



ESPAÑA

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

ES

11

21

22

NUMERO	486626
FECHA DE PRESENTACION	5-12-79

AI

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO 52 FECHA 53 PAIS		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08B 37/04	53 PATENTE DE LA QUE ES D'ISICNARIA
54 TITULO DE LA INVENCION <p style="text-align: center;">ADUCADO</p> UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SALES DEL ACIDO ALGINICO.		
71 SOLICITANTE (S) PROCEDIMIENTOS, PATENTES Y MARCAS, S.A. PROPAYMA, S.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Marques de Ahumada, 5 MADRID (28)		
72 INVENTOR (ES) D. Carlos Fernández Torija.-		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE Don BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1 El Estatuto vigente sobre Propiedad Industrial, de
26 de Julio de 1929, en su texto refundido publicado el 30
de Abril de 1930, establece los caracteres de patentabili-
dad de las invenciones de tipo industrial que tienen por
5 objeto obtener ventajas sobre lo ya conocido, admitiendo
por consiguiente como patentables, las nuevas máquinas, a-
paratos, instrumentos, procesos de fabricación, etc. La am-
plitud de conceptos previstos como patentables, ha llevado
al legislador a aclarar (Artº. 46) que la enumeración con-
10 tenida en dicho cuerpo legal es puramente enunciativa y no
limitativa, haciéndola extensiva incluso a los descubrimien-
tos de tipo científico (Artº. 47).

15 El Decreto de 26 de Diciembre de 1947, recogiendo
la Orden de 18 de Noviembre de 1935, confirma el criterio
legal de que también serán patentables los instrumentos, ob-
jetos, o partes de los mismos, que aporten a la función a
que son destinados, un beneficio o efecto nuevo, y en defi-
nitiva que constituyan una mejora sustancial sobre lo ante-
riormente conocido.

20 Pues bien, a tenor de lo expuesto, y en base al ar-
ticulado que recoge los conceptos expresados, debe conside-
rarse, que la invención a que se refiere la presente memo-
ria, constituye una novedad industrial, con características
y ventajas que la hacen merecedora del privilegio de explo-
25 tación exclusiva que por ella se solicita, premiando así
los méritos de quien aporta a la industria del país una me-
jora efectiva y precisamente comprendida entre las enuncia-
das por la Ley como patentables. (Arts. 46 y 47 en relación
con el 171, en su nueva redacción afectada por la Orden de
30 18 de Noviembre de 1.935).

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Un nuevo procedimiento para la preparación de sa
les del ácido algínico. Se obtienen el alginato de aluminio
y el alginato de magnesio a partir del ácido algínico y el
8 correspondiente hidróxido de aluminio o de magnesio.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un nuevo procedimien
to para la preparación de sales del ácido algínico, concre
tamente, sus sales de aluminio y de magnesio.

10 Esencialmente, el procedimiento parte del ácido
algínico que se hace reaccionar con el hidróxido de alumi
nio o con el hidróxido de magnesio para formar la corres
pondiente sal de aluminio o de magnesio.

15 La preparación del producto se lleva a cabo en
una sola etapa, con buenos rendimientos, si bien la purifi
cación y aislamiento del producto de reacción en el caso de
la sal de Mg es difícil y el producto obtenido es higroscó
pico; sin embargo, en el caso de la sal de Al, se obtiene
un sólido de color pardo que seca perfectamente.

20 Para poder efectuar la reacción es primero preci
so determinar la equivalencia existente entre el ácido al
gínico y el hidróxido correspondiente. Esto es debido a la
configuración polimérica del ácido algínico.

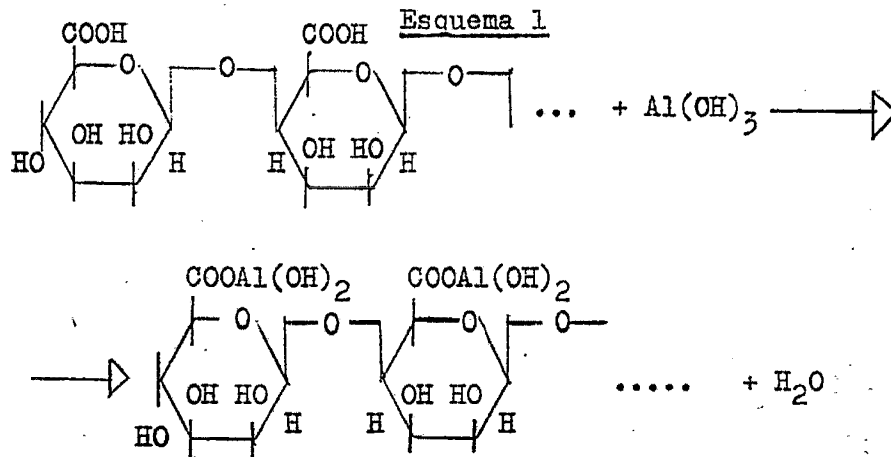
25 Para establecer la citada equivalencia primera
mente se valora una suspensión del ácido algínico en agua
con NaOH 0,1N en presencia de fenolftaleína, obteniendose
que:

0,5g AC.Algínico = 23,4 ml NaOH 0,1N

30 siendo el número de equivalencia entre el ácido algínico y
el hidróxido de aluminio de 3, es decir, que la reacción

1 es mol a mol. Se encuentra algo semejante para el caso del hidróxido de magnesio.

5 La reacción se lleva a cabo en ambos casos en un medio acuoso a reflujo durante 5 horas. En el caso de la reacción con hidróxido de aluminio (esquema 1) se obtiene un sólido pardo amarillento, que seca bien.



15

20

25 En el caso de la reacción con hidróxido de magnesio se obtiene un sólido de color pardo que no seca bien, tomando un aspecto de polímero resinoso. Posiblemente, debido a la linealidad del $Mg(OH)_2$, sea factible la unión de dos cadenas de ácido algínico, obteniéndose una molécula de elevado peso molecular (esquema 2).

lente:

1 ml NaOH 0,1N \approx 2,6 mg Al (OH)₃

Pero la adición de 1 equivalente de Al (OH)₃ a una suspensión de Ac. Algínico no producía una variación apreciable del pH, lo mismo ocurría con la adición del 2º; pero la adición del 3º producía un aumento de pH. Esto indica que el nº de equivalencia entre Ac. Algínico e Al (OH)₃ es 3 y, por tanto, que la reacción es mol a mol.

Por tanto:

500 mg. Ac. Algínico \approx 182,52 mg Al (OH)₃.

2) Temperatura de reacción

El transcurso de la reacción fué seguido mediante el espectro IR, observando la variación de las bandas debidas a la vibración de tensión C=O del -COOH a 1740 cm⁻¹ y del -COO[⊖] a 1640 cm⁻¹

El espectro del ácido algínico presenta una banda intensa a 1740 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de tensión: C=O del grupo carboxilo (-COOH) y, además, en esta región aparece otra banda poco intensa centrada a 1640 cm⁻¹ atribuible al grupo carboxilato (-COO[⊖]) que puede explicarse como impurezas de sales sódicas del ácido algínico.

El producto de reacción logicamente debe presentar exclusivamente la banda de carboxilato, lo cual indicará que todos los grupos carboxilos han sido salificados.

Para que esto ocurriera fué preciso recurrir a condiciones muy enérgicas (5 horas reflujo) debido a que en la cadena de ácido algínico los grupos carboxilos interiores son de difícil acceso para el reactivo.

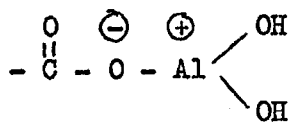
Por tanto, se mantuvo el ácido algínico durante

5 horas a reflujo en agua con hidróxido de Al.

3) pH final de reacción.

El pH resultante del medio de reacción, después de finalizada la reacción, es de 4,5 a 5 y parece que es un pH demasiado ácido; sin embargo se ha comprobado que es

este pH corresponde al catión $-Al \begin{matrix} + \\ \swarrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$ en disolución, pues al ser la reacción mol a mol quedan 2 $-OH$ del $Al(OH)_3$ sin neutralizar:



Para demostrarlo se prepararon las siguientes disoluciones:

- 1a - Solución 156 mg $Al(OH)_3$ + 100 ml H_2O
- 2a - Solución 156 mg $Al(OH)_3$ + 80 ml H_2O + 20 ml ClH 0,1N
- 3a - Solución 156 mg $Al(OH)_3$ + 60 ml H_2O + 40 ml ClH 0,1N
- 4a - Solución 156 mg $Al(OH)_3$ + 40 ml H_2O + 60 ml ClH 0,1N.

Se vió la variación del pH de las diferentes di-soluciones en función del tiempo.

tiempo h	0	30'	24h.	48h.	72h.
1a	6	6,25	6,65	6,75	6,85
2a	2,05	4,00	4,4	4,2	4,25
3a	1,6	3,7	4,1	3,9	3,98
4a	1,4	1,75	2	1,7	1,95.

Como se observa la única solución que tiene un pH final similar al de la reacción es la 2a que correspon-

de a $-Al \begin{matrix} \oplus \\ \swarrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$ lo cual también demuestra que la reacción

transcurre mol a mol.

1 De acuerdo con todas las condiciones previamente establecidas, el método fué el siguiente:

5 En un reactor de 500 ml. de capacidad provisto de agitación y refrigerante de reflujo se disponen 5 gr. de ácido algínico, que se suspenden en 250 ml de H₂O y se calienta con agitación a 70°C; se adicionan lentamente y con agitación 3,7 gr. de Al(OH)₃.

10 Una vez adicionado el hidróxido de aluminio, se conecta el refrigerante y se somete a reflujo durante 5 horas; al cabo de dicho tiempo se enfría el producto de reacción que se encuentra en suspensión a un pH de 5.

15 Se filtra obteniéndose un sólido que engloba mucha agua; se suspende éste sólido en 200 ml. de etanol de 96% y se agita durante 20 minutos, al cabo de dicho tiempo se filtra y el sólido obtenido se suspende en 200 ml. de eter dietílico agitándose durante 10 minutos. Al cabo de este periodo se filtra, obteniéndose un sólido de color blanco amarillento que se caracteriza como alginato de aluminio. Rendimiento 96%.

20 IR: desaparece la banda correspondiente a -COOH y solo aparece la correspondiente a -COO[⊖] a 1640 cm⁻¹.

Ejemplo 2

"Síntesis de Alginato de Magnesio"

25 Dada la gran similitud entre los cationes Al y Mg se procedió de igual forma para la obtención del alginato de Magnesio con las mismas condiciones de reacción.

El método de síntesis fué el siguiente:

30 En un reactor de 500 ml. provisto de agitación mecánica y refrigerante de reflujo se disponen 5 gr. de ácido algínico que se suspenden en unos 200 ml. de H₂O y se ca

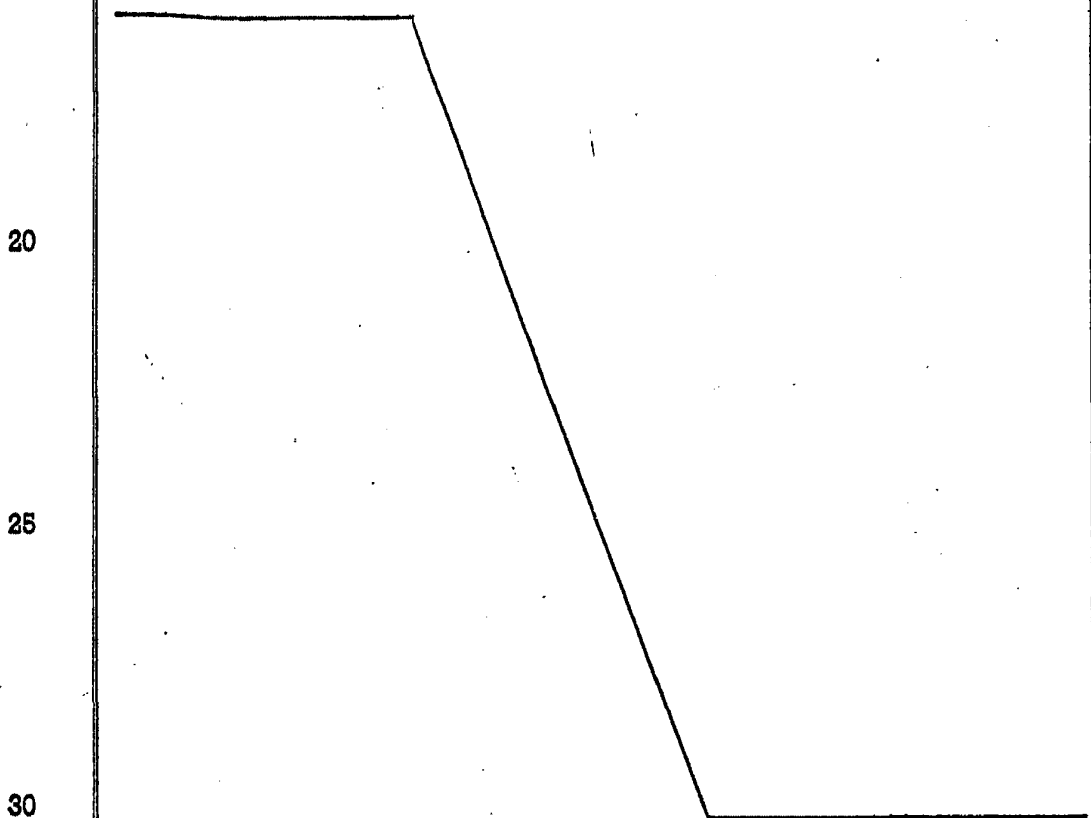
1 luenta con agitación a 70°C.

8 Se añade lentamente y con agitación 1,35 gr. de $Mg(OH)_2$ manteniendo la temperatura y la agitación; una vez terminada la adición, se conecta el refrigerante y se refluxa durante 5 horas.

El pH final de la reacción es de 7, se observa la casi total disolución de los productos de reacción, quedando un pequeño resto que se procede a filtrar.

10 El filtrado se evapora a vacío obteniéndose un sólido que engloba mucha agua.

15 Este sólido sometido al mismo tratamiento que en el caso del alginato de Al, es decir suspender en etanol de 96% y posteriormente en éter, suministra un sólido de color pardo que no seca bien tomando un aspecto de polímero resinoso.



1 Hecha la descripción a que se refiere la memoria
que antecede, es preciso insistir en que los detalles de
realización de la idea expuesta, pueden variar, es decir,
5 que pueden sufrir pequeñas alteraciones, basadas siempre
en los principios fundamentales de la idea, que son en esen-
cia los que quedan reflejados en los párrafos de la descrip-
ción hecha. En efecto, el Artículo 48 del Estatuto vigente
sobre Propiedad Industrial, establece como no patentables,
10 en su apartado tercero, "los cambios de forma, dimensiones,
proporciones y materias de un objeto ya patentado" fijando
así el criterio del legislador en el sentido de que paten-
tada una idea que pueda dar lugar a una realidad práctica
e industrializable, nadie podrá apoyarse en ella para, a
15 pretexto de haber introducido ligeras modificaciones, pre-
sentarla como nueva y propia.

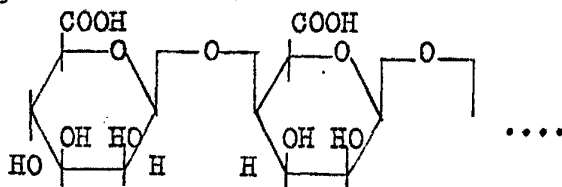
Este principio, en cuanto al alcance de la protec-
ción del objeto patentado se refiere, se halla confirmado
por numerosas Sentencias del Tribunal Supremo, y entre -
20 ellas, como más terminantes, en las de fechas 16 de octubre
de 1954, 23 de enero de 1959, 20 de marzo de 1964 y otras.

Establecido el concepto expresado, en cuanto a la
amplitud que debe darse a la protección solicitada, se re-
25 dacta a continuación la Nota de Reivindicaciones, de acuer-
do con lo que se establece en el último párrafo del apar-
tado tercero del Artículo 100 de la Ley, sintetizando así
las novedades que se desean reivindicar:

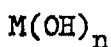
NOTA DE REIVINDICACIONES

30 En resumen, el privilegio de explotación exclusi-
va que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones si-
guientes:

1. Un procedimiento para la preparación de sales del ácido algínico que comprende hacer reaccionar el ácido algínico de fórmula:



con un hidróxido metálico, de fórmula:



10 donde M es un metal seleccionado entre aluminio y magnesio y n es 2 ó 3, con la condición de que cuando M=Al, n=3 y cuando M=Mg, n=2.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde M=Al y n=3.

15 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde M=Mg y n=2.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la reacción se lleva a cabo en medio acuoso a reflujo durante 5 horas.

20 5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SALES DEL ACIDO ALGINICO".

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de once páginas mecanografiadas.

Madrid, 5 diciembre 1.979
BERNARDO UNGRIA

P.P.
