

DESCRIÇÃO .
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 99 253

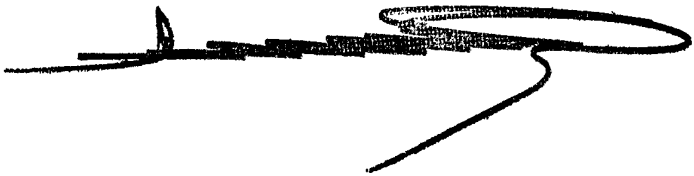
REQUERENTE: CASSELLA AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, com sede em Hanauer Landstrasse 526, W-6000 Frankfurt am Main 60, República Federal Alemã.

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE HIDROGELES CONTENDO FOSFONATOS DE DIGLICIDILO COMO AGENTES HUMECTANTES"

INVENTORES: Fritz Engelhardt, Ulrich Riegel, Hanss-Jerg Kleiner e Wolf-Dieter Müller.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

República Federal Alemã em 18 de Outubro de 1990, sob o N.º. P 40 33 007.9.



Descrição referente à patente de invenção de CASSELLA AKTIENGESSELLSCHAFT, alemã, industrial e comercial, com sede em Hanauer Landstrasse 526, W-6000 Frankfurt am Main 60, República Federal Alemã, (inventores: Fritz Engelhardt, Ulrich Riegel, Hanss-Jerg Kleiner e Wolf-Dieter Müller, residentes na República Federal Alemã), para "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE HIDROGELES CONTENDO FOSFONATOS DE DIGLICIDILO COMO AGENTES HUMECTANTES".

Descrição

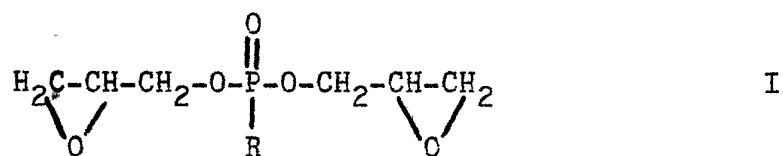
A presente invenção refere-se à utilização de fosfonatos de diglicidilo como agentes humectantes na preparação de hidrogéis, bem como aos hidrogéis assim obtidos e à sua utilização.

Na preparação de hidrogéis em solução aquosa utilizam-se normalmente como agentes humectantes compostos hidrossolúveis, como por exemplo metileno-bisacrilamida, ácido bisacrilamido-acético ou ésteres dos ácidos alcenil-fosfónico ou fosfónico, mas também compostos pouco hidrossolúveis como por exemplo trimetilol-propano-tri(met)acrilato ou tetraaliloxi-etano.

O Objectivo da presente invenção é a apresentação de novos compostos hidrossolúveis que actuem como agentes humectantes, cuja utilização permita a preparação de hidrogéis com melhores propriedades no que se refere à espessura do gel e à sua capacidade de retenção de água.

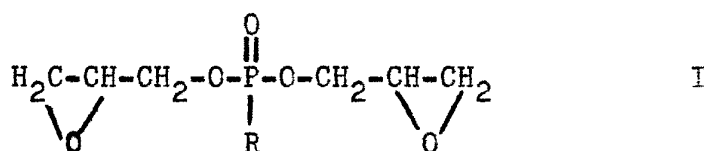
E.I.

Tal objectivo foi, surpreendentemente, conseguido através da utilização de compostos da fórmula geral I

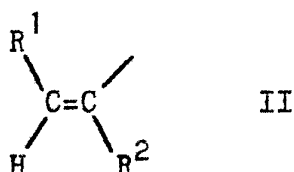


na qual R representa alquilo, alcenilo ou arilo, que podem eventualmente ser substituídos, como agentes humectantes na preparação de hidrogéis.

Dá-se preferência à utilização de compostos da fórmula geral I



na qual R representa alquilo com C1-C6, ciclo-alquilo com C3-C8 um grupo da fórmula geral II

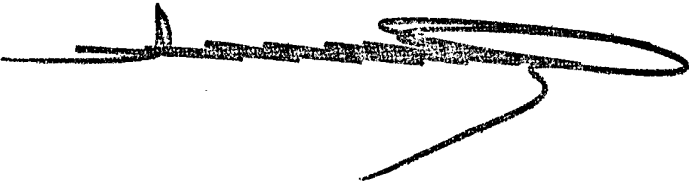


na qual R¹ e R² representam independentemente um do outro hidrogénio ou alquilo com C1-C4, ou um grupo da fórmula geral III



na qual R³ representa hidrogénio, halogénio ou alquilo com C1-C4.

Os grupos alquilo podem ser de cadeia linear ou ramificada. Os grupos alquilo com C1-C6 definidos para R são de preferência os grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-


-butilo, i-butilo, n-pentilo, i-pentilo, n-hexilo ou i-hexilo, dando-se no entanto especial preferência aos grupos alquilo com C1-C3.

Um grupo ciclo-alquilo com C3-C8 preferido é o grupo ciclo-hexilo.

O grupo alquilo com C1-C4 definido para R^1 e R^2 é de preferência o grupo metilo. R^1 e R^2 são no entanto muito em especial átomos de hidrogénio.

O radical R^3 pode apresentar-se na posição 2, 3 ou 4 relativamente à ligação carbono-fósforo.

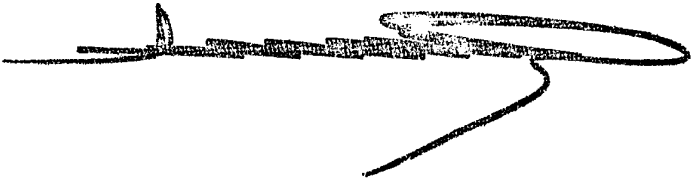
Os grupos alquilo com C1-C4 definidos para R^3 são de preferência os grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo ou tert.-butilo. Quando R^3 representa halogénio, trata-se de preferência de flúor, cloro, bromo ou iodo.

R^3 representa de preferência metilo ou cloro, e muito em especial hidrogénio.

Os compostos da fórmula geral I podem ser preparados pelos processos já conhecidos.

Assim, é descrita p.e. na US-2.856.369 a transformação de ésteres dialílicos do ácido fosfónico com ácidos peróxi, de modo a obter os respectivos ésteres diglicidílicos do ácido fosfónico da fórmula geral I; na Doklady Akad. SSSR, 155 (1964) 1137 é descrita a transformação de dicloretos do ácido fosfínico com glicidol na presença de uma base, de modo a obter os respectivos ésteres diglicidílicos do ácido fosfínico, que por sua vez podem ser transformados nos compostos da fórmula geral I com agentes oxidantes, como N_2O_4 .

De preferência, os compostos da fórmula I são preparados através da transformação dos respectivos dicloretos do fosfonilo com glicidol, na presença de bases. As bases são necessárias para a captação do HCl que se forma quando da reacção do dicloreto do ácido fosfónico com glicidol, que conduz a reacções secundárias ou subsequentes. Em Zh. Obshch. Khim 116 (1984) 2404 é recomendado NaH como base, no entanto são mais frequentemente utilizadas as bases azotadas. Entre estas contam

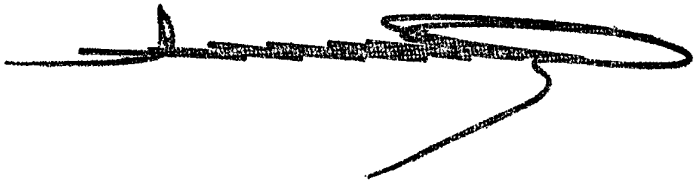


-se as amins terciárias como trimetil-amina, trietil-amina, tripropil-amina ou tributil-amina. Na US-2.856.369 é também recomendada a utilização de piridina. São de preferência utilizadas trialkil-aminas, e em especial trietil-amina.

Solventes preferidos para estas reacções são o éter dietílico, éter metil-tert.-butílico, benzeno, tolueno ou xilóis, mas são também adequados outros solventes inertes, bem como misturas de diferentes solventes. Para fins industriais são especialmente adequados solventes como o éter metil-tert.-butílico, tetrahidrofurano, tolueno ou xilóis, bem como as suas misturas, utilizando-se de preferência tolueno.

Os agentes reactantes, bem como a base necessária são utilizados normalmente em quantidades estequiométricas; no entanto pode também ser vantajoso um excesso de base e/ou de glicidol. Os motivos para a utilização das quantidades respectivamente desejadas podem ser de ordem processual ou técnico-industrial. Entre os motivos técnico-industriais contam-se p.e. os critérios de pureza, tais como: coloração, teores de ingrediente activo tão elevados quanto possível, teores de compostos secundários tão reduzidos quanto possível, teores de compostos de partida tão reduzidos quanto possível, bem como teores de cloro saponificável e/ou ionogénico tão reduzidos quanto possível. Neste último caso é recomendável muitas vezes um reduzido excesso de amina, de 1-20 Mol%, de preferência 1-5 Mol%.

Para a reacção coloca-se normalmente no solvente utilizado uma mistura de glicidol e base, e junta-se o dicloreto de fosfonilo quer em substância- quer gota a gota dissolvido num dos solventes indicados. São igualmente possíveis outros processos de transformação. Por exemplo, pode partir-se da amina e do dicloreto de fosfonilo e adicionar-se gota a gota o glicidol. São também possíveis processos de transformação contínuos. Para tal, fazem-se encontrar p.e. fluxos do glicidol e da amina a um fluxo do respectivo dicloreto de fosfonilo, fazendo-os reagir dessa forma. Um ou ambos os fluxos contém então o solvente necessário para evitar o entupimento dos tubos pela formação de cloreto de amina precipitado.



Depois de terminada a reacção separa-se normalmente o cloreto de amina precipitado, p.e. através de filtração ou de centrifugação. No caso de se necessitar de um composto isento de solventes, destila-se em seguida o solvente, eventualmente sob pressão reduzida. Uma posterior purificação do composto bruto assim obtido pode ser feita através de destilação sob pressão reduzida, directamente do balão, mas de preferência de forma contínua através de destilação em destilador de camada fina ou de percurso reduzido.

Constituem igualmente objecto da presente invenção os hidrogeles entumescíveis com água à base de monómeros hidrófilos (co)polimerizados ou à base de polímeros hidrófilos naturais, caracterizado por serem humectados com um composto da fórmula geral I.

No caso de hidrogeles à base de monómeros hidrófilos (co)polimerizados, os compostos da fórmula geral I podem ser logo adicionados à mistura de monómeros a polimerizar. Podem, no entanto, ser também posteriormente humectados os chamados pré-(co)polímeros já polimerizados. A humectação faz-se através de reacção dos grupos epóxido dos compostos da fórmula geral I como os grupos reactivos, por exemplo $-COOH$, $-OH$ ou $-NHR$ dos monómeros ou dos (co)polímeros.

Os compostos da fórmula geral I são utilizados de preferência em quantidades de 0,05 va 10% em peso, relativamente ao peso total do monómero ou ao peso total do polímero.

Os polímeros naturais adequados que podem ser humectados com os compostos da fórmula geral I de modo a obter os hidrogeles a que se refere a presente invenção, podem ser utilizados tanto na sua forma não purificada como também purificada.

São especialmente adequados polissacáridos como por exemplo guar, carboximetil-hidroxipropil-guar, amido, celulose, hidroximetil-celulose ou alginatos.

Como monómeros hidrófilos copolimerizáveis podem considerar-se em especial ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido



crotônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfônico, e ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-fosfônico, ácido vinil-fosfônico, semi-ésteres do ácido vinil-fosfônico, os seus sais, acrilamidas, N-vinil-amidas ou suas misturas. Dá-se preferência ao ácido acrílico e aos seus sais.

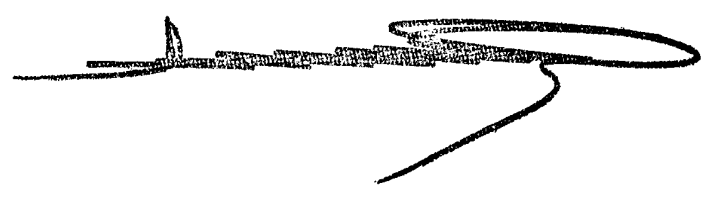
A polimerização pode ser feita em fase homogênea, p.e. em solução aquosa, sob a forma da chamada polimerização em gel. Uma outra possibilidade para a síntese dos hidrogéis a que se refere a presente invenção reside na polimerização por precipitação em solventes orgânicos, como p.e. alcoóis, de preferência tert.-butanol, ou hidrocarbonetos, como hexano ou ciclo-hexano.

A polimerização pode ser provocada por agentes formadores de radicais, como p.e. peróxidos orgânicos ou inorgânicos, bem como compostos azo. Exemplos de tais compostos são o peróxido de benzoilo, hidroperóxido de tert.-butilo, hidroperóxido de cumol, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 ou azo-diisobutiro-nitrilo. São também excepcionalmente indicados como iniciadores da polimerização os sistemas redox.

Por fim, a polimerização pode também ser desencadeada por radiações ricas em energia.

No caso de o composto da fórmula geral I ser adicionado primeiro a um pré-(co)polímero não humectado, tal faz-se em geral antes da secagem, misturando de forma homogênea os componentes, p.e. misturando um gel aquoso do polímero numa misturadora. É também possível a vaporização de soluções diluídas sobre o polímero pulverizado, não sendo neste caso absolutamente necessária uma maleabilização posterior, que no entanto acelera a reação de humectação.

Os hidrogéis a que se refere a presente invenção são excepcionalmente adequados como absorventes para líquidos aquosos, na formulação de preparação cosméticas, como endurecedores e /ou aglutinantes de corpos planos fibrosos contendo grupos reactivos, e também como agentes de lavagem dos furos e lamas de cimento na prospecção de petróleo.



Para a utilização como chamados "Super Absorbing Polymers" (SAP) em artigos de higiene, p.e. em fraldas descartáveis, tampões ou pensos higiênicos, são especialmente indicados os hidrogeles a que se refere a presente invenção, à base de ácido acrílico, podendo este apresentar-se em parte sob a forma de sais alcalinos ou sais de amónia. A neutralização pode ser feita tanto antes, como também depois da polimerização.

Também são excepcionalmente adequados para serem utilizados como SAP os hidrogeles a que se refere a presente invenção, à base de polissacáridos.

Uma vez que os compostos da fórmula geral I são completamente solúveis tanto em água, como também em solventes orgânicos, podem obter-se hidrogeles entumescíveis com água a que se refere a presente invenção com um enredado mais homogêneo relativamente aos compostos actualmente conhecidos. Desta forma, os hidrogeles apresentam, para além de uma maior capacidade de absorção, também uma maior espessura do gel.

Através de humectação posterior com compostos da fórmula geral I dos polímeros já anteriormente humectados, previstos para utilização como SAP, a sua performance no que se refere a absorção sob pressão pode ser significativamente melhorada.

Uma outra vantagem dos compostos da fórmula geral I reside no facto de serem biodegradáveis.

EXEMPLO I

Síntese de metano-fosfonato de diglicidilo (IV)

Arrefecer 940 g de tolueno a -5°C e depois juntar 148 g (2,0 mol) de glicidol e 213 g (2,1 mol) de trietil-amina. Sob agitação vigorosa, adicionar gota a gota ao longo de 1-2 horas, 133 g (1,0 mol) de dicloreto de metano-fosfonilo dissolvidos em 60 g de tolueno, mantendo a temperatura interna da mistura entre -5°C e 0°C . Agitar depois durante mais 15 horas a 0°C e depois filtrar por aspiração o cloridrato de trietil-amina formado. Lavar com tolueno e evaporar o tolueno do filtrado, através de destilação no vácuo. Destilar o resíduo num destila-

dor de curto percurso a 1 mbar, e a uma temperatura do banho de 175°C. Obtêm-se 198 g de metano-fosfonato de diglicidilo, correspondentes a um rendimento de 95%. O ponto de ebulição é determinado através de um ensaio de destilação: 114-115°C / 0.1 mbar. O composto é obtido sob a forma de mistura de diastereómeros.

$C_7H_{13}O_5P$ (208.2)

Calculado: 40.38 % C 6.29 % H 14.88 % P

Obtido: 40.4 % C 6.1 % H 14.7 % P

EXEMPLO 2

Síntese de propano-fosfonato de diglicidilo (V)

Arrefecer 1000 g de tolueno a -5°C e depois juntar 148 g (2,0 mol) de glicidol e 213 g (2,1 mol) de trietil-amina. Sob agitação vigorosa, adicionar gota a gota ao longo de 1-2 horas, 161 g (1 mol) de dicloreto de metano-fosfonilo (mistura industrial de isômeros, composta por aprox. 95% de isômero n-propilo e aprox. 5% de isômero iso-propilo), mantendo a temperatura interna da mistura entre -5°C e 0°C. Agitar depois durante mais 15 horas a 0°C e depois filtrar por aspiração o cloridrato de trietil-amina formado. Lavar com tolueno e evaporar o tolueno do filtrado, através de destilação no vácuo. Destilar o resíduo num destilador de curto percurso a 1 mbar, e a uma temperatura do banho de 185°C. Obtêm-se 227 g de propano-fosfonato de diglicidilo, correspondentes a um rendimento de 95%. O ponto de ebulição é determinado através de um ensaio de destilação: 115-124°C/0.04 mbar. O composto é obtido sob a forma de mistura de diastereómeros.

$C_9H_{17}O_5P$ (236.2)

Calculado: 45.77 % C 7.25 % H 13.1 % P

Obtido: 45.5 % C 7.3 % H 13.0 % P

EXEMPLO 3

Síntese de vinil-fosfonato de diglicidilo (VI)

Arrefecer 1000 g de tolueno a -5°C e depois juntar

148 g (2,0 mol) de glicidol e 213 g (2,1 mol) de trietil-amina. Sob agitação vigorosa, adicionar gota a gota ao longo de 1-2 horas, 145 g (1.0 mol) de dicloreto de vinil-fosfonilo, mantendo a temperatura interna da mistura entre -5° e 0°C. Agitar depois durante mais 15 horas a 0°C e depois filtrar por aspiração o cloridrato de trietil-amina formado. Lavar com tolueno e evaporar o tolueno do filtrado, através de destilação no vácuo. Destilar o resíduo num destilador de curto percurso a 1 mbar, e a uma temperatura do banho de 150°C. Obtêm-se 203 g de vinil-fosfonato de diglicidilo, correspondentes a um rendimento de 92%. O composto é obtido sob a forma de mistura de diastereómeros.

$C_8H_{13}O_5P$: (220.2)

Calculado:	43.64 % C	5.05 % H	14.07 % P
Obtido:	43.7 % C	6.0 % H	13.9 % P

EXEMPLO 4

Síntese de benzeno-fosfonato de diglicidilo (VII)

Arrefecer 1000 g de tolueno a -5°C e depois juntar 148 g (2,0 mol) de glicidol e 213 g (2,1 mol) de trietil-amina. Sob agitação vigorosa, adicionar gota a gota ao longo de 1-2 horas, 195 g (1.0 mol) de dicloreto de benzeno-fosfonilo, mantendo a temperatura interna da mistura entre -5° e 0°C. Agitar depois durante mais 15 horas a 0°C e depois filtrar por aspiração o cloridrato de trietil-amina formado. Lavar com tolueno e evaporar o tolueno do filtrado, através de destilação no vácuo. Destilar o resíduo num destilador de curto percurso a 0,15 mbar, e a uma temperatura do banho de 200°C. Obtêm-se 251 g de benzeno-fosfonato de diglicidilo, correspondentes a um rendimento de 93%. O ponto de ebulição é determinado através de um ensaio de destilação: 170-175°C / 0.1 mbar.

$C_{12}H_{15}O_5P$: (270.2)

Calculado:	53.34 % C	5.60 % H	11.46 % P
Obtido:	51.1 % C	5.6 % H	11.3 % P



EXEMPLO 5

Num recipiente de polietileno bem isolado com material sintético expandido, com uma capacidade de 10 l, colocar 4780 g de água E, suspender nela 1696 g de bicarbonato de sódio e juntar lentamente 1994 g de ácido acrílico, de forma a evitar que a solução de reacção, que arrefece a aprox. 5-3°C, faça demasiada espuma. Juntar então 6 g do composto V ($R = C_3H_7$), preparado de acordo com o exemplo 2, e 10 g de um diisooctil-sulfosuccinato de sódio (Rewopol V 2133 da firma REWO, Steinau). A uma temperatura de 40°C juntar sucessivamente os agentes iniciadores, um sistema redox composto por 2,2 g de bicloridrato de 2,2'-azobisamidino-propano, dissolvidos em 20 g de água E, 4 g de peroxo-dissulfato de potássio, dissolvidos em 150 g de água E, bem como 0,4 g de ácido ascórbico dissolvidos em 20 g de água E, e agitar. Em seguida deixar repousar a solução de reacção sem agitar, formando-se assim em resultado da polimerização um gel solidificado, e subindo a temperatura para aprox. 89°C. Este gel é em seguida triturado mecanicamente, seco a temperaturas superiores a 80°C e moído.

O produto acima descrito foi incorporado pelos processos convencionais em fraldas descartáveis, e caracteriza-se por uma capacidade de retenção dos líquidos especialmente boa.

EXEMPLO 6

Procede-se exactamente como no exemplo 5, só que são utilizados agora 6,0 g do composto VI ($R = CH=CH_2$), preparado de acordo com o exemplo 3. Também o produto aqui obtido é excepcionalmente adequado para ser utilizado em fraldas descartáveis, e caracteriza-se por uma boa capacidade de retenção dos líquidos.

EXEMPLO 7

Em condições adiabáticas colocam-se num recipiente de reacção cilíndrico de gargalo largo, com uma capacidade de 1,5 l, 1287 g de água E arrefecida a 15°C, e nela dissolvem-se 255



g de ácido acrílico e 1,28 g de tetraalilóxi-etano. Introduz-se azoto na solução de monómero (aprox. 2 l/min durante cerca de 20 minutos), a fim de reduzir o teor de oxigénio da solução. Com um teor de 1,5 ppm de O_2 juntam-se 7,7 g de uma solução aquosa a 10% de bicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), e depois de introduzir mais azoto e com um teor de O_2 de 1,3 ppm, juntam-se 2,6 g de uma solução de peróxido de oxigénio a 1% e por fim com um teor de O_2 de 1,0 ppm adicionam-se 6,4 g de uma solução de ácido ascórbico a 0.1%. Em resultado da polimerização, durante a qual a temperatura sobe para aprox. 65°C, forma-se um gel solidificado, que em seguida é triturado mecanicamente. A 400 g do gel triturado juntam-se 56,5 g de solução de hidróxido de sódio a 50% (grau de neutralização do ácido acrílico 74 Mol-%), mistura-se duas vezes, juntam-se 25 g de uma solução a 1% do composto V ($R = C_3H_7$), preparado de acordo com o exemplo 2, mistura-se de novo duas vezes, e o produto é em seguida seco em camada fina a temperaturas superiores a 150°C, moído e tamizado.

Obtém-se um produto caracterizado essencialmente pelos seguintes parâmetros físicos, todos determinados em solução de NaCl a 0,9%. Componentes extraíveis (valor de 1 h): 2,1%; absorção sob pressão (20 g/cm^2) = 29,8 g/g.

EXEMPLO 8

A 300 g de um gel polímero a 30% neutralizado a 73 Mol-%, com uma composição de monómeros de 99,7% em peso de ácido acrílico e 0,3% em peso de triailil-amina, preparado de acordo com o exemplo 5, juntar 0,23 g de composto IV ($R = CH_3$), preparado de acordo com o exemplo 1, dissolvidos em 40 g de água, misturar de forma homogénea, triturar, secar a 180°C até uma humidade residual de 3%, moer e tamizar.

EXEMPLO 9

Procede-se exactamente de acordo com o exemplo 8, utilizando-se no entanto 0,46 g do composto IV ($R = CH_3$), preparado de acordo com o exemplo 1.

EXEMPLO 10

Procede-se exactamente de acordo com o exemplo 8, utilizando-se no entanto 0,23 g do composto V ($R = C_3H_7$), preparado de acordo com o exemplo 2.

EXEMPLO 11

Procede-se exactamente de acordo com o exemplo 8, utilizando-se no entanto 0,46 g do composto V ($R = C_3H_7$), preparado de acordo com o exemplo 2.

EXEMPLO 12

Procede-se exactamente de acordo com o exemplo 8, utilizando-se no entanto 1,00 g do composto VII ($R = \text{fenilo}$), preparado de acordo com o exemplo 4.

Os produtos obtidos de acordo com os exemplos 8 a 12 são caracterizados pelos parâmetros resumidos na Tabela I que se segue:

Tabela I

Exemplo	Componentes extraíveis valor de 16 h (%)	Absorção sob pressão (20 g/cm ²) (g/g)	Espessura do gel* (Pa)
Polímero de partida não tratado	11,8	8,4	510
8	9,4	11,0	600
9	8,6	22,6	3250
10	8,4	22,2	3100
11	8,3	28,0	3500
12	8,1	29,6	3700

Todos os valores foram determinados em solução de NaCl a 0,9%.

* = medida após 24 h de entumescimento, numa concentração de 4,75%.

EXEMPLO 13

Numa misturadora PETERSON & KELLY vaporizar sobre ácido acrílico normalmente comercializado humectado, parcialmente neutralizado e aquecido a 45°C, destinado a ser utilizado como superabsorvente em fraldas para bebê, 0,2% em peso do composto V ($R = C_3H_7$), preparado de acordo com o exemplo 2, em solução aquosa a 10%, e misturar durante 10 minutos. Depois de arrefecer à temperatura ambiente foram obtidos os seguintes valores melhorados relativamente ao produto de partida, apresentados na Tabela II:

Tabela II

	Componentes extraíveis valor de 16 h (%)	Absorção sob pressão (20 g/cm ²) (g/g)	Espessura do gel* (Pa)
Polímero de partida uti- lizado	7,1	8,3	1500
Exemplo 13	6,1	27,4	3100

Todos os valores foram determinados em solução de NaCl a 0,9%.

* = medida após 24 h de entumescimento, numa concentração de 2,5%.

EXEMPLO 14

Misturar de forma homogênea 100 g de ácido poli-acrílico não humectado, de elevado peso molecular, com um grau de neutralização de 53 Mol-%, sob a forma de um gel triturado, preparado de acordo com o exemplo 5 sem agente humectante, com 120 g de farinha de guar e com 100 g de uma solução a 0,15% de composto IV, preparado de acordo com o exemplo 1, triturar, secar num fluxo de ar a 180°C durante 15 minutos, moer e tamizar. Obtém-se um produto entumescível com água, com uma capacidade de absorção de água múltipla do seu próprio peso.

Nos exemplos 15 a 21, apresentados na Tabela III, é descrita a preparação de produtos entumescíveis com água, com

uma boa capacidade de absorção, através da humectação de polímeros de diferentes origens com os compostos a que se refere a presente invenção, o que é feito através de mistura dos polímeros com água, adição dos compostos humectantes, homogeneização, secagem em fluxo de ar a 180°C, moagem e tamização.

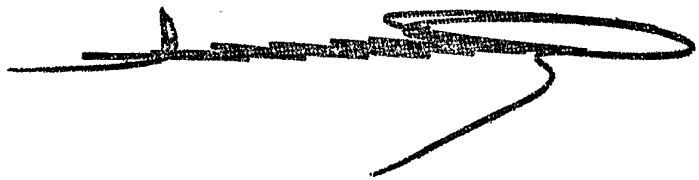
Tabela III

Exem- plo	Polímero	Composto de acordo com a pres. invenção, segundo o exemplo			Toma, em % em peso
15	Farinha de guar, tipo 6382	IV	1		0,5
16	Hidroxietil-celulose comer.	IV	1		0,5
17	Hidroxietil-celulose comer.	VII	4		0,7
18	Carboximetil-hidroxipropil-guar comercial	IV	1		0,5
19	Guar comercial modificado de forma catiónica	IV	1		0,5
20	Alginato sódico comercial	IV	1		0,5
21	RHODIGEL ¹⁾	IV	1		0,5

1): Polímero da RHONE POULENC

EXEMPLO 22

Num balão de polimerização de 1 l, em vidro, equipado com agitador, termómetro e condensador de refluxo, vazar 600 ml de hexano e dissolver neles 98,9 g de ácido acrílico, bem como 1,1 g de composto VI ($R = CH=CH_2$), preparado de acordo com o exemplo 3. Introduzindo um fluxo fraco de azoto, aquecer a 68°C por meio de banho-maria eléctrico, seguindo-se a adição de 1,0 g de di-lauril-peróxido. Depois de iniciada a polimerização observa-se um nítido refluxo, e o polímero assim formado flocula. Agitar durante mais 3 horas sob refluxo, depois filtrar por aspiração e secar em estufa até peso constante. Obtém-se 100 g de um pó branco, que pode ser utilizado como agente espessante ácido em composições cosméticas.

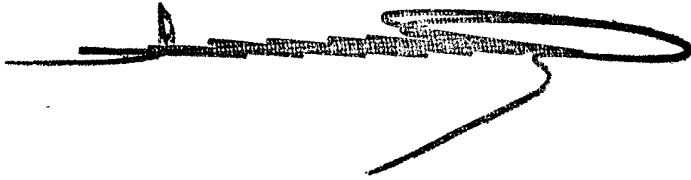


EXEMPLO 23

Num balão de polimerização de 1 l, em vidro, equipado com agitador, termômetro, condensador de refluxo, tubo para introdução de gases e banho-maria elétrico, vazar 600 ml de tert.-butanol e suspender ali, sob agitação, 0,1 g de composto VII (R = fenilo), preparado de acordo com o exemplo 4, e 65 g de ácido acrilamido-2-metil-propano-sulfônico (AMPS). Através do tubo para introdução de gases, introduzir então aprox. 5,5 g de amoníaco gasoso, formando-se assim uma solução ligeiramente turva. O pH desta solução deve ser 7. Em seguida, juntar 15 g de acrilamida e 20 g de N-vinil-N-metilacetamida, e aquecer a solução a uma temperatura de 50°C, introduzindo um fluxo fraco de azoto. Juntar 1,0 g de azo-diisobutiro-nitrilo como iniciador, e subir a velocidade de agitação para 60-80 rpm. Passados aprox. 10 minutos inicia-se a polimerização, o que se pode verificar através de uma floculação do polimerizado, bem como pela subida da temperatura. Passados cerca de 20 minutos forma-se uma pasta espessa e a temperatura sobe para aprox. 75°C. Depois de atingido o máximo da temperatura, agitar durante mais 2 horas a 80°C, filtrar o precipitado por aspiração e secar em estufa com vácuo a 60°C até peso constante. Obtêm-se 105 g de um pó branco com um peso a granel de aprox. 0,2 kg/l, que é excepcionalmente indicado como aditivo em lavagens de furos e lamas de cimento na exploração de gás natural e petróleo.

EXEMPLO 24

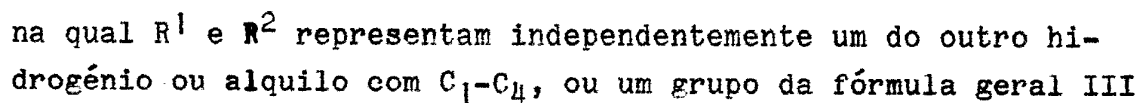
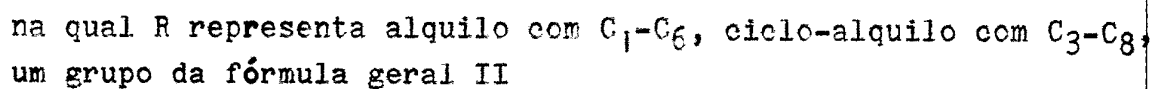
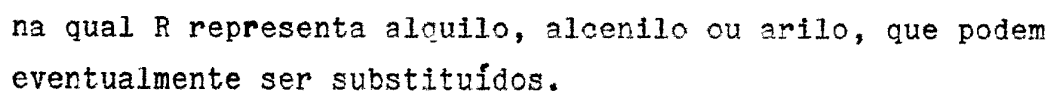
Uma solução aquosa de copolímero a 10%, com uma composição dos monómeros de 90% em peso de ácido acrílico e 10% em peso de ácido vinil-fosfônico, parcialmente neutralizada com NaOH até um pH de 5,5 - 6,0, à qual se adicionou 1,0% em peso (relativamente ao ácido poliacrílico) do composto V, preparado de acordo com o exemplo 2, é adequada para ser utilizada como aglutinante/reforçante para velos, ao qual está associada a vantagem de uma melhor capacidade de absorção. Para tal, é pulverizada uniformemente dos dois lados de uma almofada de absorção em algodão de celulose (-CelluloseFluff) (aprox. 6 x 20 x 1,5 cm/ LxCxA), de tal forma que a almofada de absor-

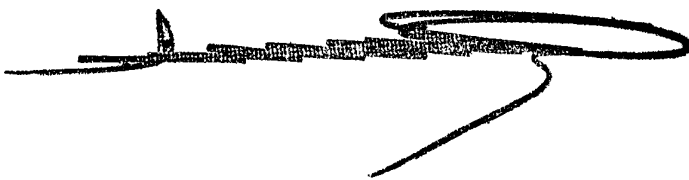


ção seja revestida com 1% do polímero relativamente ao peso em seco da almofada. Depois de armazenada durante 24 horas à temperatura ambiente ao ar ou durante um período respectivamente inferior a temperaturas mais elevadas, determinou-se a resistência e capacidade de absorção das almofadas assim tratadas em comparação com almofadas não tratadas. A resistência foi determinada colocando a almofada de absorção num recipiente especial de redemoinho, submetendo-a a um fluxo de ar definido. Os componentes formados pelo redemoinho e que se soltaram da almofada de absorção foram aspirados através de uma peneira com uma dimensão definida da malha. Em seguida determinou-se a percentagem do material da almofada não destruído, que não foi aspirado e ficou retido antes da peneira, relativamente ao peso inicial da mesma.

A capacidade de absorção foi determinada da seguinte forma: a almofada de absorção foi colocada plana sobre uma peneira metálica e mergulhada durante um minuto em solução de NaCl a 0,9%. Em seguida, removeu-se a peneira metálica e deixou-se escorrer durante 1 minuto. Para tal, o sistema de ensaio foi inclinado a aprox. 45°C. Calculou-se o aumento de peso por grama da almofada de absorção.

No que se refere à resistência, verificou-se nas almofadas tratadas um aumento de aprox. 20% relativamente às almofadas não tratadas, e de aprox. 10% no que se refere à capacidade de absorção.





na qual R^3 representa hidrogénio, halogénio ou alquilo com C_1-C_4 .

- 3ª -

Processo de acordo com as reivindicações 1 e/ou 2, caracterizado por se utilizar como agente humectante um composto da fórmula geral I, na qual R representa alquilo com C_1-C_3 .

- 4ª -

Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por se utilizar como agente humectante um composto da fórmula geral I, na qual R representa um grupo da fórmula geral II em que R^1 e R^2 representam hidrogénio.

- 5ª -

Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por se utilizar como agente humectante um composto da fórmula geral I, na qual R representa um grupo da fórmula geral III em que R^3 representa metilo ou cloro, ou de preferência hidrogénio.

- 6ª -

Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, caracterizado por se utilizarem os compostos da fórmula geral I, numa quantidade de 0,05 a 10 % em peso, relativamente a peso total de monómero ou ao peso total de polímero.

- 7ª -

Processo para preparação de um hidrogel entumescível com água, de acordo com a reivindicação 1, caracteri-

zado por se utilizar como monómeros hidrófilos ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, e ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-fosfónico, ácido vinil-fosfónico, semi-ésteres do ácido vinil-fosfónico, os seus sais, acrilamidas, N-vinil-amidas ou suas misturas.

- 8ª -

Processo para preparação de um hidrogel entumescível com água, de acordo com as reivindicações 1 e/ou 7, caracterizado por se utilizar como monómero hidrófilo ácido acrílico e/ou os seus sais.

- 9ª -

Processo para preparação de um hidrogel entumescível com água, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se utilizar como polímeros hidrófilos naturais, polissacáridos como por exemplo guar, carboximetil-hidroxipropil-guar, amido, celulose, hidroximetil-celulose ou alginatos.

A requerente reivindica a prioridade do pedido de patente alemão apresentado em 18 de Outubro de 1990, sob o Nº. P 40 33 007.9.

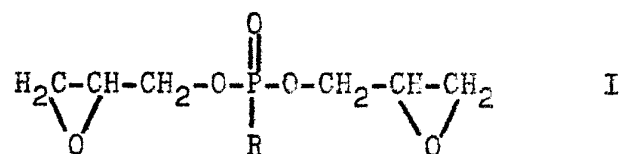
Lisboa, 17 de Outubro de 1991



RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE HIDROGELES CONTENDO FOSFONATOS DE DIGLICIDILÓ COMO AGENTES HUMECTANTES"

A invenção refere-se a um processo para preparação de um hidrogel entumescível com água, à base de monômeros hidrófilos (co)polimerizados ou à base de polímeros hidrófilos naturais, que compreende humectarem-se esses monômeros ou polímeros com um composto da fórmula geral I



na qual R representa alquilo, alcenilo ou arilo, que podem eventualmente ser substituídos.