

276 945



276 945

276 945

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de AMERICAN VISCOSE CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 1617 Pennsylvania Boulevard, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN PRODUCTO DE INTERREACCION DE POLIMERIZACION INJERTADA"

5 Esta invención se refiere a polímeros injertados de agregados de cristalitas de celulosa que tienen un grado de polimerización nivelado y, particularmente, a los productos de interreacción de dichos agregados con compuestos polimerizables que contienen un grupo $\text{CH}_2=\text{C} <$

10 Aunque los productos poseen una utilidad general, -- son particularmente útiles como materiales para aislamiento eléctrico. Los productos son moldeables en cualquier forma adecuada. En cuanto a calidad aislante, son comparables, por lo menos y, con frecuencia, superiores, a la --

276945



llamada fibra vulcanizada, un material aislante ampliamente utilizado el cual, sin embargo, es tedioso y caro de producir y no es moldeable, necesitando operaciones de mecanizado precisas, largas y caras, para prepararlo para las aplicaciones dadas.

Considerando con detalle los reactivos, los agregados de cristalitas de celulosa son productos insolubles en ácido, producidos por medio de una hidrólisis ácida controlada de celulosa y su posesión de un grado de polimerización nivelado refleja una destrucción de la estructura fibrosa original del material celulósico de partida. El término "grado de polimerización nivelado" hace referencia al grado de polimerización nivelado medio, medido de acuerdo con el artículo de O. A. Battista, titulado "Hydrolysis and Crystalization of Cellulose", Vol. 42, INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, páginas 502-7 (1950). Un método para formar agregados de cristalitas de celulosa que tienen un grado de polimerización nivelado, y un método para desintegrar los agregados hasta reducir una masa de agregados a un tamaño de partícula que forme coloides, se describen en la patente U.S.A. 2.978.446, de fecha 4 de Abril de 1.961.

Para preparar los polímeros injertados, los agregados de partida pueden ser de cualquier tamaño o gama de tamaños convenientes, aunque se prefiere que tengan un tamaño de partícula de 5 micras o menos, hayan sido o no triturados. Como la producción de tamaños de partícula de 5 micras o menos se favorece por la trituración, puede ser conveniente realizar esta operación, o incluso moler en estado seco, y, si es necesario, recurrir al fraccionamiento

276945



miento para obtener los tamaños convenientes. Se hará evidente también que los tamaños de partícula de 5 micras o menos se pueden obtener fraccionando los agregados no triturados, aunque el rendimiento puede ser menor. En general, los agregados de partida pueden estar en estado seco o húmedo, triturados o no triturados. Si están triturados, es conveniente tomar los agregados triturados en forma de gel y diluir el gel con agua hasta una concentración deseada.

10 Durante la hidrólisis ácida del material celulósico original para formar longitudes de cadena uniformes de cristalitas de celulosa, cada cadena así formada tiene un grupo aldehído potencial en un extremo. Si se desea, se pueden tratar las cristalitas de partida con un agente reductor, tal como borohidruro sódico, para reducir los grupos aldehído potenciales a grupos hidroxilo; estas unidades de anhidroglucosa terminales de las cristalitas tienen, entonces, un total de cuatro grupos hidroxilo disponibles para reacción, en vez de los tres usuales. El borohidruro puede ser añadido en pequeñas cantidades sucesivas a una dispersión acuosa de las cristalitas, manteniéndose la temperatura al valor ambiente o en sus proximidades, y cuando la adición posterior del borohidruro no produce una elevación de la temperatura, puede considerarse que la reacción es completa, pudiéndose destruir cualquier exceso de reactivo por adición de ácido, por ejemplo. Otros agentes reductores útiles son los borohidruros alcalinos, tales como los de potasio y litio, los alcóxidos de aluminio y, también, los alcóxidos de sodio, magnesio, circonio y estaño, empleándose generalmente estos alcóxidos en

276945

E2



5 solución alcohólica. El isopropóxido de aluminio en isopropanol y el etóxido de aluminio en etanol, son agentes reductores útiles. Todavía otros agentes incluyen los halogenuros de alcoxi magnesio, hidruro de litio y aluminio, sodio y amalgama de sodio, amalgama de aluminio, polvo de zinc más ácido acético, etc.

10 En lugar de reducir los grupos aldehídicos terminales como se ha descrito, pueden ser oxidados a grupos carboxilo, colocando así grupos carboxilo en la posición 1 de las unidades de anhidroglucosa terminales de las cristalitas anteriormente descritas. La operación de oxidación puede ser ejecutada, de manera adecuada, añadiendo peróxido de hidrógeno a una dispersión acuosa de las cristalitas, añadiendo, a continuación, sosa cáustica para catalizar la descomposición del peróxido y, después, 15 calentando la mezcla durante varias horas a o cerca de 100°C. Otro agente útil es el hipoclorito sódico, el cual se mezcla con las cristalitas a la temperatura ambiente, ajustándose entonces el pH a 7 y filtrando la solución 20 después de dejar en reposo varias horas. Otros agentes oxidantes útiles incluyen el hipoclorito cálcico, dióxido de nitrógeno, ácido crómico, permanganato, etc.

25 Hayan sido las cadenas de las cristalitas reducidas o hayan sido oxidadas como se ha descrito, se sobreentenderá que el producto resultante está ampliamente incluido en la expresión "agregados de cristalita de celulosa"; sin embargo, para identificar los productos particulares, se utilizará una expresión modificadora apropiada tal como "reducido" u "oxidado".

30 Como se ha indicado, los compuestos polimerizables

276945



son aquéllos que contienen un grupo $\text{CH}_2=\text{C} <$. Este grupo se caracteriza por ser reactivo con los agregados de -
crystalitas de celulosa y por ser reactivo de manera poli-
merizable; en otras palabras, el compuesto se añade sobre
5 los agregados y se polimeriza, consistiendo el efecto ne-
to en unir una cadena lateral polímera sintética con una
unidad de anhidroglucosa de los agregados. El compuesto -
polimerizable incluye compuestos de vinilideno y/o de vi-
nilo. Más específicamente, se pueden utilizar los compues-
10 tos polimerizables siguientes, los cuales pueden ser des-
critos, también, como monómeros: compuestos acrílicos, ta-
les como ácido acrílico y sus homólogos, tales como los -
ácidos alcohol acrílicos en los que el grupo alcohol pue-
de tener hasta 10, 12 ó más átomos de carbono, y, preferi-
15 blemente, de 1 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar sus-
tituido en el átomo de carbono alfa o beta, preferiblemen-
te en el alfa; también pueden utilizarse los ácidos acrí-
licos sustituidos por halógeno, en los que el halógeno es-
tá en los carbonos alfa o beta, preferiblemente en el pri-
20 mero. También pueden utilizarse derivados de los ácidos -
acrílicos precedentes, incluyendo los anhídridos, amidas,
nitrilos y esterés. Las amidas incluyen la acrilamida, me-
tacrilamida, etacrilamida, metileno bisacrilamida, etc.,-
y los nitrilos incluyen el acrilonitrilo, metacrilonitri-
25 lo, etacrilonitrilo, alfa-cloro-acrilonitrilo, etc. Los -
esterés adecuados son los de alcoholes monovalentes de ba-
jo peso molecular, que tienen aproximadamente de 1 a 10 -
átomos de carbono, tales como acrilato de metilo, acrila-
to de butilo, acrilato de decilo, metacrilato de hexilo,-
30 etc.; también son utilizables los esterés de nitro-alcoholo

276945



les, tales como 3-nitro-2-butanol, 2-nitro-3-hexanol, 2-
-metil-2-nitro-1-butanol, alcohol 2-nitro-2-metilpropili-
co, y diversos otros nitro-propanoles, nitro-butanoles, -
nitro-pentanoles, nitro-hexanoles, y semejantes; también
5 se pueden utilizar esteres de alcoholes polivalentes ta-
les como etilén-glicol, propilén-glicol, dietilén-glicol,
glicerina, etc., pentaeritrita, dipentaeritrita, dipropi-
lén-glicol, incluyendo alcoholes polivalentes parcialmente
esterificados. Otros monómeros polimerizables son los die-
10 nos o diolefinas, como butadieno, isopreno, pentadieno, -
hexadieno, 2,3-dimetilbutadieno-1,3 , 1,4-dimetilbutadie-
no-1,3 , diisobutenilo, aleno; también se pueden utili-
zar los derivados de dieno halogenados, como el cloropre-
no. También son adecuados los compuestos de alilo, tales
15 como el alcohol alílico, esteres alílicos, alcoholes y es-
teres alílicos alcohol-sustituídos, incluyendo el acetato
de alilo, cloroacetato de alilo, caproato de alilo, benzoa-
to de alilo, linoleato de alilo, acrilato de alilo, propio-
nato de alilo, butirato de alilo, isobutirato de alilo, -
20 carbonato de dialilo, oxalato de dialilo, ftalato de dia-
lilo, maleato de dialilo, cianurato de trialilo; también
los alil carbinoles, alcohol crofílico; acetato de metal-
lo, y semejantes. También son adecuados los esteres de vi-
nilo o vinilideno, tales como el acetato de vinilo, pro-
25 pionato de vinilo, butirato de vinilo, cloruro de vinilo,
cloruro de vinilideno, etc. Son adecuados los éteres vini-
licos, tales como el éter viniletílico, éter vinilpropili-
co, etc. Otros compuestos de vinilo son el metilvinilcar-
binol, la divinilsulfona, el sulfuro de divinilo, la vi-
30 nil piridina y semejantes. Todavía otros compuestos poli-
merizables son el estireno y los estirenos sustituidos, -

276945



5 bien sean los estirenos sustituidos en el anillo o sustituidos en la cadena lateral, incluyendo el alfa-cloroestireno, los estirenos alcohil-sustituidos, como los metil-, dimetil-, y trimetilestirenos, etilestirenos, isopropilestirenos, estirenos halogenados, como los bromoestirenos, cloroestirenos, bromoetilestirenos, dicloroestirenos, etc.

Se pueden emplear en la reaccion dos o mas compuestos polimerizables diferentes, pudiendo ser estos monomeros, o una mezcla de un monomero y su dimer.

10 El compuesto polimerizable reacciona con los agregados de cristalitas de celulosa en un medio acuoso, a un pH inferior a 5, preferiblemente inferior a 3,5 ó 4, y en presencia de un catalizador que comprende una sal cérica ionizable que es soluble en agua o en uno de los otros componentes de la mezcla de reaccion.

15 Sales céricas ionizables adecuadas, son el nitrato cérico, sulfato cérico, iodato cérico, nitrato de cerio y amonio, sulfato de cerio y amonio, pirofosfato de cerio y amonio, y las sales céricas de ácidos orgánicos, tales como
20 stearato de cerio, naftenato de cerio, oleato de cerio, linoleato de cerio, y semejantes. También son adecuados los compuestos céricos capaces de formar sales céricas in situ en las condiciones de la reaccion, tales como el óxido y el hidróxido céricos. Son adecuadas las sales
25 orgánicas, así como las inorgánicas, en particular, las sales de los ácidos orgánicos que contienen azufre que pueden ser ácidos monobásicos o polibásicos, saturados o no saturados, alifáticos o aromáticos. Los ácidos sulfocarbóxicos ilustrativos, son los ácidos mono y disulfocarbónicos, ácido sulfoclorosuccínico, ácido sulfoadípico,
30

273945



R
5
10
15
ácido sulfopirotartárico, ácido sulfoglutárico, ácido sul-
fosubérico, ácido sulfosebácico, ácido sulfomaleico, áci-
do sulfofumárico, ácido sulfodimetil succínico, ácido sul-
fometilglutárico, ácido sulfomalénico, ácido sulfopropil-
succínico, ácido sulfooctilglutárico, etc. Con el fin de
preparar estas sales céricas, se puede hacer reaccionar --
una sal cérica inorgánica, tal como el nitrato de amonio
y cerio, con el ácido orgánico que contiene azufre. Si se
desea, se puede hacer reaccionar la sal cérica inorgánica
con esteres de alcohol inferior de los ácidos precedentes,
o con esteres monoalquílicos del ácido sulfúrico, o con --
benceno sulfonatos de alcohol o naftaleno sulfonatos de
alcohol. Estos compuestos céricos orgánicos, que son, --
por lo general, sales, pero que pueden ser complejos, son
solubles en aceite.

20
La cantidad de compuesto cérico es variable, abar--
cando desde tan bajo como 0,000002 hasta 0,2 partes en pe-
so de ión cérico por cada parte en peso del compuesto po-
limerizable, y, preferiblemente, desde 0,002 hasta 0,02 --
partes de ión cérico por cada parte de compuesto polimeri-
zable.

25
30
El pH preferido es de 1 a 2, pudiendo ser ajustado
o controlado, de manera adecuada, por medio de ácido ní-
trico. La concentración de ácido debe ser suficiente para
llevar el pH de la mezcla de reacción hasta el valor de--
seado. El ácido ayuda, también, a liberar el ión cérico de
la sal cérica. Además del ácido nítrico, se puede utilizar
cualquier ácido orgánico o inorgánico adecuado usual, tal
como ácido clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, acético u --
otros ácidos.

276945



La reacción puede ser realizada a temperaturas desde 0°C, o ligeramente inferiores a 0°C, pero, preferiblemente, a temperaturas de 10° hasta 50° ó 60°C. Las presiones son, preferiblemente, la atmosférica, aunque es útil emplear un vacío parcial.

La cantidad de agregados por cada parte en peso de compuestos polimerizable, es variable a lo largo de un amplio margen, pero, preferiblemente, es de 0,1 hasta 2 ó 3 partes; puede extenderse desde 0,01 hasta 5, 10 ó 100 partes.

Se puede utilizar cualquier cantidad de agua adecuada. Sirve como disolvente para la sal cérica y ayuda, también, a dispersar los agregados y los otros ingredientes de la mezcla de reacción. También puede servir como agente de control para la velocidad de la reacción, y las cantidades más grandes actúan rebajando la velocidad y viceversa. La cantidad de agua es, por lo menos, suficiente para disolver la sal cérica y, preferiblemente, se utiliza más de esta cantidad con el fin de realizar los otros fines indicados.

Además de las sales céricas, otros catalizadores adecuados son el peróxido de benzóilo, las sales persulfato, tales como el persulfato amónico, y el sulfato ferroso con el peróxido de hidrógeno en combinación.

Como será evidente, los polímeros injertados comprenden el producto de reacción de los agregados de cristalita y el compuesto polimerizable o monómero. El contenido de estos reactivos en el injerto es variable; así pues, el contenido en agregados puede variar desde 5 hasta 95%, pero, preferiblemente, desde 15 hasta 65% en peso,

276945



comprendiendo el resto del injerto el monómero reacciona-
do. Un polímero injertado más preferido, es uno que com-
prende de 30 a 40% en peso de agregados reaccionados, y -
el resto de monómero reaccionado; un injerto como éste, -
5 en el que el monómero es acrilonitrilo, posee propiedades
eléctricas muy valiosas, como se muestra en el Ejemplo 2
a continuación. Los polímeros injertados comprenden sólidos
semejantes a la arena, en partículas, libremente flu-
yentes, que son generalmente de color claro. Estos políme-
ros son moldeables por compresión en el espacio de unos -
10 pocos minutos, a cualquier forma y tamaño adecuados, sien-
do la presión variable desde 350 kg/cm² hasta cualquier -
límite superior conveniente, y la temperatura desde 205°C
o más, hasta la temperatura ambiente. Estas condiciones de
15 moldeo variables muestran que no se necesita un control -
preciso sobre la temperatura, presión y tiempo. Los polí-
meros no tienen puntos de fusión, pero son fluyentes en -
condiciones adecuadas de calor y presión, como se obtie-
nen durante el moldeo. Una ventaja más de los polímeros -
20 injertados es su color claro que les permite recibir agen-
tes colorantes de tonalidades claras y oscuras. Los dis-
cos de ensayo moldeados con los polímeros a 1260 kg/cm² y
177°C, mostraron una absorción de humedad muy baja; a una
humedad relativa de 58% y a la temperatura ambiente, du-
25 rante 24 horas, la absorción fué tan baja como de 0,1 has-
ta 0,5% en peso, mientras que después de la inmersión en
agua hirviente durante 3 horas, la absorción no es supe-
rior a 2% aproximadamente. Estos discos, como se indica -
en los Ejemplos a continuación, exhiben una constante die-
30 léctrica de 3 a 5, y un factor de disipación de 0,003 has

276945



5 ta 0,02 para una humedad relativa del 58% y la temperatura ambiente. A una humedad relativa de 97 a 100% y a la temperatura ambiente, la constante dieléctrica es de 4 a 12, generalmente inferior a 10, y el factor de disipación es de 0,009 hasta 0,12.

10 Los polímeros injertados son, por lo general, útiles como materiales aislantes, especialmente donde son de consideración principal la resistencia dieléctrica elevada y la resistencia a las atmósferas húmedas. Por ejemplo, son adecuados para la fabricación de circuitos impresos, en los que suministran una seguridad aumentada debido a que, aunque los polímeros pueden arder, lo hacen sin propagación de llama, es decir, se carbonizan simplemente sin arder por completo, proporcionando así protección contra el contacto directo por la llama. Además, en general pueden fabricarse artículos moldeados útiles, tales como vajillas, que son resistentes a la humedad, a la suciedad y al impacto.

15 La invención puede ser ilustrada por los siguientes ejemplos.

20 Ejemplo 1

25 50 g de agregados de cristalitas de celulosa fueron dispersados en un litro de agua en presencia de pequeñas cantidades de hielo seco (nieve carbónica). Al sublimarse este último, el gas dióxido de carbono sirvió para arrastrar el oxígeno del agua, reduciendo así al mínimo la degradación no deseada de los agregados. Al cabo de 5 minutos de agitación, se añadieron 5,5 g de nitrato de amonio y cerio y 6,4 ml de ácido nítrico acuoso al 70%, con agi-

276943



5 tación; y, a continuación, después de 10 minutos, se añadieron 300 ml de acrilonitrilo con agitación constante, y en presencia de hielo seco. La reacción exotérmica se dejó continuar durante 5 minutos, al cabo de cuyo tiempo la temperatura alcanzó los 65°C. La masa de reacción se filtró, a continuación, se lavó con solución de HCl (0,1%) - diluida y, a continuación, con agua hasta que estuvo libre de ácido. El producto polímero injertado, identificado como muestra nº 185, era un material sólido, en partículas, que tenía un aspecto y tacto semejante a la arena.

10 El rendimiento fué de 170 gramos, o del 340% basado en los agregados. El injerto comprendía 67% de acrilonitrilo y 33% de los agregados. El contenido en nitrógeno - del producto fue de 17,7% en peso.

15 Se preparó de la misma manera otro polímero injertado, identificado como muestra número 189, con la excepción de que se utilizaron 100 g. de los agregados, 120 ml. de acrilonitrilo y 5 g. de nitrato de amonio y cerio, siendo los otros ingredientes los mismos que antes. El tiempo de reacción fue de 1,5 horas y la temperatura final de la masa de reacción era de 35°C. Se obtuvo un rendimiento de - 156 g. de producto, o del 156% basado en los agregados. El producto comprendía 35,5% de acrilonitrilo y 64,5% de agregados. El producto tenía un contenido en nitrógeno de 9,4%.

25 Se prepararon por prensado varios discos de cada uno de los productos precedentes, teniendo los discos un diámetro de 60 mm. y 3,05 mm. de espesor, estando hechos de 10 gramos de polímero injertado. Los discos se prensaron en moldes usuales, durante un período de 15 minutos y

276 945 52



5 a una presión de 1265 kgs/cm^2 . Los moldes estaban equipa-
dos con medios de caldeo. Algunos de estos discos se pren-
saron en frío, es decir, a la temperatura ambiente, y --
otros a 150°C . Todos los discos resultantes prensados en
caliente eran translúcidos. Se midieron la constante die-
10 léctrica y el factor de disipación de los discos, en con-
diciones ambiente (humedad relativa de 30 a 40%), después
de calentar los discos a 65°C en una estufa durante 21 --
horas para curarlos, midiéndolos de nuevo después de ca--
15 lentar discos nuevos a 150° durante 22 horas y, de nuevo,
después de sumergir los discos últimamente mencionados en
agua durante 30 horas (humedad relativa del 100%). Des---
pués del tratamiento por inmersión en agua, los discos mog
traron haber recogido menos del 0,5% de agua. Los ensayos
eléctricos se efectuaron a 1000 c.p.s. con un Puente de -
20 Impedancia, modelo 250-DA, fabricado por Electro Measurement
Inc., mientras se mantenían los discos en un soporte de --
muestras dieléctricas Vernier Capacitor, tipo 1690-A, fa-
bricado por la General Radio Co. Los ensayos se resumen -
en la tabla siguiente.

Tabla 1

Muestra No	Contenido en nitro- geno, %	Condiciones de moldeo de 100 grs. Temp. Tiempo, 9C minutos	Propiedades eléctricas							
			Condiciones ambientales		Después del curado a 65°C		Después del curado a 150°C		Después de 30 horas en agua	
			CD	FD	CD	FD	CD	FD	CD	FD
185	17,7	Ambiente 15	3,0	0,003	3,5	0,004	3,2	0,004	-	-
185	"	150 15	5,5	0,02	-	-	-	-	5,4	0,019
189	9,4	Ambiente 15	4,1	0,004	3,7	0,004	3,5	0,004	-	-
189	"	150 15	5,2	0,008	-	-	-	-	5,9	0,016

275015

-2-





276945

Ejemplo 2

Se preparó un polímero injertado, identificado con el número 1492-23, como se describe en el Ejemplo 1, con la excepción de que las cantidades de los reactivos fueron como sigue: 500 g. de agregados, 55 g. de sal cérica, 64 ml de ácido nítrico del 70%, 10 litros de agua, y 2.000 ml. de acrilonitrilo. Se dejó continuar la reacción durante 1,5 horas, alcanzando la temperatura final los 43°C. Después de filtración, se lavó el producto con isopropanol para eliminar cualquier acrilonitrilo sin reaccionar y, a continuación, se lavó con agua y HCl diluido. Igual que en el Ejemplo 1, el producto tenía un color amarillo claro y un aspecto semejante a la arena. Su densidad aparente era de 0,282 kilos/dm³. El rendimiento de producto fué del 274%, o de 1371 gramos, de los cuales el 34,5% comprendía agregados de cristalitas y el resto acrilonitrilo. El contenido en nitrógeno era de 17,2%.

Se preparó otro polímero injertado, identificado con el número 1492-25, utilizando el procedimiento precedente con la excepción de que se emplearon 1000 g. de agregados y 1280 ml. de acrilonitrilo. El producto resultante se obtuvo con un rendimiento de 191%, o de 1914 gramos, y tenía un contenido en agregados de 52,3%, un contenido en acrilonitrilo de 47,7% y un contenido en nitrógeno de 12,4%.

Se preparó un tercer polímero injertado, identificado con el número 1492-30, utilizando los mismos ingredientes y concentraciones que en el párrafo precedente, con la excepción de que los agregados fueron primeramente empapados en el acrilonitrilo durante 1 hora a la temperatu

276945



5 ra ambiente, después de lo cual se añadió la mezcla al --
agua que contenía la sal cérica en presencia de pedazos --
de hielo seco para evitar la homopolimerización. La tempe-
ratura alcanzó los 49°C después de 5 minutos de agitación
vigorosa, permaneciendo en ese punto durante 1,5 horas, --
al cabo de las cuales se terminó la reacción filtrando la
mezcla de reacción y lavando el producto como se descri-
bió anteriormente. Se obtuvo un rendimiento del 187,5%, o
de 1.875 g., lo que representaba 53,3% de los agregados y
10 46,7% de nitrilo. El producto tenía un contenido en nitró-
geno de 12,4%.

15 Se prepararon discos translúcidos tal como se describe
en el Ejemplo 1, y se ensayaron sus propiedades eléctri-
cas para varios niveles de humedad relativa. Los datos es-
tán en la Tabla 2.

Tabla 2

Muestra Nº	% N	Condiciones de moldeo de los discos		Propiedades eléctricas						Recogida de agua, 58%HR, %
		Temp., °C	Tiempo, minutos	Condiciones ambiente		58% de HR		97% de HR		
				CD	FD	CD	FD	CD	FD	
1492-30	12,4	163	15	5,1	0,009	5,1	0,010	5,4	0,013	0,2
1492-25	12,4	177	20	5,0	0,010	5,1	0,010	5,4	0,014	0,1
1492-25	12,4	177	15	5,3	0,011	5,4	0,012	5,7	0,015	0,1
1492-25	12,4	163	20	5,2	0,009	5,3	0,009	5,5	0,013	0,2
1492-25	12,4	163	15	5,1	0,009	4,9	0,008	5,6	0,014	0,2
1492-23	17,2	177	20	4,6	0,008	4,6	0,009	4,8	0,010	0,1
1492-23	17,2	177	15	4,6	0,008	4,5	0,008	4,9	0,010	0,5
1492-23	17,2	163	15	4,5	0,008	4,4	0,008	4,7	0,009	0,5
1492-23	17,2	163	20	4,5	0,008	4,4	0,008	4,7	0,009	0,1

276945





270915

Ejemplo 3

5 Una serie de discos correspondientes a la muestra -
número 1492-23 del Ejemplo 2, fueron sometidos a la acción
del agua caliente durante 3 horas, ensayándolos a conti-
nuación inmediatamente con respecto a sus propiedades --
eléctricas y a su capacidad para recoger agua. Los datos
son como sigue:

Tabla 3

Muestra Nº	Contenido en nitrogeno, %	Condiciones de moldeo de los discos Temp, Tiempo, °C minutos	Propiedades eléctricas después de 3 horas en agua hirviendo CD FD	Recogida de agua al cabo de 3 horas en agua hirviendo, %
1492-23	17,2	177 20	7,4 0,042	1,0
1492-23	"	177 15	8,0 0,045	1,7
1492-23	"	163 15	7,6 0,045	1,0
1492-23	"	163 20	7,3 0,041	1,8

276945



276 945:2



Ejemplo 4

Se preparó un polímero injertado de metilacriloni--
trilo, por reacción de 50 gramos de los agregados con 300
gramos de metacrilonitrilo, en presencia de 5 gramos de -
la sal cérica, 6 ml. de ácido nítrico del 70% y un litro
de agua. Los agregados se mezclaron durante 5 minutos con
el agua, la sal cérica y el ácido nítrico, después de lo
cual se añadió hielo seco. A continuación, se añadió el -
nitrilo lentamente durante 10 minutos, y se agitó la mez-
cla durante 3 horas a la temperatura ambiente. Como la --
reacción parecía transcurrir lentamente, se elevó la tem-
peratura hasta 45°C y se agitó la mezcla durante 1,5 horas.
El producto resultante se lavó como en el Ejemplo 1. Era
mucho más claro de color que los otros productos, pero --
conservaba todavía el aspecto de arena. El rendimiento de
producto fué de 85 g, o del 170% basado en los agregados,
y el contenido en nitrógeno fue del 8,4%. El contenido en
agregados del producto era de 59,8% y el contenido en ni-
trilo del 40,2%.

A partir de este polímero injertado se prepararon -
por prensado varios discos, para ensayar sus propiedades
eléctricas. Los resultados fueron los siguientes:

276 945



Tabla 4

Muestra Nº	Condiciones de moldeo del asicc Temp., °C	Tiempo, minutos	Propiedades eléctricas					
			Condiciones del ambiente		Después de 6 horas en agua		Después de 90 horas en agua.	
			CD	FD	CD	FD	CD	FD
1	163	15	4,2	0,004	4,7	0,015	10,6	0,12
2	177	15	4,8	0,007	5,2	0,014	12,0	0,12
3	163	20	5,0	0,008	5,1	0,014	11,3	0,12
4	163	30	4,3	0,005	4,9	0,013	10,7	0,11

276945



Ejemplo 5

Se mezcló pulpa de madera Ketchikan al sulfito en una cantidad de 16 kilos, con 1,8 kilos de una mezcla de 80 gramos de HCl y 140 kilos de agua, sometiendo la pulpa a hidrólisis durante 1 hora a una temperatura de 121-127°C. Los agregados resultantes tenían un grado de polimerización nivelado de 240. Se lavaron tres veces con agua, se diluyeron, a continuación, en proporción de 20:1 con agua, después de lo cual se añadieron 450 gramos de borohidruro sódico y se agitó la masa a la temperatura ambiente durante 2 horas, elevándose primeramente el pH con borato sódico hasta un nivel de 9,5-10. Seguidamente, se lavó el material con agua, se neutralizó con HCl y se secó por pulverización hasta un contenido en agua del 2% aproximadamente.

A continuación, siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 500 gramos de los agregados reducidos precedentes, 10 litros de agua, 55 gramos de nitrato de amonio y cerio, 64 ml. de ácido nítrico del 70% y 2000 ml. de acrilonitrilo, a lo largo de un período de 1,5 horas, utilizando hielo seco y agitación constante. El producto de reacción, identificado con el número 1492-88, se lavó como en el Ejemplo 1. El rendimiento fue de 1785 gramos o del 357%. El 28% aproximadamente del producto contenía los agregados reducidos. Se prepararon discos de ensayo translúcidos, por prensado a 1265 kilos/cm² y 177°C durante 15 minutos, y se encontró que éstos exhibían una constante dieléctrica de 4,3 y un factor de disipación de 0,008 para una humedad relativa del 58% y a la temperatura ambiente, una constante dieléctrica de

276945



4,7 y un factor de disipación de 0,012 para el 97% de humedad relativa y a la temperatura ambiente, y una constante dieléctrica de 5,4 y un factor de disipación de 0,026, después de 3 horas en agua hirviendo.

5 Se han observado ya algunas ventajas de los polímeros injertados sobre la fibra vulcanizada, en relación -- con el uso de estos materiales como aislantes eléctricos. De interés en relación con esto, es el hecho de que un --
10 disco de fibra vulcanizada comercial, tenía una constante dieléctrica de 5,5 y un FD de 0,122 para el 57% de humedad relativa, y una CD de 8,1 y un FD de 0,143 para el 97% de humedad relativa, habiéndose efectuado todas las medidas a la temperatura ambiente; mientras que todos los discos del Ejemplo 2, tenían propiedades superiores. También el
15 polímero injertado identificado con el número 1492-23 en el Ejemplo 2, recoge solamente del 1 al 2% en peso de humedad, después de ser sumergido en agua hirviendo durante 3 horas, mientras que en las mismas condiciones, la fibra vulcanizada recoge el 7,4% de humedad. Además, se observó
20 que la fibra vulcanizada se hinchaba más en el agua hirviendo, aumentando el espesor del disco en un 5,5%, en comparación con un 1% para la muestra número 1.492-23 anteriormente anotada. Otra ventaja de los materiales polímeros - injertados es que se pueden obtener en un estado translúcido, pudiendo ser coloreados así hasta cualquier tonalidad adecuada, mientras que la fibra vulcanizada no es --
25 translúcida y solamente se puede adquirir en colores oscuros.

30 Es de interés, además, el hecho de que un polímero injertado tal como el polímero injertado de agregados-acri

276945



lonitrilo anteriormente descrito, es superior al mismo -
acrilonitrilo polimerizado y a los mismos agregados. El
poliacrilonitrilo es un plástico quebradizo de baja resis-
tencia al impacto y cualidades de moldeo inferiores. Los
5 discos hechos de acrilonitrilo experimentan una variación
de color después de ser sumergidos en agua hirviendo y, -
específicamente, pierden su color ambar original y su --
translucidez, volviéndose opacos y adquiriendo un indesea-
ble matiz gris oscuro, desigual y jaspeado, lo que indica
10 que ha ocurrido una degradación. Los discos del polímero
injertado, al ensayarlos de la misma manera, conservan su
color ambar original y su translucidez. Los discos prepa-
rados a partir de los agregados en sí, tienden a ser sen-
sibles al agua y a degradarse a humedades más elevadas.

15 Para fines de moldeo, se pueden incorporar plastifi-
cantes a los polímeros injertados, si se desea, con el --
fin de aumentar la fluidez del material durante el moldeo.
Estos plastificantes comprenden, de manera adecuada, polí-
meros injertados preparados por reacción de uno o más de
20 los compuestos polimerizables anteriormente descritos, o
monómeros con un poliol reactivo polimerizable capaz de -
formar un polímero injertado. El poliol puede ser agrega-
dos de cristalitas de celulosa que tengan un grado de po-
limerización nivelado medio inferior a 50 aproximadamente;
25 o puede ser un hidrato de carbono, incluyendo polisacári-
dos como las dextrinas, almidones, celulosas y hemicelulo-
sas; tetrasacáridos como la lupeosa; trisacáridos como la
rafinosa; disacáridos como la lactosa, maltosa y sacarosa;
y monosacáridos tales como las biosas, triosas, tetrosas,
30 pentosas, hexosas y heptosas. Los almidones incluyen frac

276945



5 ciones de los mismos, tales como amilosa, amilopectina, -
fracciones de amilosa elevada, y fracciones de amilopecti
na elevada. Los monosacáridos incluyen azúcares tales co-
mo arabinosa, ribosa, xilosa, ramnosa, manosa, glucosa, -
galactosa, fructosa, sorbosa, etc. Son particularmente --
ade cuados los oligosacáridos, que incluyen los di-, tri-,
y tetrasacáridos. Otros polioles son los alcoholes poliva
lentes, incluyendo alcoholén-glicoles que tienen de 2 a 6,
o más, átomos de carbono, tales como etilén-glicol, los -
10 alcoholes trivalentes como el glicerol; los alcoholes te-
travalentes, como el eritritol y pentaeritritol; los alco
holes pentavalentes como el arabitol; y los alcoholes he-
xavalentes como el manitol y sorbitol. Otros polioles son
los ácidos polihidroxilados, tales como el ácido tartárico,
15 ácido glicérico, ácido quínico, y semejantes. Todavía
otros polioles son el polioxietilén-glicol, polioxipropi-
lén-glicol y polioxialcoholén-glicoles en general. Estos
polímeros injertados plastificantes, pueden ser prepara--
dos por separado y mezclados con los polímeros injertados
20 agregados, o, preferiblemente, puede mezclarse el poliol
con los agregados y polímeros injertados de ambos materia
les preparados simultáneamente. Como ejemplo, cuando una
mezcla que comprende el 40% en peso de almidón corriente
y 60% de los agregados, reacciona con acrilonitrilo, pro-
25 porciona un producto que tiene buenas propiedades eléctri-
cas y una fluidez mejorada. En el polímero injertado plas-
tificante, se prefiere que, por lo menos, el 30% y hasta
el 50 ó 60% de este polímero injertado, contenga poliol -
reaccionado. Se sobreentenderá, en relación con esto, que
30 se pueden utilizar cantidades usuales del material plasti-

276945



tificante, es decir, desde 1 hasta 50% en peso del material de moldeo, siendo el último una mezcla de polímero injertado de agregados y del polímero injertado plastificante.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 3 de Mayo de 1961, bajo el número 112.152, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

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

20 1. Procedimiento para preparar un producto de interacción de polimerización injertada, caracterizado por que se hacen reaccionar agregados de cristalitas de celulosa que tienen un grado de polimerización nivelado, con un compuesto polimerizable que contiene un grupo $CH_2=C <$, por ejemplo, un compuesto acrílico polimerizable, tal como acrilonitrilo.

25 2. Procedimiento de acuerdo con el punto 1, caracterizado porque dichos agregados comprenden una pluralidad de cadenas moleculares y están en una forma químicamente reducida de tal manera que las unidades de anhidroglucosa en un extremo de dichas cadenas, tienen cuatro grupos hidroxilo.

30 3. Procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2, -

276945



5 caracterizado porque del 5% al 65% y, preferiblemente, desde aproximadamente 30% hasta 40% en peso de dichos agregados, se hace reaccionar con desde 35% hasta 95%, preferiblemente desde aproximadamente 60% hasta 70%, en peso, de dicho compuesto polimerizable.

10 4. Procedimiento de preparación de productos de interreacción, según los puntos anteriores, caracterizado porque los mismos tienen una constante dieléctrica inferior a 10, preferiblemente inferior a 8, y un factor de disipación inferior a 0,04 a la temperatura ambiente y a una humedad relativa del 97%, preferiblemente inferior a 0,05 a una humedad relativa de hasta el 100%.

5. Procedimiento para preparar un producto de interreacción de polimerización injertada.

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

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

Madrid,

2 MAY. 1962

F.A.

Alberto de Elzaburu
For Foraker

G.D.S.