

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	21 NUMERO	20 AT
	22 FECHA DE PRESENTACION	

470.976  
20-junio-78

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**

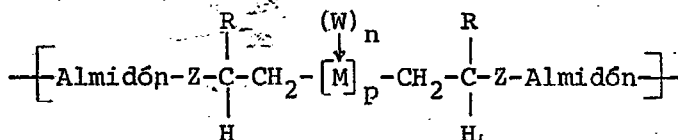
A1 470 976 791001 C 08 F 251/00

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
808.482	20-6-77	Estados Unidos.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 08 F	
54 TITULO DE LA INVENCION		
UN METODO DE PREPARACION DE UN COPOLIMERIZADO DE ALMIDON ABSORBENTE DE AGUA.		
71 SOLICITANTE (S)		
A.E. STALEY MANUFACTURING COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
2200 Eldorado Street- Decatur, Illinois 62525 ESTADOS UNIDOS.		
72 INVENTOR (ES)		
Austin Harry Young y Frank Verbanac, ambos de nacionalidad estadounidense.		
73 TITULAR (ES)		
El mismo solicitante.		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

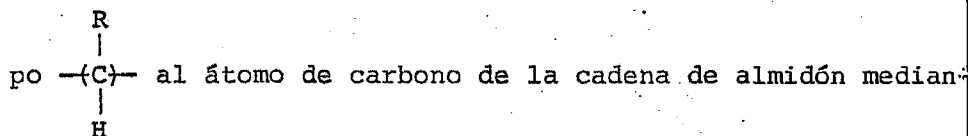
1  
 5  
 10

Esta invención se refiere a copolimerizados de almidón absorbentes de agua. El copolimerizado comprende el producto copolimerizado de moléculas de almidón etilénicamente insaturadas y monómeros etilénicamente insaturados, donde los monómeros etilénicamente insaturados forman un enlace polimérico conector entre las moléculas de almidón copolimerizadas para formar una red no lineal de una multiplicidad de cadenas de almidón enlazadas entre sí por ligandos poliméricos representados por la fórmula:



15

donde Almidón representa una cadena de almidón de unidades D-glucosa, Z representa un grupo orgánico que enlaza el gru-



20

te un átomo de azufre o de oxígeno; R es hidrógeno o un radical orgánico monovalente; M representa una multiplicidad de monómeros etilénicamente insaturados copolimerizados, donde "p" representa el número de unidades monoméricas copolimerizadas en el ligando, (W) es un grupo aceptor de agua unido al ligando polimérico y "n" representa el número de radicales (W) contenidos dentro del ligando polimérico en los monómeros copolimerizados, siendo el número de radicales (W) suficiente para comunicar propiedades de absorción del agua al copolimerizado. El copolimerizado de almidón absorbente de agua puede ser fácilmente preparado en la configuración deseada para una aplicación particular o combina-

25

30

1 do con otros substratos o portadores. El almidón sin polime-  
rizar y los monómeros o precursores del mismo pueden ser  
aplicados o incorporados a un portador o substrato adecuado  
5 y copolimerizados in situ para formar un artículo compuesto  
de construcción unitaria con el copolimerizado de almidón  
absorbente de agua permanentemente adherido o fijado al  
mismo.

COMPENDIO DE LA INVENCION

10 Esta invención se refiere a copolimerizados de almi-  
dón absorbentes de agua.

15 En los últimos años, se han puesto a punto ciertos  
almidones derivatizados capaces de absorber y retener gran-  
des cantidades de agua. Estos almidones derivatizados son  
frecuentemente denominados "almidones absorbentes de agua".  
En las patentes estadounidenses 3.935.099 y 3.997.484 (am-  
bas por Weaver y colaboradores), se describen polímeros  
de almidón que, según se indica, absorben más de 1000 veces  
su propio peso. Estos almidones absorbentes de agua son ge-  
neralmente preparados por injerto de poliacrilonitrilo so-  
20 bre moléculas de almidón y después derivatización de las ca-  
denas de poliacrilonitrilo a aniones. El injerto se realiza  
mediante catálisis con radicales libres (v.g. cérico o irra-  
diación). El proceso de injerto en el almidón es difícil de  
controlar y laborioso. Un requisito previo esencial de un  
25 producto final absorbente de agua es conseguir un nivel de  
injerto crítico. Normalmente se utiliza una serie de etapas  
de derivatización y neutralización para convertir el grupo  
nitrilo en aniones y un producto de almidón absorbente de  
agua. Esto contamina el producto con sal. Las propiedades  
30 de absorbencia de agua de estos almidones contaminados con

1 sal son gravemente perjudicados cuando se utilizan en solu-  
ciones acuosas que contienen cantidades traza de sales y  
minerales. También es difícil conseguir resultados de absor-  
5 bencia de agua uniformes y reproducibles. Esto aparentemente  
es debido a las dificultades de controlar la reacción. Estas  
composiciones de almidón absorbentes de agua también presen-  
tan deficiencias en algunas otras propiedades que son esen-  
ciales y convenientes para muchas aplicaciones finales (por  
ejemplo, carecen de propiedades de adhesividad, prefabrica-  
10 ción y configuración, formación de películas, adherencia,  
recubrimiento, etc). Todo esto restringe en general su uso  
a campos limitados de aplicación (por ejemplo, separadamente  
contenidos en una envoltura permeable al agua o separadamen-  
te agregados o mezclados con otro sustrato). Además, estos  
15 almidones absorbentes de agua no pueden ser utilizados en  
recubrimientos altos en sólidos ni pueden ser fácilmente fija-  
dos o adheridos a un portador o sustrato ni fácilmente pre-  
sentados en una forma previamente configurada.

20 En la patente estadounidense 3.661.815 de Smith tam-  
bién se describen almidones absorbentes de agua similares,  
que se preparan por saponificación de derivados de injerto de  
almidón-poliacrilonitrilo con ciertas bases metálicas alcali-  
nas. Estos injertos de almidón absorbentes de agua, según  
se indica, absorben más de 50 veces su peso de agua. El pro-  
25 cedimiento y los productos de Smith presentan deficiencias  
similares a las mencionadas con respecto a la patente de  
Weaver y colaboradores.

30 Existe la necesidad de preparar más sencilla y efi-  
cazmente composiciones de almidón absorbentes de agua, en  
condiciones que produzcan mayor uniformidad y reproducibili-

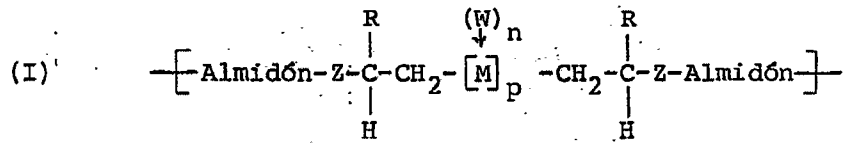
1           dad del producto final. También es necesaria una mayor tole-  
rancia y compatibilidad con las soluciones acuosas que con-  
5           tienen contaminantes salinos y minerales. Incluso más impor-  
tante es la puesta a punto de un almidón absorbente de agua  
que pueda ser fácilmente adherido o fijado a un sustrato o  
preformado. Este almidón absorbente de agua debe ampliar  
considerablemente la versatilidad y las aplicaciones comer-  
ciales de los almidones absorbentes de agua.

10           Un objeto de la invención es proporcionar un método  
sencillo y reproducible de preparación de composiciones de  
almidón absorbente de agua. Otro objeto es obtener composi-  
ciones de almidón absorbente de agua que, en comparación con  
los almidones absorbentes de agua existentes, presentan me-  
15           jores propiedades de versatilidad, utilidad y funcionales.  
Otro objeto es proporcionar un método de aplicación o fija-  
ción de los almidones absorbentes de agua sobre soportes o  
sustratos o de preparación de productos preformados y los  
productos obtenidos.

20           De acuerdo con esta invención, se proporciona un  
copolimerizado de almidón absorbente de agua que es capaz  
de absorber varias veces su propio peso de agua, estando  
constituído el copolimerizado de almidón por el producto  
polimerizado de moléculas de almidón etilénicamente insatura-  
25           das y monómeros etilénicamente insaturados, donde los monó-  
meros etilénicamente insaturados forman un ligando poliméri-  
co conector entre las moléculas de almidón copolimerizado  
para formar una red no lineal de una multiplicidad de cade-  
nas de almidón unidas entre sí por ligandos poliméricos re-  
presentados por la fórmula:

30

1



5

donde Almidón representa una cadena de almidón de unidades de D-glucosa; Z representa un grupo orgánico que enlaza el

grupo  $\begin{matrix} \text{R} \\ | \\ \text{---}(\text{C})\text{---} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$  con el átomo de carbono de la cadena de almidón

10

mediante un átomo de azufre o un átomo de oxígeno; R es hidrógeno o un radical orgánico monovalente; M representa una multiplicidad de monómeros etilénicamente insaturados copolimerizados donde "p" representa un número de unidades monoméricas copolimerizadas en el ligando; (W) es un grupo aceptor de agua o un radical hidrófilo tal como un radical aniónico, catiónico, no iónico, anfótero, zwitteriónico o ambifílico o una mezcla de los mismos enlazada al ligando polimérico y "n" representa el número de radicales (W) contenidos dentro del ligando polimérico de los monómeros copolimerizados, siendo el número de radicales (W) suficiente para comunicar propiedades de absorber agua al copolimerizado.

15

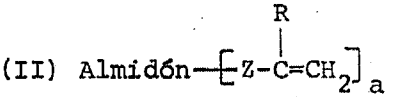
20

Los almidones absorbentes de agua o sus precursores pueden ser preparados mediante un proceso de copolimerización que consiste en copolimerizar:

25

(a) cadenas de almidón que contienen grupos etilénicamente insaturados terminales colgantes, representados por la fórmula:

30

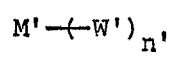


donde Almidón, Z y R son los definidos anteriormente

1  
  
  
  
5  
  
  
  
10  
  
  
  
15  
  
  
  
20  
  
  
  
25  
  
  
  
30

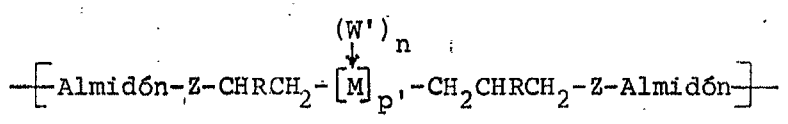
te y "a" representa el grado de sustitución de los grupos insaturados terminales sobre la cadena de almidón y

(b) monómeros etilénicamente insaturados representados por la fórmula:



donde M' representa un monómero etilénicamente insaturado, "(W')" representa por lo menos un grupo aceptor de agua o un precursor del mismo y n' es un número entero,

para formar una red entrecruzada de una multiplicidad de cadenas de almidón unidas entre sí por ligandos poliméricos representados por la fórmula:



donde Almidón, Z, R, (W') y n son los definidos anteriormente, M representa una multiplicidad de monómeros etilénicamente insaturados copolimerizados que contienen un número suficiente de (W) o de precursores (W') dentro del ligando polimérico para comunicar absorbencia de agua al producto copolimerizado y "p" representa el número de monómeros etilénicamente insaturados copolimerizados entre cadenas de almidón yuxtapuestas.

En el proceso de copolimerización, puede utilizarse una amplia variedad de monómeros M'-(W')<sub>n</sub>, para preparar el almidón absorbente de agua de esta invención. El valor del número entero n' y el "W" o precursores de "W" particulares que se utilizan en el proceso de copolimerización puede variar considerablemente. Algunos de los monómeros contienen "W" o precursores de "W" (v.g. n' tiene un valor de

1 a 3) mientras que otros pueden estar exentos de los radicales "W" o precursores de "W" (v.g. n' es 0). Análogamente, los monómeros copolimerizados pueden estar constituidos esencialmente por monómeros que contienen los radicales "W" o precursores de "W". En la fórmula anterior, M' puede estar constituido por una porción etilénicamente insaturada de un grupo orgánico de la misma composición química o por una mezcla de diferentes monómeros polimerizados donde el grupo M' difiere en composición. Análogamente, el radical "W" o los precursores "W" pueden ser iguales o diferentes. La cantidad de monómero "W" o precursores del monómero "W" copolimerizados con el almidón se mantiene a un nivel suficiente para comunicar absorbencia de agua al producto de almidón copolimerizado. Si se utilizan solamente precursores "W", entonces es necesario convertir un número suficiente de precursores en la forma aceptora de agua para conseguir el producto copolimerizado de almidón absorbente de agua deseado.

En comparación con los almidones absorbentes de agua existentes, los copolimerizados de almidón de esta invención son más versátiles y útiles. Pueden ser prefabricados a partir de almidones modificados o hidrolizados, solubles o dispersables en agua, en copolimerizados de almidón absorbentes de agua de alto peso molecular y entrecruzados. En general, los almidones etilénicamente insaturados utilizados aquí se encuentran típicamente en una forma soluble en agua o pueden ser fácilmente convertidos en esta forma. Esto hace que esta invención resulte especialmente aplicable a las operaciones de prefabricación donde se utiliza agua o sistemas acuosos para dispersar, disolver o plastificar el almidón. Por lo tanto, la dimensión es muy adecuada para la mayoría de las

1 operaciones de prefabricación (por ejemplo recubrimiento,  
moldeo, colada, extrusión, secado, laminado, impresión,  
adherencia, encapsulación, gelificación, impregnación,  
5 estratificación, plastificación, etc), donde el almidón es  
inicialmente proporcionado en una forma más adecuada para  
la prefabricación (por ejemplo líquida, plegable, moldeable  
etc) y después preformado y convertido en un objeto sólido.

La porción de almidón de las cadenas de almidón etil-  
lénicamente insaturadas puede derivar de una variedad de  
10 fuentes de almidón, incluidos los almidones de cereales,  
leguminosas y tubérculos. Son almidones ilustrativos los de  
tapioca, maíz, amilosa, patata dulce, maíz céreo, caña,  
arrurruz, trigo, sorgo, sorgo céreo, arroz céreo, soja,  
arroz, guisante, fracciones de amilosa o amilopectina, com-  
15 binaciones de los mismos y similares. El contenido de amilo-  
sa del almidón afecta a la temperatura a la cual el almidón  
se convierte en una forma dispersable en agua o pasta de  
almidón. Los almidones altos en amilosa requieren típicamen-  
te temperaturas y presiones elevadas (v.g. extrusión, coc-  
20 ción a presión, etc) para dispersarse uniformemente en los  
sistemas acuosos. Por el contrario, los almidones de menor  
contenido en amilosa (v.g. 30 % de amilosa o menos) se dis-  
persan o empastan más fácilmente en agua (v.g. 50 a 70°C).  
Los almidones preempastados o pregelificados con un conteni-  
25 do en amilosa inferior al 30 %, normalmente se dispersan en  
agua a la temperatura ambiente (v.g. 23°C).

Para muchos prefabricados, es conveniente modificar  
o alterar la cadena de almidón para conseguir un producto  
de almidón más funcional y versátil. Esto puede conseguirse  
30 derivatizando las cadenas de almidón de manera que contengan

1 otros sustituyentes (v.g. ésteres o éteres que pueden conte-  
ner grupos catiónicos, aniónicos, no iónicos, anfóteros, etc).  
Los almidones etilénicamente insaturados pueden proporcionar  
se en forma pregelificada o preempastada o hidrolizada (v.g.  
5 hidrólisis química o enzimática de almidones granulados o  
no granulados etilénicamente insaturados) para aumentar su  
dispersabilidad en los sistemas acuosos. Son especialmente  
adecuadas para las aplicaciones de recubrimiento las dextri-  
nas etilénicamente insaturadas, maltodextrinas y otros hi-  
10 drolizados etilénicamente insaturados de baja viscosidad  
(v.g. G.E. 0,2<sup>a</sup> a 30). Estos hidrolizados de almidón etiléni-  
camente insaturados constituyen un medio de conseguir un  
sistema de alto contenido en sólidos y baja viscosidad que  
es especialmente adecuado para el recubrimiento acuoso y  
15 aplicaciones de prefabricación. La modificación, derivati-  
zación o hidrólisis de estos almidones puede realizarse antes  
o después de su derivatización a la forma etilénicamente insa-  
turada.

20 Pueden utilizarse almidones etilénicamente insatura-  
dos que contienen sustituyentes hidrófobos pero típicamente  
requieren un dispersante. Para facilitar su conversión en  
una forma más dispersable en agua, pueden emplearse disper-  
santes orgánicos miscibles con agua como alcanoles (v.g.  
25 alcohol metílico, etílico, isopropílico o butílico), alcoh-  
les polihídricos (v.g. glicerol, etilenglicol), éteres (v.g.  
éteres metílico, etílico o propílico), cetonas (metiletilce-  
tona, etilcetona, etc) así como agentes tensoactivos o emul-  
gentes convencionales aniónicos, no iónicos y catiónicos  
30 (véase, por ejemplo, la obra de McCutcheon Detergents and  
Emulsifiers - Edición Norteamericana - 1975).

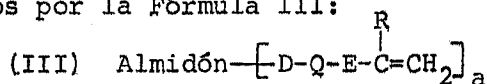
1            Habitualmente es conveniente emplear almidones etilénicamente insaturados hidrófilos que se dispersan uniformemente en el agua a temperaturas superiores al punto de gelificación del almidón sin necesidad de dispersantes orgánicos miscibles con agua ni de sistemas tensoactivos. 5  
Los almidones hidrófilos caracterizados por producir un residuo de almidón centrifugado inferior al 25 % (preferiblemente inferior al 10 %) por inmersión en agua (1 parte de almidón etilénicamente insaturado por 100 partes en peso 10 de agua) durante una hora a temperaturas superiores a su punto de gelificación y centrifugación a  $10^3$  g durante 10 minutos, son los más adecuados para aplicaciones de recubrimiento y prefabricación. Los almidones etilénicamente insaturados hidrófilos que contienen grupos etilénicamente insaturados colgantes con radicales o sustituyentes polares que 15 comunican hidrofiliidad a la porción insaturada de la molécula de almidón (v.g. hidroxilo, carboxilo, amida, carbamilo, sulfamilo, imido, sulfamino, tio, tiolamino, oxilo, tiocarbonilo, sulfonilo, carbonilo, sulfoamido, haluros de amonio cuaternario y sales alcalinas o amónicas) son especialmente útiles. 20

Los almidones etilénicamente insaturados, dispersables en agua, de esta invención pueden prepararse por diversos procedimientos de derivatización de almidones. Los procedimientos de derivatización que pueden utilizarse para 25 producir grupos monoetilénicamente insaturados colgantes consisten en la reacción de sales metálicas alcalinas de almidón o de almidón hidroxietilado con un propionato de alilo para formar un éter vinílico carboxilado de almidón; reacción de almidón con anhídridos carboxílicos orgánicos etilénicamente 30 insaturados (v.g. anhídrido metacrílico, etc) o haluros de

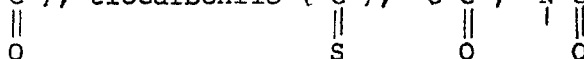
1 alilo orgánicos (v.g. bromuros de alilo, cloroformatos de  
alilo, etc) o epóxidos (v.g. monóxidos de butadieno, etc),  
para formar ésteres o éteres de almidón etilénicamente insa-  
5 turados. Los almidones monoetilénicamente insaturados más  
adecuados son los ésteres de almidón de ácidos carboxílicos  
 $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados (v.g. ésteres acrílico, meta-  
crílico, crotónico, citracónico, itacónico, etc de almidón  
así como las sales alcalinas y amidas de los mismos, mezclas  
y similares); ésteres N-alilcarbámicos de almidón (v.g.  
10 Almidón-( $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ ); éteres de almidón y metacri-  
to de glicidilo y acrilato de glicidilo (véase, por ejemplo,  
la patente estadounidense n° 3.448.089); éteres alílicos de  
almidón (v.g. éteres alílico, isopropenílico, etc); éteres  
15 alilalquílicos de almidón (v.g. éteres etílico, propílico,  
butílico, etc de almidón) y los éteres de óxidos de alil-  
alquileo y almidón; éteres aliloxialquílico de almidón (v.  
g. los éteres aliloxietílico, oxipropílico y oxibutílico,  
etc de almidón); aliloxi-hidroalquil-almidones (v.g. 3-  
20 aliloxi-2-hidroxipropil-almidón, etc); acrilamidas de almi-  
don, etc; combinaciones de éstos y similares.

En una realización más limitada de la invención,  
los almidones etilénicamente insaturados comprenden aquéllos  
25 que se copolimerizan rápida y uniformemente con los comonó-  
meros de puenteo. Los almidones etilénicamente insaturados  
que contienen grupos polares inmediatamente yuxtapuestos al  
grupo insaturado y que activan la copolimerizabilidad de  
los dobles enlaces en presencia de sistemas iniciadores de  
radicales libres son especialmente adecuados para este fin.  
30 Estos almidones etilénicamente insaturados pueden ser repre-

1 sentados por la Fórmula III:



5 donde Almidón es una cadena de almidón de unidades de D-glucosa, E representa un grupo polar activante yuxtapuesto a la insaturación etilénica, D es azufre u oxígeno, Q es un grupo orgánico que une divalentemente el grupo D al grupo polar activante, R representa un grupo monovalente y "a" representa el G.S. (es decir, el número de grupos etilénicamente insaturados colgantes por unidad de anhidroglucosa de dicha cadena de almidón). Los grupos polares activantes yuxtapuestos típicos (es decir, E) incluyen el grupo carbonilo (-C-), tiocarbonilo (-C-), -O-C-, -N-C- y similares.



10 La porción etilénicamente insaturada de las cadenas de almidón está sustituida típicamente por grupos colgantes que individualmente tienen un peso molecular inferior a 500, siendo los más típicos los grupos colgantes con un peso molecular superior a 50 pero inferior a 300 (preferiblemente de 75 a 150 aproximadamente).

15 En una realización más preferida de la invención, el grupo E contiene el radical  $-\text{N}-\text{C}-$ , donde R' es un átomo



de hidrógeno o un grupo monoorgánico que está unido directamente al átomo de nitrógeno mediante un enlace monovalente.

20 En la Fórmula III, Q puede ser cualquier grupo orgánico divalente que una el radical activante a la cadena de almidón, por ejemplo unido a D y a los átomos de nitrógeno de la acrilamida a través de enlaces de carbono. El átomo de oxígeno o de azufre del almidón y el radical activante pueden estar unidos directamente mediante un solo átomo de

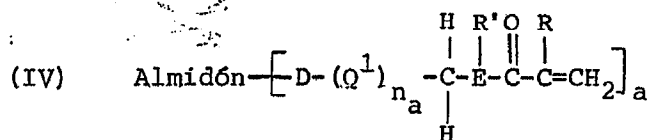
25  
30

1 carbono o mediante un grupo orgánico que está constituido  
por una multiplicidad de átomos de carbono. El grupo -Q-  
puede estar constituido por grupos alifáticos lineales o  
5 ramificados, sustituidos o no sustituidos (v.g. alquileo),  
grupos arileno sustituidos o no sustituidos (v.g. naftaleno,  
fenileno, etc) así como grupos orgánicos divalentes que  
contienen ligandos carbono-átomo distinto de carbono (v.g.  
éteres y tioéteres orgánicos, sulfonilo, N-metilen-aminas se-  
cundarias y terciarias (tales como un radical  $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})-\text{Q}-$ )).  
10 Si se desea, la cadena ligante del grupo Q también puede con-  
tener otros sustituyentes como carbonilo, carboxilato, tio-  
carbonilo, etc, así como radicales monovalentes como hidro-  
xi, halógeno (v.g. Br, F, Cl e I), alquilo, arilo, hidroxial-  
quilo, hidroxiarilo, alcoxi, ariloxi, carboxialquilo, car-  
15 boxiarilo, amina, combinaciones de estos sustituyentes y si-  
milares. Ventajosamente, el grupo orgánico divalente Q con-  
tiene menos de 10 átomos de carbono y preferiblemente no más  
de 7 átomos de carbono.

20 En la Fórmula III donde E es un grupo activante,  
R' y R pueden ser un sustituyente monoorgánico o hidrógeno.  
Los grupos R' y R monoorgánicos también pueden contener  
un grupo éster, éter, ácido carboxílico orgánico, alcohol,  
hidrocarbilo (v.g. alquilo, arilo, fenilo, etc) así como  
25 grupos orgánicos divalentes que contienen ligandos de carbo-  
no a átomos distintos del carbono (por ejemplo oxi, sulfoni-  
lo, tio, carbonilo, etc, como se ha indicado antes con res-  
pecto a Q). Ventajosamente, R' y R son H o un grupo monoorgá-  
nico sustituido o no sustituido que contiene menos de 8 áto-  
mos de carbono, tal como alquilo inferior o fenilo. Son gru-  
30 pos monoorgánicos sustituidos ilustrativos los grupos alqui-

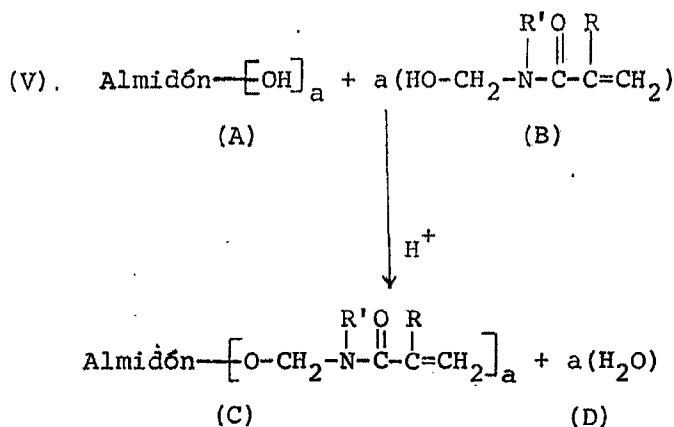
1 lo y fenilo, alcoxi, arilo, fenoxi, fenol y alcanol haloge-  
 5 nados y correspondientemente los tioles, alcanico, fenoico,  
 10 tolilo, benzofilo, carboxi, sulfoalquilo, sulfofenilo, com-  
 binaciones de los mismos y similares. En las realizaciones  
 preferidas de esta invención, R' y R son hidrógeno o un radi-  
 cal alquilo de 1 a 5 átomos de carbono (preferiblemente me-  
 tilo) y "a" tiene un valor de 0,002 como mínimo.

Los almidones etilénicamente insaturados más prefe-  
 ridos son las acrilamidas de almidón representadas por la  
 fórmula IV:



15 donde D es el definido anteriormente (preferiblemente oxi),  
 Q<sup>1</sup> representa un grupo orgánico divalente como el grupo Q  
 definido anteriormente, "a" representa el grado de sustitución,  
 R y R' son grupos monovalentes como los definidos  
 aquí y "n<sub>a</sub>" es 0 o 1.

20 Las acrilamidas de almidón de Fórmula IV pueden ser  
 preparadas por reacción de N-metilolacrilamidas con almidón,  
 en presencia de un ácido o de un catalizador generador de  
 ácido y un inhibidor de la polimerización, como ilustra la  
 siguiente ecuación de eterificación V:



1 donde "a" en los reactivos (A) y (B) representa el número  
de grupos hidroxilo del almidón de (A) eterificados con los  
reactivos N-metilolacrilamida (B), R' y R son hidrógeno o  
5 grupos monoorgánicos definidos más adelante y H<sup>+</sup> representa  
un ácido o un catalizador eterificante generador de ácido.  
La reacción V con N-metilolacrilamida anterior también puede  
ser utilizada para separar un producto de reacción de almi-  
dón y acrilamida (C), donde Q, ilustrado en la Fórmula III,  
10 contiene un grupo alquilenoxi o arilenoxi, por reacción de  
los correspondientes éteres hidroxiarílicos o hidroxialquí-  
licos de almidón (v.g. éteres hidroxipropílicos e hidroxietí-  
licos de almidón) con una N-metilolacrilamida donde R' y R  
representan un grupo monovalente. Las acrilamidas sustituí-  
das que contienen un grupo N-metilol reactivo unido a los  
15 átomos de nitrógeno de la acrilamida mediante grupos orgá-  
nicos divalentes Q interpuestos y los almidones que contie-  
nen sustituyentes acrilamido catiónicos, aniónicos o no ióni-  
cos pueden ser obtenidos por eterificación de un almidón con  
la N-metilolacrilamida apropiada (v.g. 2-N-metilolacrilami-  
do-2-metilpropanosulfonato sódico, un haluro de N-metilol-  
20 acrilamido-amonio cuaternario tal como cloruro de 3-(N-meti-  
lolacrilamido)-3-metil-butil-trimetil-amonio, etc). Son sus-  
tituyentes R' representativos en la Fórmula V anterior el  
hidrógeno, N-ariloles, las N-alquilaminas y N-arilaminas,  
25 tales como N-metilol-, N-etil-, N-isopropil-, N-n-butyl-,  
N-isobutil-, N-n-dodecil-, N-n-octadecil-, N-ciclohexil-,  
N-fenil-, N-(2-hidroxi-1,1-dimetilpropil)-, N-p-hidroxiben-  
cil-, N-(3-hidroxibutil)-, N-(4-hidroxi-3,5-dimetilbencil)-,  
N-(3-hidroxi-1,1-dimetil)-, N-(2-hidroxi-1,1-dimeteil)-,  
30 N-(2-hidroxietil)-, N-(5-hidroxi-1-naftil)-, combinaciones

1 de las mismas y similares. Como reactivos acrilamídicos (B)  
ilustrativos citaremos las N-metilol- y N-tiometil-acrilami-  
das tales como N-(hidroximetil)acrilamida, N-(hidroximetil)-  
N-[(1-hidroximetil)propil]acrilamida, N-(hidroximetil)-2-  
5 alquil-acrilamidas (v.g. N-(hidroximetil)-2-(metilheptil)-  
acrilamida, N-[(1-hidroximetil-1-nonil]-2-metil-acrilamida,  
N-(1-hidroximetil)-2-metilacrilamida, N-(hidroximetil)-2-  
propilacrilamida, etc), N-(mercaptometil)acrilamida; N-me-  
tilol-N-isopropil-acrilamida, cloruro de 3-(N-metilolacrilami-  
10 do)-3-metil-butyl-trimetil-amonio (catiónico), 2-N-metilol-  
acrilamido-2-metilpropanosulfonato sódico (aniónico,  
-CH<sub>2</sub>:C(H)C(:O)N(CH<sub>2</sub>OH)C-[CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>), combinaciones  
de los mismos y similares.

15 La reacción V puede llevarse a cabo adecuadamente  
en presencia de ácidos o catalizadores generadores de áci-  
dos conocidos (v.g. cloruro amónico o fosfato, fosfato áci-  
do monoamónico, cloruro de cinc, etc), preferiblemente a  
una temperatura comprendida aproximadamente entre 70°C y  
20 95°C, hasta que se alcanza el G.S. deseado. Los inhibidores  
convencionales de la polimerización (v.g. hidroquinona, sus  
derivados, 2,5-di-t-butylquinona, etc) impiden la homopolime-  
rización de la acrilamida de almidón y los reactivos acril-  
amídicos. Las acrilamidas de almidón pueden ser preparadas  
25 mediante procedimientos de condensación en solución, suspen-  
sión, en seco, semiseco u otros procesos apropiados. Para  
preparar una almidón-acrilamida con un G.S. de 0,03 o más,  
es conveniente dispersar uniformemente la acrilamida, el  
ácido o el catalizador generador de ácido y el inhibidor de  
30 la polimerización en el almidón reaccionante. La dispersión  
uniforme del reactivo N-metilol-acrilamida, del catalizador

1 y del inhibidor de la polimerización en el seno del almidón  
puede conseguirse eficazmente formando inicialmente una  
pasta de almidón o tratando el almidón con un medio disper-  
5 sante absorbible (v.g. agua) en el que sean solubles la  
acrilamida, el catalizador y el inhibidor de la polimeriza-  
ción o se encuentren en forma móvil y después embebiendo  
o absorbiendo el dispersante y su soluto en los gránulos  
de almidón.

10 Como se indicará con más detalle más adelante, los  
insaturados etilénicos más apropiados para una absorbencia  
óptima del agua dependen del tipo de cadena del almidón.  
Un monoglicósido etilénicamente insaturado requiere típicamente  
por lo menos un G.S. de 2,0 aproximadamente o más,  
15 mientras que las cadenas de almidón largas (v.g. almidón  
sin hidrolizar) requieren típicamente un G.S. considerable-  
mente menor (v.g. 0,0002) para ser absorbente de agua. Ade-  
más, existe una relación directa entre el G.S. para cual-  
quier cadena de almidón dada y la absorbencia óptima de  
20 agua que puede alcanzarse a partir del copolimerizado de  
almidón obtenido. Un G.S. de insaturación etilénica insufi-  
ciente o excesivo da lugar generalmente a un copolimeriza-  
do con malas propiedades de absorbencia de agua. La defi-  
ciencia del G.S. no proporciona los centros de polimeriza-  
25 ción multifuncionales necesarios para los materiales absor-  
bentes de agua. Sin embargo, para la mayoría de los almidones,  
puede obtenerse normalmente un copolimerizado de almi-  
dón que es capaz de absorber varias veces su propio peso  
mediante copolimerización de un almidón con una insatura-  
30 ción etilénica cuyo G.S. oscila aproximadamente entre 0,002  
y 0,10. Unos niveles mayores de G.S. etilénicamente insatu-

1 rado (v.g. 0,2 o más) requieren habitualmente unas condicio-  
nes de copolimerización más cuidadosamente controladas, con  
una proporción apropiada de monómeros etilénicamente insatu-  
5 de almidón que típicamente absorben más de 10 veces su peso  
de agua se obtienen a partir de almidones con una insatura-  
ción etilénica que oscila aproximadamente entre 0,005 G.S.  
y 0,05 G.S. Para aplicaciones que requieren un almidón más  
10 absorbente de agua (es decir, que absorba más de 100 veces  
el peso seco del almidón), es conveniente emplear substratos  
de almidón que contengan insaturación etilénica colgante  
con un G.S. de 0,005 a 0,01 aproximadamente.

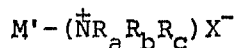
15 Las propiedades de absorbencia del agua del copoli-  
merizado de almidón están directamente relacionadas con su  
red (es decir, su configuración molecular) y su hidrofili-  
dad iónica. Las características de la cadena de almidón y  
de los ligandos poliméricos formados por los monómeros eti-  
lénicamente insaturados interpolimerizados dictan fundamen-  
20 talmente la estructura de la red del copolimerizado. Si no se  
consigue el ligando o puente polimérico apropiado entre  
las moléculas de almidón, se influye adversamente en las pro-  
piedades de absorbencia del agua del copolimerizado de almi-  
dón. Unos ligandos de monómeros poliméricos excesivamente  
25 largos suelen dar lugar a una estructura excesivamente abier-  
ta que afecta adversamente a la absorbencia del agua de la  
red del copolimerizado de almidón. Inversamente, un entre-  
cruzamiento excesivo (es decir, almidón etilénicamente insa-  
turado de alto G.S.) o una cantidad insuficiente de monóme-  
30 ro copolimerizado (es decir, ligandos muy cortos entre las  
moléculas de almidón) tienden a crear una red cerrada y pro-

1       ducen la consiguiente pérdida de absorbencia de agua. La  
carga iónica neta del copolimerizado, en combinación con  
su red porosa al agua, contribuye a sus propiedades de absor-  
ción y retención del agua. Análogamente, aunque se consiga  
5       una red óptima, si la carga iónica es insuficiente resulta  
perjudicada la absorbencia del agua. La combinación de una  
red apropiada y un nivel suficiente de carga iónica para  
atraer y absorber las moléculas de agua dentro de su red  
porosa proporciona la máxima absorbencia del agua.

10       En el copolimerizado de almidón absorbente de agua,  
los monómeros etilénicamente insaturados copolimerizados  
(es decir,  $-[M]_p$ , de Fórmula I) contienen un número sufi-  
ciente de sustituyentes hidrófilos (es decir,  $\leftarrow (W)_n$  de  
Fórmula I) para comunicar absorbencia del agua al producto  
15       de almidón copolimerizado. Entre los sustituyentes hidrófi-  
los ilustrativos se encuentran radicales catiónicos, anióni-  
cos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos, anfóteros,  
mezclas de los mismos y similares. Como se ha indicado ante-  
riormente, es innecesario que todas las unidades monoméricas  
20       copolimerizadas contengan un grupo absorbente de agua. Así,  
una porción importante de las unidades de la cadena poliméri-  
ca puede estar exenta de sustituyentes iónicos, proporcionan-  
do el resto de las unidades un nivel suficiente de sustitu-  
ción "W" para que el copolimerizado de almidón resulte absor-  
25       bente de agua. El grado de sustitución "W" necesario para  
conseguir un copolimerizado de almidón absorbente de agua  
depende de numerosos factores. Factores como la carga ióni-  
ca y el tipo de sustituyentes iónicos, las relaciones de  
almidón etilénicamente insaturado a monómero, la hidrofili-  
30       dad y la polaridad de las unidades monoméricas copolimeriza-

1 das, etc, influyen sobre el nivel de sustitución "W" requere-  
rido. Para la mayoría de las aplicaciones, resulta ventajoso  
que el copolimerizado de almidón contenga sustituyentes anióni-  
cos o catiónicos.

5 Para preparar los copolimerizados de almidón de es-  
ta invención pueden utilizarse diversos monómeros etilénica-  
mente insaturados convencionales, que o bien contienen los  
sustituyentes absorbentes de agua o sus precursores. Los li-  
gandos poliméricos pueden ser ambifílicos (es decir, conte-  
10 ner grupos polares solubles en agua e hidrófobos insolubles  
en agua). Entre los monómeros aniónicos se encuentran los  
monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos  
ácidos o grupos salinos o precursores de sales de ácidos.  
15 Son sustituyentes aniónicos ilustrativos los carboxilatos,  
oxalatos, benzoatos, fosfonatos, maleatos, malatos, ftalato-  
tos, succinatos, sulfatos, sulfonatos, tartratos, fumaratos,  
mezclas de los mismos y similares. Entre los monómeros ca-  
tiónicos etilénicamente insaturados ilustrativos se encuen-  
20 tran los cationes nitrogenados como compuestos de amonio  
primario, secundario, terciario y cuaternario; cationes que  
contienen azufre como sales de sulfonio, haluros, etc, catio-  
nes que contienen fósforo como sales de fosfonio, mezclas de  
éstos y similares. Los cationes nitrogenados típicos son los  
monómeros representados por la fórmula:



30 donde M' representa un grupo orgánico etilénicamente insatu-  
rado, R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> y R<sub>c</sub> representan por lo menos un átomo de hidró-  
geno o un grupo orgánico y X es un anión (v.g. haluro, ace-  
tato, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, etc). Son grupos monoorgánicos ilus-  
trativos de R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> y R<sub>c</sub> los grupos sustituidos y no sustituf-

1 dos alquilo, monoheterociclo (v.g. piperidina, morfolina,  
etc), hidroxialquilo, aralquilo y cicloalquilo así como  
los grupos cíclicos y heterocíclicos unidos divalentemente  
al átomo de nitrógeno (por ejemplo,  $R_a$  y  $R_b$  forman una es-  
5 tructura cíclica). Los monómeros catiónicos nitrogenados  
etilénicamente insaturados preferidos son las sales monomé-  
ricas solubles en agua tales como los grupos alquilo infe-  
rior de 1 a 5 átomos de carbono (v.g. etilo, metilo, pro-  
pilo); polioxialquilenos (v.g. polioxietileno y polioxipro-  
10 pileno), mezclas de los mismos y similares; alcoxi (v.g.  
metoxi, etoxi, propoxi, etc), hidroxialquilo y polihidroxi-  
alquilo (v.g. hidroxietilo, hidroxipropilo, dihidroxipro-  
pilo, dihidroxibutilo), aminas heterocíclicas (v.g. morfo-  
lina), aminas y amidas con sustituyentes monoorgánicos, mez-  
15 clas de los mismos y similares. Los monómeros catiónicos  
que contienen azufre y fósforo son similares a los mencio-  
nados a excepción de que el átomo de fósforo o de azufre  
sustituye al átomo de nitrógeno. Los cationes que contienen  
fósforo y azufre preferidos son las sales catiónicas de  
20 fosfonio y sulfonio. Los monómeros etilénicamente insatura-  
dos "W" solubles en agua que contienen un grupo activante  
adyacente a la insaturación etilénica (por ejemplo donde  
 $M'$  contiene un radical  $CH_2=CR-E-$ , donde el grupo activante  
"E" y el grupo R son los definidos anteriormente) son los  
25 preferidos.

Los monómeros catiónicos representativos incluyen  
los reactivos de N-metilolacrilamida antes mencionados, me-  
tacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de ter-butil-  
aminoetilo, cloruro de 2-hidroxi-3-metacriloxipropil-trime-  
30 til-amonio, cloruro de alil-trimetil-amonio, bromuro de S-

1 alil-tiouronio, metosulfato de S-metil(alil-tiouronio), clo-  
ruro de dialil-dibutil-diamonio, metosulfato de dialil-dime-  
til-amonio, fosfato de dimetalil-dietil-amonio, nitrato de  
5 dialil-dimetil-amonio, bromuro de S-alil-(aliltiouronio),  
metosulfato de N-metil(4-vinilpiridinio), metosulfato de N-  
metil(2-vinilpiridinio), metosulfato de alil-dimetil- $\beta$ -meta-  
crlloxietil-amonio, nitrato de  $\beta$ -metacriloximetil-trimetil-  
amonio, p-toluensulfonato de  $\beta$ -metacriloxietil-trimetilamo-  
nio, metosulfato de  $\beta$ -acriloxibutil-tributilamonio, cloruro  
10 de metalil-dimetil-O-vinil-fenil-amonio, fosfato de octildi-  
etil-m-vinilfenil-amonio, bromuro de  $\beta$ -hidroxietil-dipropil-  
p-vinilfenil-amonio, fosfato de bencil-dimetil-2-metil-5-  
vinil-fenil-amonio, sulfato de 3-hidroxipropil-dietil-vinil-  
fenilamonio, p-toluensulfonato de octadecil-dimetil-vinilfe-  
15 nil-amonio, tiocianato de amil-dimetil-3-metil-5-vinilfenil-  
amonio, cloruro de viniloxietil-trietil-amonio, yoduro de  
N-butil-5-etil-2-vinilpiridinio, metilsulfato de N-propil-2-  
vinil-quinolinio, yoduro de N-butil-5-etil-3-vinilpiridinio,  
metilsulfato de N-propil-2-vinil-quinolinio, cloruro de alil-  
20  $\gamma$ -miristamidopropil-dimetil-amonio, bromuro de metalil- $\gamma$ -ca-  
prilamido-propil-metil-etil-amonio, fosfato de alil- $\gamma$ -capril-  
amido-propil-metilbencil-amonio, cloruro de etalil- $\gamma$ -mirista-  
mido-propil-metil- $\alpha$ -naftilmetil-amonio, sulfato de alil- $\gamma$ -  
25 palmitamido-propil-etilhexil-amonio, fosfato de metalil- $\gamma$ -  
lauramidopropil-diamil-amonio, fosfato de propalil- $\gamma$ -laura-  
mido-propil-dietil-amonio, bromuro de metalil- $\beta$ -caprilami-  
do-propil-metil- $\beta$ -hidroxietil-amonio, fosfato de alil- $\gamma$ -es-  
tearamido-propil-metil-dihidroxipropil-amonio, cloruro de  
30 alil- $\gamma$ -lauramido-propil-bencil- $\beta$ -hidroxietil-amonio y fosfa-  
to de metalil- $\gamma$ -abietamido-propil-hexil- $\gamma'$ -hidroxipropil-

1 amonio, yoduro de vinil-dietilmetil-sulfonio, cationes ni-  
trogenados etilénicamente insaturados de fórmula  
CH<sub>2</sub>=CHQN<sup>+</sup>(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)X<sup>-</sup> como los descritos en la patente estado-  
5 unidense n° 3.346.563 por Shildneck y colaboradores, donde  
Q, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y X<sup>-</sup> son los definidos anteriormente, mezclas  
de los mismos y similares.

Entre los monómeros aniónicos representativos se  
encuentran los ácidos vinilsulfónicos y los vinilsulfonatos  
(véase, por ejemplo, la patente estadounidense 3.970.604  
10 de G. Wentworth, 2.859.191 de Turnbull, etc); ácido alilsul-  
fosuccínico y alilsulfosuccinatos (v.g. patente estadouni-  
dense n° 3.219.608 de Ingleby y colaboradores); sulfoésteres  
de ácidos α-metilencarboxílicos y sus sales (v.g. patente  
estadounidense 3.024.221 de LeFevre y colaboradores); és-  
15 teres sulforgánicos de ácidos fumárico y maleico y sales  
de los mismos (v.g. patente estadounidense 3.147.301 de  
Sheetz), ácidos y sales de sulfatoalcanoacrilatos y meta-  
crlatos (v.g. patentes estadounidenses 3.893.393 de Steckler  
y 3.711.449 de Brendley), ácidos acrilamidoalcanosulfónicos  
20 y sus sales (v.g. patente estadounidense 4.008.293 de Maska  
y colaboradores y 3.946.139 de Bleyle y colaboradores), áci-  
do vinilfosfónico y vinilfosfonatos; ácidos carboxílicos  
α,β-etilénicamente insaturados y sus sales (v.g. ácido acrí-  
lico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido propacrí-  
25 lico, ácido butacrílico, ácido itacónico, ésteres monoalquí-  
licos de ácido itacónico, ácido crotónico y crotonatos,  
ácido fumárico y fumaratos, etc), mezclas de los mismos y  
similares.

30 Los almidones absorbentes de agua pueden prepararse  
copolimerizando inicialmente el almidón con los comonómeros

1 etilénicamente insaturados que contienen puntos reactivos  
(v.g. insaturación etilénica polar o sin polimerizar) que  
después son derivatizados a radicales "W". Por ejemplo,  
5 los almidones etilénicamente insaturados pueden ser copoli-  
merizados con precursores insaturados y convertidos en la  
forma aniónica, por ejemplo por saponificación para susti-  
tuir el grupo éster alquílico por una sal metálica y técni-  
cas conocidas de derivatización de compuestos orgánicos a  
10 la forma ácida o salina neutralizada. Preferiblemente los  
monómeros de partida contienen la estructura hidrófila o  
una estructura que pueda ser directamente convertida en su  
forma "W" por neutralización. Esto evitará la etapa de deri-  
vatización así como la posibilidad de contaminar al copoli-  
merizado con sales y minerales y la necesidad de lavar y  
15 refinar para eliminar estos contaminantes.

Los ligandos poliméricos entre las cadenas de almi-  
dón copolimerizadas pueden estar constituidos por unidades  
monoméricas iónicas y unidades monoméricas exentas de sus-  
tituyentes "W" interpolimerizados. Las unidades monoméricas  
20 interpolimerizadas exentas de sustituyentes "W" pueden se-  
leccionarse dentro de un amplio espectro de monómeros etilé-  
nicamente insaturados. Para este fin pueden utilizarse como  
nómeros hidrófilos y/o hidrófobos. Son comonómeros interpo-  
limerizados ilustrativos los vinilaromáticos (v.g. estireno  
25 y derivados estirénicos), los ésteres alquílicos de ácidos  
 $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados, los nitrilos  $\alpha, \beta$ -etilénica-  
mente insaturados, las amidas  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insatura-  
das, los haluros de vinilo (v.g. cloruro y bromuro de vini-  
lo), las olefinas como monoolefinas y diolefinas; haluros de  
30 vinilideno (v.g. cloruro y bromuro de vinilideno), ésteres

1      vinílicos (v.g. acetato de vinilo y derivados), diésteres  
de ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados (v.  
5      g. itaconato de dimetilo o dietilo, maleato de dietilo o  
dimetilo, fumarato de dietilo o dimetilo, etc), éteres al-  
quilyvinílicos como éter metil- o etil-vinílico, etc; cetonas  
alquilyvinílicas (v.g. metilvinilcetona, etc), mezclas de los  
mismos y similares.

10      Los ligandos poliméricos ventajosamente están cons-  
tituidos predominantemente por unidades monoméricas polares  
o solubles en agua. Son comonomeros polares o solubles en  
agua exentos de sustituyentes "W" que pueden ser copolimeri-  
zados con los monómeros "W" y el almidón los ésteres hidroxi-  
alquílicos de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insatu-  
15      rados tales como los acrilatos y metacrilatos de hidroxieti-  
lo, hidroxietoxietilo, hidroximetilo y 2,3-dihidroxipropi-  
lo, fumarato de di(2,3-dihidroxipropilo), itaconato de di-  
(hidroxietilo), hidroxietilmaleato de etilo, crotonato de hi-  
droxietilo, mezclas de los mismos y similares; los ésteres  
alquílicos inferiores de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénica-  
20      mente insaturados (v.g. ésteres alquílicos  $C_1-C_2$  de ácidos  
mono y di-carboxílicos tales como los ésteres metílicos y  
etílicos de los ácidos acrílico, metacrílico, itacónico, fu-  
márico, crotonico, maleico, etc), metacrilato de N-(3-metil-  
amino)propilo, metacrilato de 1-butilaminoetilo, metacri-  
25      lato de di-metilaminoetilo, acrilato de  $\beta$ -(5-butilamino)etilo,  
metacrilato de 2-(1,1,3,3-tetrametilbutilamino)etilo, etc;  
nitrilos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados (v.g. acrilonitrilo,  
metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, etc), amidas  $\alpha,\beta$ -etiléni-  
camente insaturadas (v.g. acrilamida y acrilamidas N-susti-  
30      tuídas tales como N-metil-, N-etil-, N-propil-, N,N-dimetil-

1 N,N-dietil-, N-butil-acrilamidas o metacrilamidas o etacril-  
amidas, N-( $\beta$ -dimetilamino)etilacrilamida, N-( $\beta$ -dimetilami-  
no)etilmetacrilamida, etc), ésteres vinílicos (v.g. acetato  
de vinilo, etc), alcoholes vinílicos y éteres vinílicos (v.  
5 g. éter metil- o etil-vinílico, éter dietilaminoetil-viníli-  
co, sulfuro de dietilaminoetil-vinilo, éter 5-aminopentil-  
vinílico, éter 3-aminopropil-vinílico, éter 2-aminoetil-vi-  
nílico, éter N-metilaminoetil-vinílico), alquil-vinil-ceto-  
nas (v.g. metilvinilcetona, etc), vinilpiridina, vinilpirro-  
lidona, mezclas de los mismos y similares.

10 Las proporciones de almidón etilénicamente insatura-  
do copolimerizado con los monómeros etilénicamente insatura-  
dos serán normalmente las suficientes para formar un copoli-  
merizado de almidón que sea capaz de absorber por lo menos  
15 diez veces su peso seco de agua. El tipo de monómero y el  
tipo de almidón influyen en las proporciones necesarias pa-  
ra conseguir una absorbencia óptima del agua. En general,  
el peso seco del monómero estará habitualmente comprendido  
entre alrededor de 5 y 2000 partes en peso por cada 100 par-  
tes en peso del almidón etilénicamente insaturado. Para pro-  
20 piedades de absorbencia de agua que superen a 50 veces el  
peso del almidón copolimerizado, típicamente se requieren  
alrededor de 10 a 1000 partes en peso de monómero copolime-  
rizable por cada 100 partes en peso de almidón etilénicamen-  
te insaturado. La cantidad de unidades monoméricas "W" den-  
tro del ligando polimérico constituirá habitualmente alrede-  
25 dor del 25 al 100 % del peso del monómero copolimerizado y  
ventajosamente por lo menos una proporción mayoritaria del  
ligando polimérico. Los copolímeros absorbentes de agua capa-  
ces de absorber por lo menos 100 veces su peso seco de agua  
30

1 son preparadas adecuadamente a partir de 100 a 750 partes  
en peso aproximadamente de monómero "W" y de 0 a 200 partes  
en peso de monómero etilénico exento de monómeros "W" por  
cada 100 partes en peso de almidón etilénicamente insaturado.

5 Los copolimerizados de almidón absorbentes de agua se  
preparan ventajosamente en condiciones acuosas de polimeri-  
zación. La homogeneidad de los reactivos en la fase acuosa  
da lugar a unas propiedades de absorción de agua más uni-  
formes y reproducibles. Son sistemas especialmente adecua-  
10 dos para la preparación de los copolimerizados de almidón  
absorbentes de agua los sistemas de almidón etilénicamente  
insaturado y monómero etilénicamente insaturado que forman  
dispersiones homogéneas esencialmente exentas de residuos  
por centrifugación y/o de líquidos sobrenadantes (v.g. cuan-  
15 do se calientan a una temperatura superior al punto de ge-  
lificación del almidón para gelatinizar el almidón y se  
centrifugan durante 10 minutos a  $10^3$  g), como pone en evi-  
dencia un residuo centrifugado inferior al 10 % en peso (pre-  
feriblemente inferior al 5 %).

20 En los procesos de fabricación térmica (por ejemplo  
moldeo, calandrado, extrusión, etc), típicamente se utili-  
za una relación ponderal de monómero y almidón a agua re-  
lativamente alta (de 5:1 a 9:1). A niveles menores de agua  
y niveles de monómero elevados, puede surgir incompatibi-  
25 lidad del sistema de almidón y monómero etilénicamente insa-  
turado. Pueden utilizarse temperaturas y presiones de fa-  
bricación elevadas para aumentar la compatibilidad de este  
sistema. Análogamente, pueden utilizarse eficazmente disol-  
ventes miscibles con agua en los que sean solubles los monó-  
30 meros etilénicamente insaturados (por ejemplo glicerol) o

1 agentes emulsionantes para aumentar la dispersabilidad en  
agua del sistema de monómero-almidón en la fase acuosa. En  
5 las operaciones de extrusión, se utiliza una cantidad de  
agua (con o sin plastificantes convencionales del almidón)  
suficiente para convertir la masa polimerizable en una ma-  
sa plastificada fundida a temperaturas elevadas (v.g. 80 a  
250°C) y presiones elevadas. Después la masa fundida se  
10 extruye a través del orificio de una matriz en una atmósfe-  
ra a presión reducida y temperatura mantenida por debajo  
del punto de ebullición (p.e.) para producir extruidos exen-  
tos de huecos y por encima de su p.e. para producir extruí-  
dos esponjosos.

15 En las aplicaciones de recubrimiento, es especial-  
mente ventajoso utilizar un almidón gelatinizado o prege-  
latinizado. Las composiciones acuosas de recubrimiento que  
contienen los hidrolizados de almidón etilénicamente insatu-  
rados de baja viscosidad son especialmente útiles cuando se  
desea recubrir substratos a unos niveles de peso seco del  
ligante del 40 % como mínimo. Los substratos pueden ser uni-  
20 formemente mojados y recubiertos a niveles de sólidos que  
oscilan aproximadamente entre 50 y 75 % en peso, siendo es-  
tables contra la sinéresis, la separación y las variaciones  
de viscosidad. Estos recubrimientos se secan fácilmente a  
costes nominales de evaporación. La despolimerización del  
25 almidón hasta la longitud de cadena corta apropiada (v.g.  
un G.E. de 0,2-100) para las aplicaciones de recubrimiento  
puede ser realizada por técnicas convencionales de sacrifi-  
cación y/o adelgazamiento (v.g. ácido o enzimático). Las ca-  
denas de almidón pueden ser despolimerizadas hasta la longi-  
30 tud de cadena apropiada antes o después de preparar los de-

1 rizados etilénicamente insaturados. Las cadenas de almidón  
con un grado de polimerización comparable al conseguido por  
hidrólisis del almidón con  $\alpha$ -amilasa hasta un G.E. compren-  
5 dido aproximadamente entre 0,1 y 32 (ventajosamente entre  
0,25 y 15 y todavía mejor inferior a 10) pueden ser utiliza-  
das eficazmente para recubrir substratos. El almidón de lon-  
gitud de cadena reducida no afecta adversamente a la perma-  
nencia del recubrimiento de almidón siempre que el C.S. eti-  
lénicamente insaturado sea suficientemente alto para formar  
10 cadenas que contengan centros de insaturación multifuncio-  
nales.

En la mayoría de las aplicaciones de recubrimiento,  
el contenido en agua se ajusta típicamente hasta la fluidez  
más adecuada para recubrir el substrato. La viscosidad de la  
15 composición de recubrimiento de almidón puede variar consi-  
derablemente y depende en alto grado del tipo de operación  
de recubrimiento empleada (por ejemplo, desde 1 a 40.000 cps  
aproximadamente o más para el recubrimiento por extrusión).  
También pueden variar considerablemente las proporciones  
20 ponderales de agua, monómero y almidón etilénicamente insa-  
turado (por ejemplo, alrededor de 5 a 10.000 partes en peso  
de agua y alrededor de 1 a 5000 partes en peso de monómero  
por cada 100 partes en peso de almidón etilénicamente insa-  
turado). En las operaciones de recubrimiento realizadas a  
25 la temperatura ambiente, es conveniente utilizar una compo-  
sición homogénea de recubrimiento de almidón, con una visco-  
sidad superior a unos 10 cps pero inferior a 5000 cps (en  
el caso más típico, entre 20 cps y 1000 cps aproximadamente)  
y conteniendo alrededor de 25 a 800 partes en peso de agua  
30 y alrededor de 10 a 2000 partes en peso de monómero etiléni-

1 camente insaturado por cada 100 partes en peso de almidón  
etilénicamente insaturado. Es conveniente incorporar a la  
composición de recubrimiento disolventes orgánicos miscibles  
con agua o agentes tensoactivos, con objeto de conseguir una  
5 gran homogeneidad y una dispersión uniforme del monómero si  
la formulación de recubrimiento de almidón contiene una pe-  
queña cantidad de agua y una gran concentración de monómero.  
Las composiciones de recubrimiento de almidón adecuadas para  
uso en las operaciones de recubrimiento a gran velocidad se  
10 formulan típicamente a una viscosidad comprendida aproxima-  
damente entre 100 cps y 300 cps (con o sin disolventes orgá-  
nicos o agentes tensoactivos fugitivos), conteniendo alrede-  
dor de 30 a 500 partes en peso de agua y alrededor de 25 a  
1000 partes en peso (preferiblemente entre 50 y 500 partes  
15 en peso) de monómero etilénicamente insaturado por cada 100  
partes en peso de almidón etilénicamente insaturado. En las  
formulaciones para operaciones de recubrimiento a gran velo-  
cidad, la homogeneidad del recubrimiento de almidón se con-  
sigue más fácilmente utilizando menos de 3 partes en peso de  
20 monómero etilénicamente insaturado por cada 2 partes en peso  
de agua y preferiblemente unas relaciones ponderales de me-  
nos de 1 parte de monómero por cada parte de agua.

Los copolimerizados se preparan por medios iniciado-  
res de la polimerización convencionales. El almidón y los mo-  
25 nómeros sin polimerizar pueden ser convenientemente prefabri-  
cados en la configuración deseada y después copolimerizados  
in situ mediante sistemas iniciadores de la polimerización  
convencionales. Las composiciones de almidón se copolimerizan  
por exposición a las condiciones de irradiación convenciona-  
30 les que generan in situ iniciadores de la polimerización (por

1 ejemplo haces de electrones, rayos X, partículas  $\alpha$ , rayos  $\gamma$ ,  
etc). Alternativamente, pueden incorporarse uniformemente  
a la composición de almidón sin polimerizar catalizadores de  
radicales libres o precursores de radicales libres, copoli-  
5 merizándose latentemente después la composición de almidón  
por exposición a condiciones iniciadoras apropiadas (v.g.  
técnicas fotoquímicas, ultravioleta, térmicas o microondula-  
torias).

10 Los iniciadores de la polimerización por radicales  
libres convencionales, a niveles suficientes para copolime-  
rizar al almidón y al monómero etilénicamente insaturados  
(v.g. alrededor de 0,2 a 20 % calculado sobre el peso del  
monómero y el almidón) que pueden incorporarse a la composi-  
ción de almidón incluyen los peróxidos orgánicos e inorgá-  
15 nicos (v.g. peróxido de hidrógeno, peróxido de benzóilo, hi-  
droperóxido de ter-butilo, hidroperóxido de diisopropilben-  
ceno, hidroperóxido de cumeno, peróxido de caproilo, peróxi-  
do de metiletilcetona, etc), sistemas iniciadores de oxida-  
ción-reducción (persulfatos de amonio, potasio o sodio o  
20 peróxido de hidrógeno, con agentes reductores como bisulfi-  
tos, sulfitos, sulfoxilatos y tiosulfatos de sodio, hidra-  
zina, etc), iniciadores azo (v.g. compuestos azo alifáticos  
terciarios que experimentan disociación homolítica) tales  
como azo-di-isobutironitrilo, fenilazotrifetilmetano, 1,1'-  
25 azodiciclohexano-carbonitrilo, 1,1 -dimetilazoetano; compues-  
tos diazoamínicos (v.g. 3,3-dimetil-1-fenil-triazeno y aril-  
diazotioéteres) y otros catalizadores generadores de radicales  
libres tales como ciertas cetonas aromáticas (v.g. éter metí-  
lico de benzofina, benzofenona y sus derivados), hidrocarburos  
30 aromáticos clorados así como otros iniciadores de la polime-

1           rización del tipo de radicales libres. Los sistemas inicia-  
dores de radicales libres que requieren la aplicación de  
energía externa (v.g. térmica, fotoquímica, etc) para gene-  
5           rar radicales libres pueden ser utilizados para formar un  
sistema latentemente copolimerizable. Ventajosamente, los  
iniciadores de la polimerización por radicales libres se  
dispersan uniformemente en la fase acuosa de la composición  
de almidón, a niveles que oscilan aproximadamente entre 0,3  
10           y 10 % (calculado sobre el peso seco del almidón polimeriza-  
ble y el monómero).

          La iniciación de la polimerización mediante fuentes  
de luz ultravioleta y luz visible (v.g. la región de 200-430  
nanometros (nm), tales como lámparas de arco de carbón, lám-  
15           paras Zenon, lámparas de mercurio a alta presión) es espe-  
cialmente útil en las operaciones de recubrimiento a gran  
velocidad. Si se desea, pueden incorporarse a la composición  
de almidón, para facilitar la reacción de iniciación de la  
copolimerización, fotosensibilizantes convencionales (v.g.  
20           benzofenonas solubles en trietanolamina, eosinsulfonatos,  
sulfatos de azul de metileno, combinaciones de los mismos,  
etc) por transferencia de energía activa. Los procesos de  
iniciación de la polimerización por luz ultravioleta son  
generalmente adecuados para recubrimientos o películas de  
un espesor inferior a unas 20 mils (0,51 mm) (preferiblemen-  
25           te inferior a unas 10 mils (0,25 mm)). Los artículos o pelí-  
culas de polimerizado de almidón más gruesos normalmente re-  
quieren unos dispositivos de irradiación más penetrantes  
(v.g. rayos X, haces de electrones, rayos  $\gamma$ , etc) o induc-  
30           ción térmica. El proceso de copolimerización por ultravio-  
leta es especialmente eficaz para aplicaciones de recubri-

1 mientos de almidón altos en sólidos (v.g. alrededor del 55  
al 75 % de sólidos secos) porque simultáneamente seca y co-  
polimeriza al recubrimiento de almidón en una sola etapa.  
5 Los sistemas iniciadores de radicales libres no fugitivos  
y dispersables en agua (v.g. catalizadores que se evaporan  
o que no dejan residuo catalítico en el copolimerizado),  
como el peróxido de hidrógeno, son los preferidos.

10 Los copolimerizados de almidón absorbentes de agua  
presentan un campo de aplicación amplio y divergente. Una  
importante ventaja de los almidones absorbentes de agua de  
esta invención reside en la capacidad de aplicar el produc-  
to sin polimerizar a un sustrato o prefabricarlo en la  
forma o configuración deseada y después convertirlo en un  
copolimerizado de almidón absorbente de agua. El producto  
15 sin polimerizar puede ser aplicado a diversos sustratos,  
desde productos naturales hasta artificiales y después pue-  
de ser polimerizado in situ para formar un producto inte-  
grado de construcción unitaria. Esta ventaja es especialmen-  
te útil en aplicaciones donde es conveniente fijar o impreg-  
20 nar permanentemente un sustrato natural o sintético (v.g.  
películas, telas, fibras, filamentos, etc) con un almidón  
absorbente de agua. Son aplicaciones ilustrativas de los  
almidones absorbentes de agua de esta invención las compre-  
sas higiénicas, vendajes, tampones quirúrgicos y catamenia-  
25 les, compresas sanitarias, pañales, guatas antitranspiran-  
tes y desodorantes, esponjas, guatas quirúrgicas, rollos  
dentales absorbentes, desinfectantes, láminas de plantitas  
decorativas, etc. Si se desea, las copolimerizados de almi-  
dón absorbentes de agua pueden mezclarse con productos natu-  
30 rales y artificiales para aplicaciones tan divergentes como

1 cosméticos, aceptores de agua, eliminadores de pintura,  
humectantes sólidos, pesticidas, mejoradores de la capaci-  
dad de retención del agua de las tierras, soportes para ca-  
talizadores o productos químicos, ligantes, etc.

5 Los siguientes ejemplos son simplemente ilustrativos  
y no deben considerarse limitativos del alcance de la inven-  
ción.

EJEMPLO 1

10 Se prepara un hidrolizado acuoso de acrilamidometil-  
almidón (G.S. 0,009) empleando las siguientes proporciones  
de reactivos:

<u>Partes en peso</u>	<u>Reactivo</u>
279	Almidón STA-TAPE 100 <sup>1</sup> (250 partes en peso de almidón seco)
21	N-metilolacrilamida (como solución acuosa al 60 %)
25,8	Dihidrógeno-fosfato amónico (catalizador ácido)
0,004	Metilhidroquinona (inhibidor de la polime- rización)
247	Agua

15  
20 1) STA-TAPE 100 - manufacturado por la A.E. Staley Manufac-  
turing Company - Almidón de maíz céreo granulado de ba-  
ja viscosidad, adelgazado con ácido (100 % de amilopecti-  
na), caracterizado típicamente por una viscosidad Brook-  
field de unos 500 cps (husillo n° 2, 20 rpm, 150°C a  
un contenido de sólidos secos de 40 a 45 %) y un G.E. in-  
ferior al 1 %).

25 Los ingredientes se mezclan y se filtran por un em-  
budo Buchner. La torta de almidón se somete a aspiración pa-  
ra liberarla del exceso de fase acuosa y la torta sin lavar  
(con un 63 % de retención de reactivos no almidonosos) se  
seca al aire hasta una pérdida por secado del 10 %. La pre-  
mezcla de reacción seca contiene las siguientes proporciones  
30 de reactivos: almidón 250, N-metilolacrilamida 7,95, metilhi-

1 droquinona 0,025, agua 29. La premezcla de reacción pulveri-  
zada se coloca sobre una bandeja de acero inoxidable y se  
calienta durante 2 horas en una estufa de corriente de aire  
a 75,5°C. Después de volver a suspender en agua destilada,  
5 filtrar y lavar hasta eliminar las impurezas de reactivos  
que no han reaccionado, el producto seco contiene 0,10 % de  
nitrógeno (calculado en seco) que, cuando se corrige para el  
nitrógeno del almidón STA-TAPE 100 (0,022 %), es equivalente  
a un G.S. de 0,009. Para más información sobre la prepara-  
10 ción de los acrilamidometil-almidones puede consultarse la  
patente alemana publicada 2.718.210.

Se dispersan homogéneamente 0,77 g del acrilamido-  
metil-almidón en 8,43 g de agua (15 minutos a su temperatura  
de ebullición) y se enfría a la temperatura ambiente en un  
15 matraz de 50 ml. Se dispersan homogéneamente 0,48 g de áci-  
do acrílico y 0,24 g de acrilamida en la solución de acril-  
amido-almidón, seguido de la adición de 0,0166 g (sobre el  
peso seco) de persulfato amónico (solución acuosa al 2,28 %)  
y 0,0076 g (sobre el peso seco) de bisulfuro sódico (solu-  
20 ción acuosa al 1,04 %). Después se añaden 0,002 g (sobre  
el peso seco) de sulfato ferroso (solución acuosa al 0,28 %  
de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) lo que produce una copolimerización exotér-  
mica de los insaturados etilénicos. Dentro del minuto si-  
25 guiente, el medio de reacción ha gelificado (12,1/g) en un  
copolimerizado que puede ser agitado con un agitador magné-  
tico. Para convertir los radicales acrílicos en la forma de  
sal aniónica, se agregan 0,42 g de hidróxido potásico sólido.  
Después la dispersión viscosa resultante (12,53 g en total)  
30 se agita durante 15 minutos. La muestra contiene 15,24 % en  
peso de sólidos. Después el gel se diluye hasta el 5 % en

1 peso de sólidos secos con 25,74 g de agua destilada y se  
deja en reposo durante 24 horas. A continuación la disper-  
sión (36,84 g) se diluye con nuevo con 55,26 g de agua des-  
5 tilada para formar una dispersión al 2 % de sólidos gelifica-  
dos. La viscosidad de la dispersión al cabo de 6 y 23 horas  
de reposo (husillo n° 4 a 20 rpm) es de 500 cps y 3500 cps  
respectivamente. De nuevo se diluye el sólido con 90,52 g de  
10 agua destilada (dispersión al 1 % de sólido seco) que al ca-  
bo de 29 horas de reposo tiene una viscosidad de 700 cps  
(husillo n° 4 a 20 rpm) y al cabo de 58 horas una viscosi-  
dad de 710 cps. La dispersión de gel al 1 % se seca al aire  
a la temperatura ambiente (bandeja de evaporación durante  
15 11 días). Una muestra de 0,1526 g de la goma resinosa resul-  
tante se transfiere e hidrata con 11,85 g de agua destila-  
da en un tubo de centrifuga de 15 ml. La muestra se hincha  
hasta un volumen de 12 ml. La muestra hidratada se centri-  
fuga durante 15 minutos a  $10^3$  g. El líquido que sobrenada  
se separa por decantación en una bandeja de aluminio tarada.  
20 Se transfieren 11,38 g del gel hinchado a un tubo de centrí-  
fuga de 50 ml y se diluye con 11,38 g de agua, dejándolo  
hinchar durante 17 horas y centrifugando después durante  
15 minutos a  $10^3$  g. El líquido que sobrenada (pH 6,6), jun-  
to con el líquido sobrenadante antes mencionado, se analizan  
25 para determinar la cantidad de almidón soluble en agua  
(0,0423 g o 27,7 % en peso por evaporación).

La relación de hinchamiento ponderal del copolime-  
rizado (RHP) se determina mediante la ecuación:

$$RHP = \frac{I}{O-S}$$

30 donde I, O y S representan respectivamente el peso de insolu

1        bles hinchados, 9,63 g; el peso de la muestra original,  
0,1526 g y el peso de los solubles, 0,0423 g (es decir,

$$\text{RHP} = \frac{\text{I}}{\text{O-S}} = \frac{9,63}{0,1526 - 0,0423} = 87).$$

5        EJEMPLO 2

Se prepara un copolimerizado de almidón absorbente de agua catiónico por copolimerización de 8,5 partes en peso (0,008 moles) de acrilamidometil-almidón (G.S. 0,008), 30,9 partes en peso de  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{Cl}^-$

10        (0,0199 moles) y 11,1 partes en peso de acrilamida (0,0241 moles) en 34,6 partes en peso de agua destilada. La reacción de copolimerización es iniciada exotérmicamente con 0,1 partes en peso de persulfato amónico (0,13 partes en peso de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  + 5 partes en peso de agua), 0,07 partes en peso de bisulfito sódico (0,07 partes en peso de  $\text{NaHSO}_3$  + 5 partes en peso de agua) y 0,01 partes en peso de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,01 partes en peso de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  + 4,7 partes en peso de agua). Dentro de 90 segundos es completa la reacción de copolimerización, habiéndose formado un gel de copolimerizado hidratado absorbente de agua. Este gel catiónico se analiza por el mismo procedimiento de ensayo del Ejemplo 1 a 25°C. El copolimerizado contiene 73 % en peso de sólidos de copolimerizado insolubles y 27 % en peso de solubles y su RHP es 152. El copolimerizado insoluble absorbe 152 veces su peso seco de agua a un pH de 4,0 y 25°C.

25        EJEMPLO 3

30        Se prepara un copolimerizado de almidón absorbente de agua catiónico por copolimerización de 0,008 moles de acrilamidometil-almidón (G.S. 0,008 a 8,45 partes en peso),

1 0,0243 moles de acrilamida (11,25 partes en peso) y 0,01673  
moles de  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3-\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$  (30,82 partes

5 en peso) con el sistema iniciador exotérmico del Ejemplo 2.  
El gel copolimerizado resultante (la copolimerización es  
completa al cabo de 150 segundos después de la iniciación)  
se mezcla con 2000 ml de agua y se deja hinchar durante 8  
días a 25°C. El líquido sobrenadante decantado contiene  
20,18 % de solubles en agua. El copolimerizado insoluble  
10 (79,82 % de los reactivos copolimerizables totales) absorbe  
86 veces su peso de agua a pH 3,6 y 25°C.

#### EJEMPLO 4

15 Empleado el sistema iniciador de la polimerización  
del Ejemplo 2, se copolimerizan 10 partes en peso de acril-  
amidometil-almidón (G.S. 0,008) (alrededor de 3 minutos) en  
56 partes en peso de agua destilada que contiene 9 partes  
en peso de hidróxido potásico, 12 partes en peso de ácido  
acrílico y 12 partes en peso de acrilamida. El gel copoli-  
merizado aniónico (analizado de acuerdo con el Ejemplo 3 por  
20 el ensayo de absorbencia de agua) absorbe 119 veces su peso  
seco de agua. Este ejemplo se repitió de nuevo con un almi-  
dón con un G.S. de 0,056. El gel copolimerizado con un G.S.  
de 0,056 solamente absorbió 27 veces su peso seco de agua.  
25 La menor absorbencia del agua del copolimerizado de acrilami-  
dometil-almidón de G.S. 0,056 es debida aparentemente a su  
estructura más altamente entrecruzada.

#### EJEMPLO 5

30 Este ejemplo ilustra una composición de recubrimien-  
to de almidón copolimerizable absorbente de agua que puede  
ser copolimerizado in situ para formar un substrato (v.g.

1 textil, papel, etc) recubierto con el copolimerizado de  
almidón absorbente de agua. La composición de recubrimiento  
copolimerizable (pH 6,0) está constituida por 10 partes en  
5 peso de acrilamidometil-almidón (G.S. 0,01)<sup>2</sup>, 47 partes en  
peso de agua destilada, 12 partes en peso de ácido acrílico  
12 partes en peso de acrilamida, 9 partes en peso de hidró-  
xido potásico y 10 partes en peso de peróxido de hidrógeno  
acuoso (30 %).

10 En una bandeja de aluminio para pesada (2" aproxima-  
damente, 5 cm D.I.) se colocan 5 g de la composición copoli-  
merizable y se irradia a 1" (25,4 mm) de distancia de una  
lámpara solar de 275 wattios, durante 1 minuto, para formar  
un gel firme. Otra porción de la composición de almidón  
copolimerizable se aplica con una varilla de alambre del  
15 n° 40 a una placa de vidrio de 4" x 12" (10 cm x 30,5 cm)  
y se irradia mediante 6 pasadas a 20 pies/minuto (6,2 m/mi-  
nuto) y a 1,5" (3,8 cm) de distancia bajo una lámpara  
Hanovia 679A. La composición de almidón copolimerizable ge-  
lifica en la primera pasada (1/6 segundos) y se convierte en  
20 una película seca después de la sexta pasada a través del  
irradiador (es decir, 1 segundo). La RHP de los copolimeri-  
zados de almidón resultantes es 150. Se utilizó un acrilami-  
dometil-almidón de G.S. 0,056 en lugar del acrilamidometil-  
almidón de G.S. 0,01 para obtener un copolimerizado con  
25 una RHP de 30.

En otro ensayo, se empleó un acrilamidometil-almi-  
dón de G.S. 0,014 en lugar del acrilamidometil-almidón de

30 2) El hidrolizado de acrilamidometil-almidón de G.S. 0,01  
contiene por término medio aproximadamente dos grupos  
acrilamidometilo por cada molécula de almidón.

1 G.S. 0,01 y se aplicó sobre placas de vidrio con una varilla  
de alambre del n°40 (pH 6,2; viscosidad 25-36 cps, husillo  
n° 1 a 20 rpm a 25°C). Después de cuatro pasadas por el  
5 irradiador, se obtuvo un recubrimiento de película seca  
absorbente de agua, al 83,51 % de sólidos secos copolimeri-  
zados insolubles y una RHP de 120. Este ensayo se repitió  
sumergiendo 3 piezas de tela de algodón (18" x 6" o aproxi-  
10 madamente 45,7 x 15,2 cm) en las composiciones de recubri-  
miento de almidón copolimerizables de G.S. 0,014, pasando  
el algodón recubierto por los rodillos de un fularáador  
Birch Brothers, colocando las piezas de algodón recubiertas  
sobre placas de vidrio y después irradiando las tres mues-  
15 tras durante 4, 6 y 8 pasadas. El recubrimiento seco aña-  
dido ascendía al 46 % en peso. Las relaciones de hinchamien-  
to con agua fueron 120 para 4 pasadas de irradiación, 86 pa-  
ra 8 pasadas y algo más de 100 para la tela que se había  
expuesto a 6 pasadas.

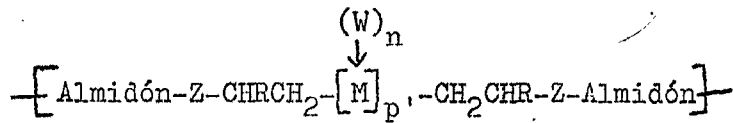
Aunque los ejemplos anteriores ilustran fundamental-  
20 mente el empleo de cadenas de almidón de peso molecular re-  
lativamente alto, la invención es aplicable a una amplia  
gama de monómeros que contienen glucosa etilénicamente insa-  
turados, desde un almidón completamente hidrolizado (v.g.  
dextrosa) hasta un almidón sin hidrolizar. Los monómeros  
25 que contienen glucosa y que contienen grupos etilénicamen-  
te insaturados multifuncionales proporcionan la estructura  
necesaria para la red liófila porosa. El G.S. más apropia-  
do de un monómero que contiene glucosa depende del número  
de unidades glucosa presente en su cadena de almidón. Para  
30 conseguir grupos copolimerizables multifuncionales para un

1 monosacárido, disacárido, trisacárido o tetrasacárido mo-  
nomérico, se requieren respectivamente unos G.S. de 2,0,  
5 1,0, 0,66 y 0,5 y los oligosacáridos (v.g. G.P. 4<sup>+</sup>) y las  
cadenas de almidón superiores requieren un G.S. correspon-  
dientemente más bajo para conseguir la multifuncionalidad.  
Por el contrario, los almidones de peso molecular más altos  
(v.g. almidones sin hidrolizar) típicamente contienen gru-  
pos copolimerizables multifuncionales a un G.S. de 0,0002  
10 o menos.

Como los copolimerizados de almidón aquí descritos  
presentan una estructura porosa, sus propiedades liofíli-  
cas pueden ser alteradas mediante la composición y el ca-  
15 rácter de los almidones insaturados, de los monómeros y  
de los grupos liofílicos que se utilizan en su prepara-  
ción. Sustituyendo los grupos polares aceptores de agua  
por grupos no polares y grupos aceptores de aceite o di-  
solventes, es ahora posible obtener copolimerizados de  
20 almidón que pueden ser fabricados a la medida para ab-  
sorber disolventes, productos químicos y/o líquidos no  
miscibles con agua (v.g. aceite) específicos. Análogamen-  
te, pueden obtenerse copolimerizados de almidón liofi-  
los y ambifílicos mediante copolimerizados de almidón que  
25 contienen sustituyentes polares solubles en agua y sus-  
tituyentes hidrófobos insolubles en agua.

En resumen, la Patente de Invención que se so-  
lícita deberá recaer sobre las siguientes:

1 1.- Un método de preparación de un copolimerizado  
de almidón absorbente de agua, caracterizado porque el copo-  
limerizado comprende una multiplicidad de cadenas de almi-  
dón unidas entre sí por enlaces poliméricos representados  
5 por la fórmula:

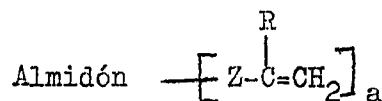


donde Almidón representa una cadena de almidón de unidades  
de D-glucosa; z representa un grupo orgánico que enlaza el

10 grupo  $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$  al átomo de carbono de la cadena de almidón

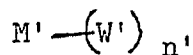
mediante un átomo de azufre o un átomo de oxígeno; R es hi-  
15 drógeno o un radical orgánico monovalente; M representa una  
multiplicidad de monómeros etilénicamente insaturados copo-  
limerizados que contienen un número de grupos (W) suficien-  
te para comunicar absorbencia de agua al producto copolimeri-  
zado; "p" representa el número de monómeros etilénicamente  
20 insaturados copolimerizados que unen entre sí las cadenas  
de almidón cuyo método comprende someter a reacción una po-  
limerización:

(a) cadenas de almidón que contienen grupos terminales eti-  
lénicamente insaturados, colgantes, representados por  
25 la fórmula:



donde Almidón, Z y R son los definidos anteriormente y  
"a" representa el grado de sustitución de los grupos in-

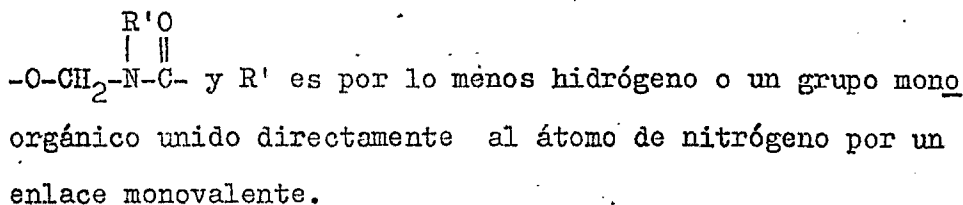
1 saturados terminales de la cadena de almidón y  
(b) monómeros etilénicamente insaturados representados por  
la fórmula:



5 donde M' representa un monómero etilénicamente insaturado,  
"(W')" representa por lo menos un grupo aceptor de agua o  
un precursor de un grupo aceptor de agua y n' es un número  
entero,

10 con la condición de que cuando el monómero M' - (W')<sub>n'</sub> copo-  
limerizado está constituido esencialmente por un precursor  
del grupo aceptor de agua, un número suficiente de los gru-  
pos precursores es derivatizado a un grupo aceptor de agua  
para comunicar al copolimerizado de almidón propiedades de  
absorbencia del agua.

15 2.- Un método según la reivindicación 1, donde el gru-  
po orgánico Z está constituido esencialmente por un grupo



25 3.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, don-  
de las moléculas de almidón etilénicamente insaturadas es-  
tán constituidas esencialmente por moléculas de almidón y  
grupos etilénicamente insaturados colgantes de un peso mo-  
lecular comprendido entre más de 50 y menos de 300 y el gra-  
do de sustitución de los grupos colgantes etilénicamente  
insaturados oscila aproximadamente entre 0,002 y 0,1 y "W" es  
por lo menos un anión, un catión, un no ión o un zwitterión.

30 4.- Un método según cualquiera de las reivindicacio-

1 ciones 1 a 3, donde el peso del monómero etilénicamente insaturado en el copolimerizado oscila aproximadamente entre 10 y 1000 partes en peso por cada 100 partes en peso de almidón etilénicamente insaturado copolimerizado y alrededor del 25 al 100 % del monómero etilénicamente insaturado copolimerizado contiene el sustituyente "W".

5  
10 5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el almidón etilénicamente insaturado copolimerizado está constituido esencialmente por un hidrolizado de amilopectina con un grado de sustitución de los grupos etilénicamente insaturados del almidón de 0,005 a 0,05 aproximadamente.

15 6.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el almidón etilénicamente insaturado copolimerizado está constituido esencialmente por un almidón de acrilamida con un G.S. comprendido aproximadamente entre 0,005 y 0,05 y un G.E. comprendido entre 0,25 y 15 aproximadamente y el copolimerizado contiene 100 partes en peso de hidrolizado de almidón etilénicamente insaturado copolimerizado; alrededor de 100 a 750 partes de monómero etilénicamente insaturado copolimerizado que contienen grupos "W" y alrededor de 0 a 200 partes en peso de monómeros etilénicamente insaturados copolimerizados desprovistos de grupos "W".

25 7.- Un método según la reivindicación 1 a 6, donde (W') es por lo menos un grupo aceptor del agua o un precursor de un grupo aceptor del agua que es un anión, un catión, un no ión o un zwitterion y porque Z representa un grupo orgánico que une el grupo -CRH- a la cadena de almidón a través de un radical oxi.

1           8.- Un método según cualquiera de las reivindicacio-  
nes 1 y 7 donde los grupos etilénicamente insaturados col-  
gantes de las cadenas de almidón están constituidos esen-  
5           cialmente por grupos con un peso molecular que oscila apro-  
ximadamente entre 75 y 150 y "a" representa un grado de  
sustitución que oscila aproximadamente entre 0,002 y 0,1.

          9.- Un método según cualquiera de las reivindicacio-  
nes 1, 7 y 8 donde alrededor del 25 al 100 % en peso de  
los monómeros etilénicamente insaturados contienen el gru-  
10          po "W" y donde el peso copolimerizado de monómero etiléni-  
camente insaturado oscila aproximadamente entre 10 y 1000  
partes en peso de monómero etilénicamente insaturado por  
cada 100 partes en peso de almidón etilénicamente insatura-  
do.

15          10. Un método según cualquiera de las reivindicacio-  
nes 1 y 7 a 9 donde el almidón etilénicamente insaturado  
está constituido esencialmente por un hidrolizado de un  
acrilamido-almidón con un G.S. comprendido aproximadamente  
entre 0,005 y 0,10 y un G.E. comprendido entre 0,25 y 15  
20          aproximadamente y donde 100 partes en peso del hidrolizado  
de almidón etilénicamente insaturado se copolimerizan con  
alrededor de 100 a 750 partes de monómeros etilénicamente  
insaturados copolimerizados exentos de grupos "W" y alrede-  
dor de 0 a 200 partes en peso de monómeros etilénicamente  
25          insaturados exentos de grupos "W".

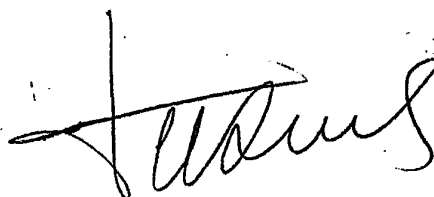
          11.- Un método según cualquiera de las reivindicacio-  
nes 1 y 7 a 10 donde las cadenas de almidón están constituí-  
das esencialmente por un hidrolizado de amilopectina y "W"  
representa por lo menos un anión o un catión.  
30

1            12.- Un método según cualquiera de las reivindicacio  
nes 1 y 7 a 11 donde se incluyen las etapas adicionales  
de aplicar el almidón etilénicamente insaturado sin poli-  
5            merizar y los monómeros etilénicamente insaturados a un  
substrato y después copolimerizar in situ el almidón y los  
monómeros aplicados.

13.- Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la patente de invención que se solicita  
10            por: UN METODO DE PREPARACION DE UN COPOLIMERIZADO DE ALMI  
DON ABSORBENTE DE AGUA.

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

15            Madrid, 20 de junio 1.978  
                  BERNARDO UNGRIA  
                  P.P.

20            

25

30