

14 A



P-31.231

323040

A 88122
BL. U.S. 432825/34/53/55/
902/04 - JHH (WMP)

14 ABR. 1966

323040

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 14 de Febrero de 1966, con el Nº 323.040

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SCOTT PAPER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en International Airport, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCIR UN COPOLIMERO DE COMPUESTOS ETILENICAMENTE NO SATURADOS POLIMERIZABLES"

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un copolímero de un monómero etilénicamente insaturado, con derivados de un sustrato consistente en materiales que contienen queratina, tales como lana; materiales amiláceos, incluyendo gránulos de almidón sin empastar y materiales que contienen almidón sin empastar; o sustancias polímeras sintéticas, sustancialmente insolubles en agua, que tienen grupos hidroxilo reactivos, sus ésteres y sus éteres.

5

323040



Más en particular, la invención se refiere a un método por el cual unos monómeros polimerizables etilénicamente insaturados se copolimerizan con dichos sustratos, que se han hecho reaccionar previamente con sulfuro de carbonilo o disulfuro de carbono, mediante polimerización iniciada por radicales libres. Los nuevos productos de esta polimerización están dentro del ámbito de la invención.

La presente invención supera los problemas que se hallan en los procedimientos de la técnica anterior, tales como la necesidad de atmósfera inerte, la necesidad de trabajar a temperaturas bajas, altas o específicas, el uso de costosos catalizadores metálicos, el uso de materiales radiactivos peligrosos, o de aparatos capaces de producir radiaciones de gran energía, cualquiera de los cuales producen generalmente la degradación del sustrato, la necesidad de usar sistemas no acuosos, y la necesidad de usar sistemas de reacción concentrados. Los procedimientos de oxidación usando ozono u oxígeno, igual que radiación de gran energía, conducen a importantes pérdidas de resistencia, mientras que el uso de técnicas de transferencia de cadena produce poca adición de polímero vinílico a dichos sustratos, y una cantidad excesiva de homopolímero vinílico. Las reacciones químicas iniciadas con ión cérico conducen inevitablemente a cantidades excesivas de homopolímero.

El presente procedimiento es nuevo en cuanto que dicho sustrato que consta de material queratínico, que participa en la copolimerización, puede ser de naturaleza diversa, es decir, se obtienen resultados igualmente buenos al aplicar este procedimiento a la lana y otros materiales



que contienen queratina, en forma de fibras, hebras, te-
las o masas afeltradas. Al hablar de otros materiales
que contienen queratina se quiere decir fibras del pelo
de cabra de Angora o Cachemira, camello, alpaca, llama y
5 vicuña, así como el pelo de conejo de Angora, ardilla,
cerdo chino y tejón.

Además, este procedimiento es nuevo en cuanto
que dicho sustrato, consistente en materiales amiláceos,
que participa en la copolimerización, puede ser de natura-
10 leza diversa, es decir, se obtienen resultados igualmente
buenos al aplicar este procedimiento a los almidones de
patata, trigo, maíz, arroz y tapioca, así como a la amilo-
sa y amilopectina, y además a los almidones que se han
modificado químicamente por esterificación, para producir
15 ésteres parciales de almidón; por eterificación, para pro-
ducir éteres parciales de almidón (para la práctica de la
invención es perjudicial la total eliminación de los gru-
pos hidroxilo reactivos del almidón, por eterificación);
o tales éteres, en los que se generan grupos hidroxilo
20 adicionales, en vez de los grupos hidroxilo del almidón,
consumidos por la reacción de eterificación (por ejemplo
hidroxietil-almidón), por oxidación con hipoclorito, y
por otros tratamientos químicos que modifiquen al almidón
pero que no le hagan soluble en agua a las temperaturas
25 ordinarias.

Además, este procedimiento es nuevo en cuanto
que también puede ser de diversa naturaleza dicho sustra-
to, que comprende la sustancia polímera sintética que con-
tiene hidroxilo, sustancialmente insoluble en agua, que
30 participa en la copolimerización. Por ejemplo, el poli-

323040



alcohol vinílico, poliacetato de vinilo parcialmente saponificado, poliacetato de vinilo, copolímeros de polialcohol vinílico y copolímeros de poliacetato de vinilo son igualmente aplicables a este procedimiento, igual que los ésteres, ésteres parciales y éteres de celulosa, sustancialmente insolubles en agua. Además, los materiales polímeros sintéticos hidroxilados, o parcialmente hidroxilados, y sus ésteres, pueden estar en forma de polvo o de fibras. Cuando es fibroso, el sustrato hidroxilado no necesita estar, pero puede estar, en forma de hojas no tejidas, hebras, o tela tejida. Además, la práctica de la invención se puede efectuar por un procedimiento discontinuo, o por un procedimiento de tratamiento continuo. Practicando de forma adecuada la presente invención se evitan las pérdidas de resistencia, y se efectúa una adición muy eficaz del monómero o monómeros.

El presente procedimiento es nuevo en cuanto que por práctica adecuada de la invención se evitan pérdidas de resistencia; la eficaz adición del monómero o monómeros se efectúa sin que haya presente nada, o solo pequeñas cantidades, de homopolímero; en efecto, el presente procedimiento se usa para revestir y/o impregnar, por copolimerización dichos sustratos, produciendo así una fibra o material textil nueva y útil.

Otro aspecto sin igual de este procedimiento es que es capaz de ser efectuado en soluciones acuosas diluidas del monómero o monómeros, así como en soluciones concentradas del monómero o monómeros. Además, el procedimiento se puede efectuar en suspensiones de dichos sustratos, diluidas o concentradas.



Además, el procedimiento es nuevo en cuanto que no es esencial una atmósfera inerte, aunque se puede efectuar el procedimiento bajo atmósfera inerte; y los monómeros etilénicamente insaturados no necesitan estar completamente exentos de inhibidores de polimerización.

El procedimiento es también nuevo en cuanto que generalmente no son necesarias temperaturas extremas, ya que la copolimerización transcurrirá a temperaturas ambiente.

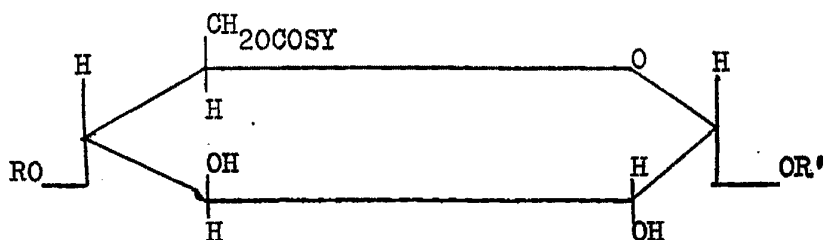
En el caso de los sustratos que contiene queratina, la invención se efectúa realizando una polimerización, iniciada por radicales libres, de un monómero etilénicamente insaturado, o mezcla de monómeros etilénicamente insaturados, en presencia de lana u otro material que contiene queratina, que previamente haya sido di- o monotiocarbonatado y/o di- o monotiocarbamatado. Es decir, la lana u otros materiales que contienen queratina se tratan con disulfuro de carbono o sulfuro de carbonilo, respectivamente, bajo condiciones alcalinas adecuadas, para formar el semiestér di- o monotiocarbonato y/o la semiamida de di- o monotiocarbonato de estos sustratos, que después se copolimerizan con un monómero polimerizable, o mezcla de monómeros, por polimerización inducida por radicales libres. El compuesto intermedio reactivo antes mencionado, di- o monotiocarbonato o di- o monotiocarbamato, se origina por acción de disulfuro de carbono o sulfuro de carbonilo, generalmente en presencia de una base, con los grupos hidroxilo y grupos amino que están siempre presentes en la lana y otros materiales que contienen queratina. Para los fines de la presente invención, la macromolécula queratínica

323040



se puede caracterizar como la que posee un cierto número de grupos hidroxilo y un cierto número de grupos amino. Estas macromoléculas reaccionan como si estos dos grupos fueran, de hecho, una entidad.

5 En el caso de los sustratos amiláceos, también se efectúa la invención, realizando una polimerización iniciada por radicales libres, de un monómero etilénicamente insaturable, o mezcla de monómeros etilénicamente insaturados, en presencia de un material amiláceo que se ha di-
10 o monotiocarbonatado previamente. Es decir, los materiales amiláceos se tratan con disulfuro de carbono o sulfuro de carbonilo, bajo condiciones alcalinas, formando un di- o monotiocarbonato de almidón, o un di- o monotiocarbonato de almidón modificado, o un derivado de di- o monotiocar-
15 bonato de almidón, y este derivado di- o monotiocarbonatado se copolimeriza después con un compuesto polimerizable etilénicamente insaturado, o mezclas polimerizables de compuestos etilénicamente insaturados, por polimerización inducida por radicales libres. Aunque las estructuras de
20 los compuestos intermedios reactivos no han sido establecidas con completa certeza, según los conocimientos actuales parece que, por ejemplo, cuando se forma el derivado monotiocarbonatado, se pueden atribuir las siguientes estructuras a la fracción de amilosa del compuesto intermedio
25 reactivo de almidón:



323040



donde las anteriores R o R' pueden ser hidrógeno, -COSY, una unidad o unidades de anhidroglucosa, otra unidad o unidades de monotiocarbonato anhidroglucosa del tipo mostrado anteriormente, o una mezcla de unidades de anhidroglucosa y anhidroglucosa monotiocarbonatada. El grupo monotiocarbonato puede ser el representado anteriormente, o su resto desproporcionado o redistribuido, por ejemplo, $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{SCOY}$, $-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{COY}$. El grupo monotiocarbonato puede no estar necesariamente unido al carbono en sexta posición en la unidad de anhidroglucosa; la unión en otro punto está incluida en el ámbito de la invención.

La estructura del compuesto intermedio reactivo derivado de la fracción de amilopectina del almidón se puede ilustrar como antes, con la excepción de que, para ciertas unidades de anhidroglucosa del polímero de amilosa, el grupo ilustrado como -COSY puede ser reemplazado por R', como se ha definido antes. Además, para el almidón modificado químicamente, los grupos hidroxilo que se muestran como presentes en la anterior estructura pueden haber sido esterificados, eterificados u oxidados, y/o puede haberse disminuido el número de unidades de anhidroglucosa por molécula de amilosa o amilopectina.

Con el término amiláceo se pretende cubrir tanto las entidades amilosa y amilopectina como el compuesto intermedio reactivo amiláceo con el que se copolimerizan los monómeros etilénicamente insaturados, denominado en lo sucesivo "di- o monotiocarbonato de almidón", o cuando se están considerando almidones modificados, como el "di- o monotiocarbonato amiláceo".

De nuevo, se advierte que aunque la anterior fór-

323040



5 mula estructural puede representar la sustitución de mono-
tiocarbonato, como se ha postulado, la sustitución y es-
tuctura reales del derivado monotiocarbonato de la unidad
de anhidroglucosa pueden ser completamente diferentes de
10 las representadas. Las únicas limitaciones son que el de-
rivado de monotiocarbonato de la unidad de anhidroglucosa
es el producto de reacción de una unidad de anhidroglucosa
de una molécula de amilosa y/o amilopectina del almidón, o
almidón modificado, con sulfuro de carbonilo, y que el re-
sultante sustrato de monotiocarbonatos está sustancialmen-
te exento de productos secundarios solubles en agua.

En la estructura anterior, Y es un resto iónico
que forma un enlace con el grupo electronegativo $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{-CS.} \end{matrix}$
15 Por tanto, Y puede ser un resto orgánico o inorgánico; cuan-
do es inorgánico, Y representa un ión positivo de hidróge-
no o los elementos metálicos de la Tabla periódica, así
como amoníaco, como se describe más adelante; cuando es
inorgánico, Y representa aquellas combinaciones de átomos
que poseen carga positiva, tales como los grupos orgáni-
cos amonio, fosfonio, sulfonio, arsonio y estibonio.
20

Además, en el caso de sustratos polímeros sinté-
ticos, la invención se efectúa realizando una polimeriza-
ción, iniciada por radicales libres, de un monómero etilé-
nicamente insaturado, o mezcla de monómeros etilénicamente
25 insaturados, en presencia de un material polímero que con-
tenga hidrógeno, sustancialmente insoluble en agua, que
haya sido di- o monotiocarbonatado previamente. Se ha de
entender que por "sustancialmente insoluble en agua" se
quiere decir cualquier sustancia polímera sintética que
30 contenga hidroxilos, cuya solubilidad en agua a 30°C, o



menos, no sea mayor de aproximadamente el 10% de su peso. Los materiales polímeros sintéticos que contienen hidroxilo se tratan con disulfuro de carbono o sulfuro de carbonilo, bajo condiciones alcalinas adecuadas, para formar el semiéster di- o monotiocarbonato del material polímero, y después se copolimeriza este compuesto intermedio reactivo con un compuesto polimerizable etilénicamente insaturado, o mezclas polimerizables de compuestos etilénicamente insaturados, por polimerización inducida por radicales libres.

En la práctica de la invención se pueden diseñar los productos macromoleculares finales de forma que tengan amplio intervalo de propiedades, por control de la medida o grado en que se añaden a dichos sustratos los grupos di- o monotiocarbonato y/o di- o monotiocarbamato. Por ejemplo, es perfectamente posible introducir unos pocos grupos di- o monotiocarbonato y/o di- o monotiocarbamato en el sustrato, simplemente haciendo reaccionar un tanto por ciento muy pequeño de los hidroxilos (y/o grupos amino, si los hay) del sustrato con disulfuro de carbono o sulfuro de carbonilo; por otra parte, se pueden convertir todos o casi todos los hidroxilos (y/o grupos amino, si los hay) del sustrato con disulfuro de carbono o sulfuro de carbonilo, formando grupos di- o monotiocarbonato (y/o di- o monotiocarbamato). Sin embargo, se prefiere que el grado de di- o monotiocarbonatación y/o di- o monotiocarbamatación sea tal que no haya cambio exterior aparente de la forma física del sustrato di- o monotiocarbonatado y/o di- o monotiocarbamado, y que todos los productos secundarios solubles en agua, originados por la reacción de

323040

14 APR



di- o monotiocarbonatación y/o di- o monotiocarbamación, sean separados antes de la copolimerización.

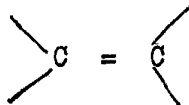
Además, se ha de entender que el derivado di- o monotiocarbonatado y/o di- o monotiocarbamado se puede usar, en la subsiguiente operación de polimerización, como semiéster y/o semiamida del ácido di- o monotiocarbónico, o como sal de semiéster y/o semiamida del ácido di- o monotiocarbónico. La sal del derivado del sustrato puede ser la de cualquiera de los elementos metálicos de la Tabla periódica, así como de amoníaco; además, la sal puede ser la de una especie orgánica que posea una carga positiva, tal como los grupos orgánicos amonio, fosfonio, sulfonio, arsonio y estibonio. Los iones metálicos pueden ser monovalentes o plurivalentes, y si el ión metálico está en un estado de valencia inferior, por ejemplo Fe^{++} , representa una excelente contribución al sistema redox. Por sistema redox se quiere decir los sistemas del tipo descrito en el texto de G.F. D'Alelio "Fundamental Principles of Polymerization" (Principios fundamentales de la polimerización), John Wiley & Sons Inc., New York, 1952.

Los monómeros que son capaces de reaccionar simultáneamente con sustratos di- o monotiocarbonatados y/o di- o monotiocarbamados, para producir nuevas sustancias polímeras, son aquellos compuestos etilénicamente insaturados que se polimerizan fácilmente, o se copolimerizan fácilmente, con otros compuestos etilénicamente insaturados, ya sea en masa, en solución acuosa o en emulsión, cuando se exponen a un sistema redox capaz de iniciar una polimerización o copolimerización. Por el término monómero se quiere decir un compuesto etilénicamente insaturado que tie-

323040



ne la estructura:



abarcando los monómeros de vinilideno de fórmula general CHR=CHR, y los monómeros de vinilideno de fórmula general H₂C=CR₂, incluyendo los monómeros en los que los cuatro enlaces abiertos de valencia están ocupados por sustituyentes R, así como aquellos en los que al menos dos sustituyentes R, uno en cada átomo de carbono, forman un derivado en anillo.

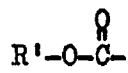
El radical R se elige de al menos un miembro de los grupos aceptores de electrones y grupos dadores de electrones, consistentes en:

1. Hidrógeno.
2. Alcohilo, alqueno y alquilo, tanto sustituidos como no sustituidos, en los que el resto hidrocarbonado contiene menos de 6 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, butilo, amilo, hexilo, etenilo, hidroximetilo, clorometilo, etc.
3. Arilo y arilo sustituido, tales como fenilo, alfa-clorotolilo, tolilo, 4-clorofenilo, alfa-tolilo, xililo, 2-bromo-4-etilfenilo, etc.
4. Grupos electronegativos, por ejemplo, cloro, bromo, ciano, carboxi, carbalcoxi, aciloxi, alquenilo y similares.
5. Grupos alicíclicos y heterocíclicos, sustituidos y no sustituidos, tales como piridilo, tienilo, furilo, pirrolidilo, etc.

323040



6. Grupos de fórmula general:



donde R' se elige del grupo que consta de hidrógeno, R, e hidrocarburos sustituidos, así como no sustituidos, que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, butilo, amilo, hexilo, heptilo, octadecilo, nitroetilo, nitrobutilo, N,N-dimetilaminoetilo, terc-butilaminoetilo, 2-cianoetilo, ciclohexilo, N,N-dietilaminoetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, y similares.

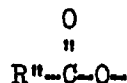
5

10

7. Grupos de fórmula general:



8. Grupos de fórmula general:

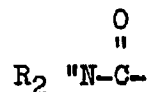


9. Grupos de fórmula general:



15

10. Grupos de fórmula general:



20

donde R'' se elige de entre al menos un miembro del grupo que consta de hidrógeno, R o R'', grupos alifáticos de 1 a 18 átomos de carbono, y, además los hidrocarburos, tanto sustituidos como no sustituidos, que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, butilo,

323040



14 APR

amilo, hexilo, heptilo, octadecilo, cloroetilo, clorometilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, epoxietilo, fenilo, p-clorofenilo, y similares.

Se puede usar al menos uno de los miembros del siguiente grupo de monómeros etilénicamente insaturados, que se homopolimerizan fácilmente, o se copolimerizan fácilmente, con otros compuestos etilénicamente insaturados, ya sea en masa, en solución acuosa o en emulsión: compuestos aromáticos etilénicamente insaturados, y compuestos aromáticos mono-, di-, tri-, tetra- y penta- sustituidos, en los que el anillo está sustituido con al menos un miembro elegido de la clase que consta de alcoholo (sustituido y no sustituido) que tiene de 1 a 7 átomos de carbono, y/o con grupos inorgánicos aceptores de electrones y/o grupos inorgánicos dadores de electrones, tales como halógeno, nitro, sulfuro, etc., y en los que el resto etilénicamente insaturado tiene de 2 a 5 átomos de carbono, ya sea sustituido o no sustituido, tal como alfa-metilestireno, p-clorometilestireno, o-metilestireno, m-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,5-dimetilestireno, 2,4,5-trimetilestireno, p-etilestireno, o-bromoestireno, 2-bromo-4-etilestireno, p-isopropilestireno, p-cloroestireno, 2,4-dicloroestireno, p-bromoestireno, o-cloroestireno, m-cloroestireno, beta-cloroestireno, 2,5-dicloroestireno, 4-etoxiestireno, p-isopropil-alfa-metilestireno, beta-nitroestireno, p-nitroestireno, y similares; también los ácidos alcoholacrílicos polimerizables que tienen de 1 a 5 átomos de carbono en la cadena alcohólica, con tal de que, en todo caso, cuando no haya cadena alcohólica, el sustituyente sea hidrógeno o algún otro resto especificado, tal como halógeno, ciano, etc.,

323040

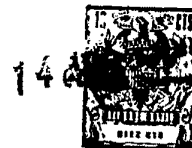


por ejemplo el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido
alfa-cloroacrílico, ácido 2-furfurilacrílico, y similares;
ésteres de ácidos alcohilacrílicos que tienen de 1 a 5
5 átomos de carbono en la cadena alcohólica, con tal de que,
en todo caso, cuando no haya cadena alcohólica, el sustituyente
sea hidrógeno o algún otro resto especificado, tal
como halógeno, ciano, etc., y en los que los ésteres se
forman con alcoholes monovalentes (sustituídos y no sus-
tituídos) seleccionados del grupo que consta de alcoholes
10 alcohólicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, tales
como acrilato de amilo, metacrilato de amilo, metacrilato
de amilo, metacrilato de bencilo, acrilato de bencilo,
metacrilato de glicidilo, acrilato de butilo, metacrilato
de butilo, acrilato de dodecilo, acrilato de ciclohexilo,
15 metacrilato de ciclopentilo, acrilato de etilo, alfa-
bromoacrilato de metilo, alfa-cloroacrilato de metilo,
metacrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato
de heptilo, alfa-bromoacrilato de etilo, metacrilato de
hexilo, acrilato de laurilmetilo, acrilato de metilo,
20 metacrilato de metilo acrilato de estearilo, metacrilato
de estearilo, acrilato de propilo, acrilato de 2-bromo-
etilo, metacrilato de 2-cloroetoxietilo, etc.; los alco-
holes amino-sustituídos que tienen de 2 a 7 átomos de car-
bono en la cadena alcohólica, y de 1 a 7 átomos de carbono
25 en las cadenas alcohólicas del resto amino, tales como
acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, metacrilato de 2-N-
mofolinoetilo, y similares; nitroalcoholes en los que la
cadena alcohólica tiene de 2 a 7 átomos de carbono, tales
como 3-nitro-2-butanol, 2-nitro-3-hexanol, 2-metil-2-
30 nitro-1-butanol, 2-nitro-2-metilpropanol, etc.; cianoalco-



hialcoholes en los que la cadena alcohólica tiene de 2 a 7 átomos de carbono, tales como acrilato de 2-cianoetilo, y similares; amidas insaturadas polimerizables de ácidos alcoholacrílicos, que tienen de 1 a 5 átomos de carbono en la cadena alcohólica, con tal de que, en todo caso, cuando no haya cadena alcohólica, el sustituyente sea hidrógeno o algún otro resto especificado antes descrito, y además en los cuales se forma la amida con amoníaco, aminas primarias y secundarias, o diaminas que tengan de 1 a 16 átomos de carbono (sustituídas y no sustituidas), tales como acrilamida, metacrilamida, etilacrilamida, metilén-bis-acrilamida, terc-butylacrilamida, 2-cianoacrilamida, N-(p-clorofenil)-metacrilamida, N,N-dialilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, hexametilén-bis-acrilamida, N-alfa-naftilacrilamida, etc.; o los nitrilos etilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, alfa-cloroacrilonitrilo, y similares; alcoholacrilatos y dialcoholacrilatos polimerizables de alcoholénglicol y glicoles polivalentes, que tienen de 1 a 5 átomos de carbono en la cadena alcohólica, con tal de que, en todo caso, cuando no haya cadena alcohólica, el sustituyente sea hidrógeno o algún otro resto especificado, antes descrito, tales como dimetacrilato de etilénglicol, dimetacrilato de trietilénglicol, dimetacrilato de polietilénglicol, dimetacrilato de tetrametileno, triacrilato de glicerilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, y similares; ésteres de ácido graso de 1-olefinas (sustituídos o no sustituidos) que contienen de 2 a 24 átomos de carbono, pero preferiblemente de 2 a 18 átomos de carbono, donde el precursor

323040



alcohólico 1-olefínico de los ésteres de ácido graso tiene de 2 a 8 átomos de carbono, pero preferiblemente de 2 a 3 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, acetato de isopropanilo, n-hexanoato de vinilo, cloroacetato de vinilo, crotonato de vinilo, n-decanoato de vinilo, formiato de vinilo, 2-etilhexoato de vinilo, laurato de vinilo, oleato de vinilo, estearato de vinilo, trifluoroacetato de vinilo, linoleato de alilo, oleato de alilo, acetato de alilo, propionato de alilo, cloroacetato de alilo, caproato de alilo, butirato de alilo, etc.; ésteres (sustituídos o no sustituídos) de ácidos aromáticos con alcoholes insaturados, donde el precursor alcohólico tiene de 2 a 8 átomos de carbono, pero preferiblemente de 2 a 3 átomos de carbono, tales como benzoato de alilo, ftalato de dialilo, ftalato de vinilo, benzoato de vinilo, etc.; diácidos alifáticos etilénicamente insaturados, que contienen de 4 a 10 átomos de carbono, pero preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono, y sus ésteres, nitrilos y amidas, tales como ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, maleato de dimetilo, maleato de dibutilo, fumarato de dimetilo, fumarato de dibutilo, anhídrido maleico, fumarato de dietilo, etc.; dienos alifáticos polimerizables, tales como butadieno, 2,3-dimetilbutadieno, isopropeno, pentadieno, etc., y los haloprenos tales como cloropreno y similares; 1-olefinas (sustituídas o no sustituídas) que contienen de 2 a 18 átomos de carbono, pero preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, alilamina, dialilamina, fosfato de dialilo, cloruro de alilo, nitroetileno, monóxido de butadieno, acrilato de vinilo, y simi-



lares; los éteres vinílicos (sustituídos y no sustitui-
dos) tales como éter viniletílico, éter vinilpropílico,
éter vinilisobutílico, éter vinil-2-metoxietílico, éter
vinil-n-butílico, éter vinil-2-cloroetílico, éter vinil-2-
5 etilhexílico, y similares, u otros compuestos vinílicos
tales como divinilsulfona, sulfuro de divinilo, divinil-
benceno, etc.; compuestos heterocíclicos etilénicamente
insaturados, donde el heterociclo contiene de 3 a 5 átomos
de carbono, y los heteroátomos se eligen del grupo que
10 consta de N, O y S, tales como las vinilpiridinas, N-vinil-
pirrolidona, vinilsulfurano, alfa-viniltiofeno, y simila-
res. En general, el único requisito necesario para que
un monómero sea útil en la invención es que tenga al menos
un doble enlace olefínico, que se homopolimerice fácilmen-
15 te, o se copolimerice fácilmente, con otros compuestos
etilénicamente insaturados, ya sea en masa, en solución
acuosa o en emulsión.

Más específicamente, es útil al menos un miembro
del siguiente grupo de monómeros polimerizables o copoli-
20 merizables: estireno, p-clorometilestireno, p-estireno-
sulfonato sódico, viniltolueno, 2,5-dicloroestireno, alfa-
metilestireno, acrilamida, ácido acrílico, acrilonitrilo,
N-terc-butylacrilamida, metacrilamida, N,N-metilén-bis-
acrilamida, N,N-dietilacrilamida, ácido metacrílico, meta-
25 crilato de terc-butylaminoetilo, acrilato de N,N-dietil-
aminoetilo, metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, acrilato
de N,N-dimetilaminoetilo, acrilato de 2-cianoetilo, acri-
lato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de
decilo, metacrilato de decilo, acrilato de etilo, acrilato
30 de 2-etilhexilo, metacrilato de etilo, acrilato de glicilo,

323040

14



metacrilato de glicidilo, metacrilato de n-hexilo, metacri-
lato de n-laurilo, acrilato de metilo, metacrilato de me-
tilo, metacrilato de deciloctilo, metacrilato de estearilo,
di-metacrilato de etilénglicol, dimetacrilato de trietil-
5 énglicol, dimetacrilato de tetraetilénglicol, dimetacri-
lato de polietilénglicol, metacrilato de hidroxipropilo, me-
tacrilato de hidroxietilo, adipato de dialilo, maleato
de dialilo, N,N-dialilmelamina, ftalato de dialilo, fos-
fito de dialilo, fosfato de dialilo, fumarato de dialilo,
10 cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ácido maleico,
ácido itacónico, ácido fumárico, fumarato de di-n-butilo,
maleato de di-n-butilo, itaconato de di-n-butilo, maleato
de dietilo, metilvinilcetona, 2-metil-5-vinilpiridina,
N-vinilcarbazol, 2-vinilpiridina, 1-vinil-2-pirrolidina,
15 N-vinilpirrolidina, éter vinil-n-butílico, éter viniliso-
butílico, éter vinil-2-cloroetilico, éter viniletílico,
éter vinil-2-etilhexílico, viniltrietoxisilano, estearato
de vinilo, butirato de vinilo, acetato de vinilo, hexoato
de vinil-2-etilo, propionato de vinilo, divinilbenceno y
20 divinilsulfona.

La invención se efectúa produciendo un copolí-
mero de compuestos etilénicamente insaturados con dicho
sustrato, por el procedimiento que comprende las opera-
ciones de: formar un semiéster di- o monotiocarbonato
25 (y/o semiamida, cuando haya grupos amino presentes), o
sal de semiéster di- o monotiocarbonato (y/o dal de semi-
amida, cuando haya grupos amino presentes), en forma de
suspensión, masa enredada u hoja, y hacer reaccionar des-
pués directamente aquel derivado con un monómero polime-
30 rizable; o convertir una sal de amonio, amonio orgánico,



sulfonio, fosfonio, arsonio, estibonio, o sal de metal alcalino, del derivado, en el derivado de ácido di- o monotiocarbónico y/o di- o monotiocarbámico, o en la sal de algún otro metal, por metátesis; y hacer reaccionar
5 luego el compuesto intermedio reactivo, en presencia de un reactivo peroxídico, con un monómero o monómeros etilénicamente insaturados; la reacción de copolimerización se efectúa en un sistema acuoso o no acuoso, pero preferiblemente en sistema acuoso. Cuando el medio de reacción
10 es acuoso, se usa una solución, suspensión o emulsión del monómero etilénicamente insaturado. Es ventajoso la presencia de un agente humectante en el medio de reacción, ya que facilita la penetración del monómero en el interior del sustrato.

15 Más en particular, la invención se efectúa por el procedimiento de producir un copolímero de un compuesto etilénicamente insaturado, elegido entre uno de los grupos antes definidos, con dichos sustratos, comprendiendo las operaciones de: hacer reaccionar, por metátesis,
20 una sal de amonio, amonio orgánico, fosfonio, sulfonio, arsonio, estibonio, o una sal de metal alcalino, tal como litio, sodio, potasio, etc., del sustrato di- o monotiocarbonatado y/o di- o monotiocarbámico, con una sal soluble en agua de un metal, o mezcla de metales, del grupo
25 Ib de la Tabla periódica, tal como Cu, Ag, y Au; grupos IIIa y IIIb, tales como Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, etc.; grupos IIIa y IIIb, tales como Sc, Y, La, Al, Ga, etc., grupo IVb, tales como Ti, Zr, etc., así como Ge, Sn, y Pb; grupo Vb, tal como V, Nb, etc., así como Bi; grupo VIb,
30 tal como Cr, W, etc., grupo VIIb, tal como Mn, etc., y

323040



grupo VIII, tal como Fe, Co, Ni, Os, etc.; para producir un nuevo derivado de aquel metal; seguir haciendo reaccionar la sal metálica del derivado así formada, con al menos un monómero etilénicamente insaturado de los grupos antes mencionados, en medio acuoso o no acuoso, pero preferiblemente en medio acuoso, y en presencia de al menos un iniciador de radicales libres peroxídico, tal como peróxido de hidrógeno, persulfatos tales como el persulfato amónico, sódico o potásico; hidroperóxidos tales como hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de 1-feniletilo, etc.; peróxidos de diacilo tales como peróxido de benzilo, peróxido de acetilo y similares; peróxidos de dialcoholo tales como peróxido de di-terc-butilo, peróxido de dicumilo, etc.; perésteres tales como peroxiacetato de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, y similares; parácidos tales como ácido perfórmico, ácido peracético, ácido perbenzoico, ácido peroxilacético, y similares; y otros, tales como peroxidicarbonatos de dialcoholo. Estos compuestos peroxi han de ser capaces de iniciar una polimerización por radicales libres, por sí mismo o en presencia de un activador tal como un agente reductor. El grupo preferido de iniciadores tipo peróxido de radicales libres es aquel de los que son solubles en agua, cuando la copolimerización se efectúa en medio acuoso.

Ademas, la invención implica el procedimiento de producir un copolímero de un compuesto etilénicamente insaturado, tal como se ha descrito antes, y dichos sustratos, comprendiendo las operaciones de: formar la sal sódica del sustrato di- o monotiocarbonato y/o di- o monotio-



carbamato; hacer reaccionar dicha sal con al menos un monómero etilénicamente insaturado, capaz de experimentar copolimerización (véase antes), estando dicho derivado sódico en concentración de aproximadamente 0,05 a 99,9%,
5 basado en la concentración de monómero etilénicamente insaturado, y en la cual solución la concentración de monómero es de aproximadamente 1 a aproximadamente 100% sobre la solución de reacción total; y, cuando la solución de reacción es esencialmente acuosa, dicho monómero puede
10 estar presente en forma de soluto, dispersión mecánica o emulsión, tal como sea necesario; tamponizar dicha solución, si es necesario, añadiendo a esta solución un iniciador peroxídico soluble en agua, de radicales libres, y dejando que la reacción transcurra a una temperatura de
15 aproximadamente 0 a aproximadamente 100°C, durante de 3 min a aproximadamente 96 horas, a presiones atmosféricas, subatmosféricas o superatmosféricas, según el monómero y tipo de producto deseado; y purificando luego el copolímero formado, si así se desea.

20 En la práctica de la invención, el sustrato con el que se ha de hacer una copolimerización es di- o monotiocarbonatado y/o di- o monotiocarbamado, humedeciéndolo primero en una solución alcalina. Esto se hace preferiblemente con una solución de hidróxido sódico, o una
25 solución de otro hidróxido de metal alcalino, de concentración hasta aproximadamente 0,5 M. La concentración de la solución alcalina usada en cada caso particular dependerá, desde luego, de la naturaleza del sustrato, del material alcalino, y del tipo de producto final deseado; pero,
30 generalmente, se pueden usar concentraciones comprendidas

323040



entre aproximadamente 0,05 M y aproximadamente 3 M. Sin embargo, se ha de tener en cuenta que la cantidad de álcali, o sal alcalina, o mezclas de álcalis y sales alcalinas, usados en el procedimiento, solo está limitada por

5 la cantidad necesaria para producir el grado deseado de di- o monotiocarbonatación y/o monotiocarbamación del sustrato, y que no provoque la disolución o hidrólisis sustancial del sustrato, o su derivado di- o monotiocarbonato y/o di- o monotiocarbamato. Se pueden usar álcalis

10 tales como hidróxidos de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio; hidróxido amónico; hidróxidos de amonio cuaternario tales como hidróxido de tetrametilaminio, hidróxido de metiltriethylamonio, hidróxido de trimetilbencilaminio, y similares; hidróxidos de fosfonio cuaternario tales como

15 hidróxido de tetraetilfosfonio, hidróxido de trimetilfenilfosfonio, hidróxido de metiltriethylfosfonio, hidróxido de trimetil isoamilfosfonio, y similares; hidróxidos de sulfonio tales como hidróxido de triethylsulfonio, hidróxido de metildietilsulfonio, hidróxido de dimetilbencil-

20 sulfonio, hidróxido de metildietilsulfonio, y similares; hidróxidos de arsonio cuaternario tales como hidróxido de trimetilfenilarsemio, hidróxido de tetraetilarsonio, hidróxido de metiltrifenilarsonio, y similares; e hidróxidos de estibonio cuaternario tales como hidróxido de tetra-

25 tilestibonio, hidróxido de tetraetilestibonio, hidróxido de metiltriethyllestibonio, y similares; así como los hidróxidos de metal alcalinotérreo, ligeramente solubles, tales como calcio, estroncio, bario, etc. Sin embargo, el método preferido de preparación del sustrato alcalinotérreo,

30 sal di- o monotiocarbonato y/o di- o monotiocarbamato, es



a partir del sustrato de metal alcalino, sal di- o monotio-
carbonato y/o di- o monotiocarbamato, por metátesis. Además,
se ha de reconocer que un sustrato de metal alcalino, sal
di- o monotiocarbonato y/o di- o monotiocarbamato, se puede
5 convertir en sustrato de amonio cuaternario, sulfonio, fos-
fonio, cuaternario, arsonio cuaternario, o estibonio cuater-
nario, di- o monotiocarbonato y/o di- o monotiocarbamato,
por metátesis.

Además de las bases fuertes y relativamente fuer-
tes antes mencionadas, sirven igualmente bien las sales bá-
sicas, y aminas orgánicas solubles en agua. Las sales bá-
sicas, o mezclas de sales básicas, tales como carbonato sódico,
fosfato trisódico, fosfato ácido disódico, fosfato disódico
amóniaco, silicato sódico, aluminato sódico, antimoniato
15 sódico, estannato sódico, cianuro sódico, cianato sódico,
sulfuro sódico, benzoato sódico, carbonato potásico, fosfa-
to tripotásico, fosfato dipotásico, silicato potásico, alu-
minato potásico, antimoniato potásico, estannato potásico,
cianuro potásico, cianato potásico, sulfuro potásico, car-
bonato de litio, fosfato trilitico, fosfato ácido dilítico,
20 silicato de litio, etiléndiaminotetraacetatos sódicos o po-
tásico, y similares, así como las aminas solubles en agua
tales como metalamina, etilamina, dimetilamina, piridina,
morfolina, e hidróxidos de amonio cuaternario tales como
25 hidróxido de tetrametilamonio e hidróxido de benciltrime-
tilamonio, son solo unos pocos ejemplos de los materiales
básicos que se han comportado bien en la preparación de los
diversos sustratos, di- o monotiocarbonato y/o di- o monotio-
carbamato. De hecho, puede ser adecuada una sal básica cu-
30 ya solución acuosa tenga un pH de aproximadamente 8, o ma-

323040

14 A



5
yor. También se debe reconocer que en este grupo se incluyen las mezclas consistentes en una sal básica y un hidróxido inorgánico u orgánico. Sin embargo, en la práctica de la invención se han de evitar las sales básicas de las que se sabe que forman complejos con los compuestos polihidroxi-
10 hidroxilados, tales como el borato sódico, interfiriendo así con el procedimiento de di- o monotiocarbonatación.

10
La di- o monotiocarbonatación y/o di- o monotiocarbamatación se efectúan poniendo el sustrato alcalino húmedo en contacto íntimo con disulfuro de carbono, o una atmósfera de disulfuro de carbono, o una solución de disulfuro de carbono en un disolvente inerte, o con una emulsión de disulfuro de carbono; o se puede poner el sustrato en contacto íntimo con una emulsión alcalina de disulfuro de
15 carbono; o con una atmósfera de sulfuro de carbonilo, a presión normal o superatmósferica. En vez de usar un sulfuro de carbonilo gaseoso, se puede usar una solución de sulfuro de carbonilo en agua o cualquier disolvente inerte, o una emulsión acuosa de sulfuro de carbonilo en un disolvente orgánico inerte, introducible en agua. Esta reacción de di- o monotiocarbonatación y/o di- o monotiocarbamatación se efectúa durante un período tan largo como sea necesario, para conseguir el grado deseado de di- o monotiocarbonatación y/o di- o monotiocarbamación.

25
El sustrato derivado, que está en forma de sal de metal alcalino, sal de metal alcalinotérreo o sal amoniacal, o las sales metálicas convertidas antes descritas, se lava con agua, para separar los productos de reacciones secundarias, solubles en agua, y los iones metálicos libres, inmediatamente antes de llevarlo a suspensión en
30



una emulsión o solución del monómero polimerizable etilénicamente insaturado. En general, el pH del monómero, o emulsión o solución del monómero, puede ser desde menos de 1,0 hasta 8,0. Como alternativa, la solución o emulsión se tamponiza en el intervalo de pH de aproximadamente 1 a 7, pero preferiblemente en el intervalo de pH de aproximadamente 1,0 a 5,0, según la naturaleza de la sal del sustrato derivado, y del monómero a copolimerizar.

Para ilustrar más la práctica de la presente invención, el procedimiento de producir un copolímero de un monómero, etilénicamente insaturado, con dicho sustrato, comprende las operaciones de: formar un di- o monotiocarbonato y/o di- o monotiocarbamato sódico del sustrato; convertir este derivado sódico en un derivado de plomo, haciendo reaccionar dicho derivado sódico con una solución acuosa de acetato de plomo, u otra sal soluble de plomo; hacer reaccionar el resultante derivado polímero de di- o monotiocarbonato y/o di- o monotiocarbamato de plomo con al menos un monómero etilénicamente insaturado, capaz de experimentar copolimerización, estando el derivado de plomo en concentración de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 99,9%, basado en la concentración de monómero etilénicamente insaturado, y dependiendo de la naturaleza del sustrato y del producto final deseado; y consistiendo la concentración de monómero en de aproximadamente 1% aproximadamente 100% del medio líquido total, ya sea en sí mismo, como solución, o como emulsión, según se necesite; cuando dicho medio de reacción es esencialmente acuoso, se usa un agente humectante, si se desea, para facilitar la penetración del monómero en el sustrato.

323040



En la emulsión o solución del monómero debe haber, íntimamente dispersado, un iniciador peroxídico tal como peróxido de hidrógeno, persulfato amónico o de metal alcalino, y los antes descritos, u otros agentes peroxídicos de los que se sabe que inician las polimerizaciones por radicales libres. Se puede dejar que la polimerización transcurra a temperaturas de 0 a 100°C, a presiones atmosféricas o subatmosféricas o superatmosféricas, durante tanto como sea necesario para obtener la magnitud deseada de conversión del monómero a polímero. En este nuevo procedimiento, el tiempo total de polimerización variará según el monómero usado, la concentración de reaccionantes y la naturaleza del producto final deseado.

En general, las sales de metal alcalino del sustrato derivado, antes descritas, son adecuadas si se va a efectuar la copolimerización sin tardanza indebida. A veces es ventajoso efectuar una conversión de la sal de metal alcalino, formando una sal que sea más estable, o que sea un compuesto intermedio más reactivo. Por ejemplo, se prepara di- o monotiocarbonato y/o di- o monotiocarbamato de aluminio del sustrato haciendo pasar una solución de sulfato de aluminio o acetato de aluminio a través, alrededor o sobre un di- o monotiocarbonato y/o di- o monotiocarbamato de metal alcalino del sustrato. El di- o monotiocarbonato y/o di- o monotiocarbamato de cinc del sustrato se prepara a partir de cloruro de cinc o alguna otra sal soluble de cinc; el di- o monotiocarbonato y/o di- o monotiocarbamato de circonilo se preparan a partir de oxiclóruo de circonio; el di- o monotiocarbonato y/o di- o monotiocarbamato de uranilo a partir de acetato de uranilo; el di- o mono-



tiocarbonato y/o di- o monotiocarbamato de plomo a partir de acetato de plomo; y el di- o monotiocarbonato y/o di- o monotiocarbamato ferroso a partir de sulfato amónico ferroso o cloruro ferroso. Esta técnica es especialmente útil cuando no existe o no se dispone de un hidróxido o sal básica solubles del catión deseado.

Para describir la presente invención de manera que se puede entender más fácilmente, se presentan los siguientes ejemplos, en los que todas las partes están expresadas en partes en peso, a no ser que se indique otra cosa.

EJEMPLO 1

Se pusieron 5 partes de lana en un vaso que contenía la solución 0,125 M de hidróxido sódico suficiente para cubrirla completamente, durante 15 min, y luego se filtró en un embudo büchner. Luego se situó esta lana alcalina en una torre de secado de gases, cuya salida llevaba a un depósito de mercurio, de forma que se podía mantener una ligera presión de gas en la torre de secado. La lumbrera de entrada de la torre de secado se conectó a una botella de sulfuro de carbonilo, y se barrió el sistema con el sulfuro de carbonilo suficiente para desplazar el aire y mantener una ligera presión en la atmósfera de sulfuro de carbonilo que quedaba sobre la lana alcalina. Después de un tiempo de exposición al sulfuro de carbonilo aproximadamente igual a 15 min, la lana se suspendió en aproximadamente 200 partes de agua, se filtró en un embudo büchner y se lavó bien con aproximadamente 300 partes de agua, luego se dispersó uniformemente en una emulsión, previamente preparada, que contenía 95 partes de agua, 3,75 partes de estireno,

323040

14



0,25 partes de acrilonitrilo, 1 parte de ácido clorhídrico al 10%, 0,5 partes de Tween-85 (un trioleato de polioxietilén-sorbitan), y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%.

5 Tras permanecer a temperatura ambiente durante 18 horas, el copolímero se separó del medio de polimerización y se lavó concienzudamente con agua. Una vez seco, el producto pesó 8,05 partes. Esto representó un rendimiento del 89,5% sobre el teórico. La extracción prolongada de
10 este material con tricloruro de etileno indicó que el 92% del monómero, que se había convertido en polímero, no se pudo extraer.

EJEMPLO 2

15 Se monotiocarbonataron/monotiocarbamaron 5 partes de lana, de la forma descrita en el Ejemplo 1, y luego se suspendieron en una emulsión consistente en 4,5 partes de acrilato de etilo, 95 partes de agua, 0,3 partes de Tween-85 y 1,0 partes de ácido clorhídrico al 10%, y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%.

20 Tras permanecer a temperatura ambiente durante 18 horas, el copolímero se separó del medio de polimerización y se lavó concienzudamente con agua. Una vez seca, la lana producida pesó 6,5 partes. Esto representó un rendimiento del 66,4% sobre el teórico. La extracción pro
25 longada de este material con acetona indicó que el 89% del monómero que se había convertido en polímero no se pu
do extraer.

EJEMPLO 3

Se monotiocarbonataron/monotiocarbamaron 5 par-



tes de lana, de la forma descrita en el Ejemplo 1, y después el producto resultante se lavó bien con aproximadamente 300 partes de agua, seguidas por 100 partes de solución 0,06 M de acetato de plomo, que se pasó a través y sobre el derivado de lana, para formar por metátesis monotiocarbonato/
5 monotiocarbamato de lana y plomo. El derivado de plomo se lavó con aproximadamente 150 partes de agua, y luego se dispersó uniformemente en una emulsión tal como la descrita en el Ejemplo 1.

10 Tras permanecer a temperatura ambiente durante 18 horas, el copolímero se retiró del medio de polimerización y se lavó concienzudamente con agua. Una vez seca, la pulpa pesó 8,4 partes, lo que representó un rendimiento del 93% sobre el teórico. Repetidas extracciones con tricloruro
15 ro de etileno indicaron que el 85,5% del monómero que se había convertido en polímero no se pudo extraer.

EJEMPLO 4

Se monotiocarbonataron/monotiocarbamaron 5 partes de lana, de la forma descrita en el Ejemplo 1, e inmediatamente después se convirtieron por metátesis en monotiocarbamato/monotiocarbonato de lana y cinc, sustituyendo por
20 acetato de cinc 0,06 M el acetato de plomo 0,06 M ilustrado en el Ejemplo 3, y se formó una suspensión en una emulsión consistente en 4,0 partes de acrilonitrilo, 95 partes de
25 agua, 1 parte de ácido clorhídrico al 10%, 0,3 partes de Tween-85 y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%.

Tras permanecer a temperatura ambiente durante 18 horas, el copolímero se retiró del medio de polimerización y se lavó concienzudamente con agua. Una vez seco,

323040



el producto pesó 6,4 partes, lo que representa un rendimiento del 71,0% sobre el teórico. Repetidas extracciones con dimetilformamida indicaron que el 70,3% del monómero que se había convertido en polímero no se pudo extraer.

5 EJEMPLO 5

Se pusieron 5 partes de lana en un vaso que contenía la solución 0,25 M de silicato sódico suficiente para cubrirlas completamente, durante aproximadamente 15 min, y luego se monotiocarbonató/monotiocarbamó como se describe en el Ejemplo 1. Después se dispersó esta lana en una solución consistente en 5,0 partes de acrilamida, 95 partes de agua y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%.

Tras permanecer a temperatura ambiente durante 18 horas, se retiró de la mezcla de polimerización el copolímero de lana, y se lavó concienzudamente con agua. El producto seco pesó luego 6,3 partes, lo que representa una conversión de monómero, en polímero que no se puede extraer, igual al 25,4%.

EJEMPLO 6

20 Se monotiocarbonataron/monotiocarbamaron 5 partes de lana, como se describe en el Ejemplo 5, y luego se suspendieron en una emulsión preparada con 4,0 partes de acrilonitrilo, 95 partes de agua, 0,3 partes de Tween-85 y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno (30%). Tras 18 horas, 25 la lana copolimerizada se lavó bien con agua. El producto seco representó un rendimiento del 73,5% sobre el teórico (6,6 partes). La extracción con dimetilformamida indicó que el 94% del monómero que se había convertido en polímero



no se pudo extraer.

EJEMPLO 7

Se pusieron 5 partes de lana en un vaso que contenía la solución de silicato sódico 0,25 M suficiente para cubrirlas completamente, durante aproximadamente 15 min, y luego se monotiocarbonató/monotiocarbamó como se describe en el Ejemplo 1. Después, este derivado de lana se convirtió por metátesis en lana y aluminio monotiocarbonatada/monotiocarbamada, sustituyendo por acetato de aluminio 0,06 M el acetato de plomo 0,06 M descrito en el Ejemplo 3, y luego se dispersó uniformemente en una emulsión tal como la descrita en el Ejemplo 1.

Tras 18 horas a temperatura ambiente, el copolímero se retiró del medio de polimerización y se lavó concienzudamente con agua. Una vez seco, el producto pesó 8,3 partes. Esto representó un rendimiento del 92,0% sobre el teórico, y las repetidas extracciones con dimetilformamida indicaron que el 88% del monómero que se había convertido en polímero no se pudo extraer.

EJEMPLO 8

5 partes de lana se monotiocarbonataron/monotiocarbamaron como se describe en el Ejemplo 5, y se convirtieron por metátesis en un derivado de cinc, como se describe en el Ejemplo 4. El monotiocarbonato/monotiocarbamato de lana y cinc se suspendió después en una emulsión como la descrita en el Ejemplo 2.

Tras 18 horas, la lana copolimerizada se lavó con agua y se secó. El rendimiento de producto ascendió

323040



a 7,40 partes, lo que representa un rendimiento del 78% sobre el teórico. La extracción prolongada en acetona indicó que el 95,8% del monómero que se había convertido en polímero no se pudo extraer.

5 EJEMPLO 9

5 partes de lana se monotiocarbonataron/monotiocarbamaron como se describe en el Ejemplo 5, y después la lana resultante se lavó bien con aproximadamente 300 partes de agua, seguidas por 100 partes de solución 0,06 M de sulfato de níquel. El resultante monotiocarbonato/monotiocarbamato de lana y níquel se lavó bien con aproximadamente 150 partes de agua, y luego se dispersó uniformemente en una emulsión tal como la descrita en el Ejemplo 1.

15 Tras permanecer durante 18 horas a temperatura ambiente, la lana copolimerizada se retiró y se lavó bien con agua. Una vez seco, el producto pesó 8,4 partes, lo que representó un rendimiento del 93,5% sobre el teórico. La extracción con tricloruro de etileno reveló que el 94% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

20 EJEMPLOS 10 a 14

25 Unas muestras de 5 partes de lana se empaparon en la cantidad suficiente de diversas soluciones de álcali y sales alcalinas, y luego se sometió cada una de ellas a la monotiocarbonatación y copolimerización, según se describe en el Ejemplo 2. El álcali y sales alcalinas usadas, así como los resultados obtenidos, se tabulan a continuación, como ejemplos 10 a 14.



Ejemplo	Material alcalino	Conc.de la solución alcalina	Rendimiento, % sobre el teórico	% de polímero que no se puede extraer
10	Hidróxido amónico	1,45M	85,5	95,2
11	Aluminato sódico	0,25M	67,5	92,7
12	Sulfuro sódico	0,25M	78,0	95,0
13	Bicarbonato sódico	0,25M	75,0	93,0
14	Carbonato sódico	0,25M	77,0	97,0

EJEMPLO 15

Se pusieron 5 partes de lana en un vaso que contenía la solución 0,25M de aluminato sódico suficiente para cubrir las completamente, durante 15 min. Después se monotiocarbonató esta lana alcalina, como se describe en el Ejemplo 1, y el resultante derivado de lana se lavó bien con aproximadamente 300 partes de agua, seguidas por 100 partes de solución 0,06 M de cloruro cobaltoso. El monotio carbonato/monotiocarbamato cobaltoso de lana resultante se lavó bien con aproximadamente 150 partes de agua, y luego se dispersó uniformemente en una emulsión tal como la descrita en el Ejemplo 1.

Tras permanecer durante 18 horas a temperatura ambiente, el copolímero se retiró y lavó bien con agua. Una vez seco, el producto pesó 7,5 partes, lo que representó un rendimiento del 83% sobre el teórico. La extracción con tricloruro de etileno reveló que el 100% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

323040



EJEMPLO 16

Se pusieron 5 partes de lana en un vaso que contenía la solución de hidróxido amónico al 5% suficiente para cubrirlas completamente, durante 15 min. Después, la
5 lana alcalina se tiocarbonató y convirtió por metátesis en la sal de cobalto, de la forma descrita antes en el Ejemplo 15. El monotiocarbonato/monotiocarbamato de lana cobaltoso resultante se suspendió después en una solución de 5,0 partes de acrilamida, 95 partes de agua, 1 parte de
10 ácido clorhídrico y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%.

Tras 18 horas a temperatura ambiente (25 a 27°C), el producto se lavó concienzudamente con agua caliente, y se secó. El rendimiento de copolímero ascendió a 6,0 partes, lo que representa una conversión igual al 20%, de monómero a polímero que no se puede extraer.
15

EJEMPLO 17

Se empaparon 5 partes de lana en bicarbonato sódico al 5%, durante aproximadamente 0,25 horas, y se monotiocarbonataron/monotiocarbamaron como se describe en el Ejemplo 1. La resultante lana tiocarbonatada se lavó bien con
20 aproximadamente 300 partes de agua, y luego se trató con 100 partes de solución 0,06 M de acetato de cinc. El monotiocarbamato/monotiocarbonato de lana y cinc se lavó con
25 aproximadamente 150 partes de agua, y luego se dispersó uniformemente en una emulsión tal como la descrita en el Ejemplo 1.

Tras permanecer durante 18 horas a temperatura ambiente, el copolímero de lana se retiró del medio de po-



limerización, y se lavó concienzudamente con agua. Una vez seco, el producto pesó 7,8 partes, lo que representa un rendimiento del 87% sobre el teórico. La extracción con dimetilformamida reveló que el 96% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 18

Se empaparon 5 partes de lana en sulfuro sódico 0,25 M, durante aproximadamente 15 min, y se tiocarbonataron y convirtieron por metátesis en el derivado de cinc, de la forma antes descrita en el Ejemplo 17. Después se suspendió el monotiocarbamato/monotiocarbonato de lana y cinc en una solución de 5,0 partes de acrilamida, 1 parte de ácido clorhídrico al 10%, 95 partes de agua y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%.

Tras permanecer durante 18 horas a temperatura ambiente, el copolímero de lana se retiró del medio de polimerización, y se lavó concienzudamente con agua. Una vez seco, el producto pesó 6,7 partes, lo que representa una conversión de monómero, en polímero que no se puede extraer, igual al 34%.

EJEMPLO 19

Se pusieron 5 partes de lana en un vaso que contenía la solución de carbonato sódico 0,25 M suficiente para cubrir las completamente, durante aproximadamente 15 min. Después, esta lana alcalina húmeda se monotiocarbonató/monotiocarbamó, y se convirtió por metátesis en la sal de aluminio, de la forma descrita en el Ejemplo 1. Luego se suspendió el monotiocarbonato/monotiocarbamato de lana y

323040



aluminio, en una solución de 5,0 partes de acrilamida, 95 partes de agua, 1,0 partes de ácido clorhídrico al 10%, y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%.

5 Tras 18 horas a temperatura ambiente, la lana copolimerizada se retiró del medio de polimerización, y se lavó concienzudamente con agua. Una vez seco, el producto pesó 6,5 partes, lo que representó una conversión de monómero, en polímero que no se podía extraer, igual al 27%.

EJEMPLO 20

10 Se trataron 5 partes de lana igual que se describe en el Ejemplo 19, formando una lana monotiocarbonatada/monotiocarbamada. La resultante lana monotiocarbonatada/monotiocarbamada se lavó bien con aproximadamente 300 partes de agua, y luego se trató con 100 partes de solución
15 0,06 M de sulfato ferroso amónico. El monotiocarbamato/monotiocarbonato de lana ferroso se lavó con aproximadamente 150 partes de agua, y luego se dispersó uniformemente en una solución consistente en 5,0 partes de ácido acrílico, 100 partes de agua y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%.
20

Tras permanecer durante 20 horas a temperatura ambiente, la lana copolimerizada se retiró del medio de polimerización y se lavó concienzudamente con agua. Una vez seco, el producto pesó 6,2 partes, lo que representa
25 una conversión de monómero, en polímero que no se puede extraer, igual al 23%.

EJEMPLO 21

Se pusieron 5 partes de lana en un vaso que conte



nía la solución de hidróxido sódico 0,125 M suficiente para cubrirlas completamente, durante 15 min, y luego se filtró en un embudo bñchner. La resultante lana alcalina húmeda se situó después en un desecador de vacío en el que se había hecho formar un derivado ditiocarbonatado/ditio-
5 carbamado de la lana. Después, esta lana ditiocarbonatada/ditiocarbamada se suspendió en aproximadamente 200 partes de agua, se filtró en un embudo bñchner, y se lavó con agua (300 a 400 partes) en el embudo bñchner, para separar todos
10 los productos secundarios solubles que se habían formado durante el procedimiento de ditiocarbonatación. Una vez lavada, la lana ditiocarbonatada/ditiocarbamada húmeda se suspendió en una emulsión, preparada previamente. consis-
15 tente en 3,75 partes de estireno, 0,25 partes de acriloni-
trilo, 150 partes de agua (destilada), 0,5 partes de Tween-
85 (un trioleato de polioxietilén sorbitan) y 1,75 partes de peróxido de hidrógeno al 30%.

Tras reposar a temperatura ambiente (25 a 27°C) durante aproximadamente 23,5 horas, la lana copolimeriza-
20 da se separó de la mezcla de polimerización y se lavó concienzudamente con agua. El producto, secado en estufa, pesó 7,05 partes, lo que representa un rendimiento del 78,3% sobre el teórico. La extracción prolongada de este material con tricloruro de etileno indicó que el 85,2% del
25 monómero que se había convertido en polímero no podía ser extraído.

EJEMPLO 22

5 partes de lana se hicieron reaccionar de la forma descrita en el anterior Ejemplo 21. Después, la

323040

14 A



lana ditiocarbonatada/ditiocarbamada se lavó concienzuda-
mente en un embudo büchner, con agua, para separar los
productos secundarios solubles, y luego se hicieron pasar
sobre y a través de la lana 100 partes de solución 0,06 M
5 de acetato de plomo, para formar por metátesis el ditiocar-
bonato/ditiocarbamato de lana y plomo. El producto de plo-
mo, tras lavar con el agua suficiente (150 a 200 partes)
para separar el exceso de iones plomo, se añadió a una
emulsión preparada con 3,75 partes de estireno, 0,25 partes
10 de acrilonitrilo, 150 partes de agua destilada, 0,5 partes
de Tween-85 y 1,75 partes de peróxido de hidrógeno al 30%.
Después de 23,5 horas de contacto con esta emulsión, a tem-
peratura ambiente, el copolímero de lana se lavó bien con
agua, y se secó. El rendimiento de copolímero ascendió
15 a 7,90 partes, lo que representa un rendimiento del 87,7%
sobre el teórico. La extracción prolongada con tricloro-
etano mostró que el 96,5% del monómero que se había conver-
tido en copolímero no se podía extraer.

EJEMPLOS 23 a 26

20 5 partes de lana se hicieron reaccionar y se con-
virtieron en diversas sales de ditiocarbonato/ditiocarbama-
to de lana, por metátesis, de la forma descrita en el
Ejemplo 22. Cada derivado de ditiocarbonato/ditiocarbama-
to se suspendió durante 23,5 horas en una mezcla de poli-
25 merización como la descrita en el Ejemplo 21, antes de ser
tratado para obtener un rendimiento. A continuación se
tabulan algunos de los resultados, representativos de las
diversas sales ditiocarbonato/ditiocarbamato de lana usa-
das:



Ejemplo No.	Cation	% sobre rendimiento teórico	% de copolímero que no se puede extraer
23	Aluminio	86,7	94,6
24	Ferroso	93,0	86,7
25	Cinc	91,5	96,9
5 26	Níquel	86,7	96,4

EJEMPLO 27

5 partes de lana se hicieron reaccionar de la forma descrita en el Ejemplo 21. Después se suspendió este derivado de lana en una solución consistente en 5,0 partes de acrilamida, 150 partes de agua y 1,75 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras reposar a temperatura ambiente durante 23,5 horas, el copolímero de lana se separó de la mezcla de polimerización y se lavó concienzudamente con agua. El producto seco pesó 7,7 partes, lo que representa una conversión igual al 54,0%, de monómero a polímero que no se puede extraer.

EJEMPLOS 28 a 31

Se hicieron reaccionar 5 partes de lana con disulfuro de carbono, y se convirtieron en diversas sales ditiocarbonato/ditiocarbamato de lana, por metátesis, de la forma descrita en el Ejemplo 22. Cada uno de los derivados de sal de lana se suspendió durante 23,5 horas en una mezcla de polimerización como la descrita en el Ejemplo 27, antes de ser tratado para obtener rendimiento. A continuación se tabulan algunos de los resultados, representativos de las diversas sales ditiocarbonato/ditiocarbamato de lana

323040

4 AB



usadas.

Ejemplo Nº	Cation	% de conversión de monómero en polímero que no se puede extraer
28	Aluminio	67,0
29	Cinc	51,0
5 30	Ferroso	92,8
31	Níquel	63,0

EJEMPLO 32

Se hicieron reaccionar 5 partes de lana, de la forma descrita en el Ejemplo 21. Inmediatamente después del lavado, la lana ditiocarbonatada/ditiocarbamada se dispersó en una emulsión preparada con 4,5 partes de acrilato de etilo, 150 partes de agua, 0,2 partes de Tween-85 y 1,75 partes de peróxido de hidrógeno al 30%; tras 23,5 horas a temperatura ambiente, el copolímero de lana se lavó con agua y se secó. El producto copolímero ascendió a 6,65 partes, lo que representa un rendimiento del 70,0% sobre el teórico. La extracción prolongada del producto con acetona indicó que el 95,0% del monómero se se había convertido en polímero no se podía extraer.

20 EJEMPLOS 33 a 37

Se hicieron reaccionar 5 partes de lana con disulfuro de carbono, y se convirtieron en diversas sales ditiocarbonato/ditiocarbamato de lana, por metátesis, de la forma descrita en el Ejemplo 22. Cada uno de los derivados de sal de lana se suspendió durante 23,5 horas en una mezcla de polimerización como la descrita en el Ejemplo 32, antes de ser



tratados para obtener rendimiento. A continuación se tabulan algunos de los resultados, representativos de las diversas sales de ditiocarbonato de lana usadas:

Ejemplo Nº	Cation	% de rendimiento	% de copolímero que no se puede extraer	
5	33	Aluminio	84,3	96,6
	34	Cinc	73,7	94,9
	35	Ferroso	91,5	90,5
	36	Plomo	80,0	94,2
	37	Níquel	84,4	96,7

10 EJEMPLO 38

Se pusieron 5 partes de mohair en un vaso que contenía la solución 0,50 M de silicato sódico suficiente para cubrir las completamente. Se dejó que esta mezcla permaneciese a temperatura ambiente durante aproximadamente 15 min, y luego se filtró en un embudo büchner, para separar el exceso de solución de silicato sódico. El mohair mojado con silicato sódico se situó después en un desecador de vacío, en el que se había hecho el vacío, sobre disulfuro de carbono, durante aproximadamente 1,5 horas, antes de lavar el producto en agua y de filtrar en un embudo büchner. Inmediatamente después de lavar, el mohair ditiocarbonatado/ditiocarbamado se suspendió en una emulsión que contenía 4,0 partes de acrilonitrilo, 150 partes de agua, 0,2 partes de Tween-85 y 1,75 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras 23,5 horas en el medio de reacción, el copolímero de mohair se lavó concienzudamente con agua, produciendo un

323040



producto seco que representó (5,65 partes) 63,0% del rendimiento teórico. La extracción prolongada de este copolímero con dimetilformamida indicó que no se podía extraer nada del monómero que se había convertido en polímero.

5 EJEMPLOS 39 a 43

Se hicieron reaccionar 5 partes de mohair como se describe en el Ejemplo 38, e inmediatamente después se convirtieron en diversas sales, por metátesis, de la forma descrita en el Ejemplo 22. Cada uno de los derivados se suspendió durante 23,5 horas en una mezcla de polimerización como la descrita en el Ejemplo 38, antes de ser tratados para obtener rendimiento. A continuación se tabulan algunos de los resultados, representativos de las diversas sales de ditiocarbonato/ditiocarbamato de mohair usadas.

10

Ejemplo Nº	Cation	% de rendimiento	% de copolímero que no se puede extraer
39	Aluminio	64,0	100,0
40	Cinc	70,5	100,0
41	Ferroso	82,7	100,0
42	Plomo	67,8	100,0
20 43	Cobalto	61,0	100,0

EJEMPLOS 44 a 46

Se pusieron 5 partes de mohair en un vaso que contenía la solución 0,5 M de silicato sódico suficiente para cubrirlas completamente durante 15 min, y luego se hicieron reaccionar como se describe en el Ejemplo 38. La sal ditiocarbonato/ditiocarbamato sódico se suspendió en

25

323040



cada uno de los siguientes medios de polimerización:

Ejemplo Nº	Monómero	Método	% de ren- dimiento	% de políme- ro que no se puede extraer
	44 Acrilato de etilo	Ejemplo 32	70,0	89,5
	45 Acrilamida	Ejemplo 27	74,0	100,0
5	46 Estireno/ acrilonitrilo	Ejemplo 21	78,0	95,0

EJEMPLO 47

Se pusieron en un vaso 5 partes de lana, con el hidróxido amónico al 4% suficiente para cubrirlas completamente. Después de aproximadamente 15 min, se filtró de la

10 lana el exceso de base, en un embudo bñchner, y luego se puso en un desecador de vacío, que contenía disulfuro de carbono, durante 2 horas. El producto resultante se suspendió en aproximadamente 200 partes de agua, seguido por filtra-

15 ción en un embudo bñchner. Después de nuevo lavado con agua en el embudo bñchner, la lana ditiocarbonatada/ditio-

20 carbamada se suspendió en una emulsión consistente en 3,75 partes de estireno, 0,25 partes de acrilonitrilo, 150 partes de agua, 0,5 partes de Tween-85 y 1,75 partes de per-

óxido de hidrógeno al 30%. Tras 23 horas en esta emulsión, la lana copolimerizada se lavó concienzudamente con agua. El producto secado ascendió a 74,5% (6,7 partes) del rendimiento teórico, y el 94% del monómero que se había convertido en polímero no se pudo extraer con tricloroetano.

323040

EJEMPLOS 48 a 53

5 Se trataron 5 partes de mohair con diversas soluciones alcalinas, y después se sometió cada una a ditiocarbonatación/ditiocarbamación y copolimerización, como se describe en el Ejemplo 21. A continuación se tabulan los materiales alcalinos usados, así como los resultados obtenidos.

Ejemplo N°	Material alcalino	Conc.de la solución alcalina	% de rendimiento sobre el teórico	% de polímero que no se puede extraer	
10	48	Aluminato sódico	0,5M	90,0	95,1
	49	Bicarbonato sódico	saturada	74,0	100,0
	50	Carbonato sódico	saturada	76,0	97,2
	51	Metilamina	2%	74,0	100,0
	52	Trietilamina	2%	74,0	93,7
15	53	Estannato sódico	0,5M	76,0	86,0

EJEMPLOS 54 a 57

20 Se trataron 5 partes de mohair con diversas soluciones alcalinas, y cada una de ellas se sometió después a la tiocarbonatación/ descrita en el Ejemplo 21. Los resultantes derivados ditiocarbonato/ditiocarbamato se convirtieron en la sal de cinc, con acetato sódico 0,06M, por metátesis, y se copolimerizaron como se describe en el Ejemplo 32. A continuación se tabulan los materiales alcalinos usados, así como los resultados obtenidos.



Ejemplo Nº	Material alcalino	Conc. de la solución alcalina	% de ren- dimiento sobre el teórico	% de po- límero que no se puede ex- traer	
	54	Aluminato sódico	0,5M	84	93
	55	Carbonato sódico	saturada	81	96
	56	Cianuro sódico	0,5M	80	98
5	57	Metilamina	2%	83	95

EJEMPLO 58

Se pusieron 10 partes de almidón (de patata) en un vaso que contenía la solución 0,063 M de hidróxido sódico suficiente para cubrirlo completamente, durante 15 min. Este almidón alcalino se puso después en una torre de secado de gases cuya salida llevaba a un depósito de mercurio, de forma que se podía mantener en el interior de la torre una ligera presión de gas. La lumbrera de entrada de la torre de secado estaba conectada a una botella de sulfuro de carbonilo, y se barrió el sistema con el sulfuro de carbonilo suficiente para desplazar el aire y mantener una ligera presión en la atmósfera de sulfuro de carbonilo que quedaba sobre la pulpa alcalina. Después de un período de exposición al sulfuro de carbonilo aproximadamente igual a 15 min, el monotiocarbonato sódico de almidón se lavó bien con aproximadamente 300 partes de agua, y luego se dispersó uniformemente en una emulsión, previamente preparada, de 45 partes de agua, 8,0 partes de acrilonitrilo, 0,5 partes de Tween-85 (un trioleato de polioxietilén-sorbitan), y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%, y se ajustó a un pH de aproximadamente 5,0, con ácido clorhídrico al

323040



5%.

Tras permanecer a temperatura ambiente durante 20 horas, se separó el almidón del medio de polimerización, y se lavó concienzudamente con agua. Una vez seco, el producto de almidón pesó 13,3 partes. Esto representó un rendimiento del 74,0% sobre el teórico. La extracción prolongada de este material con dimetilformamida indicó que el 83% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

10 EJEMPLO 59

Se monotiocarbonataron 10 partes de almidón de patata, como se describe en el Ejemplo 58, y se suspendieron en una emulsión consistente en 45 partes de agua, 8,25 partes de estireno, 0,75 partes de acrilonitrilo, 0,5 partes de Tween-85 y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%, y se ajustó a un pH de aproximadamente 5,0, con ácido clorhídrico al 50%.

Tras 20 horas a temperatura ambiente, se separó el almidón del medio de polimerización, y se lavó concienzudamente con agua. Una vez seca, la pulpa pesó 16,3 partes. Esto representó el 85,5% del rendimiento teórico, y repetidas extracciones con dimetilformamida indicaron que el 79% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

25 EJEMPLO 60

Se tiocarbonataron 10 partes de almidón de patata, como se describe en el Ejemplo 58. Después, el resultante monotiocarbonato sódico de almidón se lavó bien con

323040



aproximadamente 300 partes de agua, seguido por 100 partes de solución de acetato de plomo 0,06 M. El monotiocarbonato de almidón y plomo se lavó con aproximadamente 150 partes de agua, y luego se dispersó uniformemente en una emulsión tal como la descrita en el Ejemplo 58.

Tras permanecer a temperatura ambiente durante 20 horas, se separó el almidón del medio de polimerización, y se lavó concienzudamente con agua. Una vez seco, el producto pesó 16,6 partes, lo que representa un rendimiento del 87,5% sobre el teórico. Repetidas extracciones con tricloruro de etileno indicaron que el 89% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 61

Se monotiocarbonataron 10 partes de almidón de patata, como se describe en el Ejemplo 58, y después el almidón resultante se lavó bien con aproximadamente 300 partes de agua, seguidas por 100 partes de solución 0,60 M de acetato de cinc. El resultante monotiocarbonato de almidón y cinc se lavó bien con aproximadamente 150 partes de agua, y luego se dispersó uniformemente en una emulsión consistente en 9,25 partes de acrilato de etilo, 4,5 partes de agua, 0,3 partes de Tween-85 y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%, y se ajustó a un pH de aproximadamente 5,0 con ácido clorhídrico al 5%.

Tras permanecer durante 20 horas a temperatura ambiente, el almidón se separó y se lavó bien con agua. Una vez seco, el producto pesó 12,9 partes, lo que representa un rendimiento del 68% sobre el teórico. La extracción con acetona reveló que el 83,7% del monómero que se

323040



había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 62

Se monotiocarbonataron 10 partes de almidón de patata, de la forma descrita en el Ejemplo 58, y el producto
5 resultante se lavó bien con aproximadamente 300 partes de
agua, seguidas por 25 partes de solución 0,25 M de acetato
de aluminio, que se había diluido con 75 partes de agua.
El producto, monotiocarbonato de almidón y aluminio, y se
lavó con aproximadamente 150 partes de agua, y luego se dis-
10 persó uniformemente en una emulsión tal como la descrita
en el Ejemplo 59.

Tras reposar a temperatura ambiente durante 20
horas, el almidón copolimerizado se separó del medio de po-
limerización, y se lavó concienzudamente con agua. Una vez
15 seca, la pulpa pesó 16,6 partes, lo que representa un ren-
dimiento del 87,5% sobre el teórico. La extracción con
tricloruro de etileno mostró que el 71,8% del monómero que
se convirtió en polímero, no se podía extraer.

EJEMPLO 63

20 10 partes de almidón de patata se situaron en
un vaso que contenía la solución 0,175 M de silicato sódico
suficiente para cubrirlas completamente, durante unos pocos
minutos, y luego se filtró en un embudo büchner. Este al-
midón tratado en medio alcalino se hizo reaccionar después
25 con sulfuro de carbonilo, de la forma descrita en el Ejem-
plo 58, y se suspendió en una solución consistente en 10,0
partes de acrilamida, 100 partes de agua y 2,5 partes de
peróxido de hidrógeno al 30%, y se ajustó a un pH de apro-

323040



ximadamente 5,0, con ácido clorhídrico al 5%.

Tras permanecer a temperatura ambiente durante aproximadamente 20 horas, el almidón copolimerizado se separó del medio de polimerización, y se lavó concienzudamente con agua. Una vez seco, el producto pesó 14,7 partes, lo que representó un rendimiento del 47% sobre el teórico, y de las cuales el 100% no se podía extraer.

EJEMPLO 64

Se monotiocarbonataron 10 partes de almidón de patata, como se describe en el Ejemplo 63, y se convirtieron, por metátesis, en el monotiocarbonato de almidón y aluminio, como se describe en el Ejemplo 62. Después se suspendió el monotiocarbonato de almidón y aluminio en una emulsión consistente en 8,0 partes de acrilonitrilo, 50 partes de agua, 0,4 partes de Tween-85, y 2,5 ml de peróxido de hidrógeno al 30%. La mezcla de polimerización se ajustó a un pH de aproximadamente 5,0, con ácido clorhídrico al 5%.

Tras permanecer durante 20 horas a temperatura ambiente, el almidón se separó del medio de polimerización, y se lavó concienzudamente con agua. Una vez seco, el producto pesó 14,9 partes. Esto representó un rendimiento del 83% sobre el teórico, y el 84% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer con dimetilformamida.

EJEMPLO 65

Se monotiocarbonataron 10 partes de almidón de patata, como se describe en el Ejemplo 63, y se convirtie-

323040



ron, por metátesis, en el derivado de plomo, de la forma descrita en el Ejemplo 60. El resultante monotiocarbonato de almidón y plomo se suspendió en una emulsión consistente en 9,25 partes de acrilato de etilo, 50 partes de agua, 0,4 partes de Tween-85 y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%, y se ajustó a un pH de aproximadamente 5,0 con ácido clorhídrico al 5%.

Tras permanecer durante 20 horas a temperatura ambiente, el almidón se separó del medio de polimerización y se lavó concienzudamente con agua. Una vez seco, el producto pesó 16,6 partes, lo que representó un rendimiento del 86% sobre el teórico. La extracción con acetona reveló que el 91,3% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 66

Se situaron 10 partes de almidón de patata en un vaso que contenía la solución 0,17 M de silicato sódico suficiente para cubrirlas completamente, durante unos pocos minutos, y luego se filtró en un embudo büchner. Este almidón tratado en medio alcalino se hizo reaccionar después con sulfuro de carbonilo, y se convirtió en las sales de cinc, como se describe en el Ejemplo 61, y se suspendió en una solución tal como la descrita en el Ejemplo 63.

Tras 18 horas, el almidón copolimerizado se lavó concienzudamente con agua, y se secó. El rendimiento de producto ascendió a 16,2 partes, lo que representa una conversión del 62% del monómero a polímero que no se podía extraer.

EJEMPLO 67

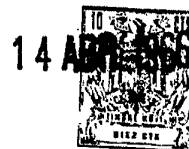
Se monotiocarbonataron 10 partes de almidón de pa-
tata, como se describe en el Ejemplo 63. El resultante al-
midón tiocarbonatado se lavó bien con 300 partes de agua,
5 y se trató luego con 100 partes de solución 0,06 M de clo-
ruro cobaltoso. El monotiocarbamato cobaltoso de almidón
se lavó con 150 partes de agua, y luego se suspendió uni-
formemente en una emulsión tal como la descrita en el Ejem-
plo 59.

10 Tras 18 horas, el almidón copolimerizado se lavó
con agua y se secó. El rendimiento de producto ascendió
a 14,0 partes, lo que representa un rendimiento del 73,5%
sobre el teórico. La extracción prolongada con tricloro-
etano indicó que el 73% del monómero que se había converti-
15 do en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 68

Se monotiocarbonataron 10 partes de almidón de
patata, como se describe en el Ejemplo 63, y el resultante
almidón monotiocarbonato se lavó bien con agua, y se trató
20 luego con 100 partes de solución 0,06 M de sulfato de ní-
quel. El monotiocarbonato de almidón y níquel se lavó con
150 partes de agua, y luego se dispersó uniformemente en
una emulsión tal como la descrita en el Ejemplo 59. Tras
permanecer a temperatura ambiente durante 18 horas, el al-
midón copolimerizado se retiró de la mezcla de polimeriza-
25 ción, y se lavó concienzudamente con agua. El producto se-
co pesó 12,6 partes, lo que representa un rendimiento del
70% sobre el teórico. La extracción prolongada con dimetil

323040



formamida indicó que el 91% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 69

5 Se pusieron 10 partes de almidón de patata en un vaso, y se añadió la solución 1,4 M de hidróxido amónico suficiente para cubrirlas completamente. El almidón húmedo con álcali se hizo reaccionar después con sulfuro de carbonilo, como se describe en el Ejemplo 58, y se suspendió en una emulsión consistente en 8,25 partes de estireno, 0,75
10 partes de acrilonitrilo, 45 partes de agua, 0,5 partes de Tween-85, y 7,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%, y se ajustó a un pH de aproximadamente 5,0, con ácido clorhídrico diluído.

15 Tras 20 horas a temperatura ambiente, el almidón se separó del medio de polimerización, y se lavó concienzudamente con agua. Una vez seco, el producto pesó 15,4 partes. Esto representaba un rendimiento del 81,0% sobre el teórico, y repetidas extracciones con tricloruro de etileno indicaron que el 84% del monómero que se había convertido en polímero
20 no se podía extraer.

EJEMPLO 70

25 Se pusieron 10 partes de almidón de patata en un vaso, y se añadió la solución de bicarbonato sódico al 5% suficiente para cubrirlas completamente, durante aproximadamente 15 min. Después se hizo reaccionar el almidón alcalino con sulfuro de carbonilo, como se describe en el Ejemplo 58, y se suspendió en una emulsión tal como la descrita en el Ejemplo 63.



Tras 20 horas a temperatura ambiente, el almidón se separó del medio de polimerización, y se lavó concienzudamente con agua. Una vez seco, el producto pesó 13,4 partes, lo que representa una conversión del 34% de monómero a polímero que no se podía extraer.

EJEMPLO 71

Se pusieron 10 partes de almidón de patata en un vaso, y se añadió la solución 0,25 M de carbonato sódico suficiente para cubrirlas completamente, durante aproximadamente 15 min. El almidón húmedo con medio alcalino se hizo después reaccionar con sulfuro de carbonilo, y se copolimerizó como se describe en el Ejemplo 58.

Tras 18 horas en esta emulsión, el almidón copolimerizado se lavó concienzudamente con agua. El producto seco ascendió a 65,0% (11,7 partes) sobre el rendimiento teórico, y el 70,2% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer con tricloroetano.

EJEMPLO 72

10 partes de almidón de patata se empaparon en una cantidad suficiente de solución 0,0625 M de sulfuro sódico, durante aproximadamente 15 min. El almidón tratado en medio alcalino se filtró y se hizo reaccionar con sulfuro de carbonilo, como se describe en el Ejemplo 58. El almidón monotiocarbonatado se dispersó después en una emulsión que contenía 9,25 partes de acrilato de etilo, 45 partes de agua, 0,3 partes de Tween-85 y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. La mezcla de polimerización se ajustó a un pH de aproximadamente 5,0, con ácido clorhídrico diluido. Tras 18 ho-

323040

14 ABR 1966



ras, el almidón copolimerizado se lavó con agua y se secó. El rendimiento de producto ascendió a 12,5 partes, lo que representa un rendimiento del 65% sobre el teórico. La extracción prolongada en acetona indicó que el 82,9% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 73

10 partes de almidón de patata se empaparon en la solución 0,0625 M de sulfuro sódico suficiente, durante aproximadamente 15 min, y se hicieron reaccionar con sulfuro de carbonilo, como se describe en el Ejemplo 58. El almidón monotiocarbonatado se convirtió por metátesis en el monotiocarbonato de almidón y aluminio, como se describe en el Ejemplo 62. Después se dispersó el producto resultante en una emulsión preparada con 8,0 partes de acrilonitrilo, 45 partes de agua, 0,4 partes de Tween-85 y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. La mezcla de polimerización se ajustó después a un pH de aproximadamente 3,0, con ácido clorhídrico diluido. Tras permanecer a temperatura ambiente durante 18 horas, el almidón copolimerizado se separó de la mezcla de polimerización, y se lavó concienzudamente con agua. El producto seco pesó 12,9 partes, lo que representa un rendimiento del 72% sobre el teórico. La extracción prolongada con dimetilformamida indicó que el 83% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 74

Se pusieron 10 partes de almidón de patata en un



5 vaso, y se añadió la solución 0,25 M de carbonato sódico suficiente para cubrirlas completamente, durante aproximadamente 15 min. Después se hizo reaccionar con sulfuro de carbonilo el almidón humedecido en medio alcalino, como se describe en el Ejemplo 58, formando el almidón monotiocarbonatado. El resultante almidón tiocarbonatado se lavó bien con aproximadamente 200 partes de agua, luego se trató con 100 partes de solución 0,06 M de sulfato ferroso amónico. El monotiocarbonato ferroso de almidón se lavó con aproximadamente 150 partes de agua, y luego se dispersó uniformemente en una solución consistente en 100 partes de agua, 10 partes de acrilamida y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%, y se ajustó a un pH de 5,0, con ácido clorhídrico diluido.

15 Tras 18 horas, el almidón copolimerizado se separó del medio de polimerización, y se lavó concienzudamente con agua. El producto seco pesó 17,0 partes, lo que representa una conversión del 70% del monómero en polímero que no se podía extraer.

20 EJEMPLO 75

Se pusieron 10 partes de almidón de patata en un vaso, y se añadió el suficiente aluminato sódico 0,25 M para cubrirlas completamente. Tras 15 min, se filtró en un embudo büchner y se hizo reaccionar con sulfuro de carbonilo, como se describe en el Ejemplo 58. El almidón tiocarbonatado se lavó después concienzudamente en un embudo büchner, con agua, para separar los productos secundarios solubles, y luego 100 partes de la solución 0,06 M de acetato de cinc se hicieron pasar sobre y a través del derivado

323040

14 APR 1968



de almidón, para formar por metátesis el monotiocarbonato de cinc. El producto de cinc, tras lavar con el agua suficiente (150 a 200 partes) para separar el exceso de iones cinc, se añadió a una solución tal como la descrita en el anterior Ejemplo 74. Tras 18 horas, el almidón copolimerizado se lavó bien con agua, y se secó. El producto final pesó 16,7 partes, lo que representa una conversión del 67% de monómero a polímero que no se podía extraer.

EJEMPLO 76

Se pusieron 30 partes de almidón de patata en un vaso que contenía la solución 0,063 M de hidróxido sódico suficiente para cubrirlos completamente durante 30 min, y luego se filtró en un embudo büchner. El resultante almidón humedecido en medio alcalino se situó después en un desecador a vacío en el que se había hecho el vacío, sobre disulfuro de carbono, durante aproximadamente 4 horas, para formar un derivado ditiocarbonatado del almidón. Este almidón ditiocarbonatado se suspendió primero en aproximadamente 100 partes de agua, luego se filtró en un embudo büchner, y se lavó con agua (300 partes a 400), para separar todos los productos secundarios solubles que se habían formado durante el procedimiento de ditiocarbonatación. Una vez lavado, el almidón ditiocarbonatado húmedo se suspendió en una emulsión previamente preparada, consistente en 25 partes de acrilonitrilo, 50 partes de agua, 1,5 partes de Tween-85 (un trioleato de polioxietilén-sorbitan) y 3,0 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras permanecer a temperatura ambiente (25 a 27°C) durante 18 horas, el almidón copolimerizado se separó de la mezcla de poli-



merización, y se lavó concienzudamente con agua. El producto, secado en estufa, pesó 40,8 partes, lo que representa el 74% sobre la teoría. La extracción prolongada de este material con dimetilformamida indicó que el 96,0% del monó-
5 mero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 77

Se ditiocarbonataron 30 partes de almidón de patata, de la forma antes descrita en el Ejemplo 76. Después se suspendió el almidón ditiocarbonatado en una emulsión
10 preparada con 22,5 partes de estireno, 2,5 partes de acrilonitrilo, 50 partes de agua destilada, 3,0 partes de Tween-85 y 3,0 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras 18 horas de contacto con esta emulsión, a temperatura ambiente, el copolímero de almidón se lavó bien con agua, y se
15 secó. El rendimiento de copolímero ascendió a 48,1 partes, lo que representa un rendimiento del 87,5% sobre el teórico. La extracción prolongada con tricloroetano indicó que el 77,9% del monómero que se había convertido en copolímero no se podía extraer.

20 EJEMPLO 78

30 partes de almidón de patata se ditiocarbonataron de la forma descrita en el Ejemplo 76, y el resultante ditiocarbonato de almidón y sodio se suspendió en una emulsión consistente en 25 partes de acrilamida, 50 partes de
25 agua, y 3,0 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras 18 horas a temperatura ambiente (25 a 27°C), el producto se lavó concienzudamente con agua, y se secó. El rendimiento

323040

14



de copolímero ascendió a 48,4 partes, lo que representa una conversión del 73,7% de monómero a polímero que no se podía extraer.

EJEMPLO 79

5 30 partes de almidón de patata se ditiocarbonataron como se describe en el Ejemplo 76, y el resultante ditiocarbonato de almidón y sodio se suspendió en una emulsión preparada a partir de 25 partes de acrilato de etilo, 50 partes de agua, 1,0 partes de Tween-85 y 3,0 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras 18 horas a temperatura ambiente, el copolímero de almidón se lavó con agua y se secó. El producto copolímero ascendió a 43,4 partes, lo que representa un rendimiento del 78% sobre el teórico. La extracción prolongada del producto con acetona indicó que el 81,1% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

10

15

EJEMPLO 80

20 30 partes de almidón de patata se ditiocarbonataron y copolimerizaron como se describe en el Ejemplo 79. Tras permanecer a temperatura ambiente durante aproximadamente 3 horas, el copolímero de almidón se lavó con agua y se secó. El producto copolímero pesó 51 partes, lo que representa un rendimiento del 93% sobre el teórico. La extracción prolongada con acetona indicó que el 70% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

25

EJEMPLO 81

30 partes de almidón de patata se ditiocarbonataron y copolimerizaron como se describe en el Ejemplo 76. Tras 3 horas a temperatura ambiente, el copolímero de almidón se lavó con agua y se secó. El producto copolímero ascendió a 47,8 partes, lo que representa un rendimiento del 87% sobre el teórico. La extracción prolongada con dimetilformamida indicó que el 86,5% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

10 EJEMPLO 82

Se ditiocarbonataron 10 partes de almidón de patata, de la forma antes descrita en el Ejemplo 76. El almidón ditiocarbonatado se lavó después concienzudamente en un embudo büchner, con agua, para separar los productos secundarios solubles, y luego 100 partes de solución 0,06 M de acetato de plomo se hicieron pasar sobre y a través del derivado de almidón, para formar por metátesis ditiocarbamato de almidón y plomo. Los productos de plomo, tras lavar con el agua suficiente (150 a 200 partes) para separar el exceso de iones plomo, se añadieron a una emulsión preparada con 8,25 partes de estireno, 0,75 partes de acrilonitrilo, 100 partes de agua destilada, 1,0 partes de Tween-85 y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras 18 horas de contacto con esta emulsión, a temperatura ambiente, el copolímero de almidón se lavó bien con agua, y se secó. El rendimiento de copolímero ascendió a 14,6 partes, lo que representa un rendimiento del 77% sobre el teórico. La extracción prolongada con tricloroetano mostró que el

323040

14



100% del monómero que se había convertido en copolímero no se podía extraer.

EJEMPLO 83

5 Se ditiocarbonataron 10 partes de almidón de patata, de la forma descrita en el Ejemplo 76, y el resultante ditiocarbonato de almidón y sodio se convirtió por metátesis en ditiocarbonato de almidón y aluminio, sustituyendo el acetato de plomo 0,06 M por acetato de aluminio 0,06 M, como se ilustra en el Ejemplo 82, y se suspendió en una emulsi
10 sión consistente en 9,25 partes de acrilato de etilo, 100 partes de agua y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras 18 horas a temperatura ambiente (25 a 27°C), el producto se lavó concienzudamente con agua, y se secó. El rendimiento de copolímero ascendió a 71% (13,7 partes) sobre
15 el teórico, del que el 89,3% del monómero que se había convertido en polímero no se pudo extraer con acetona.

EJEMPLO 84

10 partes de almidón de patata se ditiocarbonataron como se describe en el Ejemplo 76, e inmediatamente después se convirtieron en la sal de aluminio, como se describe
20 en el Ejemplo 83. El ditiocarbonato de almidón y aluminio se añadió a una emulsión consistente en 8,0 partes de acrilonitrilo, 100 partes de agua, 1,0 partes de Tween-85 y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras 18 horas a tem
25 peratura ambiente, el copolímero de almidón se lavó bien con agua, y se secó. El producto pesó 13,2 partes, lo que representa un rendimiento del 73,5% sobre el teórico. La extracción prolongada de este material con dimetilformamida indicó que la totalidad del monómero que se había convertido

323040



en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 85

10 partes de almidón de patata se ditiocarbonataron como se describe en el Ejemplo 76, e inmediatamente después se convirtieron por metátesis en ditiocarbonato de almidón y cinc, por sustitución del acetato de plomo 0,06 M por acetato de cinc 0,06 M, como se describe en el Ejemplo 82. El ditiocarbamato de almidón y cinc se suspendió en una solución consistente en 10 partes de acrilamida, 100 partes de agua y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras 18 horas a temperatura ambiente, el copolímero de almidón se lavó bien con agua, y se secó. El rendimiento ascendió a 13,5 partes, lo que representa una conversión del 35% de monómero a polímero que no se puede extraer.

EJEMPLO 86

10 partes de almidón de patata se pusieron en un vaso que contenía la solución 0,18 M de silicato sódico suficiente para cubrirlas completamente. Esta mezcla se dejó permanecer a temperatura ambiente durante 3 min, y luego se filtró en un embudo büchner, para separar el exceso de solución de silicato. El almidón humedecido con silicato sódico se puso después en un desecador a vacío, en el que se había hecho el vacío, sobre disulfuro de carbono, durante aproximadamente 4 horas, antes de lavar el producto con agua y filtrar en un embudo büchner. Inmediatamente después de lavar, el almidón ditiocarbonatado se convirtió de la sal de sodio en la sal de plomo, por metátesis, con acetato de plomo, como en el Ejemplo 82, y se suspendió en

323040



una emulsión que contenía 8,0 partes de acrilonitrilo, 100 partes de agua, 1,0 partes de Tween-85 y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras 18 horas en el medio de reacción, el copolímero de almidón se lavó concienzudamente con agua, produciendo un producto seco que ascendió a 71,0% (12,8 partes) del rendimiento teórico. La extracción prolongada de este copolímero con dimetilformamida indicó que el 96,7% del monómero convertido en polímero no se podía extraer.

10 EJEMPLO 87

10 partes de almidón de patata se trataron con ditiocarbonato sódico como se describe en el Ejemplo 86, e inmediatamente después se convirtieron en la sal de plomo, como se describe en el Ejemplo 82. El ditiocarbonato de almidón y plomo se añadió a una emulsión consistente en 9,3 partes de acrilato de etilo, 100 partes de agua, 0,5 partes de Tween-85 y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras 18 horas a temperatura ambiente, el copolímero de almidón se lavó bien con agua y se secó. El rendimiento de copolímero ascendió a 82,0% (15,7 partes) del teórico, del cual el 94,8% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer con acetona.

EJEMPLO 88

10 partes de almidón de patata se ditiocarbonataron como se describe en el Ejemplo 86. Este almidón sódico ditiocarbonatado se convirtió después, por metátesis, en ditiocarbonato de almidón y níquel, como se describe en el Ejemplo 82, sustituyendo el acetato de plomo 0,06 M

323040



por cloruro de níquel 0,06 M, y luego se suspendió en una emulsión acuosa consistente en 8,25 partes de estireno, 0,75 partes de acrilonitrilo, 1,5 partes de Tween-85, 100 partes de agua y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras
5 permanecer a temperatura ambiente durante 18 horas, el copolímero de almidón se separó de la mezcla de polimerización, y se lavó concienzudamente con agua. El producto seco pesó 11,4 partes, lo que representa un rendimiento del 60% sobre el teórico; el 86,8% del monómero que se había
10 convertido en polímero no se podía extraer con dimetilformamida.

EJEMPLO 89

10 partes de almidón de patata se pusieron en un vaso que contenía la solución 0,25 M de aluminato sódico suficiente para cubrir las completamente. Esta mezcla se dejó
15 permanecer a temperatura ambiente durante aproximadamente 30 min, y luego se filtró en un embudo bñchner, para separar el exceso de solución de aluminato. El almidón humedecido con aluminato sódico se puso después en un desecador a vacío en el que se había hecho el vacío, sobre disulfuro de carbono, durante aproximadamente 4 horas, antes de lavar el producto en agua y filtrar en un embudo bñchner. Inmediatamente después del lavado, el almidón ditiocarbonato se convirtió de la sal sódica en la sal de cinc, por
20 metátesis con acetato de cinc, como se describe en el Ejemplo 85, y se suspendió en una emulsión que contenía 8,25 partes de estireno, 0,75 partes de acrilonitrilo, 100 partes de agua, 1,0 partes de Tween-85 y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Después de 18 horas en el
25

323040



medio de reacción, el copolímero de almidón se lavó concien-
zadamente con agua, produciendo un producto seco que ascen-
dió al 68% (12,9 partes) sobre el rendimiento teórico. La
extracción prolongada de este copolímero con tricloroetano
5 mostró que el 85% del monómero que se había convertido en
polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 90

Se ditiocarbonataron 10 partes de almidón de pata-
ta, como se describe en el Ejemplo 89. Este almidón sódico
10 ditiocarbonatado se convirtió luego, por metátesis, en ditiocarbonato de almidón y níquel, como en el Ejemplo 88, y luego se suspendió en una emulsión consistente en 9,3 partes de acrilato de etilo, 100 partes de agua, 0,4 partes de Tween-85 y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras
15 18 horas a temperatura ambiente, el copolímero de almidón se lavó con agua y se secó. El producto copolímero ascendió a 12,1 partes, lo que representa un rendimiento del 86% sobre el teórico. La extracción prolongada del producto con acetona indicó que el 82,0% del monómero que se había
20 convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 91

10 partes de almidón de patata se pusieron en un
vaso, con el hidróxido amónico al 5% suficiente para cu-
brirlas completamente. Tras aproximadamente 30 min, se
filtró el exceso de base del ditiocarbonato de almidón,
25 en un embudo büchner, y luego se situó este último produc-
to en un desecador a vacío que contenía disulfuro de car-
bono, durante 4 horas. El producto resultante se suspen-
dió en aproximadamente 100 partes de agua, y luego se fil-

323040



tró en un embudo büchner. Tras otro lavado con agua en el embudo büchner, el almidón amónico ditiocarbonatado se convirtió por metátesis en el derivado de aluminio, como se describe en el Ejemplo 83, y se suspendió en 9,3 partes de acrilato de etilo, 100 partes de agua, 0,4 partes de Tween-85 y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras 18 horas, el almidón copolimerizado se lavó con agua y se secó. El rendimiento de producto ascendió a 13,9 partes, lo que representa un rendimiento del 72,5% sobre el teórico. La extracción prolongada en acetona indicó que el 84,7% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 92

Se pusieron en un vaso 10 partes de almidón de patata, y se añadió el carbonato sódico 0,25 M suficiente para cubrirlas completamente. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante aproximadamente 30 min, y luego se filtró en un embudo büchner.

Este almidón húmedo alcalino se situó en un desecador a vacío en el que se había hecho el vacío, sobre disulfuro de carbono. Después de aproximadamente 4 horas, el almidón ditiocarbonatado se suspendió en aproximadamente 100 partes de agua, se filtró en un embudo büchner, se lavó con agua (de 150 a 200 partes), y se convirtió inmediatamente en la sal de plomo, por metátesis, como se describe en el Ejemplo 82, y luego se suspendió en una emulsión consistente en 9,3 partes de acrilato de etilo, 100 partes --de agua, 0,5 partes de Tween-85 y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras 18 horas, el almidón copolimeri-

323040



5 zado se lavó con agua y se secó. El rendimiento de producto ascendió a 15,00 partes, lo que representa un rendimiento del 78% sobre el teórico. La extracción prolongada con acetona indicó que el 93,1% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 93

10 Se pusieron en un vaso 10 partes de almidón de patata, y se añadió la solución de bicarbonato sódico (saturada) suficiente para cubrir el almidón. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante aproximadamente 30 min, y luego se filtró en un embudo Büchner. El almidón alcalino se situó en un desecador a vacío en el que se había hecho el vacío, sobre disulfuro de carbono, durante aproximadamente 21 horas, tras lo cual se suspendió el almidón ditiocarbonatado en aproximadamente 100 partes de agua, se filtró, y se lavó concienzudamente con agua (de 150 a 200 partes). Después se dispersó el almidón ditiocarbonatado en una solución que contenía 10 partes de acrilamida, 100 partes de agua, y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. La mezcla de polimerización se ajustó a un pH de aproximadamente 4,0, con ácido clorhídrico al 10%. Tras reposar a temperatura ambiente durante 18 horas, el copolímero de almidón se separó de la mezcla de polimerización y se lavó concienzudamente con agua. El producto seco pesó 16,3 partes, lo que representa una conversión del 63,1%, de monómero a polímero que no se podía extraer.

323040



EJEMPLO 94

Se pusieron en un vaso 10 partes de almidón de patata, y se añadió el sulfuro sódico 0,625 M suficiente para cubrir el almidón. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante aproximadamente 5 min, y luego se filtró en un embudo büchner.

Este almidón húmedo alcalino se situó en un desecador a vacío en el que se había hecho el vacío, sobre disulfuro de carbono. Después de aproximadamente 4 horas, el almidón ditiocarbonatado se suspendió en aproximadamente 100 partes de agua, se filtró en un embudo büchner, se lavó con agua (de 150 a 200 partes), y se convirtió inmediatamente en la sal de cinc, por metátesis, como se describe en el Ejemplo 85, suspendiéndose luego en una emulsión consistente en 8,0 partes de acrilonitrilo, 100 partes de agua, 0,5 partes de Tween-85 y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Después de 18 horas, el almidón copolimerizado se lavó con agua y se secó. El rendimiento de producto ascendió a 13,0 partes, lo que representa un rendimiento del 72% sobre el teórico. La extracción prolongada en tricloroetano indicó que el 90% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 95

Se ditiocarbonataron 15 partes de almidón de patata, como se describe en el Ejemplo 76. Este almidón sódico ditiocarbonatado se convirtió luego, por metátesis, en ditiocarbonato ferroso de almidón, sustituyendo el acetato de plomo 0,06 M por sulfato ferroso amónico 0,06 M, como se describe en el Ejemplo 82, y luego se suspendió

323040



5 en una emulsión consistente en 12,0 partes de acrilonitri-
lo, 90 partes de agua, 0,5 partes de Tween-85 y 3,0 partes
de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras reposar a tempera-
tura ambiente durante 18 horas el almidón copolimeriza-
do se lavó con agua y se secó. El rendimiento de produc-
to ascendió a 22,2 partes, lo que representa un rendimien-
to del 82% sobre el teórico. La extracción prolongada con
dimetilformamida indicó que el 94% del monómero que se
había convertido en polímero no se podía extraer.

10 Aunque los ejemplos antes presentados se efectúan
con almidón de patata en gránulos, sin formar pasta, son
igualmente útiles los sustratos amiláceos sin formar pas-
ta, tales como almidones de trigo, maíz, arroz, y tapioca,
amilosa, amilopectina, y almidones modificados químicamen-
15 te, que contienen aún grupos hidroxilo reactivos, ya sea
directamente en las unidades de anhidroglucosa que consti-
tuyen las moléculas de almidón, o en cadenas laterales que
se presenten espontáneamente y/o que hayan sido insertadas
sintéticamente. En general, según los métodos anteriores
20 se pueden tratar todos los tipos de materiales que contien-
gan sustancias amiláceas, en cantidad de aproximadamente
2 a 100%.

EJEMPLO 96

25 10 partes de polialcohol vinílico (Elvanol 72-
60, de DuPont) se pusieron en un vaso que contenía la so-
lución 0,063 M de hidróxido sódico suficiente para cubrir-
las completamente durante 15 min, y luego se filtró en un
embudo bñchner. Este alcohol húmedo alcalino se situó
luego en una torre de secado de gases cuya salida llevaba

323040



a un depósito de mercurio, de forma que dentro de la torre de secado se podía mantener una ligera presión de gas. La parte de entrada de la torre de secado estaba conectada a una botella de sulfuro de carbonilo, y el sistema se barrió con el sulfuro de carbonilo suficiente para desplazar el aire y mantener una ligera presión en la atmósfera de sulfuro de carbonilo que quedó sobre el polialcohol vinílico húmedo alcalino. Tras un tiempo de exposición de aproximadamente 20 min al sulfuro de carbonilo, el monotiocarbonato de polialcohol vinílico se suspendió y mezcló con aproximadamente 100 partes de agua, se filtró en un embudo büchner, y se lavó en el embudo büchner con agua (de 300 a 400 partes), para separar todos los productos secundarios solubles en agua que se habían formado durante el procedimiento de monotiocarbonatación. Después de lavar, el polialcohol vinílico monotiocarbonatado húmedo se dispersó en una emulsión, previamente preparada, consistente en 8,1 partes de acrilonitrilo, 50 partes de agua, 1,0 partes de Tween-85 (un trioleato de polioxietilén-sorbitan) y 3,0 partes de peróxido de hidrógeno al 30%, y se ajustó a un pH de aproximadamente 5,0 con ácido clorhídrico al 10%. Tras reposar a temperatura ambiente (22 a 25°C) durante 18 horas, el copolímero de polialcohol vinílico se separó de la mezcla de polimerización, y se lavó concienzudamente con agua. El producto, secado en estufa, pesó 14,10 partes, lo que representa un rendimiento del 78,2% sobre el teórico. La extracción prolongada de este material con dimetilformamida indicó que el 75,7% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

14 APR 1966



323040

EJEMPLO 97

10 partes de polialcohol vínlico se monotiocar-
bonataron de la forma descrita en el Ejemplo 96. Inmediata-
mente después de lavar, el polialcohol vínlico monotiocar-
5 bonatado fué suspendido en una emulsión preparada con 9,25
partes de acrilato de etilo, 50 partes de agua, 1,0 partes
de Tween-85 y 3,0 partes de peróxido de hidrógeno al 30%,
y se ajustó a un pH de aproximadamente 5,0 con ácido clor-
hídrico al 10%. Tras 18 horas de contacto a temperatura
10 ambiente con esta emulsión, el copolímero de polialcohol
vínlico se lavó bien con agua, y se secó. El rendimiento
de copolímero ascendió a 15,8 partes, lo que representa un
rendimiento del 82,0% sobre el teórico. La extracción pro-
longada con acetona indicó que el 80,1% del monómero que se
15 había convertido en copolímero no se podía separar.

EJEMPLO 98

10 partes de polialcohol vínlico son monotiocar-
bonatadas y lavadas de la forma que se describe en el Ejem-
plo 96, y se dispersan en una solución consistente en 10,0
20 partes de acrilamida, 50 partes de agua y 3,0 partes de per-
óxido de hidrógeno al 30%, y se ajustó a un pH de aproxima-
damente 5,0 con ácido clorhídrico al 10%. Tras 18 horas a
temperatura ambiente (22 a 25°C), el producto se lavó con-
cienzudamente con agua caliente, y se secó. El rendimiento
25 de copolímero ascendió a 11,9 partes, lo que representa una
conversión del 19%, de monómero a polímero que no se podía
extraer.



323040

EJEMPLO 99

10 partes de polialcohol vinílico son monotiocar-
bonatadas y lavadas como se describe en el Ejemplo 96, y se
suspenden en una emulsión consistente en 7,9 partes de es-
5 tireno, 1,0 partes de acrilonitrilo, 2,0 partes de Tween-85,
50 partes de agua, y 3,0 partes de peróxido de hidrógeno al
30%, y se ajustan a un pH de aproximadamente 5,0, con ácido
clorhídrico al 10%. Tras reposar a temperatura ambiente
durante 18 horas, el producto se separó de la mezcla de po-
10 limerización, y se lavó concienzudamente con agua. El pro-
ducto, secado en estufa, pesó 15,4 partes, lo que represen-
ta un rendimiento del 81,6% sobre el teórico. La extrac-
ción prolongada de este material con tricloroetano indicó
que el 61,1% del monómero que se había convertido en polí-
15 mero no se podía extraer.

EJEMPLO 100

10 partes de polialcohol vinílico se monotiocar-
bonataron de la forma descrita en el Ejemplo 96. El poli-
alcohol vinílico monotiocarbonatado se lavó después concien-
20 zudamente con agua, en un embudo büchner, para separar los
productos secundarios solubles, y luego se hicieron pasar
100 partes de solución 0,06 M de acetato de plomo sobre y a
través del derivado de polialcohol vinílico, para formar por
metátesis el monotiocarbonato de plomo del polialcohol vi-
25 nílico. El producto de plomo, después de lavar con el agua
suficiente (de 150 a 200 partes) para separar el exceso de
iones plomo, se dispersó en una emulsión como la descrita
en el Ejemplo 99.

323040



Tras reposar a temperatura ambiente durante 18 horas, el copolímero se separó y se lavó bien con agua. Tras secar, el copolímero pesó 14,05 partes, lo que representa un rendimiento del 74,5% sobre el teórico. La extracción con tricloruro de etileno reveló que el 66,8% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLOS 101 a 104

10 partes de polialcohol vinílico se monotiocarbonataron y convirtieron en diversas sales de monotiocarbonato de polialcohol vinílico, por metátesis, de la forma descrita en el Ejemplo 100. Los derivados de monotiocarbonato se suspendieron durante 18 horas en diversas mezclas de polimerización, antes de ser tratados para obtener rendimientos.

A continuación se relacionan algunos de los resultados, representativos de los diversos monotiocarbonatos de polialcohol vinílico y medios de polimerización usados:

Ejemplo	Catión	Monómero	Método	Rendimiento, %	% de polímero que no se puede extraer
101	cinc	Acrilonitrilo	Ejemplo 96	70,8	61,8
102	Cobalto	Acrilato de etilo	Ejemplo 97	67,4	66,8
103	Níquel	Acrilamida	Ejemplo 98	63,5	100,0
104	Ferroso	Estireno/acrilonitrilo	Ejemplo 99	73,5	50,1

323040



EJEMPLOS 105 a 108

10 partes de polialcohol vinílico se pusieron en un vaso que contenía la solución 0,0875 M de silicato sódico suficiente para cubrirlas completamente durante 10 min, y luego se monotiocarbonataron como se describe en el Ejemplo 96. Unas sales de monotiocarbonato sódico, preparadas igual que antes, se suspendieron en cada uno de los siguientes medios de polimerización, con los resultados que se indican:

Ejemplo	Monómero	Método	Rendimiento, %	% de polímero que no se puede extraer
105	Acrilonitrilo	Ejemplo 96	84,5	83,0
106	Acrilato de etilo	Ejemplo 97	76,7	71,3
107	Acrilamida	Ejemplo 98	68,2	100,0
108	Estireno/acrilonitrilo	Ejemplo 99	79,2	58,7

EJEMPLOS 109 a 114

10 partes de polialcohol vinílico se pusieron en un vaso que contenía la solución 0,0875 M de silicato sódico suficiente para cubrirlas completamente, durante 10 min, y luego se monotiocarbonataron y convirtieron en diversas sales de monotiocarbonato de polialcohol vinílico, por metátesis, de la forma descrita en el Ejemplo 100. Los derivados de monotiocarbonato se suspendieron durante 18 horas en diversas mezclas de polimerización, antes de ser tratados para obtener rendimientos.

A continuación se indican algunos de los resultados, representativos de los derivados de monotiocarbonato

323040



de polialcohol vinílico usados, y de los medios de polimerización en que fueron suspendidos.

Ejemplo	Catión	Monómero	Método	Rendimiento, %	% de polímero que no se puede extraer	
5	109	Aluminio	Acrilonitrilo	Ejemplo 96	71,5	63,0
	110	Níquel	Acrilonitrilo	Ejemplo 96	65,0	49,9
	111	Plomo	Acrilato de etilo	Ejemplo 97	76,8	72,9
	112	Ferroso	Acrilato de etilo	Ejemplo 97	81,5	63,1
	113	Cinc	Acrilamida	Ejemplo 98	60,4	100,0
10	114	Cobalto	Estireno/ acrilonitrilo	Ejemplo 99	71,7	60,8

EJEMPLO 115

Se pusieron 5 partes de polialcohol vinílico en un vaso, y se añadió el carbonato sódico 0,25 M suficiente para cubrir el polialcohol vinílico. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante aproximadamente 30 min, y luego se filtró en un embudo büchner. Después fué monotiocarbonatado el polialcohol vinílico húmedo alcalino, como se describe en el Ejemplo 96, y fué suspendido en una solución de 5,0 partes de acrilamida, 50 partes de agua y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%, y se ajustó a un pH de aproximadamente 5,0, con ácido clorhídrico al 10%; tras 18 horas a temperatura ambiente, el producto fué lavado concienzudamente con agua caliente, y se secó. El rendimiento de

323040 14



copolímero ascendió a aproximadamente 7,53 partes, lo que representa una conversión del 50,6%, de monómero a polímero que no se podía extraer.

EJEMPLO 116

5 Se pusieron 5 partes de polialcohol vinílico en un vaso que contenía la solución de hidróxido amónico al 5% suficiente para cubrirlas completamente. La mezcla se dejó permanecer a temperatura ambiente durante aproximadamente 30 min, después se filtró en un embudo bñchner, para separar el exceso de solución de hidróxido amónico, y después se monotiocarbonató como se describe en el Ejemplo 96. Inmediatamente después de lavar, el monotiocarbonato de polialcohol vinílico se suspendió en una emulsión preparada con 4,0 partes de acrilonitrilo, 45 partes de agua, 0,5 partes de Tween-85 y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%, y se ajustó el pH a aproximadamente 5,0 con ácido clorhídrico al 10%. Después de reposar a temperatura ambiente durante 18 horas, el copolímero de polialcohol vinílico se separó de la mezcla de polimerización y se lavó concienzudamente con agua. El producto, secado en estufa, pesó 6,78 partes, lo que representa un rendimiento del 74,2% sobre el teórico. La extracción prolongada de este material con dimetilformamida indicó que el 73,1% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 117

25 Se pusieron 5 partes de polialcohol vinílico en un vaso, y se añadió la metilamina 0,25 M suficiente para cubrir al polialcohol vinílico. Se dejó reposar la mezcla

323040



a temperatura ambiente durante aproximadamente 30 min, y luego se filtró en un embudo büchner. El polialcohol vinílico húmedo se monotiocarbonató como se describe en el Ejemplo 96, y se suspendió en una emulsión consistente en 3,75 partes de estireno, 0,25 partes de acrilonitrilo, 45 partes de agua destilada, 0,5 partes de Tween-85 y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. El medio de polimerización se ajustó a un pH de aproximadamente 5,0 con ácido clorhídrico al 10%. Tras reposar a temperatura ambiente durante 18 horas, el polialcohol vinílico copolimerizado se separó de la mezcla de polimerización y se lavó concienzudamente con agua. El producto seco pesó 6,57 partes, lo que representa un rendimiento del 73,4% sobre el teórico. La extracción prolongada con tricloruro de etileno indicó que el 64,7% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 118

Se situaron 5 partes de polialcohol vinílico en el sulfuro sódico 0,0875 M suficiente para cubrir las completamente. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante aproximadamente 30 min, y luego se filtró en un embudo büchner, y se monotiocarbonató como se describe en el Ejemplo 96. Inmediatamente después de lavar, el monotiocarbonato sódico de polialcohol vinílico fué añadido a una emulsión preparada con 4,5 partes de acrilato de etilo, 45 partes de agua, 0,2 partes de Tween-85 y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. La mezcla de polimerización se ajustó a un pH de aproximadamente 5,0 con ácido clorhídrico al 10%. Tras 18 horas a temperatura ambiente, el copolímero de



alcohol vínfilico se lavó con agua y se secó. El producto copolímero ascendió a 7,05 partes, lo que representa un rendimiento del 74,0% sobre el teórico. La extracción prolongada del producto con acetona indicó que el 86,3% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 119

5 partes de polialcohol vínfilico se monotiocarbonataron como se describe en el Ejemplo 118, y se convirtieron por metátesis en monotiocarbonato de polialcohol vínfilico y cobalto, sustituyendo el acetato de plomo 0,06 M, según se describe en el Ejemplo 100, por cloruro de cobalto 0,06 M, y luego se suspendieron en una emulsión preparada con 3,75 partes de estireno, 0,25 partes de acrilonitrilo, 45 partes de agua, 0,5 partes de Tween-85 y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. La mezcla de polimerización se ajustó a un pH de aproximadamente 5,0 con ácido clorhídrico al 10%.

Tras reposar a temperatura ambiente durante 18 horas, el copolímero se separó del medio de polimerización y se lavó concienzudamente con agua. El producto, secado en estufa, pesó 6,55 partes, lo que representa un rendimiento del 72,8% sobre el teórico. La extracción prolongada de este material con tricloruro de etileno indicó que el 61,2% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 120

10 partes de hidroxietilcelulosa (Rayonier,

323040



Ethyllose F) se empaparon en una solución de hidróxido sódico al 1%, durante aproximadamente 5 min, y se monotiocarbonataron como se describe en el Ejemplo 96. Este derivado de monotiocarbonato se suspendió después en una emulsión preparada con 16,0 partes de acrilonitrilo, 80 partes de agua, 2,0 partes de ácido clorhídrico al 10%, 0,5 partes de Tween-85 y 3,0 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Después de 20 horas, la hidroxietilcelulosa copolimerizada se lavó bien con agua. El producto, secado en estufa, pesó 15,6 partes, lo que representa un rendimiento del 60,0% sobre el teórico. La extracción prolongada con dimetilformamida indicó que el 75,0% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 121

5 partes de etilcelulosa (Tipo N-10-S Hercules) se empaparon en una solución de hidróxido sódico al 0,25%, durante aproximadamente 5 min, y se monotiocarbonataron como se describe en el Ejemplo 96. Este derivado de monotiocarbonato se suspendió después en una emulsión preparada con 3,75 partes de estireno, 0,25 partes de acrilonitrilo, 20 partes de agua, 0,3 partes de Tween-85, 2 partes de ácido clorhídrico al 10% y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Después de 60 horas a temperatura ambiente, el copolímero se lavó con agua y se secó. El producto pesó 6,00 partes, lo que representa un rendimiento del 67% sobre el teórico.

EJEMPLO 122

10 partes de fibra cortada de acetato de celulosa se pusieron en un vaso que contenía 200 partes de solu-

323040

14 AB



5 ción 0,75 M de hidróxido sódico, durante aproximadamente 45
min, y luego se monotiocarbonataron como se describe en el
Ejemplo 96. La sal monotiocarbonato se suspendió en una so-
lución consistente en 10 partes de acrilamida, 90 partes de
10 5 agua, 2 partes de ácido clorhídrico al 10% y 3,0 partes de
peróxido de hidrógeno al 30%. Después de 60 horas a tempera-
tura ambiente, la celulosa copolimerizada se lavó bien con
agua y se secó. El producto pesó 7,9 partes, y resultó con-
tener 5,92% de nitrógeno, lo que indica una conversión del
24%, de monómero en polímero que no se podía extraer (2,4
partes de poliacrilamida).

EJEMPLO 123

15 5 partes de polialcohol vinílico (Air Reduction
Chemical Company, KR-30) se pusieron en un vaso que contenía
la solución 0,063 M de hidróxido sódico suficiente para cu-
brirlas completamente, durante 15 min, y luego se filtró en
un embudo büchner. El polialcohol vinílico húmedo alcalino
resultante se situó después en un desecador a vacío en el
que se había hecho el vacío, sobre disulfuro de carbono, du-
20 rante aproximadamente 2,5 horas, para formar un derivado
de ditiocarbonato del polialcohol vinílico. Este polialco-
hol vinílico ditiocarbonato se suspendió primero en aproxi-
madamente 100 partes de agua, se filtró en un embudo Büchner,
y se lavó en el embudo büchner con agua (de 300a 400 partes),
25 para separar todos los productos secundarios solubles en
agua que se habían formado durante el procedimiento de ditio-
carbonatación. Después de lavar, el polialcohol vinílico
ditiocarbonatado húmedo se suspendió en una emulsión previa-
mente preparada, consistente en 4,0 partes de acrilonitrilo,

323040



45 partes de agua, 0,2 partes de Tween-85 (un trioleato de polioxietilén-sorbitan) y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Después de reposar a temperatura ambiente (25 a 27°C) durante 18 horas, el polialcohol vinílico copolimerizado se separó de la mezcla de polimerización y se lavó concienzudamente con agua. El producto, secado en estufa, pesó 7,54 partes, lo que representa un rendimiento del 83,7% sobre el teórico. La extracción prolongada de este material con dimetilformamida indicó que el 91,3% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 124

5 partes de polialcohol vinílico se ditiocarbonataron de la forma descrita en el anterior Ejemplo 123. El polialcohol vinílico ditiocarbonatado se lavó después concienzudamente en un embudo büchner, con agua, para separar los productos secundarios solubles en agua, y luego se hicieron pasar sobre y a través del derivado de polialcohol vinílico 100 partes de solución 0,06 M de acetato de plomo, para formar por metátesis el ditiocarbonato de plomo y polialcohol vinílico. El producto de plomo, tras lavar con el agua suficiente (de 150 a 200 partes) para separar el exceso de iones plomo, se añadió a una emulsión preparada con 3,75 partes de estireno, 0,25 partes de acrilonitrilo, 45 partes de agua destilada, 0,5 partes de Tween-85 y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Después de 18 horas de contacto a temperatura ambiente con esta emulsión, el copolímero de polialcohol vinílico se lavó bien con agua y se secó. El rendimiento de copolímero ascendió a 7,55 partes, lo que representa un rendimiento del 83,0% sobre el

323040



teórico. La extracción prolongada con tricloroetano mostró que el 70% del monómero que se había convertido en polímero no se podía separar.

EJEMPLOS 125 a 130

5 5 partes de polialcohol vinílico se ditiocarbonataron y convirtieron en diversas sales de ditiocarbonato de polialcohol vinílico, por metátesis, de la forma descrita en el Ejemplo 124. Cada uno de los derivados de ditiocarbonato se suspendió durante 18 horas en una mezcla de
10 polimerización como la descrita en el Ejemplo 123, antes de ser tratada para obtener rendimiento. A continuación se tabulan algunos de los resultados, representativos de las diversas sales de ditiocarbonato de polialcohol vinílico usadas.

15	<u>Ejemplo Nº</u>	<u>Catión</u>	<u>% sobre el rendimiento teórico</u>	<u>% de copolímero que no se podía extraer</u>
	125	Aluminio	82	92
	126	Plomo	83	96
	127	Ferroso	79	99
	128	Cinc	81	87
20	129	Cobalto	73	73
	130	Níquel	67	75

EJEMPLO 131

25 5 partes de polialcohol vinílico se ditiocarbonataron de la forma descrita en el Ejemplo 123, y el ditiocarbonato sódico de polialcohol vinílico resultante se convirtió por metátesis en ditiocarbonato de polialcohol vinílico

323040



5 y aluminio, sustituyendo el acetato de plomo 0,06 M, como se ilustra en el Ejemplo 124, por acetato de aluminio 0,06 M, y se suspendió en una emulsión consistente en 5,0 partes de acrilamida, 50 partes de agua y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras 18 horas a temperatura ambiente (25 a 27°C), el producto se lavó concienzudamente con agua caliente, y se secó. El rendimiento de copolímero ascendió a 6,2 partes, lo que representa una conversión del 24%, de monómero a polímero que no se podía extraer.

10 EJEMPLO 132

5 partes de polialcohol vinílico se ditiocarbonataron como se describe en el Ejemplo 123, y el ditiocarbonato sódico de polialcohol vinílico resultante se convirtió en la sal de cinc, por metátesis con acetato de cinc 0,06 M. El derivado de cinc se suspendió en una emulsión preparada con 4,5 partes de acrilato de etilo, 45 partes de agua, 0,2 partes de Tween-85 y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras 18 horas a temperatura ambiente, el copolímero de polialcohol vinílico se lavó con agua y se secó. El producto copolímero ascendió a 7,73 partes, lo que representa un rendimiento del 81,5% sobre el teórico. La extracción prolongada del producto con acetona indicó que el 60,2% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

25 EJEMPLO 133

5 partes de polialcohol vinílico se pusieron en un vaso que contenía la solución 0,25 M de silicato sódico suficiente para cubrirlas completamente. Esta mezcla se dejó

323040

14



permanecer a temperatura ambiente durante aproximadamente 75 min, y luego se filtró en un embudo büchner, para separar el exceso de solución de silicato sódico. El polialcohol vinílico humedecido con silicato sódico se situó después en un desecador a vacío en el que se había hecho el vacío, sobre disulfuro de carbono, durante aproximadamente 75 min, antes de lavar el producto con agua y de filtrar en un embudo büchner. Inmediatamente después de lavar, el polialcohol vinílico ditiocarbonatado se convirtió de sal sódica en sal de aluminio, por metátesis con acetato de aluminio, como se describe en el Ejemplo 131, y se suspendió en una emulsión que contenía 4,0 partes de acrilonitrilo, 45 partes de agua, 0,2 partes de Tween-85 y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Después de 18 horas en el medio de reacción, el copolímero de polialcohol vinílico se lavó concienzudamente con agua, produciendo un producto seco que ascendió al 76,5% (6,88 partes) sobre el rendimiento teórico. La extracción prolongada de este copolímero con dimetilformamida indicó que el 72% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 134

Con 5 partes de polialcohol vinílico se formó el ditiocarbonato sódico, como se describe en el Ejemplo 133, e inmediatamente después se convirtió en la sal de plomo, como se describe en el Ejemplo 124. El ditiocarbonato de polialcohol vinílico y plomo se añadió a una emulsión consistente en 4,5 partes de acrilato de etilo, 45 partes de agua, 0,2 partes de Tween-85 y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Después de 18 horas a temperatura ambiente,

323040



5 el copolímero de polialcohol vinílico se lavó bien con agua, y se secó. El rendimiento de copolímero ascendió a 82,3% (7,8 partes) sobre el teórico, y el 71,2% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer con acetona.

EJEMPLO 135

10 Se ditiocarbonataron 5 partes de polialcohol vinílico, como se describe en el Ejemplo 133. Este ditiocarbonato sódico de polialcohol vinílico se convirtió después, por metátesis, en ditiocarbonato ferroso de polialcohol vinílico, sustituyendo el acetato de plomo 0,06 M, según se describe en el Ejemplo 124, por sulfato de ferroso amónico 0,06 M, y luego se suspendió en una solución consistente en 5,0 partes de acrilamida, 45 partes de agua y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Tras reposar a temperatura ambiente duran-
15 te 18 horas, el copolímero de polialcohol vinílico se separó de la mezcla de polimerización y se lavó concienzudamente con agua. El producto seco pesó 6,3 partes, lo que representa una conversión del 25,4%, de monómero a polímero que
20 no se podía extraer.

EJEMPLO 136

25 Se pusieron en un vaso 5 partes de polialcohol vinílico, con el hidróxido amónico al 5% suficiente para cubrir las completamente. Después de aproximadamente 15 min, se filtró el polialcohol vinílico, para liberarlo del exceso de solución de hidróxido amónico, en un embudo büchner, y luego se puso en un desecador a vacío, que contenía disulfuro de carbono, durante 3 horas. El producto resultante se sus-



323040

5 en 3,75 partes de estireno, 0,25 partes de acrilonitrilo, 45 partes de agua, 0,5 partes de Tween-85 y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Después de 18 horas, el polialcohol vinílico copolimerizado se lavó con agua y se secó. El rendimiento de producto ascendió a 6,95 partes, lo que representa un rendimiento del 76,5% sobre el teórico. La extracción prolongada con tricloroetano indicó que el 52,4% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

10 EJEMPLO 138

15 Se pusieron en un vaso 5 partes de polialcohol vinílico, y se añadió la solución de trietilamina al 4% suficiente para cubrir al polialcohol vinílico. Esta mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante aproximadamente 15 min, se filtró y se ditiocarbonató durante 5 horas, como se describen en el Ejemplo 137. El polialcohol vinílico ditiocarbonatado se suspendió en aproximadamente 100 partes de agua, se filtró en un embudo büchner y se lavó concienzudamente con agua (de 150 a 200 partes). Después se dispersó el producto resultante en una emulsión preparada con 4,0 partes de acrilonitrilo, 45 partes de agua, 0,2 partes de Tween-85 y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. La mezcla de polimerización se ajustó después a un pH de aproximadamente 3,0, con ácido clorhídrico al 10%. Tras reposar a temperatura ambiente durante 25 18 horas, el polialcohol vinílico copolimerizado se separó de la mezcla de polimerización, y se lavó concienzudamente con agua. El producto seco pesó 7,42 partes, lo que representa un rendimiento del 82,5% sobre el teórico. La extra

323040

14



ción prolongada con dimetilformamida indicó que el 80% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

EJEMPLO 139

5 Se pusieron en un vaso 5 partes de polialcohol vinílico (Elvanol 72-60, de DuPont) y se añadió la solución (saturada) de bicarbonato sódico suficiente para cubrir al polialcohol vinílico. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante aproximadamente 15 min, y luego se
10 filtró en un embudo Büchner. El polialcohol vinílico alcalino húmedo se situó en un desecador a vacío en el que se había hecho el vacío, sobre disulfuro de carbono, durante aproximadamente 21 horas, tras lo cual se suspendió el polialcohol vinílico ditiocarbonato en aproximadamente 100 partes
15 de agua, se filtró y se lavó concienzudamente con agua (de 150 a 200 partes). El polialcohol vinílico ditiocarbonatado se dispersó después en una emulsión que contenía 4,5 partes de acrilato de etilo, 45 partes de agua, 0,2 partes de Tween-85 y 1,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%.
20 La mezcla de polimerización se ajustó a un pH de aproximadamente 3,0 con ácido clorhídrico al 10%. Después de 18 horas, el polialcohol vinílico copolimerizado se lavó con agua y se secó. El rendimiento de producto ascendió a 7,70 partes, lo que representa un rendimiento del 81,5% sobre el
25 teórico. La extracción prolongada en acetona indicó que el 60,3% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

14 JUN 1966

323040

EJEMPLOS 140 a 143

5 partes de polialcohol vinílico se pusieron en un vaso que contenía la solución 0,25 M de aluminato sódico suficiente para cubrirlas completamente, durante 15 min, y luego se ditiocarbonataron como se describe en el Ejemplo 137. La sal de ditiocarbonato sódico se suspendió en cada uno de los siguientes medios de polimerización:

Ejemplo	Monómero	Método	% de rendimiento	% de polímero que no se puede extraer
140	Acrilato de etilo	Ejemplo 132	70	67
141	Acrilamida	Ejemplo 131	66	100
142	Acrilonitrilo	Ejemplo 123	70	83
143	Estireno/ acrilonitrilo	Ejemplo 130	70	51

EJEMPLO 144

10 partes de hidroxietilcelulosa (Rayonier, Ethylose F) se empararon en solución de hidróxido sódico al 1%, durante aproximadamente 30 min, y se ditiocarbonataron como se describe en el Ejemplo 123. El derivado ditiocarbonatado se suspendió después en una emulsión preparada con 8,0 partes de acrilonitrilo, 240 partes de agua, 0,4 partes de Tween-85 y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno (al 30%). Después de 20 horas, la hidroxietilcelulosa copolimerizada se lavó bien con agua. El producto seco ascendió a un rendimiento del 82% (14,8 partes) sobre el teórico. La extracción con dimetilformamida indicó que el 50% del monómero que se había convertido en polímero no se



323040

podía extraer.

EJEMPLO 145

5 10 partes de etilcelulosa (Hercules N-10-S) se suspendieron en una dispersión de 2 partes de disulfuro de carbono con 98 partes de solución de hidróxido sódico al 0,25%. Después de aproximadamente 2 horas, la mezcla se filtró en un embudo büchner y se lavó con agua (de 350 a 400 partes), para separar los productos solubles que se habían acumulado durante el procedimiento de ditiocarbonatación. Después del lavado con agua, la etilcelulosa ditiocarbonatada se dispersó en una emulsión consistente en 8,0 partes de acrilonitrilo, 40 partes de agua, 0,4 partes de Tween-85 y 2,5 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Después de 18 horas, la etilcelulosa copolimerizada se lavó bien con agua y se secó. El producto final pesó 13,7 partes, lo que representa un rendimiento del 76% sobre el teórico.

EJEMPLO 146

20 10 partes de hebra cortada de acetato de celulosa se pusieron en un vaso que contenía 200 partes de solución 0,75 M de hidróxido sódico, durante aproximadamente 45 min, y se ditiocarbonatado como se describe en el Ejemplo 123. El derivado ditiocarbonatado se suspendió después en una emulsión preparada con 8,0 partes de acrilonitrilo, 90 partes de agua, 0,4 partes de Tween-85 y 3,0 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Después de 20 horas, el sustrato copolimerizado se lavó bien con agua y se secó. El producto pesó 10,3 partes, y resultó contener 16,6% de nitrógeno, lo que indica una conversión del 81,5%, de monómero en po-

323040



límero (6,5 partes de poliacrilonitrilo).

La extracción de este producto con dimetilformamida mostró que el 72% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

5 EJEMPLO 147

10 10 partes de fibra de celulosa cianoetilada (5,3% de nitrógeno) se pusieron en un vaso que contenía la solución 0,25 M de hidróxido sódico suficiente para cubrir las completamente, durante 15 min, y luego se ditiocarbonataron como se describe en el Ejemplo 1. Este ditiocarbonato se suspendió después en una emulsión preparada con 8,0 partes de acrilonitrilo, 100 partes de agua, 0,5 partes de Tween-85 y 3 partes de peróxido de hidrógeno al 30%. Después de 18 horas, el producto copolimerizado se lavó con agua y se se-
15 có. En rendimiento de producto ascendió a 14,45 partes, lo que representa un rendimiento del 81,0% sobre el teórico. La extracción prolongada con dimetilformamida indicó que el 72,5% del monómero que se había convertido en polímero no se podía extraer.

20 Es inmediatamente evidente que el carácter práctico de los productos originados por la práctica de la presente invención. Unas pocas de las ventajas que se pueden conseguir con este procedimiento son la obtención de materiales de lana con propiedades nuevas y perfeccionadas, tales como propiedades modificadas de elasticidad y afeltra-
25 miento, estabilidad dimensional y resistencia a la abrasión perfeccionadas, capacidad de lubricación de la fibra mayor y permanente, y productos textiles que resisten a los insectos. En todos los casos se pueden conseguir nuevos re-



vestimiento y/o impregnaciones profundas de materiales de lana. La elección juiciosa del monómero o monómeros copolimerizados con los materiales que contienen queratina, permite obtener una variación de propiedades, tal como repulsión al agua en el caso de un copolímero hecho con metacrilato de estearilo, o algún otro éster de alcohol graso con ácido acrílico o metacrílico, o mejor absorción de agua, si el copolímero se deriva del ácido acrílico o metacrílico. Además, los copolímeros derivados del ácido acrílico o metacrílico son muy hemostáticos.

Generalmente, según los métodos anteriores se pueden tratar todos los tipos de materiales, que contengan lana u otras sustancias que contienen queratina, en magnitud del 2 al 100%. Entre ellos se incluyen mezclas tales como lana con nylon, lana con poliésteres, lana con fibras de poli-acrilonitrilo, lana con fibras de polipropileno, y mezclas de lana con otros materiales inertes.

A partir de copolímeros de almidón con acrilonitrilo, acrilatos de alcohol inferior, ácido acrílico, o mezclas de estos monómeros, se producen adhesivos con capacidades de unión perfeccionadas. Además, los copolímeros de almidón con ácido acrílico o metacrílico producen útiles polvos intercambiadores de iones, polvos hidrófilos para espolvorear, y revestimientos para papel y productos textiles. Los copolímeros de almidón con acrilamida metilolada constituyen excelentes agentes de apresto, aglutinantes para telas no tejidas, y resinas que refuerzan la resistencia del papel en mojado. Además, los copolímeros de almidón con estireno o éster acrilato de alcohol tienen aplicación como polvos hidrófugos para espolvorear, y pol-

323040



vos de moldeo. Estos usos son simplemente unos pocos ejemplos de algunos de los fines específicos a los que se pueden destinar tales copolímeros. Las personas familiarizadas con las propiedades de polímeros y copolímeros idearán por sí mismas innumerables combinaciones de monómeros, para reproducir copolímeros de almidón que tengan propiedades y usos como los antes mencionados, así como otros usos diversos.

Las personas entendidas en las propiedades de polímeros y copolímeros sintéticos idearán fácilmente por sí mismas innumerables combinaciones de monómeros y sustratos sintéticos, para obtener propiedades útiles y nuevas. A título de ejemplo, se pueden obtener fibras perfeccionadas de acetato de celulosa y polialcohol vinílico, por copolimerización de estos sustratos con monómeros tales como acrilonitrilo, diversos acrilatos de alcohol, y estireno. A partir de copolímeros del ácido acrílico o metacrílico con hidroxietilcelulosa y polialcohol vinílico se producen adhesivos con capacidad perfeccionada para unir. Los copolímeros de acetato de celulosa con acrilato de etilo son buenos agentes de unión resistentes al agua, para telas no tejidas. Los copolímeros de ácido acrílico o metacrílico de N,N-dietilaminoetilo con diversos sustratos hidroxilados sintéticos constituyen materiales útiles de intercambio de iones, catiónicos y aniónicos. Los copolímeros de estos sustratos con estireno, acrilato de butilo y acrilato de estearilo, para citar solo unos pocos, tienen aplicación como polvos de moldeo.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 15 de Febrero de 1965,

323040



bajo los números 432.825, 432.834, 432.853, 432.855, 432.902 y 432.904, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

N O T A

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

10 1.- Un procedimiento de producir un copolímero de compuestos etilénicamente no saturados polimerizables y derivados de un sustrato que consiste en materiales que contienen queratina tales como lana; materiales amiláceos que incluyen granos de almidón sin empastar y materiales que contienen almidón sin empastar; o sustancias polímeras sintéticas sustancialmente insolubles en agua que tienen
15 grupos hidroxilos reactivos, sus ésteres y éteres; caracterizado por formar un derivado de dicho sustrato, comprendiendo dicho derivado el semiester y/o semi-amida de ácido ditiocarbónico o monotiocarbónico o sal del mismo, y hacer reaccionar dicho derivado con al menos un monómero
20 no saturado etilénicamente en presencia de un iniciador de radicales libres.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el derivado es hecho

323040



reaccionar con el monómero no saturado etilénicamente en la presencia de un agente emulsionante.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el iniciador de radicales libres es un compuesto peroxídico, preferiblemente peróxido de hidrógeno, persulfato amónico, un persulfato alcalino, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno o peróxido de benzoilo.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el monómero no saturado etilénicamente hecho reaccionar con el derivado es al menos un monómero polimerizable o copolimerizable de estireno, p-clorometilestireno, p-estireno sulfonato sódico, viniltolueno, 2,5-dicloroestireno, α -metilestireno acrilamida, ácido acrílico, acrilonitrilo, N-terc-butilacrilamida, metacrilamida, N,N-metilen-bisacrilamida, N,N-dietilacrilamida, ácido metacrílico, metacrilato de t-butilaminoetilo, acrilato de N,N-dietilaminoetilo, metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, acrilato de 2-cianoetilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de decilo, metacrilato de decilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de etilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de n-laurilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de decil-octilo, metacrilato de estearilo, dimetacrilato de etilen glicol, dimetacrilato de trietilén glicol, dimetacrilato de tetraetilén glicol, dimetacrilato de polietilén glicol, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, adipato de dialilo,



maleato de dialilo, N,N-dialil melamina, ftalato de dialilo, fosfito de dialilo, fosfato de dialilo, fumarato de dialilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ácido maléico, ácido itacónico, ácido fumárico, fumarato de di-
5 n-butilo, maleato de di-n-butilo, itaconato de di-n-butilo, maleato de dietilo, metil vinil cetona, 2-metil-5-vinilpiridina, N-vinil-carbazol, 2-vinil piridina, 1-vinil-2-pirrolidona, N-vinilpirrolidona, eter de vinilo -n-butilo, eter de vinilo/isobutilo, eter de vinilo-2-cloroetilo, eter
10 de vinilo/etilo, eter de vinilo/2-etilhexilo, viniltrietoxisilano, estearato de vinilo, butirato de vinilo, acetato de vinilo, hexoato de vinil-2-etilo, propionato de vinilo, divinilbenceno o divinilsulfona.

5.- Un procedimiento según cualquiera de las
15 reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el derivado formado es una sal de amonio, amonio orgánico, sulfónico, fosfonio, arsenio, estibonio o un metal alcalino.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las
20 precedentes reivindicaciones 1a4, caracterizado por el hecho de que el derivado formado es una sal que comprende al menos un metal del Grupo I b, II a, II b, III a, III b, IV b, V b, VI b, VII b u VIII de la Tabla Periódica, Ge, Sn, Pb o Bi.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 5,
25 caracterizado por el hecho de que la sal derivada se forma inicialmente y es convertida en ácido ditiocarbónico o monotiocarbónico o en una sal diferente antes de la reacción con el monómero no saturado etilénicamente.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 7,
30

323040

14 ABR 1966



caracterizado por el hecho de que la sal derivada formada inicialmente se convierte en una sal como se define en la reivindicación 6.

5 9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el derivado es hecho reaccionar con el monómero no saturado etilénicamente en concentración de alrededor de 0,05% a 99,9% basado sobre la concentración de dicho monómero, estando dicho monómero en solución en una concentración de
10 alrededor de 1% a alrededor de 100% basado sobre la solución total, siendo dicha solución una solución acuosa, realizándose la reacción a una temperatura de aproximadamente 0° hasta aproximadamente 100° desde alrededor de 3 minutos hasta alrededor de 96 horas.

15 10.- Un procedimiento de producir un copolímero de compuestos etilénicamente no saturados polimerizables.

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

20 Esta Memoria consta de noventa y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 ABR 1966

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes