

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

**PATENTE DE INVENCION**

El Registro de acuerdo con lo establecido en el artículo 17 de la Ley de Patentes de Invención y según lo establecido en el artículo 17 de la Ley de Patentes de Invención.

|    |  |        |
|----|--|--------|
| ES | 11<br>17900                            | 10 A 1 |
| 22 | FECHA DE PRESENTACION<br>17 Abril 1979 |        |

|                      |               |                |
|----------------------|---------------|----------------|
| 30 PRIORIDADES:      | 22 FECHA      | 33 PAIS        |
| 31 NUMERO<br>897.227 | 17 Abril 1978 | ESTADOS UNIDOS |

|                        |   |                                      |
|------------------------|---|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL<br>C08 F 2 51/00 | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|------------------------|---|--------------------------------------|

64 TITULO DE LA INVENCION  
UN METIDO PARA LA PREPARACION DE UN PRODUCTO DE ALMIDON  
HIDROABSORBENTE.

71 SOLICITANTE (S)  
A. E. STALEY MANUFACTURING COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
2200 Eldorado Street - Decatur, Illinois 62525 - ESTADOS UNIDOS

72 INVENTOR (ES)  
Robert Alan Mooth, de nacionalidad estadounidense  
el cual ha cedido sus derechos a la firma solicitante.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

BAD ORIGINAL

1           Esta invención se refiere a un método para la  
preparación de un producto de almidón hidroabsorbente y a  
los productos de almidón hidroabsorbentes obtenidos de él.

5           En los últimos años, ha existido un interés con-  
siderable por los derivados de almidón capaces de absorber  
y retener grandes cantidades de agua. Los almidones hidro-  
absorbentes desarrollados en U.S.D.A. Laboratories (p. ej.  
veáanse Patentes Estadounidenses Núms. 3.935.099; 3.997.484;  
3.985.616; 3.981.100 y 4.405.387) absorben, según se infor-  
10 ma, más de 1.000 veces su peso en seco de agua. Estos almi-  
dones hidroabsorbentes se preparan por injerto de poliacri-  
lonitrilo en las moléculas de almidón en un reactor de po-  
limerización cerrado y posteriormente se pasan químicamente  
los nitrilos a carboxiamidas y carboxilatos. El injerto se  
15 lleva a cabo, típicamente, mediante iniciación de radicales  
libres con iones céricos que permanecen como cobtaminante  
residual incluso aunque el producto se purifique al máximo.  
El nivel de injerto es crítico, difícil de controlar y lle-  
va tiempo.

20           Después de que el copolímero poliacrilonitrilo-  
almidón se ha formado, se saponifican los grupos nitrilo pa-  
ra llegar al producto de almidón hidroabsorbente. La sapo-  
nificación se realiza, preferentemente, por reacción de los  
grupos nitrilo con un hidróxido alcalino para formar grupos  
25 de carboxilato y carboxiamida respectivamente en una rela-  
ción molar de aproximadamente 2:1. La relación de 66% de  
carboxilato y 33% de carboxiamida permanece relativamente  
constante. La distribución y secuencia de grupos carboxila-  
to y carboxiamida a través de la porción injertada sigue un  
30 modelo regular. Los contaminantes nitrogenados heterocíclic-

1       cos residuales (un producto intermedio de reacción) pueden  
trasladarse al producto final. Las propiedades de hidroab-  
sorción del producto saponificado mejoran significativamente  
5       por purificación del producto. Indefectiblemente, los conta-  
minantes salinos (así como los iniciadores) son difíciles de  
eliminar y pueden interferir con el conjunto de caracterís-  
ticas de hidroabsorción del producto acabado.

10       En la Patente Estadounidense N° 3.640.925 de Tou-  
zinsky y otros, se describe un procedimiento para producir  
copolímeros de injerto de almidón. En este procedimiento se  
emplea como reactor de copolimerización un aparato de cocción  
de reacción convencional que trabaja a presiones por encima  
de la atmosférica y a temperaturas elevadas. Una papilla  
acuosa que contiene hasta 43% en peso de almidón, comonomero  
15       en una cantidad hasta 37% en peso del almidón y iniciador de  
radicales libres se pasan a través del aparato de cocción del  
almidón, se calienta rápidamente a 88-171°C para obtener ins-  
tantáneamente el amidón en pasta y para iniciar simultánea-  
mente la copolimerización de injerto entre el almidón en pas-  
20       ta y los monómeros. Después de que se completa la reacción  
de copolimerización, el copolimerizado de injerto se puede  
transformar en un producto seco. Según los informes, se pue-  
den injertar por este procedimiento una amplia variedad de  
monómeros acrílicos y vinílicos. Se evita la necesidad de pu-  
25       rificar o cubrir con una atmósfera de nitrógeno el reactor  
de copolimerización o eliminar el aire o el oxígeno (cosa  
que se estima esencial en el proceso de injerto). Según se  
informa, estos copolímeros de injerto de almidón son útiles  
como encolado para papel de extremo humedecible y para tex-  
30       tiles. Esta patente no contempla productos de almidón que

1 absorben agua.

La Patente Británica N° 1.495.845 informa que mez-  
clas acuosas de almidón y polímero sintético pueden secarse  
por lamido a temperaturas elevadas para dar polímeros de in-  
5 jerto que pueden utilizarse como agentes de espesado en latex  
y dispersiones adhesivas.

Un procedimiento más sencillo y económico para ob-  
tener productos de almidón hidroabsorbentes representaría un  
significativo avance en la adaptación comercial de estos pro-  
10 ductos potencialmente útiles. Un procedimiento que eliminase  
la necesidad de reactores de copolimerización y saponifica-  
ción supondría una ventaja significativa en los procedimien-  
tos mejor considerados. También sería una ventaja comercial  
decidida llevar el procedimiento de tal manera que evitara  
15 la contaminación de los productos de almidón hidroabsorben-  
tes con el iniciador y los residuos de la sal de la saponifi-  
cación. Una versatilidad mayor con respecto a los tipos de  
monómeros copolimerizados con el almidón y la capacidad de  
introducir un nivel predeterminado y/o más alto de fraccio-  
20 nes captadoras de agua en la porción del copolímero sintéti-  
co podría proporcionar a la técnica la capacidad de manufac-  
turar claramente diferentes productos de almidón hidroabsor-  
bentes.

Un objeto de la invención es proporcionar un mé-  
25 todo sencillo y más económico para la manufactura de produc-  
tos de almidón hidro-absorbentes y proporcionar nuevos pro-  
ductos de almidón hidroabsorbentes producidos con ellos. Se  
gún la invención pueden eliminarse iniciadores de metales  
de transición o pesados, reactivos de saponificación y con-  
30 taminantes del producto de reacción en los productos de al-

1 midón hidroabsorbentes. Además se puede incrementar el nivel de los grupos monómeros etilénicamente insaturados copolimerizados que atraen agua en la porción de polímero sintético del producto de algodón hidro-absorbente.

5 Según la presente invención se proporciona un método para preparar un producto de almidón hidro-absorbente caracterizado porque una dispersión acuosa de almidón, agua, iniciador de radicales libres y monómero etilénicamente insaturado, monómero que consiste esencialmente de monómero  
10 que tiene un punto de ebullición de por lo menos 100°C, se polimerizan y secan simultáneamente a una temperatura por encima de 100°C para proporcionar un producto de almidón hidro-absorbente, seco, o un precursor del mismo. A diferencia de los métodos más convencionales que requieren típicamente una  
15 pluralidad de etapas para convertir el almidón y el monómero en un producto de almidón hidro-absorbente, la presente invención permite la conversión directa de la mezcla acuosa de monómero-almidón en un producto de almidón hidro-absorbente.

20 Como reactivo de almidón se pueden utilizar materiales portadores de almidón, no refinados, almidones refinados, almidones modificados o sin modificar de diversidad de fuentes de almidón (que incluyen almidón de cereales, de leguminosas y de tubérculos). Los materiales portadores de almidón, no refinados ilustrativos incluyen harinas o alimentos completos o desengrasados obtenidos de fuentes de almidón tales como maíz, trigo, cebada, avena, guisante, maíz  
25 ceroso, arrurruz, sorgó, arroz, sorgo ceroso, soja, cereales altos en amilosa, caña, batata, patata, mezclas de las mismas y similares. Ya que la eficacia de la reacción de copolimerización y el almidón hidroabsorbente depende en un  
30

1 cierto grado de la concentración de almidón del medio de reac-  
ción, los materiales portadores de almidón que contienen al-  
midón como ingrediente más prevalente de su composición (es-  
to es que su peso excede al próximo ingrediente más preva-  
5 lente) son los más adecuados como fuente de reactivo almi-  
dón.

Las fracciones sin refinar o las obtenidas comun-  
mente de la molienda en húmedo o en seco de los materiales  
portadores de almidón (por ejemplo salvado, fracciones de al-  
10 midón con alto contenido en proteínas tales como almidón Mer-  
co, almidones hidropulverizados, clasificados neumáticamente,  
etc.) pueden asimismo utilizarse. Ya que la reacción se lle-  
va a cabo en medios acuosos y en el producto final buscado  
se cuenta con las propiedades hidrófilas y de absorción de  
15 agua, se emplean con ventaja los reactivos de bajo contenido  
en grasa o reactivos portadores de almidón (por ej. almidones  
des-gomados o desengrasados). Resulta ventajoso el material  
fuente de reactivo de almidón que comprende al menos un 50%  
(preferiblemente 65% en peso) del peso total de material por-  
20 tador de almidón.

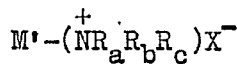
Los materiales portadores de almidón refinados mo-  
dificados o sin modificar son reactivos particularmente ade-  
cuados para preparar los productos de almidón hidro-absor-  
behtes de esta invención. El reactivo de almidón puede ser  
25 granular, pastoso, hidrolizado (enzimática o químicamente),  
o un derivado de algodón. Similarmente, las fracciones  
(fracción de amilosa), dextrina, etc. pueden utilizarse como  
un reactivo de almidón. Se puede utilizar una amplia varie-  
dad de derivados de almidón (por ej. éteres y esterres de al-  
30 midón, que incluyen los catiónicos, no-iónicos, aniónicos,

1 anfóteros) como reactivos de almidón. Como derivados ilus-  
trativos de materiales portadores de almidón se incluyen el  
almidón oxidado, fosfatos de almidón, esteres de almidón (los  
5 fumaratos, acetatos, propionatos, succinatos, glutamatos, ci-  
tratos, maleatos, itaconatos, etc.), éteres alquílicos (por  
ej. éteres de almidón y de etilo, propilo, butilo, etc.),  
ésteres hidroxialquílicos (por ej. éteres hidroxietílicos de  
almidón, éteres carboxialquílicos de almidón, éteres de al-  
midón que contienen nitrógeno (por ej. los almidones cationi-  
10 cos utilizados frecuentemente en operaciones de encolado de  
papeles y textiles), éteres de almidón y fosfonio, carbama-  
tos de almidón, xantatos de almidón, derivados del ácido sul-  
fúrico de almidón, mezclas de los mismos y similares.

15 Se pueden utilizar diversidad de monómeros no sa-  
turados que contienen sustituyentes que absorben agua para  
preparar los productos de almidón, según la invención. Las  
uniones polímeras formadas por los monómeros pueden ser anfi-  
20 fílicas (es decir, que contengan grupos polares solubles en  
agua y grupos hidrófobos insolubles en agua), aniónicas, ca-  
tiónicos, no-iónicos o mezclas de los mismos. Ya que se uti-  
lizan periodos de reacción relativamente cortos, los monó-  
meros solubles en agua, etilénicamente no saturados que se  
prefieren son los que contienen un grupo activo adyacente a  
la insaturación etilénica.

25 Los monómeros aniónicos incluyen monómeros etile-  
nicamente insaturados que contienen grupos ácidos o grupos  
sal de ácido o precursores de sal de ácido. Los sustituyen-  
tes aniónicos representativos incluyen carboxilatos, oxala-  
tos, benzoatos, fosfonatos, maleatos, malatos, ftalatos,  
30 succinatos, sulfatos, sulfonatos, tartratos, fumaratos, mez-

1 clas de los mismos y similares. Entre los monómeros catióni-  
cos etilénicamente insaturados ilustrativos se incluyen ca-  
tiones que contienen nitrógeno tales como compuestos de amo-  
nio primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios, ca-  
5 tiones que contienen azufre tales como sales de sulfonio;  
haluros, etc.; cationes que contienen fósforo tales como sa-  
les de fosfonio; mezclas de los mismos y similares. Los ca-  
tiones típicos que contienen nitrógeno incluyen monómeros re-  
presentados por la fórmula:



donde M' representa un grupo orgánico etilénicamente insatura-  
do, R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> y R<sub>c</sub> representan, cada uno de ellos, hidrógeno o  
15 un grupo orgánico, y X es un anión (por ej. haluro, acetato,  
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.) grupos hidroxialquilo, aralquilo, ci-  
cloalquilo. Alternativamente R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> pueden representar un  
grupo cíclico o heterocíclico unido divalentemente al átomo  
de nitrógeno para formar así una estructura cíclica. Son ven-  
20 tajosos aquellos monómeros catiónicos etilénicamente no sa-  
turados que contienen nitrógeno que son solubles en agua, sa-  
les monómeras tales como alquilos inferiores de 1-5 átomos  
de carbono (por ej. etilo, metilo, propilo); polioxialquile-  
no (por ej. polioxietileno y polipropileno) mezclas de los  
25 mismos y similares; alcoxilo (por ej. metoxilo, etoxilo, pro-  
poxilo, etc.); hidroxialquilo y polihidroxialquilo (por ej.  
hidroxietilo, hidroxipropilo, dihidroxipropilo, dihidroxibu-  
tilo); aminas heterocíclicas (por ej. morfolina); aminas y  
amidias con soporte monoorgánico; mezclas de las mismas y si-  
30 milares. Los monómeros catiónicos que contienen azufre y fós-

1 foro son similares a los antes mencionados excepto en que el átomo de fósforo o el átomo de azufre reemplaza al átomo de nitrógeno. Preferiblemente tales cationes fósforo y azufre son las sales catiónicas de fosfonio y de sulfonio.

5 Los monómeros aniónicos representativos incluyen ácido vinilsulfónico y vinilsulfonatos (por ej. véase Patentes Estadounidenses Núms. 3.970.604 de G. Wentworth y 2.859.191 de Turnbull, etc.); ácido alilsulfosuccínico y alil sulfosuccinatos (por ej. véase Patente Estadounidense N<sup>o</sup> 3.219.608 de Ingleby y otros); sulfoesteres y ácido alfa-me  
10 tilencarboxílico y sales del mismo (por ej. véase Patente Estadounidense N<sup>o</sup> 3.024.221 por LeFevre y otros); esterres sulfoorgánicos de los ácidos fumárico y maleico y sales de los mismos (por ej. ver Patente Estadounidense N<sup>o</sup> 3.147.301 de Sheetz); ácidos y sales de sulfatoalcano acrilatos y meta-  
15 crilatos (por ej. véase Patentes Estadounidenses Núms. 3.893.393 de Steckler y 3.711.449 de Brendley) ácido acrilamidoalcanosulfónico y sales (por ej. véase Patente Estadouni-  
20 dense N<sup>o</sup> 4.008.293 por Maska y otros y 3.946.139 de Vleylye y otros), ácido vinilfosfónico y vinilfosfonatos; ácidos alfa, beta-etilenicamente insaturados, sus sales (por ej. ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido propacrílico, ácido butacrílico, ácido itacónico, esterres monoal-  
25 quílicos del ácido itacónico, ácido crotónico y crotonatos, ácido fumárico y fumaratos, etc.) mezclas de los mismos y si-  
30 milares. Se puede encontrar una descripción más detallada de tales monómeros (fracciones que atraen agua y precursores de las mismas) en la solicitud de Patente Belga 854.010 titlada "Copolimerizados de almidón hidroabsorbentes".

Los precursores de monómeros etilenicamente in-

1 saturados pueden polimerizarse y convertirse subsiguientemen  
te en la forma hidrófila (por ej. saponificación para reem-  
plazar el grupo ester de alquilo con una sal metálica, y  
5 aquellas otras técnicas conocidas para transformar los com-  
puestos orgánicos a la forma de sal de ácido neutra).

Se prefiere que el monómero polimerizado no re-  
quiera transformación para llevar el producto polimerizado  
a la forma hidro-absorbente. Esto evita la etapa de transfor-  
mación en el derivado, la posibilidad de contaminación del  
10 copolimerizado con sales y minerales, posterior lavado y pu-  
rificación para eliminar de ello tales contaminantes.

En un aspecto más limitado de la invención, los  
monómeros caracterizados como esencialmente libres del desa-  
rrollo de volátiles cuando se copolimerizan y secan a tempe-  
15 raturas por encima de 250°C (preferiblemente superiores a  
300°C en condiciones atmosféricas de secado) son los emplea-  
dos con ventaja para preparar almidones hidroabsorbentes. Es-  
tos reactivos monómeros esencialmente no volátiles conducen  
a una copolimerización más segura y una manufactura más eco-  
20 nómica (por ej. consideraciones de toxicidad, salud, incen-  
dio, EPA, recuperación, pérdida de reactivo, etc.). Los monó-  
meros que contienen ácido neutralizados con bases no voláti-  
les son los monómeros preferidos (por ej. véase Patente Esta-  
dounidense N° 2.956.046 de Glavis y otros). Tales monómeros  
25 pueden convertirse directamente en unidades polímeras que  
contienen las necesarias fracciones que atraen agua. Una ven-  
taja que se alcanza con el empleo de tales sales monómeras  
es que son típicamente no corrosivas de metales, ni de los  
aparatos utilizados en su preparación. Una clase muy adecua-  
30 da, en particular, de monómeros etilénicamente insaturados

1 incluyen aquí los monómeros que contienen ácido que se han  
neutralizado con base metálica para proporcionar las sales  
monómeras de los mismos. Las sales de metales alcalinos (por  
ej. Li, K, Na, etc.) y de metales alcalino-térreos (por ej.  
5 Mg, Ca, Ba, etc.) especialmente los acrilatos y/o metacrilatos  
de los mismos, son especialmente útiles en la prepara-  
ción del almidón hidroabsorbente de esta invención.

La relación molar de almidón a monómero deberá ser  
suficiente para impartir propiedades de hidroabsorción al  
10 producto copolimerizado. Aunque la relación molar almidón a  
monómero puede variar considerablemente, lo más general es  
que varíe dentro del intervalo de aproximadamente 2:1 a apro-  
ximadamente 1:10 y más típicamente de aproximadamente 1:5 a  
aproximadamente 2:3. La relación más adecuada para cualquier  
15 monómero específico o comonómero está relacionada con las  
propiedades de atracción para el agua y la configuración es-  
térica que el monómero copolimerizado particular imparte al  
producto de almidón hidroabsorbente. En general, las frac-  
ciones de mayor polaridad requieren, típicamente, menos monó-  
20 mero copolimerizado que las de una polaridad menor para un  
valor dado de la absorción de agua. Una relación molar de  
aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:4 es la más típica-  
mente empleada para proporcionar almidones absorbentes capa-  
ces de absorber por lo menos 200 veces el peso de producto  
25 seco de agua destilada.

Como vehículo de polimerización para la reacción-  
se utiliza un medio acuoso. Los reactivos se pueden disper-  
sar uniformemente a través del medio acuoso como soluto o en  
forma de papilla (por ej. papilla de almidón granular). Se  
30 pueden utilizar dispersantes (por ej. agentes convencionales

1 de humectación en la polimerización o sustancias superficial  
mente activas) para efectuar una dispersión uniforme de los  
reactivos hidrófobos. Se debe utilizar el agua suficiente pa  
5 ra dispersar homogéneamente el almidón, monómero y sistema  
iniciador a través de los medios de reacción. Se puede utili  
zar el agua del grifo así como agua destilada o deionizada.  
La calidad más apropiada de agua dependerá en primer lugar  
de la manera en que los reactivos se polimericen y sequen,  
de las características físicas y químicas de los reactivos  
10 y particularmente de los reactivos de almidón. Un dispersado  
homogéneo de los reactivos a través de los medios acuosos fa  
cilita la velocidad de la reacción de polimerización y la  
uniformidad del producto de almidón hidroabsorbente resultan  
te. Ya que el proceso supone la polimerización y el secado  
15 simultáneos de los reactivos, resulta ventajoso evitar el ex  
ceso de agua. El agua excesiva puede dar lugar a una polime  
rización incompleta de los reactivos y a costes excesivos del  
secado. Inversamente, insuficiente agua puede dar lugar a una  
polimerización prematura así como a una dispersión y reac  
20 ción de los reactivos no uniforme. Los almidones más visco  
sos generalmente requieren más agua para su dispersión homo  
génea que los almidones de viscosidad menor. Para la mayoría  
de las aplicaciones, la cantidad de agua necesaria para dis  
persar uniformemente los reactivos varía de aproximadamente  
25 10% a aproximadamente 90% en peso de agua. Los procesos de  
extrusión, calandrado, etc. se realizan típicamente con los  
niveles de sólidos más elevados (por ej. aproximadamente 70%  
a 90% de sólidos secos) mientras que los procesos de secado  
por pulverización, secado relámpago, etc., se realizan con  
30 concentraciones de sólidos secos entre aproximadamente un

1 10% a 40%. Los productos secados por laminado y polimeriza-  
dos se preparan ventajosamente a partir de dispersiones acu-  
sas que contienen de aproximadamente 30% a aproximadamente  
5 70% en peso de agua. Los medios acuosos que contienen de  
aproximadamente 45% a aproximadamente 60% en peso de agua,  
son los más adecuados para las operaciones de polimeriza-  
ción y secado por laminación.

Los reactivos se polimerizan por los medios con-  
vencionales de iniciación. Aunque pueden ser utilizados los  
10 procedimientos convencionales de irradiación que generan ra-  
dicales libres (por ej. iniciación con haces electrónicos,  
rayos X, rayos  $\alpha$ , rayos  $\gamma$ , etc.) para efectuar la polimeriza-  
ción tiene ventajas la incorporación uniforme de catalizado-  
res de radicales libres, o precursores de radicales libres,  
15 a la dispersión acuosa no polimerizada. Entre los iniciado-  
res de polimerización de radicales libres a niveles suficien-  
tes para iniciar la polimerización (por ej. aproximadamente  
0,01% a aproximadamente 20% sobre la base del peso total de  
monómero) que son ilustrativos se incluyen los peróxidos or-  
20 gánicos e inorgánicos (por ej. peróxido de hidrógeno, peró-  
xido de benzoilo, hidroperóxido de butilo terciario, hidro-  
peróxido de di-isopropilbenceno, hidroperóxido de cumeno,  
peróxido de caproilo, peróxido de metiletilcetona, etc.),  
persulfatos (por ej. persulfatos de amonio, potasio o sodio,  
25 etc.) o sistemas redox tales como persulfatos o peróxido de  
hidrógeno con reductores tales como bisulfitos, sulfitos,  
sulfoxilatos, tiosulfatos de sodio, hidrazina, etc.); azo-  
iniciadores (por ej. compuestos azo-alifáticos terciarios  
que sufren disociación homolítica), tales como azo di-isobu-  
30 tironitrilo, fenilazotriifenilmetano, 1,1'-azodiciclohexano-

1 carbonitrilo, 1,1-dimetilazoetano; diazoamino compuestos  
(por ej. 3,3-dimetil-1-fenil-triazeno) y arildiazotioéteres,  
5 ciertas cetonas aromáticas (por ej. eter metílico de benzoi-  
na, benzofenona y sus derivados), aromáticos clorados, mez-  
clas de los mismos y otros iniciadores tipo radical libre.

Los promotores convencionales a las concentracio-  
nes utilizadas convencionalmente para reducir la generación  
de radicales libres y las temperaturas de polimerización en  
condiciones ambientales se pueden adaptar al procedimiento  
10 siempre que se introduzcan adecuadamente en el proceso de ma-  
nera que se permita una polimerización y secado de los reac-  
tivos concurrente. Los sistemas redox son medios ilustrati-  
vos que introducen la catálisis de radicales libres a tem-  
peraturas ambientales. Al reducir la proporción de promotor  
15 a iniciador, la temperatura de iniciación térmica del siste-  
ma catalítico crecerá inversamente por lo general. Así la  
relación promotor a iniciador puede utilizarse parcialmente  
para controlar la temperatura de polimerización.

El sistema catalítico de polimerización está ajus-  
20 tado para llenar las condiciones del proceso particular em-  
pleado en el secado y polimerizado de la dispersión acuosa.  
Los sistemas catalíticos que requieren una temperatura re-  
lativamente elevada para la activación pueden adaptarse ade-  
cuadamente a aquellos procesos que requieren una temperatura  
25 relativamente alta para formar la dispersión acuosa sin ini-  
ciación, pero que se iniciarían térmicamente al ser expues-  
tos a las temperaturas, más elevadas, empleadas para secar  
y polimerizar los reactivos (procesos de extrusión térmica  
gradual). La eliminación del promotor o su reducción a un  
30 nivel sustancialmente por debajo de los niveles utilizados

1 convencionalmente para iniciar las reacciones de polimeriza  
ción a la temperatura ambiente pueden ajustarse eficazmente  
a los requisitos térmicos de generación de radicales libres  
para las necesidades particulares de secado y polimerización  
5 de cualquier proceso dado. En ausencia de promotor, los ini-  
ciadores tales como peróxidos y persulfatos orgánicos o inor-  
gánicos, etc. requerirán, típicamente, temperaturas por enci-  
ma de 60°C (por ej. en concentraciones pragmáticas de ini-  
ciador tales como <10% de monómero en peso) para generar ra-  
10 dicales libres. Las temperaturas de iniciación de radicales  
libres para los peróxidos per se son típicamente temperatu-  
ras por encima de 100°C hasta aproximadamente 300°C o supe-  
riores pero generalmente inferiores a 200°C (por ej. <150°C  
como se describe en la Patente Estadounidense Nº 3.366.605  
15 por Seiner y en las Patentes allí citadas). En ausencia de  
promotor, tiene lugar una iniciación apreciable de radicales  
libres con los iniciadores de persulfato a temperaturas de  
aproximadamente 70°C y superiores y especialmente a tempe-  
raturas entre aproximadamente 75°C y aproximadamente 95°C.

20 La concentración de iniciador influye sobre la  
cantidad de radicales libres generados a cualquier tempera-  
tura dada. Cualquiera que sea el tipo de iniciador empleado,  
se proporciona una concentración de iniciador suficiente pa-  
ra efectuar la polimerización bajo las condiciones de secado  
25 del proceso en el lugar de la reacción de polimerización. La  
concentración real de iniciador necesaria para conseguir es-  
te resultado depende de la temperatura de reacción, tiempo  
de reacción y temperatura de iniciación de radicales libres  
del iniciador. Según esto, el nivel de iniciador puede va-  
30 riar considerablemente (por ej. de aproximadamente 0,1% a

1 aproximadamente 10% del peso de monómero). Las concentraciones del iniciador de peróxido son típicamente más altas (por ej. 1 - 10%) que con los sistemas de iniciado con persulfato (por ej. 0,03 - 3%). En la mayoría de las operaciones la concentración de iniciador puede variar de aproximadamente 2 a 5 aproximadamente 6 veces por encima de los más eficaces sistemas convencionales de catalizadores redox de temperatura ambiente (por ej. estos sistemas convencionales varían de aproximadamente 1 a aproximadamente 3% en el caso de iniciadores de peróxidos promovidos y desde aproximadamente 0,25% a 10 aproximadamente 0,5% en peso del monómero para iniciadores persulfatados promovidos).

Los iniciadores de persulfato (sin promotores), especialmente el persulfato de amonio y los persulfatos de metal alcalino (por ejemplo potasio, litio, sodio, etc.) son 15 particularmente únicos en cuanto a su capacidad para servir como catalizadores en la polimerización y secado de los presentes almidones hidroabsorbentes. La generación de radicales libres con tales iniciadores de persulfato puede variar 20 ampliamente a temperaturas de tratamiento de aproximadamente 65°C para un tiempo de contacto relativamente largo (por ej. 5 minutos) a aproximadamente 320°C para un tiempo de contacto corto (por ej. 1-2 segundos, como se da, típicamente, en los procesos de secado por pulverización). En las operaciones de secado por laminado, la concentración de persulfato (sobre la base del peso de monómero) caerá, por lo general, dentro del intervalo de aproximadamente 0,03% a 25 aproximadamente 2,0% y preferiblemente entre aproximadamente 0,05% a aproximadamente 1,5%, con una concentración de persulfato que varía entre aproximadamente 0,1% y aproximadamente

1 te 0,8% como preferida.

5 Alternativamente, se puede evitar eficazmente, una polimerización prematura (por ej. sin secado concomitante) por control de la etapa en la que el iniciador de polimerización se introduce en la dispersión acuosa. En procesos que, antes del secado, se cuenta con temperaturas relativamente altas (por ej.  $>60^{\circ}\text{C}$ ) durante varios segundos o más para alcanzar la dispersión homogénea del reactivo, puede retardarse la adición de iniciador hasta inmediatamente antes de, o concurrentemente con, la etapa de secado. Inversamente, en aquellos procesos en los que la dispersión homogénea puede llevarse a cabo eficazmente sin exponer los reactivos a las condiciones de polimerización antes del secado, se puede seleccionar apropiadamente el sistema catalizador de polimerización para generar radicales libres cuando se exponen los reactivos a la temperatura elevada de la etapa de secado. En general, los procesos que cuentan con temperatura relativamente altas (por ej.  $>70^{\circ}\text{C}$ ) a nivel alto de sólidos (por ej. menos que 40% de agua) son los que se realizan más adecuadamente con la técnica de incorporación del iniciador retardado, mientras que los procesos de baja temperatura (por ej.  $<50^{\circ}\text{C}$ ) y baja dispersión acuosa (por ej. secado por pulverización, secado por laminado, etc. a 50% o más de agua) se llevan a cabo más adecuadamente en presencia de un sistema catalizador de polimerización iniciado térmicamente.

25 Los reactivos se polimerizan y secan simultáneamente para dar un producto almidón hidroabsorbente. La velocidad de polimerización dependerá de la reactividad de los reactivos, concentración de los reactivos, eficacia del sistema catalítico, temperatura de reacción y tiempo de polime-

30

1 rización. Las condiciones térmicas más apropiadas dependen  
del aparato particular utilizado para polimerizar y secar  
simultáneamente la dispersión homogénea. Entre los procesos  
ilustrativos para polimerizar y secar simultáneamente la  
5 dispersión homogénea se incluyen los procedimientos de ex-  
trusión, intercambio de calor, rotación, calandrado, secado  
por pulverización, secado relámpago y secado en tambor, etc.  
Usualmente, la temperatura de polimerización y secado simul-  
táneos varía entre 100°C y 250°C siendo alcanzado el produc-  
10 to definitivo y las ventajas del tratamiento a menos de 200°C.  
Comparando con los procedimientos convencionales de polime-  
rización en una vasija de reacción, que requieren típicamen-  
te más de 10 minutos, la presente polimerización se completa  
usualmente en tres minutos. Los procedimientos capaces de se-  
15 car y polimerizar los reactivos en un intervalo de tiempo  
de aproximadamente 1 a aproximadamente 90 segundos (ventaja-  
samente menos de 60 segundos) a temperaturas de reacción que  
varían de aproximadamente 110°C a aproximadamente 160°C son  
más adecuados para la manufactura de un producto de almidón  
20 hidroabsorbente de elevada calidad. Si bien el producto po-  
limerizado y secado puede secarse posteriormente, resulta  
más adecuado que las condiciones de secado y polimerización  
lleven a un producto de almidón hidroabsorbente que contenga  
menos de 25% en peso de agua.

25 En un aspecto más limitado de la invención, los  
productos de almidón hidroabsorbente se preparan por proce-  
sos de secado por laminación. También son adecuados para es-  
ta manufactura secadores de tambor único o de tambores múl-  
tiples (por ej. doble tambor, tambores gemelos, etc.). La  
30 temperatura y el tiempo de reacción se mantiene apropiadamen

1 te para que proporcione el producto de almidón hidroabsor-  
bente. Las condiciones de polimerización y secado se contro-  
lan eficazmente por la velocidad de funcionamiento del tam-  
bor (por ej. tiempo de contacto) y por la temperatura del  
5 tambor. Es deseable mantener la temperatura superficial del  
tambor y el tiempo de contacto a un nivel suficiente para re-  
ducir el contenido en agua del producto de almidón hidroab-  
sorbente a menos de un 20% y preferiblemente a menos de 15%  
en peso de agua. La temperatura superficial del tambor se  
10 mantiene, como caso más típico, entre aproximadamente 100°C  
y aproximadamente 180°C. El tiempo de contacto de los reac-  
tivos sobre la superficie del tambor puede variar considera-  
blemente (por ej. aproximadamente 1 - 90 segundos) con un  
tiempo de contacto entre aproximadamente 5 a aproximadamente  
15 60 segundos siendo aplicable por lo general a la mayoría de  
las operaciones de secado en tambor. Se consigue una manu-  
factura más eficaz y una funcionalidad mejorada del produc-  
to cuando la temperatura superficial del secador de tambor  
varía de aproximadamente 120°C a aproximadamente 160°C con  
20 un tiempo de contacto que varía de 25 aproximadamente a 50  
segundos aproximadamente y preferiblemente entre aproxima-  
damente 120°-140°C y un contacto de aproximadamente 30 a apro-  
ximadamente 40 segundos. Una velocidad del tambor excesiva  
o unas temperaturas excesivamente bajas pueden llevar a una  
25 polimerización incompleta mientras que velocidades demasiado  
bajas a temperaturas más elevadas pueden carbonizar el pro-  
ducto.

30 La aplicación de una dispersión homogénea al se-  
cador de laminación se hace a una velocidad suficiente que  
permita su secado y polimerización en un producto hidroabsor

1 bente de almidón o precursor del mismo. Las capas excesiva-  
mente gruesas o una aplicación no uniforme puede ocasionar  
polimerización y secado del producto incompletas o no uni-  
formes. Inversamente, una aplicación demasiado delgada puede  
5 ocasionar el carbonizado del producto (especialmente a tem-  
peraturas elevadas), o bien una producción ineficaz. En ge-  
neral, el proceso de laminado proporciona, típicamente, una  
película seca de un espesor que varía de aproximadamente  
0,025 mm a aproximadamente 1,3 mm, siendo lo más típico de  
10 aproximadamente 0,13 mm a aproximadamente 0,64 mm de espesor  
de película. La absorción de agua y la eficacia de tratamien-  
to se potencian mejor en condiciones de secado con rodillos  
que proporcionen un espesor de la película secada por lami-  
nación de aproximadamente 0,25 mm a aproximadamente 0,38 mm.

15 Para reforzar o acelerar la polimerización pue-  
den copolimerizarse dos o más comonómeros. Los monómeros li-  
bres de grupos hidrófilos o precursores hidrófilos pueden  
utilizarse, con este propósito, en cantidades menores. Aun-  
que se pueden utilizar comonómeros insolubles en agua (por  
20 ej. puestos en dispersión homogénea por sistemas de disol-  
ventes orgánicos miscibles con agua o surfactantes) son más  
adecuados los comonómeros solubles en agua. Los esterés  
hidroxialquílicos y esterés de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> de ácidos al-  
fa, beta-etilenicamente no-saturados; las amidas alfa, beta-  
25 etilenicamente no saturadas; esterés vinílicos; alcohol vi-  
nílico y éteres vinílicos; vinilpirrolidona, mezclas de los  
mismos y similares son comonómeros ilustrativos que están  
esencialmente libres de fracciones hidro-absorbentes efica-  
ces, pero que pueden copolimerizarse con los monómeros hi-  
30 drófilos mencionados antes. Más información sobre dichos

1 otros comonomeros se puede encontrar en la solicitud de Pa-  
tente Belga 854.010 mencionada antes. La eficacia del produc-  
to de almidón hidroabsorbente se relaciona directamente con  
la cantidad de monómeros hidrófilos polimerizados en el pro-  
5 ducto. De igual forma, el proceso se simplifica por secado  
y polimerización in situ de combinaciones del monómero y/o  
comonomero que imparten la necesaria absorbencia de agua al  
producto sin requerir tratamiento adicional para proporcio-  
nar el producto hidroabsorbente. Según esto se mejoran pro-  
10 ducto y transcurso del proceso por polimerización de disper-  
siones acuosas que contienen una relación molar monómero hi-  
drófilo a otro comonomero (incluyendo tanto precursores como  
monómeros que no atraen el agua) de más de 2:1 obteniéndose  
más mejoras cuando la relación molar es de al menos 3:1. Las  
15 sales no volátiles de monómeros que contienen ácido etileni-  
camente no saturado, en una cantidad que contiene por lo me-  
nos 85% y preferiblemente más de 90% del peso total de monó-  
mero, son muy adecuadas en especial para la práctica de la  
invención.

20 A diferencia de los productos de almidón hidro-  
absorbentes derivados de injertos de almidón y poliacriloni-  
trilo, los presentes almidones hidro-absorbentes contienen  
residuos de monómero no polimerizado que tienen un punto de  
ebullición de al menos 100°C (residuos detectables analiti-  
25 camente). Estos residuos aparecen a causa de la polimeriza-  
ción incompleta del monómero (por ej. concentración elevada  
del monómero, tiempo de contacto corto, el sistema de ini-  
ciación, etc.). El residuo de monómero no perjudicará la ab-  
sorbencia de agua siempre que el producto contenga un nivel  
30 suficiente de monómero copolimerizado. El residuo de monó-

1 mero libre en el presente producto de almidón hidroabsor-  
bente generalmente cae dentro del intervalo de aproximada-  
mente 0,01% a aproximadamente 5% del peso de producto seco  
siendo los más típicos niveles de residuo de aproximadamente  
5 0,05% a menos de 3%. En los procesos de secado en tambor, el  
contenido de monómero residual se mantiene ventajosamente a  
menos de 1% (por ej. 0,1 - 1%) y preferiblemente por debajo  
de 0.05%, siendo lo más típico aproximadamente 0,15% a apro-  
ximadamente 0,3% en peso de residuo.

10 La fracción monómera no saturada etilénicamente,  
polimerizada, de los presentes almidones hidroabsorbentes  
puede consistir esencialmente en unidades repetidas de los  
grupos salino o hidrófilo polimerizado en oposición a casi  
un máximo de 67% para los copolímeros injertados de acril-  
15 nitrilo. Si se polimerizan dos o más comonómeros, la por-  
ción monómera polimerizada del presente almidón hidroabsor-  
bente será irregular, opuestamente a la secuencia regular  
esencial de unidades monómeras polimerizadas presentes en  
los productos de almidón hidroabsorbentes derivados de copo-  
20 límeros de injerto de acrilonitrilo. Esta diferencia se cree  
que se presenta a causa de la distribución al azar de la  
reacción de copolimerización en este caso (esto es, cinética  
de la reactividad del comonómero) en contraste con la sapo-  
nificación del acrilonitrilo que conduce esencialmente a  
25 una conversión química uniforme de unidades que se repiten  
secuencialmente. Ya que el presente procedimiento no nece-  
sita el empleo de catalizadores de metales pesados para la  
iniciación de polimerización, los almidones hidroabsorben-  
tes de esta invención pueden conseguirse en forma esencial-  
30 mente libre de contaminantes de metal pesado tales como io-

1 nes céricos.

5 El producto secado en tambor (sin ningún trata-  
miento posterior) se dispersa fácilmente en sistemas acuosos  
y absorbe grandes cantidades de agua. Si se desea, las lámi-  
nas o películas secadas en tambor se pueden pulverizar hasta  
un tamaño de partículas adecuado con el propósito de facili-  
tar su dispersibilidad en agua y proporcionar un medio para  
controlar con más precisión la cantidad de producto hidroab-  
sorbente incorporado a los sistemas acuosos. Las partículas  
10 que tienen un tamaño que varía entre aproximadamente 25 y  
aproximadamente 1.000 micras y preferiblemente entre 50 y  
200 micras son por lo general aceptables con este propósito.  
En ausencia de cizalla, las partículas hidroabsorbentes se  
hidratan uniformemente a través de la masa completa (sin  
15 "ojos de pescado" concomitantes) para proporcionar masas dis-  
cretas, macroscópicas tipo sacos, de partículas muy hincha-  
das con agua. El carácter discreto, macroscópico de estas  
partículas muy hinchadas de agua se puede desintegrar por  
cizallado mecánico para dar, típicamente, una masa acuosa  
20 de una viscosidad intermedia (por ej. mayor de 100 cps a me-  
nor de 5.000 cps en concentración de sólidos secos de 2% y  
a 25°C). En contraste con ello, las mezclas físicas, seca-  
das en tambor, de poliacrilato de potasio y almidón en una  
concentración equivalente proporcionan, típicamente, produc-  
tos acuosos de baja viscosidad donde los injertos de poli-  
25 acrilonitrilo-almidón conducen, típicamente a un sistema de  
elevada viscosidad (por ej. superior a 25.000 cps). Las ca-  
racterísticas de viscosidad intermedia y de elevada absor-  
bencia de agua de los presentes almidones hidroabsorbentes,  
30 proporcionan su utilidad para las aplicaciones de recubri-

1 miento y fabricación.

5 Los presentes almidones absorbentes de agua tienen  
característicamente una absorbencia de agua (WA) de al menos  
10 y más generalmente de al menos 50. Ya que los productos  
5 secados en tambor se pueden preparar directamente de monóme-  
ros que atraen el agua sin necesidad ninguna de posterior mo-  
dificación química o hidrólisis, no se necesita eliminar de  
ellos los contaminantes con etapas de refinado molestas y cos-  
tasas. Ventajosamente, el monómero y los reactivos de almi-  
10 dón (incluyendo tipo y proporción de los mismos) se copolime-  
rizan selectivamente en condiciones que conducen a valores  
de absorbencia de agua de al menos 150. Las sales de monóme-  
ros ácidos alfa, beta-etilénicamente no-saturados y metal,  
copolimerizadas, no refinadas y particularmente los acrilato-  
15 tos o metacrilatos de metal alcalino o alcalinotérreo, pro-  
porcionan, característicamente, una absorbencia de agua de  
al menos 300.

20 Debido a la sencillez del tratamiento y a la ele-  
vada absorbencia de agua del producto bruto o no refinado  
proporcionado por esta invención, generalmente resulta in-  
necesaria la purificación del producto para los productos  
manufacturados directamente a partir de los monómeros de sa-  
les que atraen agua. Lo mismo que los copolímeros de almi-  
25 dón de injerto de poliacrilonitrilo hidrolizado, los pre-  
sentes almidones hidroabsorbentes hidratados y reconstitui-  
dos son ineficaces y forman masas gelificadas en condicio-  
nes muy ácidas (por ej. pH 3,0 ó menor). Si el producto de  
almidón se obtiene de precursores, esta característica se  
puede utilizar eficazmente para refinar el producto de al-  
30 midón hidroabsorbente. El refinado incrementará la absorben

1       cia de agua del producto de almidón en la misma extensión  
que las impurezas no funcionales se separan del mismo.

5       Los almidones hidroabsorbentes de más de un 75%  
de sales de ácidos etilénicamente insaturados solubles en  
agua tienden a dar diferentes productos, cuando se ajusta su  
pH a 2,5, que las mezclas físicas secadas en tambor del co-  
rrespondiente polímero y almidón o los almidones absorbentes  
derivados de los injertos de poliacrilonitrilo-almidón hidro-  
lizados. Los dos últimos, al adicionarles metanol acuoso  
10       concentrado (por ej. una relación 5:1 de metanol a agua en  
volumen) forman típicamente, precipitados (por ej. a una con-  
centración de producto de 2% sobre la base de sustancia se-  
ca, pH 2,5 y 20°C), mientras que los primeros productos for-  
man geles que cuando se secan, al ser subsiguientemente re-  
15       constituídos con agua tienen propiedades hidro-absorbentes.  
En contraste con los injertos de poliacrilonitrilo almidón  
hidrolizados que no proporcionan, típicamente, una fracción  
soluble de almidón en metanol acuoso concentrado, se solu-  
biliza una porción sustancial de los productos presentes  
20       (por ej. mayor de un 5% y típicamente entre aproximadamente  
10 y 20%).

25       A menos que se establezca otra cosa, los valores  
de absorbencia de agua se determinan como sigue. Se pulveri-  
za un producto hidroabsorbente a través de un tamiz Tyler  
de 16 mallas (Nº 18 serie Standard U.S., apertura 1,0 mm) y  
una porción de 0,25 gr. (a base del peso de sustancia seca)  
de la misma se tamiza sobre la superficie de 500 g de agua  
destilada (pH 7,0 a 25°C) contenida en un vaso de precipi-  
tados de 600 ml de vidrio. La porción de 0,25 gr. se deja  
30       entonces que se hidrate reposadamente y se reconstituye en

1 el agua durante cinco (5) minutos a 25°C. El producto de al-  
midón hidroabsorbente hidratado y reconstituido se vierte  
suavemente en el centro de un tamiz de 20,3 cm. de diámetro  
5 (Nº 40 de malla, serie Standard U.S., abertura 0,42 mm) co-  
locado sobre un colector de filtrado destarado a 35° de la  
horizontal. Después se deja drenar el filtrado durante 10 mi-  
nutos, se pesa el filtrado recogido y se determina la absor-  
bencia de agua con la siguiente ecuación:

10 
$$\frac{500 \text{ gr} - \text{peso del filtrado (grs.)}}{0,25 \text{ gr.}} = WA$$

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la  
invención.

EJEMPLO I

15 El almidón hidroabsorbente se prepara de los si-  
guientes ingredientes:

| <u>INGREDIENTES</u>     | <u>PARTES EN PESO</u> |
|-------------------------|-----------------------|
| Almidón perla (s. seca) | 100,0                 |
| Acido acrílico          | 150,0                 |
| 20 Hidróxido potásico   | 122,0                 |
| Persulfato amónico      | 1,0                   |
| Agua (total)            | 565,0                 |

Se prepara una solución de hidróxido potásico al  
33% (122 g de hidróxido potásico, 248 g de agua destilada).  
25 En un vaso de precipitados metálico, enfriado, se mezclan  
150 g de ácido acrílico glacial con 301 g de agua del grifo.  
Se neutraliza entonces lentamente la solución acrílica acuosa  
a un pH 7,0 con solución de hidróxido potásico mientras  
se mantiene su temperatura por debajo de 50°C. El almidón  
30 perla (118 g - tomado como base) se añade entonces mezclándo

1 lo a la solución de acrilato de potasio resultante para pro-  
porcionar una papilla de almidón. Se añade entonces a la pa-  
pilla de almidón perla (pH 7,0 a 38°C) el persulfato de amo-  
nio (20% en peso de solución acuosa). La papilla de disper-  
5 sión acuosa homogénea resultante se carga directamente en  
un secador de doble tambor de laboratorio de Blaw-Knox Food  
& Chemical Equipment, Inc., fijado previamente a 35 - 40 mm  
de hueco entre tambores y precalentado a una temperatura su-  
perficial sin carga de 132°C - 138°C para producir una pe-  
10 lícula de 0,254 de espesor, desmenuzable, de producto de al-  
midón hidroabsorbente. El producto resultante tiene una ab-  
sorbencia de agua de 450 (es decir, absorbe 450 veces su pe-  
so en agua). El contenido en peso del monómero residual (es  
decir, monómero no polimerizado-sobre base del peso de pro-  
15 ducto seco) es de 0,4%.

EJEMPLO II

Se prepara un producto hidroabsorbente modifi-  
cando el procedimiento del Ejemplo I (tal como se indica) em-  
pleando los siguientes ingredientes:

| 20 | <u>INGREDIENTES</u>   | <u>PESO (en g.)</u> |
|----|---|---------------------|
|    | Almidón <sup>1</sup> de maiz ceruloso<br>granular, adelgazado con ácido | 198,0               |
|    | Agua del grifo (pH 9,0)   | 620,0               |
|    | Acido acrílico  | 140,0               |
| 25 | Hidróxido potásico  | 120,0               |
|    | Acrilamida  | 35,0                |
|    | Persulfato de amonio  | 0,9                 |

30 1 - STA-TAPE 100 - fabricado por A.E. Staley Manufacturing  
Company, Decatur, Illinois U.S.A. Un almidón de maiz ce-  
roso granular, adelgazado con ácido, de baja viscosidad  
(100% de amilopectina) que se caracteriza, típicamente,  
por tener una viscosidad Brookfield de aproximadamente  
500 cps (Nº 2 de tallo, 20 rpm, 150°C y 40-45% de sólidos  
secos y un E.D. de menos que 1%.

1                    Se calientan el almidón y el agua a 95°C duran-  
te 15 minutos. Se enfría la pasta de almidón hasta 35°C y  
se añade el ácido acrílico. Se coloca entonces la vasija que  
5                    contiene la solución de la pasta de almidón en un baño de  
hielo y se va añadiendo lentamente el hidróxido potásico has-  
ta que se alcanza un pH de 7,0. Después de completarse la  
adición del caústico se añade la acrilamida. La dispersión  
acuosa resultante indica 39% de sólidos en el refractómetro  
10                    manual. Se reconstituye y rehidrata en agua destilada una  
muestra del almidón hidro-absorbente (2% de sustancia sόli-  
da de almidón hidroabsorbente) por el procedimiento de ab-  
sorción de agua. La absorbencia de agua del producto es  
296.

EJEMPLO III

15                    Según la metodología general del Ejemplo I, se  
prepara una serie de productos de almidón hidro-absorbentes.  
Los ingredientes, condiciones de tratamiento, y absorbencia  
de agua de los productos, se dan en la Tabla I. En todas las  
operaciones se utiliza agua del grifo excepto en la marcha  
20                    9 en la que se utiliza agua desmineralizada. La dispersión  
acuosa homogénea contiene 40% de sólidos secos, el tiempo  
de contacto en el tambor es de 34 segundos, siendo la tempe-  
ratura superficial del tambor en funcionamiento que se em-  
plea, en la preparación de los productos la indicada en las  
25                    columnas, de 121°C, 135°C y 150°C bajo la cabecera de absor-  
bencia de agua. Como se deduce de la Tabla 1, se pueden uti-  
lizar diversos almidones y materiales portadores de almidón.  
Por adición de almidón suplementario al salvado de maiz, las  
propiedades de absorbencia de agua del salvado de maiz mejo-  
30                    ran significativamente (por ej. véase marchas 12 y 13).

TABLA 1

| Nº DEL CASO | ALMIDON                    | RELACION MOLAR ALMIDON/MONOMERO |     | MONOMERO |     | NEUTRALIZACION ALCALINA |     | ABSORBENCIA DE AGUA |       |       |  |
|-------------|----------------------------|---------------------------------|-----|----------|-----|-------------------------|-----|---------------------|-------|-------|--|
|             |                            | AA                              | AM  | %        | %   | Tipo                    | pH  | 121°C               | 135°C | 150°C |  |
| 3           | Catiónico                  |                                 |     |          |     |                         |     |                     |       |       |  |
| 4           | Almidón de patata          | 1:2                             | 80  | 20       | 0,5 | K <sup>+</sup>          | 7,0 | 97                  | 156   | -     |  |
| 5           | STA-TAPE 100 <sup>1</sup>  | 1:2                             | 95  | 5        | 0,5 | K <sup>+</sup>          | 7,0 | 340                 | 313   | -     |  |
| 6           | Almidón de guisante        | 1:2                             | 95  | 5        | 0,5 | K <sup>+</sup>          | 7,0 | 200                 | 193   | -     |  |
| 7           | Almidón perla (maiz)       | 1:2                             | 95  | 5        | 0,5 | Na <sup>+</sup>         | 7,0 | 142                 | 77    | 38    |  |
| 8           | Almidón de trigo           | 1:3.4                           | 100 | -        | 0,7 | K <sup>+</sup>          | 7,0 | 350                 | 289   | -     |  |
| 9           | Almidón de trigo           | 1:3.4                           | 100 | -        | 0,7 | K <sup>+</sup>          | 7,0 | -                   | 256   | -     |  |
| 10          | Almidón perla (maiz)       | 1:3.4                           | 100 | -        | 0,7 | K <sup>+</sup>          | 7,0 | 411                 | 357   | -     |  |
| 11          | Harina de almidón          | 1:3.4                           | 100 | -        | 0,7 | K <sup>+</sup>          | 7,0 | 374                 | -     | -     |  |
| 12          | Trigo completo             | 1:3.4                           | 100 | -        | 0,7 | K <sup>+</sup>          | 7,0 | 343                 | 316   | -     |  |
| 13          | Salvado de maiz            | 1:3.4                           | 100 | -        | 0,7 | K <sup>+</sup>          | 7,0 | 17                  | -     | -     |  |
| 14          | Maiz Perla/Salvado de maiz | 1:3.4                           | 100 | -        | 0,7 | K <sup>+</sup>          | 7,0 | 343                 | 300   | -     |  |
| 15          | Almidón Perla (maiz)       | 1:3.4                           | 100 | -        | 0,7 | K <sup>+</sup>          | 5,5 | 304                 | 345   | -     |  |
| 16          | Almidón Perla (maiz)       | 1:3.4                           | 100 | -        | 0,7 | K <sup>+</sup>          | 6,0 | 409                 | 375   | -     |  |
| 16          | Almidón Perla (maiz)       | 1:3.4                           | 100 | -        | 0,7 | K <sup>+</sup>          | 6,5 | 352                 | 349   | -     |  |

1 - Supra  
 2 - STA-10K 400, manufacturado y distribuido por A.E. Staley Manufacturing Company, Decatur, Illinois, U.S.A.  
 3 - Almidón de guisantes granular de aproximadamente un 35% de contenido de amilosa.  
 4 - Salvado de maiz que comprende 10% en peso de almidón y 20% de celulosa.  
 5 - 90% de perla/10% de salvado de maiz (peso).  
 6 - Acido acrílico.  
 7 - Acrilamida.  
 8 - Tanto por ciento de persulfato amónico basado sobre el peso total de monómero.

1  
TABLA 1

| Nº DEL CASO | ALMIDON                                    | RELACION MOLAR ALMIDON/MONOMERO | MONOMERO        |                 | INICIADOR <sup>8</sup> | N A |
|-------------|--|---------------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|-----|
|             |  |                                 | AA <sup>6</sup> | AM <sup>7</sup> |                        |     |
|             |  |                                 | %               | %               | % PESO DEL MONOMERO    | T   |
| 3           | Catiónico Almidón de patata                | 1:2                             | 80              | 20              | 0,5                    |     |
| 4           | STA-TAPE 100 <sup>1</sup>                  | 1:2                             | 95              | 5               | 0,5                    |     |
| 5           | Almidón de guisante <sup>3</sup>           | 1:2                             | 95              | 5               | 0,5                    |     |
| 6           | Almidón perla (maiz)                       | 1:2                             | 95              | 5               | 0,5                    |     |
| 10          | 7 Almidón de trigo                         | 1:3.4                           | 100             | -               | 0,7                    |     |
|             | 8 Almidón de guisante <sup>3</sup>         | 1:3.4                           | 100             | -               | 0,7                    |     |
|             | 9 Almidón perla (maiz)                     | 1:3.4                           | 100             | -               | 0,7                    |     |
|             | 10 Harina de almidón                       | 1:3.4                           | 100             | -               | 0,7                    |     |
|             | 11 Trigo completo                          | 1:3.4                           | 100             | -               | 0,7                    |     |
|             | 12 Salvado de maiz <sup>4</sup>            | 1:3.4                           | 100             | -               | 0,7                    |     |
|             | 13 Maiz Perla/Salvado de maiz <sup>5</sup> | 1:3.4                           | 100             | -               | 0,7                    |     |
| 15          | 14 Almidón Perla (maiz)                    | 1:3.4                           | 100             | -               | 0,7                    |     |
|             | 15 Almidón Perla (maiz)                    | 1:3.4                           | 100             | -               | 0,7                    |     |
|             | 16 Almidón Perla (maiz)                    | 1:3.4                           | 100             | -               | 0,7                    |     |

- 20
- 1 - Supra
  - 2 - STA-LOK 400, manufacturado y distribuido por A.E. Staley Manuf Decatur, Illinois, U.S.A.
  - 3 - Almidón de guisantes granular de aproximadamente un 35% de con
  - 4 - Salvado de maiz que comprende 10% en peso de almidón y 20% de
  - 5 - 90% de perla/10% de salvado de maiz (peso).
  - 6 - Acido acrílico.
  - 7 - Acrilamida.
  - 8 - Tanto por ciento de persulfato amónico basado sobre el peso to

25

30

TABLA 1

| RELACION MOLAR<br>ALMIDON/MONOMERO | MONOMERO        |                 | INICIADOR <sup>8</sup> | NEUTRALIZACION  |     | ABSORBENCIA DE AGUA |       |       |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|-----------------|-----|---------------------|-------|-------|
|                                    | AA <sup>6</sup> | AM <sup>7</sup> |                        | ALCALINA        | pH  | 121°C               | 135°C | 150°C |
|                                    | %               | %               | % PESO DEL<br>MONOMERO | Tipo            |     |                     |       |       |
| 1:2                                | 80              | 20              | 0,5                    | K <sup>+</sup>  | 7,0 | 97                  | 156   | -     |
| 1:2                                | 95              | 5               | 0,5                    | K <sup>+</sup>  | 7,0 | 340                 | 313   | -     |
| 1:2                                | 95              | 5               | 0,5                    | K <sup>+</sup>  | 7,0 | 200                 | 193   | -     |
| 1:2                                | 95              | 5               | 0,5                    | Na <sup>+</sup> | 7,0 | 142                 | 77    | 38    |
| 1:3.4                              | 100             | -               | 0,7                    | K <sup>+</sup>  | 7,0 | 350                 | 289   | -     |
| 1:3.4                              | 100             | -               | 0,7                    | K <sup>+</sup>  | 7,0 | -                   | 256   | -     |
| 1:3.4                              | 100             | -               | 0,7                    | K <sup>+</sup>  | 7,0 | 411                 | 357   | -     |
| 1:3.4                              | 100             | -               | 0,7                    | K <sup>+</sup>  | 7,0 | 374                 | -     | -     |
| 1:3.4                              | 100             | -               | 0,7                    | K <sup>+</sup>  | 7,0 | 343                 | 316   | -     |
| 1:3.4                              | 100             | -               | 0,7                    | K <sup>+</sup>  | 7,0 | 17                  | -     | -     |
| 1:3.4                              | 100             | -               | 0,7                    | K <sup>+</sup>  | 7,0 | 343                 | 300   | -     |
| 1:3.4                              | 100             | -               | 0,7                    | K <sup>+</sup>  | 5,5 | 304                 | 345   | -     |
| 1:3.4                              | 100             | -               | 0,7                    | K <sup>+</sup>  | 6,0 | 409                 | 375   | -     |
| 1:3.4                              | 100             | -               | 0,7                    | K <sup>+</sup>  | 6,5 | 352                 | 349   | -     |

facturado y distribuido por A.E. Staley Manufacturing Company,  
U.S.A.  
es un producto granular de aproximadamente un 35% de contenido de amilosa.  
que comprende 10% en peso de almidón y 20% de celulosa.  
de salvado de maiz (peso).

de persulfato amónico basado sobre el peso total de monómero.

EJEMPLO IV

1

En este ejemplo se llevan a cabo una serie de estudios comparativos sobre diferentes productos de almidón hidro-absorbentes. El estudio ilustra las diferencias físicas y de composición entre productos secados con tambor y almidón-acrilato potásico polimerizado de aquí, mezclas físicas de almidón y poliacrilatos secados con tambor, e injertos de poliacrilonitrilo almidón hidrolizados. Los datos se dan en las Tablas 2 y 3. El almidón perla (maiz), sólo sin añadirle monómero o polímero es el que se emplea en el caso 22.

5

10

En el caso N° 9 se emplea 0,7% en peso de iniciador de persulfato de potasio (peso de monómero) mientras que en los casos Núms. 17, 18 y 20-24 se tiene 0,7% en peso de iniciador de persulfato amónico. La velocidad del tambor es de 54 seg./revolución (tiempo de contacto de 34 segundos) a un pH 7,0 con una temperatura superficial de tambor de 121°C para los casos 17 y 24, y 135°C para los casos 18-23. En los casos 20, 21 y 24, se neutraliza un polímero de ácido poliacrílico (Rohm & Haas A-3) antes del secado en tambor a pH 7,0 con hidróxido potásico. El caso 25 es un producto de almidón de maiz hidroabsorbente obtenido a partir de un polímero de almidón injertado de poliacrilonitrilo hidrolizado preparado según la Patente Estadounidense N° 3.977.484.

15

20

25

Las determinaciones de la viscosidad de las soluciones del grupo de la Tabla 2 se hacen por tamizado de los productos de almidón hidroabsorbente a través de un tamiz de 16 mallas en agua destilada, cizallando durante un minuto con un Waring Blendor (modelo 1043) a baja velocidad. Los valores de la viscosidad de la Tabla 2 se determinan con un

30

1 viscosímetro Brookfield RVT (a 100 rpm y 25°C) a las concen-  
traciones y pH designados.

5 Las muestras mezcladas se ajustan entonces a un  
pH 2,5 con ácido clorhídrico concentrado. Una parte alícuota  
del medio acuoso ajustado a pH 2,5 se separa entonces bajo  
una agitación suficiente para asegurar su homogeneidad. Los  
análisis de cada solución del grupo de pH 2,5 se tabulan en  
la Tabla 2. La porción que queda de las muestras homogéneas  
se dispersa entonces individualmente a pH 2,5 en el suficien-  
10 te metanol para proporcionar una relación final, en peso,  
agua/metanol de 1:5. Se enfría cada muestra a 25°C, se cen-  
trifuga a 190 g durante 5 minutos siendo decantado el sobre-  
nadante para el análisis de los solubles de agua/metanol.  
Cada centrifugado (un precipitado de los casos 20-22 y 24-25  
15 y gel de los casos 17-19 y 23) se redispersa entonces en 50  
ml de metanol y se repiten las etapas de centrifugado y decan-  
tación de sobrenadante, como antes. Se analizan dos centri-  
fugados y dos sobrenadantes para cada muestra respecto a los  
solubles agua/metanol e insolubles agua/metanol en total,  
20 que se dan en la Tabla 3.

25 Como queda ilustrado por los datos anteriores,  
las mezclas poliacrilato potásico-almidón secado en tambor  
exhiben propiedades pobres de absorbencia de agua mientras  
que los polimerizados almidón-monómero son excelentes hidro-  
absorbentes. La Tabla 3 muestra que esencialmente todas las  
moléculas de almidón han sido químicamente modificadas o in-  
jertadas con el monómero polimerizado (incluyendo tanto el  
sobrenadante como las porciones centrifugadas). El sobrena-  
dante agua-alcohol para los casos 17-19 y 23 difieren signi-  
30 ficativamente de los casos 20-22 y 24-25. Como se deduce de

1 los datos de la Tabla 3, las mezclas polímero-almidón seca-  
das en tambor se separan fácilmente en fracciones de almidón  
y de polímero. Los productos hidro-absorbentes de los casos  
5 17-19 y 23 dan una masa gelificada mientras que tanto las  
mezclas físicas secadas en tambor como los productos de in-  
jerto de poliacrilonitrilo almidón hidrolizado de la Patente  
Estadounidense N° 3.977.484 precipitan. El fraccionamiento  
de los casos 20-21 y 24 muestra que el secado en tambor de  
las mezclas almidón-polímero no imparten absorbencia de agua  
10 apreciable, mientras que las propiedades de absorbencia de  
agua inherentes se retienen en los productos hidroabsorbentes  
de los casos 17-19, 23 y 25. Los datos proporcionan la evi-  
dencia de que las mezclas almidón-monómero secadas en tambor  
se interpolimerizan a copolímeros de injerto de almidón acrí-  
15 lato. En el nivel 35% AM - 65% AA, los productos aquí inclu-  
dos forman precipitados similares al producto del caso 25.

Empleando una solución de 1% cizallada (peso de  
muestra) calentada a 95°C durante 10 minutos, enfriada a 25°C  
y una parte alícuota de 75 g de la misma, se han determinado  
20 ensayos de turbidez en un colorímetro Brinkman PC-600 equipa-  
do con un filtro de 880 nanómetros y registrador automático  
de gráficos. En los ensayos se reduce el pH gradual y conti-  
nuamente a partir del pH alcalino inicial de la solución ci-  
zallada a un pH final de 1,5 (1,0 pH unidad/min). Las so-  
25 luciones cizalladas de almidón-monómero polimerizado y de in-  
jerto de almidón hidrolizado (es decir, el caso 25) exhiben,  
típicamente, un incremento significativo en turbidez cuando  
el pH se aproxima a 3,5 con una turbidez máxima que se ob-  
tiene a un pH 2,5. Las soluciones cizalladas de las mezclas  
30 físicas exhiben turbidez a pH alcalinos sin que se registre

1 incremento de turbidez a pH ácidos. Los poliacrilonitrilos  
hidrolizados muestran típicamente una reducción sustancial  
5 en la turbidez por debajo de un pH 2,5 (por ej. pH 2,0). En  
contraste con el polimerizado secado en tambor de los casos  
17-19 y 23 (así como otros productos de los que no se ha in-  
formado) revelan poca fluctuación, si es que lo hacen, en la  
turbidez dentro del intervalo de pH 1,5-2,5. Se cree que es-  
tos resultados de la turbidez proporcionan evidencia suple-  
mentaria de que los presentes productos son copolímeros de  
10 almidón injertados.

Los valores de absorbencia de agua para cada uno  
de los productos son: 220 para el caso 17; 373 para el caso  
18; 345 para el caso 19; 0 para los casos 20, 21, 22 y 24,  
300 para el caso 23 y 500 para el caso 25.

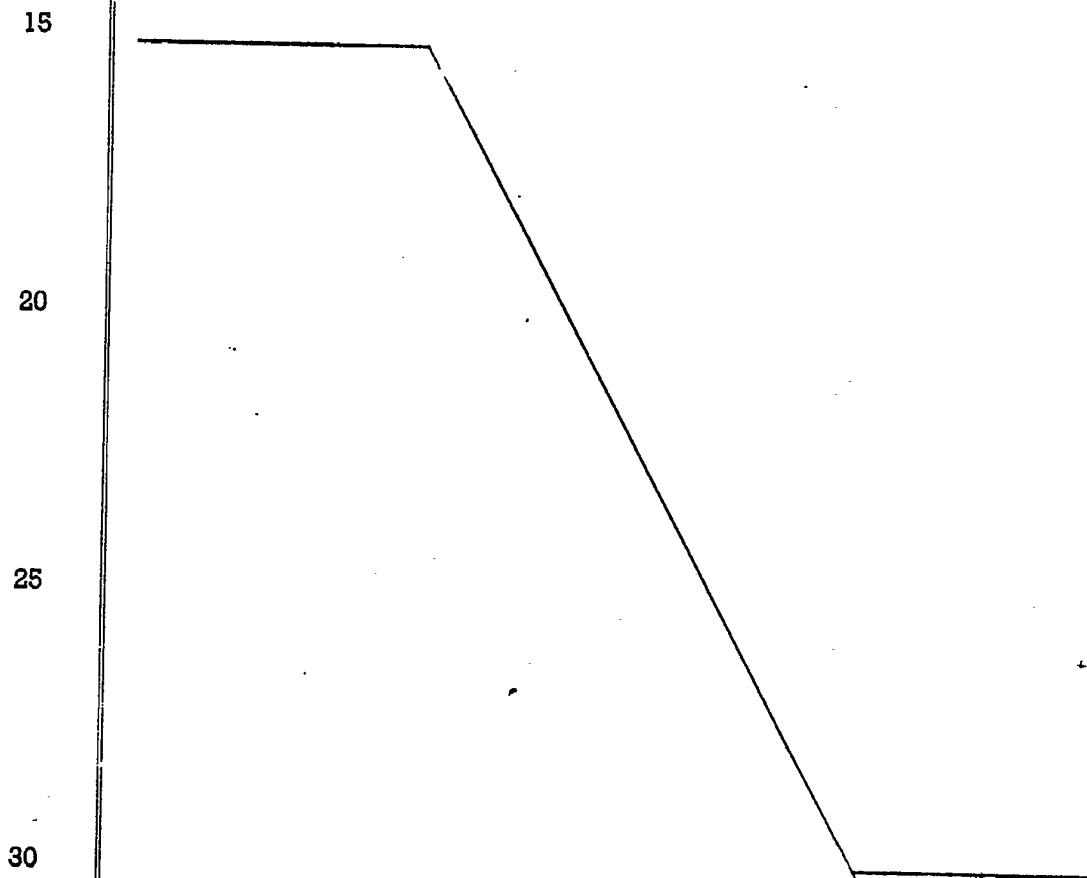


TABLA 2

| CASOS<br>Nº | ALMIDON          | COMPONENTES  |  |  | SOLUCION DEL GRUPO DESPUES<br>DE CIZALLADO |                     |     | SOLUCION DEL GRU-<br>PO A PH 2,5 % REAL<br>DE ALMIDON |
|-------------|------------------|--|--|--|--|---------------------|-----|---|
|             |                  | ALMIDON:<br>RELACION MOLAR<br>ACRILATO POTAS-<br>SICO MONOMERO | ALMIDON:<br>RELACION MOLAR<br>POLIACRILATO<br>POTASICO | TIJERTO DE<br>POLIACRILATO<br>NITRILATO HI-<br>DROLIZADO | SOLIDOS<br>(%)                             | VISCOSIDAD<br>(CPS) | PH  |   |
| 17          | Perla            | 3:10   | -  | -  | 2,2  | 620                 | 9,0 | -   |
| 18          | Perla            | 3:10   | -  | -  | 2,34                                       | 610                 | 8,8 | 25,8/25   |
| 19          | Perla            | 3:10   | -  | -  | 2,1  | 670                 | 9,1 | 22/25   |
| 20          | Perla            | -  | 1:3  | -  | 2,54                                       | 43                  | 7,7 | 29/28   |
| 21          | Perla            | -  | 1:3  | -  | 2,57                                       | 42                  | 7,7 | 31/28   |
| 22          | Perla            | -  | -  | -  | 1,1  | 10                  | -   | -   |
| 23          | Maiz<br>Cereúleo | 3:10   | -  | -  | 2,5  | 760                 | 9,0 | 24/25   |
| 24          | Maiz<br>Cereúleo | -  | 1:3  | -  | 2,5  | 53                  | 7,7 | 27,1/28   |
| 25          | Maiz             | -  | -  | 100%   | 0,8  | >10.000             | 7,4 | 33  |

1

5

10

15

20

25

30

TABLA 2

| CASOS<br>Nº | ALMIDON         | COMPONENTES   |  |   | SOLU        |
|-------------|-----------------|---|--|---|-------------|
|             |                 | ALMIDON:<br>RELACION MOLAR<br>ACRILATO POTASICO<br>MONOMERO | ALMIDON:<br>RELACION MOLAR<br>POLIACRILATO<br>POTASICO | INJERTO DE<br>POLIACRILATO<br>NITRILICO HI<br>DROLIZADO | SOLU<br>(%) |
| 17          | Perla           | 3:10  | -  | -   | 2,4         |
| 18          | Perla           | 3:10  | -  | -   | 2,4         |
| 19          | Perla           | 3:10  | -  | -   | 2,4         |
| 20          | Perla           | -   | 1:3  | -   | 2,5         |
| 21          | Perla           | -   | 1:3  | -   | 2,5         |
| 22          | Perla           | -   | -  | -   | 1,1         |
| 23          | Maiz<br>Cerúleo | 3:10  | -  | -   | 2,5         |
| 24          | Maiz<br>Cerúleo | -   | 1:3  | -   | 2,5         |
| 25          | Maiz            | -   | -  | 100%  | 0,8         |

1

5

10

15

20

25

30

TABLA 2

| COMPONENTES                        |   |                                     | SOLUCION DEL GRUPO DESPUES DE CIZALLADO |                  |     | SOLUCION DEL GRUPO A pH 2,5 <sup>φ</sup> REAL DE ALMIDON |
|------------------------------------|---|-------------------------------------|---|------------------|-----|--|
| DON: CION MOLAR LATO POTA-MONOMERO | ALMIDON: RELACION MOLAR POLIACRILATO POTASICO | INJERTO DE POLIACRILATO NITRILIZADO | SOLIDOS (%)                             | VISCOSIDAD (CPS) | pH  |  |
| 3:10                               | -   | -                                   | 2,2                                     | 620              | 9,0 | -  |
| 3:10                               | -   | -                                   | 2,34                                    | 610              | 8,8 | 25,8/25  |
| 3:10                               | -   | -                                   | 2,1                                     | 670              | 9,1 | 22/25  |
| -                                  | 1:3   | -                                   | 2,54                                    | 43               | 7,7 | 29/28  |
| -                                  | 1:3   | -                                   | 2,57                                    | 42               | 7,7 | 31/28  |
| -                                  | -   | -                                   | 1,1                                     | 10               | -   | -  |
| 3:10                               | -   | -                                   | 2,5                                     | 760              | 9,0 | 24/25  |
| -                                  | 1:3   | -                                   | 2,5                                     | 53               | 7,7 | 27,1/28  |
| -                                  | -   | 100%                                | 0,8                                     | >10.000          | 7,4 | 33   |

TABLA 2

| CASOS Nº | PRODUCTO                                       | PRECIPITADO DESPUES DE ADICION A METANOL |                                   |                          | SOLUBLES AGUA/METANOL        |                          |     | EQUILIBRIO DE MATERIAL   | RESUESTA A ALCALI ACUOSO |
|----------|--|--|-----------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------|-----|--------------------------|--------------------------|
|          |  | APARIENCIA                               | SOLIDOS RE-CUPERADOS/ALMIDON RICO | CONTENIDO DE ALMIDON (%) | SOLIDOS RE-CUPERADOS/TEORICO | CONTENIDO DE ALMIDON (%) |     |                          |                          |
| 17       | almidón-acrilato potásico polimerizado         | gel gris                                 | 1,14/0,95                         | -                        | .....<br>2,4/2,85            | 14,3                     | 97  | el precipitado se hincha |                          |
| 18       | idem.  | gel gris                                 | 1,83/2,44                         | 43,7                     | 7,83/7,32                    | 17,8                     | 99  | el precipitado se hincha |                          |
| 19       | idem.  | gel gris                                 | 2,0/1,6                           | 47,2                     | 4,2/4,7                      | 10,8                     | 98  | el precipitado se hincha |                          |
| 20       | mezcla de almidón-polilato de potasio)         | copos blancos                            | 2,7/2,85                          | 92,3                     | 7,32/7,34                    | 3,7                      | 99  | sin efecto               |                          |
| 21       | idem.  | "  | 2,83/2,99                         | 87,8                     | 7,49/7,69                    | 3,9                      | 97  | sin efecto               |                          |
| 22       | perla (maiz)                                   | copos blancos                            | 3,48/3,41                         | 94,3                     | -                            | -                        | 102 | sin efecto               |                          |
| 23       | almidón-acrilato de potasio polimerizado       | gel gris                                 | -                                 | 47,3                     | -                            | 10,4                     | -   | el precipitado se hincha |                          |
| 24       | mezcla de almidón-acrilato de potasio polímero | copos blancos                            | 2,27/2,83                         | 86,6                     | 7,8/7,32                     | 6,7                      | 99  | sin efecto               |                          |
| 25       | copolímero de injerto hidrolizado              | sólido marrón                            | 2,2                               | 40,6                     | 0,3                          | 0,0                      | 92  | el precipitado se hincha |                          |

TABLA 3

| CASOS<br>Nº | PRODUCTO   | PRECIPITADO DESPUES DE ADICION<br>A METANOL |   |                                     | SOLUBLES AGUA/META                   |                        |
|-------------|--|---|---|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
|             |  | APARIENCIA                                  | SOLIDOS RE-<br>CUPERADOS/<br>ALMIDON TEO-<br>RICO | CONTENI-<br>DO DE<br>ALMIDON<br>(%) | SOLIDOS RE-<br>CUPERADOS/<br>TEORICO | CONTE-<br>DE AL<br>(%) |
| 17          | almidón-<br>acrilato<br>potásico<br>polimeriza-<br>do          | gel gris                                    | 1,14/0,95   | -                                   | 2,4/2,85                             | 14,0                   |
| 18          | idem.  | gel gris                                    | 1,83/2,44   | 43,7                                | 7,83/7,32                            | 17,0                   |
| 19          | idem.  | gel gris                                    | 2,0/1,6   | 47,2                                | 4,2/4,7                              | 10,0                   |
| 20          | mezcla de<br>almidón-<br>poli(acri-<br>lato de<br>potasio)     | copos<br>blancos                            | 2,7/2,85  | 92,3                                | 7,32/7,34                            | 3,5                    |
| 21          | idem.  | "   | 2,83/2,99   | 87,8                                | 7,49/7,69                            | 3,9                    |
| 22          | perla<br>(maiz)  | copos<br>blancos                            | 3,48/3,41   | 94,3                                | -                                    | -                      |
| 23          | almidón-<br>acrilato<br>de pota-<br>sio po-<br>limeriza-<br>do | gel gris                                    | -   | 47,3                                | -                                    | 10,4                   |
| 24          | mezcla de<br>almidón-<br>acrilato<br>de potasio<br>polímero    | copos<br>blancos                            | 2,27/2,83   | 86,6                                | 7,8/7,32                             | 6,7                    |
| 25          | copolímero<br>de injer-<br>to hidro-<br>lizado                 | sólido<br>marrón                            | 2,2   | 40,6                                | 0,3                                  | 0,0                    |

TABLA 3

| CANTIDAD  | CANTIDAD DESPUES DE ADICION A METANOL |                          | SOLUBLES AGUA/METANOL       |                          | EQUILIBRIO DE MATERIAL | RESPUESTA A ALCALI ACUOSO |
|-----------|---------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------|
|           | SOLIDOS RECUPERADOS/ALMIDON TEORICO   | CONTENIDO DE ALMIDON (%) | SOLIDOS RECUPERADOS/TEORICO | CONTENIDO DE ALMIDON (%) |                        |                           |
| 1,14/0,95 | -                                     | ...                      | 2,4/2,85                    | 14,3                     | 97                     | el precipitado se hincha  |
| 1,83/2,44 | 43,7                                  | ...                      | 7,83/7,32                   | 17,8                     | 99                     | el precipitado se hincha  |
| 2,0/1,6   | 47,2                                  | ...                      | 4,2/4,7                     | 10,8                     | 98                     | el precipitado se hincha  |
| 2,7/2,85  | 92,3                                  | ...                      | 7,32/7,34                   | 3,7                      | 99                     | sin efecto                |
| 2,83/2,99 | 87,8                                  | ...                      | 7,49/7,69                   | 3,9                      | 97                     | sin efecto                |
| 3,48/3,41 | 94,3                                  | ...                      | -                           | -                        | 102                    | sin efecto                |
| -         | 47,3                                  | ...                      | -                           | 10,4                     | -                      | el precipitado se hincha  |
| 2,27/2,83 | 86,6                                  | ...                      | 7,8/7,32                    | 6,7                      | 99                     | sin efecto                |
| 2,2       | 40,6                                  | ...                      | 0,8                         | 0,0                      | 92                     | el precipitado se hincha  |

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

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para la preparación de un producto de almidón hidroabsorbente, caracterizado porque una dispersión acuosa de almidón, agua, iniciador de radicales libres y monómero etilénicamente no-saturado, el cual monómero consta esencialmente de monómero que tiene un punto de ebullición de al menos 100°C, se polimeriza y seca simultáneamente a una temperatura por encima de 100°C para proporcionar un producto de almidón hidroabsorbente seco o un precursor del mismo.

15 2. Un método, según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos una proporción mayor en peso del monómero polimerizado comprende una sal de un ácido alfa, beta-etilénicamente insaturado.

20 3. Un método, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la relación molar almidón a monómero varía de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 1:5, al menos 80% del peso del monómero comprende una sal de metal alcalino de un ácido alfa, beta-etilénicamente insaturado, y la dispersión se seca y polimeriza simultáneamente a una temperatura que varía de aproximadamente 120°C a aproximadamente 140°C.

25 4. Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el iniciador de radicales libres comprende un iniciador de persulfato.

30 5. Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la dispersión acuosa contiene de aproximadamente 30% a aproximadamente 70% en peso

1 de agua y la polimerización y secado simultáneo de la disper  
sión acuosa se lleva a cabo sobre la superficie de al menos  
un rodillo a una temperatura que varía de aproximadamente  
100°C a aproximadamente 200°C.

5 6. Un método, según la reivindicación 5, ca-  
racterizada porque la dispersión acuosa comprende de aproxi-  
madamente 45% a aproximadamente 60% en peso de agua, el monó-  
mero comprende al menos 95% en peso de sal metálica hidroso-  
luble de un monómero de ácido etilénicamente insaturado y la  
10 relación molar almidón a monómero varía de aproximadamente  
2:1 a aproximadamente 1:10.

15 7. Un método, según la reivindicación 6, ca-  
racterizado porque el iniciador de radicales libres consiste  
esencialmente en un iniciador persulfato y el monómero es la  
sal de metal alcalino o metal alcalino térreo de ácido acrí-  
lico y/o metacrílico.

20 8. Un método, según la reivindicación 7, ca-  
racterizado porque la dispersión acuosa se seca y polimeri-  
za simultáneamente sobre la superficie de al menos un rodillo  
a una temperatura que varía de aproximadamente 110°C a apro-  
ximadamente 150°C.

25 9. Un método, según las reivindicaciones 7 ó  
8 caracterizado porque el monómero polimerizado consta esen-  
cialmente de al menos uno de entre acrilato potásico y meta-  
crilato potásico.

30 10. Un método, según cualquiera de las reiviñ  
dicaciones 1 a 4, donde la polimerización y secado simul-  
táneos de la dispersión acuosa se lleva a cabo por un proce-  
so de secado en tambor.

1                    11. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:  
UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN PRODUCTO DE ALMIDON  
HIDROABSORBENTE.

5                    Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente memoria descriptiva que consta de treinta y nue  
ve páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 17 de Abril de 1979  
BERNARDO UNGRIA

10

15

20

25

30