

228876

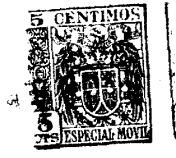
P.- 14.550

B.M. 243 834.- GURS

"Chapiro, Magt, Danon"
Cas XV.

Rehecha II

228876



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, entidad francesa, establecida en 13, Quai Anatole France, Paris, Sena, Francia, por:

"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER COPOLIMÉROS INJERTADOS"

El invento se refiere a los procedimientos para la obtención de copolímeros injertados.

Es sabido que un copolímero injertado está constituido por una cadena central de un polímero A_n sobre la cual están injertadas una o varias cadenas laterales de otro polímero B_n , hecho que puede ser representado esquemáticamente por:



B-B-B-B-B

A-A-A-A-A-A-A-A-A

228876

B-B-B-B

5 Las propiedades de los copolímeros injertados son, en general, muy distintas de las de los copolímeros ordinarios constituidos por motivos A y B, repartidos al azar en una cadena lineal o ramificada, como por ejemplo:

A-B-B-A-B-A-A-A-B

10 Estos últimos copolímeros tienen, generalmente, propiedades intermedias entre las de los dos homopolímeros A_p y B_q mientras que los copolímeros injertados pueden presentar, al mismo tiempo, ciertas propiedades de A_p y otras de B_q . Los copolímeros injertados constituyen, por lo tanto, una clase de compuestos cuyas propiedades son diferentes de las de las sustancias plásticas usuales.

15 El invento consiste, principalmente, en la preparación de copolímeros injertados a partir de un polímero sobre el que se injertan ramas laterales de otro polímero, sometiendo primero, el polímero citado en primer lugar, a la acción de una irradiación ionizante en presencia del oxígeno (aire) y poniendo después este polímero irradiado en presencia de un compuesto mono o polietilénico en el que induce la polimerización en condiciones tales, que varias cadenas del compuesto etilénico polimerizado queden fijadas, al menos por uno de sus extremos, al polímero inicial, pudiendo variar la longitud y el número de las ramas injertadas según sean las condiciones operatorias adoptadas tanto para el tratamiento



228876

por la irradiación ionizante como para la reacción de injerto propiamente dicha.

Consiste el invento, aparte de esta disposición principal en otras ciertas disposiciones que se utilizan de preferencia al mismo tiempo y de las que se hablará más explícitamente, más adelante y en especial:

en una segunda disposición que consiste en someter el polímero irradiado a un calentamiento en presencia del monómero etilénico a injertar y, de preferencia, en ausencia de oxígeno (aire), estando la temperatura de calefacción comprendida, prácticamente, entre 40° y 180°;

en una tercera disposición que consiste efectuar la reacción de injerto a la temperatura ordinaria con polímeros que hayan recibido dosis de irradiación bastante elevadas;

en una cuarta disposición que consiste en disolver en un disolvente inerte el monómero etilénico a injertar, siendo la concentración de la disolución la que determina la longitud de las cadenas injertadas;

y en una quinta disposición que consiste en añadir al monómero etilénico o a su disolución en un disolvente inerte, un agente de transferencia, tal como un mercaptano o un derivado clorado.

La operación de injerto puede ser llevada a cabo sobre un polímero en granos o sobre objetos semi-acabados o acabados fabricados con este polímero, objetos que tengan una forma bien determinada (película, lámina u otra) sin



228876

que su forma sufra alteración aunque sus dimensiones puedan resultar muy aumentadas a consecuencia del injerto del polímero etilénico sobre el polímero inicial. En ciertas condiciones se obtienen objetos que han conservado su forma primitiva pero cuyas propiedades superficiales están modificadas especialmente la porosidad, la adherencia y la resistencia al desgaste.

Por otra parte, eligiendo convenientemente la naturaleza de la radiación ionizante, que puede ser penetrante o muy poco penetrante, se puede, a voluntad, favorecer la copolimerización en profundidad del polímero inicial o limitar esta copolimerización a una zona superficial de las piezas tratadas. La temperatura de injerto tiene, por su parte, una cierta influencia sobre la profundidad a que puede penetrar el monómero a injertar en el interior del polímero inicial.

El invento está encaminado más particularmente, a ciertos modos de aplicación así como a ciertos modos de realización de las mencionadas disposiciones y aún más especialmente, está encaminado y esto a título de productos industriales nuevos, a los copolímeros (polvos, granos, películas, hojas, piezas semi-acabadas o acabadas), obtenidos por injerto de monómeros etilénicos con ayuda de los procedimientos que implican la aplicación de las citadas disposiciones a los elementos y aparatos especiales convenientes para llevar a cabo estos procedimientos así como a los artículos y objetos fabricados con ayuda de estas sustancias.



228876

El invento, de todas maneras, podrá ser comprendido con ayuda de la descripción complementaria que sigue y que, bien entendido, solo se dá a título de indicación.

5 Según el invento y más en especial, según aquél de sus modos de aplicación así como según aquellos de los modos de realización de sus diversas partes a los cuales parece deba concederse la preferencia, al proponerse la copolimerización de un polímero por injerto con ayuda de un monómero etilénico se procede como sigue o de una manera análoga.

10

El polímero a partir del cual se quiere obtener un polímero injertado, puede ser, por ejemplo, el cloruro de polivinilo, una poliamida, el politereftalato de glicol, el poliestirelino, el polietileno, el caucho, el acetato de celulosa, el polimetacrilato de metilo, etc. Se parte del polímero inicial en estado de polvo, granos o de pieza semi-acabada o acabada y se somete este producto, en presencia de aire o de oxígeno, a la acción de una radiación ionizante empleando rayos penetrantes, tales como los rayos X, los rayos γ , los electrones acelerados, los rayos β , los neutrones, etc., o con ayuda de rayos muy poco penetrantes (partículas aceleradas, rayos β blandos o rayos X blandos).

15

20

La dosis de irradiación administrada al polímero inicial es función del resultado que se desee obtener. Cuanto mayor es la dosis, tanto más próximos están en el polímero inicial los centros iniciadores de la copolimerización

25



228876

y mayor será el número de ramas del monómero etilénico polimerizado que vendrá a injertarse después sobre cada cadena de este polímero.

.5

Cuando la irradiación se hace con ayuda de rayos penetrantes, el polímero es totalmente irradiado en la masa o a fondo. Por el contrario, cuando se apela a los rayos ionizantes, muy poco penetrantes, (partículas aceleradas, rayos β blandos o rayos X blandos) se puede limitar voluntariamente la operación de injerto a una zona superficial de las sustancias tratadas. Por otra parte, si se quiere hacer el injerto sobre piezas formadas con ayuda del polímero inicial que tengan poco espesor, por ejemplo películas u objetos cuyo espesor sea inferior a 1 ó 2 mm., por ejemplo, se pueden utilizar rayos X blandos (tensión inferiores a 50 KV) lo que permite obtener con instalaciones poco costosas, intensidades muy elevadas de irradiación.

10

15

20

Puede admitirse que en el transcurso de la irradiación en presencia de aire, se forman en la masa del polímero inicial grupos peroxídicos o hidroperoxídicos que son inestables a temperaturas más o menos elevadas y que se rompen dando radicales o valencias libres que quedan fijadas sobre el polímero. Estos radicales inician a continuación la polimerización del monómero etilénico que se quiere injertar sobre este polímero inicial.

25

Hay que advertir que el polímero irradiado puede ser conservado a la temperatura ambiente durante un periodo superior a un mes sin que pierda su actividad de iniciador de la polimerización.



228876

5
10
Cuando el polímero inicial ha recibido la dosis de irradiación deseada, es puesto en presencia del monómero que se quiere injertar sobre este polímero y, en estas condiciones, el monómero se polimeriza dando lugar a la formación de cadenas laterales que quedan fijadas sobre el polímero. En calidad de monómero se polimeriza y puede emplearse cualquier compuesto mono-etilénico, poli-etilénico, vinílico, diénico, etc, susceptible de polimerizarse por radicales libres bajo la influencia de los iniciadores. El monómero puede ser utilizado tal cual o puede ser disuelto en un disolvente inerte.

15
La polimerización tiene lugar, preferentemente, en ausencia de aire pues el oxígeno, como se sabe, es un inhibidor de la polimerización.

20
En cambio, esta polimerización tiene lugar, de preferencia, calentando a una temperatura que puede variar de un caso a otro y que, prácticamente, está comprendida entre 40° y 180°. Hay que hacer notar que la temperatura de injerto influye sobre la longitud de las ramas injertadas. Una elevación de temperatura puede aumentar o disminuir esta longitud según que la reacción preponderante sea la de propagación o la de transferencia, como es bien conocido en la química de los polímeros elevados.

25
En ciertos casos, la reacción de injerto puede hacerse igualmente a la temperatura ordinaria cuando el polímero inicial ha recibido dosis de irradiación bastante elevadas.

La longitud de las ramas injertadas del monómero



228876

etilénico polimerizado puede ser regulada de dos maneras diferentes:

5 a) Haciendo variar la concentración en un disolvente inerte, del monómero etilénico utilizado para la reacción de injerto; cuanto más diluido está el monómero, más cortas son las ramas injertadas.

10 b) Añadiendo al monómero etilénico o a la disolución del mismo en un disolvente inerte, un agente de transferencia tal como un mercaptano o un derivado clorado, por ejemplo, lo que permite regular entre límites muy estrechos la longitud de las ramas injertadas.

15 Se dan a continuación y a título ilustrativo, algunos ejemplos que muestran diferentes modos de aplicación y de realización del invento, ejemplos que no tienen, bien entendido, ningún carácter limitativo o restrictivo.

En todos los ejemplos que siguen, para los cuales la irradiación se hace con ayuda de rayos γ , la dosimetría utilizada corresponde a una oxidación de 20,8 moléculas de SO_4 Fe por 100 eV absorbidos.

20 Ejemplo 1.- Cloruro de polivinilo-acrilonitrilo puro

25 Una plaquita de cloruro de polivinilo previamente irradiada con rayos γ en presencia de aire, con una dosis de 1,7 megarentgens y que medía $57 \times 5 \text{ mm}^2$, con peso de 0,1423 gr. ha sido introducida en una ampolla que contenía 5 cm^3 de acrilonitrilo y que después de la degasificación y hecho el vacío, fué cerrada a la lámpara. A continuación, la ampolla fué calentada durante 20 horas a $100-110^\circ$. Al comienzo de la calefacción presentaba la muestra un color más claro que ini-



228876

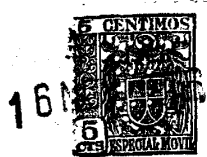
cialmente. Al terminar la calefacción, la muestra se había oscurecido considerablemente. Al terminar el experimento, la muestra media $70 \times 5 \text{ mm}^2$ y pesaba 0,1841 gr. habiendo aumentado por lo tanto en 0,0418 gr. En este experimento se obtuvieron cantidades muy pequeñas de poliacrilonitrilo en polvo.

5 Ejemplo II.- Cloruro de polivinilo-acrilonitrilo puro

Una plaquita del mismo cloruro de polivinilo, irradiado como en el ejemplo anterior y que media $45 \times 4 \text{ mm}^2$, con peso de 0,0925 gr. fué introducida en una ampolla que contenía 5 cm^3 de acrilonitrilo puro, cerrada a la lámpara después de hecho el vacío. La ampolla fué calentada durante 5 horas a $130-140^\circ$ y durante 20 horas a $100-110^\circ$. Al comienzo de la calefacción el color de la muestra era más claro que el color inicial. Em cambio, al terminar la calefacción, la muestra se había oscurecido considerablemente. La muestra final media $59 \times 4 \text{ mm}^2$ y pesaba 0,1396 gr. Las cantidades de poliacrilonitrilo puro formadas fueron muy pequeñas.

15 Ejemplo III.- Poliestiroleno-solución acuosa de acrilamida

Una película de poliestiroleno que había sido previamente irradiada con rayos γ en presencia del aire, con una dosis de 10 megarentgens y que pesaba 0,0811 gr. fué introducida en una ampolla que contenía 5 cm^3 de una solución acuosa de acrilamida al 20% en peso, cerrada a la lámpara después de hecho el vacío. La ampolla fué calentada durante 2 horas 30 minutos a $130-140^\circ$. Desde el comienzo de la calefacción la película de poliestiroleno se contrajo hasta $1/5$ de su superficie inicial, aproximadamente, y tomó color blan-



16

23876

cuzco, al mismo tiempo que la solución de acrilamida se volvia muy viscosa. La muestra final peso 0,1238 gr., se hincha-
ba superficialmente en el agua hirviente y se presentaba ba-
jo forma de una córnea muy dura.

5 Ejemplo IV.- Poliestiroleno-solución acuosa de acrilonitrilo

Una película de poliestiroleno previamente irra-
diada con rayos γ , con una dosis de 10 megarentgens y que
pesaba 0,077 gr. fué introducida en una ampolla que contenia
5 cm³ de una solución acuosa de acrilonitrilo al 15% en pe-
so. La ampolla, después de la desgasificación, fué cerrada a
la lámpara una vez hecho el vacio. La ampolla fué calentada
durante 24 horas a 100-110° y 24 horas a 150°. En el transcur-
so de la calefacción, la película se abarquilló y se desga-
rró por varios sitios. Se formaron pequeñas cantidades de
15 poliacrilonitrilo.

La muestra final, que pesó 0,1055 gr., fué tratada en frio
por tolueno. Después de varios lavados, quedó un residuo só-
lido insoluble en el tolueno. Este residuo pesó 0,0584 gr.

Ejemplo V.- Polietileno-acrilamida en solución acuosa

20 Una película de polietileno previamente sometida
a la irradiación de la pila de Saclay, bajo un flujo total de
9,9.10¹⁷ neutrones/cm² y que medía 108 x 28 mm², con peso de
0,1542 gr., fué introducida en una ampolla que contenía una
solución acuosa de acrilamida al 50%. La ampolla fué cerrada
25 a la lámpara después de hecho el vacio. A la temperatura or-
dinaria y al cabo de algunas horas, la película, después de
haberse hinchado en un principio, tomó color blancuzco en



16

228876

varios sitios. La solución de acrilamida se volvió viscosa a consecuencia de la formación de poliacrilamida. Al cabo de 72 horas, la película contenida en la ampolla formaba una masa compacta. Sacada la película de la ampolla, fué lavada seguidamente con agua hirviendo y desplegada. Después de seca, la película pesó 1,9015 gr. y medía 170 x 30 mm². Sumergida en agua esta película, se hinchó superficialmente y podía ser coloreada por la tinta ordinaria.

Ejemplo VI.- Poliamida (Nylon)-acrilonitrilo

10 Un hilo de Nylon previamente irradiado a la pila con un flujo total de $4,2 \cdot 10^{18}$ neutrones/cm², que tenía una longitud de 10 cm y un diámetro de 1 mm. con peso de 0,097 gr. fué introducido en una ampolla que contenía 5 cm³ de acrilonitrilo. La ampolla fué cerrada a la lámpara después de hecho el vacío. A continuación, la ampolla fué calentada a 70° durante 2 horas 30 minutos. Inmediatamente apareció un precipitado de acrilonitrilo, en tanto que a la temperatura ordinaria no se había observado nada. A los 140° volvió a empezar la reacción que fué continuada durante tres horas a esa temperatura. El hilo, que no pareció hincharse en el acrilonitrilo, tenía color más claro al final del experimento. Midió 10,5 cm. de largo y peso, después de sacado al vacío 0,105 gr. Con este experimento se obtuvieron 0,015 gr. de poliacrilonitrilo en polvo.

25 Ejemplo VII.- Politereftalato de glicol-acrilonitrilo

Una placa de politereftalato de glicol que medía 30 x 8 mm² y pesaba 0,2082 gr. fué sometida a la irradia-



16
228876

5
10
ción de la pila con un flujo total de $4,2 \cdot 10^{18}$ neutrones/cm².
Fué introducido en una ampolla que contenía 5 cm³ de acrilonitrilo. Esta ampolla fué cerrada a la lámpara después de hecho el vacío. A la temperatura ordinaria se observó la formación de poliacrilonitrilo y un aumento de la superficie y del espesor de la placa. Al cabo de 18 horas, la ampolla fué calentada a 110° durante 2 horas y a 130-140° durante una hora. A cada aumento de temperatura, la reacción volvía a ponerse en marcha y la cantidad de poliacrilonitrilo formada era mayor a la temperatura más elevada. Al final del experimento, la placa pesaba 0,29 gr. y medía 34 x 9 mm². Se había vuelto menos flexible.

Ejemplo VIII. - Acetato de celulosa. Solución acuosa de acrilamida.

15
20
25
Una película de acetato de celulosa que pesaba 0,138 gr. y medía 45 x 12 mm², previamente sometida a irradiación de la pila con un flujo total de $5,5 \cdot 10^{18}$ neutrones/cm², fué introducida en una ampolla que contenía 5 cm³ de solución acuosa de acrilamida al 47,5% en peso. La ampolla fué cerrada a la lámpara después de hecho el vacío. Durante la desgasificación, tuvo lugar un fuerte desprendimiento de gases con formación de espuma en torno a la película que se rompía. Ya antes de que la ampolla fuese cerrada, se produjo una polimerización de la acrilamina. Al hacer el vacío, la película se volvió más opaca cada vez y se hinchó. Después de un reposo de 16 horas a la temperatura ordinaria (15/20°), todo se había convertido en una masa. Sumergida en agua esta masa, se hinchó mucho superficialmente. Los pedazos de película cu-



228876

ya superficie había aumentado considerablemente, fueron separados de la masa de poliacrilamida hinchada y desecados. Pesaron 0,962 gr. o sea siete veces más que el peso inicial.

Ejemplo IX.- Metacrilato de metilo. Solución acuosa de acrilamida.

5

Una placa de metacrilato de metilo con peso de 0,623 gr. y que medía 59 x 6,5 mm², previamente sometida a la irradiación de la pila bajo un flujo total de $5,5 \cdot 10^{18}$ neutrones/cm², fué introducida en una ampolla que contenía 5 cc. de una solución acuosa de acrilamida de 47,5% en peso. La ampolla fué cerrada a la lámpara después de hecho el vacío. La placa se rompió y se escaparon burbujas gaseosas de sólido. En frío, no se observó polimerización alguna de la acrilamida. Una calefacción a 100° durante 1/4 de hora dió lugar a una masa esponjosa que pesó 2,436 gr. que sólo se hinchaba superficialmente en el agua. Después de separar la amida poliacrílica y desecarse, esta masa, siempre esponjosa pero vuelta dura y quebradiza, pesó 1,366 gr. o sea, dos veces más que el peso inicial.

10

15

20

Como es evidente y como por otra parte se deduce ya de lo que antecede, el invento no se limita en manera alguna a aquél de sus modos de aplicación ni tampoco a aquellos de los modos de realización de sus diversas partes que han sido tratados más en especial sino que, por el contrario, abarca todas sus variantes.

25

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Francia el 31 de Mayo de 1.955, bajo el número 692.736, se acoge a los beneficios establecidos en el artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



228876

== N O T A ==

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1^a.- Procedimiento para obtener copolímeros injertados a partir de un polímero sobre el cual se injertan ramas laterales de otro polímero, caracterizado por el hecho de que primero se somete el polímero citado en primer término a la acción de una radiación ionizante en presencia de oxígeno (aire) y por que, a continuación, se pone este polímero irradiado en contacto con un compuesto mono o polietilénico cuya polimerización 10 inicia.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la mencionada puesta en contacto es efectuada sustancialmente en ausencia de oxígeno (aire).

15 3^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el monómero etilénico a injertar, es sustancialmente disuelto en un disolvente inerte.

20 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que se utiliza un monómero etilénico sustancialmente soluble en agua y de que el disolvente está



228876

constituido por agua.

5 5^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la mencionada puesta en contacto es efectuada a una temperatura comprendida sustancialmente entre 40 y 180°C.

10 6^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que la mencionada puesta en contacto es efectuada a la temperatura ordinaria con un polímero que haya recibido dosis bastante elevadas de irradiación.

7^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la mencionada puesta en contacto es efectuada en presencia de un agente de transferencia de cadena.

15 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 3 por lo menos, caracterizado por el hecho de que se utiliza un polímero de base con forma.

20 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que la profundidad de penetración de la radiación ionizante está limitada únicamente a la superficie del polímero.

10^a.- Procedimiento para obtener copolímeros injertados.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 NOV. 1958

PA
Alberto de Ezabara
Por Poder