

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 145**

51 Int. Cl.:

B01J 20/00	(2006.01)	C09K 17/18	(2006.01)
C08F 20/00	(2006.01)	A01G 31/00	(2006.01)
C08F 251/02	(2006.01)		
A61L 15/28	(2006.01)		
A61L 15/62	(2006.01)		
C09K 17/50	(2006.01)		
A01G 9/02	(2006.01)		
B01J 20/26	(2006.01)		
C05G 3/00	(2006.01)		
C05G 3/04	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2012 PCT/EP2012/071269**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013 WO13060848**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2012 E 12779054 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2771104**

54 Título: **Polimerizados altamente hinchables.**

30 Prioridad:

28.10.2011 DE 102011117127

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.07.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**DIAMANTOGLOU, MICHAEL y
HARTMANN, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 624 145 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polimerizados altamente hinchables

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polimerizados, que son adecuados para incorporar y almacenar líquidos acuosos, así como los polimerizados obtenibles según este procedimiento. La invención se refiere también al uso de estos polimerizados.

10 Los polimerizados, que son adecuados para incorporar y almacenar un múltiplo de su propio peso de líquidos acuosos, son conocidos. Para tales polimerizados son comunes denominaciones como "superabsorbente", "polimerizado altamente hinchable", "hidrogel" (frecuentemente usado también para la forma seca), "polimerizado que forma hidrogel", "polímero o polimerizado que absorbe agua", "material absorbente que forma gel", "resina hinchable", "resina que absorbe agua", "polímero que absorbe agua" o similares. Al respecto, son polímeros hidrofílicos entrecruzados, en particular polímeros de monómeros hidrofílicos (co)polimerizados, (co)polímeros injertos de uno o varios monómeros hidrofílicos sobre una base injerta adecuada, éteres entrecruzados de celulosa o almidón, carboximetilcelulosa entrecruzada, óxido de polialquileno parcialmente entrecruzado o productos naturales hinchables en líquidos acuosos, como por ejemplo derivados de guar, en los que tienen la máxima difusión los polimerizados a base de ácido acrílico parcialmente neutralizado. Las propiedades esenciales de tales polimerizados son su capacidad para absorber un múltiplo de su propio peso de líquidos acuosos y no perder el líquido tampoco bajo cierta presión. Tales polímeros altamente hinchables, que se usan típicamente en forma de un polvo seco, se transforman en un gel por incorporación de líquido, por la incorporación corriente de agua de modo correspondiente en un hidrogel. El entrecruzamiento es esencial para polímeros y polimerizados sintéticos altamente hinchables y una diferencia importante frente a los espesantes puros corrientes, puesto que conduce a la insolubilidad de los polímeros en agua.

25 Fredric L. Buchholz y Andrew T. Graham (ed.) dan en: "Modern Superabsorbent polymer Technology", J. Wiley & Sons, Nueva York, EEUU / Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 1997, ISBN 0-471-19411-5, una vista general de resumen sobre polímeros altamente hinchables, sus propiedades y procedimientos para la fabricación de polímeros altamente hinchables.

30 Los polímeros altamente hinchables de los más diversos tipos se han desarrollado en la actualidad hasta un grupo de productos muy considerables económicamente, y existen a nivel mundial enormes capacidades de producción. Aparte del uso principal actual en el ámbito de la higiene, ganan importancia también otros campos de uso como por ejemplo como agentes auxiliares para el suelo en la agricultura y economía agrícola así como en jardinería o como aditivo para agentes extintores de fuego, por mencionar sólo algunos.

Repetidamente se sugiere la urea como aditivo para polímeros altamente hinchables.

35 El documento DE 38 31 261 A1 enseña la fabricación de polímeros altamente hinchables mediante polimerización por radicales de ácido acrílico neutralizado al menos parcialmente, en presencia de agentes de entrecruzamiento, en los que para aumentar el grado de neutralización, como agente propelente durante la fabricación de superabsorbente, antes del secado, se añade un compuesto que contiene nitrógeno, que puede descomponerse térmicamente, por ejemplo urea, para obtener una resina suelta y que puede ser bien molida .

Los documentos WO 2004/018 005 A1 y WO 2004/018 006 A1 mencionan urea como un posible agente de entrecruzamiento posterior de superficies para polímeros altamente hinchables, a base de poliacrilatos entrecruzados.

40 El documento WO 2010/018143 enseña el uso de sales de urea para la fabricación de polímeros altamente hinchables, mediante polimerización por radicales de ácido acrílico neutralizado al menos parcialmente, en presencia de agentes de entrecruzamiento, para reducir el contenido residual de monómeros.

45 El documento US 2004/0234760 A1 describe la fabricación de fibras de celulosa hinchables en agua, en la cual se impregnan fibras convencionales de celulosa con una solución acuosa de un monómero que contiene grupos carboxilo y un agente de entrecruzamiento y entonces se realiza la polimerización de los monómeros hasta dar un polimerizado hinchable en agua.

50 El documento WO 2006/119 828 A1 enseña un material híbrido de polímeros altamente hinchables a base de poliacrilatos entrecruzados y partículas sólidas inorgánicas, que es adecuado como sustrato para plantas. La preparación ocurre mediante polimerización por radicales de ácido acrílico neutralizado al menos parcialmente, en presencia de agentes de entrecruzamiento. Al respecto, pueden añadirse al material híbrido durante o después de la polimerización, determinados aditivos orgánicos, entre ellos urea o polisacáridos.

El documento DE 102007056264 describe un material para el mejoramiento de la calidad de suelos, en particular para aumentar la capacidad de incorporación de agua y almacenamiento de agua de suelos, que como matriz

5 exhibe un polimerizado hinchable en agua y en la matriz exhibe distribuidas partículas sólidas inorgánicas, en la que el polimerizado exhibe unidades estructurales a base de hidratos de carbono. La preparación del material ocurre por polimerización por radicales de una mezcla de ácido acrílico neutralizado al menos parcialmente, agentes de entrecruzamiento, partículas inorgánicas e hidratos de carbono. Dado el caso, durante la polimerización se añade urea.

En el documento DE 10 2005021221 se describe un superabsorbente de poliacrilatos entrecruzados, que contiene sustancias minerales molidas unidas al polímero.

10 El documento DE 31 28 100 describe un agente absorbente para la sangre y líquidos corporales serosos, que consiste en un polímero o copolímero hinchable en agua, entrecruzado, y un compuesto sólido orgánico o inorgánico soluble en agua.

En el documento EP 1 996 242 se describen una composición de un superabsorbente con entrecruzamiento superficial adicional y un cetoácido. El superabsorbente usado es un polímero entrecruzado a base de ácido acrílico parcialmente neutralizado.

15 El documento EP 1 574 522 describe un procedimiento para la fabricación de éteres de celulosa o almidón hinchables modificados, mediante tratamiento de éteres de celulosa o almidón solubles en agua, con un agente de entrecruzamiento.

20 Una desventaja de los polimerizados altamente hinchables conocidos a partir del estado de la técnica a base de ácido acrílico, es frecuentemente la muy mala o incluso ausente capacidad de degradación biológica y capacidad para descomponerse, lo cual es en particular entonces de importancia cuando los polimerizados altamente hinchables deberían ser usados para el mejoramiento de la calidad del suelo, en particular para el mejoramiento de la absorción y almacenamiento de agua en el suelo.

25 También las instalaciones industriales para la fabricación de los polimerizados altamente hinchables conocidos a partir del estado de la técnica son frecuentemente muy costosas y requieren enormes inversiones en aparatos, tecnología de control, suministro de energía, sea para enfriamiento calentamiento, agitación, etc. También, mayormente la necesidad de espacio para tales instalaciones es muy grande. También frecuentemente surgen elevados costos para el transporte de los materiales de partida.

30 Aquí existe también a una necesidad por productos mejorados y por procedimientos, que trabajen mejor y de manera más ventajosa y que conduzcan a polimerizados altamente hinchables, que exhiban un bueno y mejorado perfil de propiedades, que permitan el procesamiento de muchos materiales, en particular de productos de degradación frecuentemente inútiles y con ello también faciliten problemas de disposición ya en la fuente y entonces en sí mismos sean también amigables con el medio ambiente y además suministren una mejor aplicabilidad y nuevos usos.

35 El documento DE 102010047379 describe polimerizados putrescibles a base de ácido acrílico, que incorporan agua y almacenan agua, que contienen materiales residuales a base de polisacáridos, en particular a base de materiales de celulosa que contienen lignina y que exhiben una buena capacidad de degradación biológica y una buena putrescibilidad. La fabricación de los polimerizados ocurre mediante polimerización por radicales de una mezcla acuosa de ácido acrílico, agente de entrecruzamiento, material residual y agua en los ácidos, seguido por una neutralización del producto de reacción.

40 Por ello, un objetivo de la invención es la preparación de polimerizados altamente hinchables, que pueden absorber y almacenar líquidos como agua, soluciones, emulsiones y dispersiones líquidas, y simultáneamente son putrescibles y por ello pueden ser usados para el mejoramiento de la calidad del suelo. En particular los polimerizados altamente hinchables deberían exhibir una capacidad de absorción de agua tan alta como fuera posible y degradarse en el suelo tan ampliamente o completamente como fuese posible.

45 Otro objetivo de la invención es también la preparación de un procedimiento para la fabricación de tales productos, que es de ejecución sencilla y económica, que no requiere grandes costos en equipos, es amigable con el medio ambiente, en el cual frecuentemente pueden usarse sin gran esfuerzo nuevamente de manera barata productos residuales y secundarios utilizables, y que de manera confiable conduce a productos buenos y que pueden ser utilizados de manera versátil.

50 Estos y otros objetivos son logrados mediante el procedimiento descrito en las reivindicaciones y aquí a continuación así como mediante polimerizados altamente hinchables obtenibles mediante él.

De acuerdo con ello, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de polimerizados, que son adecuados para incorporar y almacenar líquidos acuosos, el cual comprende las siguientes etapas:

i. polimerización que entrecruza por radicales, de una composición M de monómeros, que comprende

a) al menos un monómero A, que es elegido de entre ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, sus mezclas y mezclas de al menos un ácido monocarboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado con uno o varios ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados,

5 b) dado el caso uno o varios comonómeros B diferentes de los monómeros A, que exhiben un doble enlace etilénico, y

c) 0,05 a 10 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros A y B, de al menos un agente C de entrecruzamiento

10 en presencia de al menos un material S de celulosa en forma de partículas, finamente dividido, que contiene unida lignina, en un líquido acuoso, en la que la relación en peso de la composición M de monómeros a la sustancia S está en el intervalo de 9 : 1 a 1 : 9; y

ii. neutralización al menos parcial de los grupos ácidos en el polimerizado obtenido en la etapa i.;

15 en la que la polimerización y/o la neutralización son ejecutadas en presencia de urea y al menos 90 % en peso de las partículas del material de celulosa en forma de partículas exhibe dimensiones en el intervalo de 1 µm a < 500 µm, determinado por análisis de cribado.

El procedimiento de acuerdo con la invención suministra de manera confiable y en forma de fácil ejecución polimerizados altamente hinchables, es decir polimerizados que pueden incorporar y almacenar un múltiplo de su propio peso de líquidos acuosos. Además los materiales son fácilmente putrescibles y se degradan de manera amplia o completa en el suelo.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención no requiere equipos costosos y puede ser ejecutado también bajo admisión de oxígeno del aire. El procedimiento de acuerdo con la invención trabaja de manera muy barata y confiable y permite de manera reproducible la fabricación de superabsorbentes con perfil ventajoso de propiedades. Una gran ventaja particular consiste en que es muy bajo el esfuerzo en equipos puesto que no tiene que disiparse calor ni tiene que trabajarse bajo atmósfera de gas protector. Así mismo, no es necesaria la agitación de la masa de
25 reacción durante la polimerización. La polimerización transcurre de manera decididamente controlada. En principio, para la ejecución del procedimiento se requiere solamente un recipiente de reacción con tapa que pueda ser calentado. Por ello el procedimiento de acuerdo con la invención se ejecuta también en pequeñas empresas con medios simples.

30 Otra ventaja es que en el secado, por ejemplo en un secador de pala, el producto surge inmediatamente como producto fluido.

Es una ventaja particular usar materiales de desecho y productos secundarios, que surgen en el procesamiento de materiales que contienen polisacáridos. Estos pueden ser procesados directamente sin problema en el sitio, donde son generados. Mediante ello surge una eliminación de los materiales de desecho y productos secundarios, los polimerizados obtenidos de acuerdo con la invención son muy amigables con el medio ambiente.

35 En el uso con mejoradores de suelo, los polimerizados se pudren a lo largo del tiempo, sin embargo permanecen funcionales mientras pueden lograr su objetivo, por ejemplo para almacenar agua, por un par de años. Esto es válido también, cuando se usan rellenos con fertilizantes o agentes protectores de plantas y similares. En ese sentido, son muy adecuados también para la liberación controlada de agua y principios activos.

Son objetivo de la invención también polimerizados obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención.

40 En la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza una polimerización por radicales que entrecruzan, de una composición M de monómeros en presencia al menos una sustancia S que contiene celulosa.

La composición M de monómeros contiene uno o varios monómeros A, que exhiben un doble enlace etilénico que puede formar polímeros y al menos un grupo ácido que puede ser neutralizado o al menos un grupo que puede ser hidrolizado hasta dar un grupo ácido que puede ser neutralizado.

45 Los grupos ácidos de los monómeros A pueden ser por ejemplo grupo carboxilo, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Los grupos que pueden ser hidrolizados son sobre todo grupos nitrilo, grupos carboxamida y anhídrido de ácido carboxílico.

50 Por regla general los monómeros A son solubles en agua, es decir la solubilidad en agua a 23°C es típicamente de por lo menos 1 g/100 g de agua, preferiblemente por lo menos 5 g/100 g de agua, de modo particular preferiblemente por lo menos 25 g/100 g de agua, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 35 g/100 g

de agua.

Los monómeros A preferidos exhiben al menos uno, en particular uno o dos grupos ácidos que pueden ser neutralizados. Preferiblemente el al menos un grupo ácido que puede ser neutralizado de los monómeros A, es uno o dos grupos carboxilo. Los monómeros A particularmente preferidos exhiben un grupo carboxilo y un doble enlace etilénico.

5

En particular son monómeros A adecuados

- ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos de C, en lo que sigue ácidos mono carboxílicos monoetilénicamente insaturados C₃-C₈, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido etacrílico y sus mezclas;

10 - mezclas de al menos un ácido monocarboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado con uno o varios ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 8 átomos de C, en lo que sigue ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados, como ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, y sus mezclas.

15 Los monómeros A preferidos son elegidos de entre ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, en particular de entre ácido acrílico y ácido metacrílico, sus mezclas y mezclas de al menos un ácido monocarboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado como ácido acrílico o ácido metacrílico con uno o varios ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados como ácido itacónico.

En particular, los monómeros A son elegidos de entre ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, en especial de entre ácido acrílico y ácido metacrílico.

20 La fracción de ácido acrílico en la cantidad total de los monómeros A es en particular por lo menos 50 % molar, de modo particular preferiblemente por lo menos 90 % molar, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 95 % molar.

Aparte de los monómeros A, la composición de monómeros puede comprender monómeros monoetilénicamente insaturados (comonómeros B) diferentes de los monómeros A, que pueden formar copolímeros con los monómeros A.

25 Por regla general, los monómeros A son solubles en agua, es decir la solubilidad en agua a 23°C es típicamente de por lo menos 1 g/100 g de agua, preferiblemente por lo menos 5 g/100 g de agua, de modo particular preferiblemente por lo menos 25 g/100 g de agua, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 35 g/100 g de agua.

30 Son comonómeros B adecuados por ejemplo acrilamida, metacrilamida, hidroxietilacrilato, hidroxietilmetacrilato, dimetilaminoetilmetacrilato, dimetilaminoetilacrilato, dimetilaminopropilacrilato, dietilaminopropilacrilato, dimetilaminoetilmetacrilato y dietilaminoetilmetacrilato.

35 Por regla general, los comonómeros B no suman más de 49,95 % en peso, en particular no más de 19,9 % en peso y en especial no más de 9,8 % en peso, referido al peso total de la composición de monómeros, es decir referido a la cantidad total de monómero A + comonómero B + agente C de entrecruzamiento. De acuerdo con ello, la fracción de los monómeros A es por regla general al menos 50 % en peso, en particular al menos 80 % en peso y en especial al menos 90 % en peso, referida al peso total de la composición de monómeros, es decir referida a la cantidad total de monómero A + comonómero B + agente C de entrecruzamiento. En una forma especial de realización, la composición de monómeros no comprende comonómero B o comprende menos de 1 % en peso de comonómero B, referido al peso total de la composición de monómeros, es decir referido a la cantidad total de monómero A + comonómero B + agente C de entrecruzamiento.

40

Aparte de los monómeros A y el comonómero B dado el caso presente, la composición de monómeros comprende 0,05 a 10 % en peso o 0,1 a 10 % en peso, frecuentemente 0,05 a 1,5 % en peso o 0,1 a 1,5 % en peso, en particular 0,1 a 1 % en peso y en especial 0,2 a 0,8 % en peso, referido a la cantidad total de monómero A y el comonómero B dado el caso presente, de uno o varios agentes C de entrecruzamiento.

45 Como agentes de entrecruzamiento se usan básicamente todas las sustancias, que contienen por lo menos dos grupos etilénicamente insaturados o por lo menos un doble enlace etilénico y por lo menos un grupo funcional que reacciona con grupos ácidos o por lo menos dos grupos funcionales que reaccionan con grupos ácidos. La reacción de la funcionalidad puede incluir la formación de un enlace covalente o un enlace coordinado.

50 Los agentes C de entrecruzamiento son preferiblemente compuestos con por lo menos dos grupos que pueden formar polímeros, que pueden formar copolímeros por radicales en la red del polímero. Son agentes C de entrecruzamiento adecuados por ejemplo etilenglicoldimetacrilato, dietilenglicoldiacrilato, polietilenglicoldiacrilato,

alilmetacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, tetraaliloxietano, como se describen en el documento EP 530 438 A1, di- y triacrilatos, como se describen en los documentos EP 547 847 A1, EP 559 476 A1, EP 632 068 A1, WO 93/21237 A1, WO 2003/104299 A1, WO 2003/104300 A1, WO 2003/104301 A1 y DE 103 31 450 A1, acrilatos mixtos, que aparte de grupos acrilato contienen otros grupos etilénicamente insaturados, como se describen en los documentos DE 103 31 456 A1 y DE 103 55 401 A1, metilénbisacrilamida, metilénbismetacrilamida, o mezclas de agentes de entrecruzamiento, como se describen por ejemplo en los documentos DE 195 43 368 A1, DE 196 46 484 A1, WO 90/15830 A1 y WO 2002/32962 A2. Además, pueden usarse entre otros dialilacrilamida, trialilcitrato, aliléteres de di- y polioles y sus oxietilatos y aliléteres de aminas y sus sales, que exhiben por lo menos dos dobles enlaces etilénicos como por ejemplo triallilamina y cloruro de tetraalilamonio.

Son agentes C de entrecruzamiento preferido pentaeritroltrialiléter, tetraaliloxietano, metilénbisacrilamida, metilénbismetacrilamida, trimetilolpropanotriacrilato etoxilado 10 a 20 veces, trimetiloletanotriacrilato etoxilado 10 a 20 veces, de modo particularmente preferido trimetilolpropanotriacrilato etoxilado 15 veces, polietilenglicoldiacrilatos con 4 a 30 unidades de óxido de etileno en la cadena de polietilenglicol, trimetilolpropanotriacrilato, di- y triacrilatos de glicerina etoxilada 3 a 30 veces, de modo particularmente preferido di- y triacrilatos de glicerina etoxilada 10 a 20 veces, y triallilamina. Los polioles no completamente esterificados con ácido acrílico pueden estar presentes aquí también como productos de adición de Michael consigo mismos, mediante lo cual puede estar presentes también tetra-, penta- o superiores acrilatos. En una forma de realización particularmente preferida de la invención, se usa como agente C de entrecruzamiento, metilénbisacrilamida.

Aparte el monómero A, el comonómero B dado el caso presente y el agente C de entrecruzamiento, la composición de monómeros típicamente no incluye o incluye no más de 1 % en peso de compuestos etilénicamente insaturados, que son diferentes del monómero A, el comonómero B dado el caso presente y el agente C de entrecruzamiento. En otras palabras: el monómero A, el comonómero B dado el caso presente y el agente C de entrecruzamiento, forman en la polimerización el polimerizado.

De acuerdo con la invención, la polimerización de la composición de monómeros ocurre en presencia de al menos un material S de celulosa en forma de partículas, finamente dividido, que tiene unida lignina.

El material S de celulosa en forma de partículas, finamente dividido es usado típicamente en una cantidad, tal que la relación en peso de sustancia S a la composición M de monómeros, es decir a la cantidad total de monómero A + comonómero B dado el caso presente + agente C de entrecruzamiento, está en el intervalo de 1 : 9 a 9 : 1, preferiblemente en el intervalo de 2 : 8 a 8 : 2, en particular en el intervalo de 7 : 3 a 3 : 7. De este modo se alcanza una relación balanceada de capacidad de incorporación de agua y putrescibilidad/capacidad de acumulación biológica en el suelo. Se asume que bajo las condiciones de polimerización se alcanza un injerto particularmente eficiente del polimerizado formado por el monómero A, el comonómero B dado el caso usado y el agente C de entrecruzamiento, en la cadena de polisacáridos de la sustancia S.

Como sustancias S pueden usarse polisacáridos, materiales que contienen polisacáridos y derivados de polisacáridos de las más diversas procedencias. Entre estos se cuentan materiales naturales puros y derivados naturales como celulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, éter de celulosa, almidones, éteres de almidón, guar, quitina, quitosano, alginato de sodio, etc.

Las sustancias S preferidas no son solubles en agua, es decir la solubilidad en agua está por debajo de 1 g de por litro a 20°C.

La sustancia S es usada en forma de un material en forma de partícula, finamente dividida. Se entiende por finamente dividido que la partícula del material exhibe dimensiones de la partícula por debajo de 500 µm, en particular por debajo de 300 µm y en especial por debajo de 200 µm. De acuerdo con la invención, al menos 90 % en peso de las partículas exhiben dimensiones por debajo de 500 µm, de modo particularmente preferido por debajo de 300 µm y de modo muy particularmente preferido por debajo de 200 µm, por ejemplo en el intervalo de 1 a < 500 µm, en particular en el intervalo de 5 a < 300 µm y en especial en el intervalo de 10 a < 200 µm, determinado mediante análisis de cribado.

Las sustancias S usadas de acuerdo con la invención contienen celulosa o derivados de celulosa y se denominan en lo sucesivo también como materiales de celulosa. Los materiales de celulosa S usados de acuerdo con la invención contienen unida lignina y son denominados también como materiales de lignocelulosa. Entre ellos se cuentan sobre todo materiales de origen vegetal, como materiales finamente divididos a base de partes vegetales y de madera así como materiales industriales residuales, que contienen celulosa y lignina, por ejemplo material de rechazo de la producción de celulosa, así como sus mezclas con materiales de celulosa libres de lignina o pobres en lignina, en los que la fracción de materiales que contienen lignina suma preferiblemente al menos 50 % en peso, en particular al menos 60 % en peso, referida al peso total de la sustancia S. En formas de realización de la invención particularmente preferidas, los materiales que contienen lignina totalizan al menos 90 % en peso, referidos a la masa total de las sustancias S.

En formas de realización particularmente preferidas, los materiales de celulosa que contienen lignina son materiales residuales o productos secundarios vegetales o industriales, que surgen en el procesamiento y acondicionamiento de materiales vegetales, o son sus mezclas con materiales de celulosa libres de lignina o pobres en lignina, en los que la fracción de materiales residuales o productos secundarios totaliza preferiblemente al menos 50 % en peso, en particular al menos 60 % en peso, referido a la masa total de la sustancia S. En formas de realización muy particularmente preferida de la invención, los materiales residuales o productos secundarios preferidos de la invención totalizan al menos 90 % en peso, referido a la masa total de la sustancia S.

Son ejemplos de tales materiales residuales o productos secundarios vegetales o industriales, que surgen en el procesamiento y acondicionamiento de materiales vegetales, sin estar limitados por ello, polvo de cáñamo, polvo de lino, harina de aserradero, paja molida, harina de núcleo de oliva, harina de corteza de árboles, material de rechazo de producción de celulosa, cáscara de remolacha azucarera, residuos de caña de azúcar, cáscara de arroz, cáscara de cereales, así como producto de molienda de fibra de cáñamo, de lino, de caña de China, de coco, de yute de Java y de madera, en las que los materiales residuales o productos secundarios vegetales o industriales, están presentes en particular en forma de un material finamente dividido, el cual exhibe los tamaños de partícula indicados anteriormente. Son ejemplos de productos de celulosa pobres en lignina o libres de lignina, la celulosa pura o celulosa cruda.

En formas particularmente preferidas de realización de la invención, la sustancia S es un producto de rechazo de la producción de celulosa.

En formas de realización de la invención así mismo particularmente preferidas, la sustancia S es polvo de cáñamo o polvo de lino o una mezcla de ellos con celulosa pura o celulosa cruda, en la que la fracción de polvo de cáñamo o polvo de lino suma preferiblemente por lo menos 50 % en peso, en particular por lo menos 60 % en peso o por lo menos 90 % en peso, referida a la masa total de la sustancia S.

De acuerdo con la invención, la polimerización de la composición de monómero se realiza en un líquido acuoso. Entre los líquidos acuosos se cuentan, aparte de agua, también mezclas de solventes-agua, que pueden contener hasta 20 % en peso, referido al líquido acuoso, de solventes orgánicos miscibles con agua, por ejemplo alcoholes como metanol o etanol. Preferiblemente, como líquido acuoso está el agua, que contiene en particular menos de 5 % de solvente orgánico.

Mediante el uso de líquido acuoso, puede impartirse al sistema, es decir a la carga de reacción, una viscosidad inicial ventajosa para la ejecución de las reacciones, lo cual garantiza una consistencia pastosa. Típicamente, la viscosidad inicial está (determinada según DIN EN 2555-2000 por medio de un viscosímetro Brookfield a 23 °C para una rata de corte de $< 10 \text{ seg}^{-1}$) en el intervalo de 10 a 1000 mPa·s, en particular 20 a 300 mPa·s. Típicamente, la carga de reacción exhibe un efecto Kelvin, es decir una elevada viscosidad a baja rata de corte de $< 10 \text{ seg}^{-1}$ y una baja viscosidad para elevada rata de corte ($> 100 \text{ seg}^{-1}$).

Puede ajustarse de manera sencilla la consistencia pastosa de la carga de reacción antes de la polimerización, mediante la cantidad de materiales de entrada y el líquido acuoso. Preferiblemente la cantidad total de sustancia S y composición de monómero es 5 a 50 % en peso, en particular 10 a 30 % en peso, referida a la cantidad total de la carga de reacción, es decir referida a la cantidad total de sustancia S, composición de monómero y líquido acuoso. Preferiblemente la cantidad de sustancia S es de 3 a 30 % en peso, en particular 5 a 25 % en peso, referida a la cantidad total de la carga de reacción, es decir referida a la cantidad total de sustancia S, composición de monómero y líquido acuoso.

De acuerdo con la invención, la polimerización es ejecutada por radicales. Se conocen procedimientos para ello, según sus méritos. En relación con la presente invención, se remite a las divulgaciones en los documentos DE 36 13 207 A1 y el documento US 7.607.259 B2, aquí en particular al párrafo 2, filas 14 a 63.

Por regla general, con este propósito se añade un iniciador de polimerización a la carga de reacción y dado el caso se calienta la carga de reacción a la temperatura de polimerización. Como iniciadores de polimerización pueden usarse todos los compuestos que generan radicales bajo las condiciones de polimerización, por ejemplo iniciadores térmicos, iniciadores redox o fotoiniciadores. Se prefieren los iniciadores térmicos, en particular aquellos con un grupo peróxido, así como iniciadores redox. Son iniciadores térmicos adecuados en particular las sales de ácido peroxodisulfúrico como peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de potasio y peroxodisulfato de amonio. Son iniciadores redox adecuados todos los peróxidos en combinación con uno o varios agentes reductores. Son ejemplos de peróxidos el peróxido de hidrógeno y las sales mencionadas anteriormente del ácido peroxodisulfúrico. Son ejemplos de agentes reductores ácido ascórbico, bisulfito de sodio, sales de ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético así como sales del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, en particular las sales de sodio, así como mezclas de los agentes reductores. Son ejemplos de sistemas de iniciador redox peroxodisulfato de sodio/ácido ascórbico, peróxido de hidrógeno/ácido ascórbico, peroxodisulfato de sodio/bisulfito de sodio y peróxido de hidrógeno/bisulfito de sodio. En una forma de realización de la invención se usan mezclas de iniciadores térmicos e iniciadores redox,

como peroxodisulfato de sodio/peróxido de hidrógeno/ácido ascórbico. Como componente reductor se usa preferiblemente una mezcla de la sal de sodio de ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, la sal de disodio del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético y bisulfito de sodio (como Brüggolit® FF6M o Brüggolit® FF7, de modo alternativo BRUGGOLITE® FF6M o BRUGGOLITE® FF7 obtenible de L. Brüggemann KG, Salzstraße 131, 74076 Heilbronn, Alemania, www.brueggemann.com). En otra forma de realización se usa como iniciador un iniciador térmico, preferiblemente una sal de ácido peroxodisulfúrico, como peroxodisulfato de sodio.

La polimerización puede ser realizada en presencia de un semiéter de hidroquinona, como regulador/moderador. La carga de reacción contiene preferiblemente máximo 250 ppm en peso, preferiblemente máximo 130 ppm en peso, de modo particular preferiblemente máximo 70 ppm en peso de semiéter de hidroquinona, referido en cada caso al monómero A. En tanto se desee, el contenido de la composición de monómero en semiéter de hidroquinona está frecuentemente en al menos 10 ppm en peso, en particular por lo menos 30 ppm en peso, en especial en aproximadamente 50 ppm en peso, referida a la cantidad de monómero A. Por ejemplo, para la fabricación de la composición de monómero puede usarse un monómero A etilénicamente insaturado con un contenido correspondiente de semiéter de hidroquinona. Los semiéteres preferidos de hidroquinona son hidroquinonamonometiléter (MEHQ) y/o alfa tocoferol (vitamina E).

Para la polimerización se agregan conjuntamente los componentes de la carga de reacción, es decir la composición de monómero, la sustancia S y el líquido acuoso así como dado el caso, en tanto se desee, urea y a la mezcla se añade el iniciador de polimerización. En tanto sea necesario, se calienta entonces la mezcla hasta la temperatura de polimerización. Puede primero calentarse la mezcla de composición de monómero, sustancia S y líquido acuoso hasta la temperatura deseada de reacción y añadirse a ello el iniciador de polimerización. El orden de adición de la composición de monómero, sustancia S y líquido acuoso así como dado el caso urea, es de importancia secundaria menor.

La temperatura necesaria para la polimerización depende por naturaleza del iniciador usado y está típicamente en el intervalo de 20 a 100°C, frecuentemente en el intervalo de 60 a 100°C y en particular en el intervalo de 70 a 90°C.

Debido a la presencia de monómeros A ácidos, la mezcla de composición de monómero, sustancia S y líquido acuoso exhibe típicamente un valor de pH ácido. Por ello por regla general, la polimerización ocurre a un valor de pH < 6, frecuentemente a un valor de pH de máximo pH 5 o en particular a un valor de pH de máximo pH 4 o máximo pH 3,5. En particular, la polimerización ocurre a un valor de pH en el intervalo de pH 1 a pH 4, en especial a un valor de pH en el intervalo de pH 1 a pH 3,5.

La polimerización puede ser ejecutada como procedimiento en lote. Para ello, comúnmente se mezclan los componentes de la carga de reacción en un recipiente adecuado de polimerización, en el que preferiblemente se elige la cantidad de líquido acuoso de modo que la carga exhibe una consistencia pastosa. A esta mezcla se añade entonces el iniciador de polimerización y se calienta dado el caso a la temperatura de polimerización necesaria. Para ello, ha probado ser ventajoso que la mezcla de polimerización, que contiene el iniciador, no tiene que ser agitada. Más bien, la polimerización ocurre de manera uniforme y completa, sin que sea necesaria una costosa mezcla de la mezcla de polimerización, durante la polimerización.

La polimerización puede ser ejecutada también de manera continua. Para ello, comúnmente se alimenta una mezcla de los componentes de la carga de reacción a una zona de reacción que se encuentra a la temperatura de polimerización y en esta zona de reacción se alimenta el iniciador. Se elige la cantidad de líquido acuoso en la mezcla de los componentes de la carga de reacción, preferiblemente de modo que la mezcla exhibe una consistencia pastosa. La zona de reacción está equipada preferiblemente con dispositivos para la mezcla de los componentes. En una modificación preferida de la polimerización continua, la ejecución de la polimerización ocurre en un recipiente de reacción que puede calentarse, equipado con un tornillo sinfín rotativo, por ejemplo con un extrusor de sinfín que puede calentarse.

Para la realización de la polimerización no es necesaria una exclusión de oxígeno. En otras palabras, la polimerización puede ser realizada en presencia de oxígeno del aire, es decir bajo aire. La polimerización puede ser realizada también sin embargo bajo amplia exclusión de oxígeno, por ejemplo bajo gas inerte.

De acuerdo con la invención, la polimerización y/o la neutralización pueden ser realizadas en presencia de urea. La urea puede estar presente ya durante la polimerización o ser añadida en conexión con la polimerización preferiblemente antes o durante la saponificación.

Ha probado ser favorable cuando la urea está presente durante la neutralización. De esta forma se modela más simple el procesamiento, en especial la neutralización/saponificación. En particular, mediante la presencia de urea, se disminuyen desventajas, como ocurren en la neutralización/saponificación de la mezcla acuosa, por regla general ácida de polimerización, la ocurrencia de fases con mala capacidad para desmenuzarse, semisólidas de

tipo goma, o se facilita la ruptura y desmenuzamiento de tales fases.

En particular, se procede de modo que el polimerizado obtenido en la etapa i. es tratado con urea antes de o durante la neutralización en la etapa ii. Preferiblemente la polimerización no es realizada en presencia de urea.

5 Preferiblemente la urea es usada como solución, en particular como solución acuosa, en particular como solución concentrada, en especial como solución concentrada acuosa, por ejemplo con una concentración en el intervalo de 30 a 70 % en peso, en particular 40 a 60 % en peso, por ejemplo aproximadamente 50 % en peso.

10 Al respecto, por regla general se elige la cantidad de urea de modo que la cantidad total de urea está en el intervalo de 1 a 20 % en peso, frecuentemente en el intervalo de 3 a 15 % en peso y en particular en el intervalo de 5 a 10 % en peso, referida a la carga de reacción, es decir referida a la cantidad total de composición de monómero, líquido acuoso, o referida a la cantidad total del producto de polimerización obtenido en la etapa i), antes de la separación de posibles cantidades de líquido. Referida a la cantidad total de composición de monómero y sustancia S, la cantidad de urea esta preferiblemente en el intervalo de 5 a 60 % en peso, en particular 10 a 50 % en peso, en especial 15 a 45 % en peso,

15 De acuerdo con la invención, en la etapa ii. se somete al polimerizado obtenido en la etapa i. a una neutralización o una saponificación, en las que de modo correspondiente al tipo de monómero A tiene lugar una neutralización o saponificación al menos parcial de los grupos funcionales ácidos o saponificables de los monómeros.

Para la neutralización/saponificación se traza por regla general el polimerizado obtenido en la etapa i., con una base adecuada para la neutralización o saponificación. Son bases típicas los álcalis como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio así como amoníaco.

20 Por regla general, se usa la base en forma de una solución, en particular una solución acuosa, por ejemplo en forma de amoníaco concentrado o en forma de una solución acuosa concentrada de hidróxido de metal alcalino, por ejemplo en forma de una solución al 20 a 70 % en peso, en particular una solución al 40 a 60 % en peso.

25 La cantidad de base es elegida de modo que se garantiza una neutralización/saponificación por lo menos parcial de los grupos que pueden ser neutralizados/saponificados en los monómeros A que están copolimerizados en el polimerizado. Preferiblemente se elige la cantidad de bases de modo que al menos teóricamente se garantiza una neutralización/saponificación de al menos 25 %, en particular de al menos 50 %, en especial al menos 60 % o completa, es decir preferiblemente la cantidad de base es elegida de modo que el equivalente de bases totaliza al menos 25 % molar, en particular al menos 50 % molar, en especial al menos 60 % molar, referida a los grupos funcionales que pueden ser neutralizados/saponificados en los monómeros A copolimerizados.

30 La neutralización/saponificación puede ocurrir inmediatamente antes, simultáneamente o a continuación de la adición de urea y ocurre en todo caso en conexión con la polimerización.

En una forma preferida de realización, la neutralización ocurre por adición de la base, preferiblemente en forma de una solución, en particular una solución acuosa, al producto acuoso de polimerización, que dado el caso ya contiene urea.

35 La neutralización puede ser ejecutada por adición de más agua o uno o varios solventes orgánicos miscibles con agua, por ejemplo un alcohol C₁-C₄, en especial metanol o etanol.

Por regla general, la neutralización ocurre por mezcla de los componentes, preferiblemente bajo fuerte cizallamiento, en el que el polimerizado surge en forma de partículas de un gel hinchado.

40 Para la producción del polimerizado, típicamente a continuación de la neutralización se separa el polimerizado neutralizado del líquido acuoso y de los componentes del líquido dado el caso incorporados para la neutralización y/o con urea, por ejemplo mediante centrifugación o filtración, y subsiguiente secado.

45 El secado puede ocurrir de manera de por sí conocida, por ejemplo en secadores adecuados, por ejemplo en cámaras de secado, secadores de pala, secadores de banda o secadores de rodillos. Preferiblemente el secado es conducido hasta el contenido de humedad (agua y dado el caso solvente) no mayor a 20 % en peso, en particular no mayor a 10 % en peso, por ejemplo hasta un contenido residual de humedad de 0,5 a 20 % en peso, en particular 1 a 15 % en peso, en especial 1 a 10 % en peso.

50 El polimerizado seco puede ser molido y clasificado. Para la molienda pueden usarse comúnmente molinos de rodillos de una o varias etapas, preferiblemente molinos de rodillos de dos o tres etapas, molinos de clavijas, molino de martillos o molinos de biela oscilante. Los grumos de gel de tamaño grande, frecuentemente no secos en el interior tienen la elasticidad de la goma, y pueden conducir a problemas en la molienda y por ello son separados preferiblemente antes de la molienda, lo cual puede ocurrir de manera simple mediante clasificación al viento o en

criba ("criba protectora" para el molino). La abertura de malla de la criba es elegida considerando el molino usado de modo que, en tanto sea posible, no ocurre perturbación por partículas con elasticidad de goma, de tamaño grande.

De este modo se obtiene el polimerizado en forma de un granulado, en particular un granulado con fluidez.

5 El polimerizado obtenible de acuerdo con la invención está constituido por los monómeros polimerizados de la composición M de monómero y de la sustancia S usados en la polimerización y contiene además al menos una parte de la urea presente en la polimerización o bien neutralización/saponificación. La relación en peso de monómeros M polimerizados y la sustancia S corresponde al respecto de manera amplia a las cantidades de uso y está por ello en el intervalo de 1 : 9 a 9 : 1, preferiblemente en el intervalo de 2 : 8 a 8 : 2 y en particular en el
10 intervalo de 7 : 3 a 3 : 7, en los que para el cálculo de esta relación, la fracción del polimerizado proveniente de los monómeros A se basa en las formas ácida o bien saponificable usadas. Los monómeros polimerizados forman al respecto una matriz, en la cual está presente la sustancia S en forma finamente distribuida.

Sin estar unidos a una teoría, se asume que bajo las condiciones de polimerización, sobre las cadenas de polisacáridos ocurre un injerto eficiente de la red de polímero que se forma en la polimerización de los monómeros.

15 En los polimerizados obtenibles de acuerdo con la invención, los grupos que pueden ser neutralizados o saponificados están presentes como grupos carboxilato, al menos parcialmente en forma de grupos ácidos neutralizados, es decir en forma de grupos aniónicos, por ejemplo en el caso de grupos ácido carboxílico o de grupos saponificables hasta ácido carboxílico (como por ejemplo grupos nitrilo). Por regla general, la fracción en el polimerizado de grupos ácidos neutralizados es de al menos 25 % molar, en particular al menos 50 % molar, en
20 especial al menos 60 % molar, referida a la cantidad total de todos los grupos funcionales que pueden ser neutralizados/saponificados en los monómeros A copolimerizados.

Los polimerizados obtenibles de acuerdo con la invención se distinguen por una buena capacidad de incorporación de agua y un buen poder de retención de agua. Por regla general la capacidad de incorporación del agua es de al menos 50 g, en particular al menos 200 g de y en especial al menos 300 g de por g de polimerizado, calculado
25 como materia seca en horno (ATRO). Frecuentemente la capacidad de incorporación de agua está en el intervalo de 50 a 800 g de por g de polimerizado (ATRO). La capacidad de incorporación de agua indicada aquí es la cantidad de agua de grifo de dureza $dH^\circ = 4$, que incorpora el polimerizado a 22°C. La capacidad de incorporación de agua puede ser determinada de manera de por sí conocida, por ejemplo como capacidad de retención centrífuga, en analogía al método de prueba estándar número WSP 241.5-02 "Centrifuge retention capacity" como
30 se describe en: "Standard Test Methods for the Nonwovens Industry", edición 2005, editada conjuntamente por "Worldwide Strategic Partners" EDANA (European Disposables and Nonwovens Association, Avenue Eugene Plasky, 157, 1030 Bruselas, Bélgica, www.edana.org) y INDA (Association of the Nonwoven Fabrics Industry, 1100 Crescent Green, oficina 115, Cary, Carolina del Norte 27518, EEUU, www.inda.org).

Respecto a la aplicación, preferiblemente se prepara el polimerizado en forma de un granulado con capacidad para
35 fluir. En tales granulados, el promedio de tamaño de partícula de la partícula de polimerizado es en general por lo menos 200 μm , preferiblemente por lo menos 250 μm y en forma más preferida por lo menos 300 μm así como un general como máximo 2000 μm , en particular máximo 1500 μm y en especial máximo 1000 μm . La fracción de partículas con un tamaño de partícula de por lo menos 150 μm es en general de por lo menos 90 % en peso, preferiblemente por lo menos 95 % en peso y de forma en particular más preferida por lo menos 98 % en peso. La
40 fracción de partículas con un tamaño de partícula de máximo 3000 μm , es en general de por lo menos 90 % en peso, preferiblemente por lo menos 95 % en peso y en forma en particular más preferida por lo menos 98 % en peso. La distribución de tamaño de partículas y el promedio de tamaño de partícula de los granulados pueden ser determinados según el método estándar de prueba Nr. WSP 220.2-05 "Partikel size distribution".

Debido a su propiedad de ligar y almacenar grandes cantidades de agua con simultánea elevada putrescibilidad, los
45 polimerizados de acuerdo con la invención son adecuados para una multiplicidad de aplicaciones, que son asimismo objetivo de la invención.

Los polimerizados de acuerdo con la invención pueden ser usados de manera ventajosa para la liberación controlada de líquidos, en particular agua y soluciones acuosas, dispersiones y emulsiones.

En particular, los polimerizados de acuerdo con la invención son adecuados para el mejoramiento de calidades del
50 suelo, en particular cultivo comercial de plantas. Para el mejoramiento de la calidad del suelo, típicamente los polimerizados de acuerdo con la invención son incorporados en cantidades de aplicación de 1 a 1000 kg/ha, en particular en una cantidad de 1 a 25 kg/h en la superficie del suelo o en una cantidad de 0,1 a 100 kg/tonelada de masa de suelo. En esta relación, los polimerizados de acuerdo con la invención son adecuados para el mejoramiento de la calidad de humus, tierra para jardinería, suelo de praderas, suelos para césped y suelos de
55 bosque, o de tierras de cultivo o superficies para cultivo. En especial, los polimerizados de acuerdo con la invención

son adecuados para la retención y almacenamiento de humedad en superficies de cultivo para las plantas de cultivo. Los polimerizados de acuerdo con la invención son adecuados además de manera particular para la producción de suelos para cultivo y para cultivar de nuevo superficies infértiles.

5 Además, los polimerizados de acuerdo con la invención pueden ser usados como aditivos para suelos para la reducción de producción de polvo, por ejemplo en picaderos. Además, los polimerizados de acuerdo con la invención pueden ser usados como aglutinantes para refuerzo del verde en márgenes de calles, laderas, vías y lugares y techos verdes. Los polimerizados de acuerdo con la invención pueden ser usados en establos para animales para ligar los excrementos de animales y los olores desagradables.

10 Los polimerizados de acuerdo con la invención pueden además ser usados como sustancias soporte para los agentes mejoradores de la estructura del suelo, como sustancias soporte para agentes que sueltan el suelo, como sustancias soporte para sustancias biológicamente activas y principios activos, como agentes protectores de plantas, minerales, fertilizantes en particular para la liberación controlada de estas sustancias.

Otro objetivo de la invención es el uso de los polimerizados de acuerdo con la invención como aditivos para agentes extintores en la lucha contra el fuego.

15 Otro objetivo de la invención es el uso de los polimerizados de acuerdo con la invención para la fabricación de macetas que pueden podrirse o disolverse para flores o plantas, así como el uso de los polimerizados de acuerdo con la invención como sustratos de plantas.

I. Ejemplos de fabricación

Ejemplo 1:

20 Se mezclaron bien 600 g de material de rechazo libre de lignina soluble (material residual de madera, que surge en la producción de celulosa para papel), 870 g de ácido acrílico, 6 litros de agua completamente desmineralizada, 6,45 g de metilbisacrilamida, 1,5 g de persulfato de amonio, hasta dar un puré y se llenó en un cubo de 10 litros. Se colocó el cubo en un baño de agua con temperatura estable controlada a 85° C. Después de aproximadamente 25 2 horas, la masa alcanzó una temperatura de 78 °C. La masa era entonces sólida. Se dejó la mezcla de polimerización manteniendo la temperatura del baño por 1 h más. Se retiró fácilmente del cubo la mezcla de polimerización gomosa, ligeramente adherente, en una pieza.

Rendimiento total 6,62 kg.

30 Para la subsiguiente neutralización se desmenuzó primero la torta de goma, se le añadieron entonces 18 litros de metanol y se mezcla bien. Surgió un puré espeso. Después se añadieron 675 g de una solución acuosa de KOH al 50 % en peso y 728 g de una solución acuosa de urea al 50 % en peso con 3 litros de metanol y se mezcló completamente la totalidad por aproximadamente 15 min, vigorosamente. El producto coaguló inmediatamente por adición de solución de urea hasta dar una masa gomosa, la cual sin embargo se desintegró muy rápidamente hasta dar un producto granuloso. Una vez el valor de pH estuvo en 6 a 7, se agitó por 15 min, se separó por filtración el sonido obtenido y se le secó el vacío a 55 °C.

35 El sólido con capacidad de fluir marrón claro, así obtenido mostró a 22 °C una capacidad de incorporación de agua de hasta 550 g de agua de grifo con $dH^{\circ} = 4$ por g de materia seca.

Ejemplo 2

40 Se mezclaron de manera completa vigorosamente 30 g de polvo de lino, 10 g de celulosa cruda, 58 g de ácido acrílico, 0,43 g de metilbisacrilamida, 0,1 g de persulfato de amonio, 370 ml de agua completamente desmineralizada y 48 g de una solución acuosa de urea al 50 % en peso y 0,4 g de humectante comercial corriente para fibras textiles, por ejemplo un Triumph-Netzer (Contriapon® S de la compañía Zschimmer & Schwarz, 09218 Burgstädt). Se añadió esta mezcla pastosa a un cubo de 1 litro de polietileno. Se colocó el cubo en un baño de agua con temperatura constante controlada a 85 °C. Después de aproximadamente 1 hora, la mezcla de reacción alcanzó ya la temperatura máxima de 71 °C. Se dejó la mezcla de polimerización manteniendo la temperatura del 45 baño por 1 h más. A continuación se retiró del cubo la mezcla de polimerización gomosa, ligeramente adherente, en una pieza.

Rendimiento 509,1 g.

50 Ahora se añadió la torta gomosa 1 litro de metanol y se desmenuzó con un Ultra-Turrax. Surgió un puré marrón, espeso, al cual bajo agitación vigorosa constante se añadió una solución de 250 ml de metanol y 45,1 g de una solución acuosa de KOH al 50 % en peso. Por la adición se formó de inmediato un grumo duro, el cual sin embargo por agitación vigorosa se desintegró muy rápidamente en una masa granulosa. Después de 10 min se terminó el

tratamiento. Se separó por filtración el producto obtenido y se secó bajo las condiciones indicadas para el ejemplo 1. La capacidad de incorporación de agua del producto para agua de grifo de dH 4° fue de 400 g/g de producto a 22 °C.

Ejemplo 3

- 5 Se mezclaron vigorosamente 160 g de celulosa molida ARBOCEL BC 1000 de la compañía Rettenmeier, 240 g de ácido acrílico, 1600 g de agua totalmente desmineralizada, 1,72 g de metilbisacrilamida, 0,4 g de persulfato de amonio, hasta dar un puré homogéneo, se vertieron en un cubo de tamaño mediano y se colocó este en un baño de agua a 87 °C. Después de aproximadamente 2 horas, la mezcla de reacción alcanzó la temperatura máxima de 91°C. Se dejó reaccionar adicionalmente por 1 más a temperatura del baño de 87 °C, en lo que la temperatura de la masa del contenido del cubo bajó nuevamente a 84 °C. A continuación se retiró del cubo la torta de producto gomosa, ligeramente adherente, en una pieza.

Rendimiento 1937,2 g.

- 15 Ahora se añadieron a la torta gomosa 3,5 litros de metanol y se la desmenuzó con un aparato Ultra-Turrax. Surgió un puré blanco, espeso, al cual bajo agitación vigorosa constante se añadió una solución de 1000 ml de metanol, 186,7 g de una solución acuosa de KOH al 50 % en peso y 200g una solución acuosa de urea al 50 % en peso. Por la adición se formó de inmediato un grumo duro, el cual sin embargo por agitación vigorosa se desintegró muy rápidamente en una masa granulosa. Después de 10 min se terminó el tratamiento. Se separó por filtración el producto obtenido y se secó bajo las condiciones indicadas para el ejemplo 1. La capacidad de incorporación de agua del producto para agua de grifo de dH 4° fue de 400 g/g de producto a 22 °C

20 II. Investigación de la capacidad de degradación biológica

Se probaron los siguientes productos:

Polimerizado del ejemplo 1

Superabsorbente comercial a base de ácido poliacrílico entrecruzado (Luquasorb 1280 BASF SE)

- 25 Para la investigación de la capacidad de degradación se investigó la mineralización C de los polimerizados en tres suelos en microcosmos sobre la duración de 271 días a 20 °C. Como sustancia de referencia sirvió la paja. Después de 271 días se detectó para la paja en la mitad del suelo 62 % del carbono como CO₂, 33 % en el caso del polimerizado del ejemplo 1 y 6 % para el superabsorbente comercial. Puesto que para la paja y los polimerizados, después de fuerte mineralización inicial, luego de 90 días la mineralización C pasó a un incremento lineal, se realizó extrapolación de los datos de mineralización. La extrapolación para los dos años dio como resultado tasas de degradación para paja de 92 %, para el polimerizado del ejemplo 1 de 51 % y para superabsorbente comercial de 17 %. Después de la corrección de la mineralización para una temperatura promedio anual de un suelo de 10 °C, se calcularon entonces tasas de mineralización para el polimerizado del ejemplo 1 de 20 % y para el superabsorbente comercial de escasamente 7 % por encima de dos años.

30 III. Investigación del efecto mejorador de suelo

- 35 Se probaron los siguientes productos:

Polimerizado del ejemplo 2

Polimerizado comercial en forma de una sal de potasio de un copolímero de ácido acrílico-acrilamida, injerto sobre almidón (Zeba® Farm de la compañía Absorbent Technologies, Inc. Beaverton, Oregon 97008)

- 40 Superabsorbente comercial a base de ácido poliacrílico entrecruzado parcialmente neutralizado (Luquasorb® 1280 BASF SE)

La investigación ocurrió a campo abierto en una superficie arable en Italia media en un suelo arenoso. Los respectivos productos fueron incorporados en el suelo en una cantidad de aplicación de 20 kg/ha. En los suelos así tratados se plantaron el 27 de julio de 2012 plantas de semillero de tomate (150 plantas de semillero/ 40 m²). Se irrigó un campo de prueba al 100 %, otro campo de prueba se irrigó al 50 %.

- 45 Durante la duración del ensayo, es decir hasta la cosecha el 1 de octubre de 2012, se evaluó visualmente el vigor de la planta (salud de la planta) mediante la altura de crecimiento, intensidad del color verde de la planta, número de hojas y ataque de enfermedades y se calificó sobre una escala de 0 a 10, en la que 0 significaba un vigor particularmente malo y 10 significa un vigor particularmente bueno. Además se determinó la cantidad de tomates cosechados. En las siguientes tablas 1 y 2 se indican los resultados.

ES 2 624 145 T3

Tabla 1: Vigor de la planta

	Vigor/irrigación al 100 %	Vigor / irrigación al 50 %
Ninguna adición	5	5
Luqasorb® 1280	5,3	6,7
Zeba®Farm	6,3	6,7
Polimerizado del ejemplo 2	7,0	8,3

Tabla 2: rendimiento de la cosecha

	Rendimiento/irrigación al 100 % [kg/ha]	Rendimiento/ irrigación al 50 % [kg/ha]
Ninguna adición	4035	1496
Luqasorb® 1280	6695	10059
Zeba®Farm	8356	7470
Polimerizado del ejemplo 2	9010	11297

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de polimerizados que son adecuados para incorporar y almacenar líquidos acuosos, el cual comprende las siguientes etapas:

i. polimerización que entrecruza por radicales, de una composición M de monómeros, que comprende

5 a) al menos un monómero A, que es elegido de entre ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, sus mezclas y mezclas de al menos un ácido monocarboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado con uno o varios ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados,

b) dado el caso uno o varios comonómeros B diferentes de los monómeros A, que exhiben un doble enlace etilénico, y

10 c) 0,05 a 10 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros A y B, de al menos un agente C de entrecruzamiento

en presencia de al menos un material S de celulosa en forma de partículas, finamente dividido, que contiene unida lignina, en un líquido acuoso, en la que la relación en peso de la composición M de monómeros a la sustancia S está en el intervalo de 9 : 1 a 1 : 9; y

15 ii. neutralización al menos parcial de los grupos ácidos en el polimerizado obtenido en la etapa i.;

en la que la polimerización y/o la neutralización son ejecutadas en presencia de urea y al menos 90 % en peso de las partículas del material de celulosa en forma de partículas exhibe dimensiones en el intervalo de 1 µm a < 500 µm, determinado por análisis de cribado.

20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polimerizado obtenido en la etapa i. es tratado con urea en la etapa ii. antes o durante la neutralización o hidrólisis.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad total de urea es 1 a 20 % en peso, referida a la cantidad total de composición M de monómeros, sustancia S y líquido acuoso.

25 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de celulosa es elegido hasta al menos 50 % en peso, referido a la cantidad total de sustancia S, de entre polvo de cáñamo, polvo de lino, harina de aserradero, paja molida, harina de núcleo de oliva, harina de corteza de árboles, material de rechazo de producción de celulosa, cáscara de remolacha azucarera, residuos de caña de azúcar, cáscara de arroz, cáscara de cereales, así como producto de molienda de fibra de cáñamo, de lino, de caña de China, de coco, de yute de Java y de madera.

30 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos 90 % en peso de las partículas de material de celulosa en forma de partículas exhibe dimensiones en el intervalo de 5 a < 300 µm, determinado mediante análisis de cribado.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que los monómeros A totalizan al menos 50 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros en la composición de monómeros y en particular comprenden hasta al menos 50 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros A, de ácido acrílico.

35 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente C de entrecruzamiento es elegido de entre monómeros insaturados que exhiben al menos 2 dobles enlaces etilénicamente insaturados.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la polimerización es ejecutada bajo atmósfera que contiene oxígeno, en particular bajo aire, preferiblemente bajo presión atmosférica.

40 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que al comienzo de la polimerización se ajusta una viscosidad de la carga de reacción, determinada según DIN EN 2555-2000 por medio de un viscosímetro Brookfield a 23 °C, para una pendiente de corte de < 10 seg⁻¹, en el intervalo de 10 a 1000 mPa.s.

45 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la polimerización es ejecutada a un valor de pH por debajo de 6.

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que a continuación de la neutralización, el polimerizado es separado del líquido acuoso y secado.

12. Un polimerizado adecuado para la incorporación y almacenamiento de líquidos acuosos, obtenible mediante un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes.
13. Polimerizado de acuerdo con la reivindicación 12, que exhibe de acuerdo con la reivindicación una capacidad de incorporación de agua de 50 a 800 g por g de polimerizado, calculado como materia seca en horno, en particular 200 a 800 g por g de polimerizado, calculado como materia seca en horno, y en especial 300 a 600 g por g de polimerizado, calculado como materia seca en horno.
14. Polimerizado de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, en forma de un granulado con capacidad para fluir.
15. Uso de polimerizados de acuerdo con las reivindicaciones 12, 13 o 14 para uno de los siguientes propósitos:
- a) Para el mejoramiento de calidades del suelo de tierra para plantar, tierra para jardinería, tierra para praderas, tierra para césped, tierra para bosque, o tierra de campo, así como para la producción de suelos para cultivo y para cultivar nuevamente superficies infértiles;
- b) para la retención y almacenamiento de humedad en superficies de cultivo para plantas de cultivo;
- c) para el mejoramiento como sustancia soporte para agentes que mejoran la estructura del suelo, agentes que sueltan el suelo, sustancias con actividad biológica, principios activos como agentes protectores para las plantas, minerales, fertilizantes, en particular para la liberación controlada de principios activos, minerales y fertilizantes;
- d) como agentes aditivos para el suelo para la reducción en la formación de polvo de picaderos, en establos animales para ligar excrementos animales y/u olores desagradables o como aglutinante para la fijación del verde en márgenes de calles, laderas, vías y lugares y techos verdes o como aditivo para agentes extintores en la lucha contra el fuego;
- e) para la liberación controlada de líquidos acuosos, en particular agua y soluciones, dispersiones y emulsiones acuosas;
- f) para la fabricación de macetas que pueden pudrirse o disolverse, para flores o plantas.