

P.- 42.177

369638

1220 Sb
"Pfropfung im
Glasumwandlungsbereich I"



17 SEP

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION ^{INT. C.}
CLASE <u>C08</u> / <u>C08</u>
SUBCLASE <u>F</u> / <u>J</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPANA por 20 años

a nombre de INRESCOR AKTIENGESELLSCHAFT FUR INDUSTRIELLE
FORSCHUNG UND STRAHLENNUTZUNG

entidad / ~~de nacionalidad~~ suiza

con domicilio en Schorenstrasse 2, Schwerzenbach, Suiza

por: "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA POLIMERIZACION INJERTA
DA O COPOLIMERIZACION INJERTADA, INDUCIDA POR RADIACIONES
IONIZANTES RICAS EN ENERGIA, DE UNO O VARIOS COM-
PUESTOS POLIMERIZABLES" (Clase Internacional C08j)

28.8.69



17 S

Los compuestos susceptibles de polimerizarse por radicales pueden ser injertados, frecuentemente con rendimientos muy altos, mediante polimerización o copolimerización directa, inducida mediante radiaciones ionizantes ricas en energía, sobre sustancias macromoleculares, por ejemplo polietileno, polipropileno o poli(cloruro de vinilo). Por el contrario, es conocido que algunos polímeros de alto peso molecular, tales como por ejemplo poliésteres saturados y poliacrilonitrilo, sólo muestran una tendencia muy pequeña al injerto inducido por radiaciones ionizantes ricas en energía. Como el rendimiento aumenta generalmente al aumentar la temperatura, se pueden llevar a cabo en efecto, injertos sobre dichos polímeros de alto peso molecular a altas temperaturas, lo cual, sin embargo, tiene diferentes desventajas, y exige especialmente un gran gasto técnico si la presión de vapor del sistema utilizado a la temperatura de trabajo es de 1 atmósfera o mayor.

Se ha encontrado ahora que la capacidad de reacción de polímeros de alto peso molecular en la polimerización injertada o copolimerización injertada directa, inducida por radiaciones ionizantes ricas en energía, puede ser elevada considerablemente, si se trabaja en un margen de temperaturas de reacción específico para el polímero de alto peso molecular en cuestión.

Según esto, el objeto del invento es un procedimiento para mejorar la polimerización injertada o la copolimerización injertada, inducida por radiaciones ionizantes ricas en energía, de uno o más compuestos polimerizables por radicales, sobre substratos a base de

17 SEP



5 polímeros sintéticos de alto peso molecular, el cual está caracterizado porque el substrato y los compuestos polimerizables son llevados a una temperatura de reacción que se encuentra en el margen de temperaturas de transición vítrea del polímero de alto peso molecular que forma el substrato.

10 El procedimiento es apropiado en primer lugar para injertos sobre poliésteres, especialmente poli(tereftalato de etilenglicol), y además poliacrilonitrilo, poliamidas tales como, por ejemplo, polihexametilenadipamida (poliamida 66), condensados de ácido épsilon-aminocaproico (poliamida 6) o de ácido 11-aminoundecanoico (poliamida 11), y poliolefinas (por ejemplo polipropileno).

15 De acuerdo con la bibliografía, para los polímeros sintéticos de alto peso molecular más importantes existen los márgenes de temperaturas de transición vítrea citados a continuación.

20 Poliéster : 65 a 85°C (1)
Poliamida 66: 45 a 65°C (2)
Poliamida 6: 40 a 60°C (3)
Poliacrilonitrilo: 95 a 105°C (4)
(puro, no modificado)
Polipropileno: -20 a -10°C (5)

25 El procedimiento de acuerdo con el invento transcurre de modo especialmente favorable en el caso de injertos sobre poli(tereftalato de etilenglicol), que en el margen de temperaturas de transición vítrea muestra un pronunciado máximo del rendimiento de injerto. También las poliamidas y el poliacrilonitrilo mues-

30

17 SEP



5 tran un máximo pronunciado del rendimiento de injerto en el margen de sus temperaturas de transición vítrea. Para estos polímeros sintéticos de alto peso molecular se pueden escoger temperaturas de reacción entre 40 y 85°C, con lo cual se pueden simplificar esencialmente el desarrollo del trabajo técnico.

10 En el caso de otros polímeros sintéticos de alto peso molecular, tales como polipropileno, en que la reacción de injerto ya transcurre con buen rendimiento a la temperatura ambiente, en el caso de la aplicación del procedimiento según el invento se puede reducir fuertemente la dosis de radiaciones aplicada, lo cual tiene a su vez la ventaja de que se puede reducir la formación de homopolímeros y de reacciones secundarias perturbadoras.

15 Los polímeros de alto peso molecular citados pueden ser sometidos al tratamiento según el invento en forma de láminas, fibras o hilos textiles, así como estructuras planas textiles tales como tejidos de punto, tejido de telar, tejidos de malla y velos fibrosos.

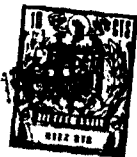
20 En calidad de radiaciones ionizantes se consideran radiaciones electromagnéticas tales como radiaciones ultravioleta, rayos X o rayos gamma, y además electrones acelerados. En calidad de manantiales de radiaciones para los rayos gamma pueden servir por ejemplo ^{60}Co ó ^{137}Cs . Los electrones acelerados pueden ser tomados por ejemplo de los aparatos de aceleración de electrones usuales, tales como los aceleradores de cascada, de Van de Graaf o lineales.

47 SEP



En calidad de compuestos polimerizables o copolimerizables por radicales se consideran los que tienen uno o varios dobles enlaces polimerizables o copolimerizables, tales como hidrocarburos eventualmente sustituidos, ácidos carboxílicos o ácidos dicarboxílicos que contienen dobles enlaces activados eventualmente sustituidos y sus ésteres, alquinos eventualmente sustituidos, ácidos alquincarboxílicos o ácidos alquindicarboxílicos así como sus ésteres, además monómeros vinílicos o alílicos, especialmente ácido itacónico, ácido malónico, ácido fumárico y sus ésteres o anhídridos; ácidos acrílicos eventualmente sustituidos por alcoholo, acroleína o acrilonitrilos; acrilamidas eventualmente sustituidas por alcoholo o sus derivados N-sustituidos; acrilatos de alcoholo, de cicloalcoholo o de arilo eventualmente sustituidos por alcoholo, acrilatos de hidroxialcoholo eventualmente sustituidos por alcoholo, de alcoholo sustituido, de cicloalcoholo o de arilo, acrilatos de dialcoholaminoalcoholo eventualmente sustituidos por alcoholo, acrilatos de disiliconalcoholo eventualmente sustituidos por alcoholo, acrilatos de epoxialcoholo; ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos superiores, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos sustituidos por alcoholo que contienen eventualmente grupos sulfónicos; éteres vinílicos tales como éteres vinílicos de alcoholo, de cicloalcoholo o de arilo eventualmente sustituidos; siliconas sustituidas por vinilo; hidrocarburos aromáticos o heterocíclicos sustituidos por vinilo; fumaratos de dialilo, maleatos de dialilo; fosfatos, fosfitos, o carbonatos sustituidos por ailo; asi

30
28.8.69



como vinilsulfonas.

Estos compuestos pueden ser utilizados solos o en mezclas. Pueden ser aplicados sobre el substrato en forma de soluciones acuosas, soluciones en disolventes orgánicos, emulsiones, suspensiones, y en ciertos casos también en fase gaseosa.

La realización del procedimiento según el invento puede tener lugar irradiando el compuesto o los compuestos polimerizables juntamente con el substrato en el margen de temperaturas de transición vítrea del último. Sin embargo, también es posible irradiar el substrato solo a una temperatura que se encuentra por debajo de su margen de temperaturas de transición vítrea, preferiblemente a la temperatura ambiente, y calentarlo a continuación, juntamente con el compuesto o compuestos polimerizables, a la temperatura de reacción. En el último caso, la irradiación del substrato y/o su caldeo conjunto con el o los compuestos polimerizables puede tener lugar bajo condiciones exentas de oxígeno.

Algunos ejemplos de realización del invento se explican con más detalle con ayuda de los dibujos. Las figuras 1, 2, 3 y 4 muestran diagramas referentes a la dependencia del rendimiento de injerto con la temperatura de reacción para diferente polímeros de alto peso molecular.

Ejemplo 1: Una tela previamente limpiada a base de hilos de poli(tereftalato de etilenglicol), 75/75 denier, no termofijada, es introducida en un recipiente de vidrio, que contiene una solución de 7,5% en peso de ácido itacónico, 7,5% en peso de acrilamida y 85% en peso



de agua. La proporción en el baño de tratamiento es de 1:40 (1 parte en peso de tela por 40 partes en peso de solución). El recipiente es cerrado, es llevado en una estufa a una temperatura de 80°C, y es mantenido durante 1 hora a esta temperatura. Después, el recipiente es sometido a la misma temperatura, durante 100 minutos, al campo de radiaciones de un manantial de rayos gamma ^{60}Co con una intensidad de $1,2 \times 10^6$ rad/hora, absorbiendo el material irradiado una dosis de 2,0 Mrad. La tela es sometida a continuación a una extracción a fondo con agua, y subsiguientemente es secada hasta peso constante y es pesada.

Si bajo las condiciones descritas se varía la temperatura de reacción entre los valores de 60 y 110°C, se obtiene un curso del aumento de peso de la tela dependiente de la temperatura, tal como se representa en la figura 1. Es chocante que el rendimiento muestre a 80°C un importante máximo, que se encuentra aproximadamente 20% más alto que el rendimiento obtenido a 110°C. A diferencia de esto, de 60 a 75°C todavía no se alcanza prácticamente ningún injerto sobre la tela.

Ejemplo 2: Una lámina de poliéster es introducida en un recipiente de vidrio, que contiene una solución de 7,5% en peso de ácido itacónico, 7,5% en peso de acrilamida y 85% en peso de agua. La proporción en el baño de tratamiento es de 1:40. El recipiente es cerrado, es llevado a una temperatura de 80°C, y después de 1 hora es sometido a la acción de un manantial de rayos gamma ^{60}Co con una intensidad de dosis de $1,2 \times 10^6$ rad/hora. Después de un tiempo de irradiación de 200 minutos

17 SEP



(dosis absorbida: 4,0 Mrad), la lámina es sometida a una extracción a fondo con agua, con el fin de eliminar todo el homopolímero formado. Las propiedades hidrófilas de la superficie de la lámina de poliéster así tratadas son mejoradas esencialmente. Dichas láminas injertadas a 80°C, así como láminas injertadas a 70 y 90°C, fueron teñidas con verde claro de alizarina GNS. Secciones de micrótomo muestran que en todos los casos está injertada sólo una delgada capa superficial. Con ello, las propiedades mecánicas no han experimentado ninguna modificación digna de mención. La tabla 1 muestra la permeabilidad de las láminas teñidas a la luz de longitud de onda 600 nm. Sorprende que la intensidad de color de la lámina injertada a 80°C sea mayor que la intensidad de color de las láminas injertadas a 70 y 90°C.

Tabla 1. Permeabilidad de láminas de poliéster teñidas para la luz de longitud de onda 600 nm.

Temperatura en el injerto en grados C	No injertado	70	80	90
Permeabilidad a la luz en porcentaje	100	98	29	75

25

30

28.8.69

Ejemplo 3: Un hilo hilado textil a base de hilos de poli(tereftalato de etilenglicol), 75 denier, es introducido en un recipiente de vidrio que contiene una solución acuosa al 15% en peso de partes iguales de ácido itacónico y de acrilamida. La proporción en el baño de tra

11 SEP.



tamiento es de 1: 200. El recipiente es cerrado, es llevado a una temperatura de 80°C, y después de 1 hora es sometido a la acción de un manantial de rayos gamma ^{60}Co con una intensidad de dosis de $1,0 \times 10^5$ rad/hora.

5 Después de 20 horas de tiempo de irradiación (dosis absorbida 2,0 Mrad) el hilo hilado es extraído a fondo con agua y es secado.

10 El hilo hilado así tratado muestra, a diferencia de un hilo no tratado sólo una limitada variación de longitud, cuando es calentado en estado seco bajo una carga constante de 0,01 g/denier, lentamente, con una velocidad de caldeo constante desde por encima de 220°C hasta 260°C. Hasta 345°C en el hilo injertado no se puede observar ninguna fusión de las fibrillas bajo el microscopio de
15 punto de fusión, mientras que un hilo hilado tratado a 70°C posee, igual que uno no tratado, un punto de fusión de 256°C. Un hilo hilado correspondientemente injertado a 90°C muestra a diferencia de ello, un intervalo de fusión de 262 a 285°C.

20 Ejemplo 4: Una tela previamente limpiada a base de hilos de poli(hexametenadipamida) es introducida en un recipiente de vidrio, que contiene una solución de 7,5% en peso de ácido itacónico, 7,5% en peso de acrilamida y 85% en peso de agua. El recipiente es cerrado, es llevado
25 a una temperatura de 50°C y es sometido durante una hora a la acción de un manantial de rayos gamma ^{60}Co con una intensidad de dosis de $1,2 \times 10^6$ rad/hora durante 50 minutos (dosis absorbida : 1 Mrad). Después, la tela es extraída a fondo con agua y es secada. En la figura 3 están
30 indicados los aumentos ponderales de la tela en porcen-



tajes para las temperaturas de 20 a 100°C. El máximo de rendimiento se encuentra en 50°C.

5 Ejemplo 5: Un tejido de punto de hilos a base de un condensado de ácido épsilon-aminocaproico (poliamida 6) con un título de 70/22 denier, es introducido en un recipiente de vidrio, que contiene una solución al 15% en peso de partes iguales de ácido itacónico y acrilamida. El recipiente es cerrado, es llevado a una temperatura de 40°C y también es sometido durante una hora a la acción de un manantial de rayos gamma ^{60}Co con una intensidad de dosis de $1,2 \times 10^6$ rad/hora durante 50 minutos (dosis absorbida 1 Mrad). Después de esto, la tela es extraída a fondo con agua y secada. En la figura 2 están indicados los aumentos ponderales de la tela en porcentaje, para temperaturas entre 20 y 100°C. El máximo de rendimiento se encuentra en 40°C.

10

15

20 Ejemplo 6: Una tela previamente limpiada a base de hilos de poli(hexametilenadipamida) es conducida, humedecida con agua (absorción de agua aproximadamente 400%) a 20°C, con una velocidad de 2,4 cm/segundo bajo un acelerador de electrones de 400 KeV, cuya intensidad de radiación es de 0,2 mAmp/cm. A continuación, la tela llega a una solución de 7,5/7,5% en peso de ácido itacónico/acrilamida, que es mantenida a 50°C. Después de un tiempo de reacción de 15 minutos, se lava a fondo con agua caliente. La tabla 3 muestra el aumento ponderal de la tela en comparación con las telas que estaban a 25°C y 75°C después de la irradiación en la solución de monómeros.

25

17 SEP.



Tabla 3.- Aumentos ponderales de muestras de poliamida 6.6, injertadas por irradiación de electrones y subsiguiente reacción.

5

Temperatura de la solución de monómeros, en °C	25	50	75
Aumento ponderal en porcentaje	1,4	14,5	7,5

10

Ejemplo 7: Una tela de batista previamente limpiada a base de hilos de poliacrilonitrilo modificado es introducida en un recipiente de vidrio, que contiene una solución acuosa al 15% en peso de partes iguales de ácido itacónico y de acrilamida. El recipiente es cerrado, es llevado a una temperatura de 70°C y a continuación es sometido durante 50 minutos al campo de radiaciones de un manantial de rayos gamma ^{60}Co (Intensidad de dosis $1,2 \times 10^6$ rad/hora) (dosis absorbida: 1 Mrad.) La tela es extraída a continuación a fondo en agua y es secada. El aumento ponderal de la tela es de 13%.

20

Si se varía la temperatura de reacción entre los valores de 50 y 120°C, se obtiene un transcurso del peso de la tela tal como se representa en la figura 4. Como el margen de temperaturas de transición vítrea del poliacrilonitrilo modificado se encuentra algo más bajo el de poliacrilonitrilo no modificado puro, también se obtiene el máximo del rendimiento de injerto a una temperatura algo más baja, a saber a 70°C.

25

30

Ejemplo 8: Una tela previamente limpiada

28.8.69

17 SEP



de hilos de poli(tereftalato de etilenglicol) 75/75 denier
es sometida en un recipiente de vidrio cerrado, en pre-
sencia de una solución acuosa, que contiene 2,4% en peso de
ácido itacónico y 10% en peso de 4-vinil-piridina recién-
5 temente destilada a 80°C, durante 100 minutos, al campo de
radiaciones de un manantial de rayos gamma ^{60}Co (intensi-
dad de dosis : $1,2 \times 10^6$ rad/hora) (dosis absorbida 2
Mrad.). A continuación, tiene lugar una extracción a
fondo con agua. El aumento ponderal de la tela asciende
10 a 26%, en comparación con 4,0, 17 ó 15% en el caso de tem-
peraturas de irradiación de 70, 90 ó 100°C. Por cuater-
nización con sulfato de dimetilo se puede reducir consi-
derablemente la resistencia superficial eléctrica.

Ejemplo 9: Una tela previamente limpiada
15 de hilos de polipropileno es introducida en una solución
de estireno/cloroformo (proporción ponderal 1:1), es
enfriada a -15°C, y es sometida a esta temperatura duran-
te 100 minutos al campo de un manantial de rayos gamma
 ^{60}Co , que posee una intensidad de $1,2 \times 10^6$ rad/hora
20 (dosis absorbida 2,0 Mrad). La tela es extraída a con-
tinuación durante 24 horas en tolueno y es secada. Muestra
un aumento ponderal de 8,4%. A temperaturas de -30, -20,
-15 y -10°C se obtienen rendimientos de 5,2, 7,1, 8,5 y
2,0%. De esto se desprende que a -15°C aparece un máximo
25 del rendimiento.

17 SEP



- 1) I. Goodman, J. A. Rhys - Polyesters Vol. I, The
Plastics Institute (1965).
U. Bianchi - Double Liaison 126. 177, (1966)
- 5 P.V. Papero, R. C. Winckelhofer, M.J. Oswald - Rubber
Chem. Technol., 38 No. 4, 999-1006 (1965)
- 2) R. F. Boyer, R.S. Spencer - J. Appl. Phys. 15, 398 (1944)
L.B. Morgan J. Appl. Chem. 4, 160 (1954)
10 R. F. Boyer J. Appl. Phys. 25, 825 (1954)
- 3) W. H. Charch, W. W. Moseley Jr. - Text. Res. J. 29,
525 - 535 (1959)
L. E. Nielsen, Mechanical Properties of Polymers, New
York.
Reinhold Publ., p. 21 (1962)
- 15 P. V. Papero, R. C. Winckelhofer, M. J. Oswald - Rubber
Chem.
Technol., 38, No. 4, 999-1006 (1965)
- 20 4) Encyclopedia of Polymer Science and Technology Vol, 7,
p. 461 (1967)
I. Goodman, - The Royal Inst. of Chemistry, Lecture
Series No.
3, p. 47 (1967)
- 25 Encyclopedia of Polymer Science and Technology Vol, 7
p. 461 (1967)
P.V. Papero, R.C. Winckelhofer, M.J. Oswald - Rubber
Chem.
Technol. 38 No. 4, 999-1006 (1965)
- 30 L.J. Forrestal. W.H. Hodgeson - J. Polymer
Sci. A - 2, 1275 (1964)

28.8.69



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suiza, el día 27 de Agosto de 1.968, bajo el Nº 12837/68, CO8f se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

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

1.- Procedimiento para mejorar la polimerización injertada o copolimerización injertada inducida por radiaciones ionizantes ricas en energía, de uno o varios compuestos polimerizables por radicales, sobre substratos a base de polímeros sintéticos de alto peso molecular, caracterizado porque el substrato y el compuesto o compuestos polimerizables son llevados a una temperatura de reacción que se encuentra en el margen de temperaturas de transición vítrea del polímero de alto peso molecular que forma el substrato.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el o los compuestos polimerizables son irradiados juntamente con el substrato en el margen de temperaturas de transición vítrea del último.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el substrato es irradiado a una temperatura que se encuentra por debajo de su margen de temperaturas de transición vítrea, preferiblemente a la temperatura ambiente, y a continuación es calentado a la

28.8.69

77 SEP 1



temperatura de reacción juntamente con el o los compuestos polimerizables.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la irradiación del sustrato y/o su caldeo conjunto con el o los compuestos polimerizables tiene lugar en condiciones exentas de oxígeno.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en calidad de compuestos polimerizables por radicales se utilizan los que tienen uno o varios dobles enlaces polimerizables o copolimerizables.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 y la reivindicación 5, caracterizado porque el o los compuestos polimerizables son aplicados en forma de soluciones acuosas.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el caso de utilizar sustratos a base de poliésteres, poliamidas y poliacrilonitrilo modificado se escoge una temperatura de reacción dentro del margen entre 40 y 85°C.

25 8.- Procedimiento para mejorar la polimerización injertada o copolimerización injertada, inducida por radiaciones ionizantes ricas en energía, de uno o varios compuestos polimerizables.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan

28.8.69



975

y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria contas de dieciseis hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 SEP. 1969

5

P.A.

Alberto de Elzaburu

- Poder

28.8.69 f.b.

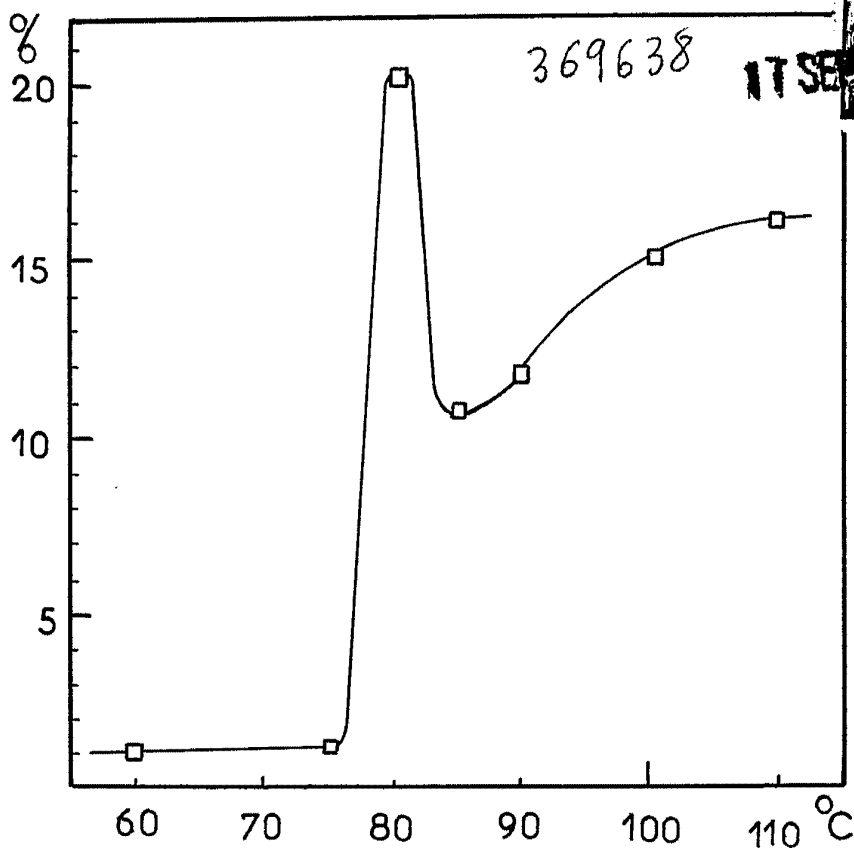


FIG.1

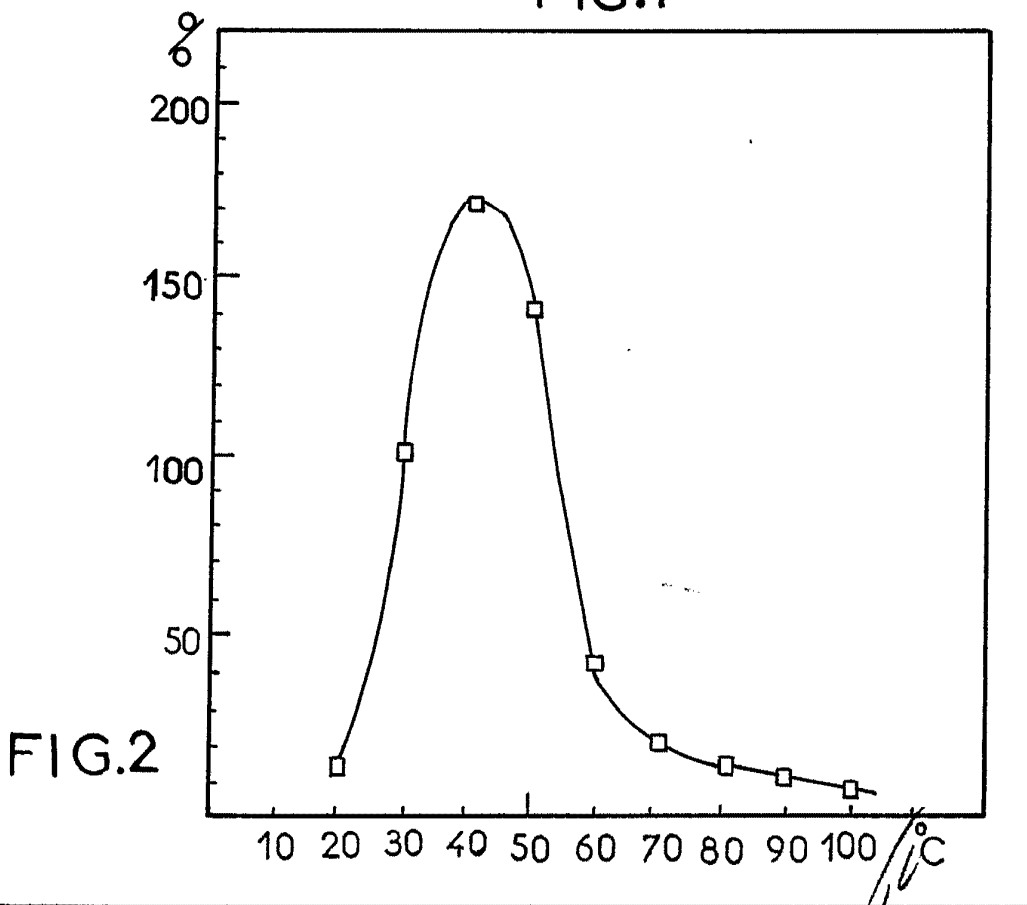


FIG.2

Alberto de Elizaburu
Por Poder



369638

17 SEP.

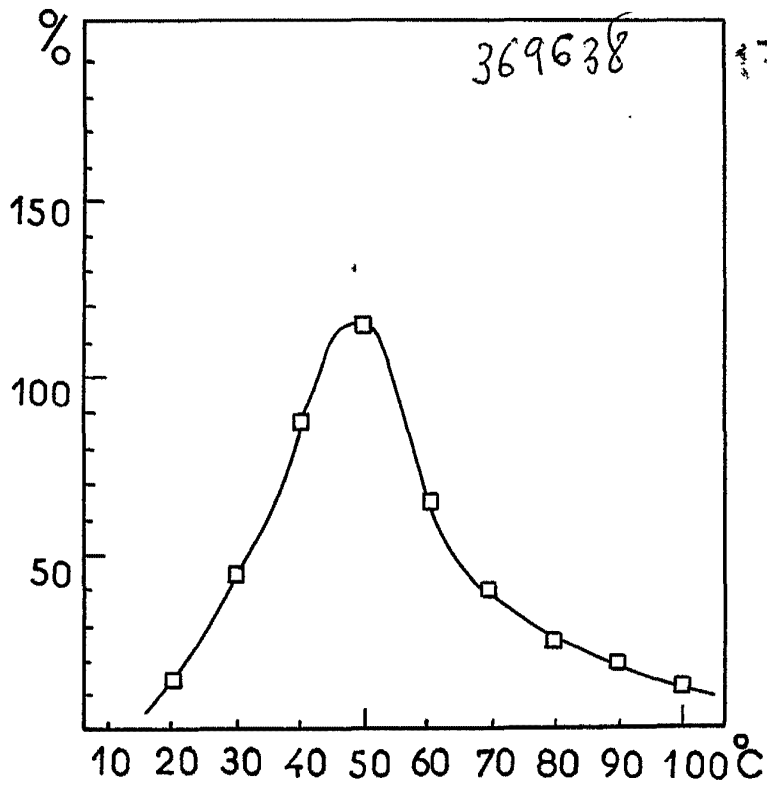


FIG. 3

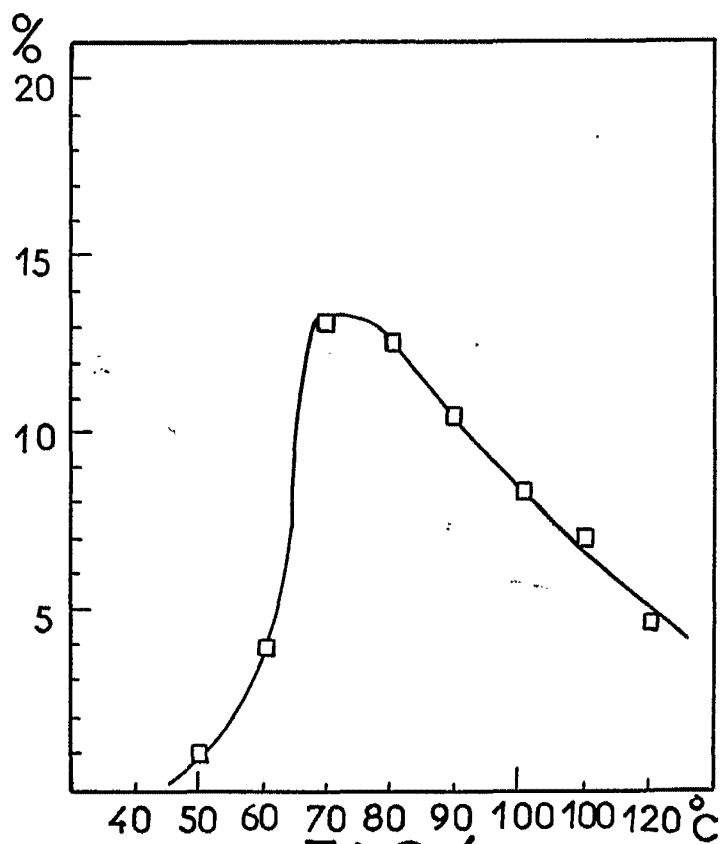


FIG. 4

Alberto de Elzabura
Por Poder *[Signature]*