



10 ES	11 21	NUMERO 440.517	10 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION 27-8-75	

P.- 61.152

PATENTE DE INVENCION

941/Sv/Z/8702

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO PV 5924-74	28-8-74	Checoslovaquia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08J	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO PARA LA FABRICACION DE ARTICULOS CONFORMADOS A PARTIR DE COPOLIMEROS DE BLOQUES MULTIPLES DE ACRILONITRILLO"

71 SOLICITANTE (S)

ČESKOSLOVENSKÁ AKADEMIE VĚD

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Praga, Checoslovaquia

72 INVENTOR (ES)

Václav Jungr, doc.ing. Artur Stoy, ing. Vladimír Stoy e
ing. Jiří Zima

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

Antecedentes de la invención

Los copolímeros de bloques múltiples de acrilonitrilo con acrilamida y/o ácido acrílico podían con-
5 formarse, hasta ahora, sólo por extrusión de sus soluciones a través de hileras en un medio fluido capas de eliminar el disolvente, es decir, por hilado en húmedo o en seco. Este método es adecuado solamente para fabricar artículos muy finos tales como fibras y películas. Es imposible
10 obtener otros artículos exactamente conformados, en particular artículos de paredes gruesas, debido a la distorsión causada por la elución o evaporación no uniforme del disolvente a partir de la solución de polímero coagulada. En contacto bien con un baño de coagulación o bien
15 con un gas caliente, se forma siempre una "piel" a través de la cual el disolvente y el coagulante no pueden penetrar fácilmente a igual velocidad. La piel no es apta para seguir la contracción subsiguiente del interior del artículo durante la eliminación ulterior del disolvente,
20 y la superficie queda arrugada. Además, la coagulación no uniforme e irregular da como resultado numerosos espacios vacíos o poros microscópicos que reducen la resistencia y transparencia del artículo. Las fibras y las películas delgadas se pueden obtener sin dichas dificultades solamente
25 debido a que el espesor de la película y el radio

de la sección transversal de la fibra son menores que el espesor de la "piel".

5 Se ha encontrado ahora que los copolímeros en bloques múltiples solubles arriba mencionados, que exhiben en análisis por rayos X las reflexiones típicas del poliacrilonitrilo con periodicidad de 5,1 Å y que están constituidos en estado hinchado por dos fases distintas pero inseparables, pueden moldearse bajo presión en condición hinchada, con tal que la temperatura de moldeo sea mayor
10 que la temperatura de transición vítrea de cualquier fase polímera del sistema, pero menor que 250°C, y con tal, además, que se eviten la ebullición del agente de hinchamiento así como que el mismo se escape del molde, empleando bien
15 sea un molde herméticamente cerrado, o llevando a cabo el moldeo a temperaturas más bajas que el punto de ebullición del agente de hinchamiento, o empleando ambas medidas al mismo tiempo.

 La posibilidad de moldear a presión los copolímeros de acrilonitrilo de bloques múltiples en estado
20 de gel o xerogel es sorprendente. Se ha demostrado que dichos copolímeros están constituidos por dos fases distintas pero inseparables, una de poliacrilonitrilo cristalino (o quasi-cristalino), y la otra de polímero solvatado amorfo -sea poliacrilamida, o ácido poliacrílico, o su mezcla.
25 En cualquier macromolécula existen varios "bloques" o seg-

mentos de ambas clases de polímero; en la coagulación, los segmentos de poliacrilonitrilo de macromoléculas vecinas se aglomeran y las dos fases se separan. Como cada cadena macromolecular contiene varios segmentos de poliacrilonitrilo y varios segmentos hidrófilos, participa en la construcción de varias regiones diferentes de las dos clases, formando así una estructura de red cuyos nudos son dominios de poliacrilonitrilo cristalino. Dichos nudos son muy resistentes debido a intensas fuerzas intermoleculares polares de los grupos nitrilo laterales, y en tanto que la temperatura no exceda del punto de transición vítreo del poliacrilonitrilo, si bien los dominios amorfos hinchados se hallan por encima de su temperatura de transición vítrea, el copolímero hinchado posee las características usuales de un elastómero, reticulado por enlaces covalentes, sólo las reticulaciones son dominios de poliacrilonitrilo que se mantienen unidos por dipolos. Al contrario que los copolímeros al azar, en los copolímeros de acrilonitrilo de bloques múltiples la estructura de poliacrilonitrilo cristalino es claramente visible en el espectro de rayos X incluso si el contenido de grupos nitrilo es muy bajo. Como cada macromolécula atraviesa varios dominios de ambas clases, no se pueden separar las dos fases.

Es sabido, sin embargo, que el poliacrilonitrilo no puede fundirse sin deterioro y que, por encima

de su temperatura de transición vítrea que es, en presencia de agua, 70°C, puede únicamente orientarse por estirado, pero no conformarse ni moldearse. Existe una diferencia esencial entre orientación y moldeo, dado que durante la orientación los dominios cristalinos se vuelven en la dirección del alargamiento como un todo, mientras que en el moldeo las macromoléculas individuales se desplazan -el polímero fluye. En el poliacrilonitrilo únicamente se puede alcanzar un flujo si las cadenas están solvatadas y separadas, es decir en solución -la fusión es imposible. Por consiguiente, el poliacrilonitrilo cristalino puede trabajarse sólo a partir de sus soluciones, por hilado.

Los copolímeros de acrilonitrilo de bloques múltiples hinchados, a pesar de su contenido sustancial de poliacrilonitrilo cristalino que forma los nudos de la red, sufren sorprendentemente un flujo cuando se someten a fuerzas mecánicas a temperaturas que se hallan por encima de los puntos de transición vítrea de las dos fases. Esto es sorprendente, dado que la red ha de reorganizarse totalmente, en particular los nudos que son idénticos a los del poliacrilonitrilo infusible. Al contrario que el poliacrilonitrilo en masa, la misma sustancia en el copolímero de dos fases es permanentemente deformable por encima de aproximadamente 70°C sin ninguna pérdida apreciable de resistencia y transparencia, e incluso sin altera-

ción de su color, No podría esperarse que los dominios de poliacrilonitrilo en el copolímero, en el que sólo los dominios amorfos están hinchados, se disolvieran al menos temporalmente cuando se exponen a presión o esfuerzo constante a temperaturas muy inferiores al punto de fusión teórico del acrilonitrilo.

La cristalinidad del poliacrilonitrilo se menciona aquí en su sentido usual, tal como se demuestra por análisis de rayos X donde las reflexiones circulares del polímero no orientado cambian a hoces ecuatoriales en condición estirada, con periodicidad de 5,1 Å. Que esto sea una cristalinidad verdadera o una quasi-cristalinidad, es indiferente para el fin de la invención.

Una ventaja muy importante del presente método es que los copolímeros de acrilonitrilo de bloques múltiples hinchados en equilibrio con agua pueden moldearse directamente a artículos que tienen la forma y el tamaño exactos del molde, permaneciendo la forma y el tamaño constantes después de ello en un largo tiempo de contacto con agua o con líquidos acuosos diluidos.

Es necesario compensar la contracción causada por enfriamiento del gel en un molde cerrado. Esto puede hacerse, p. ej., utilizando un molde elástico que se mantiene a presión durante el período de enfriamiento. Si el moldeo se lleva a cabo por debajo del punto de ebullición

ción del agente de hinchamiento, el material moldeado puede utilizarse como junta de estanqueidad en un molde bipartito. Entonces, el agente de hinchamiento, tal como agua caliente, que sirve simultáneamente para calentar el molde, puede penetrar a través de la junta en el gel moldeado y aumentar la presión interna por aumento del volumen del gel moldeado, compensando así la contracción.

La contracción de enfriamiento puede compensarse también empleando moldes hechos de dos materiales diferentes que se contraen por enfriamiento de tal manera que se mantiene una presión constante dentro del molde.

Otra posibilidad es utilizar una disposición bien conocida en el molde por inyección, con un molde provisto de un conducto o corredor de alimentación a través del cual el copolímero de acrilonitrilo de bloques múltiples hinchado, calentado por encima de la temperatura de transición vítrea de cualquier fase polímera presente en el sistema, se alimenta a presión durante la totalidad del ciclo con inclusión del período de enfriamiento. Para asegurar la homogeneidad, el conducto de alimentación así como la parte adyacente del molde tienen que mantenerse a una temperatura suficientemente alta y enfriarse sólo después que se ha contraído ya la mayor parte de la pieza moldeada.

La formación o moldeo de copolímeros de

acrilonitrilo de bloques múltiples hinchados puede llevarse a cabo, en las condiciones arriba definidas, de cualquier manera utilizada para polímeros termoplásticos tal como por moldeo a presión, inyección, estampado, colada a presión, embutición, extrusión, calandrado, etc.

El procedimiento de la invención hace posible obtener, en un procedimiento sencillo y económico, piezas moldeadas que tienen las propiedades físicas excelentes de los hidrogeles de partida semejantes al caucho, en particular de los fabricados por hidrólisis parcial controlada del poliacrilonitrilo en un medio ácido homogéneo. Las piezas moldeadas pueden poseer cualquier forma, incluso complicada, y cualquier espesor, no alcanzables en el método de coagulación utilizado hasta ahora. Si se utiliza agua como agente de hinchamiento, el tamaño y el volumen de la pieza moldeada son exactamente los del molde, permaneciendo inalterados durante el contacto prolongado subsiguiente con el agua, mientras que el trabajo de las soluciones de polímero en un procedimiento húmedo o seco va siempre acompañado por un cambio de volumen y arrugado de la superficie. En el presente procedimiento se consigue simplemente el cambio nulo de volumen utilizando, como material de partida, un copolímero de acrilonitrilo de bloques múltiples hinchado en equilibrio con el agua, cualesquiera que sean su capacidad de hinchamiento y su composición química.

El ciclo de moldeo es corto porque a temperaturas de moldeo suficientemente altas la reordenación de la red del polímero y el flujo del material dura sólo segundos o decenas de segundos de tal modo que la pieza moldeada, cuando se retira del molde, no exhibe en absoluto la relajación elástica que se conoce corrientemente como "memoria plástica". Por esta razón no es necesario utilizar copolímero pulverizado o granulado para el llenado del molde. Por el contrario, pueden utilizarse piezas en tosco de cualquier forma deseada y de un volumen sólo ligeramente mayor para llenar el molde con la carga total toda de una vez. Tales piezas en tosco, p. ej., para lentes de contacto blandas, pueden tener la forma de cilindros cortos cortados a partir de una fibra cilíndrica "sin fin" obtenida por extrusión de una solución de un copolímero de acrilonitrilo de bloques múltiples en ácido nítrico con centrado en agua, utilizando una boquilla con un diámetro de 8 a 16 mm. Las piezas en tosco pueden tener exactamente el peso requerido, por lo que la medición se simplifica notablemente. La pieza moldeada posee todas las características valiosas del hidrogel de partida semejante al caucho, con la ventaja de una extremada simplicidad del procedimiento de conformación en comparación con la colada de polimerización de mezclas de monómeros o soluciones de polímero que se coagulan. No existe problema alguno en la com-

pensación de la contracción por polimerización, la inhibición causada por el oxígeno, irregularidades semejantes a las palomitas de maíz en la superficie, etc., tales como las que se conocen en la realización del método de la colada de polimerización, o en la consecución del tamaño y forma predeterminados por utilización de un poliacrilonitrilo parcialmente hidrolizado con un grado exacto de hidrólisis, para evitar la contracción o el hinchamiento del artículo después de la separación del disolvente, como sucede en la realización de la coagulación por lavado en agua.

Así, copolímeros de acrilonitrilo de bloques múltiples con capacidades de hinchamiento que van desde 10 hasta aproximadamente 95% de agua en equilibrio pueden moldearse utilizando el presente procedimiento, sin ningún cambio apreciable de volumen en un contacto prolongado con agua o con líquidos del cuerpo, con la condición de que no se escape cantidad alguna de agua del molde en forma de vapores.

Los agentes de hinchamiento que hierven a temperatura elevada tales como la glicerina no son exigentes por lo que se refiere a la hermeticidad del molde, no obstante lo cual el volumen final que reemplaza a la glicerina en el moldeo con agua debe determinarse, para cada grado de hidrólisis por separado. El tamaño de la pieza moldeada tiene que seleccionarse de acuerdo con ello. Si se desea, la capacidad de hinchamiento del agente que hierve a temperatura alta tal

como glicerina o diacetina puede aumentarse por adición de una cantidad limitada de un disolvente de poliacrilonitrilo tal como sulfóxido de dimetilo, con objeto de ajustarlo a la capacidad de hinchamiento en agua. Por el contrario, el grado de hinchamiento del material moldeado puede reducirse por adición de un agente difícilmente hinchable o incluso un agente coagulante miscible con el agente de hinchamiento utilizado, p. ej., por adición de una cantidad limitada de un alcohol o cetona alifático (a) inferior.

10 Con relación a las características de este tipo de hidrogel, está claro que el método de la invención es adecuado en primer lugar para la conformación de diversos artículos de cirugía tales como lentes de contacto blandas, puntas de catéteres de hidrogel, inserciones intra-uterinas blandas y no irritantes anticonceptivas, pesarios, drogas que contienen injertos de efecto prolongado, prótesis de órganos tales como tendones, tímpanos auditivos, partes de órganos del oído medio, diversos órganos cartilagosos y similares. Otro campo de aplicación son las prótesis dentales. El método de la invención puede utilizarse también, sin embargo, para diversas aplicaciones técnicas tales como empaquetaduras de bombas de agua y otras máquinas sumergidas en agua, membranas de diálisis, detalles de aparatos de diagnóstico y de análisis, cebos para pescar, etc., es decir artículos para cualquier aplicación en la que se requiera elasticidad semejante a la del caucho, solidez

y un contenido elevado de agua en contacto con líquidos acu-
sos.

Los copolímeros de bloques múltiples hin-
chados de acrilonitrilo son adecuados para copiar detalles mi-
5 núsculos de superficies metálicas o de otro tipo sobre las cua-
les se presionen los mismos a temperaturas crecientes. Así pues,
el método es adecuado también para hacer impresiones, placas
o rodillos de impresión.

La conformación de acuerdo con la inven-
10 ción da como resultado, en ciertos casos, una mejora de las ca-
racterísticas físicas del artículo; p. ej., los geles ligera-
mente turbios pueden hacerse totalmente transparentes, en espe-
cial cuando la pieza moldeada se enfría con rapidez. Algunas
veces existe una posibilidad conveniente de prensar una capa
15 de un hidrogel más blando y más hinchado sobre un hidrogel más
duro y menos hinchado, en particular en la técnica de los den-
tistas, o en prótesis de piezas moldeadas de juntas y simila-
res. Por acción de calor y presión, las dos capas quedan perma-
nentemente unidas entre sí.

El flujo inesperado de los dominios de po-
20 liacrilonitrilo puede explicarse quizás ahora admitiendo que
segmentos de poliacrilonitrilo de macromoléculas individuales
no sólo pueden desplazarse dentro de un dominio, sino también
pasar, bajo esfuerzos y a temperaturas superiores a la de transi-
25 ción vítrea, desde un dominio a otro próximo, viéndose aumenta-

da probablemente su movilidad por los segmentos inmediatos altamente hinchados de, p. ej., poliacrilamida y/o ácido acrílico. Este comportamiento no podría deducirse, sin embargo, a partir de las características conocidas del poliacrilonitrilo.

5

La intensidad de los cambios estructurales es apreciable también por el hecho de que incluso un copolímero de acrilonitrilo pulverulento de bloques múltiples forma, bajo esfuerzos y a temperaturas suficientemente altas, una red nueva y enteramente coherente que tiene aproximadamente las mismas características, en estado hinchado, que el hidrogel original.

10

La conformación en estado no hinchado o en un estado sólo ligeramente hinchado puede llevarse a cabo a temperaturas superiores a aproximadamente 110°C, preferiblemente superiores a 150°C. A temperaturas inferiores a 150°C, la movilidad de los segmentos es baja, por lo que el moldeo requiere un tiempo bastante largo.

15

No obstante, si está presente un agente de hinchamiento de la fase amorfa (usualmente poliacrilamida), tal como agua, glicerina, diacetina, glicoles alifáticos, piridina y similares, el moldeo puede llevarse a cabo a temperaturas considerablemente más bajas, p. ej., por encima de 70°C en presencia de agua. Pueden utilizarse temperaturas de moldeo todavía más bajas si se añade una cantidad limitada de un disolvente del

20

25

poliacrilonitrilo sin transformar, no obstante, el gel en una solución viscosa a la temperatura ambiente. Esta medida es, sin embargo, innecesaria la mayoría de las veces debido a que el agua es sumamente preferida como agente de hinchamiento y el moldeo a temperaturas superiores a 70°C es muy conveniente.

Es un rasgo característico del presente procedimiento el hecho de que el copolímero de acrilonitrilo de bloques múltiples, preferiblemente hinchado, interviene en el procedimiento en estado de un gel o xerogel, que contiene una fase de poliacrilonitrilo cristalina o quasi-cristalina de mostrable, y sale del procedimiento en el mismo estado, cambiando únicamente su forma. En los métodos conocidos hasta ahora, los copolímeros de acrilonitrilo que toman parte en el procedimiento de elaboración no deben contener fase sólida cristalina de poliacrilonitrilo, reconocible por análisis de rayos X.

La presencia de agentes de hinchamiento es ventajosa no sólo debido a que las temperaturas de transición vítrea descienden y el tiempo de moldeo se acorta, sino también debido a que los gales hinchados se pueden separar fácilmente del molde. Además del agua, que es el preferido, pueden utilizarse también agentes de hinchamiento que hierven a temperatura más alta tales como glicerina, bien sea solos o en mezclas con agua, para hacer posible el moldeo a temperaturas superiores a 100°C sin utilizar moldes herméticamente cerrados,

p.ej., por calandrado o extrusión.

Si se desea, las piezas moldeadas pueden reticularse subsiguientemente utilizando métodos conocidos, p.ej., por calentamiento con soluciones acuosas ácidas de formaldehído. Se pueden utilizar otros agentes de reticulación tales como di-epóxidos, di-isocianatos y otros compuestos bifuncionales capaces de reaccionar con los grupos laterales del copolímero. De este modo se puede aumentar la estabilidad al calor de las piezas moldeadas. Los hidrogeles reticulados de la clase arriba descrita pueden esterilizarse también hirviéndolos a temperaturas mayores de 100°C. La estabilidad química de los copolímeros hace posible la esterilización química con diversos agentes tales como óxido de etileno, compuestos de tipo peroxo, etc.

La invención se ilustra por los siguientes Ejemplos no limitantes. Las partes y los porcentajes están expresados en peso a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplo 1.

Una solución de acrilonitrilo al 15% en ácido nítrico del 65% se polimerizó por adición de 0,1% de percarbonato de di-isopropilo y 0,1% de urea, referidos a la solución como un todo. Después de 48 horas de reposo a 15°C, se obtuvo una solución clara muy viscosa que se dejó luego durante 200 horas a 8°C. La solución, calentada a la temperatura am

biente, se extruyó a través de una abertura de 10 mm en agua, y la corriente de coagulación se vertió a un ritmo de 15 cm/min. Después de un lavado a fondo con agua, la fibra, de aproximadamente 8,5 mm de diámetro, se cortó en cilindros de 1 mm de grueso. Las piezas en tosco así obtenidas se pusieron en un molde hemisférico cóncavo calentado a 95°C y se prensaron por medio de una matriz esférica. El molde herméticamente cerrado, mantenido a presión por medio de un resorte, se enfrió a la temperatura ambiente y se abrió. El material del molde era polipropileno, y el de la matriz era acero. La pieza moldeada, con forma de una lente de contacto, se lavó en agua, se mantuvo durante 8 horas en solución salina fisiológica y se esterilizó en ésta por adición de 0,08% de peróxido de hidrógeno, envolviendo herméticamente la lente en una hoja delgada de polietileno y calentándola durante 10 minutos en vapor de agua a 100°C. La lente tenía aproximadamente 60% de agua en el equilibrio de hinchamiento, una resistencia a la tracción de 70 kg/cm² y un alargamiento elástico de aproximadamente 600%. La permeabilidad al oxígeno era aproximadamente 50% mayor que la del gel de metacrilato de etilenglicol escasamente reticulado que se utiliza para la fabricación de lentes de contacto, y la lente pudo utilizarse durante un período de tiempo considerablemente más largo.

Ejemplo 2.

25

Una pieza en tosco preparada de acuerdo con

el Ejemplo 1 se insertó en un molde de vidrio hemisférico y se comprimó en el mismo por medio de una bola de cojinete de acero, accionada por un pistón de caucho de 20 mm por medio de un tornillo. El borde de la pieza en tóxico de hidrogel formaba un cierre hermético entre el molde cóncavo y la bola. El conjunto se sumergió luego en agua hirviente durante dos minutos, se retiró del baño y se dejó enfriar a la temperatura ambiente. Durante el enfriamiento se apretó fuertemente el tornillo. Se cortó y separó el gel que deformaba, y la pieza moldeada se separó y se trató como en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3.

20% de poliacrilonitrilo seco en polvo, de peso molecular 185000, preparado mediante polimerización usual por precipitación en agua, se dispersó en ácido nítrico al 45% a 10°C. Se añadió 0,5% de urea y se introdujo gradualmente la dispersión en un mezclador que contenía una cantidad igual de ácido nítrico al 65%, enfriado entre -10 y -15°C. Se agitó la mezcla hasta que el polímero se disolvió por completo y alcanzó la temperatura ambiente. La solución viscosa se dejó luego durante ocho días en un termostato a 10°C. Después de ello se extruyó a través de una abertura de 1,4 mm sobre un exceso de agua corriente a una velocidad de vertido de 10 mm/min. El monofilamento grueso se lavó cuidadosamente en agua y se granuló por cortado. El copolímero semejante al caucho contenía 48% de agua

en equilibrio de hinchamiento. Los gránulos, que contenían todavía algo de agua en exceso en su superficie, se introdujeron en un molde de la forma de una válvula cardíaca artificial, hecho de acero inoxidable, con una junta de estanqueidad hecha de politetrafluoretileno entre las dos partes de aquél. El molde se cerró a 95°C, eliminándose por exprimido el exceso del gel. Después de ello se calentó el molde a 175°C, se enfrió y se abrió. La pieza moldeada se esterilizó con óxido de etileno y se guardó en un recipiente estéril lleno de solución salina fisiológica.

Ejemplo 4.

El hidrogel granulado preparado de acuerdo con el Ejemplo 3 se secó a 60°C en un secador de vacío y se molió hasta obtener un polvo grueso. El polvo se introdujo en un molde bipartito, se añadió 40% de glicerina y se moldeó la mezcla a 180°C. El molde cerrado se enfrió a la temperatura ambiente, y los reboses se eliminaron por medio de un troquel. La pieza moldeada era homogénea, translúcida y sumamente elástica. Dicha pieza podía dejarse en la atmósfera durante cualquier período de tiempo sin perder sus características físicas. Antes de ser utilizada, la pieza moldeada se lavó a fondo en agua y se esterilizó en solución salina fisiológica.

Ejemplo 5.

La fibra de hidrogel hinchado preparada de

acuerdo con el Ejemplo 1 se cortó en cilindros de 12 mm de largo, los cuales se moldearon luego en un molde para darles la forma de una punta de catéter uretral, con un soporte para deslizar un tubo de hidrogel sobre el mismo y con una abertura axial. Después de haber eliminado el rebose y esmerilado el borde por medio de una muela abrasiva que giraba rápidamente, la pieza moldeada se cementó con el tubo de hidrogel con sulfóxido de dimetilo. La elaboración se llevó a cabo en su totalidad en estado hinchado por agua. El catéter se lavó después en agua y se esterilizó de acuerdo con el Ejemplo 1.

Ejemplo 6.

Se disolvieron 20 partes de acrilonitrilo en 80 partes de una solución acuosa de cloruro de zinc al 65%, se enfrió la solución a -15°C , y se polimerizó en un molde de vidrio constituido por dos placas de vidrio y una junta de caucho de silicona, de 0,5 mm de espesor, como pieza de separación. El todo se mantuvo unido por medio de pinzas de tornillo. El iniciador estaba constituido por 0,2 partes de piro-sulfito de potasio y 0,2 partes de persulfato de potasio, y el molde lleno se introdujo inmediatamente en una caja de enfriamiento a -25°C . Después de desmontar el molde, se obtuvo una hoja elástica de poli-acrilonitrilo, plastificada con solución acuosa de cloruro de zinc. La hoja se dividió en dos partes iguales, las cuales se colgaron libremente por uno de sus bordes en un vaso de vi-

drio de 7 litros de capacidad, provisto de un falso fondo por debajo del cual se vertieron 200 g de ácido sulfúrico concentrado sobre 3 g de cloruro de sodio, y el vaso se cerró inmediatamente con una tapa de cierre hermético. La mitad de la hoja se retiró al cabo de 14 horas a 22°C, y la otra al cabo de 48 horas. Se lavaron ambas, inmediatamente después de haber sido retiradas de la atmósfera de cloruro de hidrógeno, en una solución de hidrocarbonato de sodio al 0,5% que se renovó repetidas veces a medida que se formaba un precipitado blanco. Las hojas se enjuagaron brevemente en ácido nítrico al 0,5%, y se lavaron en agua hasta reacción neutra. La capacidad de hinchamiento en agua de la primera hoja era 21%, y la de la otra 65%. Las dos hojas se utilizaron para construir una dentadura parcial prensándolas en un molde calentado a 100°C. La capa más hinchable formaba una almohadilla blanda que se adhería al paladar y a las encías y estaba unida inseparablemente a la capa tenaz, menos hinchable, en la que estaba fijada la dentadura. El conjunto mantuvo su forma y su tamaño en tanto que se conservó húmedo.

20 Ejemplo 7.

Poliacrilonitrilo en polvo, preparado por polimerización usual por precipitación en agua, de peso molecular medio 170.000, se dispersó en ácido nítrico al 45% enfriado a 0°C hasta formar una dispersión espesa al 20%. Se añadió

luego gradualmente ácido nítrico al 71%, enfriado a -40°C, mientras que se agitaba, en una cantidad de 50% en peso referida a la mezcla. Durante la homogenización, la viscosidad aumentó rápidamente. Se interrumpió la agitación, y se dejó luego la solución viscosa durante 12 horas a 25°C y durante 300 horas a 7°C. Después de ello se vertió lentamente la solución en un exceso de agua corriente, el producto coagulado se lavó cuidadosamente y se cortó en gránulos de 5 a 10 mm. El hidrogel así obtenido era transparente, amarillento, semejante al caucho y contenía, en el equilibrio de hinchamiento, 71,3% de agua. Los gránulos se extruyeron a 100°C para formar un tubo con 10 mm de diámetro exterior y 2 mm de espesor de pared.

Ejemplo 8.

Un hidrogel granular preparado de acuerdo con el Ejemplo 7 se moldeó a 100°C en un molde bipartito elástico cuya sección transversal se estrechaba hasta el borde, fabricado de aleación metálica tombak. El borde de las dos partes era afilado, a fin de cortar el gel que rebosara cuando se cerrase el molde por presión. La presión se produjo por medio de un resorte y un tornillo. El molde se precalentó a aproximadamente 95°C, se introdujo en el mismo una pieza de hidrogel hinchado, se apretó el tornillo y se sumergió el todo en agua hirviente durante 30 segundos. Después de ello se retiró el molde del baño de calentamiento, se apretó de nuevo el tornillo

y se dejó enfriar el molde a la temperatura ambiente. La pieza moldeada era transparente, elástica, exenta de burbujas y depresiones, y tenía un borde afilado continuo.

Ejemplo 9.

5

Una serie de moldes de la forma de lentes de contacto con la córnea se llenó con piezas en tosco de hidrogel preparadas de acuerdo con el Ejemplo 1, excepto que la capacidad de hinchamiento en equilibrio con el agua del hidrogel alcanzaba el 75% de agua; la matriz cóncava era de politetrafluoretileno, y el troquel de aleación tombak con un borde delgado afilado. El troquel se presionó elásticamente en el interior de la matriz durante la totalidad del ciclo de moldeo hasta el enfriamiento. El calentamiento se llevó a cabo por medio de rayos infrarrojos, y la temperatura de moldeo era de 100°C. Se enfrió el todo con dióxido de carbono gaseoso frío. El ciclo duró de 3 a 4 minutos, de acuerdo con el espesor de las lentes.

10
15

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Checoslovaquia, el 28 de Agosto de 1.974, bajo el Nº PV5924-74 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20
25

REIVINDICACIONES

5

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:

10

1ª.- Un método para la fabricación de artículos conformados a partir de copolímeros de bloques múltiples de acrilonitrilo con acrilamida y/o ácido acrílico y diacril-imida, conteniendo dichos copolímeros la estructura del poliacrilonitrilo determinable por análisis de rayos X, en el que el copolímero en estado de gel o xerogel se moldea por presión a temperaturas que son más altas que el punto de transición de cualquier fase polímera presenta en el sistema pero más bajas que 250°C, para dar una pieza moldeada con estructura y composición sustancialmente inalteradas.

15

20

2ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que el copolímero se utiliza en estado hinchado en el cual está constituido por dos fases distintas pero inseparables, una de ellas del poliacrilonitrilo cristalino o quasi-cristalino, y la otra predominantemente de poliacrilamida hinchada con un líquido en el que la fase de poliacrilonitrilo no se hincha.

25

- 3ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que el copolímero hinchado contiene una pequeña cantidad de un disolvente del poliacrilonitrilo, insuficiente para disolver el copolímero a la temperatura ambiente.
- 5 4ª.- El método de la reivindicación 2ª, en el que el líquido de hinchamiento es agua.
- 5ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que el moldeo se lleva a cabo a temperaturas inferiores al punto de ebullición del agente de hinchamiento.
- 10 6ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que se moldean juntos dos copolímeros de bloques múltiples de acrilonitrilo que tienen capacidad de hinchamiento en agua diferente.
- 7ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que el moldeo se lleva a cabo en un molde herméticamente cerrado, evitando el escape del agente de hinchamiento.
- 15 8ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que el moldeo se lleva a cabo en un molde herméticamente cerrado a temperaturas que son más altas que el punto de ebullición del agente de hinchamiento, manteniendo el hidrogel a presión durante la totalidad del ciclo con inclusión del enfriamiento.
- 20 9ª.- El método de la reivindicación 8ª, en el que el moldeo se lleva a cabo en un molde herméticamente cerrado que está constituido al menos por dos partes, tenien
- 25

do dichas partes un borde elásticamente deformable, y estando las partes del molde presionadas una contra otra durante la totalidad del ciclo de moldeo.

5 10ª.- Un método para la fabricación de artículos conformados a partir de copolímeros de bloques múltiples de acrilonitrilo.

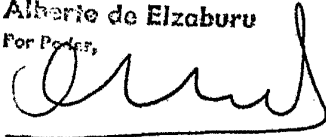
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 04.ENE.1977

P.A.

15

Alberto de Elzaburu
For Pater,


20

25

11.12.76

JM/.