

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 038**

51 Int. Cl.:

**A61L 15/60** (2006.01)

**A61F 13/02** (2006.01)

**C08B 15/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2014 PCT/IB2014/058934**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO14125418**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2014 E 14710982 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2956178**

54 Título: **Hidrogel superabsorbentes biodegradables**

30 Prioridad:

**14.02.2013 IT RM20130088**

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

**16.07.2018**

73 Titular/es:

**JABER INNOVATION S.R.L. (100.0%)  
Via Calcutta 8  
00144 Rome, IT**

72 Inventor/es:

**COMETA, STEFANIA;  
MILESI, DOMENICO y  
IANNACCONE, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 676 038 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**

Hidrogeles superabsorbentes biodegradables

5 La presente invención se refiere a hidrogeles superabsorbentes biodegradables basados en polímeros naturales y a métodos para fabricarlos. Estos hidrogeles pueden emplearse en productos higiénicos, en el sector del envasado de productos alimenticios y en productos médicos.

Estado de la técnica anterior

10 Los hidrogeles poliméricos son materiales compuestos que absorben una gran cantidad de líquido con respecto a su masa, que consiste en una red de polímero sólido y una fase acuosa intersticial. En particular, los hidrogeles capaces de absorber una cantidad de agua superior al 95 % de su peso total se denominan "superabsorbentes". Los hidrogeles a menudo se definen como sistemas de dos componentes, que consisten en cadenas poliméricas reticuladas y agua; estos sistemas son capaces de absorber y retener en su interior altas cantidades de solución acuosa debido a la presencia, en las cadenas poliméricas, de grupos básicos o ácidos que fomentan la hidratación de las regiones internas.

20 El proceso de reticulación del polímero en solución, que da lugar a la formación de compartimentos (poros) hinchados de agua permanentes y, por lo tanto, a la formación del hidrogel real, no es espontáneo sino que puede desencadenarse por agentes externos. Hay dos métodos principales de reticulación: reticulación física y reticulación química. La reticulación física consiste en ajustar parámetros tales como la temperatura, presión, volumen, fuerza iónica de la solución para desencadenar procesos de gelificación a través de la creación, por ejemplo, de interacciones iónicas e hidrofóbicas; estos procedimientos (algunos de los cuales son difíciles de llevar a cabo) son muy convenientes, ya que permiten la reticulación sin la adición de agentes químicos (enlazadores), garantizando la integridad de las sustancias que se incorporan dentro del hidrogel.

30 Uno de los inconvenientes presentados por los hidrogeles físicos, a menudo denominados en la bibliografía como hidrogeles reversibles, es la presencia de un alto grado de falta de homogeneidad debido a la formación, entre las cadenas de polímeros, de dominios creados siguiendo las interacciones hidrofóbicas o iónicas. Los métodos físicos más utilizados son reticulación por adición de iones, cristalización y reticulación mediante puentes de hidrógeno. La reticulación química de un hidrogel consiste en la creación de enlaces covalentes entre cadenas de polímeros; las técnicas más utilizadas, además de las reacciones inducidas por reactivos químicos, son la irradiación gamma y la irradiación UV, que garantizan tiempos cortos de reticulación y resultan especialmente convenientes ya que evitan el uso de reactivos adicionales y confieren propiedades hidrodinámicas óptimas para numerosas aplicaciones. La diferencia sustancial entre los hidrogeles químicos y los físicos (los geles comunes) reside en su comportamiento en presencia de soluciones acuosas: en el caso de los geles comunes, dada la ausencia de enlaces fuertes entre las cadenas, se tiene una solubilización completa en el agua, mientras que los hidrogeles químicos son insolubles debido a los enlaces covalentes existentes.

40 En el caso de los hidrogeles químicos, su comportamiento en solución acuosa resulta muy interesante ya que la estructura reticulada se presta a incorporar/liberar grandes cantidades de solución a través de procesos difusivos (hinchamiento de hidrogel); la cantidad de solución difusa dependerá del número y tamaño promedio de los poros y de cómo están interconectados dichos compartimentos.

45 Dichas características son difícilmente cuantificables con precisión; los métodos más utilizados para tener una estimación de las características geométricas de los poros consisten en seguir los procesos de difusión de sondas con un peso molecular o un tamaño bien definidos dentro de la matriz. De hecho, las características de difusión de dichos procesos (tiempos característicos, cantidad de moléculas incorporadas, etc.), combinados con las características hidrofílicas o hidrofóbicas de las sondas, pueden proporcionar información valiosa sobre el entorno interno del hidrogel.

50 Polímeros altamente absorbentes, comúnmente definidos como "polímeros superabsorbentes" (PSA), son estructuras hidrofílicas tridimensionales capaces de absorber cantidades de agua de 10 hasta 1000 veces su peso seco. Se emplean ampliamente en diversos campos, como en los de higiene-salud, alimentos, biomedicina, cosmética y en la agricultura. Una característica fundamental que deben poseer estos PSA, además de las propiedades de alta absorción, es la ausencia de productos o subproductos que sean tóxicos, o de alguna manera irritantes cuando entren en contacto con sistemas biológicos, cuando el empleo de PSA de produzca en el campo de los productos de higiene personal o en el sector alimentario o farmacéutico.

60 A pesar de que estos requisitos se satisfacen en su mayor parte con los PSA comunes basados en compuestos poliacrílicos, hoy en día se plantea el problema cada vez más acuciante del uso de materiales biodegradables, sin embargo con la eficiencia adecuada en la absorción de líquidos. La preferencia expresada por el consumidor para productos ecológicos, al menos en el sector de productos desechables, sigue siendo una demanda insatisfecha. En este escenario, la investigación de PSA alternativos a los comerciales, que sean capaces de conjugar altos rendimientos, en términos de absorción y retención de fluidos, con seguridad total de las materias primas empleadas

y la posibilidad de ser desechados o reciclados fácilmente, sin acumular en el medio ambiente representa una meta muy buscada tanto en el sector de la investigación académica como industrial.

El uso de carboximetilcelulosa sódica (CMCNa) junto con hidroxietilcelulosa (HEC) para la síntesis de PSA biodegradables fue propuesto por primera vez en 1990 por Anbergen y Oppermann [1], que utilizaron dimetilsulfona como agente de reticulación (reticulante).

Posteriormente, se emplearon otros agentes de reticulación tales como epiclorhidrina, diepóxidos, carbodiimidas, etc. [2]. Sin embargo, todos los agentes de reticulación mencionados anteriormente implican el inconveniente de ser potencial o declaradamente tóxicos, o de producir subproductos de reacción tóxicos. La Solicitud de patente de EE.UU. 2008/082068 describe un artículo absorbente, como un pañal, que comprende un material superabsorbente.

El material superabsorbente se obtiene por reticulación de una solución acuosa de CMC al 4,5 % en p/p en presencia de acetato de aluminio en una concentración del 1,5 % de CMC. El pH de la solución se ajusta a 7,7 usando NaOH. La reticulación se realiza a temperatura ambiente durante 50 minutos y luego la suspensión se filtra y se seca en un horno a 76 °C durante 50 minutos. El acetato de aluminio se estabiliza mediante una cantidad no desvelada de ácido bórico. La Solicitud de patente PCT WO2012170682 [3] describe el uso de ácidos policarboxílicos, como, por ejemplo, ácido cítrico, para obtener una reticulación de cadenas de derivados de celulosa (en particular carboximetilcelulosa sódica, CMCNa e hidroxietilcelulosa, HEC), desarrollando un hidrogel altamente absorbente, cuyas prestaciones se mejoran después un proceso de secado por inversión de fase en acetona. Dicho material, aunque notablemente atractivo desde el punto de vista de las materias primas empleadas y el rendimiento del producto, implica aspectos de criticidad desde el punto de vista de su aplicación, sobre todo cuando se considera su producción a gran escala. En particular, se pueden identificar los siguientes inconvenientes:

1) el uso de agentes de reticulación como el ácido cítrico o similares, como los ácidos orgánicos bi-, tri- o tetracarboxílicos, no permite una determinación precisa del grado de reticulación, ni una investigación cualitativa a través de técnicas analíticas convencionales (de tipo FT-IR, XPS, SEM-EDX, etc.), dada la similitud de los grupos funcionales presentes en el agente de reticulación con los presentes en el sustrato a reticular. Por lo tanto, no es posible una caracterización precisa del producto obtenido.

2) la producción de dichos materiales ocurre por disolución del sustrato celulósico en agua, en concentraciones diluidas. A partir de dichas soluciones, el disolvente debe eliminarse necesariamente mediante un proceso de evaporación previa, en condiciones suaves (a temperatura ambiente). Esta etapa de reacción, necesaria para que pueda tener lugar la siguiente etapa (es decir, la reticulación real), donde es estrictamente necesario eliminar el agua para que pueda tener lugar la esterificación, requiere tiempos bastante largos y cantidades notables de energía para evaporar todo el agua;

3) el proceso de inversión de fase en disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición, para poder realizar el secado del producto previamente hinchado con agua, requiere cantidades notables de disolventes, con problemas medioambientales, así como problemas de eficacia del proceso a una gran escala.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar hidrogeles superabsorbentes que sean hipoadérgicos, biodegradables, que procedan de fuentes renovables y que resuelvan los inconvenientes mencionados anteriormente.

#### Sumario de la invención

La solución propuesta en la siguiente invención es un método para fabricar polímeros superabsorbentes que comprende las siguientes etapas: a) preparar una solución acuosa a pH igual o mayor a 7,5 que comprende alquilcelulosa y al menos un agente de reticulación, en la que dicha alquilcelulosa tiene una concentración en peso entre el 2 y el 10 % y en el que dicho agente de reticulación se selecciona entre ácido bórico, ácido borónico, bórax o un éster de los mismos en una concentración entre el 2 y el 8 % de dicha alquilcelulosa; b) realizar la reacción de reticulación obteniendo un gel; c) secar el gel. El método de la presente invención y los polímeros superabsorbentes que se pueden obtener con dicho método implican numerosas ventajas, entre las cuales:

- La selección de ácido bórico o sus derivados no produce contaminantes ambientales, ni sustancias tóxicas para los seres humanos; además, se ha demostrado que el ácido bórico tiene efectos beneficiosos sobre el crecimiento de las plantas;
- Es posible la evaluación fácil de la reacción de reticulación, dado que en la investigación química del material el boro representa un elemento marcador detectable por diversas técnicas;
- La etapa de evaporación previa para eliminar el agua, aunque es una etapa que proporciona ventajas en términos de rendimiento del gel obtenido, no es estrictamente necesaria para obtener geles de alta eficacia, y la reacción de reticulación comienza en tiempos razonablemente más cortos;
- No se observa mejora en el rendimiento del hidrogel después de la inversión de fase, lo que indica que dicho proceso no es esencial para obtener partículas superabsorbentes con un rendimiento superior, como en cambio se indica en el estado de la técnica. Este aspecto representa una ventaja importante, sobre todo para aplicaciones a escala industrial. Además, la presencia de boro en dichos materiales se destacó mediante análisis XPS realizados en partículas obtenidas de acuerdo con el método de la presente invención; dicha presencia ya

no se encuentra en las mismas partículas después de un proceso de inversión de fase, que por lo tanto demuestra ser un método de secado nocivo para los hidrogeles basados en ácido bórico.

- El uso concomitante de ácido bórico y otros reactivos inorgánicos que sean capaces de aumentar el pH de la solución acuosa para obtener iones de borato, los realmente responsables del proceso de reticulación, conlleva ventajas particulares si, como agente alcalinizante, se prefiere un sistema como el hidrogenocarbonato de sodio, que también actúa concomitantemente como agente porógeno capaz de crear porosidades en la masa de gel obtenida.

Por lo tanto, un primer objeto de la presente invención es un método para fabricar polímeros superabsorbentes como se define en la reivindicación 1. Un segundo objeto de la invención son los polímeros superabsorbentes obtenibles de acuerdo con el método de la reivindicación 1. Un tercer objeto de la invención es un producto absorbente para absorber fluidos corporales, caracterizado por el hecho de que su núcleo absorbente comprende los polímeros obtenibles de acuerdo con el método de la reivindicación 1. Un cuarto objeto de la invención es una composición farmacéutica que comprende uno o más principios activos y polímeros obtenibles de acuerdo con el método de la reivindicación 1. Un quinto objeto de la invención son productos absorbentes para el envasado de alimentos que comprenden polímeros obtenibles de acuerdo con el método de la reivindicación 1.

#### Breve descripción de las figuras

Figura 1: Análisis DSC de la CMC de partida, para la selección de la temperatura de reacción (la convención utilizada es: procesos endotérmicos = picos ascendentes).

Figura 2: Espectro FT-IR en modo ATR del hidrogel en ausencia (a) y en presencia (b) de espaciadores, de acuerdo con la realización de los ejemplos 2 y 3.

Figura 3: Imagen de microscopio óptico de los hidrogeles del Ejemplo 2 y ejemplo 5.

#### Descripción detallada de la invención

La presente invención está compuesta de los siguientes aspectos, que se describen en detalle a continuación. El método comprende una primera etapa a) en la que se prepara una solución acuosa alcalina a pH superior a 7,5, preferiblemente entre 7,5 y 9, que comprende una alquilcelulosa como se define en la reivindicación 1 y al menos un agente de reticulación seleccionado entre ácido bórico, ácido borónico, bórax y/o ésteres de los mismos, y una etapa b) en la que la solución, correctamente homogeneizada, se puede pre-secar de antemano o directamente llevar a una temperatura adecuada para la reticulación, en tiempos preestablecidos, para la obtención de un gel compacto.

Dicha alquilcelulosa se selecciona entre metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa o mezclas de las mismas, y se prepara para obtener una concentración en peso entre el 2 y el 20 % en peso de dicha solución acuosa, preferiblemente entre el 2 y el 5 % de la misma. Los ejemplos de carboxialquilcelulosas adecuadas tienen un grado de sustitución de los grupos carboxilo entre 0,4 y 2,5 y comprenden el 60-99 % en peso de carboxialquilcelulosa, basado en el peso total de la celulosa.

La solución también comprenderá ácido bórico, ácido borónico, bórax y/o ésteres de los mismos en una concentración entre el 2 y el 15 % de dicha alquilcelulosa, preferiblemente entre el 4 y el 6 % de la misma.

La temperatura durante la reticulación no es particularmente crítica, pero generalmente puede oscilar entre temperatura ambiente y 80 °C, preferiblemente entre 50 y 80 °C, mientras que los tiempos de reticulación pueden oscilar entre 1 y 24 horas, preferiblemente entre 3 y 7 horas.

En una realización, la solución podría comprender además una molécula espaciadora seleccionada entre mono y/o disacáridos (por ejemplo, glucosa, levulosa, sacarosa, fructosa, glicerol, manitol, lactosa, xilitol, sorbitol, arabitol, eritritol, isomaltosa y celobiosa) y/o polioles (tales como, por ejemplo, poliéteres y poliésteres, poli (alcohol vinílico), polietilenglicol diol, policaprolactona diol) para formar una malla que tiene una alta capacidad para absorber y retener agua o fluidos acuosos en ella.

De acuerdo con una realización, el método proporciona el empleo de cargas orgánicas y/o inorgánicas adecuadas capaces de absorber agua. Se pueden incorporar ventajosamente cargas absorbentes en el material absorbente para aumentar el grado de hidratación del mismo y como refuerzo, especialmente para obtener mejoras en la respuesta del gel sometido a presión externa. Dichas cargas pueden incluir celulosa microcristalina, talco, caolín, sílice y silicatos y/o arcillas, preferiblemente dichas cargas serán bentonitas y/o laponitas.

Las bentonitas son un hidrosilicato de aluminio y magnesio. Morfológicamente, están formadas por octaedros de alúmina entre dos capas de sílice tetraédrica. La partícula elemental tiene la forma característica de "lamela" y cada lamela tiene una distribución de cargas negativas en la superficie externa. Las lamelas se mantienen juntas en paquetes gracias a la acción de fuerzas electrostáticas con cationes de diversos tipos. En una realización, se usará ventajosamente bentonita sódica, que es una bentonita activada, cuyas propiedades se consiguen mediante procesos químicos en los que la presencia de catión sodio (Na<sup>+</sup>) se incrementa artificialmente en comparación con los otros cationes. Las Laponites™ en cambio son silicatos sintéticos que en agua, en presencia de otros sólidos o

electrolitos, pueden formar un gel. En comparación con la bentonita (que es un silicato natural, no sintético), se obtienen tamaños notablemente más bajos. En esta invención, se emplearon laponitas con tamaños de partícula  $\leq 250$  nm.

5 El pH alcalino de la solución se podría obtener con uno o más agentes alcalinizantes, como, por ejemplo, NaOH. En una realización preferida, se utilizará  $\text{NaHCO}_3$  como agente alcalinizante. Se observó sorprendentemente que, mediante la utilización de  $\text{NaHCO}_3$ , es posible obtener polímeros con una eficiencia de absorción más alta.

10 Aunque no se desea vincular la presente invención a ningún mecanismo, se puede suponer que la eficacia mejorada obtenida en presencia de  $\text{NaHCO}_3$  se debe al hecho de que, además de actuar como agente alcalinizante necesario en la etapa de transformación del ácido bórico en borato, que es la especie de reticulación activa en dicha reacción de reticulación, el hidrogenocarbonato de sodio, además de llevar el pH de la solución de reacción al valor deseado, también es particularmente eficaz para formar microporosidades *in situ* en la masa de CMC durante su reticulación, gracias al desprendimiento de  $\text{CO}_2$  gaseoso después de la reacción entre el ácido bórico y el hidrogenocarbonato de sodio.

15 En una realización, el método podría proporcionar una etapa preliminar a la etapa b) en la que la solución se somete a una etapa de evaporación previa; la etapa de evaporación previa se realiza, por ejemplo, a una temperatura entre temperatura ambiente y  $45^\circ\text{C}$ , durante un tiempo que varía, por ejemplo, entre 48 y 120 horas.

20 En una realización, el método proporciona la disolución de ácido bórico en agua a una concentración igual al 4 % de CMCNa; la solución de ácido bórico inicialmente tiene un pH igual a 5,6; la adición de un agente alcalinizante, por ejemplo, soluciones diluidas de NaOH o  $\text{NaHCO}_3$ , produce tener una solución a un pH entre 8 y 9. A continuación, la sacarosa se solubiliza en una concentración igual al 4 % en peso de agua, y se añade CMCNa lentamente hasta tener una solución de CMCNa igual a un mínimo del 2 % en p/p del disolvente.

Después de una etapa de homogeneización a temperatura ambiente bajo agitación mecánica o magnética, se puede continuar siguiendo dos rutas:

30 1) primero una etapa de evaporación previa, por ejemplo, en un horno a  $45^\circ\text{C}$  durante al menos 48 horas, seguido de una etapa de reticulación a  $80^\circ\text{C}$  durante tiempos comprendidos entre 0 y 7 horas;  
2) reacción de reticulación, sin evaporación previa, en un horno a  $80^\circ\text{C}$  durante un tiempo comprendido entre 3 y 7 horas.

35 En otra realización, la solubilización se realiza en un recipiente adecuado, que contiene agua del espaciador (opcional), seguido de la adición lenta de CMCNa. En otro recipiente, se solubilizan ácido bórico y/o ácidos borónicos y/o bórax en agua (a concentraciones entre el 2 y el 8 %), aumentando el pH de dicha solución con una sustancia básica a base de sodio. La solución resultante de borato de sodio, por ejemplo, se podría añadir gota a gota en la solución de polisacárido con agitación. Entonces, se puede proceder primero con una etapa de evaporación previa, por ejemplo, en un horno a  $45^\circ\text{C}$  durante al menos 48 horas, seguido de una etapa de reticulación a  $80^\circ\text{C}$  durante tiempos que oscilan entre 3 y 7 horas.

45 El método de la presente invención proporciona el secado del gel obtenido en la etapa b), dicha etapa de secado se realiza, por ejemplo, a al menos  $45^\circ\text{C}$  durante tiempos variables, dependiendo del espesor que se vaya a obtener (preferiblemente de un mínimo de 48 a un máximo de 120 horas). Para el secado, se pueden usar técnicas convencionales tales como secado al aire o secado en horno. Antes de la etapa de secado, opcionalmente se pueden proporcionar una o más etapas de lavado con gel, por ejemplo con agua.

50 El método de la presente invención podría proporcionar una etapa adicional d) en la que el polímero seco se reduce en forma de polvo, por ejemplo mediante molienda, obteniendo partículas de pequeño tamaño (por ejemplo, entre  $300$  y  $600\ \mu\text{m}$ ) después de selección opcional por tamizado.

55 Los polímeros de la presente invención encuentran diversas aplicaciones; por ejemplo, podrían utilizarse en composiciones farmacéuticas para la liberación controlada de principios activos contenidos en dichas composiciones farmacéuticas.

60 Los experimentos informados en la presente descripción indican que los polímeros descritos en la presente memoria descriptiva, además de tener una potencia absorbente muy alta cuando se miden en cinéticas cortas, también tienen un alto poder de absorción sobre cinéticas muy largas. Esta propiedad hace que los polímeros de la presente invención sean particularmente adecuados para su utilización en el núcleo absorbente de productos absorbentes para absorber fluidos corporales, tales como pañales, compresas higiénicas, gasas, y vendajes.

Los polvos obtenidos de acuerdo con el método descrito en la presente invención encuentran aplicaciones adicionales en los siguientes sectores:

65

- productos absorbentes para el envasado de alimentos (almohadillas absorbentes para alimentos) tales como la fabricación de esteras que puedan absorber exudados de carne y pescado en embalajes, o la fabricación de esteras absorbentes para el transporte de frutas y verduras.
- productos agrícolas (sistemas para liberación controlada de agua o nutrientes para suelos áridos, etc.). La mezcla de hidrogeles biodegradables, opcionalmente cargados con productos nutritivos, con suelos puede permitir, una vez irrigada e hinchada, una mayor oxigenación de las raíces, además de liberar agua durante largos períodos de tiempo de forma controlada.

#### Métodos utilizados para evaluar el rendimiento de hidrogeles

La evaluación del rendimiento de los hidrogeles se llevó a cabo a través de las siguientes pruebas:

1) hinchamiento en solución salina (0,9 % de NaCl) de 0,1 g de producto seco durante 5 minutos en una "bolsa de té" (es decir, bolsa de poliéster) seguido de centrifugación (para obtener la capacidad de retención por centrifugación, CRC) a 1400 rpm durante 3 minutos (método EDANA 441.2-02).

La CRC mide la capacidad del PSA para retener líquido en su interior después de haber sido saturado y sometido a centrifugación bajo condiciones controladas. Se expresa en gramos de agua por gramos de muestra seca.

Los datos obtenidos de dicha prueba son:

$$\text{CRC} = \frac{[(\text{peso de la bolsa de té hidratada después de la centrifugación}) - (\text{peso de la bolsa de té} + \text{polímero seco})]}{(\text{peso del polímero seco})}$$

2) hinchamiento en solución salina (0,9 % de NaCl) de 0,5 g de producto seco durante 15 minutos, seguido de drenaje de líquido no retenido por el gel en embudos de vidrio sinterizado durante 5 minutos (medida de hinchamiento libre) y posterior drenaje de líquido no retenido por el gel bajo la acción de una carga de 3 KPa (0,435 PSI), siguiendo el Método de Prueba Estándar de Absorbentes Técnicos N.º 2. Al colocar la carga sobre el gel hidratado, se puede estimar la retención bajo carga del PSA.

Los datos obtenidos de dicha prueba son:

$$\text{hinchamiento libre} = \frac{[(\text{peso del polímero} + \text{solución salina}) - (\text{peso de la solución salina libre drenada después de 5'})]}{(\text{peso del polímero seco})}$$

$$\text{retención bajo carga} = \frac{[(\text{peso del polímero} + \text{solución salina}) - (\text{peso de la solución salina libre drenada después de una aplicación del peso de 5'})]}{(\text{peso del polímero seco})}$$

3) absorción bajo carga (ABC), evaluada en 0,3 g de producto seco durante 30 minutos bajo una carga de 0,14 psi (1 KPa).

La prueba mide la capacidad del PSA de absorber la solución salina (0,9 % de NaCl) frente a una presión que varía según el tipo de empleo del PSA. En dicha prueba, el PSA se coloca dentro de un cilindro de plástico, en cuya base hay un filtro de 200 µm. El peso que realiza la presión deseada se coloca sobre el mismo y se deja allí durante el tiempo deseado. La absorbencia bajo carga se determina en g/g. El principio de prueba se describe en la norma europea EDANA ERT 442 - Determinación gravimétrica de absorción bajo presión o absorbencia bajo carga.

A continuación se describen ejemplos destinados a ilustrar mejor las propiedades de los hidrogeles de la presente invención y algunas realizaciones específicas de los mismos; de ningún modo dichos ejemplos se deben interpretar como una limitación de la descripción anterior y de las reivindicaciones más adelante.

#### Ejemplo 1

##### Reticulación de CMCNa por ácido bórico sin evaporación previa

Se emplearon CMCNa (disponible en el mercado como 7H4F de Eigenmann & Veronelli SpA, Milán, Italia) y ácido bórico de Sigma Aldrich, Italia, sin ningún tratamiento previo.

##### Síntesis de hidrogel

Se disolvió CMCNa en una solución acuosa, se alcalinizó con NaOH a pH 8-9, que contenía ácido bórico, del 4 % de CMCNa. En dicha configuración, no se empleó ningún espaciador. La concentración de CMCNa es igual al 2 % del disolvente. La disolución de CMCNa es lenta y requiere al menos 24 horas de homogeneización bajo constante agitación mecánica o magnética.

La viscosidad de la solución inicialmente es muy alta. Luego, la reticulación se realiza directamente, bajo agitación constante, durante 5 horas a 80 °C.

El material se seca entonces en una estufa de laboratorio a 45 °C durante 48 horas, se muele y se tamiza (en el intervalo de 300-600 µm), se almacena tal cual (como está) o se somete a sucesivos lavados y secado en dos modos: por secado en horno (en un horno a 45 °C) o por inversión de fase en un no disolvente (acetona).

## 5 Caracterización:

Análisis de superficie por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS):

10 Las mediciones de XPS se realizaron usando un espectrómetro de sonda ThermoVG Theta, con una fuente de Al K $\alpha$  monocromática (1486,6 eV). Para cada muestra, se registraron espectros de exploración amplia (BE que oscila entre 0 y 1200 eV, modo de transmisión de analizador fijo, energía de paso = 150 eV) y espectros de alta resolución (modo de transmisión de analizador fijo, energía de paso = 50 eV). Los espectros de alta resolución se procesaron para la desconvolución de la señal utilizando el software Advantage, que consiste en un programa de ajuste espectral basado en un método no lineal de mínimos cuadrados. En todos los casos, se emplearon picos con relaciones lorentzianas/gaussianas y amplitud de media altura igual dentro de una misma señal, mientras que la cuantificación se realizó empleando áreas de picos normalizados (es decir, divididas por factores de sensibilidad empírica).

Análisis Infrarrojo de Transformada de Fourier (FT-IR) en modo de Reflectancia Total Atenuada (ATR):

20 Las mediciones de FT-IR se realizaron mediante el espectrofotómetro PerkinElmer Spectrum Two, con un sistema óptico con ventanas de KBr que recogen datos en un intervalo de 7800-525 cm<sup>-1</sup>, con una resolución máxima de 0,5 cm<sup>-1</sup>; el detector es un detector LiTaO<sub>3</sub> para el IR medio (MIR) y funciona a temperatura ambiente. Este espectrofotómetro puede funcionar en transmitancia pero también proporciona una configuración ATR, mediante la herramienta Universal ATR (Single Reflection Diamond) para análisis de sólidos y líquidos, sin ninguna etapa previa de preparación.

Análisis térmico por calorimetría de barrido diferencial (DSC):

30 Las mediciones de DSC fueron realizadas con un Perkin Elmer DSC400, equipado con el software Pyris para el procesamiento del termograma.

35 Se realizaron dos tipologías de análisis: uno en el que el intervalo de temperatura explorado fue de 30-150 °C, a 10 °C/minuto; el segundo en el que se empleó el siguiente programa térmico: (1) calentamiento a 30-100 °C a 10 °C/min; (2) isoterma a 100 °C durante 3 minutos; (3) 100-30 °C de enfriamiento a 10 °C/min; (4) calentamiento a 30-200 °C a 10 °C/min; (5) isoterma a 200 °C durante 3 minutos; (6) refrigeración de 100-30 °C a 10 °C/min.

Análisis térmico por termogravimetría (TGA):

40 Las mediciones termogravimétricas se realizaron mediante un TGA TA-Instrument Q500, div. Di Waters SpA, Milán, Italia, bajo atmósfera de aire, según el siguiente programa térmico: estabilización a 40 °C, isoterma de 40-1000 °C a 10 °C/minuto.

Resultados y discusión

45 El análisis de superficie XPS permitió destacar la presencia de boro superficial en el hidrogel no sometido a ningún tratamiento sucesivo de reticulación, en porcentajes atómicos que oscilan del 1 al 1,5 %, además de la presencia de señales de carbono, oxígeno y sodio atribuibles a la CMCNa inicial.

50 Mediante el análisis FT-IR en modo ATR, fue posible comparar el espectro de absorción de la CMCNa de partida, del borato de sodio, y el del hidrogel sintetizado a partir de ácido bórico. Se observa que, dado que no hay bandas de absorción de borato de sodio en zonas donde no hay absorciones de CMCNa, fue necesario evaluar el aumento de altura de un pico de absorción (en particular el del borato de sodio a 1414,9 cm<sup>-1</sup>) en relación con el típico de la CMCNa (a aproximadamente 1590 cm<sup>-1</sup>) a través de la relación de las áreas de dichos picos, sobre los picos de absorbancia de las tres muestras bajo examen. Obsérvese que en el espectro del hidrogel 1\_I (tomado como ejemplo) se observó un aumento de aproximadamente el 15 % de dicha relación de áreas en comparación con la CMCNa, que es evidencia probable de la presencia de absorciones debidas al enlace B-OR en el hidrogel.

60 El inicio de la CMCNa se analizó de antemano mediante análisis de DSC, con el fin de evaluar el intervalo de temperatura dentro del cual realizar la reacción de reticulación. Analizando en particular el segundo calentamiento, se observa un evento endotérmico centrado a aproximadamente 134 °C, con un inicio a aproximadamente 90 °C, probablemente relacionado con la descomposición de la CMCNa (FIG. 1). Por último, se realizó un análisis termogravimétrico en el hidrogel tal cual (1\_tq) y del mismo después del proceso de secado por inversión de fase en acetona (1\_if).

El objetivo es detectar el contenido de humedad en los polvos analizados y, en segundo lugar, obtener información sobre su estabilidad térmica (es decir, comprender a qué temperaturas comienza una degradación significativa del material en presencia de un gas oxidante como el aire).

- 5 El contenido de humedad y/o de sustancias volátiles en las dos muestras (es decir, el polvo tal cual y el de después del lavado y la inversión de fase) es prácticamente el mismo (alrededor del 5,7 %). La primera degradación del material se observa a aproximadamente 230 °C, por lo tanto, el material final resulta ser bastante estable, incluso en condiciones de oxidación.
- 10 El residuo a 1000 °C demuestra ser aún muy alto en ambas muestras analizadas, un dato atribuible también a la presencia de material inorgánico a base de boro, y es aproximadamente del 10 %.

Datos de absorción y retención de líquidos

- 15 Los datos de retención después de la centrifugación, relacionados con el hinchamiento en solución acuosa de 0,1 g de producto seco durante 5 minutos en una "bolsa de té", se informan en la tabla:

Código de producto	Lavado	Secado por inversión de fase	Retención después de la centrifugación
1_tq	no	no	31
1_l	sí	no	31
1_if	sí	sí	23

- 20 Los datos de absorción libre durante 15 minutos y de retención bajo carga durante 5 minutos (3 KPa - 0,435 PSI) en solución salina (0,9 % de NaCl) por 0,5 g de producto seco se informan en la siguiente tabla:

Código de producto	Lavado	Secado por inversión de fase	Hinchamiento libre	Retención bajo carga
1_tq	no	no	41	40
1_l	sí	no	45	44
1_if	sí	sí	35	16

- 25 Los datos de absorción, bajo una carga de 0,14 psi (1 KPa), de 0,3 g de producto seco durante 30 minutos en solución salina, se informan en la siguiente tabla:

Código de producto	Lavado	Secado por inversión de fase	Absorción bajo carga
1_tq	no	no	16
1_l	sí	no	15
1_if	sí	sí	15

Conclusiones

- 30 Este ejemplo destaca el rendimiento correcto final del hidrogel basado en CMCNa, reticulado con ácido bórico y obtenido sin emplear una etapa intermedia de evaporación previa.

35 En particular, los polímeros tal cual y los que se lavan en agua y se secan al horno presentan interesantes propiedades absorbentes, liberando cantidades razonables de líquidos en condiciones de carga. También la prueba con la centrifugación resaltó las propiedades de retención de cantidades de líquido absorbido comparables a los PSA comerciales.

El uso de inversión de fase como procedimiento de secado da lugar a un gel que tiene un menor rendimiento en términos de hinchamiento libre y CRC y no ofrece mejoras en términos de absorción bajo carga.

#### 40 Ejemplo 2

Reticulación de CMCNa por ácido bórico con evaporación previa

- 45 Se emplearon CMCNa (disponible en el mercado como 7H4F de Eigenmann & Veronelli SpA, Milán, Italia) y ácido bórico de Sigma Aldrich, Italia, sin ningún tratamiento previo.

Síntesis de hidrogel

- 50 Se disolvió CMCNa en una solución acuosa, se alcalinizó con NaOH 0,5 M a pH 8-9, que contenía ácido bórico, al 4 % de CMCNa. En dicha configuración, no se empleó ningún espaciador.



La concentración de CMCNa es igual al 2 % del disolvente. La disolución de CMCNa es lenta y requiere al menos 24 horas de homogeneización bajo constante agitación mecánica o magnética.

La viscosidad de la solución inicialmente es muy alta.

Después de dicha etapa de homogeneización, el material se transfiere a bandejas de aluminio o teflón para obtener películas delgadas, sobre las que se realiza una evaporación previa del agua contenida en las mismas.

Dicha etapa se realiza en un horno a 45 °C durante un mínimo de 48 y un máximo de 120 horas, seguido de una etapa de reticulación a 80 °C durante 7 horas.

Caracterización:

El hidrogel sintetizado en esta configuración se caracterizó por técnicas analíticas informadas en el Ejemplo 1. Tanto desde un punto de vista químico como térmico, no se observan diferencias significativas con el material del Ejemplo 1.

Datos de absorción y retención de líquidos

Los datos de retención después de la centrifugación, relacionados con el hinchamiento en solución acuosa de 0,1 g de producto seco, se informan en la tabla:

Código de producto	Lavado	Secado por inversión de fase	Retención después de la centrifugación
2_tq	no	no	33
2_l	sí	no	31
2_if	sí	sí	20

Los datos de absorción libre durante 15 minutos y de retención bajo carga durante 5 minutos (3 KPa - 0,435 PSI) en solución salina (0,9 % de NaCl) por 0,5 g de producto seco se informan en la siguiente tabla:

Código de producto	Lavado	Secado por inversión de fase	Hinchamiento libre	Retención bajo carga
2_tq	no	no	50	50
2_l	sí	no	44	43
2_if	sí	sí	25	23

Los datos de absorción bajo una carga de 0,14 psi (1 KPa) de 0,3 g de producto seco durante 30 minutos en solución salina se informan en la siguiente tabla:

Código de producto	Lavado	Secado por inversión de fase	Absorción bajo carga
2_tq	no	no	15
2_l	sí	no	15
2_if	sí	sí	16

Conclusiones

Este ejemplo destaca la ventaja efectiva en términos de rendimiento final del hidrogel basado en CMCNa, reticulado con ácido bórico y obtenido empleando una etapa intermedia de evaporación previa.

En particular, el polímero tal cual y, a continuación, el que se lava en agua y se seca en estufa, exhibe propiedades absorbentes sorprendentes, liberando cantidades extremadamente razonables de líquidos en condiciones de carga, dando resultados incluso superiores a los de PSA comerciales probados en las mismas condiciones. También la prueba con centrifugación, realizada en particular en el material tal cual, es decir, no sometido a ningún lavado y secado adicional, resaltó las propiedades de retención de cantidades de líquidos absorbidos que son comparables a los PSA comerciales. Como en el Ejemplo 1, no hay ventajas particulares en el uso de la inversión de fase como procedimiento de secado, incluso en el caso de pruebas de absorción bajo carga. De hecho, el material tal cual, o el mismo después del lavado y secado en la estufa, arrojó los resultados más interesantes.

Ejemplo 3

Reticulación de CMCNa por ácido bórico en presencia de sacarosa espaciadora sin evaporación previa

Se emplearon CMCNa (disponible en el mercado como 7H4F de Eigenmann & Veronelli SpA, Milán, Italia, ácido bórico y sacarosa de Sigma Aldrich, Italia, sin ningún tratamiento preliminar.

Síntesis de hidrogel

5 Se disolvieron sacarosa y CMCNa (respectivamente, 4 y 2 % del disolvente) en una solución acuosa, alcalinizadas con NaOH 0,5 M a pH 8-9, que contenía ácido bórico, del 4 % de CMCNa. En dicha configuración, no se empleó ningún espaciador.

10 Mientras que la disolución de sacarosa es bastante rápida, la de CMCNa es lenta y requiere al menos 24 horas de homogeneización bajo constante agitación mecánica o magnética.

La viscosidad de la solución inicialmente es muy alta. A continuación, la reticulación se realiza directamente, bajo agitación constante, durante 5 horas a 80 °C.

15 El material se seca entonces en una estufa de laboratorio a 45 °C durante 48 horas, se muele y se tamiza (en el intervalo de 300-600 µm), se almacena en un recipiente o se lava y se seca posteriormente de dos modos: mediante secado en horno (en un horno a 45 °C) o por inversión de fase en un no disolvente (acetona).

20 Caracterización

El hidrogel sintetizado en esta configuración se caracterizó por técnicas analíticas informadas en el Ejemplo 1. Desde un punto de vista químico, se observan diferencias relacionadas con la presencia de sacarosa como espaciador molecular en el hidrogel con respecto a este ejemplo, resaltado en particular por análisis ATR (FIG. 2).

25 En dicha figura, se informa el espectro de FT-IR en modo ATR de un hidrogel basado en CMCNa, reticulado con ácido bórico con (1\_l) y sin (3\_l) sacarosa, después del lavado. Téngase en cuenta, en particular, la zona entre 700 y 1200 cm<sup>-1</sup>, en la que la presencia de sacarosa da lugar a una forma diferente de dichas bandas de absorción, en comparación con el único material basado en CMCNa, confirmando el hecho de que el espaciador está presente en las macromoléculas, incluso después de lavar la sacarosa, unido covalentemente a la red polimérica de CMCNa por el agente de reticulación.

Datos de absorción y retención de líquidos

35 Los datos de retención después de la centrifugación, relacionados con el hinchamiento en solución acuosa de 0,1 g de producto seco durante 5 minutos en una "bolsa de té", se informan en la tabla:

Código de producto	Lavado	Secado por inversión de fase	Retención después de la centrifugación
3_tq	no	no	26
3_l	sí	no	23
3_if	sí	sí	22

Los datos de absorción libre durante 15 minutos y de retención bajo carga durante 5 minutos (3 KPa - 0,435 PSI) en solución salina (0,9 % de NaCl) por 0,5 g de producto seco se informan en la siguiente tabla:

40

Código de producto	Lavado	Secado por inversión de fase	Hinchamiento libre	Retención bajo carga
3_tq	no	no	44	18
3_l	sí	no	38	17
3_if	sí	sí	39	16

Los datos de absorción, bajo una carga de 0,14 psi (1 KPa), de 0,3 g de producto seco durante 30 minutos en solución salina, se informan en la siguiente tabla:

Código de producto	Lavado	Secado por inversión de fase	Absorción bajo carga
3_tq	no	no	12
3_l	sí	no	10
3_if	sí	sí	12

45 Conclusiones

Este ejemplo destaca que el empleo de un espaciador tal como sacarosa da lugar a tener un hidrogel con un rendimiento inferior al informado en el Ejemplo 1.

Por lo tanto, se supone que, para aumentar la absorción y la retención de líquidos, sea deseable el empleo de sustratos diferentes de la CMCNa (por ejemplo, CMCNa-amid, etc.) o espaciadores diferentes de sacarosa (por ejemplo, monosacáridos, como fructosa o polialcoholes, tal como sorbitol, etc.), variando también sus porcentajes relativos o las condiciones de síntesis de hidrogel.

5

Ejemplo 4

Reticulación de CMCNa por ácido bórico en presencia de sacarosa espaciadora y con evaporación previa

10 Se emplearon CMCNa (disponible en el mercado como 7H4F de Eigenmann & Veronelli SpA, Milán, Italia, sacarosa y ácido bórico de Sigma Aldrich, Italia, sin ningún tratamiento previo.

Síntesis de hidrogel

15 Se disolvieron sacarosa y CMCNa (respectivamente el 4 y el 2 % del disolvente) en una solución acuosa, alcalinizadas con NaOH 0,5 M a pH 8-9, que contenía ácido bórico, del 4 % de CMCNa. En dicha configuración, no se empleó ningún espaciador.

20 Mientras que la disolución de sacarosa es bastante rápida, la de CMCNa es lenta y requiere al menos 24 horas de homogeneización bajo constante agitación mecánica o magnética.

Después de dicha etapa de homogeneización, el material se transfiere a bandejas de aluminio o teflón para obtener películas delgadas, sobre las que se realiza una evaporación previa del agua contenida en las mismas.

25 Dicha etapa se realiza en un horno a 45 °C durante un mínimo de 48 y un máximo de 120 horas, seguido de una etapa de reticulación a 80 °C durante 7 horas.

Caracterización

30 El hidrogel sintetizado en esta configuración se caracterizó por técnicas analíticas informadas en el Ejemplo 1. Tanto desde el punto de vista químico como térmico, no se observan diferencias significativas con el material del Ejemplo 3.

Datos de absorción y retención de líquidos

35

Los datos de retención después de la centrifugación, relacionados con el hinchamiento en solución acuosa de 0,1 g de producto seco durante 5 minutos en una "bolsa de té", se informan en la tabla:

Código de producto	Lavado	Secado por inversión de fase	Retención después de la centrifugación
4_tq	no	no	31
4_l	sí	no	27
4_if	sí	sí	24

40 Los datos de absorción libre durante 15 minutos y de retención bajo carga durante 5 minutos (3 KPa - 0,435 PSI) en solución salina (0,9 % de NaCl) por 0,5 g de producto seco se informan en la siguiente tabla:

Código de producto	Lavado	Secado por inversión de fase	Hinchamiento libre	Retención bajo carga
4_tq	no	no	40	35
4_l	sí	no	45	39
4_if	sí	sí	44	24

45 Los datos de absorción, bajo una carga de 0,14 psi (1 KPa), de 0,3 g de producto seco durante 30 minutos en solución salina, se informan en la siguiente tabla:

Código de producto	Lavado	Secado por inversión de fase	Absorción bajo carga
4_tq	no	no	12
4_l	sí	no	13
4_if	sí	sí	13

Conclusiones

Este ejemplo destaca que el hidrogel basado en CMCNa y sacarosa, reticulado con ácido bórico y obtenido empleando una etapa intermedia de evaporación previa, proporciona resultados superiores de absorción y retención bajo carga o después de la centrifugación, en comparación con los resultados obtenidos en el Ejemplo 3, donde la etapa de evaporación previa no está presente, lo que lleva a los inventores a concluir que dicha etapa es particularmente útil cuando se utiliza un espaciador en la formulación del gel. Por último, al igual que en los ejemplos anteriores, no hay ventajas particulares en el uso de la inversión de fase como procedimiento de secado, como también surge de la prueba de absorción bajo carga.

Ejemplo 5

Reticulación de CMCNa por ácido bórico e hidrogenocarbonato de sodio con evaporación previa

Se emplearon CMCNa (disponible en el mercado como 7H4F de Eigenmann & Veronelli SpA, Milán) y ácido bórico de Sigma Aldrich, Italia, sin ningún tratamiento previo.

Síntesis de hidrogel

Se disolvió NaHCO<sub>3</sub> en un agua destilada, hasta obtener un pH superior a 8. En dicha solución, el ácido bórico se disolvió a una concentración tal que sea el 4 % de CMCNa. El pH de la solución después de la adición de ácido bórico no varió notablemente. La CMCNa se disolvió en dicha solución.

La concentración de CMCNa fue igual al 2 % del disolvente. La disolución de CMCNa es lenta y requiere al menos 24 horas de homogeneización bajo constante agitación mecánica o magnética.

La viscosidad de la solución es muy alta.

Después de dicha etapa de homogeneización, el material se transfiere a bandejas de aluminio o teflón para obtener películas delgadas, sobre las que se realiza una evaporación previa del agua contenida en las mismas.

Dicha etapa se realiza en un horno a 45 °C durante un mínimo de 48 y un máximo de 120 horas, seguido de una etapa de reticulación a 80 °C durante 0, 3 o 7 horas.

Caracterización:

El hidrogel sintetizado en esta configuración se caracterizó por técnicas analíticas informadas en el Ejemplo 1. Tanto desde el punto de vista químico como térmico, no se observan diferencias significativas con el material del Ejemplo 2.

Desde un punto de vista morfológico, en cambio, se observan diferencias entre el material obtenido empleando NaOH (2\_tq) y el obtenido empleando NaHCO<sub>3</sub> (5-7\_tq) (FIG. 3). Es interesante observar que, si bien el gel de NaOH tiene una estructura más suave, el gel de NaHCO<sub>3</sub> muestra una serie de porosidades pequeñas difusas, probablemente correlacionables con el hecho de que dicho hidrogel se sintetizó en presencia de hidrogenocarbonato de sodio que, al reaccionar con ácido bórico para dar el borato, se transforma en CO<sub>2</sub> (g), desprendiéndose en el interior del gel que se está formando, a través de microburbujas gaseosas.

Datos de absorción y retención de líquidos

Los datos de retención después de la centrifugación, relacionados con el hinchamiento en solución acuosa de 0,1 g de producto seco, se informan en la tabla a continuación. Habiendo evaluado de antemano que los lavados y el secado por inversión de fase en acetona no proporcionaron mejoras en el rendimiento del material, dicho material se probó tal cual. Lo que se tuvo en cuenta fueron los tiempos de reticulación, tal como se informa en la siguiente tabla:

Código de producto	Tiempo de reticulación	Retención después de la centrifugación
5-0_tq	0	27
5-3_tq	3	31
5-7_tq	7	35

Los datos de absorción libre durante 15 minutos y de retención bajo carga durante 5 minutos (3 KPa - 0,435 PSI) en solución salina (0,9 % de NaCl) por 0,5 g de producto se informan en la siguiente tabla:

Código de producto	Tiempo de reticulación	Hinchamiento libre	Retención bajo carga
5-0_tq	0	44	40
5-3_tq	3	51	49
5-7_tq	7	51	50

Los datos de absorción, bajo una carga de 0,14 psi (1 KPa), de 0,3 g de producto seco durante 30 minutos en solución salina, se informan en la siguiente tabla:

5

Código de producto	Lavado	Secado por inversión de fase	Absorción bajo carga
5-0_tq	no	no	16
5-3_tq	sí	no	18
5-7_tq	sí	sí	18

### Conclusiones

El hidrogel se obtuvo empleando una etapa intermedia de evaporación previa, seguido de una etapa posterior de reticulación, cuyo tiempo osciló entre 0, 3 y 7 horas.

Es interesante observar que, a partir de los resultados obtenidos en el material, se deduce que la reticulación probablemente ya comienza en la etapa de evaporación previa a 45 °C. En el caso de las pruebas de absorción libre, retención bajo carga y absorción bajo carga, se observa una mejora después de 3 horas de reticulación a 80 °C. No se observan mejoras drásticas al prolongar los tiempos de reticulación, ya que se obtiene un resultado extremadamente convincente a las +3 horas.

15

### Ejemplo 6

#### Reticulación de CMCNa por ácido bórico a diferentes concentraciones e hidrogenocarbonato de sodio con evaporación previa

20

Se emplearon CMCNa (disponible en el mercado como 7H4F de Eigenmann & Veronelli SpA, Milán, Italia) y ácido bórico de Sigma Aldrich, Italia, sin ningún tratamiento previo.

#### Síntesis de hidrogel

25

Se disolvió NaHCO<sub>3</sub> en un agua destilada, hasta obtener un pH superior a 8. En dicha solución, el ácido bórico se disolvió a una concentración entre el 2 y el 8 % de la CMCNa. El pH de la solución después de la adición de ácido bórico no varió notablemente. La CMCNa se disolvió en dicha solución.

30

La concentración de CMCNa fue igual al 2 % del disolvente. La disolución de CMCNa es lenta y requiere al menos 24 horas de homogeneización bajo constante agitación mecánica o magnética. La viscosidad de la solución es muy alta.

Después de dicha etapa de homogeneización, el material se transfiere a bandejas de aluminio o teflón para obtener películas delgadas, sobre las que se realiza una evaporación previa del agua contenida en las mismas.

35

Dicha etapa se realiza en un horno a 45 °C durante un mínimo de 48 y un máximo de 120 horas, seguido de una etapa de reticulación a 80 °C durante 3 o 7 horas.

40

#### Datos de absorción y retención de líquidos

Los datos de retención después de la centrifugación relacionados con el hinchamiento en solución acuosa de 0,1 g de producto seco, obtenidos empleando el 2, 6 y 8 % de ácido bórico, con tiempos de reticulación de 3 y 7 horas, se informan en la tabla:

45

Código de producto	Tiempo de reticulación	Retención después de la centrifugación
6-2 % _tq	3	16
6-2 % _tq	7	32
6-6 % _tq	3	18
6-6 % _tq	7	23
6-8 % _tq	3	24
6-8 % _tq	7	25

Los datos de absorción libre durante 15 minutos y de retención bajo carga durante 5 minutos (3 KPa - 0,435 PSI) en solución salina (0,9 % de NaCl) por 0,5 g de producto se informan en la siguiente tabla:

Código de producto	Tiempo de reticulación	Hinchamiento libre	Retención bajo carga
6-2 % _tq	3	51	40
6-2 % _tq	7	49	40
6-6 % _tq	3	51	47
6-6 % _tq	7	51	50
6-8 % _tq	3	51	48
6-8 % _tq	7	52	52

5 Los datos de absorción, bajo una carga de 0,14 psi (1 KPa), de 0,3 g de producto seco durante 30 minutos en solución salina, se informan en la siguiente tabla:

Código de producto	Tiempo de reticulación	Absorción bajo carga
6-2 % _tq	3	15
6-2 % _tq	7	16
6-6 % _tq	3	13
6-6 % _tq	7	13
6-8 % _tq	3	12
6-8 % _tq	7	14

#### Conclusiones

10 Este ejemplo destaca la dependencia de las características de hidrogel sobre (1) la concentración de ácido bórico empleada, y (2) los tiempos de reticulación.

15 En particular, se puede inferir que hay diferentes respuestas basadas en la prueba empleada y, en particular:

en cuanto a la retención después de la centrifugación, se observan los mejores resultados para hidrogeles que tienen bajas concentraciones de agente de reticulación ( $\leq 4\%$ ), como se esperaba, ya que se sabe que disminuyendo el grado de reticulación se observa un aumento de la CRC;

20 en cuanto a la absorción y retención bajo carga, los resultados obtenidos darían lugar a concentraciones de ácido bórico  $\geq 4\%$ , probablemente porque los geles más reticulados, es decir, con un empaquetamiento más denso de las cadenas poliméricas, son capaces de soportar más fácilmente la carga a la que se someten, expulsando menos líquido (en particular, el material obtenido empleando una concentración inicial de ácido bórico del 8 % no libera líquido en absoluto durante la prueba de retención de solución salina bajo carga);

25 en cuanto a la absorción bajo carga, una mayor reticulación no condujo a mejoras. Un aumento de la concentración del agente de reticulación a valores  $> 4\%$  no fomenta la formación de un gel más rígido, capaz de hincharse bajo carga al tomar líquido.

30 De todos modos, se deduce de lo expuesto anteriormente que las concentraciones de ácido bórico del 4 %, con tiempos de reticulación mínimos de 3 horas, demuestran ser eficaces para obtener un sistema superabsorbente a base de carboximetilcelulosa capaz de satisfacer los requisitos funcionales requeridos, es decir, altas velocidades de absorción de líquido y baja o nula liberación de líquido tanto en condiciones de inercia, como de movilidad y de carga.

#### Ejemplo 7

##### Reticulación de la mezcla de CMCNa/HEC por ácido bórico con evaporación previa

35 Se emplearon CMCNa (disponible en el mercado como 7H4F de Eigenmann & Veronelli SpA, Milán, Italia), e hidroxietilcelulosa (HEC) (disponible en el mercado como Natrosol 250M de Eigenmann & Veronelli SpA, Milán, Italia), sin ningún tratamiento previo.

#### Síntesis de hidrogel

45 Se disolvieron CMCNa y HEC (respectivamente, 1,5 y 0,5 % del disolvente) en una solución acuosa, alcalinizadas con NaOH 0,5 M a pH 8-9, que contenía ácido bórico, al 4 % de los precursores (CMCNa + HEC). En dicha configuración, no se empleó ningún espaciador. La disolución de CMCNa en presencia de HEC es lenta y requiere al menos 24 horas de homogeneización bajo constante agitación mecánica o magnética.

Después de dicha etapa de homogeneización, el material se transfiere a bandejas de aluminio o teflón para obtener películas delgadas, sobre las que se realiza una evaporación previa del agua contenida en las mismas.

5 Dicha etapa se realiza en un horno a 45 °C durante un mínimo de 48 y un máximo de 120 horas, seguido de una etapa de reticulación a 80 °C durante 0, 3 o 7 horas. El producto tal cual, es decir, no sometido a lavados o tratamientos adicionales, se molió y se tamizó posteriormente para obtener partículas del orden de 300-600 µm.

Caracterización

10 El hidrogel sintetizado en esta configuración se caracterizó por técnicas analíticas informadas en el Ejemplo 1. Se observó en particular un aumento de los picos atribuidos al estiramiento simétrico del grupo CH<sub>2</sub> a aproximadamente 2876 cm<sup>-1</sup> y de las vibraciones de tijera del mismo grupo, a aproximadamente 1455 cm<sup>-1</sup>, aumento debido a la presencia de HEC. También se puede observar un pico de intensidad de luz, muy intenso en el espectro de HEC puro, a 1647 cm<sup>-1</sup>, probablemente atribuible a la flexión de moléculas de agua adsorbidas naturalmente.

15 Datos de absorción y retención de líquidos

20 Los datos de retención después de la centrifugación, relacionados con el hinchamiento en solución acuosa de 0,1 g de producto seco, se informan en la tabla a continuación. Habiendo evaluado de antemano que los lavados y el secado por inversión de fase en acetona no proporcionaron mejoras en el rendimiento del material, dicho material se probó tal cual. Lo que se tuvo en cuenta fueron los tiempos de reticulación, tal como se informa en la siguiente tabla:

Código de producto	Tiempo de reticulación	Retención después de la centrifugación
7-0_tq	0	17
7-3_tq	3	20
7-7_tq	7	20

25 Los datos de absorción libre durante 15 minutos y de retención bajo carga durante 5 minutos (3 KPa - 0,435 PSI) en solución salina (0,9 % de NaCl) por 0,5 g de producto se informan en la siguiente tabla:

Código de producto	Tiempo de reticulación	Hinchamiento libre	Retención bajo carga
7-0_tq	0	45	41
7-3_tq	3	49	48
7-7_tq	7	46	46

30 Los datos de absorción, bajo una carga de 0,14 psi (1 KPa), de 0,3 g de producto seco durante 30 minutos en solución salina, se informan en la siguiente tabla:

Código de producto	Tiempo de reticulación	Absorción bajo carga
7-0_tq	0	10
7-3_tq	3	13
7-7_tq	7	14

Conclusiones

35 Este ejemplo destaca que el hidrogel basado en CMCNa y HEC reticulado con ácido bórico empleando una etapa intermedia de evaporación previa da resultados de absorción y retención bajo carga, o después de la centrifugación, inferiores a los relacionados con hidrogeles de CMCNa sola.

40 En este caso, como en el Ejemplo 5, la reticulación probablemente comienza ya en la etapa de evaporación previa a 45 °C y puede considerarse completa ya después de 3 horas de reacción a 80 °C, como también se deduce de los resultados de la prueba de absorción bajo carga.

Ejemplo 8

45 Reticulación de CMCNa sola, o en mezcla con HEC, en presencia de carga de bentonita por ácido bórico con evaporación previa

Se emplearon CMCNa (disponible en el mercado como 7H4F de Eigenmann & Veronelli SpA, Milán, Italia) solo o mezclado con HEC (disponible en el mercado como Natrosol 250M de Eigenmann & Veronelli SpA, Milán, Italia), y bentonita sódica (disponible en el mercado como AG/8W de Dal Cin SpA, Italia), sin ningún tratamiento previo.

50

Síntesis de hidrogel

Se premezclaron CMCNa sola o en mezcla con HEC (respectivamente, 2 % y/o 1,5 + 0,5 % del disolvente) y bentonita (0,5 % del disolvente) secas y posteriormente disueltas en una solución acuosa, alcalinizada con NaHCO<sub>3</sub> a pH 8-9, que contiene ácido bórico, del 4 % de CMCNa o de CMCNa/HEC. En dicha configuración, no se empleó ningún espaciador.

La disolución de la mezcla de CMCNa/bentonita es lenta y requiere al menos 24 horas de homogeneización bajo constante agitación mecánica o magnética.

Después de dicha etapa de homogeneización, el material se transfiere a bandejas de aluminio o teflón para obtener películas delgadas, sobre las que se realiza una evaporación previa del agua contenida en las mismas.

Dicha etapa se realiza en un horno a 45 °C durante un mínimo de 48 y un máximo de 120 horas, seguido de una etapa de reticulación a 80 °C durante 7 horas. El producto tal cual, es decir, no sometido a lavados o tratamientos adicionales, se molió y se tamizó posteriormente para obtener partículas del orden de 300-600 µm.

Caracterización

El hidrogel sintetizado en esta configuración se caracterizó por técnicas analíticas informadas en el Ejemplo 1.

El espectro de FT-IR de la bentonita pura se obtuvo de antemano, con el fin de evaluar cualquier contribución adicional atribuible a las muestras 8\_tq y 8H\_tq. En particular, en el espectro de la bentonita se observan: una pequeña banda de absorción a aproximadamente 3615 cm<sup>-1</sup>, que se atribuye al estiramiento de OH que están presentes en la esmectita, una banda a aproximadamente 1635 cm<sup>-1</sup>, atribuible a la flexión del grupo Si-OH, y una banda a aproximadamente 1000 cm<sup>-1</sup>, asignable al estiramiento del grupo Si-O, y a aproximadamente 910 cm<sup>-1</sup>, a las vibraciones de los grupos Al-OH. En cambio, no se observa la presencia de una banda a aproximadamente 1430 cm<sup>-1</sup>, debido a las impurezas de calcita. En las muestras 8\_tq y 8H\_tq se observa un aumento de la absorción a aproximadamente 1008 cm<sup>-1</sup>, ya presente en los derivados de la celulosa, que puede deberse a una intensa absorción de los grupos bentonita Si-OH.

Datos de absorción y retención de líquidos

Los datos de retención después de la centrifugación, relacionados con el hinchamiento en solución acuosa de 0,1 g de producto seco, se informan en la tabla a continuación. Habiendo evaluado de antemano que los lavados y el secado por inversión de fase en acetona no proporcionaban mejoras en el rendimiento del material, dicho material se probó tal cual. Lo que se evaluó fue el empleo de CMCNa, sola o en combinación con HEC, en ambos casos habiendo empleado la carga de bentonita a la misma concentración, como se informa en la siguiente tabla.

Código de producto	substrato	Retención después de la centrifugación
8_tq	CMCNa	33
8-H_tq	CMCNa/HEC	20

Los datos de absorción libre durante 15 minutos y de retención bajo carga durante 5 minutos (3 KPa - 0,435 PSI) en solución salina (0,9 % de NaCl) por 0,5 g de producto se informan en la siguiente tabla:

Código de producto	substrato	Hinchamiento libre	Retención bajo carga
8_tq	CMCNa	50	49
8-H_tq	CMCNa/HEC	43	41

Los datos de absorción, bajo una carga de 0,14 psi (1 KPa), de 0,3 g de producto seco durante 30 minutos en solución salina, se informan en la siguiente tabla:

Código de producto	substrato	Absorción bajo carga
8_tq	CMCNa	19
8-H_tq	CMCNa/HEC	14

Conclusiones

Este ejemplo destaca que la adición de una carga inorgánica tal como bentonita proporciona mejoras sustanciales en el rendimiento de materiales obtenidos a partir de CMCNa sola; por el contrario, en la combinación CMCNa/HEC, la adición de bentonita no implica variaciones significativas.



Ejemplo 9

Reticulación de CMCNa en presencia de laponita o bentonita + carga de laponita, por ácido bórico con evaporación previa

5 Se emplearon CMCNa (disponible en el mercado como 7H4F de Eigenmann & Veronelli SpA, Milán, Italia), Laponite™ (disponible en el mercado como Laponite®, RDS Rockwood Additives Limited: A Rockwood Holdings, Inc. Company, Reino Unido) y bentonita sódica (disponible en el mercado como AG/8W de Dal Cin SpA, Italia) sin ningún tratamiento previo.

10 Síntesis de hidrogel

15 Se disolvió CMCNa (2 % del disolvente) sola o en mezcla con bentonita sódica (0,5 % del disolvente) en una solución acuosa, alcalinizadas con NaHCO<sub>3</sub> a pH 8-9, que contiene ácido bórico, del 4 % de CMCNa. La disolución de CMCNa o de la mezcla CMCNa/bentonita es lenta y requiere al menos 24 horas de homogeneización bajo constante agitación mecánica o magnética. En dicha configuración, no se empleó ningún espaciador.

20 Se disolvió Laponite™ (0,1 % de la cantidad total de disolvente) previamente en la cantidad mínima de disolvente recomendada por las especificaciones, para obtener una solubilización completa de la misma (que requiere tiempos máximos de 1 hora), para luego añadirse a la solución acuosa de CMCNa o a la de CMCNa/Bentonita.

Después de dicha etapa de homogeneización, el material se transfiere a bandejas de aluminio o teflón para obtener películas delgadas, sobre las que se realiza una evaporación previa del agua contenida en las mismas.

25 Dicha etapa se realiza en un horno a 45 °C durante un mínimo de 48 y un máximo de 120 horas, seguido de una etapa de reticulación a 80 °C durante 7 horas. El producto tal cual, es decir, no sometido a lavados o tratamientos adicionales, se molió y se tamizó posteriormente para obtener partículas del orden de 300-600 µm.

30 Caracterización

El hidrogel sintetizado en esta configuración se caracterizó por técnicas analíticas informadas en el Ejemplo 1.

35 Para evaluar por FT-IR la presencia de Laponite™ en los materiales 9L\_tq y 9BL\_tq, se realizó de antemano un análisis de la carga nanométrica puro. El espectro de FT-IR de Laponite™ pura consiste en una banda de absorción intensa a aproximadamente 1000 cm<sup>-1</sup>, debido al estiramiento del grupo Si-O, y por una banda no muy intensa a aproximadamente 1637 cm<sup>-1</sup>, atribuible a la flexión del grupo Si-O; dichas absorciones también se observan en la bentonita, como se informa en el Ejemplo 8. En las muestras 9L\_tq y 9BL\_tq se observa un aumento de la absorción a aproximadamente 1008 cm<sup>-1</sup>, ya presente en derivados de celulosa, así como una pequeña contribución a 1637 cm<sup>-1</sup>, en particular en el sistema mixto Bentonita + Laponita (es decir, el Ejemplo 9BL\_tq).

40 Datos de absorción y retención de líquidos

45 Los datos de retención después de la centrifugación, relacionados con el hinchamiento en solución acuosa de 0,1 g de producto seco, se informan en la tabla a continuación. Habiendo evaluado de antemano que los lavados y el secado por inversión de fase en acetona no proporcionaron mejoras en el rendimiento del material, dicho material se probó tal cual. Se evaluó el rendimiento del hidrogel basado en CMCNa con Laponite™ sola o con una mezcla de Bentonita/Laponite™, como se informa en la siguiente tabla:

Código de producto	carga	Retención después de la centrifugación
9L_tq	Laponita	27
9BL_tq	Bentonita + Laponita	32

50 Los datos de absorción libre durante 15 minutos y de retención bajo carga durante 5 minutos (3 KPa - 0,435 PSI) en solución salina (0,9 % de NaCl) por 0,5 g de producto se informan en la siguiente tabla:

Código de producto	carga	Hinchamiento libre	Retención bajo carga
9L_tq	Laponita	48	47
9BL_tq	Bentonita + Laponita	47	46

55 Los datos de absorción, bajo una carga de 0,14 psi (1 KPa), de 0,3 g de producto seco durante 30 minutos en solución salina, se informan en la siguiente tabla:

Código de producto	carga	Absorción bajo carga
9L_tq	Laponita	19
9BL_tq	Bentonita + Laponita	22

Conclusiones

5 Este ejemplo destaca que la adición de cargas inorgánicas, en particular de tamaños nanométricos, tales como Laponite™, proporciona mejoras sustanciales en el rendimiento de materiales obtenidos a partir de CMCNa, en particular con respecto a la prueba de absorción bajo carga. Este parámetro es de particular relevancia, ya que es precisamente bajo carga cuando generalmente se hace evidente la diferencia en términos de rendimiento entre un PSA basado en un compuesto acrílico y uno basado en polisacáridos: este último, de hecho, a diferencia de los PSA acrílicos, tiende a formar una masa suave gelatinosa y verse afectado por el llamado efecto de bloqueo de gel cuando se somete a una carga durante su hinchamiento. El enfoque adoptado, con vistas a fortalecer el gel  
10 absorbente bajo carga con compuestos inorgánicos aptos para aumentar su fuerza de gel, demostró ser particularmente efectivo.

Referencias

- 15 [1] Anbergen U, Opperman W, Polymer, 31, 1854 (1990).  
[2] Denn WL, Ferguson GN, Pat. de EE.UU. n.º 3589364, (1971).  
[3] Sannino A et al., Solicitud de patente internacional WO2012170682.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para fabricar polímeros superabsorbentes que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) preparar una solución acuosa a pH igual o superior a 7,5 que comprende alquilcelulosa y al menos un agente de reticulación, en la que dicha alquilcelulosa tiene una concentración en peso entre el 2 y el 10 % y en el que dicho agente de reticulación se selecciona entre ácido bórico, ácido borónico, bórax o un éster de los mismos en una concentración entre el 2 y el 8 % de dicha alquilcelulosa;
- 10 b) realizar la reacción de reticulación obteniendo un gel;
- c) secar el gel, en el que dicha alquilcelulosa se selecciona entre carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa o mezclas de los mismos.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha reacción de reticulación en la etapa a) se realiza a una temperatura entre 25° y 80 °C durante un tiempo de al menos 1 hora.
- 15 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que en dicha solución acuosa se usa NaHCO<sub>3</sub> como agente alcalinizante.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende una etapa preliminar a la etapa b) en la que dicha solución se somete a una etapa de evaporación previa.
- 20 5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicha etapa de evaporación previa se realiza a una temperatura de al menos 45 °C durante un tiempo que oscila entre 48 y 120 horas.
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha solución acuosa comprende un espaciador molecular y en el que dicho espaciador se selecciona entre un monosacárido y/o un disacárido y/o un poliol.
- 25 7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el pH se encuentra entre 7,5 y 9.
- 30 8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende una etapa adicional d) para reducir dicho polímero secado en la etapa c) en forma de polvo.
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho agente de reticulación es ácido bórico.
- 35 10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicha solución acuosa preparada en la etapa a) comprende además una o más cargas orgánicas y/o inorgánicas seleccionadas entre celulosa microcristalina, talco, caolín, sílice, silicatos y arcillas.
- 40 11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dichos silicatos son bentonitas y/o laponitas, en los que dichos silicatos se añaden a dicha solución acuosa a una concentración entre el 0,1 y el 2 % en peso, preferiblemente al 0,5 % en peso, del peso total de la solución.
- 45 12. Polímeros superabsorbentes que pueden obtenerse de acuerdo con el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Producto absorbente para absorber fluidos corporales, caracterizado por el hecho de que su núcleo absorbente comprende polímeros de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dicho producto es un pañal, una compresa higiénica, una gasa o un vendaje.
- 50 14. Una composición farmacéutica que comprende uno o más principios activos y polímeros de acuerdo con la reivindicación 12.
- 55 15. Producto absorbente para el envasado de alimentos que comprende polímeros de acuerdo con la reivindicación 12.

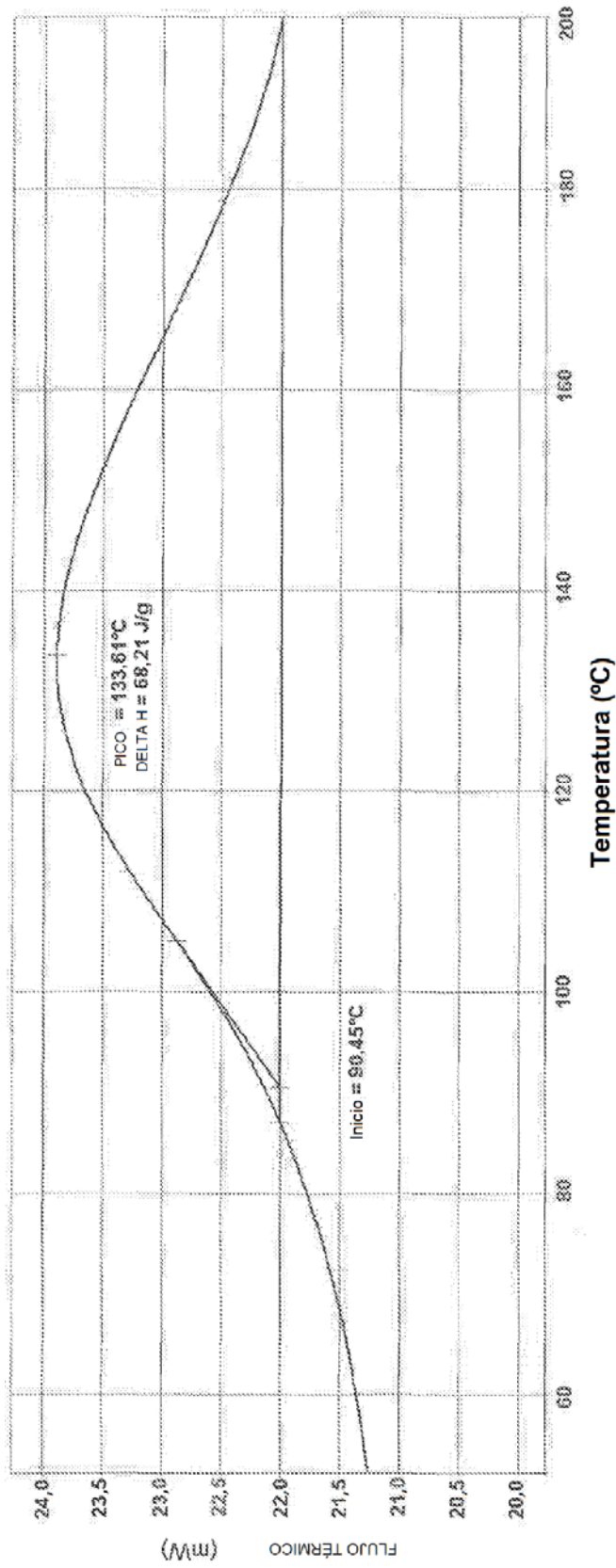


FIG.1

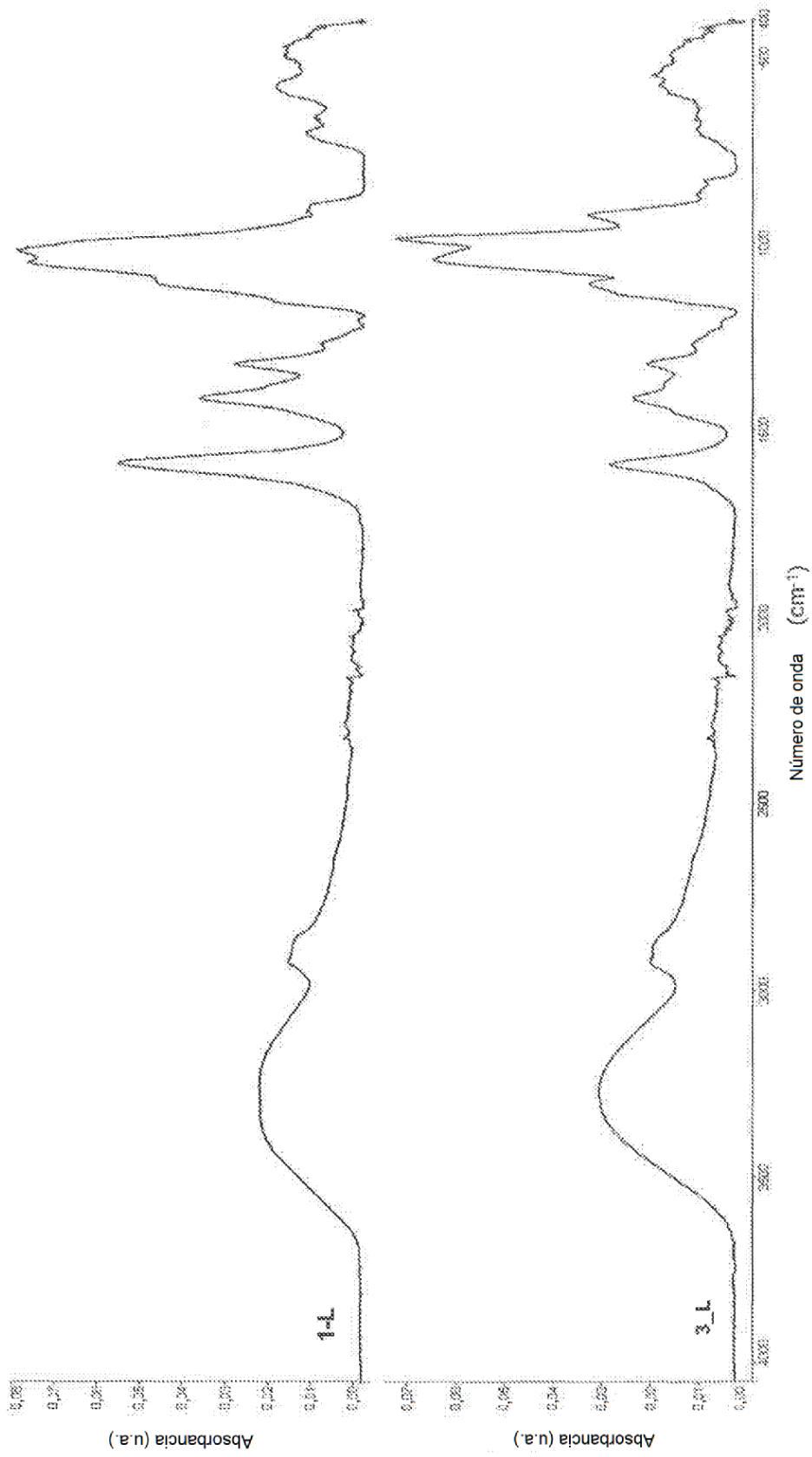


FIG.2

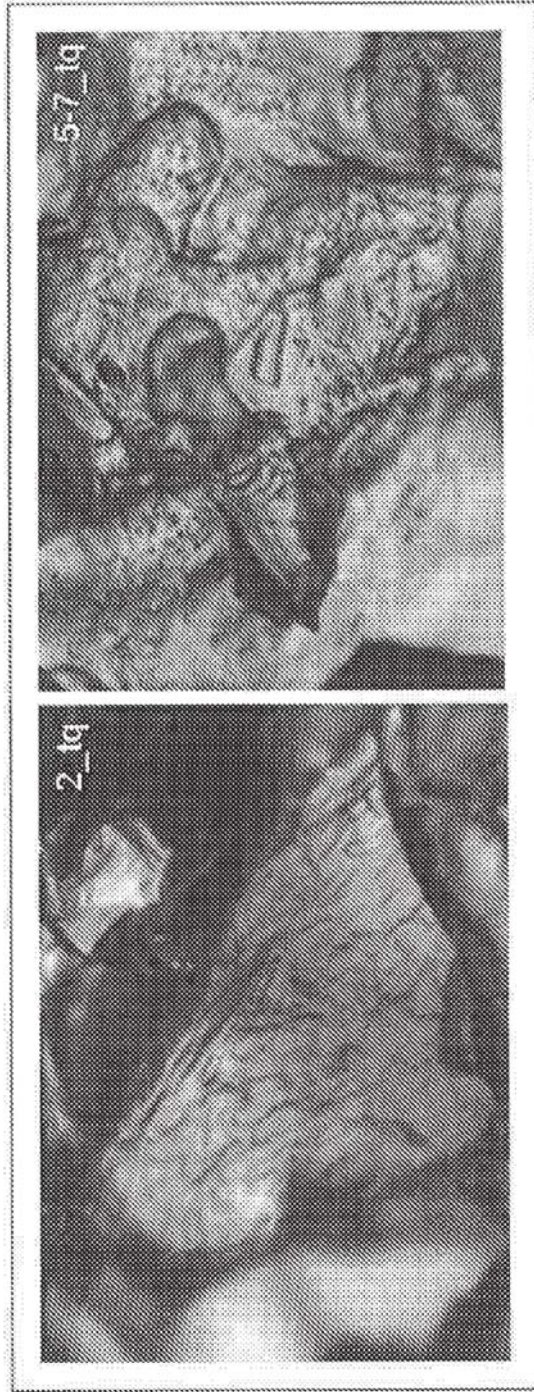


FIG.3