



INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO

Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (51)
98.173			
Requerente (71): RHÔNE-POULENC CHIMIE, francesa, industrial, com sede em 25, Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie Cedex, França			
Inventores (72): SOPHIE VASLIN e CHRISTINE VIDIL			
Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)
Data do pedido	Pais de Origem	N.º de pedido	
02.07.1990	FR	90 08320	
Epígrafe: (54) "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLISSACARÍDEOS ENXERTADOS"			
Resumo: (máx. 150 palavras) (57) Descreve-se um processo para a preparação de polissacarídeos enxertados que contém: - um polímero tronco constituído por uma polidextrose de peso molecular médio inferior a 10 000; - e a 70% em peso, em relação ao peso do referido polímero, de motivos derivados de pelo menos um monómero etilénicamente insaturado hidrossolúvel, que consiste em enxertar uma polidextrose de peso molecular médio inferior a 10 000, com 20 a 70% em peso, em relação ao peso da referida polidextrose, de pelo menos um monómero etilénicamente insaturado hidrossolúvel.			

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBRADAS



INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO (Continuação)

Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido (22)	Classificação Internacional (51)
Resumo (continuação) (67) Os polissacarídeos de acordo com a presente invenção são utilizáveis como agentes sequestrantes de iões de metais alcalino-terrosos.			-2-

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

Agente Oficial da Propriedade Industrial

(Dr. Jorge Garin)



"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLISSACARÍDEOS ENXERTADOS"

A presente invenção tem como objecto polissacarídeos enxertados, o processo para a sua preparação e a sua aplicação como agentes sequestradores de cations, em especial de ions de metais alcalino-terrosos.

Os polissacarídeos enxertados que são objecto da presente invenção são caracterizados pelo facto de conterem:

- um polímero tronco constituído por uma polidextrose de peso molecular médio inferior a 10 000 e de preferência compreendido entre 100 e 5 000.

- e 20 a 70% em peso e de preferência 25 a 35% em peso do referido polímero tronco de enxertos derivados de pelo menos um monómero etilenicamente insaturado hidrossolúvel.

A polidextrose é um polímero estatístico de glucose contendo pequenas quantidades de sorbitol e de ácido cítrico, obtido mediante policondensação destas três matérias-primas, sendo utilizado no domínio alimentar como complemento de edulcorantes de síntese. Constitui o objecto das patentes de invenção norte-americanas Nº 3 766 165 e 4 622 233.

Entre os monómeros etilenicamente insaturados hidrossolúveis susceptíveis de formar motivos repetitivos de enxertia podem referir-se os que contêm pelo menos um grupo hidrófilo tais como:

- os monoácidos carboxílicos etilenicamente insaturados: ácido acrílico, ácido metacrílico e os seus sais alcalinos ou de amónio,

- os diácidos carboxílicos etilenicamente insaturados: ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido crotónico, etc., e os seus sais alcalinos ou de amónio,

- os hidroxiaácidos carboxílicos etilenicamente insaturados : ácido hidroxiaacrílico, etc., e os seus sais alcalinos ou de amónio,

- os ácidos sulfonados etilenicamente insaturados : ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, etc., e os seus sais alcalinos ou de amónio,

- os álcoois etilenicamente insaturados: álcool alílico, álcool metacrílico, etc.

De uma maneira preferencial os referidos motivos de enxerto podem ser constituídos por:

- um homopolímero de ácido acrílico ou metacrílico,
- um copolímero de ácido acrílico ou metacrílico e de ácido maleico ou itacónico segundo uma relação molar monoácido/diácido de cerca de 50-95/50-5, de preferência cerca de 55-90/45-10,


- um sal alcalino (em especial o sódio) ou de amónio do referido homopolímero ou do referido copolímero.

De uma maneira vantajosa, os referidos motivos contêm em média cerca de 2 a 50, de preferência em média cerca de 10 a 20 unidades monoméricas por cada motivo de enxertia.

Os produtos que são objecto da presente invenção podem ser obtidos por qualquer processo conhecido de enxertia de polisacarídeos com os monómeros etilenicamente insaturados. A referida enxertia pode ser efectuada mediante irradiação, polimerização por radicais em solução aquosa com o auxílio de iniciadores do tipo água oxigenada, persulfato, tal como persulfato de sódio, de potássio ou de amónio, ou de um sal de cério (IV). Um processo particularmente eficaz para efectuar a enxertia é o que utiliza um sal de cério (IV) hidrossolúvel ou hidrodispersável.

A operação decorre em meio aquoso e de preferência em uma solução aquosa de ácido azótico ou sulfúrico tendo uma concentração de ácido de cerca de 0,005 a 0,1 mole/litro. O pH do meio reaccional é de cerca de 1 a 2.

O sal de cério (IV) pode ser de preferência escolhido entre o nitrato cérico, o sulfato cérico, $Ce(SO_4)_4(NH_4)_4$, $Ce(NO_3)_6(NH_4)_2$.



O mecanismo de enxertia dos polissacarídeos por monómeros insaturado na presença de sais de cério (IV) foi descrito por Munmaya K. Mishra em Rev. Macromol. Chem. Phys.; C22(3), (1982-1983), 471-513, bem como por Samal et al. em Rev. Macromol. Chem. Phys., C26(1), (1986), 81-141. O sal de cério (IV) é utilizado em uma quantidade compreendida entre 10 e 300 mmoles de Ce^{4+} , de preferência entre 40 mmoles e 250 mmoles de Ce^{4+} , para 100 g de tronco de polidextrose.

A natureza da polidextrose que pode ser submetida à operação de enxertia foi já mencionada antes, bem como a dos monómeros etilenicamente insaturados hidrossolúveis.

O(s) monómero (s) pode(m) ser utilizado(s) em quantidades compreendidas entre 20 e 70% em peso, de preferência entre 25 e 35% em peso em relação ao peso de polidextrose.

A concentração total de polidextrose de monómero(s) etilenicamente insaturado(s) no meio aquoso de polimerização é tal que este último apresenta um teor de extracto seco em peso compreendido entre 5 e 40%, de preferência entre 15 e 20% em relação ao seu peso total.

A operação de enxertia por polimerização pode ser efectuada a uma temperatura compreendida entre 20^o e 60^oC e geralmente entre 35^o e 45^oC. O tempo de reacção está geralmente com

5-

preendida entre cerca de 2 e 4 horas.

A reacção pode ser efectuada em descontínuo ou em contínuo com introdução contínua do ou dos monómeros etilenicamente insaturados no fundo do recipiente que contém um meio aquoso, a polidextrose e o iniciador. Quando se trata de uma mistura de monómeros, por exemplo de ácido acrílico e de ácido maleico, pode ter interesse introduzir de um modo semi-contínuo uma parte do ácido acrílico e do ácido maleico no fundo do recipiente que contém um meio aquoso, a polidestrose e o iniciador e depois em semi-contínuo o resto do ácido acrílico.

O produto obtido no fim da polimerização apresenta-se, após arrefecimento, sob a forma de uma solução fracamente viscosa. Esta apresenta múltiplas propriedades, em especial:

- propriedades de sequestração de catiões, em especial do cálcio e do magnésio

- propriedades de inibição do crescimento cristalino, em especial do carbonato de cálcio

- propriedades de dispersão de cargas dos tipos carbonato de cálcio quando os motivos de enxertia derivados do ou dos monómero (s) etilenicamente insaturados hidrossolúveis são curtos

- propriedades de floculação quando os referidos motivos de enxertia são longos.

O referido produto apresenta também a vantagem considerável

de ser pelo menos parcialmente biodegradável.

Os polissacarídeos enxertados que são objecto da presente invenção podem ser utilizados no tratamento de caldeiras, como dispersantes de carga para a fabricação de papel, tintas, cimento, composições fitossanitárias, cerâmicas, etc., como agentes de floculação para o tratamento de águas, etc.

Os exemplos que se seguem são apresentados a título indicativo e não podem ser considerados como limitativos do domínio e do espírito da presente invenção.

EXEMPLO 1

Realiza-se o ensaio por partidas num balão de Erlenmeyer de 100 ml colocado num banco de agitação KOTTERMAN[®] (comercializado por Labo Service), utilizando:

- 5 g de pó de polidextrose parcialmente neutralizada do tipo K comercializado por Pfizer (uma solução aquosa a 10% tem um pH 5-6); a sua distribuição molecular em peso é tal que cerca de 90% do produto apresentam uma massa molecular em peso inferior a 5 000;

- 2,5 g de ácido acrílico;

- 40 mmoles de Ce^{4+} para 100 g de polidextrose, sob a forma de sulfato de amónio e cério (IV);

- 0,035 mole por litro de ácido azótico;

- água até se obter um extracto seco de 27% em peso.

Misturam-se os diversos ingredientes; aquece-se a solução até à temperatura de 40⁰C durante 2 horas depois do que se deixa arrefecer.

Determina-se a capacidade de sequestração dos iões cálcio pelo produto obtido com o auxílio de um eléctrodo que apresenta uma membrana selectiva permeável aos iões cálcio. Começa-se por traçar uma curva de calibração utilizando 100 ml de uma solução de cloreto de sódio a 3 g/litro de pH 10,5 a que se adicionam quantidades de ião cálcio compreendidas entre 10⁻⁵ e 3 x 10⁻³ mole/litro e traça-se a curva do potencial do eléctrodo em função da concentração de iões Ca²⁺ livres.

Em seguida pesa-se 0,1 g de polímero (seco) ao qual se adiciona na água até se obter 100 g de solução e 0,3 g de cloreto de sódio em pó; ajusta-se o pH até cerca de 10,5 com uma solução aquosa de hidróxido de sódio.

Traça-se a reta $[Ca^{2+}]_{\text{livre}} / [Ca^{2+}]_{\text{fixo}} = f([Ca^{2+}]_{\text{livre}})$. A partir desta recta determinam-se:

- a constante de complexação K dos iões cálcio do polímero
- o número S₀ de sítios de complexação do polímero

definidos por :
$$\frac{[Ca^{2+}]_{livre}}{[Ca^{2+}]_{fixo}} = \frac{1}{K_{So}} + \frac{1}{S_o} [Ca^{2+}]_{livre}$$

Constata-se que o produto obtido apresenta:

- o número de sítios de complexação $S_o = 2 \times 10^{-3}$ sítios/g de polidextrose enxertada;
- uma constante de complexação $\log K = 3,6$

EXEMPLO 2

Repete-se a operação descrita no exemplo anterior utilizando:

- 5 g de polidextrose do tipo K
- 10 g de ácido acrílico
- 40 mmoles de Ce^{4+} para 100 g de polidextrose, sob a forma de sulfato de amónio e cério (IV)
- 0,035 mole por litro de ácido azótico
- água até se obter um extracto seco de 21% em peso.

O produto obtido apresenta:

- um número de sítios de complexação $S_o = 3,1 \times 10^{-3}$ sítios/g
- uma constante de complexação $\log K = 4,1$.

A propriedade de inibição de cristalização do carbonato de cálcio deste produto é evidenciada utilizando o método descrito por Z. Amjad em Langmuir, 3 (1987), 224-228.

A determinação é efectuada numa célula fechada termoestabilizada com o auxílio de uma solução sobressaturada com 10^{-3} mole/litro de hidrogenocarbonato de sódio e 2×10^{-3} mole/litro de cloreto de cálcio (pH 8,6), à qual se adicionam 5 g/litro de carbonato de cálcio de síntese (superfície específica = $80 \text{ m}^2/\text{g}$; diâmetro teórico = 20 nm); determina-se a diminuição da velocidade de cristalização do carbonato de cálcio obtida mediante adição de 500 ppm (expresso em seco) da polidextrose enxertada preparada anteriormente.

Constata-se a relação:

constante de desadsorção K_d /constante de adsorção $K_a = 0,06$.

EXEMPLO 3

Realiza-se o ensaio em semi-contínuo à temperatura de 40°C num reactor com a capacidade de 250 ml.

Introduzem-se no fundo do recipiente:

- 15 g de polidextrose tipo K
- 0,065 mole por litro de ácido azótico
- 0,83 g de nitrato de amónio e cério (IV)
- 97 g de água.

Introduzem-se em semi-contínuo durante 1 hora:

- 7,5 g de ácido acrílico

- 7,5 g de água.

O teor de extracto seco do meio é de 16% em peso. Mantém-se o meio ainda durante 1 hora à temperatura de 40^oC.

O produto obtido apresenta:

- o número de sítios de complexação $S_o = 2 \times 10^{-3}$ sítios/g
- uma constante de complexação $\log K = 4,1$

EXEMPLO 4

Efectua-se o ensaio descrito no Exemplo 3 com o auxílio de um fundo de reservatório contendo:

- 15 g de polidextrose do tipo K
- 0,06 mole por litro de ácido azótico
- 17,75 g de nitrato de amónio e cério (IV)
- 97 g de água;

e introduzindo em semi-contínuo:

- 7,5 g de ácido acrílico
- 7,5 g de água.

O teor do extracto seco do meio é de 22% em peso.

O produto obtido apresenta:

- um número de sítios de complexação $S_o = 1,1 \times 10^{-3}$

sítios/g

- uma constante de complexação $\log K = 4,2$

EXEMPLO 5

Efectua-se a operação descrita no Exemplo 1 com o auxílio de:

- 5 g de polidextrose do tipo K
- 2,5 g de ácido acrílico
- 80 mmoles de Ce^{4+} para 100 g de polidextrose, sob a forma de sulfato de amónio e cério (IV)
- 0,035 mole/litro de ácido azótico
- água até se obter um extracto seco de 20% em peso.

O produto obtido apresenta:

- um número de sítios de complexação $S_o = 1,4 \times 10^{-3}$ sítio/g
- uma constante de complexação $\log K = 3,9$.

A sua propriedade de inibição de cristalização do carbonato de cálcio corresponde a uma relação:

constante de desadsorção K_d /constante de adsorção $K_a = 0,11$

EXEMPLO 6

Efectua-se a operação descrita no Exemplo 1 com o auxílio de:

- 5 g de polidextrose do tipo K

- 2,5 g de ácido acrílico
- 10 mmoles de Ce^{4+} para 100g de polidextrose sob a forma de nitrato de amónio e cério (IV)
- 0,06 mole/litro de ácido azótico
- água até se obter um extracto seco de 20% em peso.

O produto obtido apresenta:

- um número de sítios de complexação $S_o = 1,5 \times 10^{-3}$ sítios/g
- uma constante de complexação $\log K = 4,1$

Mede-se a biodegradabilidade "final" deste produto de acordo com a norma AFNOR T90-312 (de acordo com a norma internacional ISO 7827). O ensaio é efectuado a partir de:

- um inóculo obtido por filtração de água à entrada da estação de tratamento de água da cidade de Saint Germain au Mont d'Or (Rhône);
- um meio de ensaio contendo 4×10^7 bactérias/ml;
- uma quantidade de produto a ensaiar tal que o meio de ensaio contenha uma concentração de carbono orgânico de cerca de 40 mg/litro.

O grau de biodegradabilidade do produto ensaiado em função do tempo é o seguinte:

TEMPO (dias)	BIODEGRABILIDADE (%)
0	0
2	13
5	31
9	31
13	33
22	47
28	44

EXEMPLO 7

Repete-se o procedimento descrito no Exemplo 1 a partir de:

- 5 g de polidextrose do tipo K
- 2,5 g de ácido acrílico
- 100 mmòles de Ce^{4+} para 100 g de polidextrose, sob a forma de sulfato de amònio e cèrio (IV)
- 0,03 mole/litro de ácido azòtico
- àgua até à obtenção de um extracto seco de 20%.

O produto obtido apresenta:

- um número de sítios de complexação $S_o = 2 \times 10^{-3}$ sítios/g
- uma constante de complexação $\log K = 3,5$
- um grau de biodegradabilidade em função do tempo de:

TEMPO (dias)	BIODEGRADABILIDADE (%)
0	0
7	46
14	53
21	53

- uma relação constante de desadsorção K_d /constante de adsorção $K_a = 0,11$.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo para a preparação de polissacarídeos enxertados que contêm:

- um polímero tronco constituído por uma polidextrose de peso molecular médio inferior a 10 000;

- e 20 a 70% em peso, em relação ao peso do referido polímero, de motivos derivados de pelo menos um monómero etilénicamente insaturado hidrossolúvel;

caracterizado pelo facto de se enxertar uma polidextrose de peso molecular médio inferior a 10 000, com 20 a 70% em peso, em relação ao peso da referida polidextrose, de pelo menos um monómero etilénicamente insaturado hidrossolúvel.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, para



a preparação de polissacarídeos enxertados que contêm:

- um polímero tronco constituído por uma polidextrose de peso molecular médio compreendido entre 100 e 5 000;

- e 25 a 35% em peso, em relação ao peso do referido polímero, de motivos derivados de pelo menos um monómero etilenicamente insaturado hidrossolúvel;

caracterizado pelo facto de se enxertar uma polidextrose de peso molecular médio compreendido entre 100 e 5 000, com 25 a 35% em peso, em relação ao peso da referida polidextrose, de pelo menos um monómero etilenicamente insaturado hidrossolúvel.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1 e 2, caracterizado pelo facto de o referido monómero etilenicamente insaturado hidrossolúvel ser:

- . um monoácido carboxílico etilenicamente insaturado;
- . um diácido carboxílico etilenicamente insaturado;
- . um hidroxíácido carboxílico etilenicamente insaturado;
- . um ácido sulfonado etilenicamente insaturado;
- . um sal alcalino ou de amónio destes ácidos; ou
- . um álcool etilenicamente insaturado.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de o referido monómero etilenicamente in-

saturado hidrossolúvel ser:

- . o ácido acrílico;
- . o ácido metacrílico;
- . uma mistura de ácido acrílico ou metacrílico/
/ácido maleico ou itacónico numa relação molar
monoácido/diácido compreendida entre 50/50 e
95/5; ou
- . um sal alcalino ou de amónio destes ácidos.

5.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de se efectuar a reacção de enxertia em meio aquoso, a um pH compreendido entre 1 e 2, na presença de ácido azótico ou sulfúrico e de um sal de cério (IV) hidrossolúvel ou hidrodispersável, em uma quantidade compreendida entre 10 e 300 mmoles de Ce^{4+} para 100 g de polidextrose, a uma temperatura compreendida entre 20° e 60°C.

Lisboa, 1 de Julho de 1991

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

