



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 N.º de publicación: **ES 2 062 900**

21 Número de solicitud: 9101767

51 Int. Cl.⁶: C08F 271/02
G05D 21/00

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **29.07.91**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.94**

Fecha de concesión: **22.05.95**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **01.01.96**

45 Fecha de publicación del folleto de patente:
01.01.96

73 Titular/es: **Universidad Nacional
de Educación a Distancia
Ciudad Universitaria
28040 Madrid, ES**

72 Inventor/es: **Molina Lorenzo, María Jesús;
Gómez Antón, María Rosa;
Morales Luján, Elena y
Fernandez de Piérola, Inés**

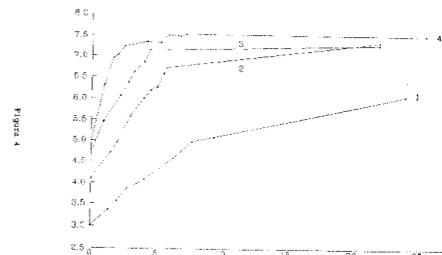
74 Agente: **No consta**

54 Título: **Hidrogeles de polímero heterocíclico, su procedimiento de obtención y su utilización como pastillas insolubles reguladoras del pH.**

57 Resumen:

Hidrogeles de polímero heterocíclico, su procedimiento de obtención y su utilización como pastillas insolubles reguladoras del pH.

Hidrogeles presentados en forma de pastillas que son capaces de regular sin disolverse, cualquier pH de una disolución acuosa, hasta convertirlo en pH = 7. Estas pastillas pueden ser retiradas de la disolución en cualquier momento sin que eso modifique el pH y una vez lavadas pueden ser reutilizadas. La velocidad de tamponación depende del pH inicial y puede ser controlada modificando la masa y la composición de las pastillas. Son obtenidos por copolimerización de un comonomero vinilheterocíclico y otro divinílico en una disolución acuosa a una temperatura próxima a los 60° C, bajo atmósfera inerte. Ajustando la proporción de entre cruzante y las concentraciones de comonomeros, se regula el entrecruzamiento del hidrogel según la utilización prevista del producto.



ES 2 062 900 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

DESCRIPCION

Campo de la técnica.

5 Hidrogeles de polímeros de polivinilimidazol capaces de regular sin disolverse, el pH de una disolución acuosa.

Estado de la técnica.

10 El concepto de tampón data de principios de este siglo [Fernbach and Hubert, *Compt. Rend.* 131, 293 (1900)]. Desde entonces, un gran número de tampones han sido desarrollados.

15 Los tampones comercializados en estos momentos tienen dos grandes inconvenientes. El más importante es que añaden materia al sistema que puede interferirse en medias hechas sobre el mismo (v. gr. espectroscópicas) y que a menudo, luego debe ser aislada. Los tampones volátiles eran hasta ahora la única respuesta a este problema pero no representan en absoluto su solución porque la necesidad de calentar para evaporarlo entraña también riesgos para el sistema y además, el pH puede variar a medida que el tampón se evapora.

20 Otro gran inconveniente es que añaden fuerza iónica y en consecuencia disminuyen la actividad de las especies iónicas en disolución y además una vez tamponado el medio si se diluye el sistema su pH cambia como consecuencia del cambio de pK_a con la fuerza iónica.

25 Algunos tampones tienen un pK_a que varía fuertemente con la temperatura y en consecuencia es necesario termostatar el sistema. La variación de pK_a puede ser de hasta 0.03 unidades por grado.

Las referencias que se citan a continuación contienen descritos un gran número de tampones que tratan de paliar por separado cada uno de los problemas que hemos comentado:

30 - Eduard J. King, *Acid-Base Equilibria*, Pergamon Press, Oxford 1965.

- Roger G. Bates, *Determination of pH, Theory and Practice*, Wiley, New York 1964.

35 - D. D. Perrin, Boyd Dempsy, *Buffers for pH and Metal Ion Control*, Chapman and Hall, London 1974.

40 Igualmente, en las publicaciones de las casas comerciales que venden este tipo de productos (Carlo Erba, Fluka, Sigma-Aldrich, Alfa...) se relaciona una amplia gama de reguladores de pH solubles. Pero ninguna de estas publicaciones y ninguna de las referencias antes citadas menciona siquiera la existencia de reguladores de pH insolubles como los aquí descritos o la posibilidad de regular el pH por este procedimiento. Tampoco hemos encontrado ninguna patente que haga referencia a tampones sólidos o en pastillas. Y sin embargo, estos tampones que aquí presentamos representan la solución simultánea de todos los problemas antes mencionados porque no actúan disolviéndose o incorporándose al sistema sino que simplemente se sumergen en el.

45 Introducción.

50 Un regulador de pH, buffer o tampón, es una sustancia en presencia de la cual aumenta la cantidad de ácido o de álcali que es necesario añadir para producir un cambio de una unidad de pH. Dicho en términos más simples, un regulador de pH es una sustancia que añadida a una disolución, consigue que su pH no varíe apenas aunque se añadan también ácidos o bases en concentraciones por debajo de un cierto límite.

55 Por ejemplo, cuando se añade 1 mL de una disolución 1 N de ClH o NaOH a un litro de agua pura, su pH varía en 4 unidades; sin embargo, si lo añadimos sobre un litro de una disolución acuosa de hidrócloruro de imidazol 0.05 M y 0.047 M en imidazol el pH cambia solo en 0.02 unidades.

Cada tampón regula a un pH determinado o en un cierto intervalo estrecho de valores del pH que son característicos del sistema y están relacionados con el pK_a de su equilibrio ácido-base.

60 Los campos de aplicación de los tampones son muy variados porque hay muchos sistemas químicos y biológicos que involucran equilibrios ácido-base y por lo tanto depende críticamente del pH del medio. Los tampones se utilizan para controlar la velocidad y el rendimiento en reacciones de síntesis orgánica.

En la química industrial y analítica, el control de pH es esencial en las reacciones de precipitación y en el control de la electrodeposición de metales. Los tampones son también necesarios para la estandarización y control de reacciones en trabajos de investigación de laboratorio sobre todo en el campo de la biología donde se trata de reproducir condiciones fisiológicas.

5

La eficacia de un tampón depende de:

- su oposición al cambio de pH por adición de un ácido o una base, es decir, de su capacidad tamponante β ,

10

- el cambio de pH del sistema por dilución del mismo o efecto de su contribución a la fuerza iónica del medio,

- los efectos de adición de sales neutras y de la temperatura sobre el pK_a del tampón.

15

La capacidad tamponante de un regulador de pH (β) a un determinado pH, es la derivada de la concentración de ácido o base fuerte añadida con respecto al pH. En la inversa de la pendiente de la curva de neutralización (pH versus concentración de valorante) y alcanza su valor máximo cuando $pH = pK_a$ del tampón.

20

$$\beta_{max} = 0.576 c$$

siendo c la concentración total de tampón. Los valores típicos de esta magnitud son inferiores a 0.05 que corresponde a valores de c próximos a 0.1 M, enormemente altos.

25

Breve descripción de la invención.

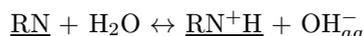
La presente invención se refiere a unos hidrogeles de polivinilimidazol obtenidos según un procedimiento original de polimerización entrecruzante que presenta la propiedad de tomar iones hidronio del medio acuoso o los cede de acuerdo con el pH de este medio tendiendo a desplazar, al cabo de un tiempo suficiente el pH a un valor de 7.

30

La mencionada propiedad puede esquematizarse según las siguientes reacciones químicas donde RN representa el polímero, indicándose, mediante el subrayado que se trata de fase sólida.

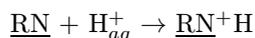
35

En primer lugar el polímero, en un medio acuoso, se hidrata según el equilibrio



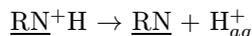
40

El hidrogel, en medio ácido, toma iones hidronio:



mientras que en medio básico cede iones hidronio:

45



Debido al entrecruzamiento conseguido por el método de síntesis que se describirá detalladamente más abajo, el polímero se hincha pero es prácticamente en agua lo que constituye una característica esencial de la presente invención.

50

Ni la forma específica de conseguir el entrecruzamiento de este tipo de polímero ni la acción específica de regulación del pH del medio anteriormente expuesta se halla descrita en ninguno de los antecedentes expuestos.

55

Descripción detallada de la invención.

Los tampones objeto de la presente invención son hidrogeles transparentes de polivinilimidazol que se obtienen por polimerización y entrecruzamiento según los métodos standard descritos en la literatura científica. en determinadas condiciones de obtención estos hidrogeles son suficientemente consistentes y pueden ser utilizados en forma de pastilla.

60

ES 2 062 900 B1

Si se desea mantener una disolución a $\text{pH} = 7$, basta con añadir la pastilla de hidrogel por medio de unas pinzas y esperar un cierto tiempo que depende de la diferencia entre el pH inicial y final, de las condiciones de obtención del gel y de la masa de la pastilla en relación con el volumen de la disolución. El tiempo de regulación puede ser controlado, oscila entre unos minutos o unos días dependiendo de las condiciones antes citadas. Una vez regulado el pH de la disolución la pastilla puede ser extraída de nuevo con las pinzas sin que el sistema sufra ningún cambio.

La posibilidad de controlar la velocidad del cambio de pH hace que podamos obtener un pH final no solo de 7 sino de cualquier valor intermedio, basta con sacar la pastilla en el momento en que la disolución alcance el pH deseado.

Las ventajas principales de estos tampones con respecto a los ya existentes son las siguientes:

- Pueden ser retirados del sistema en cualquier etapa del proceso de regulación simplemente retirándolos con unas pinzas y sin que esto modifique en absoluto el pH del sistema.

- No aportan fuerza iónica ninguna pero al mismo tiempo su actividad reguladora es compatible con cualquier fuerza iónica que el sistema posea.

- No interfieren en ningún tipo de medida porque simplemente están sumergidos en el sistema, no incorporados al mismo por disolución o suspensión.

- No regulan instantáneamente sino a la velocidad deseada y en consecuencia el proceso de regulación puede ser interrumpido en cualquier valor intermedio del pH entre el inicial y $\text{pH} = 7$.

- Puede regular prácticamente cualquier pH inicial porque no tienen limitaciones de solubilidad y se puede ir sustituyendo pastillas ya saturadas por otras limpias o por la misma pastilla regenerada simplemente lavándola con agua destilada.

- Son compatibles con medios orgánicos como el metanol, el THF, dioxano...

- Son baratos y reciclables.

Síntesis.

Consiste en la polimerización radical de un monómero vinilheterocíclico con anillos pentagonales, hexagonales o condensados de los mismos con al menos un átomo de nitrógeno, tal como el $\underline{\text{N}}$ -vinilimidazol, o un derivado suyo, y un comonómero divinílico como la $\text{N,N}'$ -metilen-bis-acrilamida, iniciada con un iniciador radical adecuado como el azo-bis-isobutiro-nitrilo ($\overline{\text{AIBN}}$). La mezcla de reacción constituida por una disolución acuosa de vinilimidazol, el entrecruzante y el iniciador debe ser colocada en el molde de la pastilla (hecho de un material inerte adecuado como por ejemplo vidrio) que, en atmósfera inerte, se calienta a unos 60°C un cierto tiempo hasta completar la reacción. El gel obtenido debe ser lavado para eliminar los productos solubles contenidos que pueden contaminar el medio cuyo pH se pretende regular.

La masa de la pastilla hinchada en agua pura es unas 10 veces la masa de la pastilla seca y depende de su composición, es decir, de la concentración total de comonómeros y la proporción de entrecruzante empleados en la mezcla de reacción.

Propiedades del producto.

Al ponerse las pastillas en contacto con una disolución de pH ácido, los protones se difunden hacia su interior guiados por la diferencia de presión osmótica y una vez en el interior del gel protonan los grupos imidazol. El grado de hinchamiento del gel aumenta con el grado de protonación. En general no se alcanza el grado de protonación del 100% porque para grados de protonación altos que dependen de la composición del gel, este colapsa o se rompe.

Los tampones que proponemos tienen una capacidad tamponante función del tiempo y su velocidad de tamponación depende del pH inicial, de la composición del gel y de su masa.

La Figura 1 ilustra la influencia de la masa de la pastilla de tampón expresada como concentración efectiva, C_{ef} , (masa en gramos de pastilla seca por mL de disolución cuyo pH se desea regular). El pH final del proceso es aproximadamente el mismo pero la velocidad de la regulación (V. R.) o pendiente de

ES 2 062 900 B1

la curva de pH frente a tiempo en la etapa inicial, depende directamente de la masa de la pastilla tal y como se muestra en la Tabla I. Es interesante destacar que la velocidad de la regulación es prácticamente la misma tanto si se parte de la pastilla seca como si se utiliza la pastilla hinchada en agua pura, tal y como se muestra en la Figura 2.

5

En la Figura 3 se muestra la influencia de la composición de la pastilla en la velocidad de regulación. Esta se puede modificar variando tanto la concentración total de comonomeros (C_T en g/100 mL) como la proporción de entrecruzante (C en % en peso) en la mezcla de reacción. Estas variables modifican también las propiedades elásticas del gel que son adecuadas cuando la proporción de entrecruzante esta comprendida entre el 2% y el 5% en peso de N,N'-metilen-bis-acrilamida y la concentración total se mueve en el intervalo del 8% al 30% en peso/volumen. En la Tabla II se dan algunos valores de la velocidad de regulación de geles de distinta composición.

10

Tabla I

15

| Velocidad de regulación (V.R.) del pH de una disolución acuosa de ClH 10^{-4} M con distintas pastillas de idéntica composición ($C_T = 30.0$ g/100 mL y C = 2.0%) y distintas concentración efectiva (C_{ef}). | |
|--|----------------------------------|
| V. R. 10^3 (min^{-1}) | C_{ef} (10^3 g.mL $^{-1}$) |
| 1.96 | 4.0 |
| 5.93 | 13.3 |
| 7.60 | 29.6 |

20

25

30

35

Tabla II.

40

| Velocidad de regulación de pH de una disolución acuosa de ClH 10^{-5} M con pastillas de concentración efectiva 2.10^{-3} g/mL y con diferentes composiciones determinadas por la C_T . En todos los casos C = 2%. | |
|--|-------------------|
| V. R. 10^3 (min^{-1}) | C_T (g/100 mL) |
| 2.56 | 28.5 |
| 2.52 | 26.0 |
| 2.40 | 23.4 |
| 1,12 | 21.1 |

45

50

55

60

ES 2 062 900 B1

La influencia del pH inicial en la velocidad de regulación se recoge en la Figura 4 y en la Tabla III. No hay prácticamente limitaciones para el pH inicial de la disolución que se desea regular porque cuando una pastilla de muestra de saturación, es decir, apenas modifica el pH de la disolución con el tiempo, caben dos posibilidades, sacarla, lavarla y volverla a meter o simplemente sustituirla por otra. De este modo podemos convertir escalonadamente una disolución de pH=1 en una disolución de pH=7.

Consideremos ahora la capacidad tamponante de estos geles definida, por analogía con los tampones convencionales, como el incremento de la concentración ácido o de base fuerte necesaria para cambiar el pH del sistema tamponado en una unidad. Como en el caso de los tampones convencionales, su valor máxima corresponde a un valor de pH igual al pK_a del heterociclo, es decir, en nuestro caso pH=7. Dicho valor máximo es tan grande que se hace experimentalmente imposible de determinar pero en la Tabla IV se muestra como, incluso para valores del pH muy distintos de 7, la capacidad tamponante de estos hidrogeles es considerablemente superior a la de los tampones convencionales y esta limitada únicamente por los efectos de saturación que ya hemos comentado: para grados de protonación muy grandes el gel colapsa o se rompe.

Tabla III.

| Velocidad de regulación del pH de varias disoluciones con distinto pH inicial, con una única pastilla caracterizada por tener una concentración efectiva de: $3.0 \cdot 10^{-2}$ g/mL, $C = 1.98\%$ y $C_T = 30.0$ g/100 mL. | |
|--|-----------------|
| V. R. 10^3 (min^{-1}) | pH _i |
| 3.88 | 3.0 |
| 7.69 | 4.0 |
| 8.23 | 4.5 |
| 14.83 | 5.0 |

Aplicaciones.

A continuación, y sin pretender ser exhaustiva, se da un listado de las posibles aplicaciones, diferentes de las de tamponado de soluciones, de los geles obtenidos según la presente invención.

- En sistemas preparativos de cualquier tipo en los que se

Tabla IV

| | | |
|----|---|------------------------------|
| 5 | Capacidad tamponante de pastillas de distinta concentración efectiva a un pH inicial de la disolución de 3.0. En todos los casos: $C = 1.98\%$ y $C_T = 30.0 \text{ g/100 mL}$. | |
| 10 | Capacidad Tamponante (M) | $C_{ef} 10^3 \text{ (g/mL)}$ |
| 15 | 0.0004 | 2.5 |
| 20 | 0.0014 | 13.8 |
| 25 | 0.0100 | 30.7 |

requiere eliminar el tampón posteriormente a la reacción, sin necesidad de calentar, liofilizar o someter al sistema a ningún proceso que consuma tiempo o involucre riesgos para la estabilidad del compuesto que se desea obtener.

- Para sistemas sobre los que sea necesario hacer medias espectroscópicas que pueden ser interferidas por la absorción de una determinada longitud de onda del tampón soluble.

- Como soporte en electroforesis y en cromatografía de intercambio de proteínas, donde cumple la doble función de soporte y tampón sin que afecte, por su inamovilidad a la determinación.

- En sistemas en los que se necesita una gran precisión en la regulación de pH y que por lo tanto requieren grandes cantidades de tampón de tipo convencional con los consiguientes problemas de coste, solubilidad, fuerza iónica, etc., ya que el tampón objeto de esta invención no da fuerza iónica ni tiene problemas de solubilidad.

- En sistemas en los que se requiere controlar el pH a una cierta velocidad y no instantáneamente porque regulando la masa y su composición (concentración total y porcentaje de entrecruzamiento) se obtiene la velocidad deseada.

- En hacer industria farmacéutica donde a menudo es necesario hacer una extracción de un medio acuoso con un disolvente orgánico controlando el pH pero sin que el tampón sea extraído porque estos tampones son insolubles.

- Para prevenir la corrosión en calderas industriales.

- En los pañales desechables para bebés.

- En lentillas blandas de pH neutro.

Ejemplo 1.

Se desea modificar el pH de 30 mL de solución de un pH de 5 a 7 en 3 horas.

Esto supone una velocidad de variación de pH de $2/(3 \times 60) = 11.1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Estos valores corresponden, aproximadamente a los que dan la composición de la tabla III:

- 2% de entrecruzante.

- 30% de concentración total de comonomeros.

ES 2 062 900 B1

Por tanto, para sintetizar la pastilla se procede de la siguiente manera. Se pasan 0.06 gramos de BA [N,N'-metilen-bis-acrilamida de Eastman Kodak], 0.015 mg de AIBN [azo-bis-isobutilo nitrilo, de Merk] y se disuelven en 3.0 g de N-vinilimidazol [de Aldrich]. Esta disolución se añade sobre 7 mL de agua en un tubo de ensayo y entonces se burbujea nitrógeno durante 5 minutos. A continuación se sella el tubo y se coloca en una estufa previamente calentada a 60°C donde deberá permanecer durante 24 horas.

Pasado este tiempo el gel formado se extrae el tubo y se coloca en un baño de 50 mL de agua destilada que se cambia regularmente para obtener el gel lavado de restos de vinilimidazol no polimerizado y polímero soluble.

En ese momento el gel esta ya listo para ser usado. Solo queda decidir la masa de la pastilla que da lugar a esa velocidad de regulación deseada con ayuda de las Tablas I y III:

Si el volumen de la disolución cuyo pH deseamos convertir de pH 5 a pH 7 en 3 horas es de 30 mL. La concentración efectiva del tampón debe ser de $3.0 \cdot 10^{-2}$ g/mL y por lo tanto debemos pesar 0.9 g de gel seco o bien 6.1 g de gel hinchado en agua destilada.

Se toma la masa deseada del gel y se introduce en la disolución a regular por medio de unas pinzas. Se determina entonces el pH de la disolución a lo largo del tiempo y se extrae la pastilla con las pinzas en el momento en que la lectura del pH coincida con el deseado.

Una vez finalizado el proceso la pastilla se coloca en un baño de agua destilada que se sustituye cada 10 minutos y en una hora la pastilla esta lista de nuevo para ser usada.

Ejemplo 2.

Se desea mantener una disolución a pH = 7 sin oscilaciones, es decir, con una regulación rápida que corrija el efecto de disolución del CO₂ u otros similares.

En este caso interesa utilizar una pastilla de C_T elevada, superior a 30 g/100 mL, con C = 2% y con una concentración efectiva del 5.10^{-3} g/mL. La síntesis y la manipulación del gel es idéntica a la del ejemplo anterior.

Ejemplo 3.

Se desea convertir una disolución de pH 3 en pH=5. Se necesitaría una concentración efectiva demasiado grande para hacer esa regulación rápidamente con una sola pastilla, así que es preferible utilizar una primera pastilla para pasar de pH 3 a pH 4, una segunda de pH 4 a pH 5. En los casos, de acuerdo con la tabla III, podemos utilizar pastillas de grado de entrecruzamiento del 2%, C_T = 30.0 g/100 mL y concentración efectiva de 3.10^{-2} g/mL. La síntesis de estas pastillas se lleva a cabo como en el ejemplo 1 y o bien se utiliza dos trozos de una misma muestra o bien se puede utilizar una única pastilla lavada entre cada dos etapas de regulación como se describe en el ejemplo 1. En estas condiciones el pH pasa de 3.0 a 4.0 en 4 horas y de 4.0 a 5.0 en 2 horas más.

Descripción de las Figuras.

Figura 1.- Variación del pH de dos partes alícuotas de una disolución acuosa de ClH 10⁻⁴ M, con el tiempo (en minutos) cuando en ellas se introducen sendas pastillas en distinta masa. La línea 1 corresponde a una concentración efectiva de $4.0 \cdot 10^{-3}$ g/mL, la línea 2 a $3.0 \cdot 10^{-2}$ g/mL y en ambos casos C_T = 30.0 g/100 mL y C = 1.98%.

Figura 2.- Variación del pH de dos partes alícuotas de una disolución acuosa de ClH de pH inicial = 4.71, con el tiempo (en horas) cuando en ellas se introducen una pastilla hinchable en agua destilada (línea 1) o la misma pastilla secada previamente (línea 2). En ambos casos, la concentración efectiva es $1.4 \cdot 10^{-2}$ g/mL y la composición de gel es idéntica a la Figura 1.

Figura 3.- Variación del pH de dos partes alícuotas de una disolución acuosa de ClH 10⁻⁵ M con el tiempo (en minutos) cuando en cada una de ellas se introduce una pastilla de la misma masa (2.10^{-3} g/mL de concentración efectiva) y de distinta composición. La línea 1 corresponde a C_T = 21.1 g/100 mL, la línea 2 a C_T 28. 5 g/100 mL y en ambos casos, C = 1.9%.

ES 2 062 900 B1

Figura 4.- Variación con el tiempo (en horas) del pH de cuatro disoluciones acuosas de ClH con distinto pH inicial cuando en ellas se introduce la misma pastilla caracterizada porque su concentración efectiva es $3.0 \cdot 10^{-2}$ g/mL y su composición es la misma de los geles de la Figura 1.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

REIVINDICACIONES

1. Hidrogeles de polímero heterocíclico, su procedimiento de obtención y su utilización como pastillas insolubles reguladoras del pH, obtenidos por copolimerización de un comonomero vinilheterocíclico y otro divinílico **caracterizada** porque la reacción se lleva a cabo en una disolución acuosa de los reactivos a una temperatura próxima a los 60°C, bajo atmósfera inerte y, ajustando la proporción de entrecruzante y las concentraciones de comonomeros, se regula el grado de entrecruzamiento del hidrogel según la utilización prevista del producto.
2. Hidrogeles de polímero heterocíclico, su procedimiento de obtención y su utilización como pastillas insolubles reguladoras del pH, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los comonomeros son el N-vinilimidazol y la N,N'-metilen-bis -acrilamina, que actúa como entrecruzante, siendo el iniciador uno convencional tal como el azo-bis-isobutiro-nitrilo.
3. Hidrogeles de polímero heterocíclico, su procedimiento de obtención y su utilización como pastillas insolubles reguladoras del pH, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque uno de los comonomeros es vinilheterocíclico pentagonal con al menos un átomo de nitrógeno.
4. Hidrogeles de polímero heterocíclico, su procedimiento de obtención y su utilización como pastillas insolubles reguladoras del pH, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque uno de los comonomeros es vinilheterocíclico hexagonal con al menos un átomo de nitrógeno.
5. Hidrogeles de polímero heterocíclico, su procedimiento de obtención y su utilización como pastillas insolubles reguladoras del pH, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque uno de los comonomeros es vinilheterocíclico con anillos condensados, con al menos un átomo de nitrógeno.
6. Hidrogeles de polímero heterocíclico, su procedimiento de obtención y su utilización como pastillas insolubles reguladoras del pH, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los comonomeros pueden ser derivados de los indicados en la reivindicaciones 2, 3, 4 y 5 tales como compuestos vinilheterocíclicos y divinílicos respectivamente.
7. Hidrogeles de polímero heterocíclico, su procedimiento de obtención y su utilización como pastillas insolubles reguladoras del pH, según las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque las reacciones de polimerización y entrecruzamiento se realizan en un recipiente inerte, preferentemente de vidrio, a una temperatura superior a 40°C, preferentemente 60°C, e inferior a la del punto de ebullición de la mezcla, empleando como disolvente agua, preferentemente destilada y desionizada en la que los reactivos tienen una concentración inicial superior al 8% en peso, siendo la proporción del entrecruzamiento superior al 2%.
8. Hidrogeles de polímero heterocíclico, su procedimiento de obtención y su utilización como pastillas insolubles reguladoras del pH, **caracterizado** porque el producto obtenido según las reivindicaciones 1 a 7 se utiliza, añadido a una solución acuosa como intercambiador de iones hidronio permitiendo alcanzar, al cabo de un cierto tiempo un pH de 7 a partir de cualquier pH inicial, sin añadir sustancias extrañas a la solución y poder ser extraído mecánicamente de ésta una vez cumplida su misión.
9. Hidrogeles de polímero heterocíclico, su procedimiento de obtención y su utilización como pastillas insolubles reguladoras del pH, **caracterizado** porque el producto obtenido según las reivindicaciones 1 a 8 se utilizan como absorbente de agua debido a que en el equilibrio de hinchamiento llega a alcanzar unas 10 veces su peso en seco.

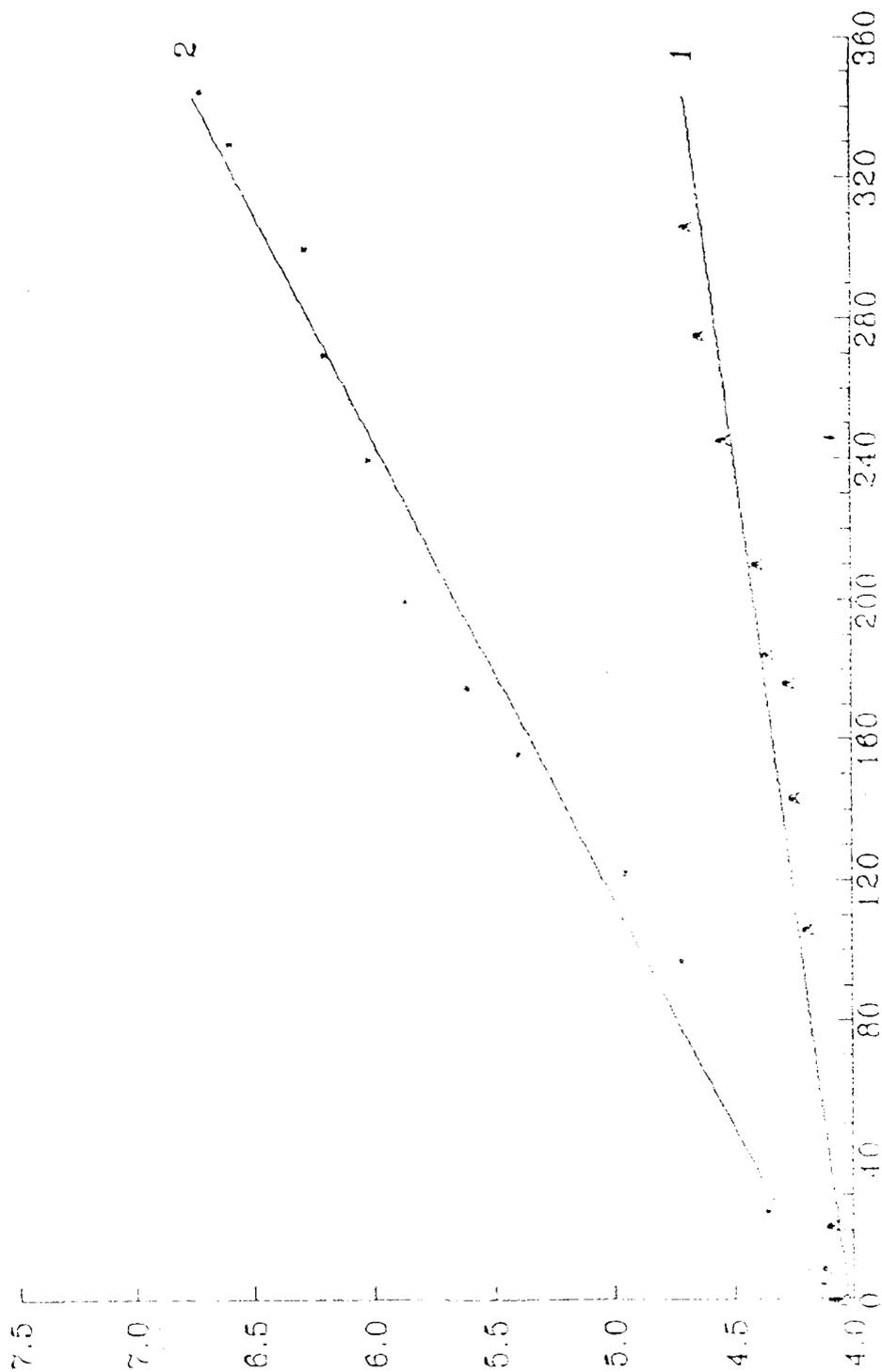


Figura 1

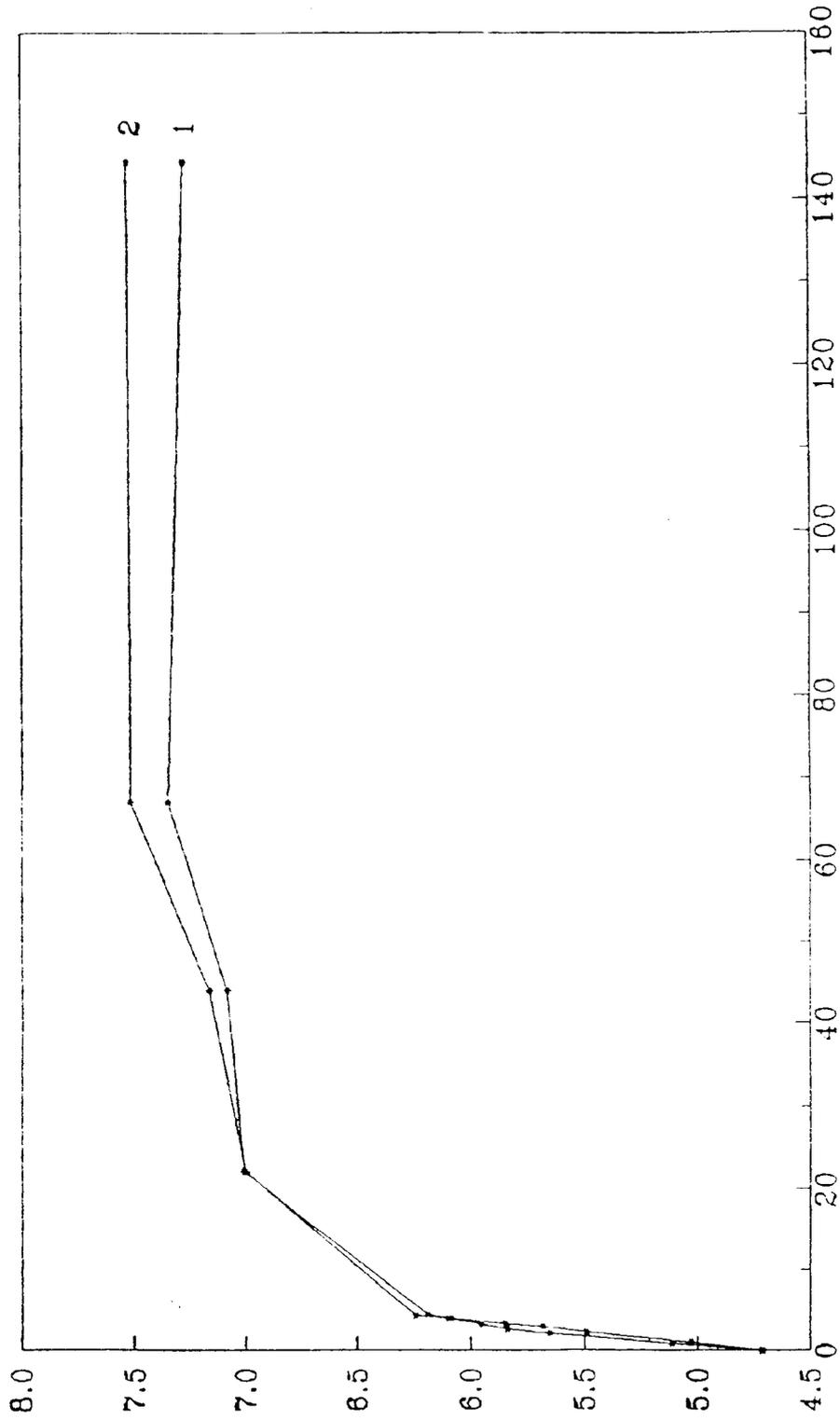


Figura 2

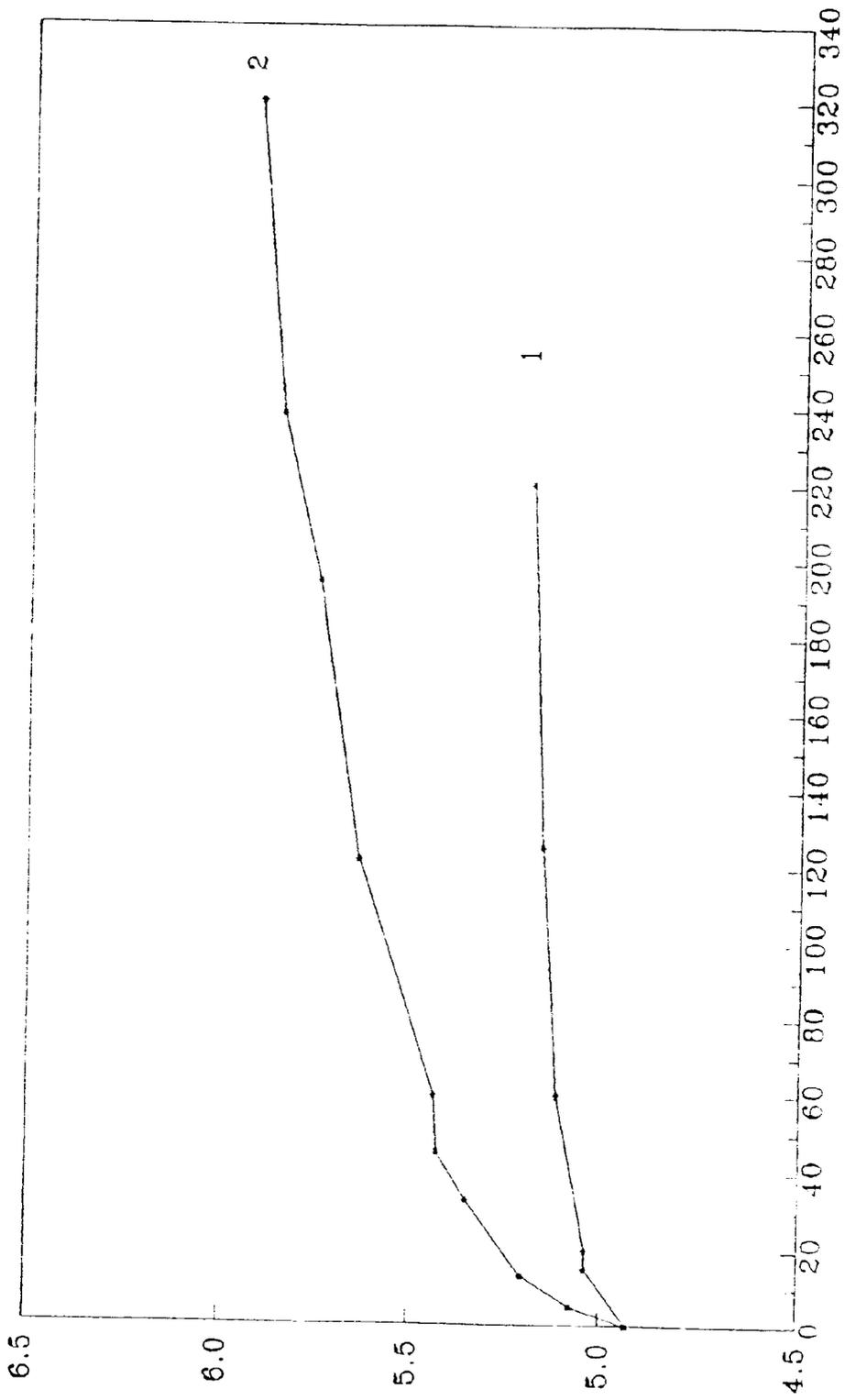


Figura 3

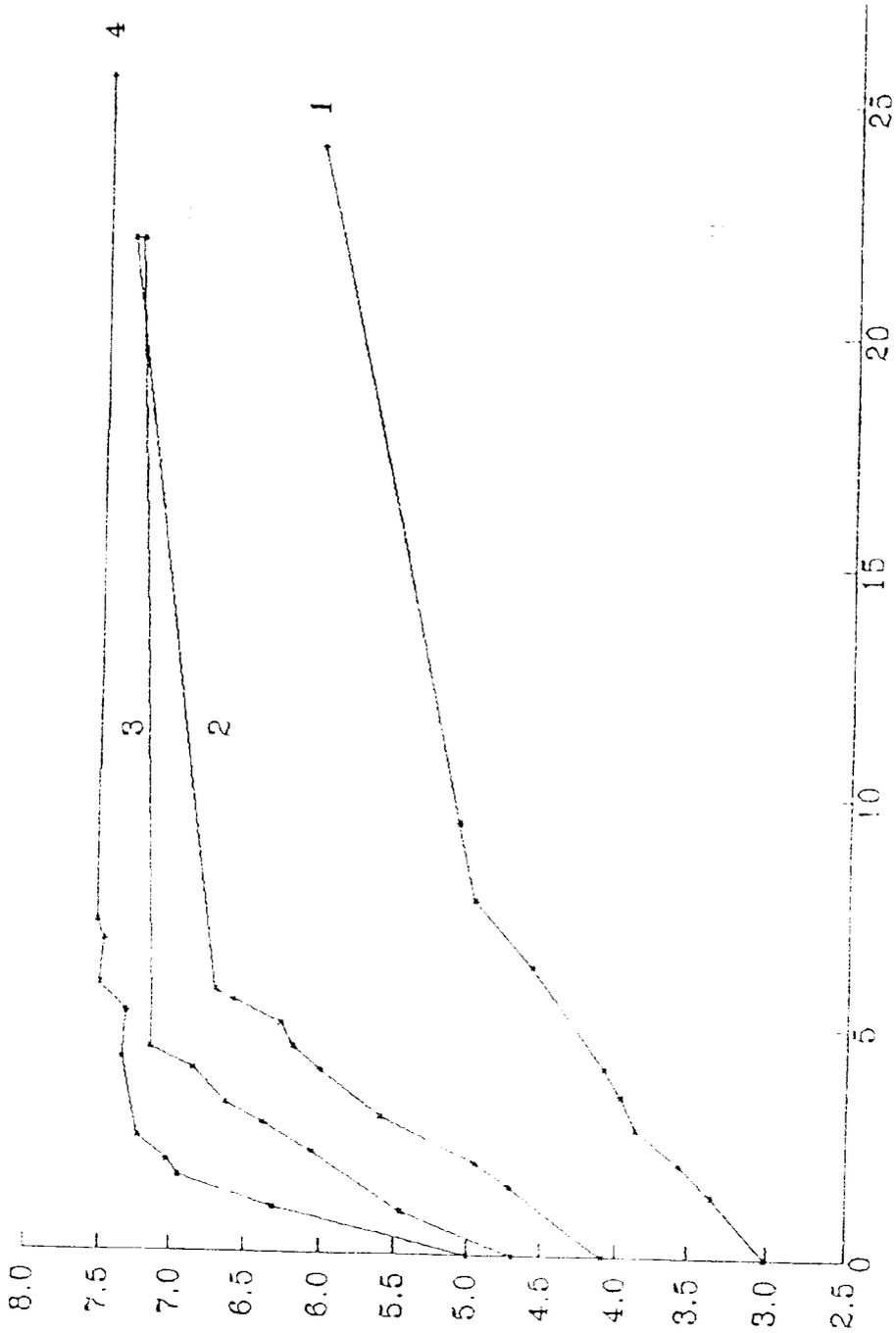


Figura 4



① ES 2 062 900

② N.º solicitud: 9101767

③ Fecha de presentación de la solicitud: 29.07.91

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁵: C08F 271/02, G05D 21/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| Y | US-A-4451582 (DENZINGER et al.) * Columna 8, líneas 10-22; reiv. 11 y 12 * | 1-3,7-9 |
| Y | US-A-4277582 (MUELLER et al.) * Columna 1, líneas 16-24; columna 6, líneas 59-68; columna 7, líneas 1-2; columna 8, líneas 34,42; columna 9, líneas 58-65; reiv. 6 * | 1-3,7-10 |
| Y | US-A-4192827 (MUELLER et al.) * Reiv. 5,6,8; columna 3, líneas 10-32; columna 9, líneas 58-65 * | 1-3,7-10 |
| A | ES-A-8607357 (THE KENDALL COMPANY) | |
| A | EP-A-292837 (ABBOT LABORATOIRES) | |
| A | WO-A-8806477 (TECH SEP) | |
| A | EP-A-225829 (UNIV. DE PARIS VAL-DE-MARNE) | |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

09.07.93

Examinador

T. Gancedo Nieto

Página

1/1