

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case Nº Q. 18093

322793



Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para recubrir superficies fibrosas
con materiales polimerizados"

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
entidad inglesa, residente en
Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con un pro-
cedimiento de polimerización que puede emplearse para
modificar las propiedades, y particularmente las pro-
piedades superficiales, de materiales existentes.

5. De acuerdo con la presente invención,

322793



-2-

- proporcionamos un procedimiento que comprende la puesta en contacto de un substrato receptor con
- (i) material etilénicamente insaturado que es normalmente polimerizable mediante mecanismo de radicales libres, (ii) un compuesto orgánico que contiene halógeno tal como más adelante se define, y (iii) un compuesto orgánico metálico de transición que con el compuesto orgánico que contiene halógeno proporciona una combinación que es activa como iniciador de polimerización para dicho material etilénicamente insaturado, causando así la polimerización del material etilénicamente insaturado en contacto con el substrato receptor. Por compuesto orgánico metálico de transición, queremos indicar un compuesto que contiene un átomo de un metal de los grupos IVB, VB, VIB, VIIB u VIII de la tabla periódica unido por un enlace predominantemente no iónico a un residuo orgánico (que incluye carbonilo).
- 5.
- 10.
- 15.

- Puede modificarse cualquier substrato mediante el procedimiento de nuestra invención, si es de naturaleza receptiva, es decir si es adsorbente o absorbente o permite de otro modo un contacto íntimo mediante penetración de los componentes dentro de su estructura. La penetración puede efectuarse a escala masiva, por ejemplo introduciéndose en fisuras o irregularidades (por ejemplo grietas microscópicas) o a escala molecular, por ejemplo mediante difusión en la estructura molecular o macromolecular.
- 20.
- 25.

- El substrato puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica y puede ser natural o artificial.
- 30.

322793



-3-

- En particular, pueden mencionarse materiales naturales tales como madera, lana, seda, caucho, algodón y pelos de animales; polímeros sintéticos tales como celulosa regenerada, ésteres celulósicos; poliésteres (por ejemplo, tereftalato de polietileno); poliámidas (por ejemplo, nylons); poliolefinas (por ejemplo, polímeros de etileno y/o propileno); polímeros halogenados (por ejemplo, polímeros de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno o tetrafluormetileno);
5. madera, papel y amianto. Puede presentar cualquier forma física, por ejemplo en forma de fibras, incluyendo hebras individuales, fibras y filamentos hilados, esterillas o fieltros sueltos y materiales tejidos y tricotados, en forma de película, en forma laminar,
10. como gránulos, polvo o virutas o en forma maciza.
15. Nuestro procedimiento puede emplearse para modificar las propiedades, y particularmente las propiedades superficiales, de los materiales mediante elección de un adecuado material etilénicamente insaturado. Entre las propiedades que pueden modificarse, pueden mencionarse particularmente las propiedades antiestáticas, la repelencia del agua, resistencia a la humedad, absorción de agua, captación de suciedad, propiedades adhesivas, compatibilidad
20. con otras sustancias y receptividad de los substratos a varios tratamientos físicos y químicos. También pueden modificarse en muchos casos las propiedades volumétricas, por ejemplo densidad, resistencia a los golpes, dureza, flexibilidad, elasticidad, retardamiento del fuego, contracción y conductancia eléctrica
25. 30.

322793.



-4-

ca.

- En particular, nuestro procedimiento puede emplearse para modificar la receptividad a los tintes y a la absorción de los mismos de varios substratos y, de acuerdo con otra versión de nuestra invención, proporcionamos una modificación del procedimiento anteriormente descrito, en la que el material monómero etilénicamente insaturado se elige de manera que sea polimerizable a un polímero receptivo a los tintes y el material compuesto obtenido por polimerización del citado material monómero en presencia del substrato receptivo es tratado en una operación de teñido con un tinte apropiado.
- Hemos observado que nuestro procedimiento es particularmente útil para modificar la receptividad a los tintes y la absorción de los mismos por materiales, porque los productos presentan generalmente unas mejores propiedades de teñido que los preparados por procedimientos similares usando iniciadores convencionales de radicales libres en lugar de la combinación de compuestos orgánico metálico y material orgánico que contiene halógeno.
- Otra ventaja de nuestro procedimiento consiste en que, a diferencia de los iniciadores convencionales de radicales libres, tales como peróxidos, perésteres o alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo, muchas de nuestras combinaciones iniciadoras son tan activas ó solo ligeramente menos activas en procedimientos en los que no se han adoptado precauciones para separar la mayor parte del oxígeno atmosférico. Así, empleando
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

322793



-5-

- estas combinaciones iniciadoras en nuestro procedimiento se evita la necesidad de operar en un recipiente cerrado al vacío o bajo una atmósfera de un gas inerte. Esto reduce los costos de inversión del procedimiento y permite al explotador una mayor libertad en cuanto al emplazamiento de sus aparatos.
5. Otra ventaja consiste en evitarse los peligros (por ejemplo, de explosión) que acompañan al empleo de iniciadores convencionales de radicales libres.
10. En lo que respecta a los materiales reactivos empleados en nuestro procedimiento, la combinación de compuesto orgánico metálico y compuesto orgánico que contiene halógeno ha de ser tal que inicie la polimerización del material etilénicamente insaturado elegido para modificar las propiedades del sustrato. En general, la naturaleza del compuesto orgánico que contiene halógeno no es crítica siempre que contenga por lo menos un átomo de halógeno ligado a un átomo de nitrógeno o por lo menos un átomo de halógeno inestable ligado a un átomo de carbono (es decir un átomo de halógeno que sea activado por la presencia en el mismo átomo de carbono de un grupo retirador de electrones u otro átomo de halógeno).
15. Puede ser de naturaleza monómera o polímera, empleándose preferiblemente en forma líquida. Así, cuando es un sólido, es preferible usarlo en forma de solución. Nosotros preferimos elegir compuestos que contengan átomos de cloro y/o bromo. Los compuestos que contienen otros átomos de halógeno son menos interesantes.
- 20.
- 25.
- 30.



- Por ejemplo, en el caso del yodo, puede producirse una inhibición de la polimerización y en el caso del fluor, aquellos pueden ser menos activos. Hemos observado que pueden obtenerse resultados consistentemente buenos si el compuesto orgánico que contiene halógeno incluye por lo menos dos átomos de halógeno, cada uno de los cuales es un átomo de cloro o bromo, ligados al mismo átomo de carbono. Es además preferible que cuando hay solo dos de tales átomos de halógeno haya también un grupo captador de electrones, por ejemplo C_6H_5- , $-COOH$ ó $-CONH_2$, ligado al mismo átomo de carbono; dando así un compuesto de la estructura $-CX_2Y$, donde Y representa el grupo captador de electrones, por ejemplo ácido dicloroacético. De lo contrario, es preferible que el compuesto halogenado contenga el grupo $-CX_3$, en el que cada X es cloro o bromo. Ejemplos de adecuados compuestos halogenados incluyen moléculas simples, por ejemplo tetracloruro de carbono, cloroformo, triclorobromometano, bromoformo, tetrabromuro de carbono, triclorofluormetano, cloral, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, tricloroacetónitrilo, benzotricloruro ($C_6H_5.CCl_3$), tetracloroetileno o mezclas de ellos y polímeros, por ejemplo poli(tricloroacetato de vinilo). También pueden emplearse compuestos menos elevadamente halogenados, por ejemplo cloruro de metileno, cloroacetamida y poli(cloroacetato de vinilo), aunque estos tienden a ser menos efectivos. El compuesto orgánico que contiene halógeno puede ser también uno que tenga un átomo de halógeno, preferiblemente de cloro o bromo,
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

322793



-7-

- enlazado a un átomo de nitrógeno. Tales compuestos pueden ser en particular derivados N-halogenados de compuestos que contengan el grupo -NH-CO- ó $\text{-NH-SO}_2\text{-}$, siendo estos en general más fácilmente obtenibles y de manipulación más fácil que las aminas N-halogenadas, algunas de las cuales pueden ser explosivas. Ejemplos
5. son los derivados N-halogenados de amidas, imidas y sulfonamidas. Los compuestos N-clorados y N-bromados son en general los más fácilmente obtenibles y hemos
10. observado que su actividad puede mejorarse incrementando el número de átomos de halógeno enlazados al átomo de nitrógeno y/o enlazando el átomo de nitrógeno N-halogenado a un grupo captador de electrones, por ejemplo $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$, -COOH ó -CO- . La N-bromoacetamida, la
15. N-cloro-N-etilacetamida, la N-bromosuccinimida, N-cloro- y N,N-dicloro-p-toluenesulfonamida y N-clorobenzamida, pueden citarse como ejemplos de compuestos N-halogenados.

- Deberá tenerse cuidado al elegir un compuesto N-halogenado para su empleo conjuntamente con compuestos orgánicos metálicos que sean complejos de carbonilo-fosfina; pueden producirse reacciones secundarias en detrimento de la polimerización, si el átomo de halógeno es muy activo, por ejemplo como una
20. N-bromosuccinimida.
- 25.

- La adecuación de un compuesto orgánico metálico para nuestro procedimiento puede ensayarse simplemente mezclando unos 5 mg del mismo con 10,2 ml de metacrilato de metilo (o el monómero a emplear) y
30. 0,15 ml de Cl_4C ó Br_4C en vacío y calentando la mez-



cla a 20-80°C durante 2 horas. Si ocurre un incremento de viscosidad que excede de la obtenida en un experimento idéntico del que se excluya el compuesto orgánico metálico, el compuesto es aceptable. Los compuestos preferidos son los que dan los mayores incrementos de viscosidad.

5. Los compuestos orgánicos metálicos pueden elegirse en particular de carbonilos metálicos, con los cuales queremos indicar compuestos de metales de transición en los que por lo menos un grupo carbonilo (CO) está ligado al átomo metálico. Los carbonilos metálicos pueden emplearse solos o en combinación con fosfinas orgánicas especialmente, pero también con arsinas orgánicas o estibinas orgánicas.
10. Otros compuestos orgánicos metálicos que han resultado ser activos son los complejos metálicos con isocianuros y particularmente los complejos de metales del grupo VIB con arilisocianuros; derivados triarilfosfitos de metales del grupo VIII, por ejemplo níquel cuádruple (fosfito trifenílico); complejos de haluros de rodio con trihidrocarbifosfinas, por ejemplo yoduro de tris(trifenilfosfina) rodio, bromuro de tris(trifenilfosfina)rodio y cloruro de tris(trifenilfosfina)rodio, y varios quelatos metálicos, tales como
15. acetilacetatos metálicos de transición y quelatos de metales de transición con otros compuestos 1,3-dicarbonilos.
- 20.
- 25.

Ejemplos de carbonilos metálicos que pueden emplearse, son los carbonilos metálicos simples, por ejemplo de hierro, cobalto, níquel, molibdeno,

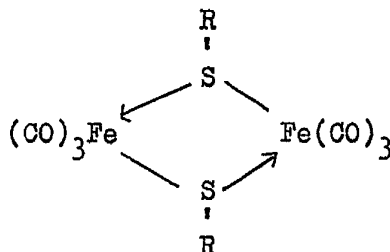
30.

322793



-9-

- tungsteno, cromo, manganeso, rutenio o renio; por ejemplo, exacarbonilo de molibdeno, exacarbonilo de tungsteno, dodecacarbonilo de tetracobalto, pentacarbonilo de hierro, eneacarbonilo de hierro, dodecacarbonilo de tri-hierro, exacarbonilo de cromo y mezclas de ellos.
5. De estos, los carbonilos de molibdeno, manganeso y cobalto pueden mencionarse en particular por su actividad. El decacarbonilo de dimanganeso y el dodecacarbonilo de tri-rutenio son particularmente eficaces en procedimientos de polimerización en los que no se adoptan precauciones para excluir el oxígeno atmosférico, siendo el exacarbonilo de tungsteno, el exacarbonilo de cromo y el exacarbonilo de molibdeno moderadamente eficaces bajo condiciones similares.
- 10.
15. Includidos también en el término carbonilo metálico, se encuentran los derivados metálicos que tienen uno o más grupos distintos, además de uno o más grupos carbonilos, ligados al átomo metálico; es decir carbonilos parciales, por ejemplo como en haluros carbonilos metálicos y carbonilos ciclopentadienilos metálicos. De tales carbonilos, pueden mencionarse en particular los que tienen la estructura:
- 20.





en la que R es un radical hidrocarburo monovalente. El compuesto en el que R es metilo es particularmente activo en procedimientos en los que ni siquiera se han adoptado precauciones para excluir el oxígeno atmosférico, y aquel en el que R es fenilo es también moderadamente activo en tales procedimientos.

5.

Como se ha dicho anteriormente, el carbonilo metálico puede emplearse, si se desea, en combinación con una fosfina, arsina o estibina orgánica.

10.

Las fosfinas orgánicas son generalmente preferidas. La fosfina, arsina o estibina orgánicas puede reaccionarse primeramente con el carbonilo para formar un complejo con aquel, que se emplea luego como el componente orgánico metálico en nuestro procedimiento o bien puede utilizarse una mezcla simple de carbonilo y fosfina, arsina o estibina. Con ciertas combinaciones de carbonilos y fosfinas, son preferibles las mezclas simples. Por ejemplo, las mezclas de exacarbonilo de molibdeno y trifenilfosfina, generalmente en unas relaciones molares de 1:1 a 1:10, son particularmente eficaces, incluso en procedimientos en los que no se han adoptado precauciones para excluir el aire. Las relaciones superiores son generalmente preferidas.

15.

20.

La fosfina orgánica es una fosfina en

25.

cuya fórmula uno o más de los átomos de hidrógeno han sido sustituidos por radicales orgánicos monovalentes. Puede contener uno o más átomos de fósforo en su molécula y puede ser una fosfina idealmente derivada de PH_3 , $\text{PH}_2\text{-PH}_2$ ó un hidruro que tenga dos átomos de fósforo enlazados por un radical orgánico

30.

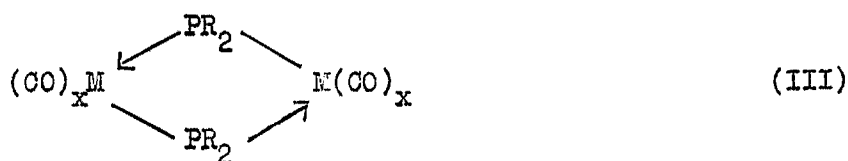
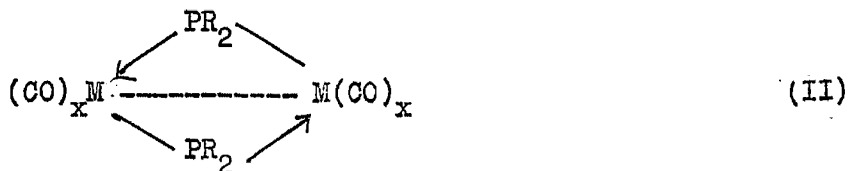
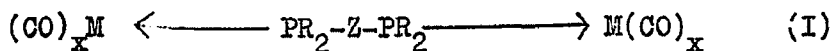
322793



-11-

- divalente, como en $\text{PH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{PH}_2$, donde n es un número entero. Los sustitutivos ligados a los átomos de fósforo en las fosfinas orgánicas sustituyen generalmente a todos los átomos de hidrógeno de la fosfina original. Estos sustitutivos, que pueden ser iguales o diferentes, son preferiblemente radicales hidrocarburos de las series alifática, aromática y cicloalifática (incluyendo radicales aralquilos y alcarilos). Los radicales hidrocarburos sustituidos que contienen por ejemplo un halógeno como sustitutivo, pueden emplearse también. Las fosfinas fácilmente obtenibles contienen grupos alquilos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono o grupos fenilos. Como ejemplos de particulares fosfinas orgánicas, pueden mencionarse la tetrametildifosfina, tetraetildifosfina, tetrafenildifosfina, trimetilfosfina, trietilfosfina, trifenilfosfina, tributilfosfina, 1,2-bis(dimetilfosfino)etano, fenildietilfosfina y mezclas de ellas.
- 5.
- 10.
- 15.

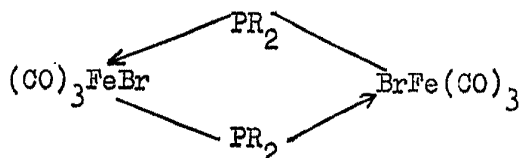
- Cuando el carboinilo metálico se interacciona con la fosfina orgánica antes de su empleo, los complejos así obtenidos pueden dividirse convenientemente en 5 formas comunes, de las cuales se considera que dos tienen una estructura lineal, dos una estructura en puente y una una estructura anular, como se representa respectivamente por las siguientes fórmulas I, II, III, IV y V, que no tienen ninguna significación estérica:
- 20.
- 25.



- en las que x e y son números enteros, los grupos R son radicales hidrocarburos o hidrocarburos sustituidos que pueden ser iguales o diferentes, Z es un enlace directo o un radical orgánico divalente y M es un átomo metálico. En todas estas estructuras, pueden sustituirse uno o más de los grupos carbonilos por otros enlazadores (por ejemplo ciclopentadieno o trifenilfosfina), siempre que permanezca por lo menos un grupo carbonilo enlazado a cada átomo metálico.
5. Asimismo, en las estructuras II y III, uno de los grupos en puente PR_2 puede ser sustituido, si se desea, por otro grupo en puente. En la fórmula II el enlace de metal a metal puede ser sustituido por átomos de halógeno enlazados a los átomos metálicos, por ejemplo como en el compuesto representado por:
- 10.
- 15.

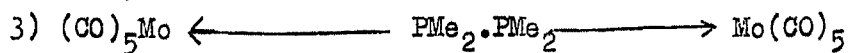
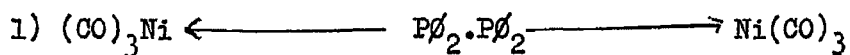
322793

-13-

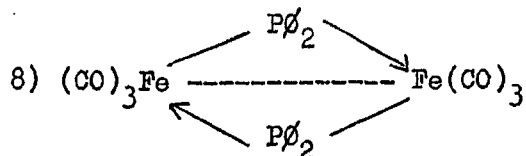
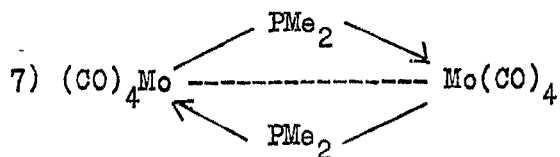
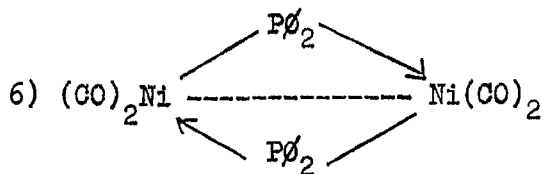
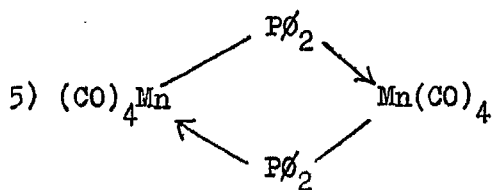
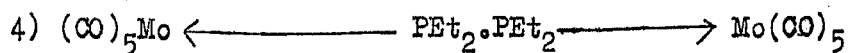


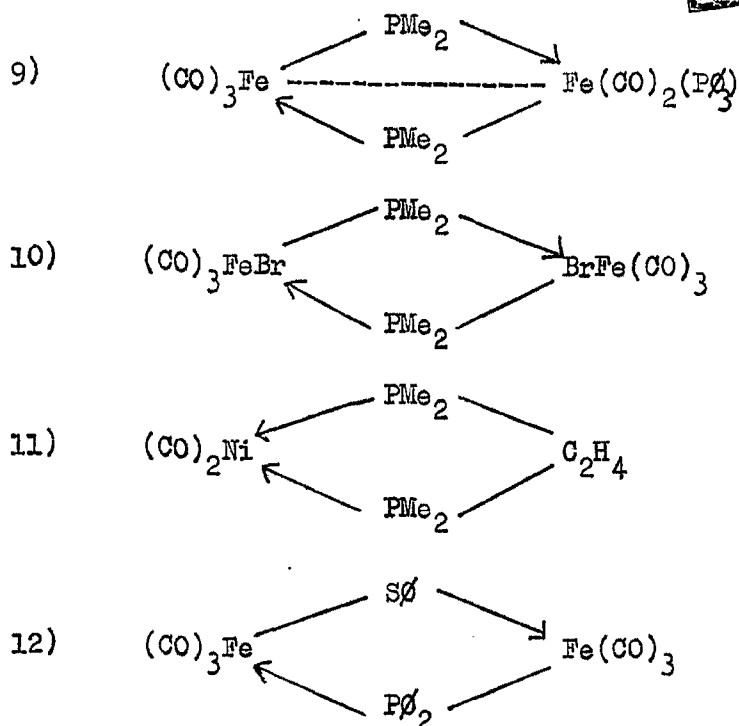
En las fórmulas IV y V, uno o más de los grupos carbonilos pueden ser sustituidos por un átomo ó átomos de halógeno, siempre que quede por lo menos un grupo carbonilo. Ejemplos particulares están representados por las siguientes estructuras, que no tienen ninguna significación estérica:

5.



10.





en las que Me=metilo, Et=etilo y ϕ =fenilo. De estas, la $(\text{CO})_3\text{Ni} \xrightleftharpoons{\text{P}\phi_2 \cdot \text{P}\phi_2} \text{Ni}(\text{CO})_3$, es particularmente eficaz incluso en procedimientos en los que no se han adoptado precauciones para excluir el oxígeno atmosférico.

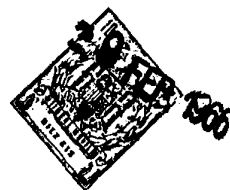
5.

Los complejos de fosfinas carbonilos simples pueden efectuarse calentando conjuntamente el carbonilo metálico y la fosfina a temperatura y presión elevadas, por ejemplo como se describe por Hayter (Journal of the American Chemical Society, 1.964, 86, 823 e Inorganic Chemistry 1964, 3, 711), por Chatt y Thornton (Journal of the Chemical Society, 1964, 1005) y por Chatt y Thompson (Journal of the Chemical Society, 1964, 2713). Las condiciones requeridas dependen de los componentes individuales

10.

15.

322793



-15-

- empleados, pero unas adecuadas temperaturas son del orden de 25 a 250°C y el tiempo de calentamiento es generalmente del orden de 20 a 30 horas. Generalmente es adecuado añadir un hidrocarburo como disolvente o diluyente, por ejemplo benceno, y efectuar el calentamiento bajo la presión autógena desarrollada en un recipiente herméticamente cerrado, si bien pueden emplearse en ciertos casos otras presiones, incluyendo la atmosférica. Las proporciones entre carbonilo y fosfina son ordinariamente tales que se proporcione un átomo de fósforo por cada átomo de metal, aunque puede emplearse un exceso de uno u otro componente.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Los complejos en los que los grupos carbonilos o fosfinos han sido sustituidos por otros grupos, pueden formarse mediante adecuada reacción del complejo original. Por ejemplo, el complejo identificado con el número 9 puede prepararse disolviendo di-*o*-dimetilfosfino-bis(tricarbonil-hierro) y trifosfina en un hidrocarburo disolvente e irradiando la solución con luz visible o ultravioleta durante varios días. El producto puede purificarse mediante cromatografía y recristalización a partir de un adecuado disolvente. El complejo identificado por el número 10 puede prepararse disolviendo el fosfino-carbonilo original en un adecuado disolvente (por ejemplo, tetracloruro de carbono o benceno) y añadiendo un equivalente de halógeno disuelto en el mismo disolvente. El precipitado puede retirarse por filtración y purificarse por recristalización.



Debido a la naturaleza inflamable y tóxica de los componentes, puede ser deseable, y a veces esencial, formar los complejos con exclusión de aire u otros materiales oxidantes.

5. Los resultantes complejos pueden aislarse o recuperarse de la mezcla en que se forman, empleando técnicas convencionales, por ejemplo cristalización, filtración, etc., o bien pueden emplearse directamente sin purificación.
10. Las arsinas y estibinas orgánicas que pueden emplearse son arsinas y estibinas en cuyas fórmulas pueden sustituirse uno o más de los átomos de hidrógeno por radicales orgánicos monovalentes. Los sustitutivos ligados a átomos de arsénico o antimonio en las arsinas y estibinas orgánicas sustituyen generalmente a todos los átomos de hidrógeno de la arsina o estibina original.
15. Estos sustitutivos, que pueden ser iguales o diferentes, son preferiblemente radicales hidrocarburos de las series alifática, aromática y cicloalifática (incluyendo radicales aralquilos y alcarilos). También pueden emplearse radicales hidrocarburos sustituidos que contengan por ejemplo un halógeno como sustitutivo. Los compuestos fácilmente obtenibles contienen grupos alquilos que poseen de uno a 4 átomos de carbono o grupos fenilos. Como ejemplos de particulares arsinas y estibinas orgánicas, pueden mencionarse las siguientes: $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$,
20. $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$,
- 25.
- 30.

322793



-17-

$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$, $\text{As}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
y $\text{Sb}_2(\text{CH}_3)_4$.

- La eficacia de la iniciación depende en grado considerable de los particulares componentes empleados y, el valor de cualquier particular compuesto halógeno se ha observado a veces que depende del compuesto orgánico metálico con el que se emplea, y viceversa. Asimismo, una combinación que sea particularmente efectiva con un monómero para un sustrato, puede ser menos activa para otras combinaciones de monómero/substrato. Las combinaciones preferidas que se adaptan a condiciones individuales pueden establecerse mediante simple experimento.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- El material etilénicamente insaturado adecuado para su empleo en nuestro procedimiento es todo compuesto etilénicamente insaturado o mezcla de compuestos etilénicamente insaturados que sea polimerizable por un mecanismo de radicales libres. Ejemplos de adecuados compuestos incluyen a los ésteres vinilos, por ejemplo el acetato de vinilo; monómeros acrílicos, por ejemplo ácidos acrílico y metacrílico y sus ésteres, amidas, nitrilos y homólogos, como en acrilato etílico, metacrilato metílico, metacrilatos dialquil-aminoalquílicos y acrilonitrilo; aralquenos, por ejemplo estireno. Otros compuestos que pueden mencionarse son los monómeros de vinilo halogenados, por ejemplo cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno y bases vinílicas, por ejemplo piridina viní-



lica.

5. El material etilénicamente insaturado se elige especialmente de los compuestos en los que el enlace doble es activado por la presencia de un grupo captador de electrones, por ejemplo un grupo éster carboxílico o un átomo de carbono etilénicamente enlazado.

10. En general, el procedimiento es particularmente fácil de controlar cuando se emplean monómeros que son líquidos a temperaturas y presiones normales y bajo las condiciones de reacción elegidas, por ejemplo el metacrilato de metilo y el estireno.

15. El procedimiento de nuestra invención se lleva a cabo poniendo en contacto el substrato elegido con el material etilénicamente insaturado, el compuesto orgánico que contiene halógeno y el compuesto orgánico metálico. El orden en que se aplican estos compuestos activos al substrato es

20. indiferente para la obtención de un resultado satisfactorio, siempre que los tres se encuentren presentes al final. Además, cada componente puede aplicarse individualmente o bien aplicarse dos de ellos conjuntamente. Puede resultar inaconsejable

25. mezclar los tres conjuntamente para su aplicación al substrato, debido al peligro de una polimerización incipiente del material etilénicamente insaturado en el recipiente de mezclado. Sin embargo, este método puede emplearse si la mezcla

30. contiene una combinación iniciadora térmica acti-

322793



-19-

5. vada y se mantiene por debajo de la temperatura a la que se produce por primera vez la polimerización, o si la mezcla contiene una combinación iniciadora fotoactivada y se mantiene en un recipiente obscuro. En efecto, este método se prefiere con frecuencia cuando se pretende mejorar las propiedades volumétricas de un material absorbente, por ejemplo madera.

10. Durante nuestro procedimiento, parte del material etilénicamente insaturado puede tender a formar polímero libre, es decir polímero que no es retenido por el sustrato y que puede requerir su separación. Un método de realización del procedimiento que tiende a reducir la formación de este polímero libre, comprende el tratamiento de este polímero libre, comprende el tratamiento del sustrato primeramente con el compuesto orgánico que contiene halógeno, junto con el compuesto orgánico metálico, y luego con el monómero. Sin embargo, las producciones totales de polímero empleando este método tienden a ser menores que en otros métodos.

15. Otro método que es preferido por su facilidad de explotación, es uno en el que el sustrato se trata primeramente con el compuesto de halógeno y luego con una mezcla del compuesto orgánico metálico y material etilénicamente insaturado.

20. Otros métodos de realización del procedimiento incluyen el tratamiento del sustrato con el compuesto organometálico y luego con la com-

30.



binación de compuesto orgánico que contiene halógeno y material etilénicamente insaturado, y el tratamiento del sustrato con el compuesto orgánico que contiene halógeno, con compuesto orgánico metálico y material etilénicamente insaturado, separadamente y en cualquier orden, pero es generalmente preferible añadir al final el material etilénicamente insaturado.

5.

10.

15.

20.

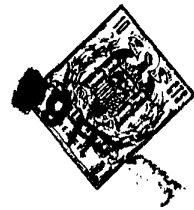
25.

30.

En cualquier método de realización del procedimiento, la relación entre polímero libre y polímero retenido por el sustrato puede reducirse tratando este último con el monómero disuelto en un disolvente inerte. Por disolvente inerte queremos indicar un disolvente que no evite una satisfactoria polimerización, por ejemplo por interferencia con los componentes iniciadores o monómeros o ambos. Ejemplos de adecuados disolventes incluyen a los éteres, por ejemplo tetrahidrofurano; ésteres, por ejemplo acetato etílico; nitrilos, por ejemplo benzonitrilo; e hidrocarburos, por ejemplo benceno, tolueno, heptano o hexano. En general, hemos observado que incrementando la cantidad de disolvente se disminuye la relación entre polímero libre y polímero retenido, pudiéndose emplear, si se desea, unas cantidades de hasta el décuple del volumen de monómero. También pueden emplearse mayores cantidades, pero el procedimiento tiende a resultar antieconómico.

Puede utilizarse agua como disolvente para los monómeros solubles en la misma, si se

322793



-21-

desea.

- La cantidad de polímero producida a partir del material etilénicamente insaturado, empleando nuestras combinaciones iniciadoras, es función de la concentración del compuesto orgánico metálico y del compuesto orgánico que contiene halógeno. Para la mayoría de los compuestos orgánicos que contienen halógeno, unos incrementos iniciales en su concentración mejoran el ritmo de producción de polímero, proporcionando los compuestos más activos las mayores mejoras. Sin embargo, existe generalmente un punto más allá del cual unos incrementos adicionales producen poca o ninguna mejora adicional en el ritmo de polimerización y en realidad a veces se observa una pequeña reducción; como en el caso del ácido tricloroacético, por ejemplo. Además, como la mayor parte de los compuestos que contienen halógeno son agentes transferidores de cadena en los procedimientos de poliadición, el incremento de su concentración puede tender a reducir los pesos moleculares de los productos polímeros. En general, el compuesto que contiene halógeno se usa en concentraciones no superiores a 0,2 moléculas-gramo/litro de medio de reacción, siendo preferidas unas concentraciones de 5×10^{-3} a 2×10^{-1} moléculas-gramo/litro.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- En el caso de los componentes orgánicos metálicos del sistema, unos incrementos iniciales en la concentración tienden también a mejorar el ritmo de polimerización y de nuevo en muchos casos
- 30.



existe un punto más allá del cual incrementos adicionales tienen poco o ningún efecto adicional. En la mayoría de los casos, poca ventaja puede obtenerse empleando más de 1×10^{-2} moléculas gramo/litro de medio de reacción y nosotros preferimos generalmente emplear unas concentraciones de 1×10^{-5} a 1×10^{-3} moléculas-gramo/litro.

- 5.
- Así, cuando se emplea uno u otro componente del sistema iniciador en el procedimiento como mezcla con el material etilénicamente insaturado, es generalmente preferible emplearlo en las concentraciones anteriormente descritas. Sin embargo, en muchos métodos de realización del procedimiento, se emplearán uno o más de los componentes del sistema iniciador separadamente del material etilénicamente insaturado; por ejemplo, cuando el sustrato se trata primeramente con el compuesto orgánico que contiene halógeno solamente y luego con los otros dos ingredientes para el procedimiento, o cuando se trata primeramente con los dos componentes del sistema iniciador y luego con el material etilénicamente insaturado. Cuando el compuesto orgánico que contiene halógeno se usa solo, un procedimiento adecuado comprende el empapado del sustrato con este compuesto y la cantidad de compuesto que contiene halógeno retenida puede determinarse calculando el incremento de peso del sustrato debido a la operación de empapado. Puede ser deseable mejorar la absorción por el sustrato del compuesto que
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

322793



-23-

- contiene halógeno añadiendo a este un disolvente o diluyente que ejerza el efecto de dilatar el sustrato y que sea inerte, en el sentido de que no impida una polimerización satisfactoria. La
5. cantidad de disolvente o diluyente que puede emplearse no es crítica, pero deberán evitarse concentraciones muy bajas de compuesto orgánico que contiene halógeno porque puede ser retenida una cantidad insuficiente por el sustrato.
10. El compuesto organometálico se emplea preferiblemente en forma de solución. Convenientemente, puede disolverse en el compuesto orgánico que contiene halógeno o en el material etilénicamente insaturado. Como variante, puede emplearse
15. otro disolvente siempre que no impida una satisfactoria polimerización. Unas concentraciones preferidas del compuesto orgánico metálico son de 1×10^{-5} a 1×10^{-3} moléculas-gramo/litro de solución.
20. El material etilénicamente insaturado puede emplearse solo o en un disolvente inerte, por ejemplo cuando se desee reducir la cantidad de polímero libre formada como se describe anteriormente. También pueden emplearse, si se desea,
25. emulsiones o dispersiones del metal en agua o cualesquiera mezclas o dispersiones del material en adecuados diluyentes inertes.
30. La cantidad de polímero requerida a retener por el sustrato dependerá de la elección de este último, del tipo de polímero y de la natura-



- leza de la modificación deseada, pudiéndose establecer mediante simple experimento. Por ejemplo, cuando se pretende mejorar las propiedades antiestáticas, la cantidad de polímero requerida será generalmente inferior a la precisada cuando se pretende modificar las propiedades volumétricas.
- 5.

- La polimerización puede activarse térmicamente y/o fotoquímicamente, dependiendo de la particular combinación iniciadora y de las condiciones de reacción empleadas. En muchos casos, la reacción ocurre fácilmente a temperatura ambiente, pero en general se requiere algún calor. Este puede suministrarse por ejemplo calentando el monómero antes de aplicarlo al sustrato o pasando el sustrato tratado a través de una zona de calentamiento, por ejemplo a través de un horno o bajo calentadores infrarrojos. Convenientemente, pueden emplearse temperaturas de 20 a 100°C, siendo preferible en la mayoría de los casos una temperatura de 40 a 80°C. Cuando se requiere una activación fotoquímica, esta pueda efectuarse pasando el sustrato tratado a través de una adecuada zona de radiación.
- 10.
- 15.
- 20.

- El procedimiento progresa satisfactoriamente en la mayoría de los casos a presión atmosférica, pero si se desea pueden emplearse presiones superiores o inferiores, siendo particularmente adecuadas las primeras cuando se emplean monómeros elevadamente volátiles.
- 25.

- La temperatura y el tiempo requeridos
- 30.

322793



-25-

5. para la polimerización dependen de varios factores, incluyendo los componentes individuales empleados y el peso molecular requerido en el producto. Pueden encontrarse las condiciones adecuadas mediante simple experimento, pero en general el tiempo requerido será del orden de 0,1 a 8 horas y normalmente de 0,1 a 2 horas.

10. En general, en la polimerización de radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados, es deseable efectuar el procedimiento en una atmósfera de la que haya sido excluido el oxígeno de modo sustancialmente completo, puesto que por lo menos en unas cantidades superiores a las que pudieran denominarse ínfimas, aquel se
15. considera normalmente como inhibidor de tal polimerización. Hemos observado que empleando nuestras combinaciones iniciadoras, el procedimiento puede progresar satisfactoriamente sin necesidad de tal
20. precaución, aunque la eficiencia puede resultar reducida. Con una cuidadosa elección de combinación catalizadora y particularmente del compuesto organometálico, la eficiencia solo puede ser ligeramente afectada, si es que lo es en algún modo,

25. La presencia de humedad puede tolerarse también y la polimerización puede efectuarse en medios acuosos.

30. El procedimiento puede efectuarse de modo intermitente, pero es fácilmente adaptable a una explotación continua, que es especialmente adecuada para el tratamiento de, por ejemplo, lá-



- minas de película o géneros tejidos o tricotados. En el caso de una explotación continua, la lámina puede pasarse sucesivamente a través de las diversas zonas de tratamiento. La cantidad de polímero que se forma sobre la lámina y es retenida por la misma puede controlarse ajustando el tiempo de permanencia de dicha lámina en las diversas zonas y las concentraciones en que se emplean los componentes iniciadores y el material etilénicamente insaturado.
- 5.
- 10.
- En un método de realización del procedimiento, el sustrato puede pasarse a través de un baño poco profundo que contenga al compuesto orgánico que contiene halógeno y luego el compuesto orgánometálico y el material etilénicamente insaturado pueden aplicarse conjuntamente, por ejemplo como solución o dispersión solamente o junto con un adecuado disolvente o diluyente. Puede utilizarse una aplicación por pulverización o una aplicación con vertedor o bien una aplicación que utilice un par de rodillos o dispositivos similares. Si se considera la recirculación, deberá tenerse cuidado de asegurar que el material etilénicamente insaturado regenerado esté libre de iniciador activo, porque de lo contrario puede producirse una prepolimerización en el recipiente de almacenamiento. El sustrato puede pasarse luego a través de una zona de calentamiento o de fotoactivación, si fuese necesario, para completar la polimerización.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

322793



-27-

- Cualquiera que sea el método empleado para aplicar los ingredientes, será generalmente deseable retirar todo exceso de cada uno de ellos antes de que se aplique el siguiente, a fin de favorecer la polimerización en las inmediatas proximidades del sustrato, lo cual puede efectuarse de cualquier manera adecuada. Por ejemplo, los ingredientes volátiles pueden separarse por destilación flahs y los ingredientes líquidos pueden separarse, cuando sea conveniente, pasando el sustrato a través de rodillos absorbentes.
- 5.
- 10.

- Tras el completamiento de la polimerización, puede ser deseable retirar todo polímero libre que se haya formado. Esto puede efectuarse llevando con un adecuado disolvente. Seguidamente, el sustrato tratado puede secarse y someterse a cualquier otro procedimiento adicional que se requiera.
- 15.

- Como queda dicho, nuestro procedimiento puede emplearse para modificar las propiedades superficiales y/o volumétricas de un sustrato, ofreciéndose seguidamente algunos ejemplos de aplicaciones particulares.
- 20.

- Los tejidos de papel pueden tratarse con estireno o metacrilato de metilo a fin de reducir su absorción del agua.
- 25.

- El ritmo de propagación de la llama en sustratos inflamables puede disminuirse mediante tratamiento con un monómero halogenado, particularmente cloruro de vinilideno.
- 30.

Los materiales normalmente hidrofóbicos



pueden tratarse con monómeros que den polímeros hidrofílicos (por ejemplo ácido metacrílico) para hacerlos repelentes del aceite.

5. La adhesión, por ejemplo al caucho, de materiales fabricados a partir de poliamidas, puede modificarse mediante tratamiento con adecuados monómeros.

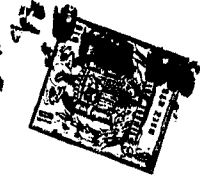
10. Las maderas blandas pueden mejorarse incrementando su densidad mediante tratamiento con cualesquiera monómeros adecuados.

15. Sin embargo, nuestro procedimiento es particularmente adecuado para preparar sustratos destinados a imprimir y teñir, especialmente, aunque no exclusivamente, cuando el sustrato es fibroso. Mediante el uso de nuestro procedimiento, puede proporcionarse un sistema que permite una más amplia selección de tintes para cualquier material textil particular.

20. El procedimiento puede aplicarse a cualquier sustrato fibroso y dentro de este término incluimos los filamentos y fibras no tejidos, tanto naturales como sintéticos, así como fieltros y materiales tejidos y tricotados preparados con aquellos.

25. Puede utilizarse todo material etilénicamente insaturado que proporcione un polímero que contenga o dependa de los grupos de cadenas polímeras que son activos respecto a los colorantes, con la condición de que el polímero ha de formarse a partir de material etilénicamente insaturado
- 30.

322793



-29-

- normalmente polimerizable mediante un mecanismo de radicales libres. Comúnmente, el polímero contendrá grupos ácidos o básicos para su empleo conjunto con tintes básicos y ácidos, respectivamente. Otros grupos polares (por ejemplo grupos ésteres) pueden emplearse conjuntamente con tintes dispersos, por ejemplo. Ejemplos de polímeros básicos son los derivados de bases que contengan grupos etilénicamente insaturados polimerizables, por ejemplo piridinas vinílicas, piperazina vinílica, metacrilatos dialquilaminoalquílicos y alquilaminas vinílicas, en las que el grupo amina esté separado del grupo vinilo por una cadena polimetilénica. Ejemplos de polímeros ácidos son los derivados de ácidos carboxílicos insaturados terminal y etilénicamente, particularmente el ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico. También pueden emplearse ésteres de estos ácidos, por ejemplo metacrilato metílico.
5. Los copolímeros no son excluidos, pero en general es más fácil manejar un monómero simple que una mezcla de monómeros. Sin embargo, en algunos casos puede ser deseable usar un monómero en solución en otro.
10. Cuando se deseen unos pretratamientos para dar al sustrato una forma adecuada para el tinte del mismo o para asegurar una adecuada fijación del polímero durante el procedimiento de polimerización, aquellos pueden efectuarse antes de la operación de polimerización. Ejemplos de tales
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



tratamientos son el desencérado, desencolado, desengrasado, blanqueado, decalvado, corte y chamuscado.

5. Cuando el sustrato ha sido tratado para modificar sus propiedades de tefido mediante el uso del procedimiento de nuestra invención, puede someterse a una operación de tefido empleando procedimientos y aparatos convencionales.

10. Nuestra invención puede utilizarse también para preparar láminas fibrosas, particularmente textiles, para la impresión en colores.

15. De acuerdo con esta versión, las áreas de la lámina fibrosa a colorear son primeramente tratadas con nuestro especificado material etilénicamente insaturado y con nuestro sistema catalizador, a fin de obtener un polímero receptivo a los tintes formado in situ en contacto con la lámina fibrosa. Las láminas pueden prepararse para la impresión duplex mediante tratamiento de ambos lados.

20. La lámina tratada se imprime luego en cualquier forma deseada, por ejemplo usando técnicas de impresión con bloques, estarcido o rodillos. A fin de evitar el corrimiento y manchado, particularmente en casos en que solo haya de tratarse parte del sustrato, puede ser deseable aplicar los ingredientes activos en forma de pastas, por ejemplo emulsionándolos o dispersándolos en adecuados espesadores, por ejemplo soluciones concentradas de almidón, gomas naturales y sintéticas, éteres celulósicos, sales de ácidos poliacrílicos y éteres vinil-

25.

30.

322793

-31-



alquílicos polímeros. En tales formas de pastas, los ingredientes pueden aplicarse con rodillos o aplicadores similares.

5. En muchas operaciones de teñido, es necesario un procedimiento de post-tratamiento para convertir, oxidar o tratar de otro modo el sustrato a fin de transformar el tinte en la forma coloreada, por ejemplo cuando se emplean tintes de tina en su forma leuco. Cuando este post-tratamiento implica calor, es posible aplicar el material etilénicamente insaturado y luego el tinte y seguidamente calentar la lámina tratada, causando así la polimerización y convirtiendo el tinte de modo sustancialmente simultáneo.
10. Se comprenderá que, cuando el sustrato ha de someterse después del tratamiento a cualquiera de los procedimientos de teñido e impresión descritos, la elección de material etilénicamente insaturado empleado en el tratamiento dependerá de la naturaleza del sustrato a teñir y del tipo de tinte usado. Otro factor que afecta a la elección del material etilénicamente insaturado es el efecto del polímero obtenido a partir de aquél sobre otras propiedades del sustrato, por ejemplo su mano. Mediante una cuidadosa selección de material etilénicamente insaturado y aplicándolo solo en las cantidades mínimas necesarias para conseguir las deseadas propiedades, la modificación de las otras propiedades del sustrato puede mantenerse en un mínimo.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

322793



-32-

- Mediante el empleo de nuestro procedimiento, el tintorero y el impresor disponen de una mucho más amplia selección de tintes, puesto que no se limita dicho procedimiento a los tintes tradicionalmente aceptables para el particular tipo de fibras del sustrato. Así, se dispondrá para muchos materiales textiles una gama más amplia de tonalidades cromáticas que anteriormente.
- 5.
10. Seguidamente se ilustra nuestra invención, pero sin limitarla en modo alguno, mediante los siguientes ejemplos, en los que todas las partes se expresan en peso salvo indicación en contrario.
15. EJEMPLO 1 -
- Se empaparon 28,84 partes de fibras de polipropileno en tetracloruro de carbono durante 30 minutos en un recipiente fabricado de vidrio pyrex. Las fibras húmedas se retiraron luego del recipiente y se colocaron en un tubo de pyrex que fué luego bombeado a una presión absoluta de 10^{-3} milímetros de mercurio, a fin de eliminar el exceso de tetracloruro de carbono de las fibras. Luego se liberó la presión y se transfirieron las fibras a otro tubo de vidrio pyrex en el que se cargó una mezcla de reacción que comprendía 336 partes de 4-vinil-piridina, 680 partes de agua destilada, 10,2 partes de dodecibenceno-sulfonato sódico y 1,00 partes de un compuesto de fórmula
- 20.
- 25.
30. $\text{Ni}_2(\text{CO})_6\text{P}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ y cuya estructura se supone

322793



-33-

era $\text{Ni}(\text{CO})_3 \leftarrow \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_3$.

- El tubo, que estaba abierto a la atmósfera, se colocó luego en un baño de agua a temperatura constante de 80°C y se agitó durante 2 horas.
5. Luego se extrajo la mezcla de reacción con etanol hirviente y las fibras tratadas se secaron a un peso constante a 45°C y a una presión absoluta de 20 mm de mercurio. Las fibras mostraron un incremento de peso del 16,25%.
10. Las fibras tratadas fueron teñidas con azogeranina y tanto la absorción de tinte como la firmeza del mismo fueron muy buenas.
- A modo de comparación, se efectuó un procedimiento similar empleando como iniciador alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo. En este procedimiento, se trataron 27,69 partes de fibras de polipropileno como se describe anteriormente, pero en este caso la mezcla de reacción incluía 1,04 partes de alfa, alfa'-diisobutironitrilo en lugar del compuesto de níquel y todo el aire fué retirado del recipiente de reacción antes de iniciarse la polimerización. Después de la extracción con etanol hirviente y del secado, las fibras tratadas mostraron un incremento de peso del 7,6%. El teñido con azogeranina produjo unos teñidos débiles y desiguales que no fueron resistentes al lavado.
- 15.
- 20.
- 25.
- EJEMPLO 2 -
- Se trataron 30,29 partes de fibras de polipropileno mediante un procedimiento similar al descrito en la primera parte del ejemplo 1, pero en
- 30.



- este caso, en lugar de incluirse en la mezcla de reacción el compuesto de níquel se disolvió en las 1600 partes de tetracloruro de carbono en que se empaparon las fibras antes de su exposición a la
5. mezcla de reacción. Las fibras tratadas mostraron un incremento de peso del 11,4% y al teñirse con azogeranina resultaron muy buenas tanto la absorción de tinte como la firmeza del mismo.
- A modo de comparación, se repitió el procedimiento, pero en este caso las fibras fueron empapadas en una solución de 1,5 partes de alfa, alfa'-azo-diisobutironitrilo en 2400 partes de tetracloruro de carbono, en lugar de la solución del compuesto de níquel.
- 10.
15. Se obtuvo un incremento de peso del 7,4%, pero el teñido de las fibras con azogeranina produjo unos tejidos débiles y desiguales con escasa resistencia al lavado.
- Como operación adicional, se empaparon
20. 34,56 partes de fibras de polipropileno en una solución de 1,42 partes de peróxido de benzoilo en 1300 partes de tolueno. Las fibras húmedas fueron luego secadas y puestas en contacto con una mezcla de 336 partes de piridina vinílica, 680 partes
25. de agua y 10,0 partes de dodecil-benceno-sulfonato sódico, como se describe en el ejemplo 1. Se retiró todo el aire del recipiente, que fué luego herméticamente cerrado y agitado durante 2 horas a 80°C. Después de la extracción y el secado, las
30. fibras tratadas mostraron un incremento de peso

322793



-35-

del 0,35% y el teñido con azoheranina produjo una fijación muy débil del tinte, que fué totalmente separado al lavarse en agua caliente.

EJEMPLOS 3 a 9 -

5. Se repitió el procedimiento descrito en la primera parte del ejemplo 1 empleando una variedad de condiciones de reacción y sustratos. Las variables de la reacción y los resultados obtenidos se exponen seguidamente en la tabla 1.
10. En esta tabla y en las siguientes, así como en los ejemplos que siguen, se usan las siguientes abreviaturas:

Monómeros:

- A Acrilamida.
15. AN Acrilonitrilo.
- AA Acido acrílico.
- IA Acido itacónico.
- DMA Metacrilato 2-dimetilaminoetilico.
- MA Acido metacrílico.
20. MMA Metacrilato metílico.
- S Estireno.
- VA Acetato de vinilo.
- VP 4-vinil-piridina.

Compuestos orgánicos que contienen halógeno:

25. C Cloroformo.
- CTC Tetracloruro de carbono.
- BTC Benzotricloruro.
- NBS N-bromosuccinimida.
- PVTCA Poli(tricloroacetato de vinilo).
30. TCA Acido tricloroacético.
- TCE Tetracloroetileno ($Cl_2.C=C.Cl_2$).

322793



-36-

T A B L A 1

Ejemplo Nº	Substrato	Peso (partes)	Haluro	Mezcla de reacción				Reacción		Disolvente de extracción	Incremento de peso del sustrato (%)
				Monómero		Agua (partes)	Compuerto de níquel (partes)	Tiempo (hras)	Temperatura (°C)		
				Naturaliza	Partes						
3	Fibras de polipropileno	30.79	CTC	MA	347	680	0.54	2 hr.	80°	CH ₃ OH	7.0
4	id.	29.64	BTC	MA	347	680	1.00	2 hr.	80°	CH ₃ OH	1.4
5	id.	31.01	CTC	VP	336	680	1.06	24hr.	20°	C ₂ H ₅ OH	7.1
6	Nylon 66 monofilamentoso	30.08	CTC	MMA	468	1000	1.50	2 hr.	80°	CHCl ₃	3.2
7	Lienzo de Terylene	27.20	CTC	VP	336	680	1.04	2 hr.	80°	C ₂ H ₅ OH	14.3
8	Película de Melinex	42,46	CTC	VP	336	680	1.01	2 hr.	80°	C ₂ H ₅ OH	0.2
9	Cerda natural	25.28	CTC	MA	347	680	1.00	2 hr.	80°	CH ₃ OH	16.0

322793



-37-

En los ejemplos 3 y 7, se emplearon 10,4 y 12,6 partes de dodecil-benceno-sulfonato sódico; en todos los demás, la cantidad fué de 10,00 partes.

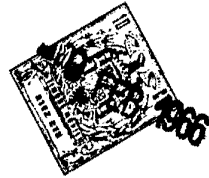
5. Los productos de los ejemplos 3 y 4 fueron teñidos con Magenta RBS y mostraron una absorción y consistencia del tinte aceptables.

10. Los productos de los ejemplos 5, 7, 8 y 9 fueron teñidos todos ellos con azogeranina. La absorción de tinte del ejemplo 5 fué buena y la solidez del mismo fué aceptable; la absorción de tinte y solidez del mismo en el ejemplo 7 fueron muy buenas; la absorción y solidez del tinte en el ejemplo 8 no fueron tan buenas como en el ejemplo 5 y las del ejemplo 9 no se midieron.

15. El producto del ejemplo 6 fué tratado con Duranol Brilliant Blue y mostró una absorción y firmeza del tinte muy buenas.

EJEMPLO 10 -

20. Se repitió el procedimiento de la primera parte del ejemplo 1 empleando 30,22 partes de fibras de polipropileno. En todos los demás aspectos los detalles fueron iguales, a excepción de que la piridina vinílica fué cuidadosamente desgasificada y la reacción se efectuó en un recipiente herméticamente cerrado del que se había retirado sustancialmente todo el aire y se encontraba bajo vacío. El producto mostró un incremento de peso del 5,6% y una absorción y consistencia del tinte muy buenas al ensayarse con azogeranina.
- 25.
- 30.

EJEMPLO 11 -

5. Se repitió el procedimiento de la primera parte del ejemplo 2 empleando 30,94 partes de fibras de polipropileno y 347 partes de ácido metacrílico en lugar de la piridina vinílica. Se empleó metanol para la extracción y el incremento de peso de las fibras resultó del 8,5%. El tinte con Magenta RBS produjo una absorción y firmeza de tinte aceptables.

10. EJEMPLO 12 -

15. Se repitió el procedimiento del ejemplo 11 empleando 29,75 partes de nylon 66 monofilamentoso, 468 partes de metacrilato metílico en lugar de la piridina vinílica, y 1000 partes de agua. Se usó cloroformo para la extracción y el incremento de peso de las fibras resultó ser del 31,0%. El tinte con Duranol Brilliant Blue mostró una absorción y firmeza del tinte muy buenas.

EJEMPLOS 13-19 -

20. Se hirvieron muestras de tejido de nylon 66 durante 30 minutos en 2×10^5 partes de agua que contenían 300 partes de Lissapol N y 450 partes de carbonato sódico anhidro. Cada muestra, que pesaba aproximadamente 40 partes, se empapó
25. luego durante 5 minutos en tetracloruro de carbono y se secó seguidamente como se describe en el ejemplo 1, con la excepción de que el vacío no fué suprimido hasta 30 minutos después de iniciarse el bombeo. Cada muestra secada fué luego
30. puesta en contacto con exacarbonilo de molibde-

322793



-39-

- no y un disolvente orgánico en un recipiente de vidrio pyrex y el recipiente se evacuó mientras se enfriaba en nitrógeno líquido. Se destiló una cantidad predeterminada de metacrilato metílico desgasificado en el recipiente bajo vacío y seguidamente se cerró herméticamente y calentó a 80°C durante 2 horas. Luego se extrajo la mezcla de reacción con cloroformo hirviendo para separar todo polímero libre que pudiese haberse formado, cuyo polímero libre se precipitó del cloroformo y secó para su pesada. Las muestras tratadas fueron igualmente repesadas después de su secado.
- 5.
- 10.

- En cada ejemplo, se varió la naturaleza del disolvente y/o la relación entre disolvente y monómero y los parámetros de la reacción y los resultados obtenidos se indican en la siguiente tabla 2.
- 15.

322793



-40-

T A B L A 2

Ejemplo Nº	(CO) ₆ Mo (partes)	MMA (partes)	Disolvente		Peso del tejido (partes)		% de incremento de peso	Peso de homopolímero (partes)
			Naturalidad	Volumen (% de monómero)	Inicial	Final		
13	0.55	936	Ninguno	-	37.32	40.90	9.6	>70
14	0.55	749	Sulfóxido dimetilico	25	37.11	43.44	17.1	49.02
15	0.55	468	"	100	37.48	42.12	12.4	33.35
16	0.50	561	Tolueno	66 2/3	36.47	39.86	9.3	42.20
17	0.54	375	"	150	37.36	40.65	8.8	18.58
18	0.51	187	"	400	36.96	39.54	7.0	4.93
19	0.52	93.6	"	900	38.17	41.31	8.2	7.93

La marcada reducción en el homopolímero libre formado (en comparación con el polímero retenido por el sustrato) al incrementar la relación entre disolvente y monómero, puede apreciarse fácilmente.

5.

EJEMPLOS 20 y 21 -

Se repitió el procedimiento descrito en los ejemplos 13 a 19 empleando hilo de polipropileno como sustrato. En estos experimentos, las muestras fueron empapadas en tetracloruro de carbono durante 1 minuto solamente. El disolvente era n-propanol y se emplearon 623,7 partes en cada experimento. Otros detalles experimentales se exponen en la ta-

10.

322793



-41-

bla 3.

T A B L A 3

Ejemplo Nº	Peso de (CO) ₆ Mo (partes)	Monómero		Peso de sustrato (partes)		% incremen to peso
		Naturaleza	Partes	Inicial	Final	
20	0.71	IA	200	39.55	39.85	0.8%
21	0.41	A	157.79	20.63	24.67	19.6%

EJEMPLOS 22-25 -

- En cada uno de estos ejemplos se empleó un método similar al de los ejemplos 13 a 19, con la excepción de que cada muestra lavada de tejido de nylon 66 fué empapada en una solución de 100 partes de carbonilo de molibdeno en 16×10^5 partes de tetracloruro de carbono, en lugar del tetracloruro de carbono sólomente y se trataron luego con monómero y disolvente al que no se había añadido ningún carbonilo de molibdeno. En todos los casos se empleó tolueno como disolvente.

Los detalles de cada procedimiento y los resultados obtenidos se indican en la tabla 4.



T A B L A 4

Ejemplo nº	MMA (partes)	Disolvente	Peso de tejido (partes)		% incre- mento peso	Peso de homopo- límero (partes)
		Volumen (% de mo- nómero)	Inicial	Final		
22	936	Ninguno	38.49	41.80	8.6	25.85
23	749	25	37.38	40.45	8.2	15.61
24	468	100	37.54	40.50	7.9	12.72
25	187	400	38.27	40.79	6.6	3.71

Una vez más, puede observarse la marcada reducción en la cantidad de homopolímero libre al incrementar la relación volumétrica entre disolvente y monómero.

5.

EJEMPLOS 26-29 -

Se repitió el método general empleado en el Ejemplo 1 en varios experimentos. En cada caso, el sustrato fué fibra de polipropileno y la mezcla de reacción consistió en 318 partes de metacrilato metílico, 680 partes de agua 10,0 partes de dodecibenceno-sulfonato sódico y variables proporciones de compuesto de níquel. Sin embargo, en cada ejemplo se empleó un diferente compuesto orgánico conteniendo halógeno, en lugar de tetracloruro de carbono.

10.

15.

Otros detalles experimentales (cuando variaron respecto al ejemplo 1) y los resultados

322793



-43-

obtenidos, se indican en la tabla 5.

T A B L A 5

Ejemplo nº	Partes de sus- trato	Haluro	Partes de compuesto de níquel	Peso final del sustra- to (partes)	Incré- mento peso del sustrato
26	32.59	C	1.00	56.90	74.6
27	36.19	PVTCA ⁺	1.05	Masa totalmente gelificada	
28	28.39	TCA ⁺	1.03	38.84	36.8
29	31.12	TCE	1.10	38.76	24.6

+ Empleado como solución al 1% en acetato etílico.

EJEMPLOS 30-40 -

5. Se repitió el método general del Ejemplo 1 en varios experimentos en los que se varió la naturaleza del compuesto orgánico metálico. En cada caso, el sustrato fué hilo de polipropileno y el compuesto orgánico conteniendo halógeno fué tetracloruro de carbono. La mezcla de reacción consistió en 318 partes de metacrilato metílico, 680 partes de agua, 10 partes de dodecibenceno-sulfonato sódico y el compuesto metálico orgánico. Como en el ejemplo 1, la reacción se efectuó durante 2 horas a 80°C. Otros detalles experimentales (cuando variaron respecto al ejemplo 1) así como los resultados obtenidos, se indican en la tabla 6.



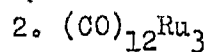
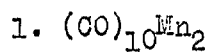
T A B L A 6

Ejemplo nº	Peso inicial del sustrato (partes)	Compuesto organo metálico		Peso final del sustrato (partes)	% incremento peso del sustrato
		Identificación	Partes		
30	31.62	1	1.04	39.76	25.7
31	31.05	2	1.02	32.02	3.1
32	33.02	3	1.04	34.48	4.4
33	33.99	4	2.03	34.33	1.0
34	32.36	5	1.09	32.91	1.7
35	30.70	6	1.01	31.38	2.2
36	31.64	7	1.00	33.63	6.3
37	31.42	8	0.97	31.90	1.5
38	32.97	9	1.00	33.08	0.3
39	30.05	10	1.09	31.09	3.5
40*	28.81	10	1.01	30.00	4.1

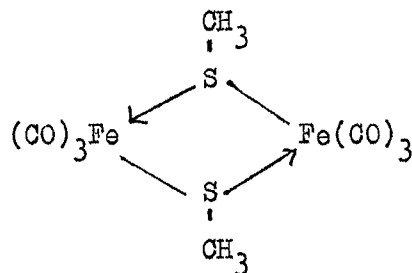
* El monómero de este ejemplo contenía aproximadamente 100 partes por millón de hidroquinona.

Clave de los compuestos orgánometálicos:

5.



3. Compuesto de fórmula $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \text{S}_2(\text{CH}_3)_2$ y cuya estructura se supone ser la siguiente:

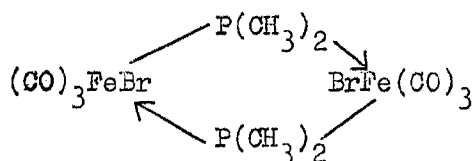


322793



-45-

4. Mezcla de 1 mol de $(CO)_6Mo$ por 3 moles de $P(C_6H_5)_3$.
5. $(CO)_6W$.
6. $(CO)_6Cr$.
5. 7. $Rh[P(C_6H_5)_3]_3Cl$.
8. Compuesto de fórmula $Fe_2(CO)_8P_2(CH_3)_4$ y cuya estructura se supone ser la siguiente:
- $$(CO)_4Fe \leftarrow P(CH_3)_2 \cdot P(CH_3)_2 \rightarrow Fe(CO)_4$$
9. Compuesto de fórmula $Fe_2(CO)_6P_2(CH_3)_4Br_2$ y cuya estructura se supone ser la siguiente:
- 10.



10. Compuesto de fórmula $Ni_2(CO)_6P_2(C_6H_5)_4$ y cuya estructura se supone ser la siguiente:
- $$(CO)_3Ni \leftarrow P(C_6H_5)_2 \cdot P(C_6H_5)_2 \rightarrow Ni(CO)_3$$

EJEMPLOS 41-50 -

15. Se repitió el procedimiento empleado en los ejemplos 30 a 40 en una serie de experimentos, pero en cada caso el metacrilato de metilo fué cuidadosamente desgasificado antes de su empleo y la reacción se efectuó bajo vacío
20. en un tubo sellado del que se había retirado sustancialmente todo el aire. Otros detalles experimentales, así como los resultados obtenidos, se indican en la tabla 7. La clave de los compuestos orgánicos metálicos es igual a la de

322793



la tabla 6, con las siguientes adiciones:

- 11. Niquel cuádruple (trifenilfosfito).
- 12. Exacarbonil-vanadato diglima-sódico.

T A B L A 7

Ejemplo nº	Peso inicial del sustrato (partes)	Compuesto metálico orgánico		Peso final del sustrato (partes)	% incremento peso del sustrato
		Identificación	Partes		
41	30.55	1	1.02	40.87	33.8
42	31.79	11	1.02	32.53	2.3
43	28.96	3	1.07	29.14	0.6
44	32.69	4	2.07	33.06	1.1
45	29.33	5	1.05	30.80	5.0
46	28.98	6	1.01	30.22	4.3
47	29.55	7	1.03	30.00	1.5
48	33.06	8	1.04	35.21	6.5
49	31.11	9	1.08	31.24	0.4
50	35.38	12	1.05	35.41	0.1

5. EJEMPLO 51 -

Se empaparon 30,84 partes de hilo de polipropileno durante 30 minutos en tetracloruro de carbono y luego se secaron como se describe en el ejemplo 1. Este hilo fué colocado luego en un tubo de vidrio pyrex junto con una mezcla de reacción consistente en 1,07 partes de $(CO)_{10}Mn$ y 936 partes de metacrilato metílico. El tubo se de-

10.

322793

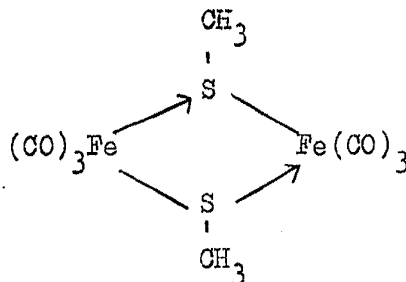


-47-

5. jé abierto a la atmósfera y se mantuvo a 80°C en un baño de agua durante 2 horas. Al final de este tratamiento, su mezcla de reacción fué extraída con cloroformo hirviendo y se secaron las fibras a un peso constante en un horno al vacío. Se observó un incremento de peso del 3%.

EJEMPLO 52 -

10. Se repitió el procedimiento del ejemplo 51, empleando el mismo peso de fibra, 1,00 parte de un compuesto orgánico metálico de fórmula $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2(\text{CH}_3)_2$ y cuya estructura se supone era la siguiente:



15. y 936 partes de metacrilato metílico. Se obtuvo un incremento de peso para las fibras del 4,2%.

EJEMPLO 53 -

20. Se empaparon 28,89 partes de hilo de polipropileno en tetracloruro de carbono durante 30 minutos y se secaron al vacío como se describe en el ejemplo 1. Luego se sumergió el hilo en una solución fría de 1,00 parte de $(\text{CO})_{10}\text{Mn}_2$ en 936 partes de metacrilato metílico durante 5 minutos. Al retirarse de esta solución, se separó el exceso de fluido y el hilo se colocó luego en un



5. tubo de reacción abierto a la atmósfera. El tubo se mantuvo a 25°C y se irradió durante 2 horas con luz de una longitud de onda de 4.358 Å obtenida mediante el paso de luz desde una lámpara de arco de mercurio a presión media a través de filtros Kodak Wratten, números 98 y 2E.

10. Después de este tratamiento, se extrajo el hilo con cloroformo hirviendo y se secó a un peso constante en un horno al vacío. El peso del hilo de polipropileno tratado resultó ser de 29,49 partes, representando un incremento de peso del 2,1%.

EJEMPLO 54-117 -

15. En cada uno de los siguientes ejemplos, se empleó un procedimiento en el que el sustrato seleccionado fué sumergido en un recipiente que contenía tetracloruro de carbono, durante un tiempo medido y luego se retiró y colocó en un tubo de reacción de vidrio pyrex que fué luego bombeado a una presión absoluta inferior a 10^{-3} mm de mercurio para separar el exceso de tetracloruro de carbono. En la mayoría de los ejemplos, el vacío fué suprimido inmediatamente y se dejó entrar aire en el tubo, pero en algunos se mantuvo durante algún tiempo antes de suprimirse. Luego se añadió una cantidad predeterminada de exacarbonilo de molibdeno al tubo y después de una ulterior evacuación con el recipiente enfriado en nitrógeno líquido para evitar la pérdida del compuesto orgánico metálico,
- 20.
- 25.
30. se destilaron 936 partes de metacrilato metálico

322793



-49-

- (o un volumen equivalente de otro monómero cuando se utilizó) en vacío en el recipiente, que fué luego cerrado herméticamente. Se calentó el recipiente para permitir la fusión del monómero, se agitó para disolver el compuesto orgánico metálico y se colocó en un baño de agua durante 2 horas (excepto cuando se indica de otro modo), generalmente a 80°C. Después de este tratamiento, el contenido del recipiente fué extractado varias veces en disolvente hirviente para separar todo homopolímero libre que pudiera haberse formado, y el residuo, consistente en el sustrato tratado, fué secado en un horno al vacío a 40°C en un peso constante.
- 5.
- 10.
- 15.
- Los detalles de la reacción y el incremento de peso obtenido para cada ejemplo se exponen en la siguiente tabla 8.



T A B L A 8

Ejem plo nº	Sustrato	Haluro orgá- nico	Tiem po de empa pado (mi- nutos)	Tiem po de seca do (l) (horas)	Monóme ro	Peso del compues to orgá nico metálico (partes)	Peso ini cial del sustrato inicial (partes)	% in- cremen to peso
54	Hilo de polipro pileno	BTC	~1	Y	MMA	0.55	15.89 ⁽²⁾	66.0
55	" "	CTC	1	½	MA	0.64	52.43	1.8
56	" "	CTC	1	½	AA	0.57	34.13	11.5
57	" "	CTC	5	1	DMA	0.51	30.10	1.4
58	" "	CTC	20	Y	MMA	1.10 ⁽³⁾	30.28 ⁽²⁾	2.7
59	" "	CTC	20	Y	MMA	1.02 ⁽⁴⁾	31.31 ⁽²⁾	2.4
60	" "	CTC	1	Y	MMA	0.66	6.25 ⁽²⁾	26.6
61 (10)	Tejido de poli- propileno	CTC	~1	Y	MMA	0.54	19.96 ⁽²⁾	80.2
62	" "	NBS ^(a)	~1	Y	MMA	0.67	14.80	6.6
63	" "	BTC	~1	Y	MMA	0.59	15.51 ⁽²⁾	18.2
64	" "	CTC	~1	Y	S	0.64	7.39	0.7
65	Polipropileno gra nular o en polvo	CTC	~1	½	MMA	0.58	22.34	560.9
66	" "	CTC	~1	16	MMA	0.76	42.22	303.6
67	" "	BTC	~1	Y	MMA	0.93	21.89	361.3
68	" "	NBS ^(b)	~1	Y	MMA	0.63	41.48	16.3
69	" "	CTC	5	½	MA	0.85	27.93 ⁽²⁾	14.7
70 ⁽⁵⁾	" "	CTC	5	½	AN	0.74	27.36 ⁽²⁾	6.0
71 ⁽⁵⁾	" "	CTC	~1	Y	VA	0.60	51.63	2.4
72	Tejido de nylon 6	CTC	~1	Y	MMA	0.71	15.81 ⁽²⁾	16.6
73	" "	BTC	~1	Y	MMA	0.77	13.96	23.1
74	" "	NBS ^(b)	~1	Y	MMA	0.59	11.15	14.3
75	" "	CTC	~1	Y	S	0.56	12.85	2.6

322793



-51-

T A B L A 8 (Continuación)

Ejem plo nº	Sustrato	Haluro orgá- nico	Tiem po de empa pado (minu tos)	Tiem po de seca do (1) (horas)	Monóme ro	Peso del compues- to orgá- nico metálico (partes)	Peso ini cial del sustrato inicial (partes)	% incre- mento peso
76	Nylon 66 monofi lamentoso	CTC	~1	Y	MMA	0.52	14.61 ⁽²⁾	3.0
77	"	CTC	~1	Y	S	0.50	13.43	1.0
78 ⁽⁵⁾	"	CTC	5	$\frac{1}{2}$	VA	0.63	35.93 ⁽²⁾	5.9
79 ⁽⁵⁾	"	CTC	5	$\frac{1}{2}$	AN	0.78	37.71	8.6
80 ⁽⁶⁾	"	CTC	5	$\frac{1}{2}$	MA	0.82	35.73	2.3
81 ⁽⁵⁾	"	BTC	5	$\frac{3}{4}$	VA	0.60	18.39	11.7
82 ⁽⁵⁾	"	BTC	5	$\frac{3}{4}$	AN	0.68	21.02 ⁽²⁾	8.3
83	Nylon 6,10 mono- filamentoso	BTC	~1	Y	MMA	0.66	14.79	9.2
84 ⁽⁵⁾	" "	BTC	5	$\frac{3}{4}$	VA	0.57	34.80 ⁽²⁾	8.0
85 ⁽⁵⁾	" "	BTC	5	7/12	AN	0.70	31.54 ⁽²⁾	9.6
86	" "	BTC	5	Y	MA	0.73	44.70 ⁽²⁾	7.5
87 ⁽⁵⁾	" "	CTC	5	$\frac{1}{2}$	AN	0.75	40.05	7.6
88	" "	CTC	5	$\frac{3}{4}$	MA	0.65	25.24 ⁽²⁾	9.4
89 ⁽⁵⁾	" "	CTC	5	$\frac{1}{2}$	VA	0.72	28.50	9.3
90	Papel sin enco- lar	CTC	~1	Y	MMA	0.53	6.41 ⁽²⁾	1.1
91	" "	CTC	5	$\frac{1}{2}$	MA	0.70	8.16	13.7
92 ⁽⁵⁾	" "	CTC	5	$\frac{1}{2}$	AN	0.67	10.43	4.2
93	Papel encolado	CTC	~1	Y	S	1.07	11.51	11.2
94	"	NBS ^(b)	~1	Y	MMA	0.64	11.94	3.6
95	"	NBS ^(a)	~1	Y	MMA	0.51	13.16	1.7
96	"	CTC	~1	Y	MMA	0.63	8.11	3.2
97 ⁽⁵⁾	"	CTC	5	$\frac{1}{2}$	MA	0.58	13.54	15.2
98 ⁽⁵⁾	"	CTC	5	$\frac{1}{2}$	AN	0.60	15.09	4.1

322793



-52-

T A B L A 8 (Continuación)

Ejem. plo nº	Sustrato	Haluro orgá- nico	Tiem po de empa pado (minu tos)	Tiem po de seca do (1) (horas)	Monóme ro	Peso del compues- to orgá- nico metálico (partes)	Peso ini cial del sustrato inicial (partes)	% incre- mento peso
99	Virutas muy pe queñas de Teak	CTC	~1	Y	MMA	0.85	14.05 ⁽²⁾	1.1
100 ⁽⁵⁾	Amianto (lá mina)	CTC	5	$\frac{1}{2}$	AN	0.54	33.47	1.2
101	"	CTC	5	$\frac{1}{2}$	MMA	0.67	35.55	1.7
102	"	CTC	5	$\frac{1}{2}$	S	0.51	34.29	1.0
103 ⁽⁵⁾	"	CTC	5	$\frac{1}{2}$	VA	0.55	37.77	0.7
104	Hilo de polite trafluoroetileno	CTC	30	Y	MMA	0.92	4.97 ⁽²⁾	5.2
105	Tejido de algo dón blanqueado	CTC	~1	Y	MMA	0.52	20.13 ⁽²⁾	2.9
106 ⁽⁵⁾	" "	CTC	5	$\frac{1}{2}$	AN	0.87	22.17	2.0
107	Kieselguhr ("Enbacel")	CTC	~1	Y	MMA	0.81	15.37	1.6
108	"	CTC	5	$\frac{1}{2}$	MA	0.56	12.43	3.6
109	Bentonita	CTC	~1	Y	MMA	0.57	23.98	7.1
110 ⁽⁵⁾	"	CTC	5	$\frac{1}{2}$	AN	0.69	38.59	41.2
111	Tereftalato po lietilénico (tejido)	CTC	5	$\frac{3}{4}$	MMA	0.84	12.32	3.6
112	" "	CTC	5	$\frac{1}{2}$	MA	0.76	11.52	0.5
113 ⁽⁸⁾	Lana	CTC	5	2	S ⁽⁷⁾	2.25	183.05	5.3
114 ⁽⁹⁾	Seda	CTC	5	1 $\frac{1}{2}$	S ⁽⁷⁾	2.33	142.24 ⁽²⁾	33.2
115	Gránulos de po- lipropileno	CTC	~1	Y	MMA	0.80	25.41 ⁽²⁾	234
116	Bentonita	CTC	~1	Y	MMA	0.77	22.84	1.7
117	Lámina de amian to	CTC	5	$\frac{1}{2}$	AN	0.54	33.47	1.3

322793



-53-

5. 1. La letra "Y" en la columna que registra el tiempo de secado identifica el caso en que el tiempo fué el requerido jústamente para bombear el exterior el recipiente a un vacío inferior a 10^{-3} mm de mercurio, suprimiéndose luego el vacío. En los casos en que se indica el tiempo efectivo, el recipiente se mantuvo durante algún tiempo después de haberse efectuado este vacío y los tiempos indicados fueron calculados a partir del punto en que se inició el bombeo.
10. 2. El peso inicial del sustrato se registra ordinariamente como el medido después de que el sustrato ha sido empapado en el compuesto orgánico que contiene halógeno y después de haberse secado. En los casos en que se indica la cifra (2) después del peso registrado, se midió antes de empaparse el sustrato en el compuesto orgánico que contiene halógeno.
15. 3. Se empleó dodecacarbonilo de tri-rutenio en lugar de exacarbonilo de molibdeno.
20. 4. Se empleó $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{P}_2(\text{CH}_3)_4\text{Br}_2$ en lugar de exacarbonilo de molibdeno.
25. 5. Se empleó una temperatura de reacción de 70°C .
30. 6. Se empleó un tiempo de reacción de 2 horas y 40 minutos.
7. Se utilizaron 4.545 partes de estireno.
8. Se utilizó un tiempo de reacción de 4 horas.



9: Se empleó un tiempo de reacción de 8 horas.

10. Se usó un tiempo de reacción de 90 minutos.

5. a. El sustrato fué empapado en una solución al 1% de NBS en benceno, retirado, enjuagado en benceno y secado.
b. Igual que en (a) pero omitiéndose la operación de enjuagado.

10. EJEMPLO 118 -

- Se sumergieron 287 partes de género de tereftalato de polietileno en tetracloruro de carbono durante 1,5 horas y luego se secaron en un horno al vacío durante media hora a 25°C. Luego se mezcló el género con 3,8 partes de exacarbonilo de molibdeno y 9.400 partes de monómero de metacrilato metílico y se mantuvo la mezcla a 80°C durante una hora. Luego se vertió la mezcla en metanol y el género tratado fué recuperado por filtración, secado y lavado 6 veces con cloroformo. Luego se empapó el género durante 12 horas en cloroformo y se recogió y lavó de nuevo, se empapó de nuevo durante 2 días más en cloroformo y finalmente se recuperó y lavó 3 veces más con cloroformo. El peso final del género tratado era de 311.6 partes.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 119 -

- Se repitió el procedimiento del ejemplo 118 empleando 330 partes de un género polipéptido (poli-gamma-metil-L-glutanato) y 4,1 partes de exacarbonilo de molibdeno. El peso final del
- 30.

322793



-55-

producto tratado, al completarse todas las etapas del empapado y lavado con cloroformo, era de 389,9 partes.

EJEMPLO 120 -

5. 70,86 partes de madera (abeto rojo) que habían sido secadas al vacío durante una hora, se desgasificaron durante otra hora. Luego se desgasificó y añadió en vacío a la madera una solución de 1,04 partes de exacarbonilo de molibdeno y 80
10. partes de tetracloruro de carbono en 936 partes de metacrilato metílico. Después de calentar durante 2 horas a 80°C, la madera fué retirada de la solución, extractada en cloroformo hirviente y secada en un horno al vacío a 40°C. El peso de la madera tratada fué de 90,5 partes, un incremento de peso del 27,8% sobre el material inicial.
- 15.

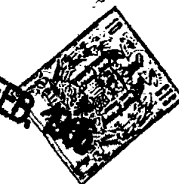
EJEMPLO 121 -

- Se secó en vacío durante una hora una muestra de madera de haya de 25'4 x 50'8 x 3'18 milímetros y que pesaba 1,8657 gramos, se colocó en un tubo de reacción de vidrio junto con 0,0106 gramos de $(CO)_6Mo$ y se desgasificó durante otra hora mediante bombeo del tubo a menos de 10^{-3} mm de mercurio de presión mientras estaba sumergida en nitrógeno líquido. Se desgasificaron 0,5 ml de tetracloruro de carbono y 10 ml de metacrilato metílico y se destilaron en vacío al tubo, que fué herméticamente cerrado, calentado para fundir los componentes, agitado para disolver el $(CO)_6Mo$ y colocado en un baño de agua a 30°C durante 2 horas. Lue-
- 20.
- 25.
- 30.

322793

9

FEB. 1958



-56-

- go se extractó la mezcla de reacción con cloroformo hirviente varias veces para separar homopolímero libre y se secó la madera en un horno al vacío a 40°C. El peso del haya tratado era de 2,0792 gramos, un incremento de peso del 11,4%.
- 5.

EJEMPLO 122 -

- Se sumergió una lámina delgada de madera de balsa seca de 25'4 x 25'4 x 1'59 milímetros y que pesaba 0,1535 g en una solución de (CO)₆Mo en tetracloruro de carbono (concentración: 1 g/litro) durante 5 minutos y se colocó en un tubo de reacción de vidrio que fué luego bombeado a una presión absoluta inferior a 10⁻³ mm de mercurio, sumergiéndose ulteriormente en nitrógeno líquido. Se destilaron bajo vacío 10 ml de metacrilato metílico previamente desgasi-
- 10.
- 15.
- 20.
- Luego se retiró la madera de balsa del tubo, se extractó varias veces con cloroformo hirviente y se secó en un horno al vacío a 40°C, a un peso constante. El peso final era de 0,1602 g, un incremento de peso del 4,4%.

25. EJEMPLO 123 -

- Se impregnó una lámina delgada de madera de balsa seca de 50'8 x 12'2 x 3'18 mm y que pesaba 0,3774 g en un recipiente a presión con una solución de 0,0148 g de un compuesto de fórmula Ni₂(CO)₆P₂(C₆H₅)₄, cuya estructura se suponía
- 30.

322793

-57-



- era la siguiente: $(CO)_3Ni \leftarrow P(C_6H_5)_2 \cdot P(C_6H_5)_2 \rightarrow$
 $\rightarrow Ni(CO)_3$ y 1,5 ml de tetracloruro de carbono en 150 ml de metacrilato metílico bajo una presión de 85 atmósferas de nitrógeno a 25°C durante 2 horas. Luego se retiró la madera de la solución contenida en el recipiente a presión, se envolvió en lámina de aluminio y se sumergió en un baño de agua a 80°C durante 2 horas. Luego se desenvolvió la muestra, se extractó con cloroformo hirviente y se secó al vacío a 40°C. El peso de la madera de balsa tratada era de 0.4321 g, un incremento de peso del 14,5%.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 124 -

- Se repitió el procedimiento del ejemplo 123 con una lámina de madera de balsa de 50'8 x 12'7 x 3'18 milímetros y que pesaba 0,3775 g, pero la impregnación se efectuó durante 4 horas. Después de la reacción, extracción y secado, el peso de la muestra de balsa tratada era de 0,4837 g, un incremento de peso del 28,1%.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 125 -

- Se empapó una lámina de pino seco de 25'4 x 25'4 x 1'59 milímetros y que pesaba 0,7403 g, durante 15 minutos, en una solución de 1 g/litro en tetracloruro de carbono del compuesto orgánico metálico del ejemplo 123, y se secó en un chorro de aire. Luego se sumergió la muestra en metacrilato metílico en un recipiente a presión a 25°C durante 3 horas, bajo una presión de 100 atmósferas de gas nitrógeno. Luego se retiró, se envolvió
- 25.
- 30.

322793



-58-

en lámina de aluminio y se colocó en un baño de agua a 80°C durante 8 horas.

Después de secar en vacío a 40°C, el peso de la madera de pino tratada resultó ser de 1,2590 g, un incremento de peso del 70,1%.

5.

EJEMPLO 126 -

Se colocó una lámina de pino seco de 25'4 x 25'4 x 1'59 milímetros, que pesaba 0,3912 g, en un tubo de vidrio que fué bombeado a una presión inferior a 10^{-3} mm de mercurio, durante 30 minutos. Se pasó al interior del tubo una solución de 2 g/litro en tolueno del compuesto orgánico metálico del ejemplo 123, cuyo tubo se abrió luego a la atmósfera y se dejó así durante 30 minutos.

10.

15.

Seguidamente se retiró la muestra, se enjugó con tejido de papel y se colocó en un tubo de reacción vacío que fué bombeado a una presión inferior a 10^{-3} mm de mercurio durante 30 minutos. Luego se introdujo en el tubo una solución de 5 ml de tetra-

20.

cloruro de carbono y 95 ml de acrilonitrilo y se abrió de nuevo el tubo a la atmósfera, durante 30 minutos. Seguidamente se retiró el líquido y se cerró herméticamente el tubo, que se calentó en un baño de agua a temperatura constante de 50°C durante 17 horas, después de lo cual la madera fué retirada y secada. El peso de la muestra tratada resultó ser de 0,3990 g, un incremento de peso del 2,0%.

25.

EJEMPLO 127 -

30.

Se empaparon 121 partes de lana de



- Terylene en tetracloruro de carbono durante toda la noche, se retiraron y secaron en un horno al vacío a temperatura ambiente durante 2 horas. Luego se colocó la lana en un recipiente con 15 partes
5. de exa(m-clorofenilisocianuro)crómico y 9,360 partes de metacrilato metílico desgasificado y se evacuó el recipiente para retirar sustancialmente todo el oxígeno atmosférico, se cerró herméticamente y se calentó a 80°C durante una hora. Al cabo
10. de este período, el recipiente fué abierto, la lana retirada, refluída con cloroformo para separar todo polímero libre, lavada y secada a un peso constante. Se anotó un incremento de peso del 5,1%.

EJEMPLO 128 -

15. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 127, se trataron 110,3 partes de fibra de nylon 66 con 9.360 partes de metacrilato metílico empleando 16,2 partes de exa(m-clorofenilisocianuro) de cromo como compuesto orgánico metálico. Se anotó un incremento de peso del 4,9%.
- 20.

EJEMPLO 129 -

25. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 127, se trataron 154 partes de polvo de polipropileno con 9.360 partes de metacrilato metílico empleando 14,0 partes de exa(m-clorofenilisocianuro) de cromo como compuesto orgánico metálico. Se anotó un incremento de peso del 1,4%.

EJEMPLO 130 -

30. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 127, se trataron 93,4 partes de lana de Terylene

322793



-60-

con 9.360 partes de metacrilato metílico, empleando 10,2 partes de exa(p-tolilisocianuro) de cromo como compuesto orgánico metálico. Se anotó un incremento de peso del 5,1%.

5. Se pueden obtener resultados similares empleando los derivados exa(fenilisocianuros) de molibdeno y tungsteno de valencia nula como compuestos orgánicos metálicos.

EJEMPLO 131 -

10. Se colocó en un tubo de vidrio una lámina de pino seco de 25'4 x 25'4 x 1'59 milímetros pesando 0,4348 g, cuyo tubo se evacuó durante 30 minutos empleando una bomba de aceite. Luego se introdujo en el tubo una cantidad suficiente de una
15. solución de 0,14 g/litro del compuesto orgánico metálico del ejemplo 123 en Cl_4C para cubrir la madera y se abrió el tubo, ascendiendo la presión al valor atmosférico. Después de empapar durante una hora, la madera fué retirada, secada en un
20. chorro de aire, colocada en un tubo de reacción y sometida a vacío durante 3 minutos empleando una bomba de aceite. Se desaireó suficiente monómero de cloruro de vinilideno para cubrir la madera, burbujeando gas nitrógeno y luego se introdujo en el
25. tubo, que fué abierto para permitir la elevación de la presión a la de la atmósfera mediante admisión de aire. Luego se cerró el tubo y se dejó a temperatura ambiente durante toda la noche (aproximadamente 16 horas). Luego se retiró la madera y se
30. secó en un horno al vacío a 40°C durante 23 horas

322793



-61-

y el peso de la madera tratada resultó ser de 0,4389 g, un incremento de peso del 0,9%.

EJEMPLO 132 -

- Se empapó una lámina de pino seco de
5. 63'5 x 12'7 x 3'18 milímetros y que pesaba 1,1057 g en una solución en Cl_4C del compuesto orgánico metálico del ejemplo 123 y se secó en un chorro de aire como en el ejemplo 131. Luego se colocó en un tubo Carius y se sometió a vacío a una presión absoluta de 1 mm de mercurio aproximadamente.
10. Luego se destiló al tubo Carius una mezcla previamente desgasificada de 0,5 mm de Cl_4C y 30 ml de cloruro de vinilideno, cuyo tubo fué herméticamente cerrado y mantenido a 50°C durante 16 horas.
15. Luego se retiró la madera del tubo y se secó durante 23 horas. El peso de la madera tratada resultó ser de 1,4274 g, un incremento de peso del 29,1%.

EJEMPLO 133 -

- Se repitió el procedimiento del ejemplo
20. 132 con una muestra de madera de dimensiones análogas, pero que pesaba 1,1177 g; se obtuvo un incremento de peso del 24,4%.

- Los artículos a base de polipropilenos tratados con metacrilato metílico, estireno o acetato de vinilo como se describe en los ejemplos,
25. muestran una mejorada afinidad respecto a los tintes dispersos, mientras que los tratados con ácido metacrílico, ácido acrílico o ácido itacónico son más fácilmente coloreados con tintes básicos. El
30. tratamiento con piridina vinílica mejora la afinidad

322793



-62-

dad de los artículos de polipropileno respecto a los tintes ácidos y los artículos de polipropileno modificados con acrilamida son más hidrofílicos.

5. Las muestras de poliamidas tratadas por nuestro procedimiento tienen generalmente unas perfeccionadas propiedades de adherencia, por ejemplo al caucho, y además su afinidad respecto a los tintes ácidos, básicos o dispersos resulta modificada, dependiendo de la naturaleza del material etilénicamente insaturado empleado para el tratamiento. Las láminas de amianto tratadas de acuerdo con los ejemplos tienen también unas propiedades adhesivas modificadas y se obtienen resultados similares con los hilos de politetrafluoroetileno tratados y con kieselguhr. Los artículos de poliésteres tratados por nuestro procedimiento como se muestra en los ejemplos exhibieron en general unas modificadas propiedades de teñido en forma muy parecida a los artículos de poliamidas tratados; por ejemplo, la tela de Terylene modificada con metacrilato tiene una perfeccionada absorción de los tintes dispersos y receptividad mejorada respecto a tales tintes, mientras que la modificada con vinilpiridina puede teñirse con tintes ácidos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Tanto las muestras de papel encolado como sin encolar tratadas con estireno, metacrilato metílico o acrilonitrilo, muestran una disminuida adsorción de agua además de la modificación



- de su resistencia y todas las muestras de madera han incrementado la densidad volumétrica, aunque otras propiedades son modificadas diferentemente de acuerdo con la naturaleza de la madera y la elección de material etilénicamente insaturado para su empleo en el tratamiento. Las cerdas tratadas de acuerdo con los ejemplos muestran una perfeccionada repelencia del aceite.
- 5.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra nº 5764/65 de 10 de febrero de 1.965 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA RECUBRIR SUPERFICIES FIBROSAS CON MATERIALES POLIMERIZADOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
25. 1ª - Procedimiento para recubrir superficies fibrosas con materiales polimerizados, caracterizado porque comprende la puesta en contacto de un sustrato receptivo con (i) un material
30. etilénicamente insaturado que es normalmente poli-

322793 59



-64-

- merizable mediante mecanismo de radicales libres,
(ii) un compuesto orgánico que contenga halógeno
y (iii) un compuesto organometálico de transición,
que con el compuesto orgánico que contiene haló-
geno proporciona una combinación que es activa
como iniciador de polimerización para dicho ma-
terial etilénicamente insaturado, causando así la
polimerización del material etilénicamente insa-
turado en contacto con el sustrato receptivo.
- 5.
10. 2ª - Procedimiento según la reivindi-
cación 1ª, en el que el compuesto orgánico que con-
tiene halógeno incluye por lo menos 2 átomos de
halógeno, cada uno de los cuales es un átomo de
cloro o de bromo, ligados al mismo átomo de car-
bono.
15. 3ª - Procedimiento según la reivindica-
ción 2ª, en el que el compuesto orgánico que con-
tiene halógeno incluye la estructura $-CX_2Y$ ó
 $-CX_3$, en las que cada X es un átomo de cloro o
bromo e Y es un grupo captador de electrones.
20. 4ª - Procedimiento según la reivindi-
cación 3ª, en el que el compuesto orgánico que
contiene halógeno es tetracloruro de carbono, clo-
roformo, triclorobromometano, bromoformo, tetrabro-
muro de carbono, cloral, ácido dicloroacético,
ácido tricloroacético, tricloroacetónitrilo o
benzotricloruro.
25. 5ª - Procedimiento según la reivindi-
cación 3ª, en el que el compuesto orgánico que
contiene halógeno es poli(tricloroacetato de vi-
- 30.



nilo).

5. 6ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el compuesto orgánico que contiene halógeno es un derivado N-halogenado de un compuesto que contiene el grupo -NH-CO- ó -NH-SO₂- .

10. 7ª - Procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que el compuesto orgánico que contiene halógeno es N-bromoacetamida, N-cloro-N-etilacetamida, N-bromosuccinimida, N-cloro-p-toluenosulfonamida, N,N-dicloro-p-toluenosulfonamida ó N-clorobenzamida.

15. 8ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que el compuesto orgánometálico es un carbonilo metálico.

9ª - Procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que el compuesto orgánometálico es un carbonilo simple.

20. 10ª - Procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que el compuesto orgánometálico es un carbonilo simple de molibdeno, manganeso o cobalto.

25. 11ª - Procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que el compuesto orgánometálico es decacarbonilo de dimanganeso o dodecacarbonilo de tri-rutenio.

30. 12ª - Procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que el compuesto orgánometálico es un exacarbonilo de tungsteno, molibdeno

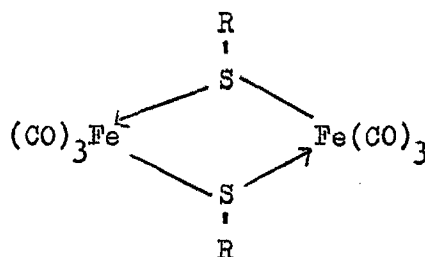
322793



-66-

o cromo.

13ª - Procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que el compuesto orgánometálico tiene la estructura:



5. en la que cada R es un grupo hidrocarburo monovalente.
- 14ª - Procedimiento según la reivindicación 13ª, en el que cada R es metilo.
- 15ª - Procedimiento según la reivindicación 13ª, en el que cada R es fenilo.
10. 16ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que el compuesto orgánometálico es un carbonilo metálico en combinación con una fosfina, arsina o estibina orgánica.
15. 17ª - Procedimiento según la reivindicación 16ª, en el que la fosfina orgánica es derivada idealmente de PH_3 , $PH_2 \cdot PH_2$ ó $PH_2(CH_2)_nPH_2$, donde n es un número entero, sustituyendo todos los átomos de P-hidrógeno por radicales hidrocarburos monovalentes.
20. 18ª - Procedimiento según la reivindicación 17ª, en el que los radicales hidrocarburos monovalentes son grupos alquílicos que contie-



nen de 1 a 4 átomos de carbono o grupos fenilos.

5. 19^a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16^a a 18^a, en el que el compuesto orgánometálico es un compuesto que tiene la fórmula $\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \text{P}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ y que se supone tiene la estructura $(\text{CO})_3\text{Ni} \leftarrow \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_3$.

10. 20^a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16^a a 18^a, en el que el compuesto orgánometálico es una mezcla simple de exacarbonilo de molibdeno con trifenilfosfina en la relación molar de 1:1 a 1:10.

15. 21^a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 7^a, en el que el compuesto orgánometálico es un complejo de metal del grupo VIB con un isocianuro de arilo.

20. 22^a - Procedimiento según la reivindicación 21^a, en el que el compuesto orgánometálico es un complejo de cromo con m-clorofenilisocianuro ó p-tolilisocianuro.

23^a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 7^a, en el que el compuesto orgánometálico es un derivado triarilfosfito de un metal del grupo VIII.

25. 24^a - Procedimiento según la reivindicación 23^a, en el que el compuesto orgánometálico es tetra(trifenilfosfito)niquel.

30. 25^a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 7^a, en el que el compuesto orgánometálico es un complejo de haluro de

322793



-68-

rodio con una trihidrocarbilsfosfina.

5. 26ª - Procedimiento según la reivindicación 25ª, en el que el compuesto organometálico es un haluro de tris(trifenilfosfina) rodio, en el que el átomo de halógeno es cloro, bromo o yodo.

10. 27ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 26ª, en el que el compuesto orgánico que contiene halógeno se emplea en una proporción de 5×10^{-3} a 2×10^{-1} moléculas-gramo/litro de medio de reacción.

15. 28ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 27ª, en el que el compuesto organometálico se emplea en una proporción de 1×10^{-5} a 1×10^{-3} moléculas-gramo/litro de medio de reacción.

20. 29ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 26ª, en el que el sustrato se pone primeramente en contacto con el compuesto orgánico que contiene halógeno, en combinación con el compuesto organometálico y seguidamente con el material etilénicamente insaturado.

25. 30ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 26ª a 28ª, en el que el sustrato se pone primero en contacto con el compuesto orgánico que contiene halógeno y seguidamente con el material etilénicamente insaturado, en combinación con el compuesto organometálico.

30. 31ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 30, en el que el ma-



terial etilénicamente insaturado se emplea como solución en un disolvente inerte.

5. 32ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 31ª, en el que el compuesto orgánico que contiene halógeno se emplea conjuntamente con un disolvente o diluyente inerte.

10. 33ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 32ª, que es activado por calor.

34ª - Procedimiento según la reivindicación 33ª, que se realiza a una temperatura de 40 a 80°C.

15. 35ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 32ª, que es activado fotoquímicamente.

20. 36ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 35ª, en el que después del tratamiento con los ingredientes activos, el sustrato se pasa a través de una zona de calentamiento o zona de fotoactivación para facilitar la polimerización.

25. 37ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 36ª, que se efectúa continuamente pasando el sustrato a través de una serie de zonas en las que es puesto en contacto con los reactivos individualmente o en combinación.

30. 38ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 37ª, en el que el sus-

322793

- 9 FEB



-70-

trato receptivo presenta la forma de fibras, hilos, monofilamentos, hebras, género tejido, fieltro, película, lámina, gránulos o polvo o bien una forma maciza.

5. 39ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 38ª, en el que el sustrato es derivado de polipropileno, nylon 66, nylon 610, nylon 6, tereftalato polietilénico, politetrafluoretileno, bentonita, amianto, lana, seda, algodón, kieselguhr, papel o madera.

10. 40ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 39ª, en el que el material etilénicamente insaturado es seleccionado entre acrilamida, acilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato metílico, metacrilato 2-dimetilaminoetílico, ácido itacónico, estireno, acetato vinílico, 4-vinil-piridina y cloruro de vinilideno.

15. 41ª - Procedimiento para recubrir superficies fibrosas con materiales polimerizados, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

25:

Madrid,

- 9 FEB. 1966

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

L. GOMEZ ACEBA Y MODESTO
Firmado A. GARCIA BRANCO