



342523

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,
A FAVOR DE CONSERVATOME INDUSTRIE, DE NACIONALIDAD
FRANCESA, RESIDENTE EN 22-24 BOULEVARD GEORGES CLEMEN-
CEAU - 92 COURBEVOIE - FRANCIA,

s o b r e

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PREPOLIMEROS
FABRICADOS POR IRRADIACION"



342523

El presente invento se refiere a un procedimiento y un dispositivo nuevo para la fabricación industrial de prepolímeros de materia polimerizable, definiéndose los productos así como, los nombres como el estado intermedio

- 5.- entre un monómero y un polímero de materia industrial. Para la comodidad de la reacción, estos productos se denominarán en el resto del presente texto, simplemente prepolímeros. El invento se refiere igualmente a los productos obtenidos por medio de dicho procedimiento y sus aplicaciones.
- 10.- A pesar de los experimentos a los cuales se entregan ciertos investigadores sobre los procesos de polimerización de las materias plásticas bajo la acción de una radiación ionizante, solamente algunos estudios mencionan los resultados de la evolución de una propiedad particular de estas materias en función de la dosis recibida pero sin tomar en consideración las especies químicas intermedias obtenidas ni concederle otro interés que el de anunciar, para explicarlas, las propiedades de los altos polímeros.
- 15.-
- 20.- Por otra parte, si algunos cuerpos que responden a la definición de los prepolímeros dada anteriormente, se encuentra actualmente comercializados para servir como cola o barnices, no se han obtenido nunca por irradiación y su estabilización ha sido asegurada por inhibidores de polimerización lo que exige, para la prosecución de la polimerización, la eventual extracción del inhibidor ya sea un calentamiento, o la adición de un acelerador de polimerización.
- 25.-
- 30.- Como resultado de un estudio sistemático de las propiedades de los prepolímeros fabricados por irradiación, el presente invento tiene por objeto un procedimiento y un dispositivo industrial nuevo para hacer adquirir a monó-



342523

meros de materias polimerizables al estado de gas, líquido, gas licuado o líquido solidificado, propiedades nuevas, cuyas características se comprenderán mejor a la luz de las explicaciones que siguen. El invento se refiere igualmente a los productos obtenidos por dicho procedimiento y sus aplicaciones.

5.- El monómero, o la combinación de monómeros, utilizado inicialmente se elige entre los compuestos químicos susceptibles de dar por irradiación polímeros aquí citados a título indicativo y no limitativo; poliacrílicos, polimetacrílicos, polistireno, politenos, poli-uretanos, poliéteres, poliésteres, polivinílicos, resinas epóxido, Teflón o productos de policondensación del cloropreno.

10.- La elaboración de los prepolímeros según el invento puede realizarse de tres formas diferentes.

15.- Según una primera forma de preparación de los prepolímeros, el monómero puro o una mezcla de monómeros polimerizables, se somete a la acción de una o varias fuentes de radiaciones ionizantes, alfa, beta, gamma o X o cualquiera otra, por ejemplo un acelerador de partículas o una fuente radioactiva, de tal forma que la polimerización sea suficientemente lenta para ser controlada. La ventaja de la forma de preparación por irradiación aquí preconizada es que, contrariamente a los procedimientos generalmente empleados, permite el control y la detención del proceso de polimerización. En efecto, el caudal de la dosis irradiante, aplicada al monómero gobierna, a una temperatura dada, la longitud de las cadenas presentes en el prepolímero mientras que la dosis total de irradiación recibida por dicho prepolímero regula la proporción del monómero restante.

20.-

25.-

30.-



342523

- Según una segunda forma de preparación de los prepolímeros, el monómero puro o la mezcla de monómeros polimerizables puede ser irradiada como anteriormente pero después de la adición de uno o varios disolventes. Este o estos últimos pueden bien jugar el papel de diluidor neutro para bajar por ejemplo la viscosidad del prepolímero, bien limitar la longitud de las cadenas y por lo tanto disminuir la viscosidad del prepolímero o aumentar la tasa de polimerización admisible para una viscosidad dada, o bien copolimerizar parcialmente con el prepolímero o finalmente injertarse parcialmente sobre el prepolímero. Debe quedar bien entendido que estas acciones pueden ser mezcladas o agrupadas de todas las formas posibles.
- 5.-
- 10.-

- Según una tercera forma de preparación de los prepolímeros se fabrica un polímero por irradiación con monómeros puros, mezclas de monómeros o de prepolímeros, se tritura el polímero obtenido y se añade en las proporciones convenientes a un monómero o mezclas de monómeros, puros o, en solución en un disolvente el cual juega uno de los papeles que más adelante se definen. Este procedimiento de fabricación, al limitar el volumen de materia tratada en el irradiador, presenta una ventaja económica segura y permite aportar radicales libres a los monómeros para provocar la polimerización parcial. En efecto, las experiencias han demostrado que los polímeros preparados por irradiación conservan radicales libres varios meses después de su polimerización.
- 15.-
- 20.-
- 25.-

- Por medio de una elección juiciosa de las condiciones de presión, temperatura o de medio ambiente por ejemplo, se pueden fabricar prepolímeros de viscosidad y
- 30.-



de tasa de polimerización dadas. Las tablas 1, 2 y 3 siguientes, ilustran a título de ejemplo, esta fabricación, la viscosidad de dá en las mismas a la temperatura ambiente y los índices de refracción a 15°C. Por tasa de polimerización se entiende: el peso de producto no volátil (bajo 20 milímetros de mercurio y 40°C) para 100 gramos de producto irradiado.

TABLA 1

	Monómero % en volú- men	Dosis de irradiación en M Rads para una intensidad de irradia- ción de 0'4 MRads/hr a 20°C	Viscosidad en decapoises a 20°C	Tasa de poli- merización en %
10.-	Estireno 85% Acriloni- trilo 15%	0'75 1'2 1'8 2'4	0'030 0'30 1'25 1'1'2	9'6 22'3 31'55 39'20
15.-	Estireno 75% Acriloni- trilo 25%	0'12 0'30 0'6 0'75 1'2 1'8 2'4	0'015 0'016 0'037 0'070 27'5 sólido sólido	0'26 2'6 8'0 16'0 38'5 // 100 // 100
20.-	Estireno 60% Acriloni- trilo 40%	0'12 0'30 0'6 0'7 1'2 1'8 2'4	0'006 0'018 0'054 0'175 sólido sólido sólido	4'1 10'0 14 17 // 100 // 100 // 100

T A B L A 2

	Monómero % en vo- lúmen	Dosis de irradiación en M Rads para una intensidad de irradia- ción de 0'2 Mrads/hr a 30°C	Índice de re- fracción de 15°C	Tasa de poli- merización en %
25.-	Metacrilato de metilo 100%	0'38 0'47 0'55 0'65	1'4172 1'4191 1'4201 1'4218	2'26 4'94 6'40 8'70



T A B L A 3

Monómero % en vo- lúmen	Dosis de irradiación en M Rads para una intensidad de irra- diación de 0'97 M Rads/hr a 20°C	Viscosidad en centipoises a 20°C	Tasa de poli- merización en %
5.- Metacrilato	1	2'2	10
de isobutilo	1'94	11'5	30'7
50%	3'9	11'4	64'4
Disolvente	4'85	29'6	76
50% (aceta- to de butilo)	5'80	52'0	84

El invento concierne igualmente a todos los pro-
10.- ductos o mezclas de productos obtenidos por este procedi-
miento, los cuales constituyen una solución de prepolímero
de viscosidad dada, estabilizada en vaso cerrado a una cierta
temperatura, producto que se puede considerar ya sea como
un polímero en solución en un monómero volátil y/o en un
15.- disolvente, ya sea como un polímero incompleto, del cual
es posible reemprender y terminar a continuación la polime-
rización.

Esta polimerización puede, en efecto, ser comple-
tada y terminada bien por la adición de otro monómero o
20.- prepolímero por copolimerización o por irradiación con ra-
diaciones ionizantes, alfa, beta, gamma , X o cualquiera
otras, o por calentamiento, ya sea por evolución espontánea
al contacto con el aire o de otro medio de favorecer la pro-
secución de la polimerización, o bien por cualquier otro
25.- medio conocido o por una combinación de estos medios.

A título de ejemplo no limitativo, en la figura
única se presenta un dispositivo de fabricación continua
por irradiación de prepolímeros puros o en solución en un
disolvente. Muestra principalmente un circuito de canali-
30.- zación en forma de lazo simple 1, que une un irradiador 2,



1967

342523

una cubeta 3, un viscosímetro 4 y una bomba 5.

- El irradiador 2 está constituido por una fuente de radiación ionizante 6, tal como por ejemplo, un acelerador de partículas o una fuente radioactiva alrededor de la cual están dispuestos a una distancia variable, serpentines o envolventes 7 en los cuales circula continuamente la materia polimerizable. Este irradiador 2 representa el papel de iniciador para la reacción de polimerización que se produce en la cubeta 3 en medio térmicamente regulado. La regulación térmica se efectúa en doble envolvente de la cubeta 3 ya sea por medio de un grupo calorífero 8, ya sea por medio de un grupo frigorífico 9. Un agitador 10 especialmente concebido para los líquidos viscosos, uniformiza la temperatura de la cubeta la cual se puede leer en el termómetro 11. La bomba de caudal regulable 5 garantiza la circulación del producto en la canalización 1 que une en circuito cerrado, al irradiador 2 la cubeta 3 y el viscosímetro 4. Permite por lo tanto el reciclo en el irradiador 2, saliendo el prepolímero puro o en solución de la cubeta 3 después de la adición 12 por medio de una bomba volumétrica 13, de nuevas cantidades de monómero puro o en solución.

- Como el reciclado del líquido se produce en continuo, la tasa de polimerización tiende a uniformizarse en el lazo 1, en el cual la viscosidad del líquido medida en el viscosímetro 4 se mantendrá muy débil para evitar toda masificación local y en particular la masificación del prepolímero sin disolvente sobre las paredes interiores del serpentín 7 del irradiador 2.

- Para controlar la tasa de polimerización, se



342523

- puede actuar sobre uno o varios elementos de la instalación tales como la masa de producto contenida en el circuito, controlada por la abertura de una de las compuertas 14 que fija el nivel de desbordamiento 15 de la cubeta 3, la
- 5.- velocidad de circulación del líquido en el lazo, regulada por el caudal de la bomba 5, el caudal de monómero inyectado en 12 mandado por la bomba 13 y la dosis de irradiación regulable con la potencia de la fuente y la distancia de esta al serpentín 7 elegido para la circulación del líquido.
- 10.- A su salida de la cubeta 3; el líquido rebosante por encima del nivel 15 se somete, por ejemplo a un enfriamiento enérgico en un cambiador 16, derivado sobre el grupo frigorífico 9 enfriamiento que detiene la reacción de polimerización.
- 15.- Dicha instalación, permitirá según se ha dicho, realizar una polimerización en masa a una tasa de polimerización muy débil inyectando monómero puro en 12. Inyectando este monómero en solución en un disolvente de fuerte G y en general no polimerizable por irradiación, se puede preparar un prepolímero cuya viscosidad pueda ser mantenida muy baja gracias a la dilución por el mencionado disolvente y el dispositivo anteriormente descrito permite acceder a cualquier tasa de polimerización.
- 20.-
- 25.- En el curso de estas preparaciones, se puede acelerar el proceso de formación de las cadenas conectando la doble envoltura de la cubeta 3 al grupo calórico 8 o por el contrario limitar el peso molecular de las cadenas formadas haciendo disminuir la temperatura de producto irradiado gracias a la ramificación del grupo frigorífico 9 sobre
- 30.- la doble envoltura de la cubeta 3. Puede ser interesante



- para conseguir la tasa de polimerización más regular posible conservando sin embargo un buen rendimiento, pasar de un serpentín 7 a otro más próximo a la fuente de medida de que la temperatura del líquido irradiado se eleva para
- 5.- compensar el aumento de la longitud de las cadenas, debido a esta elevación de la temperatura por el hecho de la exotermicidad de la reacción de polimerización. En efecto, al ser la polimerización de radicales, la masa molecular aumenta con la temperatura y disminuye con la intensidad
- 10.- de dosis.
- En la eventualidad en que se desee preparar un prepolímero puro de viscosidad más importante que la que permite el aparato precedente, se ramifica entre la salida de la cubeta 3 y el cambiador 16 otra cubeta 17 en la cual
- 15.- se prosigue la reacción de polimerización a temperatura más alta que en la cubeta 3. Esta cubeta cuyo nivel es regulado por medio de un motor 18 según las indicaciones de un viscosímetro 19 que opera sobre una pequeña cantidad de prepolímero tomada permanentemente en el interior de dicha
- 20.- cubeta. está provista de un agitador conveniente a los productos viscosos 20 y está provista de un condensador 21. El papel de este último es el de condensar el monómero volátil cuya evacuación sería perjudicial para la consecución de la polimerización. Una diferencia de temperatura entre
- 25.- las dos cubetas 3 y 17 de unos 10 a 50°C, según la naturaleza de la materia polimerizable, es suficiente para impulsar más adelante la polimerización beneficiándose de la existencia de los radicales todavía libres producidos por la irradiación.
- 30.- La solución de este polímero puede dar lugar a



342523

- una aplicación sobre cuerpos naturales o artificiales, líquidos o sólidos, porosos o no, aglomerados o no, para realizar, después de una polimerización posterior o después de la evaporación de monómero, bien un barniz superficial
- 5.- o un tinte cuando se trate de cuerpos sólidos lisos o bien si la superficie de aplicación es apropiada, una película eventualmente desprendible de propiedades interesantes dependiendo de su forma de obtención o de la naturaleza del prepolímero con el cual haya sido elaborada, por ejemplo,
- 10.- impermeabilidad al agua y al ácido nítrico 4N según una forma particular de formación en el caso de metacrilato de metilo, o bien una impregnación superficial si se trata de un material poroso.

- Hay que advertir que, por una parte, cuando se
- 15.- trata de un barniz superficial, este tiene la particularidad de no necesitar disolvente ni acelerador de polimerización, lo que no excluye el empleo de este último y que, por otra parte, dicho barniz puede ser considerado como una película protectora realizada in situ. La aplicación de este
- 20.- barniz podría ser propuesta por ejemplo para el recubrimiento superficial de paneles de partículas aglomeradas. Cuando se trata de una impregnación o de una impresión superficial de materiales porosos como por ejemplo una madera,
- 25.- la solución de prepolímero presenta sobre los monómeros una ventaja de una impregnación de débil profundidad gracias a su viscosidad. Al permitir una estabilización dimensional de la periferia del cuerpo interesado por la aplicación sobre un espesor que se determina adaptando la viscosidad del prepolímero a la porosidad del cuerpo a impregnar según
- 30.- las condiciones de presión y de duración del tratamiento



342523

utilizado, esta ventaja limita por otra parte las pérdidas de producto práctico absorbido por el corazón de la madera responsable de un aumento de densidad correspondiente y por otra parte, sobre la superficie de la madera, la evaporación del producto plástico al que se atribuye la discontinuidad de las propiedades superficiales comprobadas.

5.-

Una solución de prepolímero, aplicada sobre la superficie común a dos cuerpos diferentes, puede producir una soldadura de estos, después de una polimerización posterior o después de la evaporación del monómero. Por adición de una carga de productos pulviginos o granulosos o por combinación con un pegamento, la cola de esta manera obtenida puede permitir la fabricación de aglomerantes, hormigones, masillas o productos de moldeo nuevos.

10.-

15.-

Eventualmente, para todas estas utilizaciones, la viscosidad del prepolímero puede ser ajustada por medio de la adición de uno o varios disolventes adecuados y en particular de monómero.

20.-

Debe quedar bien entendido que el proceso de realización anteriormente descrito no presente ningún carácter limitativo y podrá ser objeto de cualquier modificación de construcción deseable sin salirse del marco de la invención.

N O T A

25.-

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

30.-

1ª.- Procedimiento para la obtención de prepolímeros fabricados por irradiación, caracterizado porque un monómero o una combinación de monómeros de materias polimerizables puros o en solución en un disolvente, se somete a la acción de una o varias fuentes de irradiaciones ionizantes



alfa, beta, gamma, X o cualquier otra, tales como por ejemplo un acelerador de partículas o una fuente radioactiva, de tal forma que la polimerización sea suficientemente lenta para ser comprobada y que la irradiación sea detenida a un estado determinado de antemano correspondiente a un estado de prepolímero industrial.

5.- 2ª.- Procedimiento para la obtención de prepolímeros fabricados por irradiación, caracterizado porque un polímero preparado por irradiación de monómeros o de prepolímeros puros o mezclados se tritura y añade en proporciones convenientes a un monómero o a una mezcla de monómeros puros o en disolución, en un disolvente, de manera que constituyen un prepolímero.

10.- 3ª.- Procedimiento para la obtención de prepolímeros fabricados por irradiación, según la reivindicación segunda, caracterizado porque uno por lo menos de los monómeros inicialmente utilizados se elige entre los compuestos químicos susceptibles de dar, por irradiación, polímeros, por ejemplo, poliacrílicos, polimetacrílicos, polistirenos, politenos, poliuretanos, polieteres, poliésteres, polivinílicos, resinas epóxido, Teflón, o productos de policondensación del cloropreno.

15.- 4ª.- Procedimiento para la obtención de prepolímeros fabricados por irradiación, según la reivindicación tercera, caracterizado porque la solución de prepolímero puede dar lugar a una aplicación sobre cuerpos naturales o artificiales, líquidos o sólidos, porosos o no, aglomerados o no, para realizar después de la polimerización o después de la evaporación del monómero, ya sea un barniz, una pintura o un tinte, cuando se trata de cuerpos sólidos, lisos o bien

20.-
25.-
30.-



342523

si la superficie de aplicación es adecuada, una película eventualmente desprendible, dotada de propiedades interesantes, dependientes de su forma de obtención o de la naturaleza del prepolímero con el cual se haya elaborado, por ejemplo impermeabilidad al agua o al ácido nítrico 4N según una forma particular de formación en el caso de metacrilato de metilo, o bien una impregnación superficial si se trata de un material poroso.

5.-
10.-
15.-
20.-
25.-
30.-

5ª.- Procedimiento para la obtención de prepolímeros fabricados por irradiación, caracterizado porque una solución de prepolímero aplicada a la superficie común a dos cuerpos diferentes puede producir entre ellos una soldadura después de una polimerización o después de la evaporación del monómero, pudiendo por adición de una carga de productos en polvo o granulosos o por combinación con un pegamento, la cola así obtenida, permitir la fabricación de aglutinantes, hormigones, masillas, o productos de moldeo nuevos.

6ª.- Procedimiento, para la obtención de prepolímeros fabricados por irradiación, según las reivindicaciones anteriores caracterizados porque la polimerización puede ser completada y terminada bien por la adición de otro monómero o prepolímero, por copolimerización, bien por irradiación con radiaciones ionizantes, alfa, beta, gamma, X o cualesquiera otra, bien por calentamiento, bien por evolución espontánea en contacto con el aire o por cualquier otro medio que favorezca la prosecución de la polimerización, o por una combinación de estos medios.

7ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PREPOLIMEROS FABRICADOS POR IRRADIACION.



342523

Según se describe en la presente memoria que consta de catorce folios mecanografiados por una sola cara y dibujos.

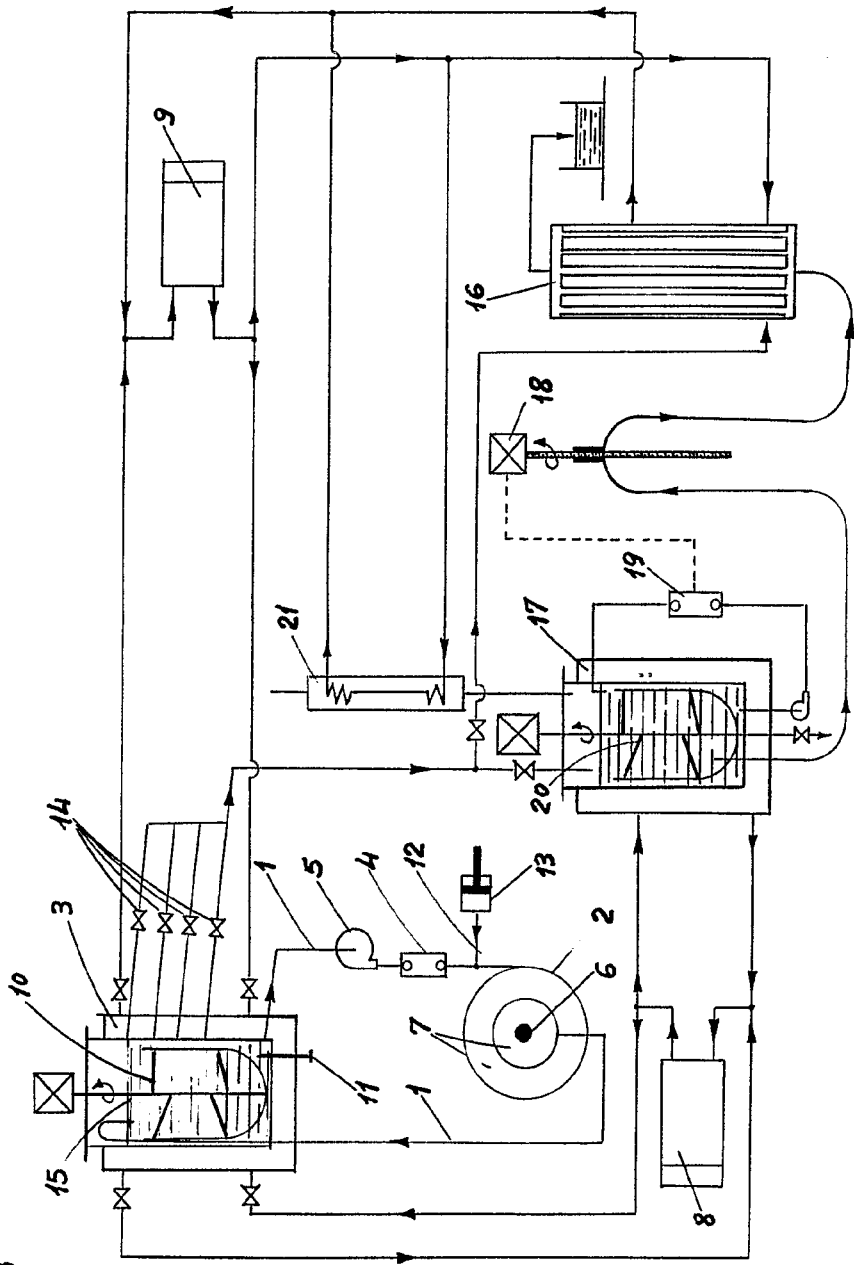
Madrid, 28 de Mayo de 1944

Francisco Javier Plaza
P. P.



342523

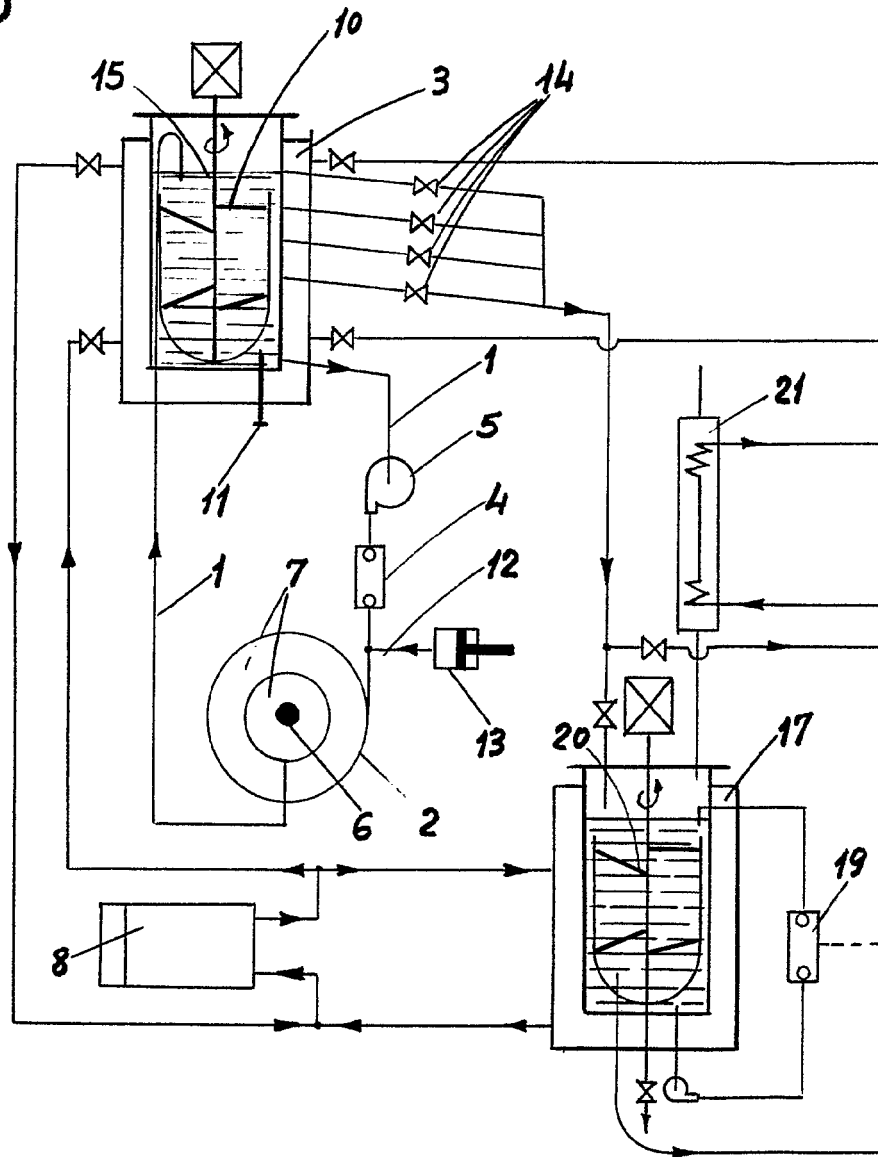
342523

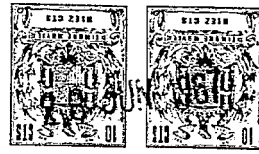


Escola Variable
Madrid: 7 8 1911

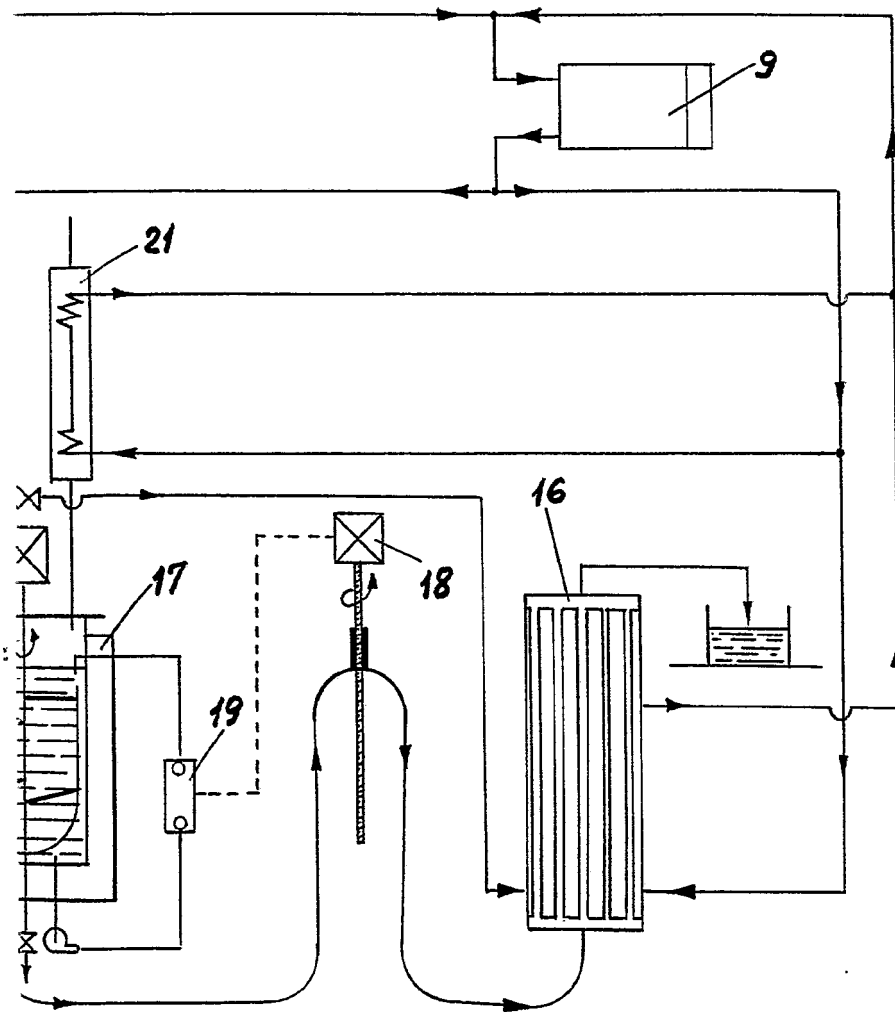


342523





342523



Escala variable
Madrid: 28 JUN 1957

[Handwritten signature]