

25 FEB. 1975

433703

P.- 59.434

File F22340-
Spain

Int. Cl. : 08F

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en ESPAÑA

por VEINTE años

A nombre de CPC INTERNATIONAL INC.

entidad norteamericana

establecida en International Plaza, Englewood Cliffs,
N. J. 07632, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COPOLIMERO DE
INJERTO"

(Clase Internacional 08f)

19 OCT. 1976

17-2-75
CONCEDIDA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

(a) Presentación de la Invención

5 La presente invención se refiere a copolímeros de injerto termoplásticos hidrófilos auto-curados separados por fases y unidos químicamente y a su preparación. Los copolímeros hidrófilos tienen una resistencia en húmedo satisfactoria, que los hace útiles en diversas aplicaciones, en particular en el campo de la biomedicina, p.ej., lentes de contacto y órganos artificiales.

10

(b) Descripción de la Técnica Anterior

15 Se han realizado investigaciones y progresos considerables con vistas a la obtención de polímeros hidrófilos que tengan suficiente resistencia en húmedo para hacerlos sustancialmente insolubles en agua. Por ejemplo, un tipo de polímero hidrófilo que tiene resistencia en húmedo mejorada ha sido descrito en las Patentes de los EE.UU. Nº 2.976.576 y Nº 3.220.960, concedidas a Otto Wichterle y otros y M.F. Refojo y otros, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 9, páginas 2425-2435 (1965). Estos polímeros se preparan polimerizando simultáneamente un monoéster soluble en agua de ácido acrílico o ácido metacrílico en el que

20

25

el resto de éster contiene al menos un grupo hidrófilo tal como un grupo hidroxilo y reticulando el monómero a medida que éste se polimeriza con un agente de reticulación poliinsaturado tal como dimetacrilato de etilenglicol. La cantidad de tal agente de reticulación es usualmente menor de
5 aproximadamente uno por ciento en moles referido al monoéster. Tales polimerizaciones se llevan a cabo por lo general en presencia de un iniciador rédox.

Se han descrito también polímeros hidrófilos que
10 tienen resistencia en húmedo mejorada, derivados de un polímero obtenido por copolimerización de un monómero viriúico soluble en agua que contiene al menos un átomo de nitrógeno con una pequeña cantidad de un monómero bifuncional. Se ha
15 indicado que estos polímeros son útiles en diversas aplicaciones biomédicas debido a su compatibilidad con los tejidos y/o las mucosas del cuerpo. Algunos de estos polímeros se describen en las Patentes de los EE.UU. Nº 3.639.524 y Nº 3.767.731, concedidas a Maurice Seiderman.

Uno de los factores necesarios para la fabricación de estos polímeros hidrófilos de la técnica anterior que
20 tienen resistencia en húmedo mejorada es el empleo de una pequeña cantidad de un agente de reticulación poliinsaturado. Como la cantidad del agente de reticulación empleado es generalmente muy pequeña, dicha cantidad sólo puede variarse li-
25 geramente. De acuerdo con ello, no es posible adaptar de modo

efectivo las propiedades finales del polímero hidrófilo variando la cantidad del agente de reticulación. Se han descrito diversos intentos para evitar este problema en la Patente de los EE.UU. No 3.503.942, concedida a Seiderman, y
5 en la Patente de los EE.UU. No 3.758.448, concedida a Paul Stamberger.

En la solicitud de patente española 413.669, presentada el 13 de Abril de 1.973, cuya descripción se incorpora aquí como referencia, se describe el descubrimiento
10 prominente y que sirve de guía para la preparación de copolímeros de injerto termoplásticos separados por fases y unidos químicamente. Estos copolímeros son, en esencia, polímeros de tipo reticulado físicamente (en oposición a los reticulados químicamente), y se ha hecho referencia a los mismos
15 como copolímeros de injerto termoplásticos "auto-curados" o "auto-reforzados". Este fenómeno se produce proporcionando una dispersión controlada de una cadena lateral macromolecular en una sola fase (dominio) en el seno de la fase del polímero que constituye el esqueleto o cadena principal (matriz).
20 Como la totalidad de los dominios de cadena lateral del monómero macromolecular son una parte integral o están interpuestos entre segmentos grandes del polímero de cadena principal, el copolímero de injerto resultante posee las propiedades de un polímero reticulado, si hay una diferencia grande
25 de entre los valores T_g ó T_m de los segmentos de la cadena

principal y la cadena lateral. Esto es válido hasta llegar a la temperatura requerida para romper la reticulación termodinámica de la fase dispersada. Con objeto de que los dominios de la fase dispersada de los copolímeros de injerto impartan el efecto deseado de reticulación o "auto-curado", es importante que los monómeros macromoleculares que comprenden los dominios de la fase dispersada tengan sustancialmente el mismo peso molecular, esto es, los monómeros macromoleculares deben tener una proporción $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ que no sea sustancialmente mayor de aproximadamente 1,1. Los monómeros macromoleculares que tienen una distribución de pesos moleculares más amplia, esto es, una proporción mayor de aproximadamente 1,5 ó 2, poseerán ordinariamente especies polímeras de peso molecular muy bajo que imparten un efecto "de copolímero" al polímero de base, así como polímeros de peso molecular muy alto que formarán una segunda fase dispersada o dominio dispersado que tiene un tamaño diferente que la fase dispersada primaria. El resultado final es un polímero opaco de calidad inferior con respecto a las propiedades físicas deseadas poseídas por el polímero de cadena principal.

DESCRIPCION BREVE DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a copolímeros de injerto termoplásticos hidrófilos auto-curados separados.

por fases y unidos químicamente, que son insolubles en
agua así como hinchables en agua. Estos nuevos copolímeros
están constituidos por un copolímero de al menos un monó-
mero etilénicamente insaturado hidrófilo (soluble en agua)
5 o mezcla de los mismos (o compuestos que se han hecho hidró-
filos) y al menos un monómero macromolecular hidrófobo co-
polimerizable que tiene un grupo terminal copolimerizable
que es copolimerizable con dicho monómero hidrófilo basado
en las relaciones de reactividad relativa de los respecti-
10 vos restos copolimerizables, caracterizándose dicho monómero
macromolecular hidrófobo copolimerizable por el hecho de que
tiene una distribución de pesos moleculares sustancialmente
uniforme tal que su proporción de \bar{M}_w/\bar{M}_n no es sustancialmen-
te superior a aproximadamente 1,1, y caracterizándose además
15 por el hecho de que tiene un peso molecular de al menos apro-
ximadamente 2.000.

Los nuevos copolímeros de la invención son dis-
persables en agua e hinchables en agua, encontrando utiliza-
ción en diversas aplicaciones tales como estabilizadores de
20 suspensiones, floculantes, hidrogeles (esto es, hidrogeles
biomédicos tales como lentes de contacto, órganos artificia-
les, etc.), espesentes industriales, resinas de intercambio
de ion, y lodos de perforación. Los nuevos copolímeros son
capaces de impartir absorción de humedad y permeabilidad al
25 agua (útil en tuberías de diálisis) así como propiedades an-

tiestáticas a una diversidad de productos.

Más específicamente, la presente invención está dirigida a un copolímero de injerto termoplástico hidrófilo auto-curado separado por fases y unido químicamente

5 que comprende un copolímero de:

1) al menos un monómero macromolecular normalmente hidrófobo copolimerizable que tiene una distribución de pesos moleculares sustancialmente uniforme, y

10 2) al menos un comonómero copolimerizable hidrófilo (soluble en agua) o compuesto que se ha hecho hidrófilo que forma la cadena principal polímera de dicho copolímero y dicho monómero macromolecular normalmente hidrófobo copolimerizable que forma cadenas laterales polímeras lineales de dicho copolímero de injerto, en el que:

15 a) las cadenas principales polímeras del copolímero de injerto estén constituidas por unidades polimerizadas de dichos comonómeros copolimerizables, siendo dichos comonómeros copolimerizables

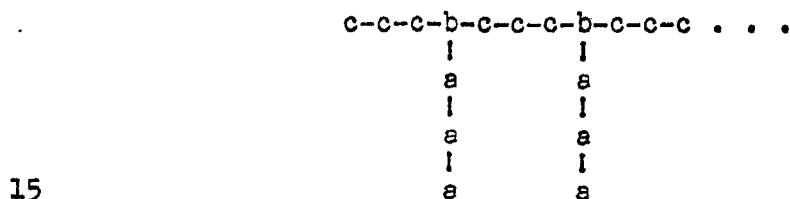
20 al menos un monómero etilénicamente insaturado de un compuesto hidrófilo o soluble en agua y mezclas de los mismos;

25 b) las cadenas laterales polímeras lineales del copolímero de injerto consisten esencialmente en un

monómero macromolecular hidrófobo polimerizado,
comprendiendo dicho monómero macromolecular hi-
drófobo un polímero o copolímero lineal que tiene
un peso molecular de al menos aproximadamente
5 2.000 y que tiene una distribución de pesos mole-
culares sustancialmente uniforme, tal que su pro-
porción $\overline{Fw}/\overline{Mn}$ no es sustancialmente superior a
aproximadamente 1,1, caracterizándose además di-
cho monómero macromolecular por el hecho de que no
10 tiene más de un resto copolimerizable por cadena
lineal de polímero o copolímero, ocurriendo dicha
copolimerización entre el grupo terminal copoli-
merizable de dicho monómero macromolecular hidró-
fobo y dicho comonómero hidrófilo copolimerizable;
15 y
c) las cadenas laterales polímeras lineales del copo-
límico de injerto que están copolimerizadas en la
cadena principal del copolímero están separadas
por al menos aproximadamente 20 unidades monómeras
20 repetidas ininterrumpidas de dicha cadena princi-
pal polímera hidrófila, estando controladas la
distribución de las cadenas laterales a lo largo
de la cadena principal y la copolimerización por
las proporciones de reactividad del grupo terminal
25 copolimerizable con dicho monómero macromolecular

hidrófobo y dicho comonomero hidrófilo copolimerizable.

5 Los copolímeros de injerto de la presente invención asumen una estructura de tipo en "T" cuando sólo está copolimerizada una cadena lateral en la cadena principal copolímera hidrófila. En cambio, cuando está copolimerizada más de una cadena lateral en el polímero de cadena principal hidrófilo, el copolímero de injerto puede caracterizarse por tener una estructura de tipo de peine que
10 se ilustra de la manera siguiente:



20 en la que "a" representa un polímero o copolímero normalmente hidrófobo de peso molecular uniforme sustancialmente lineal, que tiene un peso molecular suficiente tal que se manifiestan las propiedades físicas de al menos uno de los polímeros hidrófobos sustancialmente lineales; "b" representa un grupo terminal reaccionado y copolimerizado unido químicamente a la cadena lateral "a", que está copolimerizado íntegramente en el polímero de cadena principal, y "c" es el polímero de base hidrófilo que tiene segmentos ininterrumpidos
25

de peso molecular suficiente tal que se manifiestan las propiedades físicas del polímero hidrófilo.

La cadena principal de los copolímeros de injerto de la presente invención contiene preferiblemente al menos aproximadamente 20 unidades monómeras repetidas ininterrumpidas en cada segmento y, preferiblemente, al menos aproximadamente 30 unidades monómeras repetidas ininterrumpidas en cada segmento. Se ha encontrado, sin embargo, que al menos aproximadamente 100 unidades monómeras repetidas ininterrumpidas en cada segmento proporcionan propiedades físicas particularmente deseables. Se ha encontrado que esta condición proporciona un copolímero de injerto que posee las propiedades del polímero hidrófilo de cadena principal. En otros términos, la presencia de segmentos que contienen al menos aproximadamente 20 unidades monómeras repetidas ininterrumpidas proporciona a los copolímeros de injerto las propiedades físicas atribuidas a la cadena principal polímera, tales como compatibilidad con el agua y propiedades de hinchamiento en agua.

Los segmentos polímeros de cadena principal de los copolímeros de injerto termoplásticos hidrófilos autocurados separados por fases y unidos químicamente de la presente invención se derivan de comonómeros copolimerizables, preferiblemente de los comonómeros de peso molecular bajo. Estos comonómeros copolimerizables incluyen ácidos policar-

boxílicos, sus anhídridos y amidas, poliisocianatos, epóxidos orgánicos, con inclusión de los tioepóxidos, urea-formaldehidos, siloxanos, y monómeros etilénicamente insaturados. Un grupo particularmente preferido de comonómeros copolimerizables incluye los monómeros etilénicamente insaturados, en especial los compuestos de tipo vinilideno monómeros, esto es, monómeros que contienen al menos un grupo vinilideno $\text{CH}_2 = \overset{\text{I}}{\text{C}} -$. Los compuestos de tipo vinilo representados por la fórmula $\text{CH}_2 = \overset{\text{I}}{\text{C}}\text{H}$, en los que está unido un átomo de hidrógeno a una de las valencias libres del grupo vinilideno, se consideran comprendidos dentro del alcance genérico de los compuestos de vinilideno a que se ha hecho referencia arriba.

Los comonómeros copolimerizables útiles en la práctica de la presente invención no están limitados por las clases de compuestos que se han mencionado arriba como ejemplos. La única limitación en cuanto a los comonómeros particulares a emplear es su capacidad para copolimerizarse con los grupos terminales copolimerizables del prepolímero de la cadena lateral por medio de reacciones de polimerización de los tipos de radicales libres, iónico, de condensación, o de coordinación (catálisis de Ziegler o de Ziegler-Natta). La otra única limitación en cuanto a los comonómeros de peso molecular bajo es que los mismos poseen un resto funcional que los hace hidrófilos o un resto funcional que puede hacer-

se hidrófilo por una reacción subsiguiente o post-reacción. Un ejemplo particularmente preferido de este último grupo de compuestos comprende ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo. Los ésteres vinílicos se copolimerizan con el
5 monómero macromolecular hidrófobo copolimerizable que tiene un enlace doble copolimerizable en el extremo de su cadena molecular y, a continuación de la copolimerización, el copolímero de injerto resultante se saponifica para hacer la cadena principal polímera hidrófila. En otros términos, la
10 cadena principal polímera está constituida por poli(alcoholes vinílicos).

Como se verá a partir de la descripción de los monómeros macromoleculares copolimerizables, que se da más adelante en esta memoria, la elección de los grupos terminales copolimerizables incluye cualquier comonómero copolimerizable comercialmente asequible. De acuerdo con ello, la
15 elección del grupo terminal copolimerizable respectivo en el monómero macromolecular y en el comonómero copolimerizable puede hacerse sobre la base de las relaciones de reactividad relativa en sus condiciones de reacción de copolimerización
20 respectivas adecuadas para la copolimerización. Así, por simple inspección de la reactividad de diversos pares de comonómeros en la bibliografía, es posible proporcionar el grupo terminal apropiado en el monómero macromolecular y en el
25 comonómero copolimerizable. Preferiblemente, los valores r y p

ra los restos copolimerizables respectivos serán tan próximos a la unidad como sea posible, como es bien sabido por los expertos en la técnica de la copolimerización. Por ejemplo, un monómero macromolecular terminado en acrilato o en metacrilato se copolimeriza con acrilatos y metacrilatos en condiciones de radicales libres de un modo gobernado por las proporciones de reactividad respectivas para los comonómeros.

Como se explicará más adelante en esta memoria, la excelente combinación de propiedades ventajosas poseídas por los copolímeros de injerto de la presente invención se atribuye a los grandes segmentos de la cadena principal hidrófila copolímera ininterrumpida y a las cadenas laterales polímeras hidrófobas lineales integralmente copolimerizadas de peso molecular controlado y distribución estrecha de pesos moleculares.

El término "lineal", al que se hace referencia anteriormente en esta memoria, se utiliza en su sentido convencional, refiriéndose a una cadena principal polímera que está exenta de reticulación.

El término "hidrófilo", al que se ha hecho referencia anteriormente en esta memoria, se utiliza en su sentido convencional, refiriéndose a una sustancia o sistema polímero o monómero que absorbe o adsorbe agua.

El término "hidrófobo", al que se ha hecho refe-

rencia anteriormente en esta memoria, se utiliza en su sentido convencional, refiriéndose a una sustancia polímera que repele el agua.

5 Los polímeros de cadena lateral que tienen un peso molecular sustancialmente uniforme están constituidos por polímeros y copolímeros hidrófobos sustancialmente lineales producidos por polimerización aniónica de cualquier monómero polimerizable aniónicamente o mezcla de los mismos que produzca un polímero que sea hidrófobo. El polímero de cadena lateral será evidentemente diferente del polímero de cadena principal hidrófilo.

10 Se prefiere que al menos un segmento del polímero de cadena lateral de los copolímeros de injerto de la presente invención tenga un peso molecular suficiente para manifestar las propiedades ventajosas de los polímeros respectivos. En otros términos, se manifestarán las propiedades físicas de los polímeros de cadena lateral tales como la temperatura de transición vítrea (Tg). El peso molecular de las cadenas laterales del polímero será por lo general 15 al menos aproximadamente 2.000 y, preferiblemente, los polímeros tendrán un peso molecular comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 5.000 a aproximadamente 50.000. Se han encontrado resultados particularmente deseables cuando las cadenas laterales polímeras tienen un peso 20 molecular comprendido dentro del intervalo que va desde 25

aproximadamente 10.000 a aproximadamente 35.000 y, más preferiblemente, en el intervalo que va desde aproximadamente 12.000 a aproximadamente 25.000.

5 A la vista de las propiedades físicas excepcionales y mejoradas poseídas por los copolímeros de injerto termoplásticos de la presente invención, se cree que las cadenas laterales polímeras enlazadas monofuncionalmente que tienen un peso molecular sustancialmente uniforme forman lo que se conoce como "dominios" que aparecen como gotitas dispersadas precipitadas en el seno de la matriz de la cadena principal polímera. Como los dominios o las gotitas son microscópicos, los mismos son por lo general menores que la longitud de onda de la luz del polímero de cadena principal. El copolímero de injerto final es claro o transparente. Las cadenas laterales polímeras hidrófobas que proporcionan el efecto de auto-curado o auto-reforzamiento a la cadena principal polímera hidrófila, mejoran la resistencia en húmedo del polímero final.

10

15

20

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Los Monómeros Macromoleculares Hidrófobos Copolimerizables

25 Las cadenas laterales polímeras hidrófobas de los copolímeros de injerto hidrófilos auto-curados separados

por fases y unidos químicamente, arriba citadas, se preparan preferiblemente por la polimerización aniónica de un monómero polimerizable o de una combinación de monómeros polimerizables. En la mayoría de los casos, tales monómeros son aquéllos que tienen un grupo olefínico, tal como los compuestos que contienen vinilo, aun cuando los monómeros que contienen un grupo olefínico pueden utilizarse en combinación con compuestos que tienen un grupo epóxido o ticepóxido.

5
10
15
La primera etapa en la preparación de los monómeros macromoleculares hidrófobos copolimerizables consiste en preparar polímeros activos. Los polímeros activos se preparan convenientemente poniendo en contacto el monómero con un compuesto de hidrocarburo-metal alcalino o una sal de alcóxido de metal alcalino en presencia de un diluyente orgánico inerte que no participa en la reacción de polimerización ni interfiere la misma.

20
25
Los monómeros susceptibles de polimerización aniónica son bien conocidos, y la presente invención considera el uso de todos aquellos monómeros polimerizables aniónicamente que proporcionen un polímero sustancialmente hidrófobo con un peso molecular de al menos aproximadamente 2.000. Especies ilustrativas no limitantes incluyen compuestos vinil-aromáticos, tales como estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno y sus isómeros; acenaftaleno; acrilonitrilo y meta-

crilonitrilo; isocianatos orgánicos con inclusión de isocianatos de alcohol inferior, de fenilo, de alcohol-fenilo inferior y de halofenilo, diisocianatos orgánicos con inclusión de diisocianatos de alcohol inferior, de fenileno y de tolileno; acrilatos y metacrilatos de alcohol inferior y de alilo, con inclusión de acrilatos y metacrilatos de metilo y de t-butilo; olefinas inferiores, tales como etileno, propileno, butileno, isobutileno, penteno, hexeno, etc.; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, octoato de vinilo, oleato de vinilo, estearato de vinilo, benzoato de vinilo, éteres de vinilo y alcohol inferior; dienos conjugados con inclusión de isopreno y butadieno. El término "inferior" se utiliza arriba para designar grupos orgánicos que contienen ocho átomos de carbono o menos.

Los monómeros preferidos que contienen grupos olefínicos adecuados para preparar los monómeros macromoleculares hidrófobos son los dienos conjugados que contienen de 4 a 12 átomos de carbono por molécula y los hidrocarburos aromáticos sustituidos con vinilo que contienen hasta aproximadamente 12 átomos de carbono. Los monómeros particularmente preferidos incluyen estireno, alfa-metilestireno, butadieno e isopreno.

Muchos otros monómeros adecuados para la preparación de las cadenas laterales por polimerización aniónica

son los descritos en Macromolecular Reviews: Volumen 2, páginas 74-83, Interscience Publishers, Inc. (1967), titulado "Monomers Polymerized by Anionic Initiators" ("Monómeros Polimerizados por Iniciadores Aniónicos"), cuya descripción se incorpora aquí como referencia.

Los iniciadores para estas polimerizaciones aniónicas son compuestos cualesquiera de hidrocarburo-metal alcalino y sales cualesquiera de alcóxidos de metal alcalino que produzcan un polímero activo monofuncional, esto es, que sólo uno de los extremos del polímero contenga un anión reactivo. Los catalizadores que se han encontrado adecuados incluyen los compuestos hidrocarburo-litio, -sodio o -potasio que se representan por la fórmula RMe, en la que Me es un metal alcalino tal como sodio, litio o potasio y R representa un radical hidrocarbureado, por ejemplo, un radical alcoholilo que contiene hasta aproximadamente 20 átomos de carbono o más, y preferiblemente hasta aproximadamente ocho átomos de carbono, un radical arilo, un radical alconilarilo o un radical aralcoholilo. Compuestos hidrocarburo-metal alcalino ilustrativos incluyen etil-sodio, n-propil-sodio, n-butyl-potasio, n-octil-potasio, fenil-sodio, etil-litio, sec-butyl-litio, t-butyl-litio y 2-etilhexil-litio. El sec-butyl-litio es el iniciador preferido debido a que el mismo produce una iniciación rápida, lo cual es importante en la preparación de polímeros que tengan una distribución es-

trecha de pesos moleculares. Se prefiere emplear las sales de metal alcalino de alcoholes terciarios, tales como t-butil-alcoxilato de potasio, cuando se polimerizan monómeros que tienen un grupo funcional nitrilo o carbonilo.

5 Los compuestos hidrocarburo-metal alcalino y los alcoxilatos de metal alcalino, o bien son comercialmente asequibles o se pueden preparar por métodos conocidos, tales como por la reacción de un hidrocarburo halogenado, halobenceno o alcohol y el metal alcalino apropiado.

10 Se utiliza por regla general un disolvente inerte para facilitar la transmisión de calor y el mezclado adecuado de iniciador y monómero. Hidrocarburos y éteres son los disolventes preferidos. Los disolventes útiles en el procedimiento de polimerización aniónica incluyen los hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, 15 etilbenceno, t-butilbenceno, etc. Asimismo, son adecuados los hidrocarburos saturados alifáticos y cicloalifáticos tales como n-hexano, n-heptano, n-octano, ciclohexano y análogos. Adicionalmente, pueden utilizarse disolventes de tipo 20 éter alifáticos y cíclicos, por ejemplo, éter dimetílico, éter dietílico, éter dibutílico, tetrahidrofurano, dioxano, anisol, tetrahidropirano, diglima, glima, etc. Las velocidades de polimerización son mayores en los disolventes de tipo éter que en los disolventes hidrocarbureados, y cantidades pequeñas de éter en el disolvente hidrocarbureado hacen aumentar 25

las velocidades de polimerización.

La cantidad de iniciador es un factor importante en la polimerización aniónica debido a que aquélla determina el peso molecular del polímero activo. Si se utiliza una proporción pequeña, con respecto a la cantidad de monómero, el peso molecular del polímero activo será mayor que si se utiliza una proporción grande de iniciador. Por lo general, es aconsejable añadir el iniciador gota a gota al monómero (cuando éste es el orden seleccionado para la adición) hasta la persistencia del color característico del anión orgánico, y añadir después la cantidad calculada de iniciador para el peso molecular deseado. La adición gota a gota preliminar sirve para destruir los contaminantes y permite por tanto un control mejor de la polimerización.

Para preparar un polímero que tenga una distribución estrecha de pesos moleculares, por regla general se prefiere introducir la totalidad de las especies reactivas en el sistema al mismo tiempo. Por esta técnica, el crecimiento del polímero por adición consecutiva de monómero tiene lugar con la misma velocidad en un grupo terminal activo, sin reacción de transferencia de cadena o de terminación. Cuando se verifica esto, el peso molecular del polímero se controla por la proporción de monómero a iniciador, como se ve en la representación siguiente:

$$\text{Peso Molecular del Polímero Activo} = \frac{\text{Moles de Monómero}}{\text{Moles de Iniciador}} \times \text{Peso Molecular del Monómero}$$

5 Como puede verse en la fórmula anterior, concentraciones elevadas de iniciador conducen a la formación de polímeros de peso molecular bajo, en tanto que concentraciones bajas de iniciador conducen a la producción de polímeros de peso molecular elevado.

10 La concentración del monómero cargado al recipiente de reacción puede variar ampliamente, y está limitada por la capacidad del equipo de reacción para disipar el valor de polimerización y para mezclar adecuadamente las soluciones viscosas resultantes del polímero activo. Pueden utilizarse concentraciones de monómero tan altas como 50% en peso o mayores basadas en el peso de la mezcla de reacción.

15 Sin embargo, la concentración de monómero preferida está comprendida entre aproximadamente 5% y aproximadamente 25% con el fin de conseguir un mezclado adecuado.

20 Como puede verse a partir de la fórmula arriba indicada y de las limitaciones que anteceden con respecto a la concentración del monómero, la concentración del iniciador es crítica, pero puede variarse de acuerdo con el peso molecular deseado del polímero activo y la concentración relativa del monómero. Por regla general, la concentración del iniciador puede estar comprendida entre aproximadamente 0,001

25 y aproximadamente 0,1 mol de metal alcalino activo por mol de

monómero, o puede ser mayor. Preferiblemente, la concentración del iniciador será de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,004 moles de metal alcalino activo por mol de monómero.

5 La temperatura de la polimerización dependerá del monómero. Por regla general, la reacción se puede llevar a cabo a temperaturas comprendidas entre aproximadamente -100°C y aproximadamente 100°C. Cuando se utilizan diluyentes alifáticos e hidrocarburos, el intervalo de temperatura preferido es de aproximadamente -10°C a aproximadamente 100°C. Cuando se emplean éteres como disolvente, el intervalo de temperatura preferido es de aproximadamente -100°C a aproximadamente 100°C. La polimerización del estireno se lleva a cabo por lo general a una temperatura ligeramente superior a la temperatura ambiente; la polimerización del alfa-metilestireno se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas más bajas, p.ej., -80°C.

10

15

 La preparación del polímero activo puede llevarse a cabo añadiendo una solución del iniciador de hidrocarburo-metal alcalino en un disolvente orgánico inerte a una mezcla de monómero y diluyente a la temperatura de polimerización deseada y dejando que la mezcla permanezca en reposo con o sin agitación hasta que se complete la polimerización. Un procedimiento alternativo consiste en añadir monómero a una solución del catalizador en el diluyente a la

20

25

temperatura de polimerización deseada a la misma velocidad con que aquél se está polimerizando. Por uno u otro método, el monómero se convierte cuantitativamente en un polímero activo en tanto que el sistema permanece exento de impurezas que inactiven la especie aniónica. Como se ha indicado
5 arriba, sin embargo, es importante añadir la totalidad de los ingredientes reactivos juntos rápidamente para asegurar la obtención de una distribución uniforme de pesos moleculares en el polímero.

10 La polimerización aniónica tiene que llevarse a cabo en condiciones cuidadosamente controladas, a fin de excluir aquellas sustancias que destruyen el efecto catalítico del catalizador o iniciador. Por ejemplo, impurezas tales como agua, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono,
15 y análogas. Así, las polimerizaciones se llevan a cabo por lo general en equipo seco, utilizando reactivos anhídros, y en una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno, helio, argón, metano, y análogos.

20 Los polímeros activos arriba descritos son susceptibles de reacciones ulteriores que incluyen la continuación de la polimerización. Así, si se añade al polímero activo monómero adicional, tal como estireno, se renueva la polimerización y la cadena crece hasta que no queda más estireno monómero. Alternativamente, si se añade otro monómero
25 aniómicamente polimerizable diferente, tal como butadieno u

óxido de etileno, el polímero activo arriba descrito inicia la polimerización del butadieno o del óxido de etileno y el polímero activo final que resulta está constituido por un segmento de poliestireno y un segmento de polibutadieno o polioxietileno.

5

Puede prepararse un copolímero hidrófobo de tipo dibloque poniendo en contacto el primer polímero activo, p.ej., un polímero activo de un compuesto vinyl-aromático tal como poliestireno activo o poli(alfa-metilestireno) activo con otro monómero aniónicamente polimerizable, p.ej., el dieno conjugado tal como butadieno o isopreno. De esta manera, se obtiene un polímero activo de tipo dibloque que puede terminarse por los métodos de acuerdo con la práctica de la presente invención. Utilizando esta técnica, se puede obtener un polímero activo de tipo dibloque de la fórmula siguiente:

10

15



20

en la que A es un bloque polímero de un compuesto vinyl-aromático y B es un bloque polímero de un dieno conjugado. Monómeros macromoleculares copolimerizables que tienen una estructura de tipo dibloque se describen en la solicitud de patente de EE.UU. Nº de Serie 347.116, cuya descripción se incorpora aquí como referencia.

25

Como se ha indicado arriba, los polímeros activos empleados en la presente invención se caracterizan por un peso molecular relativamente uniforme, esto es, tal que la distribución de pesos moleculares de la mezcla de polímeros activos producida es muy estrecha. Esto se halla en contraste acusado con el polímero típico, en el que la distribución de pesos moleculares es muy ancha. La diferencia en la distribución de pesos moleculares es particularmente evidente sobre la base de un análisis del cromatograma de permeabilización de gel del poliestireno comercial (Dow 666u) preparado por polimerización de tipo radical libre y del poliestireno producido por el procedimiento de polimerización aniónica utilizado de acuerdo con la práctica de la presente invención. Así, los polímeros activos preparados de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención se caracterizan por tener una proporción \bar{M}_w/\bar{M}_n que no es sustancialmente superior a aproximadamente 1,1, donde \bar{M}_w es el peso molecular medio ponderado del polímero activo, y \bar{M}_n es el peso molecular medio numérico del polímero activo, tal como se determinan por técnicas analíticas ordinarias tales como la cromatografía de permeabilización de gel (CPG).

Los polímeros activos de esta memoria se terminan por reacción con un compuesto que contiene halógeno y que contiene también un resto polimerizable, tal como un grupo olefínico o un grupo epóxido o tioepóxido. Agentes de terminación adecuados que contienen halógenos incluyen: los

éteres de vinilo y haloalcohilo en los que los grupos alcohilo contienen seis o menos átomos de carbono tales como metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, amilo o hexilo; ésteres vinílicos de ácidos haloalcanoicos en los que el ácido alcanoico contiene seis o menos átomos de carbono, tales como los ácidos acético, propiónico, butírico, pentanoico, o hexanoico; haluros olefínicos que tienen seis o menos átomos de carbono tales como haluro de vinilo, haluro de alilo, haluro de metililo, 6-halo-1-hexeno, etc.; haluros de dienos tales como 2-halometil-1,3-butadieno, epihalohidrinas, haluros de acrililo y metacrililo, anhídridos haloalcohilmaleicos, ésteres de haloalcohilmaleato; vinil-haloalcohilsilanos; vinil haloarilos; y vinil-haloalcohilarilos, tales como cloruro de vinilbencilo (VBC); haloalcohil-norbornenos, tales como bromoetil norborneno, bromonorbornano, y compuestos epoxídicos tales como óxido de etileno u óxido de propileno. El grupo halógeno puede ser cloro, fluro, bromo, o yodo; preferiblemente, es cloro. Pueden emplearse también anhídridos de compuestos que tengan un grupo olefínico o un grupo epoxídico o tioepoxídico, tales como anhídrido maleico, y anhídrido acrílico o metacrílico.

La terminación del polímero activo se logra sencillamente por adición del agente de terminación a la solución del polímero activo a aquella temperatura a la que se prepara el polímero activo. La reacción es inmediata, y el

rendimiento es el teórico. Puede utilizarse un ligero exceso molar del agente de terminación, con respecto a la cantidad de iniciador aniónico, aunque la reacción transcurre sobre una base de mol a mol.

5 La terminación puede llevarse a cabo en cualquier disolvente inerte adecuado. Por regla general, es aconsejable utilizar el mismo sistema disolvente empleado en la preparación del polímero activo. Una realización preferida de la invención comprende llevar a cabo la reacción
10 de terminación en un disolvente hidrocarburado más bien que en los disolventes de tipo éter polares tales como el tetrahidrofureno. Se ha encontrado que los disolventes hidrocarburos tales como los hidrocarburos aromáticos, y los hidrocarburos saturados alifáticos y cicloalifáticos causan varias diferencias en las condiciones de reacción y en el producto resultante. Por ejemplo, la reacción de terminación
15 puede conducirse a temperaturas más altas con disolventes hidrocarbureados, en oposición a los disolventes etéreos.

 En algunos casos, debido a la naturaleza del polímero activo y del monómero a partir del cual se prepara
20 aquél, o debido a la naturaleza del agente de terminación, se producen ciertas reacciones secundarias perjudiciales que dan como resultado un producto impuro. Por ejemplo, el carbonación de algunos polímeros activos tienen cierta tendencia
25 a reaccionar con grupos funcionales o con cualesquiera hidró-

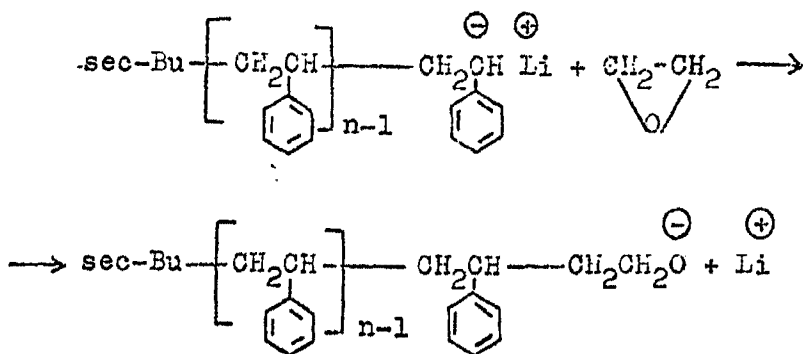
genos activos del agente de terminación. Así, por ejemplo, los cloruros de acrililo o de metacrililo, si bien actúan como agentes de terminación debido a la presencia del átomo de cloro en su estructura, proporcionan también un grupo carbonilo en la cadena del polímero terminado, y este grupo carbonilo puede proporcionar un centro para el ataque por un segundo polímero activo altamente reactivo. El polímero resultante, o bien tiene un peso molecular doble del esperado, o contiene algo de cloro, lo cual indica que cierta proporción del polímero activo se ha terminado por reacción con un segundo polímero activo o con uno de los hidrocarburos activos del cloruro de acrililo o de metacrililo.

Se ha descubierto que un medio para superar el problema precedente consiste en hacer el carbanión reactivo menos susceptible de reaccionar con los grupos funcionales o con cualesquiera hidrógenos activos de un agente de terminación. Un método preferido para hacer el polímero activo menos susceptible de sufrir la reacción perjudicial consiste en "cubrir" el polímero activo altamente reactivo con una sustancia reaccionante menos reactiva. Ejemplos de algunos "agentes de cubrimiento" preferidos incluyen los óxidos de alcoholeno inferior, esto es, aquellos óxidos que tienen ocho átomos de carbono o menos, tales como los óxidos de etileno y de propileno; difenil-etileno, etc. La reacción de "cubrimiento" permite obtener un producto que es todavía un

polímero activo, pero da lugar a un producto más puro cuando se hace reaccionar subsiguientemente con un agente de terminación que contiene un grupo funcional o hidrógeno activo.

5 Se ha encontrado que el difenil etileno es un "agente de cubrimiento" excelente cuando se emplean agentes de terminación tales como, por ejemplo, cloroalcanosatos de vinilo.

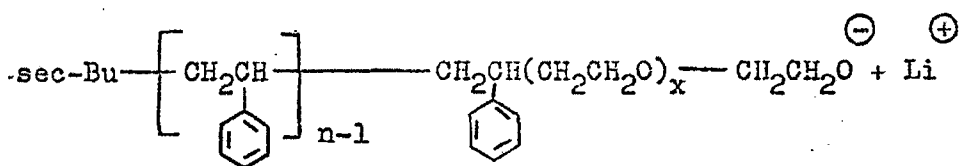
10 Un "agente de cubrimiento" particularmente preferido es un óxido de alcoholeno, tal como óxido de etileno. El mismo reacciona con el polímero activo, con destrucción de su anillo de oxirano. Lo que sigue es una ilustración típica de la "reacción de cubrimiento" que muestra la reacción del óxido de etileno como agente de cubrimiento con un polímero activo preparado por la polimerización de estireno con
15 sec-butil-litio como iniciador:



25 La reacción de cubrimiento se lleva a cabo con gran sencillez, como en el caso de la reacción de terminación,

por adición del reactivo de cubrimiento al polímero activo a las temperaturas de polimerización. La reacción tiene lugar inmediatamente. Como en el caso de la reacción de terminación, puede utilizarse un ligero exceso molar del reactivo de cubrimiento con respecto a la cantidad de iniciador. La reacción transcurre sobre una base de mol a mol.

Se entenderá que cuando se hace reaccionar un gran exceso molar de óxido de alcoholeno con el polímero activo, se produce un polímero activo que tiene dos bloques polímeros. Un ejemplo típico con segmentos de poliestireno y segmentos de polioxialcoholeno se ilustra como sigue:

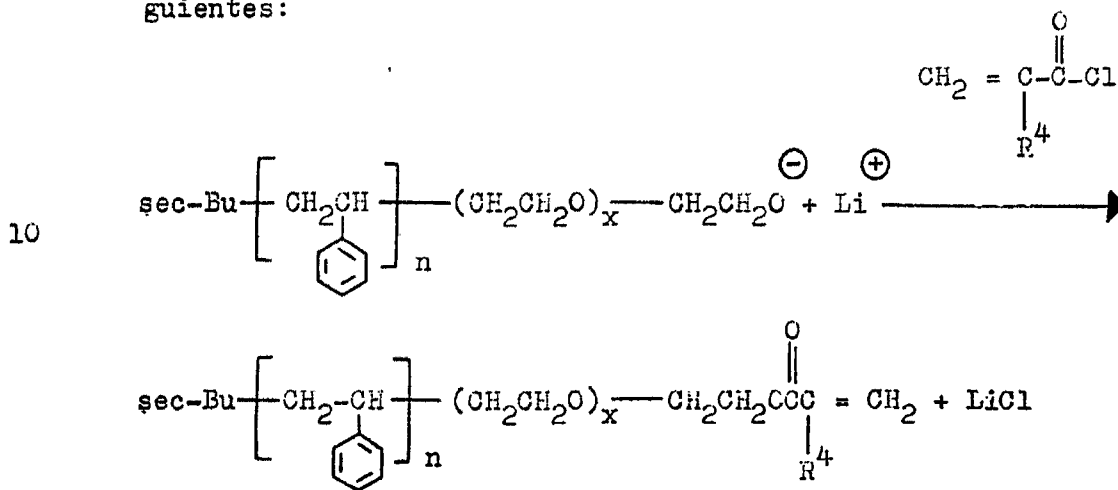


donde x es un número entero positivo.

Cualquiera de los polímeros "cubiertos" de óxido de etileno arriba descritos se puede terminar convenientemente con un compuesto que contenga un resto reactivo con el anión del polímero cubierto y con un grupo terminal polimerizable, con inclusión de los compuestos típicos siguientes: cloruro de acrililo, cloruro de metacrililo, éter vinil-2-cloroetílico, cloroacetato de vinilo, anhídrido clorometilmaleico y sus ésteres, anhídrido maleico (que produce el hemiéster del ácido maleico a continuación de la protona-

ción con agua), cloruro de alilo y de metalilo, y cloruro de vinilbencilo.

La reacción de los polímeros activos "cubiertos" arriba descritos con cloruro de acrililo o con cloruro de metacrililo se puede representar por las reacciones siguientes:



en las que n es un número entero positivo que vale aproximadamente al menos 50, x es cero o un número entero positivo, y R_4 es hidrógeno o metilo.

20 Cuando se utiliza una epihalohidrina como reactivo de terminación, el polímero resultante contiene un grupo epóxido terminal. Este epóxido terminal puede utilizarse como el grupo polimerizable propiamente dicho, tal como sucede en la preparación de un copolímero de injerto de cadena principal de poli(óxido de propileno), o se puede conver-

25

tir en diversos otros grupos funcionales polimerizables
útiles por una cualquiera de varias reacciones conocidas.

5 Como una realización de la invención, el polí-
mero activo terminado que contiene un grupo terminal epó-
xido o tioepóxido se puede hacer reaccionar con un haluro
de ácido carboxílico polimerizable, tal como un haluro de
los ácidos acrílico, metacrílico, o maleico, para producir
un éster de acrilato, metacrilato o maleato de beta-hidro-
xialcoholo como resto terminal polimerizable del polímero
10 de peso molecular sustancialmente uniforme. Estos mismos és-
teres polimerizables se pueden preparar a partir del políme-
ro epoxídico terminal convirtiendo en primer lugar el grupo
epoxídico en el glicol correspondiente por calentamiento mo-
derado del polímero con hidróxido de sodio acuoso, seguido
15 por esterificación convencional del grupo terminal de gli-
col con el ácido carboxílico o haluro de ácido carboxílico
polimerizable apropiado.

El glicol resultante obtenido por la hidrólisis
acuosa del grupo epoxídico en presencia de una base se pue-
20 de convertir en un copolímero por reacción con un ácido di-
carboxílico de peso molecular alto, el cual se puede prepa-
rar, p.ej., por la polimerización de un glicol o una diamina
con un exceso molar de anhídrido ftálico, anhídrico maleico,
anhídrido succínico, o análogos. Estas reacciones pueden mo-
25 dificarse para obtener un bloque de poliestireno y un bloque

de poliamida (Nylon). El polímero terminado en glicol se puede hacer reaccionar con un diisocianato para formar un poliuretano. El diisocianato puede ser, p.ej., el producto de la reacción de un polietilenglicol que tenga un peso molecular medio de 400 con un exceso molar de diisocianato de fenileno.

En otra realización de la invención, un epóxido orgánico se copolimeriza con un polímero terminal que contiene un grupo terminal epoxídico o tioepoxídico. El copolímero de injerto que resulta se caracteriza por una base que tiene segmentos ininterrumpidos de al menos aproximadamente 20, y preferiblemente de al menos aproximadamente 30 unidades repetidas del epóxido orgánico. Los epóxidos orgánicos preferidos incluyen óxido de etileno, epóxido de ciclohexeno y óxido de estireno, es decir, aquéllos que tienen ocho átomos de carbono o menos. Por hidrólisis simple, el polímero de cadena principal puede hacerse hidrófilo.

Si se desea aislar y purificar ulteriormente el monómero macromolecular a partir del disolvente en el que se preparó el mismo, puede utilizarse cualquiera de los métodos conocidos utilizados por los expertos en la técnica para la recuperación de materiales polímeros. Estos métodos incluyen: (1) precipitación de tipo disolvente-no disolvente; (2) evaporación del disolvente en un medio acuoso; y (3) evaporación del disolvente, tal como por secado con rodillos de vacío, se-

cado por pulverización, y liofilización y (4) coagulación con chorros de vapor de agua.

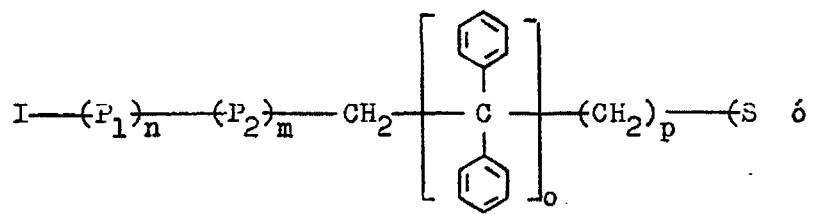
5 El aislamiento y la recuperación del monómero macromolecular no es una característica crítica de la invención. De hecho el monómero macromolecular no precisa ser recuperado en absoluto. Dicho de otro modo, el monómero macromolecular, una vez formado, puede cargarse con el monómero y el catalizador de polimerización adecuados para llevar a cabo la copolimerización de injerto en el mismo sistema en el que se ha preparado el monómero macromolecular, con tal que el disolvente y los materiales utilizados en el reactor de preparación del monómero macromolecular no envenenen el catalizador ni actúen de modo perjudicial para el procedimiento de copolimerización por injerto. Así, una selección cuidadosa del disolvente y una purificación cuidadosa del sistema del reactor en la preparación del monómero macromolecular pueden dar finalmente como resultado un gran ahorro en la producción de los copolímeros de injerto de la presente invención.

20 Como se ha indicado arriba, los monómeros macromoleculares, los cuales pueden convertirse finalmente en las cadenas laterales de los copolímeros de injerto por polimerización integral en el polímero base, han de tener una distribución estrecha de pesos moleculares. Los métodos para
25 determinar la distribución de pesos moleculares de polímeros

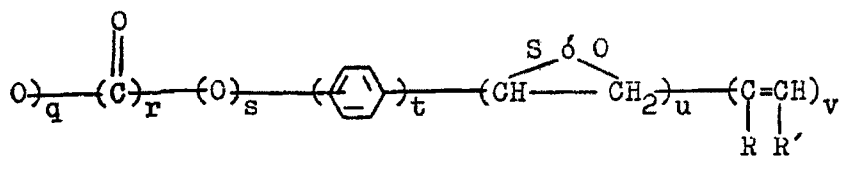
tales como los monómeros macromoleculares son conocidos en la técnica. Utilizando estos métodos conocidos, se pueden determinar el peso molecular medio ponderal (\bar{M}_w) y el peso molecular medio numérico (\bar{M}_n), y puede determinarse la distribución de pesos moleculares (\bar{M}_w/\bar{M}_n) para el monómero macromolecular. Los monómeros macromoleculares han de tener aproximadamente una distribución de pesos moleculares de Poisson o estar virtualmente monodispersados con objeto de tener el grado máximo de funcionalidad, esto es, que la proporción \bar{M}_w/\bar{M}_n no será sustancialmente superior a aproximadamente 1,1. Preferiblemente, la proporción \bar{M}_w/\bar{M}_n de los nuevos monómeros macromoleculares será menor de aproximadamente 1,1. Los monómeros macromoleculares de la presente invención poseen la distribución estrecha de pesos moleculares antes mencionada y la pureza debida al método de su preparación, que se ha descrito anteriormente en esta memoria. Así, es importante que se siga la secuencia de etapas en la preparación de los monómeros macromoleculares con objeto de producir los resultados óptimos en cuanto a las propiedades ventajosas de los copolímeros de injerto.

Como se deduce claramente de la descripción que antecede, los monómeros macromoleculares copolimerizables hidrófobos considerados por la presente invención se representan por regla general por la fórmula estructural:

5



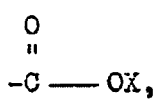
10



15

en la que I es el resto del iniciador aniónico monofuncional, P_1 es al menos un monómero aniómicamente polimerizado, P_2 es al menos un monómero aniómicamente polimerizado que es igual o diferente que P_1 ; R es hidrógeno o alcoholo inferior, R' es hidrógeno o

20



25

donde X es hidrógeno, alcoholo inferior o un metal monovalente; \underline{n} es un número entero positivo que vale al menos aproximadamente 20, \underline{m} es, o bien cero, o un número entero positivo, la suma de \underline{n} y \underline{m} es tal que el peso molecular del monómero macromolecular es al menos aproximadamente 2000

y, preferiblemente, 5.000 a aproximadamente 50.000; \underline{q} , \underline{r} , \underline{s} y \underline{t} son cero ó 1, y \underline{p} es o bien cero o un número entero positivo comprendido dentro del intervalo que va desde 1 a aproximadamente 8, con la condición de que cuando \underline{q} y \underline{p} son 1, \underline{r} es cero, \underline{s} es cero ó 1, \underline{t} es cero; cuando \underline{q} es cero, \underline{p} puede ser un número entero positivo y \underline{r} , \underline{s} y \underline{t} pueden ser cero ó 1; cuando \underline{q} , \underline{r} , \underline{s} y \underline{t} son cero, \underline{p} es un número entero positivo, y \underline{s} puede ser cero ó 1, y \underline{u} y \underline{v} son cero ó 1, con la condición de que cuando \underline{u} es 1, \underline{v} es cero y cuando \underline{v} es 1, \underline{u} es cero, definiéndose dicho monómero macromolecular copolimerizable por tener una distribución de pesos moleculares sustancialmente uniforme tal que su proporción \bar{M}_w/\bar{M}_n no sea sustancialmente superior a aproximadamente 1,1, en la que \bar{M}_w es el peso molecular medio ponderal del monómero, y \bar{M}_n es el peso molecular medio numérico del monómero.

Como se ha mencionado previamente, P_1 y P_2 son preferiblemente polímeros de compuestos vinil-aromáticos y dienos conjugados.

Los Compuestos Copolimerizables Hidrófilos (Solubles en Agua)

Los comonómeros copolimerizables que son adecuados para la obtención de la base polímera hidrófila de los copolímeros de injerto de la presente invención tienen que

ser solubles en agua o capaces de volverse solubles en agua después de la copolimerización. Estos compuestos deberían ser capaces de copolimerizarse para dar un material soluble en agua o uno que sea capaz de volverse soluble en agua. En 5 esta memoria, se hace referencia al término "soluble en agua" para incluir aquéllas composiciones en las que al menos aproximadamente 10% en peso y, preferiblemente, al menos 30% en peso es uniformemente miscible con el agua a la temperatura ambiente. Los monómeros copolimerizables adecuados que se 10 consideran para utilización en la preparación de la cadena principal polímera hidrófila de los copolímeros de injerto de la presente invención incluyen:

ácidos acrílico y metacrílico,
monoésteres solubles en agua de los ácidos acrílico y 15 metacrílico,

en los cuales el resto de éster contiene al menos un grupo hidrófilo tal como un grupo hidroxilo, esto es, los acrilatos y metacrilatos de hidroxialcohol inferior, ejemplos típicos de los cuales incluyen:

20 acrilato de 2-hidroxietilo,
metacrilato de 2-hidroxietilo,
acrilato de 2-hidroxipropilo,
metacrilato de 2-hidroxipropilo,
acrilato de 3-hidroxipropilo,
25 metacrilato de 3-hidroxipropilo,

monometacrilato de dietilenglicol,
monoacrilato de dietilenglicol,
monometacrilato de dipropilenglicol, y
monoacrilato de dipropilenglicol;

5 monómeros vinílicos solubles en agua que tienen al menos un átomo de nitrógeno en la molécula, ejemplos de los cuales incluyen:

acrilamida,

metacrilamida,

10 metilolacrilamida,

metilolmetacrilamida,

diacetona-acrilamida,

N-metilacrilamida,

N-etilacrilamida,

15 N-hidroxietilacrilamida,

acrilamidas N,N-disustituidas, tales como N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-etil-metilacrilamida, N,N-dimetilolacrilamida y N,N-dihidroxietilacrilamida,

20 compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno tales como N-pirrolidona, N-vinil-piperidona, N-acriloilpirrolidona, N-acriloilpiperidina, y N-acriloilmorfolina;

25 se pueden emplear también monómeros funcionales catiónicos, por ejemplo, sales de amonio cuaternario de vinil piridina y

sales de amonio cuaternario de metacrilato de dimetil aminoetilo, y compuestos conocidos por la denominación comercial de Sipomer Q-1.

5 Una clase particularmente preferida de composiciones incluye aquéllas que son capaces de volverse hidrófilas en una reacción posterior a la polimerización. Por ejemplo, los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos tales como formiato de vinilo, acetato de vinilo, monocloroacetato de vinilo, y butirato de vinilo, se pueden copolimerizar con
10 los monómeros macromoleculares copolimerizables anteriormente mencionados y, subsiguientemente a la reacción de copolimerización, la cadena principal polímera que contiene unidades monómeras repetidas de estos ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos puede hacerse hidrófila por hidrólisis al poli
15 (alcohol vinílico) resultante. En otros términos, la cadena principal polímera está constituida por un poli(alcohol vinílico).

Los monómeros hidrófilos arriba descritos son aquéllos que pueden hacerse hidrófilos por una reacción posterior, pueden emplearse solos, o en combinación, o como interpolímeros con otros comonómeros copolimerizables. Los monómeros copolimerizables empleados en mezcla o en combinación con los monómeros hidrófilos, o aquéllos que pueden hacerse hidrófilos, pueden ser cualesquiera monómeros etilénicamente insaturados que pueden incluir una combinación de mo-
20
25

números hidrófilos o un monómero hidrófobo y el "monómero macromolecular copolimerizable hidrófobo". Los monómeros copolimerizables hidrófobos adecuados que pueden interpolimerizarse con el "monómero macromolecular copolimerizable hidrófobo" arriba descrito y los "comonómeros copolimerizables hidrófilos" arriba descritos incluyen los acrilatos y metacrilatos de alcohol, p.ej., acrilato o metacrilato de metilo, acrilato o metacrilato de etilo, acrilato o metacrilato de propilo, acrilato o metacrilato de butilo, siendo preferido el acrilato de butilo. Otros comonómeros copolimerizables hidrófobos adecuados incluyen cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cianuro de vinilideno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, y compuestos vinil-aromáticos tales como estireno y alfa-metilestireno, así como anhídrico maleico.

Las clases preferidas de comonómeros que son útiles en la preparación de la cadena principal polímera hidrófila de los copolímeros de injerto de la presente invención incluyen los monoésteres del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico y un alcohol polivalente, tales como acrilato y metacrilato de 2-hidroxietilo; las acrilamidas N,N-disustituidas tales como N,N-dimetilacrilamida, en particular cuando se utilizan en combinación con acrilato de butilo como otro comonómero; y los ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos tales como acetato de vinilo, el cual se saponifica

con un álcali a continuación de la reacción de copolimerización.

El "monómero macromolecular copolimerizable hidrófobo" antes mencionado que se copolimeriza con el comonomero copolimerizable que forma la cadena principal copolimera hidrófila, debería estar presente en cantidades comprendidas entre aproximadamente 1% y aproximadamente 95% en peso, basado en el comonomero copolimerizable que forma la cadena principal polimera hidrófila. Dicho de otro modo, los copolímeros de injerto termoplásticos separados por fases y unidos químicamente que tienen bases polímeras hidrófilas están constituidos por (1) desde aproximadamente 1% a aproximadamente 95% en peso del monómero macromolecular hidrófobo copolimerizable que tiene una distribución estrecha de pesos moleculares, y (2) desde aproximadamente 99% a aproximadamente 5% en peso del comonomero copolimerizable que forma la cadena principal polimera hidrófila. Preferiblemente, el copolímero de injerto contendrá hasta aproximadamente 60% en peso y, más preferiblemente, desde aproximadamente 2% a aproximadamente 40% en peso del monómero macromolecular hidrófobo arriba descrito para alcanzar la resistencia mecánica final del polímero.

La copolimerización del monómero macromolecular hidrófobo copolimerizable y el comonomero copolimerizable que forma la cadena principal polimera hidrófila del copo-

límnero de injerto (y, opcionalmente, una pequeña cantidad del comonomero adecuado o comonomero modificador, como se hace referencia algunas veces al mismo en la técnica) puede llevarse a cabo por polimerización en solución, polimerización en emulsión, polimerización en masa, polimerización en suspensión, y polimerización en suspensión no acuosa.

Por regla general, es deseable después de completada la reacción de copolimerización separar cualquier monómero macromolecular hidrófobo copolimerizable que haya quedado sin reaccionar en el sistema de polimerización. La separación del monómero macromolecular puede realizarse por cualquier medio adecuado tal como la extracción con disolventes.

Si se desea, particularmente en el caso de la polimerización en masa, la copolimerización puede realizarse en un molde conformado tal como un molde de una lente de contacto. En tal caso, se puede añadir un agente de reticulación a la reacción de copolimerización para mejorar adicionalmente las propiedades de resistencia en húmedo del copolímero de injerto. Agentes de reticulación adecuados para este fin incluyen dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, divinilbenceno y N,N-metilen-bis-metacrilamida. La cantidad de agente de reticulación empleada depende generalmente del grado de reticulación deseado. Las

cantidades adecuadas de los agentes de reticulación pueden estar comprendidas entre aproximadamente 0,1% y aproximadamente 2% en peso o, generalmente, pueden ser menores que aproximadamente 1% en moles basado en el peso del monómero que forma la cadena principal polímera hidrófila.

Si se emplea un catalizador de polimerización para la copolimerización, debería emplearse el ambiente de polimerización adecuado para el catalizador. Por ejemplo, son generalmente efectivos peróxidos solubles en aceite o en disolventes, tales como peróxido de benzoilo, cuando el monómero macromolecular hidrófobo copolimerizable se copolimeriza con un comonómero etilénicamente insaturado en masa, en solución en un disolvente orgánico tal como benceno, ciclohexano, tolueno, xileno, etc., o en suspensión acuosa. Los peróxidos solubles en agua, tales como los persulfatos de sodio, de potasio, de litio y de amonio, etc., son útiles en sistemas de suspensión acuosa y de emulsión acuosa. En la copolimerización de muchos de los monómeros macromoleculares hidrófobos copolimerizables, tales como aquéllos que poseen un grupo terminal etilénicamente insaturado y una unidad repetida de poliestireno, poliisopreno, o polibutadieno, se puede emplear un agente emulsificador o dispersante en un sistema de suspensión acuosa. En estos sistemas, pueden lograrse ventajas particulares disolviendo el monómero macromolecular polimerizable e insoluble en agua en una

pequeña cantidad de un disolvente adecuado, tal como un hidrocarburo. Por esta técnica nueva, el comonomero se copolimeriza con el monómero macromolecular polimerizable en el disolvente, en un sistema acuoso que rodea el sistema disolvente-polímero. Por supuesto, el catalizador de polimerización se selecciona de tal manera que sea soluble en la fase orgánica del sistema de polimerización.

El catalizador de polimerización empleado puede ser cualquiera de los catalizadores que son adecuados en la polimerización de compuestos que contienen insaturación etilénica (con tal que se satisfagan los criterios anteriores), y preferiblemente se trata de catalizadores de radicales libres. Presentan un interés particular los catalizadores tales como azobisisobutironitrilo y los catalizadores de tipo peróxido. Algunos ejemplos de catalizadores adecuados de tipo peróxido incluyen peróxido de hidrógeno, peróxido de benzoylo, peroctoato de terc.butilo, peróxido ftálico, peróxido succínico, peróxido benzoyl-acético, peróxido de ácido de aceite de coco, peróxido láurico, peróxido esteárico, peróxido maleico, hidropéroxido de terc.butilo, peróxido de di-terc.butilo, y análogos.

El catalizador preferido es uno que es efectivo a temperaturas moderadamente bajas tales como aproximadamente 45-85°C.

Además de los catalizadores de polimerización de

radicales libres, los catalizadores pueden incluir aquellos materiales que se polimerizan fundamentalmente por apertura del grupo epoxídico, tal como el monómero macromolecular hidrófobo copolimerizable terminado en epóxido.

5 Tales catalizadores incluyen ácido p-toluensulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, cloruro de aluminio, cloruro estánnico, cloruro férrico, trifluoruro de boro, complejo trifluoruro de boro-éster etílico, y yodo. Puede ser deseable emplear un procedimiento de polimerización de etapas
10 múltiples.

La cantidad de catalizador empleada depende del tipo de sistema catalítico utilizado, y por regla general está comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10 partes en peso por cada 100 partes de mezcla de comonómero, y preferiblemente está comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1 parte en peso por cada 100 partes de mezcla de comonómero.

La copolimerización se lleva a cabo generalmente a una temperatura comprendida entre aproximadamente la temperatura ambiente y aproximadamente 165°C. Sin embargo, por lo general se prefiere iniciar la polimerización a una temperatura relativamente baja, tal como desde aproximadamente 40°C a aproximadamente 85°C y elevar luego la temperatura hasta aproximadamente 90°C a aproximadamente 165°C a
25 medida que continúa la reacción y preferiblemente, después

que ha tenido lugar la mayor parte de la reacción. El intervalo más preferido para la temperatura de polimerización inicial está comprendido entre aproximadamente 45°C y 70°C. Usualmente, la polimerización se conduce a la presión autógena en un recipiente de reacción cerrado. Sin embargo, puede emplearse cualquier medio adecuado para evitar una evaporación apreciable de cualquiera de los monómeros.

La copolimerización se completa generalmente en un período de tiempo que va desde aproximadamente 4 a aproximadamente 48 horas y, preferiblemente, se completa en un período de tiempo de aproximadamente 6 a aproximadamente 24 horas. Se entenderá, por supuesto, que el tiempo y la temperatura están relacionados inversamente. Es decir, que el empleo de una temperatura situada hacia el extremo superior del intervalo de temperaturas dará lugar a procedimientos de polimerización que pueden completarse aproximadamente en el extremo inferior del intervalo de tiempo.

A continuación de la copolimerización, el copolímero de injerto puede someterse a post-curado por cualquier medio adecuado, si se desea. No obstante, debido al efecto de auto-reforzamiento y auto-curado de los copolímeros de injerto de la presente invención, tal post-curado no es necesario en general, excepto en aquellas aplicaciones en las que se requiera una resistencia extrema. En el caso de que se desee una reacción de post-curado, ésta puede

llevarse a cabo en un molde o matriz que esté de acuerdo con la forma y/o el tamaño generales o exactos del producto deseado. Una vez que se ha completado el polímero, con inclusión del eventual post-curado, se obtiene un copolímero resistente, rígido y claro. El producto fabricado puede hincharse después en un líquido adecuado hasta que se alcance el equilibrio o hasta que se alcance un hidrogel que contenga la cantidad deseada de líquido, tal como un líquido acuoso. Además de esto, debe tenerse presente que los hidrogeles se pueden obtener por hinchamiento de los polímeros de la presente invención con agentes de hinchamiento solubles en agua en lugar de soluciones acuosas. Algunos ejemplos de agentes de hinchamiento solubles en agua incluyen etilenglicol, los polietilenglicoles líquidos, los ésteres de glicol de ácido láctico, formamida, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, y análogos.

Los copolímeros de la presente invención, además de formarse in situ, pueden elaborarse mediante moldeo por compresión, moldeo por extrusión, o moldeo por inyección. Se considera también dentro del alcance de la presente invención la aplicación del copolímero como revestimiento sobre otros materiales sustrato. En este caso, los copolímeros de injerto de la presente invención son particularmente útiles, dado que los mismos contienen al mismo tiempo grupos hidrófilos y grupos hidrófobos. Unos u otros de es-

tos grupos, o ambos, pueden ser compatibles con el sustrato revestido.

5 Como se indicaba en la solicitud de patente española 413.669, cuya descripción se incorpora aquí como referencia, el grupo terminal copolimerizable o reactivo del monómero macromolecular hidrófobo que se copolimeriza con el segundo monómero se selecciona particularmente basándose en las proporciones de reactividad relativa del segundo comonómero elegido para formar la cadena principal polímera hidrófila. Así pues, la presente invención proporciona un medio para controlar la estructura del copolímero de injerto. De un modo más específico, el control de la estructura del copolímero de injerto puede lograrse por uno cualquiera o por la totalidad de los medios siguientes:

- 15 1) determinando la proporción de reactividad del monómero macromolecular hidrófobo copolimerizable y el segundo monómero durante la reacción de copolimerización, puede prepararse un copolímero de injerto puro exento de contaminación por homopolímeros;
- 20 2) controlando las velocidades de adición de monómero durante la copolimerización del monómero macromolecular hidrófobo copolimerizable y el segundo comonómero, se puede controlar la distancia entre las cadenas laterales en la estructura del polímero; y
- 25

3) el tamaño de la cadena de injerto puede predeterminarse y controlarse en la etapa de polimerización aniónica de la preparación del monómero macromolecular hidrófobo copolimerizable.

5 Resultará evidente para los expertos en la técnica que por la selección adecuada de los agentes de terminación, pueden emplearse todos los mecanismos de copolimerización en la preparación de los copolímeros de injerto separados por fases y controlados.

10 Tiene una importancia fundamental el hecho de que la colocación de la cadena lateral en la cadena principal polímera depende del grupo terminal del monómero macromolecular y del segundo comonómero copolimerizable. Así, la distribución del polímero de la cadena lateral a lo largo del polímero que constituye la cadena principal está controlada por las proporciones de reactividad de los comonómeros respectivos.

15 Como se ha indicado anteriormente en esta memoria, los monómeros macromoleculares hidrófobos copolimerizables de la invención se copolimerizan con los comonómeros que forman la cadena principal polímera hidrófila de una manera que puede predecirse, determinada por las proporciones de reactividad relativa. Puede demostrarse que la ecuación de copolimerización instantánea:

25

$$(1) \quad \frac{dM_1}{dM_2} = \left[\frac{M_1}{M_2} \right] \times \left[\frac{r_1 M_1/M_2 + 1}{\frac{M_1}{M_2} + r_2} \right]$$

5 se reduce simplemente a la aproximación:

$$(2) \quad \frac{dM_1}{dM_2} \sim \frac{M_1}{r_2 M_2}$$

cuando M_1 se encuentra en concentraciones moleculares muy bajas. Así, las copolimerizaciones del monómero macromolecular (M_1) con otros monómeros (M_2) vienen descritas solamente por los valores r_2 y las composiciones de la alimentación de monómeros. Una transformación de la ecuación (2) da:

$$(3) \quad r_2 = \frac{dM_2/M_2}{dM_1/M_1} = \frac{\% \text{ de conversión de } M_2}{\% \text{ de conversión de } M_1}$$

La proporción de reactividad, r_2 , puede estimarse a partir de una muestra de conversión relativamente baja de un experimento de copolimerización simple. De esta manera se puede establecer la validez de este concepto de una reactividad predecible y controlable del monómero macromolecular hidrófobo copolimerizable. Se ha demostrado que la reactividad de los monómeros comerciales con los monómeros macromoleculares hidrófobos copolimerizables de la presente

invención con diversos grupos terminales esté correlacionada con los valores que se encuentran en la bibliografía para las proporciones de reactividad de r_2 .

5 Siguiendo los procedimientos que se han indicado arriba, se producen copolímeros de injerto que tienen combinaciones de propiedades excepcionales. Estas combinaciones de propiedades excepcionales se hacen posibles por el nuevo procedimiento de esta memoria que permite lograr la compatibilidad entre segmentos polímeros que en caso contrario son incompatibles. Estos segmentos incompatibles se separan en fases por sí mismos. Así, en el caso de los presentes copolímeros de injerto que tienen una cadena principal polímera hidrófila y una cadena lateral polímera hidrófoba, se forman fases separadas de los polímeros respectivos. La morfología del producto está constituida por un dominio hidrófobo que está dispersado en una matriz polímera hidrófila. Los dominios hidrófobos están interconectados por segmentos de cadena solubles en agua. Los dominios hidrófobos actúan como reticulaciones y proporcionar la resistencia en húmedo a la cadena principal polímera hinchada en agua. El grado de hinchamiento en agua puede controlarse por la cantidad y peso molecular del monómero macromolecular hidrófobo copolimerizado y por la composición de la cadena principal polímera soluble en agua o hidrófila. Un tipo de ejemplo incluye una composición en la cual la cadena

10

15

20

25

principal hidrófila está constituida por una mezcla comprendida entre 5/95 de ácido acrílico/acrilato de etilo y 100/0 de ácido acrílico/acrilato de etilo, y un poliestireno terminado en metacrilato que tiene un peso molecular comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 10.000 a aproximadamente 35.000 y una proporción en peso que va desde 20% a aproximadamente 80% del producto total. Este producto puede hincharse con agua para proporcionar un hidrogel útil.

10 Como los copolímeros de injerto están constituidos por segmentos hidrófobos e hidrófilos, los mismos son particularmente útiles como coloides protectores o estabilizadores de suspensión para pigmentos, suspensiones de polímeros, emulsiones, etc. Aquéllos son útiles también en
15 revestimientos y pinturas de protección, casos en los que puede controlarse la reología de la pintura, o en adhesivos, en cuyos casos las cadenas laterales polímeras hidrófobas servirían para una doble función de estabilizador y promotor de la adhesión.

20 Los nuevos copolímeros de injerto de la invención son útiles también como floculantes, en especial cuando la cadena principal polímera hidrófila contiene algún grupo funcional monómero catiónico. Estos tipos de materiales polímeros de cadena principal son también útiles como aditivos
25 de terminal húmedo. Los copolímeros se pueden utilizar

también como espesantes o anti-espumantes. La naturaleza dual de los nuevos copolímeros de la presente invención hace que los mismos sean útiles también como agentes humectantes y de copulación para las superficies hidrófilas en aplicaciones adhesivas y de unión.

La elevada resistencia en húmedo de los nuevos copolímeros de la invención hace que las composiciones polímeras de la invención sean útiles como membranas permeables al agua, esponjas, hidrogeles, resinas de intercambio de ion, polímeros conductores, etc. Se pueden preparar también composiciones dotadas de permeabilidad a la humedad y susceptibilidad de absorción de humedad por incorporación de los copolímeros de la presente invención para formar películas, etc. Cuando el monómero macromolecular hidrófobo copolimerizable se emplea en concentraciones más bajas, los productos tienen propiedades antiestáticas, en especial si están contenidos restos funcionales catiónicos en la cadena principal polímera hidrófila. Los copolímeros de la presente invención son útiles también cuando se depositan sobre película de embalajes para propiedades antiestáticas y para dar una superficie hidrófila exenta de turbidez.

Estos copolímeros de injerto que contienen al mismo tiempo las cadenas polímeras hidrófilas e hidrófobas en una sola molécula, tienen un efecto mejorado de espesamiento sobre los espesantes industriales convencionales.

Las propiedades de disolución de los copolímeros de injerto de la presente invención difieren de las de los copolímeros al azar. Mientras que en el caso de una solución de un copolímero al azar las propiedades pueden considerarse como si se tratase de un nuevo polímero compuesto de una sola unidad monómera, los copolímeros de injerto de la presente invención contienen elementos que tienen las propiedades de las cadenas homopolímeras que los constituyen. Tan pronto como la interacción entre las dos cadenas de polímero diferentes llega a ser predominante, la incompatibilidad y la separación de fases constituye la regla.

Por ejemplo, cuando se añade un copolímero de injerto constituido por las cadenas de componentes soluble en agua e insoluble en agua a un látex complejo, se produce la interacción entre el espesante polímero y las partículas de látex, los pigmentos, o las arcillas, por lo que las moléculas del espesante polímero se desintegran. Como dos cadenas homopolímeras son incompatibles, las cadenas hidrófobas se reúnen para formar una partícula de microgel. La floculación transcurre con rapidez para formar grandes agregados y, por último, se forma un retículo en el que todas las partículas están unidas por moléculas de espesante de látex en las que las partículas de microgel de la porción hidrófoba de las moléculas del espesante actúan como puntos de reticulación. En la aplicación de los materiales polímeros co-

mo espesantes industriales, floculantes, etc., las estructuras más eficaces son copolímeros en bloque o copolímeros de injerto que contienen dos cadenas homopolímeras incompatibles, esto es, una de las cuales es hidrófila mientras que la otra es hidrófoba. La porción hidrófila de la molécula solubiliza la porción hidrófoba de tal manera que la molécula total es soluble en agua (o en álcali). En cambio, cuando se añade el espesante al látex compuesto, se produce la interacción entre el espesante y las partículas de látex, arcilla y pigmentos, y el copolímero de injerto reduce su solubilidad en agua. La porción hidrófoba de la molécula se vuelve insoluble en agua, y se agrega para formar un microgel, dado que es incompatible con otra porción de la molécula.

Los nuevos copolímeros de injerto de la presente invención son también adecuados como vehículos para sustancias medicinalmente activas y para aromas, esencias, perfumes, especias, colorantes para alimentos, edulcorantes, tintes y sustancias análogas, tanto naturales como sintéticas. Así, pueden incorporarse diversos aditivos a los copolímeros de injerto de la presente invención de la manera que se ha descrito en la Patente de los EE.UU. Nº 3.520.949, concedida a Thomas H. Sheppard y otros, cuya descripción se incorpora aquí como referencia.

La invención se ilustra adicionalmente por los

ejemplos que siguen, los cuales, sin embargo, no deben considerarse como limitantes en ningún aspecto. En todos los casos, la totalidad de los materiales deberían ser puros y debería tenerse precaución a fin de mantener las mezclas que han reaccionado secas y exentas de contaminantes. Todas las partes y los porcentajes, a no ser que explícitamente se indique otra cosa, están expresadas en peso.

EJEMPLO 1

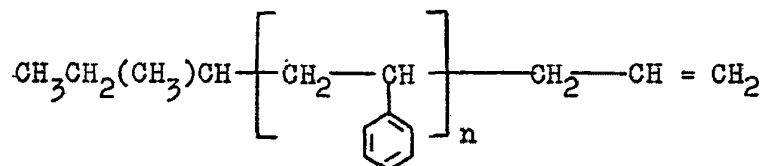
10

Preparación de Poliestireno Terminado con Cloruro de Alilo

Un reactor de acero inoxidable se carga con 76,56 partes de benceno de calidad A.C.S. (exento de tiofeno), que se ha sometido a un pre-secado por medio de tamices moleculares Linde e hidruro de calcio. Se calienta el reactor a 40°C y se añaden al reactor 0,015 partes de difeniletileno por medio de una jeringuilla hipodérmica. Se añade al reactor una solución al 12,1% de sec.butil-litio en hexano, por porciones, hasta que se mantiene un color anaranjado-amarillo permanente, en cuyo momento se añaden 0,885 partes (1,67 moles) adicionales de solución de sec.butil-litio, seguidas por la adición de 22,7 partes (218 moles) de estireno a lo largo de un período de 44 minutos. La temperatura del reactor se mantiene entre 36 y 42°C. El poliestireno activo

se termina por la adición de 0,127 partes de cloruro de alilo a la mezcla de reacción. El polímero resultante se precipita por la adición de la solución de poliestireno terminado en alfa-olefina--benceno a metanol, con lo cual se precipita el polímero de la solución. El poliestireno terminado en alfa-olefina se seca en un secador con atmósfera de aire circulante a 40-45°C y luego en un lecho fluidizado para separar las cantidades traza de metanol. El contenido en metanol después de la purificación es de 10 partes por millón. El peso molecular del polímero, determinado por osmometría en fase de membrana, es 15.400 (teórico: 13.000) y la distribución de pesos moleculares es muy estrecha, esto es, \bar{M}_w/\bar{M}_n es menor que 1,05. El monómero macromolecular tiene la fórmula estructural siguiente:

15



20

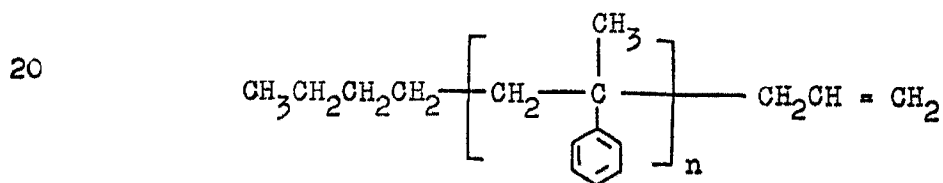
en la que n tiene un valor tal que el peso molecular del polímero es 15.400.

EJEMPLO 2

Preparación de Poli(alfa-metilestireno) Terminado con Cloruro de Alilo

25

Una solución de 472 gramos (4,0 moles) de alfa-
 -metilestireno en 2500 ml de tetrahidrofurano se trata go-
 ta a gote con una solución al 12% de n-butil-litio en he-
 xano hasta la persistencia de un color rojo claro. Se aña-
 5 den 30 ml (0,383 moles) adicionales de esta solución de n-
 -butil-litio, dando como resultado el desarrollo de un co-
 lor rojo brillante. La temperatura de la mezcla se reduce
 luego a -80°C, y después de 30 minutos a esta temperatura,
 se añaden 4,5 gramos (0,06 moles) de cloruro de alilo. El
 10 color rojo desaparece casi inmediatamente, lo que indica la
 terminación del polímero activo. La solución incolora re-
 sultante se vierte en metanol para precipitar el poli(alfa-
 -metilestireno) terminado en alfa-olefina, demostrándose por
 osmometría en fase de vapor que éste tiene un peso molecular
 15 medio numérico de 11.000 (teórico: 12.300) y que la distri-
 bución de pesos moleculares es muy estrecha, esto es, \bar{M}_w/\bar{M}_n
 es menor que 1,05. El monómero macromolecular producido tie-
 ne la fórmula estructural siguiente:



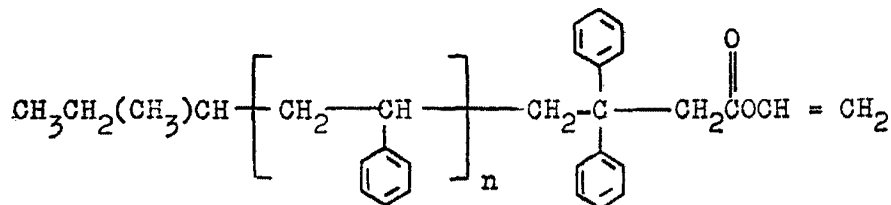
en la que n tiene un valor tal que el peso molecular del
 polímero es 11.000.

25

EJEMPLO 3

Preparación de Poliestireno Terminado con Cloroacetato de Vinilo

Una solución de una gota de difenil-etileno en
5 2500 ml de ciclohexano a 40°C se trata por porciones con
una solución al 12% de sec.butil-litio en ciclohexano has-
ta la persistencia de un color rojo claro, en cuyo momento
se añaden 18 ml adicionales (0,024 moles) de sec.butil-litio,
seguidos por 312 gramos (3,0 moles) de estireno. La tempera-
10 tura de la mezcla de polimerización se mantiene a 40°C du-
rante 30 minutos, después de lo cual el poliestireno activo
se "cubre" por tratamiento con 8 ml (0,040 moles) de difenil-
-etileno, y luego se termina por tratamiento con 6 ml (0,05
moles) de cloroacetato de vinilo. El polímero resultante se
15 precipita por adición de la solución en ciclohexano a meta-
nol, y se separa el polímero por filtración. Su peso molecu-
lar medio numérico, determinado por osmometría en fase de
vapor, es 12.000 (teórico: 13.265), y la distribución de pe-
sos moleculares es muy estrecha, esto es, \bar{M}_w/\bar{M}_n es menor que
20 1,06. El monómero macromolecular producido tiene la fórmula
estructural siguiente:



en la que n tiene un valor tal que el peso molecular del polímero es 12.000.

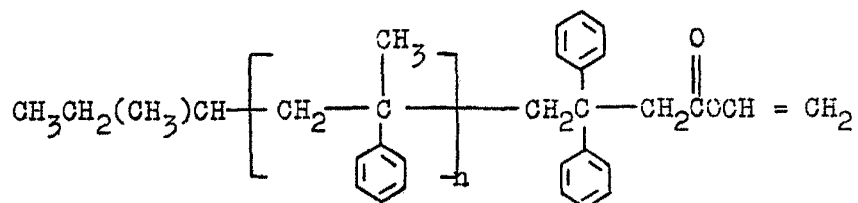
EJEMPLO 4

5

Preparación de Poli(alfa-metilestireno) Terminado con Cloroacetato de Vinilo

Una solución de 357 gramos (3,0 moles) de alfa-
10 -metilestireno en 2500 ml de tetrahidrofurano se trata gota a gota con una solución al 12% de t-butil-litio en pentano hasta la persistencia de un color rojo claro. Después de ello, se añaden 15,0 ml adicionales (0,03 moles) de la solución de t-butil-litio, lo que da como resultado el desarrollo de un color rojo brillante. La temperatura de la mezcla se reduce luego a -80°C, y después de 30 minutos a dicha temperatura, se añaden 5,6 ml de difenil-etileno. La mezcla resultante se vierte en 5,0 ml (0,04 moles) de cloroacetato de vinilo, y el poli(alfa-metilestireno) así terminado se
15 precipita con metanol y se separa por filtración. Su peso molecular medio numérico, determinado por osmometría en fase de vapor, es 14.280 (teórico: 12.065), y la distribución de pesos moleculares es muy estrecha. El monómero macromolecul
20 lar producido tiene la fórmula estructural siguiente:

25



5 en la que n tiene un valor tal que el peso molecular del polímero es 14.280.

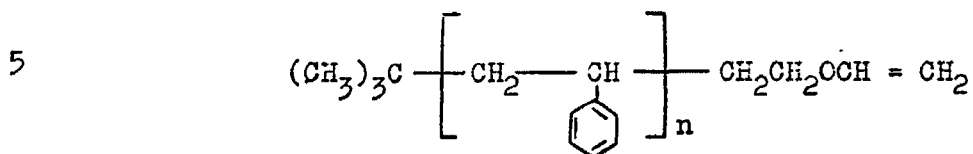
EJEMPLO 5

10 Preparación de Poliestireno Terminado con Éter Vinil-2-Cloro- roetílico

Una solución de una gota de difenil-etileno a 40°C se trata por porciones con una solución al 12% de t-butil-litio en pentano hasta la persistencia de un color rojo claro, en cuyo momento se añaden 30 ml adicionales (0,04 moles) de la solución de t-butil-litio, seguidos por 312 gramos (3,0 moles) de estireno. La temperatura de la mezcla de polimerización se mantiene a 40°C durante 30 minutos, después de lo cual se termina el poliestireno activo por tratamiento con 8 ml (0,08 moles) de éter vinil-2-cloroetílico. El polímero resultante se precipita por adición de la solución bencénica a metanol y el polímero se separa por filtración. Su peso molecular medio numérico, determinado por osmometría en fase de vapor, es 7.200 (teórico: 7.870) y la

15
20
25

distribución de pesos moleculares es muy estrecha, esto es, M_w/M_n es menor que 1,06. El monómero macromolecular producido tiene la fórmula estructural siguiente:



en la que n tiene un valor tal que el peso molecular del polímero es 7.200.

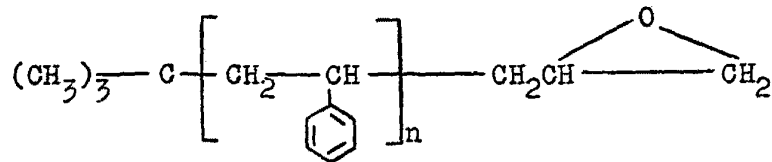
10

EJEMPLO 6

Preparación de Poliestireno Terminado con Epiclorhidrina

15 Una solución en benceno de poliestireno activo se prepara como en el Ejemplo 5 y se termina por tratamiento con 10 gramos (0,10 moles) de epiclorhidrina. El poliestireno terminado resultante se precipita con metanol y se separa por filtración. Su peso molecular, tal como se demuestra por osmometría en fase de vapor, es 8.660 (teórico: 7.757),
20 y su distribución de valores del peso molecular medio numérico es muy estrecha. El monómero macromolecular producido tiene la fórmula estructural siguiente:

25



5 en la que n tiene un valor tal que el peso molecular del polímero es 8.660.

EJEMPLO 7

10 Preparación de Poliestireno Terminado con Cloruro de Metacrililo

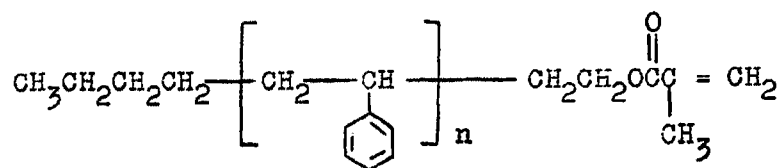
A una solución de 0,2 ml de difenil-etileno en 2500 ml de benceno se añade gota a gota una solución al 12% de n-butil-litio en hexano hasta la persistencia de un color pardo-rojizo claro. Se añaden 24 ml (0,031 moles) adicionales de esta solución de n-butil-litio, y a continuación, 416 gramos (4,0 moles) de estireno, lo que da como resultado el desarrollo de un color anaranjado. Se mantiene una temperatura de 40°C durante todo el tiempo por enfriamiento externo y mediante control de la velocidad a la que se añade el estireno. Se mantiene esta temperatura durante 30 minutos adicionales después que se ha añadido la totalidad del estireno, y luego se reduce aquélla a 20°C, después de lo cual se añaden 4,4 gramos (0,1 mol) de óxido de etileno, como consecuencia de lo cual la solución se vuelve incolora. El

15

20

25

polímero activo se termina por reacción con 10 ml (0,1 mol) de cloruro de metacrililo. El polímero resultante tiene un peso molecular medio numérico de 10.000, como se demuestra por osmometría en fase de vapor. El monómero macromolecular
 5 tiene la fórmula estructural siguiente:



10 en la que n tiene un valor tal que el peso molecular del polímero es 10.000.

EJEMPLO 8

15 Preparación de Poliestireno Terminado con Cloruro de Metacrililo

Se carga un reactor de acero inoxidable con 121,1 litros de benceno de calidad A.C.S. (exento de tiofeno), que se ha sometido a pre-secado por medio de tamices moleculares Linde e hidruro de calcio. Se calienta el reactor a una
 20 temperatura comprendida entre 38 y 40°C, y se añaden 10 ml de difenil-etileno al reactor por medio de una jeringuilla hipodérmica. Se añade una solución al 11,4% de sec.butil-litio en hexano al reactor, por porciones, hasta que se obtiene
 25 la persistencia de un color anaranjado-smarillo permanente

(60 ml), en cuyo momento se añaden al reactor 1,56 kg adicionales de sec.butil-litio en hexano, seguidos por la adición de 37,4 kg de estireno purificado a lo largo de un período de 1 hora y 40 minutos. La temperatura del reactor se mantiene entre 38 y 40°C. El poliestireno activo se "cubre" por adición de 0,127 kg de óxido de etileno y la solución de reacción cambia de un color rojo-anaranjado a un color amarillo. El poliestireno activo cubierto resultante se hace reaccionar después de ello con 260 ml de cloruro de metacrililo y la solución cambia de color pasando a un amarillo muy pálido. El poliestireno terminado en metacrilato se precipita por la adición de la solución bencénica del polímero a metanol, después de lo cual se precipita el polímero de la solución. El polímero se seca en un secador provisto de atmósfera de aire circulante a 40-45°C y después en un lecho fluidizado para eliminar las cantidades traza de metanol. El peso molecular del polímero, determinado por osmometría en fase de membrana, es 13.400, y la distribución de pesos moleculares es muy estrecha, esto es, \bar{M}_w/\bar{M}_n es menor de 1,05.

20

EJEMPLO 9

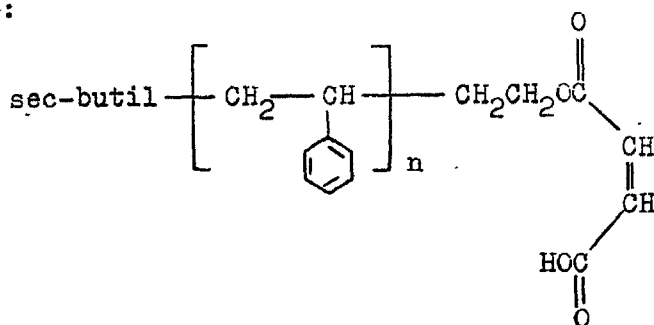
Preparación de Poliestireno Terminado con Anhídrido Maleico

25

Se carga un reactor de acero inoxidable con 2,5

litros de benceno de calidad A.C.S. (exento de tiofeno),
que se ha sometido a un pre-secado por medio de tamices mo-
leculares Linde e hidruro de calcio. El reactor se calienta
a 40°C y se añaden 0,2 ml de difenil-etileno al reactor por
5 medio de una jeringuilla hipodérmica. Se añade al reactor
una solución al 12,1% de sec.butil-litio, por porciones,
hasta que se obtiene la retención de un color anaranjado-
-amarillo permanente (0,7 ml), en cuyo momento se añaden
22,3 ml adicionales de solución de sec.butil-litio, seguidos
10 por la adición de 421,7 gramos de estireno durante un perio-
do de 16 minutos. La temperatura del reactor se mantiene a
40-45°C. Cinco minutos después de haberse completado la adi-
ción de estireno, se añade bajo la superficie óxido de eti-
leno por medio de un frasco graduado, intermitentemente, has-
15 ta que la solución es incolora como el agua. Una hora después
de haberse completado la adición del óxido de etileno, se
añaden al polímero activo cubierto 20,55 ml de solución an-
hídrido maleico-benceno (la solución de anhídrido maleico se
preparó por disolución de 84 gramos de anhídrido maleico en
20 550 gramos de benceno purificado). Una hora después de la
adición de la solución de anhídrido maleico, se descarga el
contenido del reactor y se precipita en metanol. El polies-
tireno terminado en hemi-éster maleico tiene un peso molecu-
lar de aproximadamente 14.000, determinado por Cromatografía
25 de Permeabilización de Gel. El monómero macromolecular poli-

merizable tiene una fórmula estructural representada como sigue:



10 EJEMPLO 10

Preparación de Polibutadieno Terminado con Cloruro de Alilo

15 Se condensa 1,3-butadieno de calidad Q.P. (99,0% de pureza) y se recoge en botellas de agua de seltz de 0,47 litros. Estas botellas se habían calentado en estufa durante 4 horas a 150°C, se habían purgado con nitrógeno durante el enfriamiento, y se habían tapado con una cápsula corona de metal perforado utilizando revestimientos de caucho de butilo y película de polietileno. Estos frascos que contene-
 20 nían el butadieno se guardaron a -10°C con una presión de nitrógeno de 0,7 kg/cm² en un congelador de laboratorio antes de su empleo. Se carga hexano como disolvente a los reactores y se calienta a 50°C, seguido por la adición de 0,2 ml de difenil-etileno por medio de una jeringuilla. Se añade
 25 gota a gota sec.butil-litio mediante una jeringuilla al reac-

tor hasta que el color rojo del anión de difenil-etileno persiste durante al menos 10-15 minutos. Se rebaja la temperatura del reactor a 0°C, y se cargan 328,0 gramos de butadieno al reactor de polimerización, seguidos por la adición de 17,4 ml (0,02187 moles) de una solución al 12% de sec.butil-litio en hexano, cuando se ha añadido la mitad de la carga de butadieno al reactor. Se polimeriza el butadieno durante 18 horas en hexano a 50°C. A continuación de la polimerización, se transfieren porciones de 400 ml de la solución aniónica de polibutadieno contenida en el reactor, bajo presión de nitrógeno, a frascos provistos de tapón. Se inyecta cloruro de alilo (0,48 ml, 0,00588 moles) en todos y cada uno de los frascos. Se introducen los frascos en posición fija en baños de agua a temperaturas de 50°C y 70°C durante períodos de tiempo que pueden llegar hasta 24 horas. Las muestras contenidas en cada uno de los frascos se "cortan" bruscamente con metanol y solución de Ionomol y se analizan por Cromatografía de Permeabilización de Gel. Todas y cada una de las muestras son incoloras como el agua, y el análisis de los registros obtenidos en la Cromatografía de Permeabilización de Gel revela que todas las muestras tienen una distribución estrecha de pesos moleculares.

Se prepararon varias muestras de comparación en frascos procedentes del mismo lote de polibutadieno activo, los cuales se cubrieron con 2-clorobutano (0,4 ml, 0,00376

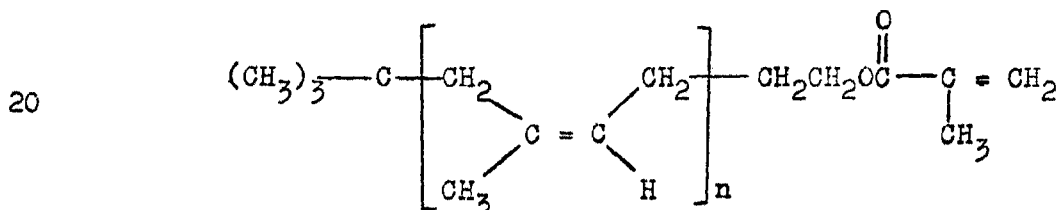
moles) como agente de terminación. Los polímeros resultantes terminados con 2-clorobutano eran de color amarillo y, después de permanecer en reposo durante un período de 24 horas a 70°C, se encontró que tenían una distribución amplia de pesos moleculares, revelada por el registro de la Cromatografía de Permeabilización de Gel. Está claro que la reacción y el producto de la reacción del 2-clorobutano con el polibutadieno aniónico son diferentes de la reacción y el producto de la reacción del cloruro de alilo con el polibutadieno aniónico.

EJEMPLO 11

Preparación de Poliisopreno Terminado en Metacrilato

Se carga un reactor Chemco de bola de vidrio de 3,78 litros de capacidad con 2,5 litros de heptano purificado que se había sometido a un pre-secado por medio de tamices moleculares Linde e hidruro de calcio, seguido por la adición de 0,2 ml de difenil-etileno como indicador, y se esteriliza el reactor con la adición gota a gota de solución de terc.butil-litio (al 12% en hexano) hasta que se logra la persistencia del color amarillo claro característico. Se calienta el reactor a 40°C y se inyectan 19,9 ml (0,025 moles) de una solución al 12% de terc.butil-litio en hexano

en el reactor por medio de una jeringuilla hipodérmica, se-
 guido por la adición de 331,4 gramos (4,86 moles) de iso-
 preno. La mezcla se deja en reposo durante una hora a 40°C
 y se cargan 0,13 moles de óxido de etileno en el reactor
 5 para cubrir el poliisopreno activo. El poliisopreno activo
 cubierto se mantiene a 40°C durante 40 minutos, después de
 lo cual se cargan en el reactor 0,041 moles de cloruro de me-
 tacrililo para terminar el polímero activo cubierto. La mez-
 cla se mantiene durante 13 minutos a 40°C, y seguidamente
 10 se elimina el disolvente heptano por destilación de compo-
 nentes volátiles a vacío. Sobre la base de los registros ob-
 tenidos en la Cromatografía de Permeabilización de Gel para
 el poliestireno, el peso molecular del poliisopreno termi-
 nado en metacrilato por Cromatografía de Permeabilización
 15 de Gel es aproximadamente 10.000 (teórico: 13.000). El mo-
 nómero macromolecular de poliisopreno terminado en metacri-
 lato tiene una fórmula estructural representada como sigue:

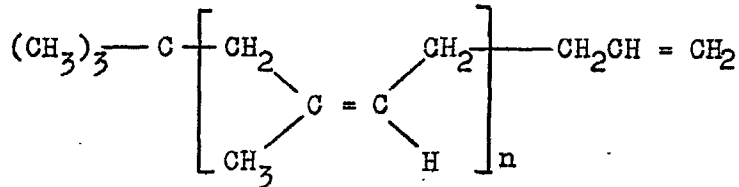


EJEMPLO 12

25 Preparación de Poliisopreno Terminado en Alfa-Olefina

Se carga un reactor Chemco de bola de vidrio de 3,78 litros de capacidad con 2,5 litros de heptano purificado que se ha sometido a un pre-secado por medio de tamices moleculares Linde e hidruro de calcio, seguido por la adición de 0,2 ml de difenil-etileno como indicador. El reactor y el disolvente se esterilizan por adición gota a gota de solución de terc.butil-litio (al 12% en hexano) hasta que se logra la persistencia del color amarillo claro característico. Se calienta el reactor a 40°C y se inyectan en el mismo 19,03 ml (0,02426 moles) de solución de terc.butil-litio por medio de una jeringuilla hipodérmica, seguido por la adición de 315,5 gramos (4,63 moles) de isopreno. Se deja que transcurra la polimerización a 50°C durante 66 minutos y, llegado este momento, se añaden 2,0 ml (0,02451 moles) de cloruro de alilo al poliisopreno activo. El poliisopreno terminado se mantiene a 50°C durante 38 minutos, después de lo cual se saca el polímero del reactor para utilizarlo en reacciones de copolimerización. Se analiza el polímero por Cromatografía de Permeabilización de Gel, encontrándose que tiene una distribución muy estrecha de pesos moleculares, esto es, un valor \bar{M}_w/\bar{M}_n menor de aproximadamente 1,06. El peso molecular teórico del polímero es 13.000. El monómero macromolecular polimerizable tiene una fórmula estructural representada como sigue:

25



5

EJEMPLO 13

Preparación de Monómero Macromolecular de Poliestireno Cu-
bierto con Butadieno y Terminado con Cloruro de Alilo

10

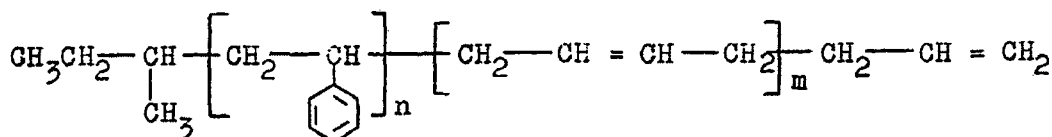
Se cargan en el reactor 2,5 litros de benceno (exento de tiofeno) y se calienta a 40°C. Se añaden 0,2 ml de difenil-etileno como indicador y se esteriliza el reactor con adición cuidadosa de una solución al 12% de sec.butil-litio hasta la persistencia de un color rojo-anaranjado. En este momento, se añaden 18 ml (0,024 moles) adicionales de solución de sec.butil-litio (al 12% en hexano), seguidos por 416 gramos (4,0 moles) de estireno. La temperatura de la mezcla de polimerización se mantiene a 40°C durante 5 minutos. Después de ello, se cubre el poliestireno activo con butadieno por borboteo de butadieno gaseoso en el reactor hasta que el color de la solución cambia de rojo oscuro a anaranjado. El polímero activo se termina por tratamiento con 4,1 ml (0,05 moles) de cloruro de alilo. El monómero macromolecular así preparado se precipita con metanol y se se-

15

20

25

para por filtración. Su peso molecular medio numérico estimado por Cromatografía de Permeabilización de Gel es 25.000 (teórico: 18.000), y la distribución de pesos moleculares es muy estrecha. El monómero macromolecular producido tiene la fórmula estructural siguiente:



en la que m es igual a 1 ó 2.

EJEMPLO 14

Preparación de un Copolímero de Injerto que Tiene una Cadena Principal Polímera Hidrófila de Poli(ácido acrílico) y Cadenas Laterales Polímeras Hidrófobas de Poliestireno

60 gramos de un poliestireno terminado con éter vinyl-2-cloroetílico como el preparado en el Ejemplo 5 anteriormente en esta memoria, y que tiene un peso molecular de aproximadamente 8.000 y una distribución muy estrecha de pesos moleculares tal que la proporción \bar{M}_w/\bar{M}_n es menor de aproximadamente 1,06, se disuelven en 240 gramos de ácido acrílico y 50 gramos de tetrahidrofurano (THF) en un matraz para resinas de 2 litros de capacidad. Se introducen 500 gra-

mos de THF adicionales en el matraz de 2 litros para resinas, y se añaden luego 0,6 gramos de peróxido de benzoílo. Se calienta el matraz a 65°C y se deja que transcurra la polimerización durante 2 horas. Después de la polimerización, se añaden 300 gramos de agua destilada al matraz para resinas y se expulsa el THF por destilación. El sistema copolímero acuoso se utiliza después como un espesante de látex.

10

EJEMPLO 15

Preparación de un Copolímero de Injerto que Tiene una Cadena Lateral Polímera Hidrófila de Poli(ácido acrílico) y Cadenas Laterales Polímeras Hidrófobas de Poliestireno

15

Se disuelven 4 gramos de Triton X-100 en 500 gramos de agua destilada y se introducen en un mezclador Waring. Se disuelven 30 gramos de terc.butil-poliestireno-vinil-éter como el preparado en el Ejemplo 5 anteriormente en esta memoria en 60 gramos de benceno, y se añade la solución al mezclador Waring que contiene la solución de Triton X-100, bajo cizallamiento intenso, para producir una dispersión estable. La dispersión se carga en un matraz para resinas de 2 litros de capacidad, equipado con agitador y condensador, y se purga con nitrógeno durante una hora. Se

25

calienta el recipiente a 65°C, y se añaden 240 gramos de ácido acrílico (se neutraliza el pH a 8,0 con hidróxido de amonio). Se añade un gramo de peróxido de benzoílo al matraz para resinas y se lleva a cabo la polimerización a 69°C durante 3 horas. Se recupera el polímero como en el Ejemplo 14 para su evaluación y ensayo posteriores como es-
5 pesante de látex industrial.

EJEMPLO 16

10

Preparación de un Copolímero de Injerto que Tiene una Cadena Principal Polímera Hidrófila de Poli(ácido acrílico) y Cadenas Laterales Polímeras Hidrófobas de Poliestireno.

15

18 gramos de Triton X-405 (ó 26 gramos de Triton X-405 sólido al 70%) se disuelven en 300 gramos de agua, y se ajusta el pH a 8 con hidróxido de amonio, introduciéndose el todo en un mezclador Waring. Se disuelven 30 gramos del terc.butil-poliestireno-vinil-éter como el preparado en el Ejemplo 5 en 70 gramos de acrilato de etilo, y la solución se añade al mezclador Waring que contiene solución de Triton X-405, bajo cizallamiento intenso, para producir una dispersión estable. La dispersión se carga en un matraz de 2 litros para resinas, equipado con agitador y condensador, y se purga con nitrógeno durante una hora. Se calienta el matraz a 65°C,
20
25

y se añade 0,1 gramo de persulfato de amonio. Se añaden 200 gramos de acrilato de etilo y solución de persulfato de amonio al 2% al matraz de polimerización durante un período de 3 horas, y se lleva a cabo la polimerización a una temperatura comprendida entre 65°C y 67°C. Se hace hidrófila la cadena principal polímera por hidrólisis de los grupos de ésteracrílico con álcali bajo la acción del calor. El polímero hidrófilo-hidrófobo resultante se recupera de la manera que se ha descrito en los ejemplos anteriores.

EJEMPLO 17

Espesamiento de Látex de Poli(ácido acrílico) Hidrófilo con Cadenas Laterales Polímeras de Poliestireno

Tres copolímeros de injerto constituidos por 80% de cadenas principales polímeras de poli(ácido acrílico) y 20% de cadenas laterales de poliestireno polímeras, como las preparadas en los ejemplos anteriores, se ensayaron como espesantes de látex. Los tamaños de la cadena lateral de poliestireno eran como sigue: Muestra A(G30), \bar{M}_n igual a 1.000; Muestra B(G32), \bar{M}_n igual a 4.000; y muestra C(G33), \bar{M}_n igual a 8.000. Los copolímeros de injerto se ensayaron de la manera siguiente. A muestras de 300 gramos de Latex Wica 7035

(50% de sólidos), se añadieron 0,3 gramos, 0,6 gramos y 1,2 gramos del copolímero de injerto hidrófilo (expresado en sólidos), y se determinó la viscosidad por medio de un Viscosímetro Brookfield LVT (husillo del Nº 3, 12 revs. por min.). Los resultados de este ensayo fueron como sigue:

TABLA 1

Viscosidad Brookfield (Centipoises)

Cantidad de Copolímero Añadida	Muestra A(G30)	Muestra B(G32)	Muestra C(G33)
Nada	1400	1430	1410
0,3 gramos	3100	3380	3550
0,6 gramos	4200	4900	5600
1,2 gramos	6500	7000	7500

Como puede verse sobre la base de los datos anteriores, los copolímeros de injerto de la presente invención actúan como espesantes excelentes para látices debido a la presencia de los segmentos polímeros tanto hidrófilos como hidrófobos. Era evidente que las cadenas laterales polímeras que tienen una distribución uniforme de pesos moleculares contribuían a la capacidad global para formar un látex estable. Es evidente también que las cadenas laterales

polímeros de mayor peso molecular mejoran la capacidad de
espesamiento global. Esto es debido al hecho de que las ca-
denas laterales polímeros de mayor peso molecular, esto es,
superior a aproximadamente 2.000, se asemejan en sus pro-
5 propiedades a un polímero de poliestireno y se produce una se-
paración de fases mejor cuando las cadenas laterales polí-
meros tienen un peso molecular mayor.

EJEMPLO 18

10

Preparación de Copolímeros de Injerto de Cadena Principal Polímera Hidrófila de Poli(alcohol vinílico) que tienen Ca- denas Laterales Polímeros Hidrófobos de Poliestireno

15

60 gramos del monómero macromolecular hidrófobo
copolimerizable purificado que tenía un grupo terminal de
éter vinílico, como el preparado por el procedimiento del
Ejemplo 5 (se preparó el monómero macromolecular de la mis-
ma manera, excepto que se utilizó sec.butil-litio como ini-
20 ciador y que el polímero tenía un peso molecular de 2.080 y
una proporción \bar{M}_w/\bar{M}_n menor de aproximadamente 1,1), se copo-
limerizaron con 240 gramos de acetato de vinilo en benceno
utilizando peróxido de benzoílo como catalizador. El copolí-
mero de injerto de poli(acetato de vinilo)-estireno (G26) así
25 preparado se hidrolizó a un copolímero de injerto de poli(al-

cohol vinílico)-estireno en una mezcla 50/50 de metanol/benceno utilizando metóxido de sodio como catalizador. El polímero resultante se levó con metanol, se secó a vacío y después de ello se extrajo con benceno. El análisis del copolímero extraído confirmó que se había formado un copolímero. El producto saponificado se coló en forma de película para determinar su resistencia al agua comparada con el poli(alcohol vinílico) comercialmente asequible. Todas y cada una de las películas se aplicaron como revestimientos sobre vidrio y se mantuvieron en remojo en agua a la temperatura ambiente durante una noche. Por simple observación visual, era claramente evidente que la resistencia al agua de los copolímeros de la presente invención estaba muy mejorada con respecto a la de la muestra testigo de poli(alcohol vinílico).

EJEMPLO 19

Preparación de Copolímeros de Injerto de Cadena Principal Polímera Hidrófila de Poli(alcohol vinílico) que tienen Cadenas Laterales Polímeras Hidrófobas de Poliestireno

Se llevó a cabo una reacción de copolimerización de látex por adición de 0,4 gramos de dodecil-sulfato de sodio a 85 gramos de agua, con agitación. Se añadieron a lo an-

terior 15 gramos del poliestireno terminado en metacrilato preparado como en el ejemplo 8, seguidos por la adición de 30 gramos de acetato de vinilo. Se añadieron 0,15 gramos de peróxido de benzóilo y se llevó a cabo la polimerización durante 6 horas a 40-50°C. A continuación de la polimerización, el copolímero se agitó en 100 ml de metanol y se añadieron 10 gramos de metóxido de sodio a la solución durante un período de 20 minutos. La solución se calentó a reflujo durante 10 minutos y el polímero se lavó dos veces con isopropanol y se secó a 70°C bajo vacío. Se examinó la solubilidad del producto hidrolizado utilizando una diversidad de disolventes. El copolímero era ligeramente soluble en BODH, pero insoluble en tolueno, tetrahidrofurano, benceno, y cresol. Las películas preparadas a partir del copolímero eran transparentes y exhibían un alargamiento satisfactorio y una resistencia en húmedo excelente.

EJEMPLO 20

Preparación de Copolímeros de Injerto de Cadena Principal Polímera Hidrófila de Poli(metacrilato de hidroxietilo) que tienen Cadenas Laterales Polímeras Hidrófobas de Poliestireno

75 partes de un poliestireno terminado en metacrilato como el preparado en el ejemplo 7, que tenía una

distribución uniforme o estrecha de pesos moleculares se
mezclaron con 125 partes de metacrilato de hidroxietilo y
se inició la polimerización con 0,4 partes de peroctoato de
terc.butilo como catalizador de polimerización. La polime-
5 rización del material se efectuó calentando inicialmente la
mezcla a aproximadamente 50°C durante 8 horas. La polimeri-
zación se completó luego calentando durante aproximadamente
1 hora a 90°C y calentando después durante otra hora a 120°C.
Una vez que se hubo completado la polimerización, se obtuvo
10 un copolímero claro, resistente y rígido. El polímero se pu-
so en contacto con solución salina fisiológica hasta que se
encontró en estado de equilibrio osmótico con dicha solución
salina fisiológica. La película de hidrogel así obtenida era
transparente, flexible y elástica.

15

EJEMPLO 21

Preparación de un Copolímero de Injerto que tiene una Cadena
Principal Polímera Hidrófila de Poli(N,N-Dimetilacrilamida)
20 y Cadenas Laterales Polímeras Hidrófobas de Poliestireno

20

40 gramos del poliestireno terminado en metacri-
lato altamente funcional purificado tal como se ha preparado
en el Ejemplo 8 (peso molecular de 13,400 y una proporción
25 \bar{M}_w/\bar{M}_n menor de 1,05) y 60 gramos de N,N-dimetilacrilamida se

disolvieron en 150 gramos de benceno. Se mezcló el todo en un aparato de sacudidas para obtener una solución homogénea. Se añadieron 0,12 gramos de iniciador de polimerización ALBN (VAZO) y se transfirió el contenido a un frasco de polimerización de 0,95 litros. Se purgó el contenido con nitrógeno y se cerró herméticamente, seguido por una purga adicional con nitrógeno. El frasco de polimerización se introdujo en un aparato de sacudidas sumergido en un baño de agua a 60°C durante 19,5 horas, seguido por una temperatura de polimerización de acabado de 85°C durante 2 horas. El copolímero resultante era un líquido claro, muy viscoso. Se añadieron 250 gramos de benceno al copolímero líquido viscoso para hacerlo menos viscoso. El peso del disolvente y el copolímero era 465 gramos, de los cuales el 20,9% estaba constituido por sólidos (95,4 gramos de sólidos) para proporcionar un rendimiento del 95,4% de copolímero.

Se colaron películas del copolímero extendiendo la solución benceno-copolímero sobre placas de vidrio con una barra extendidora. Las películas eran ópticamente transparentes. Las placas revestidas se sumergieron en agua destilada y las películas húmedas resultantes eran tenaces y permanecían transparentes. La proporción de hinchamiento de las películas era 2,2 gramos de agua por gramo de copolímero. Las películas húmedas tenían una resistencia a la tracción de 61,2 kg/cm² y un alargamiento de 100%. Se ensayeron las

películas en lo referente a transmisión del vapor de agua (WVT), empleando el Método de Ensayo ASTM E 96-63T(B), y el valor WVT de las películas húmedas era 1.100 g/24 horas/m².

5 El análisis por Cromatografía de Permeabilización de Gel del copolímero reveló que no quedaba presente nada de monómero macromolecular hidrófobo sin reaccionar. El hecho de que el copolímero no se disolviera cuando se sumergió en agua, y la elevada resistencia de las películas húmedas son indicativos de que las cadenas laterales polí-
10 res hidrófobas actuaban como reticulaciones físicas frente a la poli(N,N-dimetilacrilamida) normalmente soluble en agua.

El copolímero anterior se invirtió en agua y se evaluó en cuanto a propiedades de transmisión del vapor de agua. La película del copolímero húmeda, cuando se evaluó
15 en lo referente a WVT, arrojó un valor de 2.000 g/24 horas/m², lo cual ilustra su utilización como membrana semi-permeable.

EJEMPLO 22

20

Preparación de un Copolímero de Injerto que tiene una Cadena Principal Polímera Hidrófila de Poli(N,N-Dimetilacrilamida) y Cadenas Laterales Polímeras Hidrófobas de Poliestireno

25

Diez partes de un poliestireno terminado en meta-

crilato, como el preparado por el procedimiento descrito en el Ejemplo 8 (el poliestireno terminado en metacrilato tenía un peso molecular de 12.100 y una proporción \bar{M}_w/\bar{M}_n menor de aproximadamente 1,06, determinada por análisis mediante Cromatografía de permeabilización de Gel) se disolvió en una mezcla de 90 partes de N,N-dimetilacrilamida y 900 partes de benceno. La mezcla se introdujo en un aparato de sacudidas hasta que se obtuvo una solución homogénea. Después de ello, se añadió 0,1 parte de AIBN, y la solución se introdujo en un frasco de polimerización de 0,95 litros, se purgó con nitrógeno y se tapó. Después de una purga adicional del sistema tapado con nitrógeno, la mezcla de polimerización se introdujo en un aparato de sacudidas en un baño de agua caliente a 67°C y se dejó que continuase la polimerización durante 12 horas. A continuación de la polimerización, se recuperó el copolímero por precipitación en hexano, seguida por filtración y secado. El copolímero era una solución viscosa clara que poseía excelentes propiedades de resistencia en húmedo cuando se sumergió en agua.

20

EJEMPLO 23

Preparación de un Copolímero de Injerto que tiene una Cadena Principal Polímera Hidrófila de Poli(N,N-Dimetilacrilamida) y Cadenas Laterales Polímeras Hidrófobas de Poliestireno

25

Diez partes de un poliestireno terminado en metacrilato, preparado de acuerdo con el procedimiento indicado en el Ejemplo 8 (el poliestireno terminado en metacrilato tenía un peso molecular de 12.700 y una proporción $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ menor de aproximadamente 1,05, determinada por análisis por Cromatografía de Permeabilización de Gel), se disolvieron en 90 partes de N,N-dimetilacrilamida. Se dispersaron cinco partes de estearato de calcio en la mezcla comonomera y se añadieron 200 partes de heptano y 0,1 parte de AIBN a la mezcla comonomera con agitación rápida. Se cargó el sistema en un frasco de polimerización de 0,95 litros, se purgó con nitrógeno y se tapó. El sistema tapado se sometió a otra purga con nitrógeno para limpiar perfectamente el sistema. La polimerización se llevó a cabo poniendo el frasco de polimerización en un aparato de sacudidas introducido en un baño de agua caliente a 67°C, y se dejó que continuase la polimerización durante 12 horas. El copolímero se obtuvo en la forma de un polvo fino y se filtró y secó con facilidad. La recuperación del copolímero era extremadamente satisfactoria debido al empleo de la técnica de polimerización en emulsión no acuosa. El análisis del producto por Cromatografía de Permeabilización de Gel reveló que no había presente cantidad alguna de poliestireno terminado en metacrilato sin reaccionar. El copolímero poseía una resistencia excelente en húmedo cuando se empapó en agua. El copolímero era útil también en

la preparación de una mezcla múltiple con poli(cloruro de vinilo). De este modo, se prepararon diversas mezclas múltiples mezclando en seco 40 a 60 partes en peso del copolímero con 60 a 40 partes en peso de poli(cloruro de vinilo). Las mezclas secas se sometieron a cizallamiento en un mezclador a temperaturas elevadas para obtener películas que tenían propiedades de transmisión del vapor de agua excelentes. Para una descripción ulterior de la mezcla de polímeros de N,N-dialcoholacrilamidas con resinas de poli(cloruro de vinilo), se hace referencia a la solicitud de patente de EE.UU. No. de serie 359.284, cuya descripción se incorpora aquí como referencia.

Como un ejemplo específico de una mezcla múltiple, 33,3 partes del copolímero descrito arriba se mezclaron en seco con 70 partes de poli(cloruro de vinilo) (Vygen 110) y 70 partes de ftalato de dioctilo (DOP). La mezcla combinada y seca se puso en un mezclador de caucho a 148,9°C durante 8 minutos. Los componentes mezclados se licuaron con gran facilidad y formaron una película transparente, clara y uniforme. Después de mezclar y someter la mezcla a cizallamiento intenso, se evaluó una película de 254 micras en cuanto a propiedades de transmisión del vapor de agua y de absorción del agua. La mezcla múltiple exhibía una transmisión del vapor de agua de 200 g/24 horas/m² y absorbía 5,8% de humedad en 18 horas a una humedad relativa del 85%. En comparación, una mezcla

similar preparada con un homopolímero de N,N-dimetilacrilamida con el polímero plastificado de cloruro de vinilo exhibía una transmisión del vapor de agua de 75 g/24 horas/m² y absorbía 4,5% de humedad en 18 horas a una humedad relativa del 85%. Era totalmente evidente que, además de las propiedades físicas mejoradas, las cadenas laterales de poliestireno hidrófobas mejoraban el tratamiento de la mezcla múltiple, y esto se atribuyó a la solubilidad de las cadenas laterales de poliestireno en el ftalato de dioctilo. En otros términos, las cadenas laterales mejoraban la reología de la masa fundida conferida a la poli(N,N-dimetilacrilamida) por estas cadenas injertadas.

EJEMPLO 24

15

Preparación de un Terpolímero de Injerto de una Cadena Principal Polímera Hidrófila de Poli(N,N-Dimetilacrilamida)/Acrilato de Butilo y Cadenas Laterales Polímeras Hidrófobas de Poliestireno

20

Diez partes de un monómero macromolecular terminado en metacrilato, como el preparado en el Ejemplo 8 (el poliestireno terminado en metacrilato tenía un peso molecular de 20.000 y una proporción \bar{M}_w/\bar{M}_n menor de aproximadamente 1,06, determinada por Cromatografía de Permeabilización de Gel), se

25

disolvieron en 85 gramos de N,N-dimetilacrilamida con ayuda de un mezclador de aire. Se añadieron luego cinco partes de acrilato de butilo, 5 partes de estearato de calcio, 0,1 parte de AIBN y 200 partes de heptano a la mezcla como-
5 nómera, se agitó, y se transfirió a un frasco de polimerización de 0,95 litros. La mezcla de polimerización se purgó con nitrógeno y se tapó. Se llevó a cabo la polimerización introduciendo el frasco de reacción en un aparato de sacudidas sumergido en un baño de agua caliente a 67°C durante 16 horas. El terpolímero se filtró y se secó. El rendimiento de terpolímero fué de 105 g, 100% basado en el "material sólido" añadido.

EJEMPLO 25

15

Preparación de un Terpolímero de Injerto Constituido por una Cadena Principal Polímera Hidrófila de un Hemiéster de Maleato y Cadenas Laterales Polímeras Hidrófobas de Poliestireno

20

Inicialmente, se preparó un hemiéster de maleato de un metoxi-polietilen-óxido-éter de peso molecular 750 (Carbowax 750), por condensación de anhídrido maleico con Carbowax 750. Siete partes del hemiéster de maleato del Carbowax 750 y 250 partes de isooctano (Soltrol 10, que puede
25 adquirirse de Phillips Petroleum Company) se cargaron en una

caldera de reacción. La temperatura de la caldera de reacción se elevó a 73°C y se añadió una mezcla comonomera de 135 partes de N,N-dimetilacrilamida y 7,5 partes de un monómero macromolecular de poliestireno terminado en hemiéster de maleato. (El poliestireno terminado en hemiéster de maleato se preparó de acuerdo con el procedimiento indicado en el Ejemplo 9. El polímero tenía un peso molecular de 7.000 y una proporción \bar{M}_w/\bar{M}_n menor de aproximadamente 1,05, determinada por Cromatografía de Permeabilización de Gel).

5 A la caldera de reacción que contenía los monómeros polimerizables, se añadieron 20 partes de una solución al 20% de una dispersión de copolímero de N,N-dimetilacrilamida/metacrilato de laurilo en proporciones 53/47 en isooctano y 0,3 partes de AIBN como iniciador de la polimerización durante un período de 5 horas, después de lo cual se añadió isooctano adicional. Después de 12 horas adicionales de polimerización, se recuperó por filtración una dispersión fina del terpolímero. El terpolímero tenía propiedades excelentes de resistencia en húmedo cuando se sumergió en agua.

10

15

20

EJEMPLO 26

Preparación de un Copolímero de Injerto Constituido por una Cadena Principal Polímera Hidrófila de Poli(metacrilato de hidroxietilo) y Cadenas Laterales Polímeras Hidrófobas de

25

Poliisopreno

50 partes (basadas en sólidos, en base seca) del poliisopreno terminado en metacrilato preparado como en el Ejemplo 11 (el poliisopreno terminado en metacrilato tenía un peso molecular de 10.000 y una proporción \bar{M}_w/\bar{M}_n menor de 1,1, determinada por Cromatografía de Permeabilización de Gel) en heptano se mezclaron con 100 partes de metacrilato de hidroxietilo en un reactor de polimerización de 0,95 litros. La mezcla de comonómeros se purgó con nitrógeno y se copolimerizó por adición de 0,2 partes de AIBN como iniciador de la polimerización a una temperatura de 67°C durante un período de 16 horas. El copolímero resultante era una solución viscosa y clara. La solución copolímera clara se introdujo en un molde y se sometió a radiación gamma durante 20 minutos. El copolímero se empapó luego en solución salina fisiológica. El copolímero húmedo tenía una resistencia en húmedo excelente, lo que se atribuyó al hecho de que la cadena principal hidrófila se mantenía unida por las cadenas laterales hidrófobas que estaban unidas entre sí por la reticulación producida por la irradiación. El copolímero se reforzó así por una estructura de dominios hidrófoba reticulada, unida químicamente a la fase de la matriz hidrófila.

Los copolímeros de injerto hidrófilo-hidrófobos

de la presente invención tienen, inesperadamente, propiedades físicas mejoradas (p.ej., resistencia a la tracción, resistencia en húmedo, alargamiento, etc.) cuando se hallan en su estado hidratado. Por lo general, los polímeros hidrófilos tienen que reticularse con un agente de reticulación química para conseguir estas propiedades físicas mejoradas. Sin embargo, los nuevos copolímeros de injerto de la presente invención proporcionan especialmente una reticulación física térmicamente lábil que sirve para fijar los segmentos de la cadena principal polímera y proporcionan también un "efecto de carga", aumentando así el módulo y la resistencia a la tracción del polímero final. Cuando el copolímero de injerto se calienta a una temperatura más alta que el valor Tg de la cadena lateral polímera (90-100°C para el poliestireno), los dominios se vuelven fluidos, y fluyen bajo la acción de la presión, de modo que aquéllos son realmente termoplásticos. Cuando se enfría el copolímero de injerto, los dominios se forman de nuevo y el copolímero de injerto ressume las propiedades de un polímero hidrófilo reticulado.

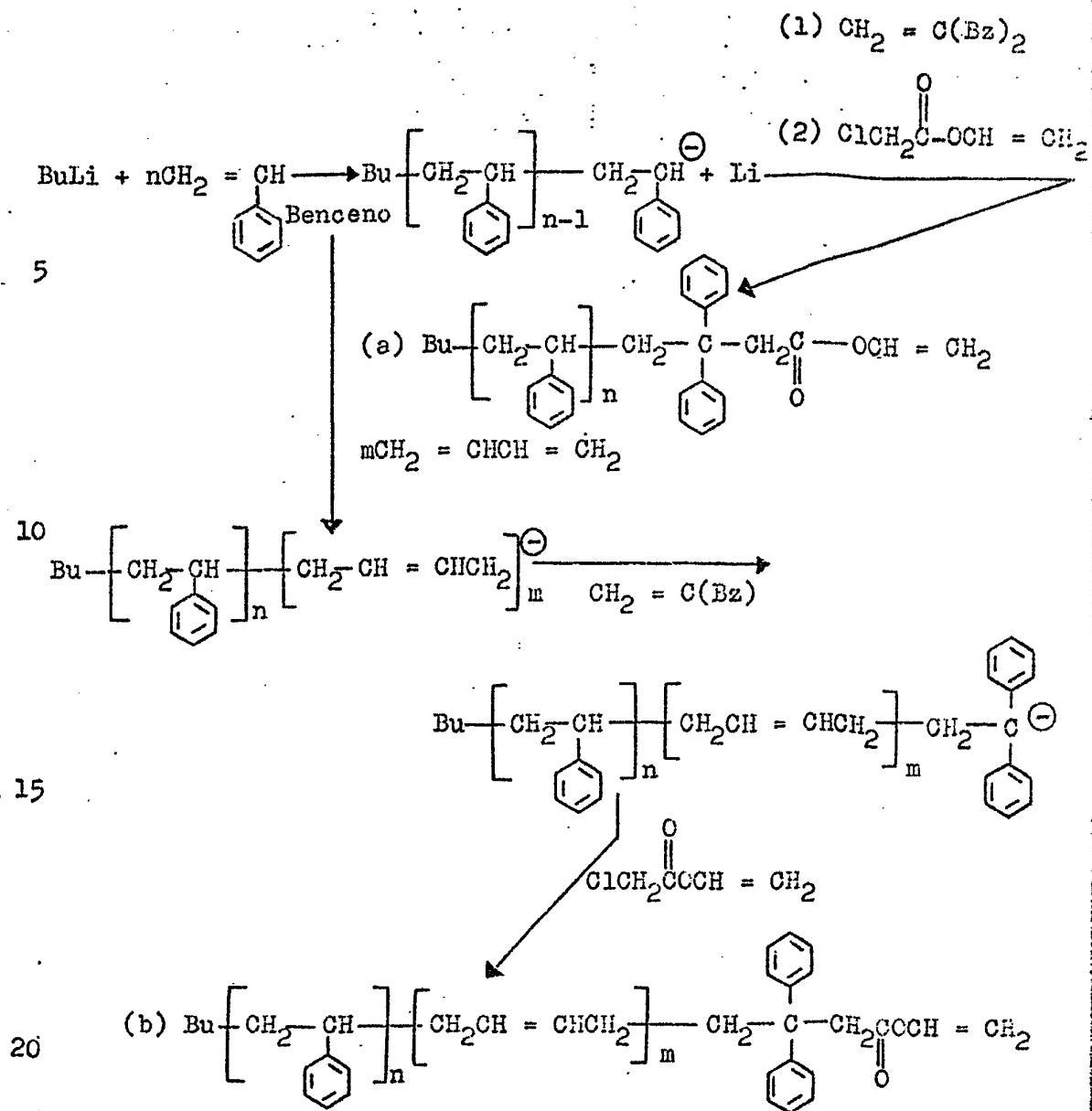
La adición de un líquido acuoso actúa meramente como un plastificante para el polímero hidrófilo, sin disolver el material copolímero en su totalidad. Los copolímeros de injerto pueden convertirse en hidrogeles sumergiéndolos en un líquido acuoso (agua o solución salina fisiológica, etc.). La cantidad de líquido acuoso puede variar dentro de

un amplio intervalo, dependiendo de la composición del copolímero de injerto, esto es, de la cantidad de las cadenas laterales en el copolímero de injerto. Por regla general, la cantidad del líquido acuoso estará comprendida entre aproximadamente 10% y aproximadamente 95%, en peso, referida al copolímero de injerto, preferiblemente entre 45% y 80%. Aún cuando existen niveles elevados de líquidos acuosos en los copolímeros de injerto de la presente invención, aquéllos son capaces de retener su forma, lo que los hace útiles en la fabricación de lentes de contacto, injertos en el cuerpo, etcétera. La formación del hidrogel por inmersión del copolímero de la presente invención en un líquido acuoso que reúne el copolímero en forma de gotas diminutas que llenan poros o cavidades microscópicas-(as) que se distribuyen por toda la matriz del hidrogel y su retención mecánica se mejora por las fuerzas covalentes del polímero hidrófilo que se mantienen unidas por las reticulaciones térmicamente lábiles de las cadenas laterales polímeras hidrófobas. El agua puede eliminarse si se desea del copolímero de injerto ejerciendo presión sobre el material polímero. Una vez que se ha quitado la presión, ya no puede entrar aire en las cavidades y el volumen global del artículo permanece más pequeño hasta que el mismo se pone en contacto con agua o con una solución acuosa, con lo que se hincha de nuevo hasta alcanzar su tamaño y forma originales. El agua se mantiene retenida en un

tal artículo parcialmente por atracción capilar en las cavidades, y parcialmente como constituyente del sistema coloidal del hidrogel. De la manera que se ha descrito en esta memoria, los hidrogeles de la presente invención tienen 5 cualidades absorbentes que se pueden utilizar con ventaja en almohadillas adherentes o capas adherentes tales como en vendajes médicos. El producto puede utilizarse también como una película de membrana semi-permeable para ultrafiltración. En conexión con esto último, puede ser deseable 10 hacer que el copolímero de injerto hidrófilo sea poroso por medio del empleo de agentes de lixiviación o agentes de soplado incorporados en la estructura polímera durante el curso de la polimerización o como un tratamiento posterior.

15 Otra modificación particular de la presente invención implica preparar copolímeros de injerto hidrófilo-hidrófobos en forma de emulsiones útiles para revestimientos de papeles. Estos copolímeros incorporen un polivinil-aromático (p.ej., poliestireno) o un polivinil-aromático/ 20 polibutadieno en una cadena principal polímera de poli(acetato de vinilo). Las reacciones siguientes caracterizan este método particular para la preparación de copolímeros de injerto en emulsión:

25

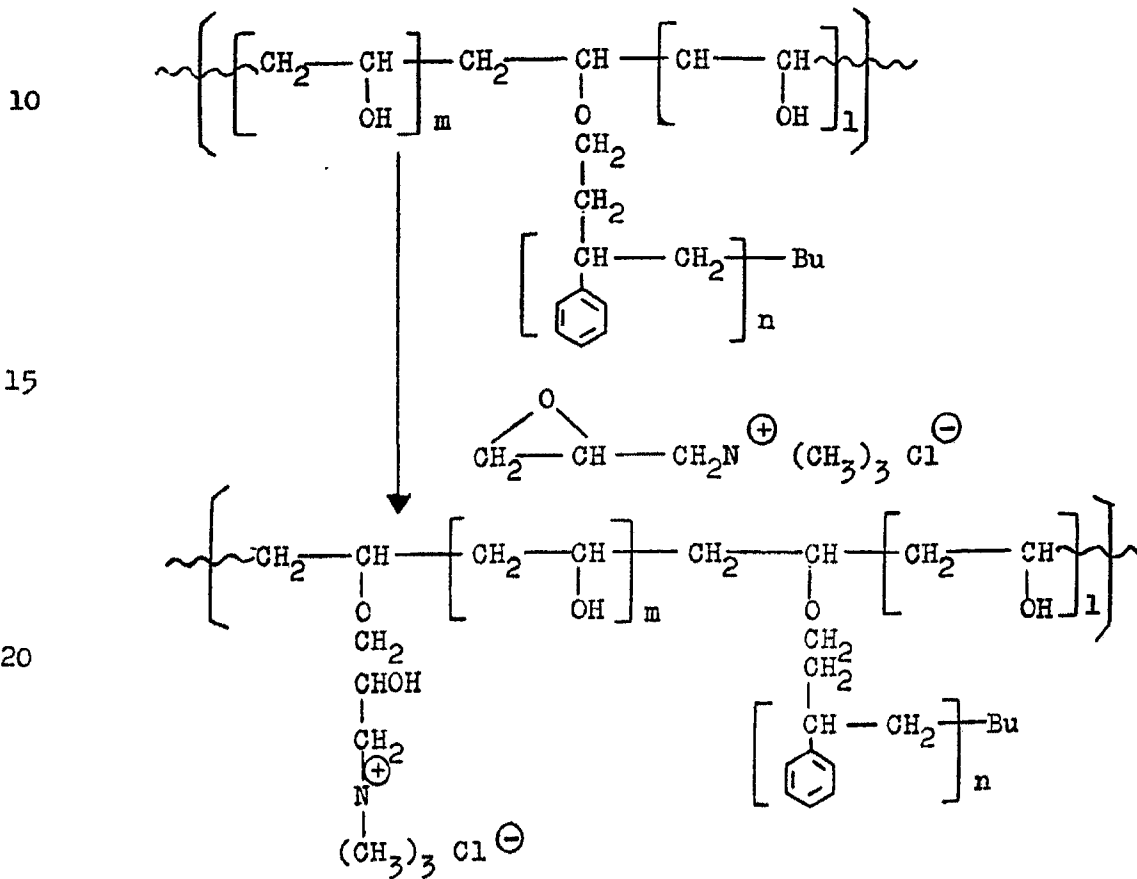


25 El copolímero de injerto se prepara inicialmente por copolimerización del monómero macromolecular copolimerizable (a) ó (b) con acetato de vinilo en condiciones de

formación de radicales libres. La emulsión tiene propiedades físicas excelentes adecuadas para uso en revestimientos para papel. Por ejemplo, es sabido que el látex de poliestireno-butadieno se utiliza en gran escala en la industria del papel como fijador de pigmentos. Aún cuando el 5 látex de poli(acetato de vinilo) tiene cualidades mejores de adhesión y brillo, y olor más tenue, su empleo se ha limitado debido a su deficiente fijación en húmedo y su también deficiente resistencia al frotamiento en húmedo. Esto 10 se debe a que el poli(acetato de vinilo) es más hidrófilo (la solubilidad en agua del monómero de acetato de vinilo es 2,8 gramos/100 gramos de agua), en comparación con el poliestireno-butadieno, que es una resina hidrocarburada. La copolimerización del estireno con el acetato de vinilo 15 es imposible debido a que el valor r_1 para el estireno es 0,01 y el valor r_2 para el acetato de vinilo es 55. Utilizando los monómeros macromoleculares copolimerizables originales de la presente invención, pueden combinarse las propiedades del poli(acetato de vinilo), el poliestireno y el poliestireno-butadieno para proporcionar la excelente adhesión 20 y el brillo excelente del poli(acetato de vinilo) y las satisfactorias fijación en húmedo y resistencia al frotamiento en húmedo de un látex de poliestireno o poliestireno-butadieno.

25 Otro aspecto original adicional de la presente

invención consiste en la preparación de aditivos de extre-
 mos húmedos a partir de los copolímeros de injerto. Por
 ejemplo, el copolímero de injerto del Ejemplo 18 puede tra-
 tarse con un reactivo catiónico para obtener así un aditivo
 5 de extremos húmedos útil en la fabricación del papel. Un
 tal proceso se puede describir por el esquema de reacción
 siguiente, a partir del producto del Ejemplo 18:



El copolímero de injerto arriba descrito es excepcional por el hecho de que la separación de fases del segmento de poli(alcohol vinílico) mejora tanto la resistencia en húmedo como la resistencia en seco del papel en
5 cuya composición se ha incorporado el copolímero de injerto catiónico.

Si bien se ha descrito la invención en conexión con realizaciones específicas de la misma, se entenderá que aquella es susceptible de modificaciones ulteriores, y debe
10 entenderse que esta solicitud de patente abarca cualesquiera variaciones, aplicaciones, o adaptaciones de la invención que sigan, en general, los principios de la invención y que incluyen desviaciones de la presente descripción tales como las que forman parte de la práctica conocida o
15 habitual en la técnica a la que se refiere la invención y que puedan aplicarse a las características esenciales que se han indicado anteriormente en esta memoria, y que estén comprendidas dentro del alcance de la invención.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 11 de Enero de 1974, bajo el nº 432.788, se recoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.
20

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

14.- Un procedimiento para preparar un copolímero de injerto, termoplástico, hidrófilo, autocurado, separado por fases y unido químicamente, que comprende la operación de copolimerizar: (a) desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 95% en peso de un monómero macromolecular hidrófobo polimerizable que comprende un polímero o copolímero lineal que tiene un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 50.000 y que tiene una distribución de pesos moleculares sustancialmente uniforme, de tal manera que su proporción de \bar{M}_w/\bar{M}_n es menor de aproximadamente 1,1, caracterizándose además dicho monómero macromolecular por tener no más de un resto polimerizable por cadena lineal de polímero o de copolímero, encontrándose dicho resto polimerizable en el extremo de la cadena; y (b) desde aproximadamente 99% hasta aproximadamente 5% en peso de al menos un comonómero hidrófilo copolimerizable, formando dichos comonómeros hidrófilos copolimerizables la cadena principal polímera de dicho copolímero de injerto y formando dichos

monómeros macromoleculares hidrófobos copolimerizables
las cadenas laterales polímeras lineales de dicho copo-
límico de injerto, y las cadenas laterales polímeras li-
neales del copolímero de injerto se copolimerizan en el
5 polímero que constituye de la cadena principal a través
del grupo terminal polimerizable de dicho monómero macro-
molecular, y en donde la cadena principal está compuesta
de unidades polimerizadas de al menos un monómero etilén-
camente insaturado seleccionado del grupo que consta de
10 hidroxialcoholésteres e hidroxialcoxilalcoholésteres de
los ácidos acrílico y metacrílico, N-hidroxialcoholami-
das y N,N-bis-hidroxialcoholamidas de los ácidos acrí-
lico y metacrílico, vinilésteres de ácidos monocarboxí-
licos que se hacen hidrófilos por hidrólisis de dichos
15 vinilésteres a continuación de la copolimerización, N-vi-
nilpirrolidona, N-vinilpiperidona, N-acrililpirrolidona,
N-acrililpiperidina, N-acrililmorfolina, sales de amonio
cuaternario de vinilpiridina, sales de amonio cuater-
nario de metacrilato de dimetilaminoetilo y mezclas de
20 los mismos; las cadenas laterales polímeras lineales del
copolímero de injerto que se copolimerizan en la cadena
principal copolímera están separadas por al menos aproxi-
madamente 20 unidades monómeras repetidas ininterrumpi-
das de dicho polímero que constituye la cadena princi-
25 pal; viniendo controladas la copolimerización y la dis-

tribución de las cadenas laterales a lo largo de los
polímeros que constituyen la cadena principal por las
proporciones de reactividad relativas del grupo extremo
polimerizable existente en dicho monómero macromolecular
5 hidrófobo y en dicho comonómero hidrófilo copolimeriza-
ble.

2^a.- Un procedimiento según la reivindicación
1^a, en el que dicho comonómero copolimerizable que forma
dicha cadena principal copolímera hidrófila se seleccio-
10 na del grupo constituido por hidroxialcohilésteres e hi-
droxialcoxialcohilésteres de los ácidos acrílico y me-
tacrílico.

3^a.- Un procedimiento según la reivindicación
2^a, en el que dicho comonómero copolimerizable se selec-
15 ciona del grupo constituido por acrilato de 2-hidroxie-
tilo y metacrilato de 2-hidroxietilo.

4^a.- Un procedimiento según la reivindicación
1^a, en el que dicho comonómero copolimerizable que forma
la cadena principal copolímera hidrófila es un éster
20 vinílico de un ácido monocarboxílico que se hace hidró-
filo por hidrólisis de dicho éster vinílico a continua-
ción de la copolimerización.

5^a.- Un procedimiento según la reivindicación
4^a, en el que dicho éster vinílico es acetato de vinilo.

25 6^a.- Un procedimiento según la reivindicación

4ª, en el que la cadena principal copolímera de poli (alcohol vinílico) producida se hace reaccionar con un reactivo catiónico terminado en un grupo epoxídico.

5 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que el agente catiónico es cloruro de 2,3-epoxipropil-trimetilamonio.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho monómero hidrófilo copolimerizable se copolimeriza en mezcla con un comonómero hidrófobo copolimerizable.

10

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que el comonómero hidrófobo copolimerizable se selecciona del grupo que consta de acrilatos y metacrilatos de alcohol, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos, compuestos aromáticos vinílicos que incluyen estireno y alfa-metilestireno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cianuro de vinilideno y anhídrido maleico.

15

10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que dicho comonómero hidrófilo se copolimeriza en mezcla con acrilato de butilo.

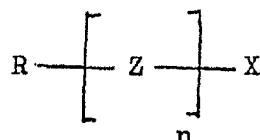
20

11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho monómero macromolecular normalmente hidrófobo que se copolimeriza con dicho comonómero copolimerizable que forma la cadena principal copolímera

25

hidrófila se deriva de un monómero macromolecular copo-
limerizable monofuncional representado por la fórmula:

5

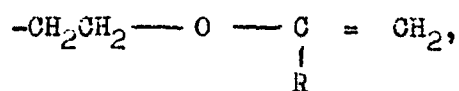
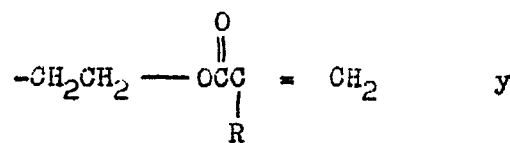


10

en la que R es alcoholo inferior, Z es una unidad monó-
mera que se repite de un miembro seleccionado del grupo
constituído por compuestos vinilaromáticos que tienen
hasta 12 átomos de carbono y dienos conjugados que tienen
de 4 a 8 átomos de carbono y mezclas de los mismos, n
es un número entero positivo tal que el peso molecular
del polímero está comprendido dentro del intervalo que
va desde aproximadamente 5.000 a aproximadamente 50.000,
y X es un grupo extremo polimerizable seleccionado del
grupo constituído por:

15

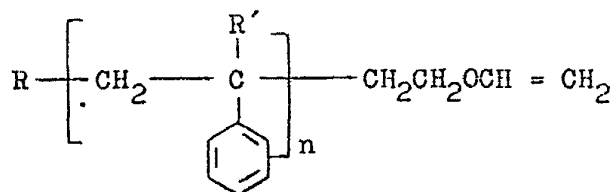
20



25

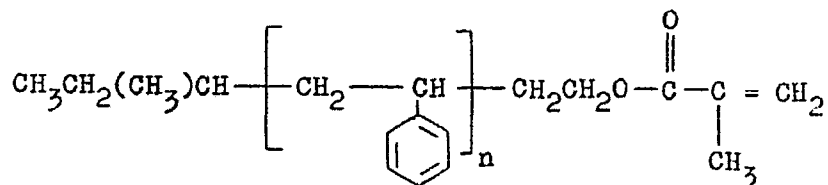
en donde R es hidrógeno o alcoholo inferior.

12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 11ª, en el que dicho monómero macromolecular hidrófobo copolimerizable está representado por la fórmula estructural:



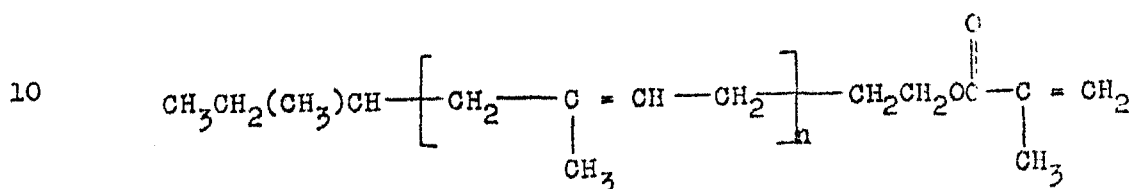
en la que R es alcoholo inferior, R' es hidrógeno o alcoholo inferior, y n es un número entero positivo que tiene un valor tal que el peso molecular del polímero está comprendido dentro del intervalo que va desde 5.000 a aproximadamente 50.000.

13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 11ª, en el que dicho monómero macromolecular hidrófobo copolimerizable está representado por la fórmula estructural:



en la que n es un número entero positivo tal que el peso molecular del polímero está comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 5.000 a aproximadamente 50.000.

5 14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 11ª, en el que dicho monómero macromolecular hidrófobo copolimerizable está representado por la fórmula estructural:



15 en la que n es un número entero positivo tal que el peso molecular del polímero está comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 5.000 hasta aproximadamente 50.000.

20 15ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el copolímero de injerto se pone en contacto con aproximadamente 10% a aproximadamente 95% en peso de líquido acuoso, basado en el peso del copolímero de injerto para formar un hidrogel.

 16ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª, en el que el hidrogel del copolímero de injerto es una membrana porosa.

25 17ª.- Un procedimiento para preparar un co-

polímero de injerto.

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

Esta Memoria consta de ciento seis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

5

Madrid, 16. OCT. 1975

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder

