecular del polipropilenglicol es inferior a 400 aproximadamente, y éteres
monoalquílicos de estos glicoles, por ejemplo éter monometílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol,
5 éter monoetilico de dietilenglicol, éter monobutílico de trietilenglicol, éter monoetilico de tetraetilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol y similares. Los compuestos polihidroxiados que contienen más de dos grupos hidroxilo pueden ser utilizados en combinación con
10 los glicoles antes descritos en proporciones no superiores a alrededor del 50 % del peso de la mezcla total de glicol y polioli. Estos materiales incluyen, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano, 2-(hidroximetil)-2-metil-1,3-propanodiol, 1,2,6-hexanotriol y similares. Las alcanolaminas incluyen la etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropanolamina, N,N-dimetiletanolamina y similares.
15 La cantidad de aditivo glicólico normalmente utilizada será superior a alrededor de 30 partes en peso por 100 partes en peso de los copolímeros definidos, en proporciones de hasta alrededor de 125 partes en peso, todavía mejor en proporciones de alrededor de 35 a 100 partes en peso por 100 partes en peso de copolímero agregado a los polímeros secos, soluciones, dispersiones y similares.

25 Como materiales absorbentes del agua, estos polímeros encuentran muchas aplicaciones en forma de polvos, terrones, filmes, fibras, tejidos y similares. Son de especial utilidad en la industria de no tejidos de un solo uso donde hay necesidad de polímeros que absorban y retengan el agua y los fluidos fisiológicos iónicos. Una caracterís-

30

1 ca importante de estos polímeros la constituye sus mejores
propiedades de espesamiento incluso en presencia de una sal.
Entre las aplicaciones específicas se encuentran los pañales,
apósitos médico-quirúrgicos y productos para el cuidado per-
5 sonal de un solo uso. Estas aplicaciones requieren un polí-
mero que debe embeber el líquido para ser absorbido rápida-
mente y ser un polímero que no se disuelva. Además, el flui-
do debe ser inmovilizado o coagulado de alguna forma para
ser retenido. Los materiales también pueden utilizarse como
10 aditivos adecuados para aumentar considerablemente el poder
absorbente de los absorbentes convencionales como algodón,
pulpa de madera y otros absorbentes celulósicos, utilizados
en aplicaciones tales como paños de secar, esponjas quirúr-
gicas, dispositivos catamenciales y similares. En una aplica-
15 ción específica, por ejemplo un pañal de un solo uso, se dis-
pone una capa interna de un material no tejido absorbente y
suave que absorbe y pasa la orina a una capa interna de ma-
terial absorbente fibroso esponjoso, en cuya construcción
pueden incluirse los aglomerados de fibras no tejidos o fi-
20 bras de los polímeros de esta invención y una capa de plás-
tico impermeable adicional tal como polietileno. Entre la
capa de plástico externa y la capa absorbente esponjosa in-
terna puede incluirse un filme de los copolímeros de esta
invención. El uso de los polímeros de esta invención puede
25 reducir el volumen de muchas compresas no tejidas de un solo
uso.

El ensayo de absorbencia consiste en introducir una
muestra polimérica pesada dentro de una tira cosida de gasa
rectilínea, formando un conjunto similar a una bolsita de té.
30 Para determinar la cantidad de fluido absorbida, se trata

1 de forma idéntica una bolsita de gasa rectilínea que no
contiene polímero como patrón. La muestra patrón y la que
contiene el polímero se sumergen en el fluido, se escurren
durante un tiempo definido y se pesan. La cantidad de
5 fluido absorbida en un tiempo específico se calcula fácil-
mente a partir de los pesos del patrón y de la muestra
después de cada inmersión. Pueden ser ensayados de esta
forma los polvos, fibras, filmes delgados y gránulos. Los
filmes de muestra se preparan prensando la mezcla de gli-
10 col/copolímero en una prensa Carver entre láminas de
Teflon. Las bolsas de gasa se preparan a partir de una
pieza de 15 mm² de gasa rectilínea, doblada sobre sí misma
y cosida con hilo. Las muestras se introducen en el fluí-
do que ha de ser absorbido durante los periodos indicados
15 en las tablas de datos, dejando transcurrir un tiempo de
drenaje de 15 minutos entre cada inmersión.

Los polímeros se preparan fácilmente con peróxido
de lauroilo, peroxipivalato de t-butilo, azoisobutironi-
trilo y similares en un disolvente del monómero y no di-
20 solvente del copolímero.

Los polímeros utilizados en los siguientes ejemplos
se prepararon en general siguiendo este procedimiento. Se
sometieron a polimerización el ácido acrílico, metacrilato
de metilo y metacrilato de laurilo en unas proporciones de
25 78 % en peso de ácido acrílico, 15 % en peso de metacri-
lato de metilo y 7 % en peso de metacrilato de laurilo en
675 partes en peso de Freon 113, en presencia de 0,28 par-
tes en peso por 100 partes en peso de monómeros de peró-
xido de caprililo. Las muestras y los materiales fueron
30 sometidos a ensayo para determinar la absorbencia de agua

1 y de fluidos iónicos y los resultados obtenidos se expresaron como fluido absorbido en una relación ponderal de fluido.

EJEMPLO 1

5 El polímero se neutraliza con hidróxido amónico hasta un pH de 6,25, se aísla del medio de reacción y se seca en una estufa de vacío. Después se mezclan partes del polímero con 20 partes en peso de trietilenglicol por 100 partes en peso de sal amónica de polímero y 55 partes en peso de trietilenglicol por 100 partes en peso de sal amónica del polímero. Se obtiene un polímero fluido y seco. Unas muestras de la mezcla se introducen entre láminas de Teflon y se colocan en una prensa a 150°C y 10.000 psi (703 kg/cm²) durante 5 minutos. Empleando 20 partes en peso de trietilenglicol se obtiene un filme que apenas puede doblarse. Con las composiciones que contienen 55 partes en peso de trietilenglicol, se forma un filme transparente y muy flexible. Los filmes formados sin utilizar trietilenglicol son turbios y quebradizos. Los datos relativos a la absorción y al agua son los siguientes:

TEG, partes en peso	20	55	Absorbencia para orina simulada	
			20	55
<u>Tiempo, segundos</u>	<u>Fluido/peso de filme</u>			
15	8,7	16,0	0,8	6,1
30	18,1	34,2	0,9	11,0
45	24,9	49,8	2,0	14,5
60	31,1	64,6	2,0	15,8
90	37,7	83,7	3,0	16,7
120	42,7	98,8	3,4	17,7
150	47,4	114,5	3,6	18,7
180	51,8	125,7	4,2	19,3

1 El filme preparado con solamente 20 partes en peso
de trietilenglicol no sólo es escasamente plegable sino
que las características de absorción de agua son muy infe-
5 riores a las del filme flexible que contiene 55 partes en
peso de trietilenglicol, tanto en la velocidad de absor-
ción como en la absorbencia total. Se observa una diferen-
cia todavía más notable cuando estos materiales se ensa-
yan con orina simulada.

EJEMPLO 2

10 Se prepara otro polímero en la forma descrita uti-
lizando 80 % en peso de ácido acrílico, 15 partes en peso
de metacrilato de metilo y 5 partes en peso de metacri-
lato de estearilo. Este polímero se neutraliza al 70 % con
15 hidróxido potásico para formar la sal potásica hasta
pH 7,0 y después se aísla y seca el polímero. Se agregan
40 y 70 partes en peso de propilenglicol a porciones de
la sal polimérica con agitación y se mezcla a velocidades
bajas durante 5 minutos. Las muestras se prensan a 170°C
20 y 10.000 psi (703 kg/cm²) durante 1 minuto. La absorbencia
en orina simulada está indicada a continuación:

<u>Tiempo, segundos</u>	<u>40 partes</u>	<u>70 partes</u>
15	6,0	6,4
30	10,0	11,0
45	12,7	13,5
60	13,5	14,6
90	14,9	15,7
120	15,5	16,3

EJEMPLO 3

Se prepara un polímero en la forma descrita empleando 70 % en peso de ácido acrílico, 15 % en peso de metacrilato de metilo y 7 % en peso de metacrilato de estearilo. Una parte del polímero se neutraliza con hidróxido sódico a pH 7,0, se recupera, se seca y se mezcla con 50 partes en peso de propilenglicol. Los filmes prensados a 170°C no son flexibles y son quebradizos. Otra parte del polímero del producto de polimerización se neutraliza con hidróxido de litio hasta pH 6,45 para formar la sal de litio. Después de aislar y secar, el polímero se mezcla con 50 partes en peso de propilenglicol y se prensa a 150°C. Ninguno de estos filmes es flexible y, de hecho, son quebradizos y de poca utilidad.

Otros materiales polihidroxiados probados para obtener filmes más flexibles con mejores características de absorberencia son los hidroxipropilcelulósicos, almidones catiónicos, almidones fosfatados, polivinilpirrolidonas, sorbitol, óxidos de polietileno de elevado peso molecular y similares pero no han formado los productos deseados cuando se utilizan por sí solos ni forman copolímeros en forma de sales de litio y sodio.

EJEMPLO 4

Un copolímero conteniendo 7 partes en peso de metacrilato de laurilo, 10 partes en peso de metacrilato de metilo y 83 partes en peso de ácido acrílico se neutraliza con hidróxido potásico alcohólico para formar la sal potásica que se aísla y seca. Después de mezclar con 50 partes en peso de trietanolamina por 100 partes en peso de la sal potásica del polímero, se configura fácilmente en

1 forma de filme y se determina la absorbencia en orina si-
mulada. Los valores de la relación fluido/polímero obteni-
dos son: 15 segundos, 5,7; 30 segundos, 10,0; 45 segundos,
12,4; 60 segundos, 14,0 y 120 segundos, 17,2.

5 EJEMPLO 5

La sal potásica de un copolímero de 5 partes en
peso de metacrilato de estearilo, 15 partes en peso de me-
tacrilato de metilo y 80 partes en peso de ácido acrílico
se mezcla con 50 partes en peso de poli(etilenglicol) con
10 un peso molecular de 400 aproximadamente y se determina la
absorción en orina simulada. Las relaciones de fluido/polí-
mero obtenidas son: 15 segundos, 5,5; 30 segundos, 11,6;
45 segundos, 16,1 y 60 segundos, 17,2.

15 EJEMPLO 6

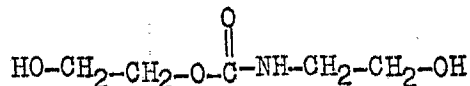
La sal potásica del copolímero del Ejemplo 5 se mez-
cla con 40 partes en peso de propilenglicol y 5 partes en
peso de trimetilolpropano y las relaciones de fluido/polí-
mero obtenidas en orina simulada son: 15 segundos, 11,6 y
30 segundos, 20,0.

20 EJEMPLO 7

Cuando se mezcla la sal potásica del copolímero del
Ejemplo 5 con 25 partes en peso de un óxido de polietile-
no con un peso molecular de 4.000.000, las relaciones de
25 fluido/polímero en orina simulada son: 15 segundos, 4,9;
30 segundos, 8,6; 60 segundos, 10,8 y 120 segundos, 12,7.

EJEMPLO 8

La sal potásica del copolímero del Ejemplo 5 se mez-
cla con 40 y 60 partes en peso de



1 y se determina la capacidad de absorción en agua destilada, con los siguientes resultados:

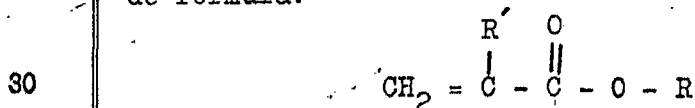
	<u>Tiempo, segundos</u>	<u>40 partes en peso</u>	<u>60 partes en peso</u>
	15	12,8	28,2
5	30	36,7	55,3
	45	57,2	78,2
	60	73,9	92,9
	90	90,0	107,6
	120	102,0	118,8

10 Estos polímeros flexibles y absorbentes de agua en forma de filmes, fibras y similares, encuentran muchas aplicaciones en productos de papel absorbente no tejidos de un solo uso, pañales de un solo uso, productos para la higiene femenina, artículos médico-quirúrgicos, paños de secar industriales y similares. Pueden ser utilizados como apósitos del tipo de sábana para quemaduras. Los materiales también encuentran aplicación como membranas en general, filtros, como filmes para liberación controlada y en aplicaciones agrícolas sobre semillas y suelos y similares.

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

REIVINDICACIONES

25 1. Un procedimiento para obtener una composición polimérica que contiene (A) un interpolímero de monómeros - que comprenden alrededor de 40 a 87% en peso de un ácido - carboxílico o su anhídrido, olefinicamente insaturado monomérico, 2 a 20% en peso de (1) un éster acrílico monomérico de fórmula:



1 donde R' es hidrógeno, metilo o etilo y R contiene 10 a 30
átomos de carbono y 5 a 30% en peso de (2) por lo menos -
otro nitrilo, amida o éster acrílico o metacrílico y (B) -
5 más de alrededor de 30 partes en peso de un glicol alifáti
co por 100 partes en peso de interpolímero cuyo procedimien
to se caracteriza porque comprende:

- 10 a) someter a reacción de polimerización un ácido carboxíli
co, o su anhídrido, olefinicamente insaturado monomérico,
con (1) y con (2) en presencia de un catalizador de ra
dicales libres y, opcionalmente, con un agente reticulan
te monomérico;
- 15 b) agregar más de 30 partes en peso de un glicol alifático
por 100 partes en peso de monómeros de interpolímero.
- 18 c) neutralizar por lo menos 30% en peso de los grupos áci
dos con un compuesto alcalino, hidróxido de amonio o una
amina.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don
de el interpolímero contiene de 0 a 3% en peso de agente re
ticulante monomérico.

20 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, don
de el interpolímero (1) se encuentra en una proporción com
prendida entre 5 y 15% en peso aproximadamente y (2) se en
cuentra en una proporción comprendida entre 5 y 25% en peso
aproximadamente.

25 4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, don
de el ácido carboxílico monomérico es ácido acrílico, (1)
es metacrilato de isodecilo, metacrilato de laurilo o meta
crilato de estearilo y (2) es acrilonitrilo, metacrilonitri
lo, acrilamida, metacrilamida o un acrilato o metacrilato -
30 de alquilo donde el grupo alquilo contiene de 1 a 9 átomos

1 de carbono.

5 5. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde el ácido carboxílico monomérico citado es ácido acrílico, (1) es metacrilato de isodecilo, metacrilato de laurilo o metacrilato de estearilo, en (2) el acrilato de alquilo es acrilato de etilo o metacrilato de metilo y (B) contiene de 3 a 10 átomos de carbono y se encuentra en proporciones comprendidas entre 35 y 125 partes en peso por 100 partes en peso de (A).

10 6. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde el polímero contiene alrededor de 0,01 a 0,5% en peso de enlaces reticulados.

15 7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde por lo menos alrededor del 30% en peso de los grupos ácidos COOH están neutralizados para formar la estructura $\begin{matrix} - \\ | \\ -C-O-M, \end{matrix}$ donde M está seleccionado entre el grupo formado por iones K y NH_4 y compuestos de nitrógeno cuaternario, R_3NH .

20 8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, donde el glicol es trietilenglicol o propilenglicol.

25 9. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde el ácido es ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico o los anhídridos de los mismos.

30 10. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde el monómero reticulante contiene como mínimo un grupo $CH_2=C<$ y como mínimo otro grupo polimerizable, siendo dichos grupos polimerizables enlaces no conjugados insaturados.

1 11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, don
de el monómero reticulante es un polialquenilpoliéter de un
alcohol polihídrico conteniendo más de un grupo éter alque-
nílico por molécula y el alcohol polihídrico de partida con
5 tiene como mínimo tres grupos hidróxilo, en proporciones de
0,01 a menos de 0,5% del peso de los monómeros totales.

 12. Un procedimiento según la Reivindicación 11, don-
de dicho monómero es alilpentaeritritol.

10 13. Un procedimiento según la Reivindicación 11, don-
de dicho monómero es alilsacarosa.

 14. Un procedimiento según la Reivindicación 8, que
contiene de 7 a 13% en peso de (1) metacrilato de laurilo y
(2) es metacrilato de metilo.

15 15. Un procedimiento según la Reivindicación 8, que -
contiene de 7 a 13% en peso de (1) metacrilato de laurilo -
y (2) es acrilamida.

 16. Un procedimiento según la Reivindicación 8, que
contiene de 7 a 13% en peso de (1) metacrilato de laurilo y
(2) es acrilonitrilo.

20 17. Un procedimiento según la Reivindicación 8, que -
contiene de 7 a 13% en peso de (1) metacrilato de estearilo
y (2) es acrilamida.

25 18. Un procedimiento según la Reivindicación 8, que -
contiene de 7 a 13% en peso de (1) metacrilato de estearilo
y (2) es acrilonitrilo.

 19. Un procedimiento según la Reivindicación 8, que -
contiene de 7 a 13% en peso de (1) metacrilato de estearilo
y (2) es metacrilato de metilo.

30 20. Un procedimiento según la Reivindicación 3, don-
de el ácido carboxílico monomérico citado es ácido acrílico,

1 (1) es metacrilato de isodecilo, metacrilato de laurilo o -
metacrilato de estearilo, en (2) el acrilato de alquilo es
5 acrilato de etilo o metacrilato de metilo y (B) es un éter
glicólico con un peso molecular superior a 400 aproximada-
mente.

21. Se reivindica por último como objeto sobre el -
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UNA COMPOSICIÓN POLIMÉRICA.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la -
presente memoria descriptiva que consta de veintinueve pá-
ginas mecanografiadas.

Madrid, 5 Octubre 1.977

BERNARDO UNGRIA

p.p.

15 

15

20

25

30