

AÑO 1.957

Expediente núm.



237939

237939

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, de nacionalidad

Norteamericana domiciliado en WILMINGTON 98 (Delaware)

calle de núm.

por:

ESTRUCTURAS MODELADAS DE POLIMEROS NATURALES, O DE NATURALEZA RE-

GENERADA MODIFICADOS Y METODO PARA SU FABRICACION "

Nº 3641

Agente Sr. Ungria



237939

237939

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a

La solicitud de

una PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, a favor de
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, Entidad Norteamericana, domi-
ciliada en WILMINGTON 98 (Delaware) (EE.UU.),

p o r

" ESTRUCTURAS MODELADAS DE POLIMEROS NATURALES, O DE NATURALEZA RE
GENERADA MODIFICADOS Y METODO
PARA SU FABRICACION "

INVENTOR: David Tanner, de nacionalidad norteamericano.

PRIORIDAD: Estados Unidos Ser. 613.984 del 4 de Octubre 1956.

—ooOoo—



237939

Esta invención se refiere a nuevas estructuras con propiedades modificadas, especialmente fibras o filamentos de polímeros naturales o de naturaleza regenerada, y al método para producir esas estructuras.

5.- En la Patente francesa núm. 1149305 se han descrito ciertas estructuras modificadas, tales como fibras o filamentos de propiedades perfeccionadas, que constan de, o contienen, polímeros naturales o de naturaleza regenerada. El proceso de producción de estas nuevas estructuras lleva consigo las fases de sujeción de los materiales poliméricos naturales a radiación ionizante mientras se hallan en íntimo contacto con modificadores orgánicos.

10.- Se ha observado que las estructuras modeladas y especialmente las fibras, filamentos y películas que constan de, o contienen, polímeros naturales o de naturaleza regenerada, tales como proteínas, celulosa o sus derivados, acetato de celulosa por ejemplo, poseen nuevas e inesperadas propiedades si se han ligado directamente, o de modo indirecto, al polímero grupos ácidos con la ayuda de radiación ionizante. Entre las nuevas estructuras que caen bajo el ámbito de la presente invención figuran aquéllas a las que se han injertado, con ayuda de radiación ionizante, ácidos orgánicos no saturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido crotónico o un ácido sulfónico de estireno. Se observan adicionales perfeccionamientos de sus propiedades en aquellas estructuras en que se hallan presentes los grupos ácidos en forma de sus sales, tales como las de calcio, sodio, potasio o amonio.

20.- Las nuevas estructuras pueden producirse de acuerdo con la presente invención mediante el injerto, con ayuda de radiación ionizante, sobre el polímero modelado sólido, de modificadores orgánicos ácidos o sus derivados funcionales o aquellos compuestos no saturados que sean convertibles en ácidos mediante subsiguiente reacción química. El modificador orgánico ácido es, en el método preferente, un ácido orgánico no saturado y polimerizable, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido crotónico, ácido itacónico o ácido sulfónico de estireno, o sus derivados

25.-

30.-

-3-



237939

funcionales.

- El injerto del compuesto ácido puede efectuarse irradiando el polímero mientras está en íntimo contacto con dicho compuesto ácido o poniendo en contacto al polímero irradiado, seguidamente, con el compuesto ácido. En
- 5.- el último proceso es preferible, y necesario con frecuencia, emplear unos compuestos ácidos no saturados que sean homopolimerizables. También ha de tenerse cuidado de que la temperatura de la estructura durante la irradiación y hasta el momento del contacto con el compuesto no saturado sea mantenida por debajo de la temperatura ambiente o, preferiblemente, por debajo de
- 10.- 0°C. El injerto puede iniciarse sujetando el material polimérico irradiado a condiciones de polimerización, elevando la temperatura por ejemplo, mientras se halla en contacto con el compuesto no saturado. Una vez producido el injerto, puede convertirse el ácido libre a la forma de sal, por ejemplo poniendo en contacto los compuestos poliméricos con soluciones de sales inorgánicas que posean el catión deseado, preferiblemente en combinación con el anión de un ácido débil, Si se desea, las sales de los ácidos orgánicos no saturados u otros compuestos ácidos útiles en esta invención pueden usarse directamente en el proceso de injerto. En su forma de sal el polímero actúa como si fuera iónicamente ligado en cruz.
- 15.-
- 20.- La "radiación ionizante" de esta invención es aquella radiación que posee como mínimo suficiente energía para producir iones o romper enlaces químicos, incluyendo, por consiguiente, la radiación en sus formas de radiación de partículas y de radiación electromagnética ionizante. Aunque, debido a la novedad de esta técnica, los procedimientos de control para un proceso llevado a cabo con precisión son limitados, creándose así ciertas dificultades
- 25.- en la conversión de resultados de un tipo de radiación a otro, parece ser no obstante que con un adecuado ajuste de técnicas, éstas pueden emplearse intercambiabilmente en la producción de cualquier producto deseado.
- 30.- La irradiación de partículas de elevada energía y la radiación electromagnética ionizante tal como se usan en la presente invención han sido des-

237939



critas en la Patente francesa Nº 1149304. Se entiende en general por irradiación de partículas de elevada energía la emisión de electrones o partículas nucleares altamente acelerados, tales como protones, neutrones, partículas alfa, deuterones, partículas beta, y similares. Se entiende generalmente por radiación electromagnética ionizante la radiación producida cuando se bombardea un blanco u objetivo metálico (v.g. tungsteno) con electrones que poseen adecuada energía.

5.- Los conceptos "polímero de celulosa, proteína y poliisopreno natural, carbonoso, formador de fibras" y "polímero de celulosa, proteína y poliisopreno, natural, carbonoso y formador de película" comprenden aquellos polímeros carbonosos formados en la naturaleza, que de por sí son fibras o películas o cuyos derivados pueden fabricarse en forma de fibra o película. Entre tales materias figuran el algodón, el lino, yute, seda, lana, pelo de animal, cabello, goma, cuero, madera, celulosa regenerada, acetato de celulosa, caseína, derivados de la algina y zeína y similares.

10.- La estructura polimérica modelada elaborada de acuerdo con esta invención puede ser de forma de fibra, película o cutícula. Puede ser de forma de paño tejido, de malla o de fieltro, o bien una forma de cerda o de paja artificial. La forma no constituye elemento fundamental en el tratamiento, con la salvedad de que las formas de espesor excesivo requieren un tiempo proporcionalmente mayor para que se produzca la difusión del ácido orgánico. Si sólo se desean unos efectos superficiales o si el ácido orgánico o su sal se ha dispersado previamente en el polímero antes de la irradiación, el espesor carece de importancia. Sólo es necesario que la irradiación tenga suficiente penetración para activar el sustrato al menos hasta la profundidad máxima requerida para efectuar la deseada modificación en el artículo polimérico modelado.

15.- Por "ácido orgánico sin saturar" se entiende cualquier ácido y/o anhídrido orgánico capaz de formar una sal amónica, un metal o una amina y que contiene por lo menos un enlace reactivo no saturado, tal como un grupo acetiló

237939



5.- nico o vinileno. Como interesa que el ácido penetre en la estructura modelada y los ácidos de bajo peso molecular lo hacen más fácilmente, son preferibles aquellos ácidos que tengan hasta 5 átomos de carbono. Sin embargo, los ácidos con 20 o más carbonos en su cadena son también adecuados. Es de dese-

10.- ar, a fin de obtener una máxima activación, que el doble enlace se halle muy próximo al grupo ácido. Tal configuración parece también intensificar el -- grado de penetración del ácido en la estructura modelada. Adecuados monoácidos no saturados son los ácidos acrílico, metacrílico, crotonico, furoico y propiólico. También son muy útiles para producir un efecto ligeramente diferente (que se describirá mas adelante) aquellos ácidos no saturados que sean difuncionales. Como ejemplos de ellos figuran los ácidos maleico, dicloromaleico, fumárico e itacónico. Además de los ácidos, son también eficaces sus derivados funcionales, tales como cloruros ácidos, anhídridos ácidos, ésteres semiácidos y amidas semiácidas. Cualquier compuesto orgánico no saturado

15.- do que contenga grupos funcionales convertibles a la forma ácida por métodos tales como hidrólisis (v.gr. ésteres, nitrilos), oxidación (v.gr., aldehidos o cetonas) o similares, es indicado. El ácido no saturado puede también contener grupos sucedáneos cuya fijación al polímero puede interesar para conferirle otras propiedades, tales como reducción estática, repulsión

20.- a la humedad, facilidad de coloración, incombustibilidad, etc. En el proceso de esta invención pueden mezclarse con los ácidos no saturados otros compuestos polimerizables no saturados.

Además de los ácidos carboxílicos no saturados, que constituyen una clase preferente para la práctica de esta invención, son útiles otros ácidos, tales como los ácidos sulfónicos (v.gr., ácido sulfónico de estireno, ácido sulfónico de etileno), los fosfatos, fosfitos, fosfonatos y fosfinatos ácidos de alquilo o aralquilo no saturados. También tienen aplicación útil los sulfatos y carbonatos ácidos de alquilo con enlaces carbono-carbono no saturados.

30.- Otro grupo de compuestos que pueden ligarse a la estructura polimérica -



237939

5.- modelada por medio de la irradiación, de acuerdo con esta invención, son los agentes acídicos transferidores de cadena. Aunque evidentemente menos reactivos que los monómeros vínilos y por consiguiente menos rápidamente injertados en elevada concentración, pueden ligarse por medio de radiación ionizante y seguidamente proporcionar sitios ácidos de los que pueden formarse sales. Ilustrativos de tales agentes transferidores de cadena, son, por ejemplo, los ácidos tioglicólico, cloropropiónico y cloroestanosulfónico.

10.- En algunos casos puede interesar el emplear una mezcla de ácidos no saturados para producir efectos específicos. Esta invención comprende también la aplicación e injerto de un ácido seguido de la aplicación e injerto de otro ácido para producir efectos desusados.

15.- La estructura polimérica modelada a la que se han ligado los ácidos no saturados mediante el proceso de esta invención, se caracterizan por una serie de grupos ácidos pendientes que están químicamente ligados a la cadena polímera. Tales grupos ácidos pendientes son susceptibles de titración. Para obtener las ventajas de esta invención, es conveniente ligar ácido no saturado en cantidad suficiente para proporcionar por lo menos unos 300 equivalentes de tales grupos ácidos titrables por cada 10^6 gramos de polímero. Estos grupos ácidos constituyen el total de cualesquiera grupos terminales 20.- ácidos libres contenidos en el polímero original y, además, los derivados del ácido orgánico injertado en aquel.

25.- De acuerdo con la realización preferente de la invención, después de fijarse el ácido orgánico no saturado a la estructura polimérica modelada mediante la radiación ionizante, se forma una sal del ácido. Con el polímero modificado mediante ácido orgánico puede formarse cualquier sal, siendo útiles las sales de aminas, las metálicas y las de amonio. Es conveniente que el anión de la referida sal sea de un ácido algo más débil que el ácido orgánico no saturado injertado en el polímero. En general, cuanto mayor sea esta 30.- diferencia en la intensidad del ácido, tanto mayor será la cantidad de ión recogida por el polímero tratado, en condiciones constantes de dosificación

- 7 -

237030



de radiación, concentración, temperatura, etc. Una vez formada la sal del ácido, puede cambiarse su catión siguiendo las técnicas de permutación iónica o los principios de quelación metálica. En lugar de fijar el ácido orgánico no saturado por radiación ionizante antes de la formación de la sal,

5.- pueden invertirse las fases, es decir, puede fijarse la sal del ácido no saturado directamente a la estructura polimérica modelada mediante radiación ionizante.

El "lavado ordinario" a que se someten las muestras en el siguiente ejemplo, consiste en una inmersión de 30 minutos en 18 litros de agua a 70°C.

10.- contenidos en un lavador por agitación de 20 litros de capacidad. La solución lavadora contiene un 0,5% de detergente. El detergente empleado es el que se vende bajo el nombre comercial de "Tide", de la Protector and Gamble Company, de Cincinnati, Ohio. Este detergente contiene, además del ingrediente activo, bastante más del 50% de fosfatos (de sodio) ("Chemical Industries", 60, 942, julio de 1947). El análisis muestra que la composición es sustancialmente como sigue:

- 16% sulfato láurico-sódico
- 6% sulfato alcohol-alquilo
- 30% polifosfato sódico
- 20.- 17% pirofosfato sódico
- 31% silicatos sódicos y sulfato sódico.

La propensión estática del tejido se indica en términos de resistencia en ohmios a la corriente continua medida a 78°F. y (salvo indicación en contrario) en una atmósfera de humedad relativa del 50%. Los valores altos indican tendencia a adquirir y retener una carga y se ofrecen como su logaritmo de base 10, designándose "log R".

25.- La irradiación se lleva a cabo empleando un acelerador electrónico Van de Graaf con un potencial de aceleración de 2 millones de electrovoltios - (Mev) con una corriente de tubo de 250 a 290 microamperios. Las muestras que se van a irradiar se colocan en un transportador y se pasan una y otra vez

30.-

237939



- bajo el rayo electrónico a una distancia desde la ventana del tubo a la muestra de 10 cm. La velocidad del transportador es de 40 pulgadas por minuto (un metro por minuto, aproximadamente). En el lugar de emplazamiento de la muestra la intensidad de irradiación es de 12,5 wátios-segundo/cm² de muestra,
- 5.- que es aproximadamente equivalente a una dosis utilizable por paso de un Mefr. Las dosificaciones de radiación pueden darse en unidades de "Mefr" (millones de equivalentes físicos roentgen), siendo un efr. la cantidad de radiación de partículas de elevada energía que resulta en una absorción de energía de 83,8 ergios por gramo de agua o material absorbente equivalente.
- 10.- caciones pueden indicarse, indistintamente, en términos de exposición en wátios-segundo/cm².

- Quando se usa la radiación electromagnética ionizante para inducir el enlace, el haz electrónico de la máquina Van de Graaf, manejada según se describe anteriormente, se dirige sobre un objetivo de oro, irradiándose las -
- 15.- muestras de prueba con los rayos X producidos. Las dosis de radiación X se expresan en unidades de "Mr" (millones de roentgen), según costumbre. Un roentgen es la cantidad de radiación electromagnética que, al ser absorbida en 1 cc. de aire seco a la temperatura y presión normales, produce 1 unidad electrostática de carga de uno u otro signo.

EJEMPLO

- 20.- Se prepara una serie de muestras de tejido clasificadas de AU a BB, empleando porciones de prueba y control similares. Las muestras de prueba se empapan en ácido acrílico acuoso al 25% durante 30 minutos, se envuelven en lámina de aluminio y luego se irradian con una dosis de un Mefr.

- Después de la irradiación, se enjuagan las muestras de prueba en agua -
- 25.- destilada a 80°C. durante 1 hora, determinándose la ganancia en peso de las muestras AV y AX. Luego se agitan las muestras de prueba durante 1 hora en una solución acuosa al 2% de CO₃Na₂ a 80°C., seguido de varios enjuagues en agua destilada a 80°C. Luego se secan y prueban, juntamente con los controles que no fueron tratados de acuerdo con la presente invención, con los resultados que se indican en la Tabla 1.
- 30.-



237939

~ 9 -

TABLA I

Muestra	Tejido	Gananc. peso, %	Log R	Resistencia a fus. perforante
AU - control	lana	-	12,1	Corriente
AV - prueba	lana	11	7,5	Excelente
5.- AW - control	acetato de celulosa	-	13,3	Corriente
AX - prueba	acetato de celulosa	21	7,5	Excelente
AY - control	algodón	-	10,0	Corriente
AZ - prueba	algodón	-	7,5	Excelente
BA - control	seda	-	13,1	Deficiente
10.- BB - prueba	seda	-	7,8	Corriente

Además de los cambios enumerados en la Tabla 1, se observa que las muestras de prueba AV, AX y AZ presentaban un tacto más recio y de mayor cuerpo que las muestras de control. Se nota un cambio similar en el tacto en una pieza de rayón de viscosa que se someta al tratamiento de prueba.

15.- El mecanismo de formación del producto de la presente invención no se comprende con claridad. Se supone que el ácido orgánico no saturado se difunde en el sustrato polimero y llega a ligarse químicamente a los sitios reactivos producidos por la radiación ionizante. Por "químicamente ligado" se entiende toda ligazón producida por enlaces químicos mas bien que meramente físicos (por absorción), de manera que el ácido no saturado no puede retirarse por extracción con disolventes del ácido usado en la modificación ácida. Debido a la fijación del ácido no saturado, los polimeros se tornan muy receptivos a los tintes básicos. Los cortes transversales de los filamentos irradiados, tratados con ácido y teñidos con colorantes básicos muestran un tinte profundo a través de toda la fibra, lo que prueba que el ácido ha penetrado en la fibra.

25.- En la segunda fase del tratamiento, es decir, formación de una sal del ácido, los cationes se fijan evidentemente a los grupos ácidos que han sido previamente injertados en el artículo polimérico, formando así una red iónica que comunica las desusadas e inesperadas propiedades al polímero, según

30.-

237939



se describe aquí. Muchas de esas propiedades son aquellas que caracterizan un polímero natural ligado en cruz.

5.- La dosis de radiación ionizante a la que se expone el sustrato polímero mientras se halla en contacto con el ácido no saturado, ha de ser lo suficiente para que se provoque el enlace entre el referido ácido y el sustrato. En general es suficiente una dosis inferior a 0,01 Mrfr, aproximadamente, (equivalente a una exposición aproximada de 0,1 wátios-segundo/cm²) para iniciar el enlace entre el ácido no saturado y el sustrato polímero. Es preferible exponer a una dosis mínima aproximada de 0,01 Mrfr (equivalente a 10.- una exposición aproximada de 1,2 wátios-segundo/cm²). Pueden emplearse dosis más elevadas, que frecuentemente son muy beneficiosas, especialmente para los polímeros naturales resistentes a la radiación. Evidentemente, las dosis excesivamente elevadas que den lugar a una sustancial degradación del sustrato modelado, deben evitarse.

15.- La dosis de radiación suficiente para injertar ácido orgánico en cantidad adecuada, que proporcione por lo menos 200 grupos ácidos titrables/10⁶ gramos de polímero, variará con el ácido no saturado que se emplee. Por ejemplo, para obtener el mismo nivel de grupos ácidos titrables, el ácido acrílico (puesto que es un monómero vinilo homopolimerizable, capaz por consi- 20.- guiente de experimentar una reacción en cadena) requiere una dosis menor que el ácido maléico, que no es homopolimerizable. Concentraciones más elevadas de ácido ayudan a producir más pronunciadas modificaciones, por lo que pueden usarse dosis inferiores de radiación con soluciones ácidas más concentradas.

25.- Se ha observado que el grado de irradiación a que se somete la muestra ejerce un efecto sobre la cantidad y tipo de injerto producido. Cuando se desea una cantidad máxima de injerto para una dosis determinada de radiación, es preferible un grado inferior de radiación. Sin embargo, el uso de pequeñas dosis en múltiples pases da lugar a una fijación del ácido acrílico en cadena más larga. Para algunos fines es preferible que el ácido se ligue en 30.- forma de segmento de cadena corta y para tales fines es preferible la dosis

- 11 -

237939



única de irradiación a un grado más elevado.

La fase de radiación ionizante se ha descrito en cuanto a irradiación del sustrato polímero mientras se halla en contacto con el ácido no saturado.

Sin embargo, en ocasiones es conveniente llevar a cabo la fase de irradiación

5.- sólo sobre el sustrato polímero y ponerlo seguidamente en contacto con el ácido no saturado. Este proceso de doble fase es particularmente eficaz cuando se mantiene al sustrato a bajas temperaturas durante la irradiación y hasta que se pone en contacto con el ácido no saturado o cuando la irradiación se lleva a efecto en el vacío o en una atmósfera de gas inerte que se man-

10.- tiene hasta que se pone en contacto al polímero con el ácido no saturado. Este tratamiento de doble fase es muy efectivo en aquellos casos en que el ácido sin saturar es capaz de experimentar una homopolimerización adicional.

De ordinario el llevar a cabo la irradiación de la estructura polimérica modelada en contacto con el ácido no saturado a las temperaturas ambientes producirá resultados satisfactorios. Sin embargo, a veces son convenientes 15.- unas temperaturas más elevadas, pudiendo incrementar grandemente la cantidad de ácido orgánico fijada al artículo polimérico. Así, las temperaturas que oscilan entre 100 y 160°C. estimulan la eficacia del injerto a una dosis deter-

20.- minada de radiación. Como las temperaturas elevadas aumentan la tendencia del polímero irradiado a oxidarse o degradarse, es aconsejable que se excluya al oxígeno de la región de la muestra durante su uso. El proceso de doble fase, descrito anteriormente, permite el uso de bajas temperaturas de irradiación, preservando los radicales libres. Seguidamente se pone en contacto a la estructura polimérica modelada, una vez irradiada, con el ácido no saturado a 25.- elevadas temperaturas, promoviendo así la eficacia y grado de la reacción -- injertadora.

El método de aplicación del ácido orgánico no saturado al sustrato polimérico modelado no constituye detalle esencial. Por ejemplo, puede ser aplicado en forma de capa fundida sobre el polímero, o mediante una almohadilla de 30.- entintado en forma de dispersión, solución, líquido puro o emulsión. Para los

237939



5.- líquidos, es útil el pulverizado, o bien puede sumergirse en ellos el artículo polimérico. También puede añadirse el ácido en forma de vapor. Si el ácido no saturado es estable a las temperaturas de fusión del polímero, puede añadirse a la fusión antes del modelado. De modo indistinto, puede añadirse a un polímero en solución, pudiendo tener lugar el modelado mediante hilado húmedo o seco.

10.- Ya se ha hecho hincapié sobre la ventaja de obtener una adecuada penetración del ácido no saturado en el sustrato polimérico. Algunos polímeros son penetrados con dificultad por el ácido, según se explica anteriormente. A este respecto es útil un tiempo de contacto y una agitación mayores, siendo con frecuencia beneficioso llevar a cabo el contacto a elevadas temperaturas, a presión superatmosférica o en presencia de agentes dilatadores, portadores de colorantes o similares.

15.- En general, según se indica más atrás, es conveniente injertar suficiente ácido no saturado al artículo polimérico de forma que haya por lo menos 200 grupos ácidos titrables por cada 10^6 gramos de polímero, y preferiblemente un mínimo aproximado de 300 de tales grupos. De ordinario el injerto de más ácido producirá un mayor cambio en las propiedades afectadas del sustrato. Cantidades de hasta 1.000 grupos ácidos titrables, aproximadamente, son
20.- generalmente suficientes para producir las ventajas de esta invención; sin embargo, para ciertas aplicaciones pueden usarse cantidades mayores aún de grupos ácidos titrables.

25.- Una vez que han sido injertados los grupos ácidos en la estructura polimérica modelada según queda descrito, puede formarse cualquier sal deseada mediante simple tratamiento en solución acuosa, como se ha indicado ya. El ión calcio es recogido con gran facilidad por el polímero modificado con ácido. Si se hallan presentes dos o más cationes en la solución de tratamiento, de ordinario un ión será recogido con preferencia al otro. Por ejemplo, cuando se hallan presentes iones de sodio y calcio, se formará la sal cálcica con preferencia a la sódica. Esto se controla fácilmente tratando al po-
30.-

-13-

237039



límero modificado con ácido con una solución en la que se incluya un captador del ión cálcico (v. gr., exametafosfato sódico). Bajo tales condiciones de tratamiento, el ión sódico es captado con preferencia al ión cálcico. Cuando el ión litio es sustituido como catión por sodio, se obtienen simi-

5.- res propiedades hidrofílicas y de resistencia térmica. En ocasiones puede convenir tratar el polímero de modificación ácida simultánea o consecutivamente con más de una especie de ión para obtener múltiples efectos. Por ejemplo, como el ión cálcico es muy eficaz para mejorar la resistencia térmica, después de incorporar este ión a todo el cuerpo de una estructura modelada,

10.- pueden fijarse iones sódicos en la superficie, o cerca de ella, — (usando captores cálcico y ión sódico) para mejorar las características antiestáticas.

Las estructuras modeladas de la presente invención, cuando presentan la forma de tejido, se han descrito aquí principalmente en cuanto a su mayor

15.- resistencia a la fusión perforante. Sin embargo, además de estos efectos, tales tejidos muestran una mayor resistencia al calor deflagrante y una mayor temperatura de resistencia cero.

Después del calentamiento de una estructura modelada (como una fibra o tejido) producida de la sal de alguno de los polímeros modificados ácida-

20.- mente de la presente invención, bajo condiciones relajadas y a elevadas temperaturas, se observa un encogimiento relativamente grande. El tratamiento de encogido permite unos efectos de contextura cuando las hilazas del polímero modificado y sin modificar se combinan en el mismo tejido, o cuando se aplican de acuerdo con un patrón (es decir, no uniformemente) el ácido no

25.- saturado o los iones metálicos, o cuando se protegen porciones del sustrato modelado durante el injerto del ácido no saturado en el sustrato.

Las ventajas obtenidas por la práctica de esta invención han sido ampliamente descritas en cuanto al efecto sobre las propiedades del polímero a elevadas temperaturas. A tal fin, los iones metálicos positivamente cargados son muy eficaces. Sin embargo, pueden alcanzarse otros cambios muy im-

30.-



237939

portantes en las propiedades del tejido mediante la práctica de esta invención.

5.- Se entiende que los artículos poliméricos tratados de acuerdo con el proceso de esta invención pueden contener las cantidades ordinarias de deslustradores, antioxidantes y similares, mediante los cuales se obtienen un perfeccionado aspecto, una estabilidad de reflejos, abrigo duradero, etc.

10.- Hecha la descripción que antecede, hemos de añadir que los detalles de realización de la idea expuesta pueden variar, sin que por ello cambie la esencia de la invención que es la que se desprende de los párrafos precedentes y la que se reivindica en la siguiente

N O T A

En resumen: la Patente de Invención cuyo registro se solicita, recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

15.- 1ª.- Estructuras modeladas, especialmente fibras, filamentos o películas, que constan de, o contienen, polímeros naturales o de naturaleza regenerada, tales como proteínas, celulosa, o sus derivados, v.gr., acetato de celulosa, que se caracterizan por el hecho de que un compuesto ácido, preferiblemente un ácido orgánico no saturado, o un derivado funcional del mismo, ha sido injertado en el polímero sometiendo a éste en su forma sólida y modelada a radiación ionizante, tal como bombardeo mediante radiación con partículas de elevada energía y/o a radiación electromagnética ionizante y poniendo en contacto al polímero con el compuesto ácido orgánico no saturado antes, durante o después de la irradiación.

25.- 2ª.- Estructuras modeladas de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizadas por el hecho de que se han injertado ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico o ácido crotonico en el polímero con la ayuda de irradiación ionizante.

3ª.- Estructuras modeladas de acuerdo con las reivindicaciones 1ª o 2ª,

- 15 -

237939

400.



caracterizadas por la presencia de los ácidos agrupados en forma de sal, tales como sales de calcio, sodio, potasio o amonio.

5.- 4ª.- Proceso para producir las estructuras modeladas de las Reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por el injerto que se lleva a cabo de modificadores orgánicos acídicos o sus derivados funcionales o de compuestos no saturados tales que sean capaces de convertirse en ácidos mediante subsiguiente reacción química, en polímeros naturales o de naturaleza regenerada, modelados, con el auxilio de radiación ionizante, tal como bombardeo mediante radiación de partículas de elevada energía y/o radiación electromagnética ionizante.

15.- 5ª.- Proceso de acuerdo con la Reivindicación 4ª caracterizado por el injerto que se lleva a cabo de compuestos acídicos, preferiblemente ácidos orgánicos no saturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido crotónico, ácido itacónico o ácido sulfónico de estireno, o sus derivados funcionales, en el polímero, sometiendo a las estructuras modeladas a radiación ionizante mientras se hallan en contacto íntimo con dichos compuestos acídicos.

20.- 6ª.- Proceso de acuerdo con las Reivindicaciones 4ª y 5ª caracterizado por el hecho de que las estructuras modeladas son sometidas a radiación ionizante y puestas en contacto seguidamente con uno o más de tales compuestos orgánicos acídicos no saturados que sean capaces de homopolimerización, por lo que se cuida de que la temperatura de las estructuras durante la irradiación y hasta el momento del contacto con el compuesto no saturado sea mantenida por debajo de la temperatura ambiente y preferiblemente por debajo de 0°C.

25.- 7ª.- Proceso de acuerdo con la Reivindicación 6ª caracterizado por el hecho de que las estructuras, mientras se hallan en contacto con los compuestos no saturados, están sometidas a condiciones de polimerización, por ejemplo elevando la temperatura.

30.- 8ª.- Proceso de acuerdo con las Reivindicaciones 4 a 7ª caracterizado por

287930



la conversión que se hace de los polímeros de injerto acídico en su forma de sal, por ejemplo poniéndolos en contacto con una sal inorgánica que contenga el catión deseado en combinación con el anión de un ácido débil.

9a.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la

5.- Patente de Invención que se solicita:

"ESTRUCTURAS MODELADAS DE POLIMEROS NATURALES, O DE NATURALEZA REGENERADA MODIFICADOS Y METODO PARA SU FABRICACION".

Todo conforme queda descrito en la presente memoria, que consta de dieciséis páginas escritas a máquina por una sola cara.

10.-

Madrid, 4 octubre 1957.

ALFONSO UNGRIA