

27 ENE 1965 304839

P. 27.744

A 796 33

U.S. 316163

IJ/AMS



30 4839

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

formulada el 10 de Octubre de 1964, con el núm. 304.839

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR SULFOMONOMEROS  
DE AMONIO CUATERNARIO"

-----

La presente invención está relacionada con compuestos monoméricos nuevos que contienen un grupo de amonio cuaternario y, bien un grupo sulfato o un grupo sulfonato, más adelante mencionados genéricamente como un grupo sulfo. La presente invención se refiere a métodos de producción de monómeros que son capaces de formar polímeros por el mecanismo de adición de vinilo y está relacionada con los polímeros obtenidos con los mismos, así como con los métodos de su preparación.

De acuerdo con la presente invención, se han preparado monómeros nuevos que tienen la fórmula







estando definidos los símbolos como anteriormente.

5 Ejemplos de alcanos sultonas de fórmula III incluyen la 1,2-etano sultona, 1,3-propano sultona, 1,4-butano sultona, y las sultonas sustituidas con alcohol, como 1-metil-1,3-propano sultona.

Ejemplos de sulfatos cíclicos de fórmula IV incluyen sulfato de etileno, sulfato de 1-metil-etileno y sulfato de 1,2-dimetil-etileno.

10 Como aminas terciarias de fórmula II pueden emplearse el acrilato o metacrilato de dimetilaminoetilo, N-(dimetil-aminoetil)-acrilamida o -metacrilamida, acrilato o metacrilato de dimetilaminopropilo, y la correspondiente N-(dimetilaminopropil)-acrilamida o -metacrilamida.

15 La amina terciaria y el compuesto cíclico sulfato (de cualquiera de las fórmulas III o IV) se utilizan generalmente en proporciones equimolares, aunque es permisible una variación amplia de proporciones equimolares.

20 Sin embargo, no es necesario, y generalmente tampoco ventajoso, utilizar un exceso de cualquiera de los reaccionantes sobre el equivalente equimolar del otro reaccionante. La reacción puede efectuarse principalmente mezclando los dos reaccionantes en masa, produciéndose la reacción a temperatura ambiente o a temperaturas por debajo o por encima de la temperatura ambiente. Por ejemplo, 25 pueden utilizarse temperaturas de 10°C hasta 80°C o superiores (dependiendo del punto de ebullición del disolvente empleado). Generalmente se prefieren temperaturas de 30 a 70°C. A temperaturas elevadas es deseable frecuentemente emplear un inhibidor de polimerización para evitar la polimerización del monómero producido durante su preparación. 30



En lugar de mezclar gradualmente los dos reaccionantes en masa, pueden mezclarse en cualquier disolvente adecuado de carácter inerte (respecto a la reacción), tal como agua, o disolventes orgánicos, como hidrocarburos (octano, heptano, benceno, tolueno, xileno); ésteres, tal como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de amilo, acetato de beta-hidroxi~~etilo~~, el éter metílico del acetato de beta-hidroxi~~etilo~~lo, acetato de 2-hidroxi~~etilo~~etoxietilo; cetonas, tales como acetona y metil isobutil cetona; nitrilos, como acetonitrilo; hidrocarburos clorados, tales como dicloruro de etileno, cloroformo y tetracloruro de carbono; éteres, tales como dioxano, éter etílico, éter metil isopropílico, y éter etil butílico, y alcoholes que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, como etanol, metanol, isopropanol, butanol terciario y ciclohexanol

Los productos son generalmente sólidos cristalinos que precipitan del medio de reacción excepto cuando ese medio es agua, alcohol o una mezcla de los mismos. El producto puede recuperarse de la solución en el último caso por evaporación del disolvente.

Los monómeros de fórmula I pueden emplearse como aditivos a soluciones de hilado, y especialmente a aquellas que contienen como material formador de filamento, una sustancia que tiende a ser hidrofóbica. Tales materiales son, por ejemplo, polímeros acrilonitrílicos, poliamidas, como nylon 6 y 66, ésteres de celulosa, como acetato-butirato de celulosa y el mismo acetato de celulosa, tereftalato de polietilenglicol, polietileno, polipropileno, poliestireno, y copolímeros de butadieno, acrilonitrilo o estireno. Los monómeros de la presente invención se añaden a las so-



luciones de estos materiales que forman el filamento en cantidad de aproximadamente 1/2 a 5%, referido a peso de los materiales formadores de filamento, para facilitar el manejo de los filamentos o hilados formados durante las etapas primeras del tratamiento reduciendo las cargas estáticas.

Los monómeros pueden polimerizarse por medios convencionales, utilizando, por ejemplo, un catalizador de radical libre. La polimerización puede efectuarse, como una polimerización en solución, como una polimerización en suspensión, como una polimerización en emulsión, o como una polimerización por precipitación. Puede emplearse cualquier catalizador apropiado de radical libre, y especialmente tipos solubles en agua, cuando la polimerización vaya a efectuarse en medios acuosos. Los ejemplos incluyen peróxido de hidrógeno, persulfato amónico o persulfato de metal alcalino. Es bastante útil utilizar un sistema redox, como persulfato, con un agente de reducción, como hidrosulfito sódico. En sistemas en solución que comprenden disolventes orgánicos para los monómeros y polímeros, puede emplearse un iniciador de radical libre soluble en el medio particular, tal como peróxido de benzilo, peróxido de lauroilo, peróxido o hidropéroxido de butilo terciario. Pueden emplearse las cantidades usuales de iniciador, como de 0,1% a 6% en peso del monómero, y en los sistemas redox puede emplearse el persulfato en cantidades de aproximadamente 1/2 a 1%, más o menos, en unión de aproximadamente 0,2 a 1% de hidrosulfito sódico. Pueden utilizarse agentes de transferencia de cadena y otros reguladores del peso molecular.

Los homopolímeros y aquellos copolímeros que contienen una gran proporción de monómero cuaternario de



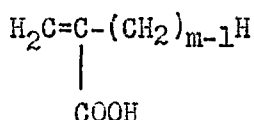
fórmula I son útiles para propósitos tales como bactericidas, fungicidas, acondicionadores de aceites, agentes antiestáticos para el tratamiento de materiales plásticos hidrofóbicos, como ésteres de celulosa y resinas, vinílicas en forma de fibras, filamentos, películas, hilados, tejidos; como agentes dispersantes para pigmentos en composiciones de recubrimientos de tipos de disolvente acuoso o bien orgánico; como agentes suavizantes para tejidos o películas de celulosa, como rayón, celofán, acetato de celulosa y algodón; como componentes modificantes de materiales formadores de películas (por adición de pequeñas cantidades a soluciones de hilatura que contienen tales materiales) para mejorar el tejido de las fibras u otros materiales que se utilicen, y para modificar el tacto, la retención de humedad y la tendencia a desarrollar cargas estáticas de tales materiales textiles. Estos polímeros forman un complejo con jabones o detergentes aniónicos, como lauril sulfato sódico, y el complejo se disuelve en agua y cuando se deposita sobre los tejidos, les proporciona excelentes cualidades antiestáticas.

Por copolimerización con uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados, pueden controlarse o determinarse previamente a voluntad, las propiedades del polímero final, y particularmente su solubilidad.

Ejemplos de comonómeros que pueden polimerizarse con el sulfomonómero de amonio cuaternario incluyen los compuestos vinílicos aromáticos, más particularmente los hidrocarburos vinílicos aromáticos (v.g. estireno, viniltolueno, isopropenil tolueno, los estirenos dialcohólicos diversos, etc.), otros compuestos alifáticos que contienen



un grupo  $\text{CH}_2=\text{C}<$  , v.g. acrilonitrilo, los acrilonitrilos  
sustituídos diversos (v.g. metacrilonitrilo, etacrilonitri-  
lo, fenilacrilonitrilo, etc.), acrilamida y las acrilami-  
das sustituídas diversas (v.g. metacrilamida, etacrilamida,  
5 las acrilamidas de N sustituído diversas, que son diferentes  
de las utilizadas en experimentar la presente invención, y  
las distintas alcoacrilamidas, por ejemplo, N-metilol acri-  
lamida, N-monoalcohol- y N,N-dialcohol-acrilamidas. y -me-  
tacrilamidas, v.g. N-monometil, -etil, -propil, -butil,  
10 etc., y N,N-dimetil, -dietil, -dipropil, -dibutil, etc.  
acrilamidas y metacrilamidas, N-monoaril y N,N-diaril acri-  
lamidas y alcoacrilamidas, v.g., N-monofenil y N,N-difenil  
acrilamidas y metacrilamidas, etc.), ésteres vinílicos, v.g.  
acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo,  
15 isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, etc., ésteres de  
un ácido acrílico (incluyendo el ácido acrílico mismo y  
ácidos acrílicos alfa-sustituídos diversos, v.g. ácido  
metacrílico, ácido etacrílico, ácido fenil-acrílico, etc.  
los recién citados ácidos inferiores alfa-alcohol-sustituídos  
20 están representados genericamente por la fórmula:



25 en donde m es un número entero que tiene un valor de 1 a 3),  
más particularmente los ésteres alcohólicos de un ácido acrí-  
lico derivado de un alcohol que tiene de 1 a 12 o más  
átomos de carbono, v.g. etilo, propilo, isopropilo, n-bu-  
tulo, isobutulo, butulo secundario, butulo terciario, ami-  
30 lo, hexilo, heptilo, octilo, decilo, dodecilo, etc., ésteres



de ácidos acrílico, metacrílico, etacrílico, fenilacrílico, etc., ésteres vinílicos, tales como éter butil vinílico, compuestos N-vinílicos, como N-vinil pirrolidinona, y olefinas, como etileno, compuestos vinílicos fluorados, como fluoruro de vinilideno, así como otros compuestos vinílicos aromáticos y vinílicos alifáticos, y otros compuestos que contienen un sólo grupo  $\text{CH}_2=\text{C}<$ .

Dependiendo del comonomero particular seleccionado, el polímero obtenido puede cambiarse de soluble en agua a soluble en aceite, a soluble en alcohol, o a cualquier combinación de estas solubilidades.

En cualquier caso los copolímeros pueden contener de 1/2% a 99-1/2% de monómero o de una mezcla de monómeros de fórmula I. Incluso una proporción tan pequeña como 1/2% de monómero de fórmula I, sirve para proporcionar copolímeros que tienen utilidad destacable en el campo de la impregnación y cubrición de papel, textiles y cuero, así como otros substratos porosos y/o flexibles. En general, los copolímeros que contienen de 1/2 a 10% del monómero o monómeros de fórmula I pueden emplearse para fabricar composiciones de impregnación o cubrición, que tengan características destacables respecto a las propiedades reológicas, adaptándolas a operaciones de acabado de gran velocidad en máquinas de cubrición automáticas. De este modo, en la cubrición mineral de papel, que utiliza composiciones de revestimiento con pigmentos, tales como copolímeros, especialmente en conexión con sistemas que contienen arcilla, retienen una viscosidad definida sobre un amplio intervalo de pH, incluso tan alto como 9 ó 10, que es el empleado comunmente con revestimientos claros. A pesar de que tales composicio-



nes, basadas en copolímeros que contienen carboxilo, están circunscritas generalmente con respecto a la manera de aplicación, en virtud del hecho de que tuvieron lugar cambios sustanciales de viscosidad a medida que cambiaba el pH, se han encontrado composiciones del mismo tipo, utilizando los copolímeros de la presente invención, relativamente estables en cuanto a viscosidad, sobre un amplio intervalo de pH, de forma que pueden obtenerse acabados buenos, lustrosos y lisos, a gran velocidad, sin las dificultades encontradas hasta ahora.

Además del revestimiento mineral del papel, los copolímeros son útiles como agentes de ligazón de pigmentos en el estampado por pigmentos y tinte de tejidos.

Además del monómero de fórmula I y los otros monómeros mencionados anteriormente, los copolímeros pueden incluir otros monómeros que contienen grupos funcionales que facilitan la reticulación del polímero al calentar y/o tratar con un catalizador ácido o alcalino. Los monómeros que tienen grupos funcionales pueden ser adaptados también para reaccionar con el substrato particular, que se impregna o recubre con la composición que contiene copolímeros de la presente invención. Ejemplos de tales comonómeros reticulables son el acrilato o metacrilato de glicidilo, N-metilolacrilamida, N-metilol-metacrilamida, N-metoximetil-acrilamida y N-metoximetil-metacrilamida.

Como se mencionó anteriormente, los polímeros de la presente invención, al contrario que muchos compuestos antiestáticos, no se envenenan o se reduce su eficacia cuando los tejidos que llevan un depósito de los mismos se lavan a mano o en lavadora con detergentes aniónicos. El

30 1038



detergente aniónico forma complejo con el nitrógeno amónico cargado positivamente, dejando libre el grupo sulfo cargado negativamente, para mantener su efecto antiestático.

5 Los copolímeros son útiles como resinas cambiadoras de ión, para cuyo propósito pueden prepararse con una pequeña proporción (3 a 20% en peso) de un comonomero polietilénicamente insaturado, como el divinilbenceno. Como resinas cambiadoras de ión, sirven para retener iones metálicos pesados o los de tamaño voluminoso, como los del uranio. Tales resinas reticuladas de la presente invención pueden utilizarse para absorber preferentemente detergentes catiónicos o aniónicos que tienen iones voluminosos sin retener los iones metálicos ordinarios. Esta característica parece resultar del hecho de que los iones en las unidades del polímero mismo están demasiado juntos para permitir la captación de iones metálicos ordinarios. Asimismo, la resina de la presente invención retiene ácidos fuertes, como ácido perclórico, pero no ácidos débiles como el ácido acético.

10

15

En los ejemplos que siguen las partes y porcentajes se dan en peso.

20

#### Ejemplo 1

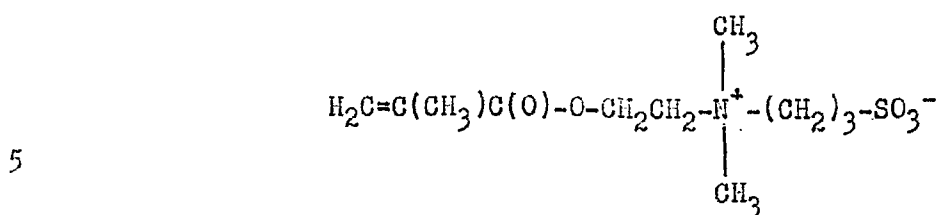
Una mezcla de 785 partes de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y 1190 partes de acetona se calentó a 45°C. y se añadió gradualmente 610 partes de 1,3-propano sulfona, terminándose la adición en una hora. La reacción fué exotérmica y se dejó hervir a reflujo. Después de 2 horas, se consumó la reacción y la temperatura fué 35°C. Se filtró el producto y se lavó con 450 partes de acetona y se secó a vacío a 40°C. durante 12 horas. Se aisló un rendimiento

25

30



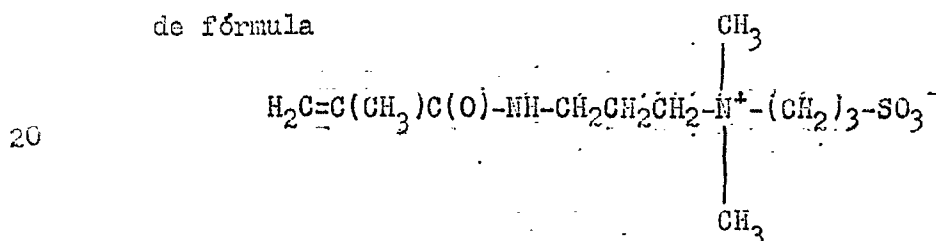
de 1354,9 partes de producto de la fórmula



ó 97% del teórico. P.F. 148-149°C. Anal. Calc.: S, 11,46%.  
Encontrado: 11,23%.

### Ejemplo 2

10 Se mezclaron 17 partes de N-(N',N'-dimetilamino-  
propil)-metacrilamida, 12,2 partes de 1,3-propano sulfona, 22  
partes de acetona y 0,05 partes de éter monometílico de hidro-  
quinona, y la reacción ocurrió inmediatamente. Se enfrió la  
mezcla de reacción con un baño de hielo. Después se añadieron  
15 30 partes de acetona y se filtró el precipitado, se lavó en  
30 partes de acetona, y se secó al vacío durante 12 horas. El  
rendimiento fué 23,4 partes, u 80% del teórico, del monómero  
de fórmula



Anal. Calc.: % S, 10,97; % N, 9,58.

Encontrado; % S, 10,77; % N, 9,42.

### Ejemplo 3

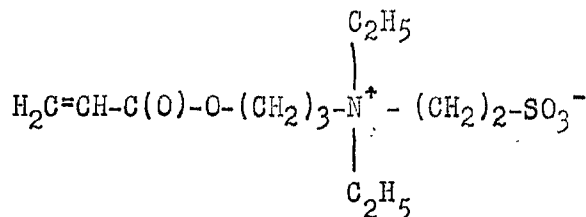
25 Se calentó a 42°C una mezcla de 185 partes de  
acrilato de 3-(N,N-dietilamino) propilo y 300 partes de aceto-  
nitrilo, y se añadieron gradualmente 108 partes de 1,2-etano-  
sulfona, durante un período de 1 hora. La reacción fué exotér-  
mica y se controló hirviendo a reflujo. Después de 2 horas de  
30





hervir a reflujo, se filtró el producto, se lavó con 100 partes de acetonitrilo y se secó a vacío a 40°C durante 12 horas. Se obtuvo un rendimiento de 80% (234 partes) de monómero de la fórmula

5



10

Anal. Cal.: S, 10,92%; N, 4,78%

Encontrado: S, 10,87%; N, 4,75%.

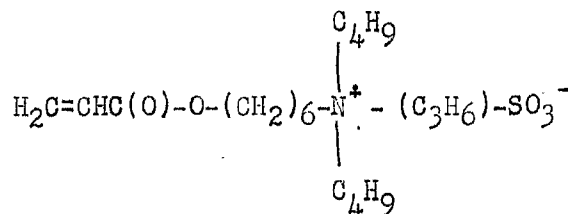
Ejemplo 4

15

Se calentó a 50°C una mezcla de 57 partes de acrilato de 6-(N,N-dibutilamino) hexilo y 80 partes de acetato de etilo, y se añadieron gradualmente 24,5 partes de 1-metil-1,2-etano sulfona durante un período de una hora. La reacción fué exotérmica y se dejó hervir a reflujo aproximadamente cuatro horas. Después se filtró el producto y se lavó con 40 partes de acetona y se secó a vacío a 35°C durante 18 horas. Se obtuvieron 44 partes (55% del teórico) de producto de la fórmula

20

25



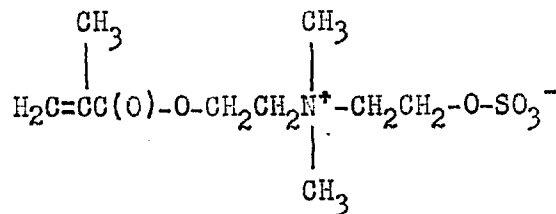
Anal. Calc.: N, 3,46%; S, 7,90%.

Encontrado: N, 3,44%; S, 7,85%.



Ejemplo 5

5 Se calentó a 40°C una mezcla de 314 partes de metacrilato de beta-(N,N-dimetilamino) etilo y 500 partes de acetona, y después se añadieron gradualmente 248 partes de sulfato de etileno durante un período de una hora. La reacción fué exotérmica. Se dejó hervir a reflujo durante dos horas. Después se filtró el producto, se lavó con 300 partes de acetona y se secó al vacío a 40°C durante 15 ho-  
 10 ras. Se obtuvo un rendimiento de 461 partes (82% del teórico) de un compuesto de la fórmula



15

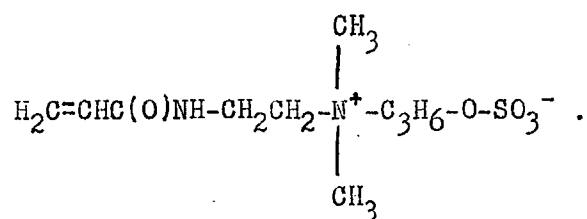
Anal. Calc.: N, 4,98%; S, 11,38%.

Encontrado: N, 4,97%; S, 11,35%.

Ejemplo 6

20 Se calentó a 45°C una mezcla de 71 partes de N-(β-(N,N'-dimetilamino)-etil) acrilamida y 100 partes de metil etil cetona, y después se añadieron gradualmente 74 partes de sulfato de 1,2-propileno durante un período de 1 hora. La mezcla se calentó mas fuerte y el reflujo se llevó a  
 25 cabo durante aproximadamente 2 horas. Después se filtró el producto, se lavó con 50 partes de acetona y se secó al vacío a 40°C durante 12 horas. Se obtuvo un rendimiento de 112 partes (77% del teórico) de un compuesto de la fórmula:

30 483 y



5            Anal. Calc.: N, 9,66%; S, 11,02%.  
              Encontrado: N, 9,38%; S, 10,79%.

#### Ejemplo 7

              Se disolvieron 50 partes del producto de monóme-  
10            ro del Ejemplo 1 en 116 partes de agua desionizada que con-  
              tenía 8 partes de alcohol isopropílico. Se inició la poli-  
              merización por un sistema redox que consistía de 3 ppm de  
              Fe<sup>++</sup>, 0,2% de persulfato amónico y 0,17% de metabisulfito  
              sódico. Después de 15 minutos, se observó una reacción exo-  
15            térmica y la temperatura subió a 38°C. Se volvió a catalizar  
              la reacción después de 1/2 hora con persulfato amónico a  
              0,2% y metabisulfito sódico al 0,17%.

              Después de hora y media, se observó un coacer-  
              vado blanco de homopolímero y se continuó la reacción du-  
20            rante la noche. El tiempo de reacción total fué de 17 1/2  
              horas.

              Se aisló el polímero por precipitación en 2  
              litros de alcohol etílico y se secó al vacío a 55°C. duran-  
              te 14 horas. El rendimiento de polímero recuperado fué  
25            44,2 partes u 88,5% del total.

              Anal. Calc. : N, 5,02%; S, 11,46%

              Encontrado: N, 4,68%; S, 10,75%

#### Ejemplo 8

              Se disolvieron 30 partes del monómero del Ejem-  
30            plo 2 en 70 partes de metanol, que contenía 0,3 partes de



azobis(isobutilonitrilo) y se calentó hasta hervir a reflujo. Después de 2 y 3 horas de reacción, se añadieron 0,1 partes de azobis(isobutironitrilo). El rendimiento de polímero precipitado fué 17,7 ó 59% del teórico.

#### Ejemplo 9

5

Se copolimerizó una mezcla de 10 partes de N-metilolacrilamida y 40 partes del monómero del Ejemplo 2, en 200 partes de agua desionizada que contenía 7,7 partes de alcohol isopropílico. Se empleó 0,1 partes de persulfato potásico para iniciar la polimerización después que el pH fué ajustado a 8 con hidróxido amónico concentrado. La temperatura de la mezcla subió a 50°C. Después de 1 hora, la temperatura se elevó a 70°C., se añadió 0,1 partes de persulfato potásico y se agitó la mezcla de reacción durante 1 hora.

10

15

Se aisló el copolímero por precipitación en alcohol etílico (un gran exceso) seguido de secado durante 18 horas a 40°C. El rendimiento (28,7 partes) fué 57,5% del teórico.

#### Ejemplo 10

20

Se copolimerizó una mezcla de 45 partes del monómero obtenido en el Ejemplo 4 y 5 partes de acrilamida, en 450 partes de agua desionizada que contenía 8 partes de alcohol isopropílico. Se añadió 3 ppm de Fe<sup>++</sup> y se inició la polimerización con 0,2 partes de persulfato amónico y 0,17 partes de metabisulfito sódico. Se empleó un flujo de gas nitrógeno para desoxigenar el sistema.

25

30

Se produjo una reacción exotérmica y, después de 1 hora, se volvió a catalizar el sistema con 0,1 partes de persulfato amónico y 0,08 partes de metabisulfito sódico. Se dejó continuar la reacción durante la noche.



Se aisló el polímero como en el Ejemplo 9.

El rendimiento fué 32,2 g. ó 64,4% del teórico.

Anal. Calc.: N, 5,09%; S, 7,12%

Encontrado: N, 4,85%; S, 7,02%.

5

#### Ejemplo 11

Se copolimerizó una mezcla de 80 partes del monómero obtenido en el Ejemplo 1 y 20 partes de acrilamida, en 400 partes de agua desionizada, con persulfato amónico y metabisulfito sódico, como en el Ejemplo 8. Análisis del polímero precipitado:

10

Calc. N, 5,93%; S, 10,8%

Encontrado: N, 6,91%; S, 9,2%

#### Ejemplo 12

15

Del mismo modo que en el Ejemplo 10, se copolimerizaron 50 partes del monómero del Ejemplo 2 y 50 partes de acrilamida, en 400 partes de agua desionizada. Resultó una conversión del 99,8%, como se determinó por valoración con bromato-bromuro.

20

#### Ejemplo 13

Se copolimerizó una mezcla de 50 partes de metacrilato de etilo, 30 partes del monómero del Ejemplo 1 y 20 partes de acrilamida, en 400 partes de agua desionizada. Se añadió 3 ppm de  $Fe^{++}$  y se inició la polimerización con 0,2 partes de persulfato amónico y 0,17 partes de metabisulfito sódico. Se produjo una reacción exotérmica y se obtuvo una conversión de 99,3%. El producto fué un latex estable de copolímero que tenía 20,2% de sólidos.

25

#### Ejemplo 14

30

Se emulsionó en agua una mezcla de 30 partes de





metacrilato de metilo, 10 partes de estireno y 50 partes del monómero del Ejemplo 5, sirviendo el monómero de amonio cuaternario como emulsificante además de ser un componente importante del copolímero obtenido en el latex final. La polimerización se efectuó por el sistema redox del Ejemplo 11, utilizando la misma proporción de iniciador y promotor.

Ejemplo 15

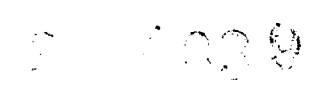
Se preparó una mezcla de 10 partes de N-metoximetil-acrilamida, 30 partes del monómero del Ejemplo 5, 10 partes de acrilonitrilo y 50 partes de etilacrilato, en 400 partes de agua desionizada y 20 partes de alcohol isopropílico. Se ajustó la mezcla a pH 8 con hidróxido amónico y después se añadió 0,2 partes de persulfato potásico. La temperatura se elevó a 52°C por reacción exotérmica. Después de una hora, la temperatura se elevó a 75°C. y se añadió 0,2 partes adicionales de persulfato potásico. Después de otra hora, el copolímero que había precipitado se filtró, se lavó con agua y se secó al vacío a 40°C.

Ejemplo 16

Se repitió el proceso del Ejemplo 15, salvo que se emplearon 30 partes del monómero del Ejemplo 6 en lugar del monómero del Ejemplo 5, y se emplearon 10 partes de metacrilato de glicidilo en lugar de N-metoximetil-acrilamida.

Ejemplo 17

Cada uno de los copolímeros de los Ejemplos 9 a 12 se formaron en soluciones separadas de concentraciones al 5% en agua. Los latex de los Ejemplos 13 y 14 se diluyeron a concentraciones del 10%, y los copolímeros de los





Ejemplos 15 y 16 se disolvieron a concentraciones 7% en una mezcla de xileno y acetato de 2-etoxi-etilo (en una proporción de 60:40% en peso). Piezas separadas de acetato de celulosa y tejidos de nylon 66 se empaparon con las diversas soluciones y después se secaron a temperatura ambiente. Después de ser enjuagados con una solución acuosa que contenía 1% de un agente tensioactivo aniónico, como lauril sulfato sódico o sulfonato de dodecilbenceno, y secarse al aire, los tejidos tratados mostraron una marcada reducción en su tendencia a desarrollar cargas estáticas. Los tejidos tratados obtenidos de los copolímeros de los Ejemplos 9, 15 y 16 se calentaron a 150°C. durante 5 minutos. La tendencia de estos tejidos a desarrollar cargas estáticas al frotar se redujo de este modo y los tejidos eran resistentes al restregado y limpieza en seco.

#### Ejemplo 18

Se mezclaron 80 partes de arcilla fina de recubrimiento (caolín), 20 partes de dióxido de titanio y 0,2 partes de hexametáfosfato sódico, en 48 partes de agua, y se añadió 0,2% de hidróxido sódico (en peso de arcilla) para ajustar el pH a 9. La mezcla así obtenida se añadió a 25 partes por peso del latex obtenido en el Ejemplo 13 después de la concentración por evaporación del latex hasta tener el 50% de sólidos y ajuste a pH 9 con hidróxido amónico.

Una plancha de viruta seca (0,43 mm. de espesor) se recubrió entonces con la composición (que contenía 12% de copolímeros en peso de pigmento), por medio de una varilla de alambre enrollado n° 12. Aproximadamente 2,25 a 2,70 kgs. de composición de recubrimiento (peso seco) por



92,9 m<sup>2</sup> de la madera fué aplicado de este modo a una superficie. La plancha recubierta se secó en un horno de aire caliente, a 85°C. durante un período de 45 a 60 segundos. Entonces se calandró con rodillos a temperatura ambiente y a una presión de 22,7 kg/2,54 cm. lineales. La madera recubierta tenía una superficie apta y suave, altamente receptiva para la tinta y resistente al picado (es decir, eliminación) por tintas que tengan una fijación correspondiente al n<sup>o</sup> 4 (escala de tinta de Printing Institute).

5

10

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el día 14 de Octubre de 1963, bajo el n<sup>o</sup> 316.163, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

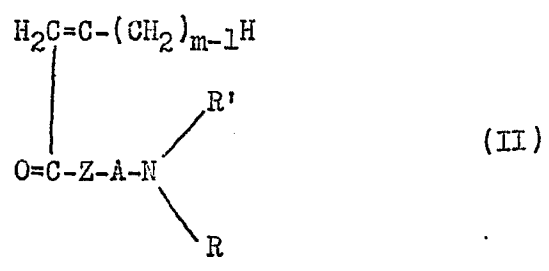
- N O T A -

20

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

25

1.- Un procedimiento para preparar sulfonómicos de amonio cuaternario caracterizado por hacer reaccionar a una temperatura de aproximadamente 10<sup>o</sup> hasta aproximadamente 80<sup>o</sup>C una amina terciaria que tiene la fórmula



30

3 1 1 2 3 4







27

un grupo alcoholilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono; A' es un grupo alcoholileno que tiene 2 a 8 átomos de carbono, extendiéndose 2 ó 3 de ellos en cadena entre el átomo de nitrógeno cuaternario y el radical contiguo; y n es un número entero que tiene un valor de 1 ó 2.

5

5. Un procedimiento para preparar sulfonómeros de amonio cuaternario.

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

10

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

Madrid,  
P.A.

27 ENE 1955

Alberto de Euzkadi  
Por Fianza

30 483 9

f.b.

AM. 00