

407412



P.- 52.220

Case 1278 (N)

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED

entidad checoeslovaca

con domicilio en No. 3 Narodni, Praga 1, Checoeslovaquia

por: "METODO PARA EL TRATAMIENTO DE SUPERFICIES DE ARTICULOS
FORMADOS A PARTIR DE POLIMEROS QUE CONTIENEN GRUPOS HI
DROXILO LIBRES O ENLACADOS"

(Clase Internacional C23f)

ANULADO
**PROHIBIDA LA CONSULTA
Y LA EXPEDICION DE
COPIAS Y CERTIFICACIONES**

4.11.72

- 1 -



La presente invención se refiere a un método para modificar las superficies de artículos formados a partir de polímeros que contienen grupos hidroxilo libres o bloqueados. Más en particular, la invención se refiere a un método para modificar las superficies de artículos formados a partir de polímeros que contienen grupos hidroxilo libres o bloqueados, de manera que se aumente la naturaleza hidrófila de los mismos, y a los artículos así obtenidos.

Los polímeros hidrófilos que contienen grupos hidroxilo, ya sea en sus cadenas principales o secundarias, han alcanzado considerable importancia práctica, particularmente en los casos en que su tendencia a experimentar hinchamiento en agua ha sido reducida por la naturaleza química atribuible a las cadenas, hasta el punto que aún permite la consecución de las propiedades mecánicas deseadas. Esta técnica para reducir el hinchamiento en agua ha sido utilizada ventajosamente, por ejemplo, en relación con los polímeros de metacrilato de glicol. Tales polímeros, incluso cuando solo están ligeramente reticulados, no se hinchan por exposición al agua por encima de aproximadamente 45 por ciento en volumen de agua, concentración que corresponde a la concentración de plastificantes en polímeros ablandados que



poseen buenas propiedades mecánicas.

Para diversas aplicaciones del tipo de polímeros antes mencionado, tal como, por ejemplo, en su uso como materiales biomédicos, se conseguiría un perfeccionamiento en su interacción con el tejido vivo que los rodea si su carácter hidrófilo pudiera ser aumentado, pero sin detrimento resultante alguno para sus propiedades mecánicas. Este estado solo podía ser obtenido hasta ahora por aplicación de una capa superficial de material muy hidrófilo sobre la estructura polímera subyacente, estando adaptadas ambas capas, de base y superficial, lo más posible al fin único de la requerida interacción con el medio en que se ha de mantener el artículo. Así, se requiere que la base tenga un hinchamiento relativamente bajo, y sea por tanto de un material mecánicamente resistente, y la capa de cubierta de un material menos resistente, más fácilmente hinchable. Sin embargo, para evitar cualesquiera propiedades mecánicas desfavorables debidas a tales capas de cubierta, estas han de ser de naturaleza muy delgada, y desde luego se han de tomar medidas para que se adhieran perfectamente a la base.

Los experimentos que se han efectuado hasta este momento en relación con esto han implica-



do la aplicación de las capas muy hidrófilas a los materiales de base mediante polímeros lineales solubles, y particularmente mediante soluciones de polímeros de metacrilato de glicol lineales no reticulados. Sin embargo, la adhesión de las películas preparadas de esta manera ha resultado ser muy insatisfactoria. Han resultado algo más aceptables las propuestas en que se ha sugerido injertar químicamente los polímeros hidrófilos sobre radicales libres, creados químicamente o por radiación sobre la superficie del artículo polímero. Sin embargo, este último método no ha tenido éxito consistentemente, sino solo cuando se ha incurrido en considerable esfuerzo y gasto, ya que es casi imposible preparar la capa delgada de polímero lineal, y además la estructura de la base es dañada con el injerto, debido a la penetración de las nuevas cadenas a través de ella en la polimerización del monómero fuertemente hidrófilo, de manera que el hinchamiento subsiguiente no solo tiene lugar en la superficie, sino en el interior en magnitud considerable.

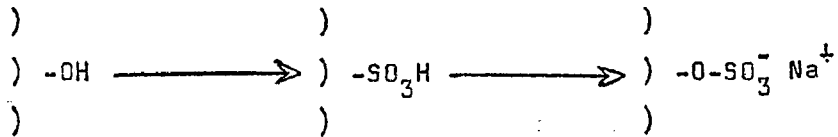
Según la presente invención, se ha hallado ahora que se pueden formar capas sustancialmente hidrófilas en la superficie de polímeros menos hidrófilos, no por aplicación de una capa adicional, sino



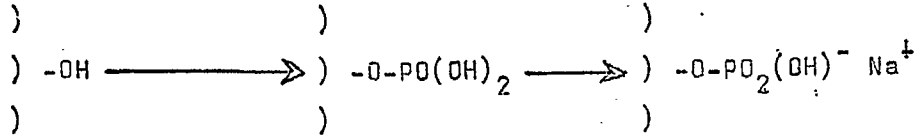
por una conversión química de la superficie del polímero de base, efectuada solo hasta una profundidad relativamente pequeña.

Además, según la invención, se ha hallado que la formación de tal superficie hidrófila puede ser conseguida formando nuevos grupos muy hidrófilos sobre la cadena polímera ya existente que inicialmente contiene funciones alcohólicas, y particularmente esterificando tales grupos alcohólicos con ácido sulfúrico o fosfórico, convirtiendo así las funciones alcohol a funciones de hidrógenoésteres que luego pueden ser neutralizadas formando las correspondiente sales alcalinas o de otro metal, o de onio, como sigue:

15



20



25

La estabilidad de los ésteres primarios de



ácido sulfúrico o fosfórico es enteramente adecuada incluso para aplicación a largo plazo en medio acuoso, excepto en el caso de presencia de ácidos minerales (por ejemplo HCl 1 N), en que el ácido sulfúrico y fosfórico con uniones éster son rápidamente escindidos.

La sustitución, es decir, reacción de adición, antes expuesta puede ser efectuada con cualquier agente usual utilizado para la sulfonación o fosforilación directa o indirecta de grupos alcohol. Entre los agentes que han resultado ser especialmente adecuados se incluyen aquellos que tienen una velocidad de conversión química que es alta en relación a la velocidad de su difusión en la superficie. En tales casos se obtienen capas superficiales muy finas y muy convertidas químicamente, con solo una corta exposición de la superficie a la acción del agente. El trióxido de azufre y el poliácido fosfórico son ilustrativos de agentes particularmente preferidos para este fin. En particular, el primero tiene como resultado la preparación de capas superhidrófilas que tienen un espesor de solo 1 micra y que, sorprendentemente, producen un cambio en las propiedades de superficie del gel hidrófilo de poli(metacrilato de glicol), sin cambiar en modo alguno sus propiedades mecánicas ni



1972

dañar la estructura microscópica de la superficie en forma alguna.

5 El procedimiento de la invención puede ser empleado ventajosamente, por ejemplo en la superhidrofilización de lentillas de contacto hidrófilas suaves. Este tratamiento tiene como resultado que se obtenga un superior deslizamiento, es decir, movimiento de la lente a lo largo de la córnea. Este movimiento influye favorablemente en
10 la tolerancia y no irritabilidad de la lentilla. La considerable suavidad de la capa superhidrófila también es ventajosa en relación con esto.

15 Si el agente que es elegido para su uso actúa hinchando al material de la base, tal como, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido fluorosulfúrico concentrados, mezclas de ácido ortofosfórico y pentóxido de fósforo o soluciones en dioxano de trióxido de azufre, se forman capas más profundas, ascendiendo por ejemplo a varias décimas de milímetro de
20 espesor. Estas capas algo más gruesas son adecuadas para otras aplicaciones específicas, debido a la transición continua desde la capa superficial hidrofilizada al máximo hasta el material original inalterado. De esta manera se consigue una adhesión sustancialmente perfecta, dado que las tensiones internas
25



que se originan en las transiciones entre capas de diferente capacidad de hinchamiento están distribuidas uniformemente por la totalidad del volumen de la capa modificada.

5 Las capas que se consiguen según la presente invención difieren expresamente de una estratificación de dos materiales diferentes, tal como se enseña en la técnica, en que en esta última las tensiones están concentradas en la proximidad del límite entre las capas.

10 El método según la invención está particularmente adaptado a su uso en el caso de que se requiera un deslizamiento perfeccionado de los artículos, es decir, un frotamiento reducido, tal como, por ejemplo, en lentillas de contacto, catéteres, suturas quirúrgicas, y en cualquier aplicación en que se haya de evitar daño a un tejido vivo o una membrana mucosa.

15 Los siguientes ejemplos son ilustraciones adicionales de la invención, y se entenderá que la invención no está limitada a ellos.

Ejemplo 1

25 Se fabricó una lentilla de contacto por



mecanización mecánica usual de una pieza bruta formada por un material que comprende un copolímero preparado por polimerización de 12 partes en peso de metacrilato de butilo, 87,7 partes en peso de metacrilato de hidroxietilo, y 0,3 partes en peso de dimetacrilato de etilo. Trás un pulido final para proporcionar la calidad óptica deseada y la forma precisa de los bordes, la porción central del área convexa de la lentilla fue cubierta de parafina, de manera tal que quedó sin cubrir un borde que tenía una anchura de 1 mm. Después, la lentilla fue unida por su porción central, cubierta de parafina, a una varilla de vidrio, y mediante esta varilla fue sumergida durante 45 segundos en un recipiente cuya atmósfera estaba en equilibrio con ácido sulfúrico fumante que contenía 60% de trióxido de azufre. Tras esta exposición, la lentilla fue aclarada con agua, liberada de la parafina por tratamiento con tolueno, y equilibrada en una solución de bicarbonato sódico al 1%. Luego pudo ser insertada y usada como cualquier otra lentilla de contacto usualmente disponible, pero tiene la ventaja de tener un movimiento sustancialmente exento de frotamiento y de otras interrupciones, en el área de la lentilla que entra en contacto con la córnea del ojo. Deliberadamente, la



superficie de la porción frontal de la lentilla no se somete a sulfonación, ya que una mejora de su movimiento de deslizamiento haría más difícil retirar la lentilla.

5

Ejemplo 2

El tubo catéter fue fabricado por un método conocido de moldeo centrífugo, a partir de poli(metacrilato de hidroxistilo) ligeramente reticulado. El catéter fue revestido en estado seco, en su superficie exterior, con una mezcla siruposa de ácido polifosfórico, que había sido preparada a partir de 3 - 5 partes de pentóxido de fósforo y 1 - 2 partes de ácido ortofosfórico. El catéter así revestido fue sumergido luego en un baño de hexano da ebullición, durante 3 minutos. Luego se aclaró el catéter con agua, y se almacenó en solución salina fisiológica diluída con la mitad de su volumen de bicarbonato acuoso al 1%. El catéter puede ser usado directamente después de la esterilización del mismo.

25

Ejemplo 3

El exterior de un barco fue revestido se-



gún métodos conocidos, usando un barniz de poli(meta-
crilato de hidroxietilo). Luego se curó el revesti-
miento con dicromato potásico disuelto en barniz. Des-
pués, el revestimiento fue sulfonado en su superficie
5 desplazando un recipiente al que se suministraba aire
seco en circulación, saturado con una mezcla de vapo-
res de trióxido de azufre correspondiente a ácido sul-
fúrico fumante caliente (30°C) y 60% de SO₃ libre, so-
bre el área revestida. La exposición del revestimien-
10 to a los vapores ascendió por término medio de 30 a
60 segundos. Como resultado, la resistencia de frotam-
iento hidrodinámica del barco fue reducida aún más
por el fuerte hinchamiento de la capa superficial.

15

Ejemplo 4

Una hoja de diacetato de celulosa, de
1 mm de espesor, fue expuesta durante 5 minutos a los
vapores de trióxido de azufre (oleum por encima del
20 60%), y luego fue enjuagada sucesivamente con agua,
solución acuosa de carbonato sódico al 2%, y de nuevo
con agua. Tras secar, la hoja fue pulida usando un pol-
vo abrasivo fino para el pulido, hasta que se resta-
bleció la calidad óptica original. El material resultan-
25 te estaba especialmente adaptado para transformarlo en



gafas para esquiadores y similares, y produjo gafas que no experimentaron condensación al ser expuestas a temperaturas más altas tras temperaturas considerablemente menores.

5

Ejemplo 5

Una hoja de triacetato de celulosa fue empapada durante 2 horas en metóxido sódico metanólico al 5%, lavada con agua y secada. La hoja fue expuesta luego a vapores de trióxido de azufre, y luego fue tratada como se describe en el Ejemplo 4. Se obtuvo así un producto que tiene propiedades similares contra la condensación.

15

Ejemplo 6

Una hoja de celulosa regenerada, manufacturada según el procedimiento de la viscosa, fue conducida continuamente por una cámara en la que se introdujo aire que contenía trióxido de azufre que tenía una presión parcial de 0,05 - 0,3 atm. La entrada y salidas de la cámara para la hoja fueron cerradas herméticamente mediante película elástica de polietrafluoroetileno). La velocidad de movimiento de la

25



hoja fue ajustada para proporcionar una exposición de la hoja en la cámara de aproximadamente 30 a 100 segundos. El tratamiento final se consiguió por neutralización de la hoja en vapor de amoníaco. La hidrofili-
5 zación superficial proporcionó una capacidad de humedecimiento sustancialmente perfecta, y suprimió la adhesión de otras sustancias a ella en medio acuoso, lo que es considerablemente ventajoso para diversas aplicaciones, por ejemplo en el emba-
10 laje de alimentos.

Ejemplo 7

Se enrolló fibra de rayón viscosa seca en una cámara herméticamente cerrada, que contenía oleum al 20% en su porción del fondo. La exposición de la fibra al oleum ascendió de 2 a 20 segundos. Luego se neutralizó la fibra con solución diluída de sosa, y se secó. Tenía una afinidad aumentada
15 para los colorantes básicos, y desprendía fácilmente la suciedad al ser lavada de manera usual.
20

Ejemplo 8

25. Se estiró a través de un baño de oleum



72

al 20% una hoja delgada hecha de un copolímero de etileno y 10% de acetato de vinilo, habiendo sido escindidos los grupos acetilo por los métodos usuales. Este tratamiento tuvo como resultado la modificación
5 ventajosa de las propiedades antiestáticas y cohesivas de la hoja.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Checoslovaquia, el 8 de Octubre de 1971, bajo el Nº PV 7114/71 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.
10

15

REIVINDICACIONES

20 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:

25 1. Método para el tratamiento de superficies de artículos formados a partir de polímeros que



5 contienen grupos hidroxilo libres o bloqueados, del tipo alcohol, en la cadena principal del polímero, que comprende someter al menos una porción de la superficie de tal artículo a la acción de un agente de sulfonación o fosforilación.

2. Método según la reivindicación 1, donde el agente de sulfonación es ácido sulfúrico al 60 - 100%.

10 3. Método según la reivindicación 1, donde el agente de sulfonación es ácido sulfúrico fumante.

4. Método según la reivindicación 1, donde el agente de sulfonación es trióxido de azufre gaseoso.

15 5. Método según la reivindicación 4, donde el agente de sulfonación es trióxido de azufre gaseoso mezclado con un gas inerte seco.

20 6. Método según la reivindicación 4, donde el agente de sulfonación es trióxido de azufre gaseoso disuelto en un disolvente orgánico.

7. Método según la reivindicación 6, donde dicho disolvente es tetraclorometano o dioxano.

25 8. Método según la reivindicación 1, donde dicho agente de sulfonación es ácido clorosul-



1972

fúrico o fluorosulfúrico.

9. Método según la reivindicación 1, donde dicho agente de fosforilación es ácido polifosfórico.

5 10. Método según la reivindicación 9, donde dicho ácido polifosfórico es preparado a partir de ácido ortofosfórico y pentóxido de fósforo.

10 11. Método según la reivindicación 1, donde dicho agente de fosforilación es tricloruro de fosforilo.

12. Método según la reivindicación 11, donde la superficie de dicho artículo ha sido impregnada con una amina terciaria.

15 13. Método según la reivindicación 12, donde la superficie de dicho artículo ha sido impregnada con piridina.

20 14. Método según la reivindicación 1, donde dichos grupos hidroxilo bloqueados son grupos hidroxilo bloqueados con acilo, que comprende la etapa adicional de someter la superficie a la acción de una base o ácido fuertes, para limpiar dichos grupos acilo, antes de dicho tratamiento con dicho agente de sulfonación o fosforilación.

25 15. Método para el tratamiento de superficies de artículos formados a partir de polímeros

- 8 NOV 1972

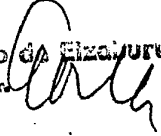


que contienen grupos hidroxilo libres o bloqueados.

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

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

Madrid, - 8 NOV. 1972
P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poderes 

4.11.72
EAS.-