

349218

P - 37.258

B 1456  
U.S. 608963 ICE(AMS)

**Memoria descriptiva**



M 3 1977 1000

**para solicitar** PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

**a nombre de** ROHM AND HAAS COMPANY

**entidad / de nacionalidad:** norteamericana

**con domicilio en** Independence Mall West, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América.

**por:** "UN METODO PARA FABRICAR UN PRODUCTO CELULAR"(Clase Internacional C08f)



Esta invención se refiere a nuevos productos celulares y a procedimientos para fabricarlos. Los productos celulares son fabricados por medio de la espumación de una mezcla de un látex de un polímero reactivo y un reactivo polifuncional. Más particularmente, los productos celulares que tienen un grado excepcionalmente elevado de elasticidad son preparados a partir de un material inicial que comprende copolímeros vinílicos o acrílicos que contienen intrínsecamente ciertos grupos reactivos en el polímero.

La elasticidad es una característica altamente deseable en un producto celular, especialmente cuando la espuma se utiliza para materiales de amortiguamiento o almohadillado, soporte para alfombras, a cualquier otra aplicación en las que son esenciales las propiedades de conservación de una forma. Hasta ahora, los productos celulares formados a partir de polímeros que comprenden una proporción sustancial de compuestas acrílicas no han poseído esta característica deseada de la elasticidad.

En la técnica anterior se describen de hecho procedimientos para preparar productos celulares a partir de un material de partida de un látex de polímero reactivo. Sin embargo, ninguno de los productos de estos procedimientos poseen el alto grado de elasticidad de los productos poliacrílicos celulares de esta invención. En la Patente U.S. nº 3.215.647 se expone, por ejemplo la producción de una espuma a partir de una dispersión acuosa de polímero que contiene monómeros funcionales reactivos mezclados con un material de re-



10  
5  
10  
15  
20  
25  
30

ticulación co-reactivo. Más particularmente, se describe la transformación en espuma de una mezcla de un látex que comprende un copolímero de estireno y/o monómeros acrílicos y un material co-reactivo, tal como una resina de melamina-formaldehído. No obstante, un látex de polímero que comprende un polímero que tiene una estructura central o "esqueleto" predominantemente acrílico, por ejemplo más del 80 % en peso de acrilato de etilo, copolimerizado con aproximadamente 4 % en peso de una mezcla 1:1 en moles de acrilamida y metilol acrilamida, no posee ninguna característica de elasticidad especial cuando es espumado según el procedimiento de la Patente U.S. n.º 3.215.647. Esto será discutido más adelante de un modo más completo.

15  
20

En la Patente española n.º 309.816, se describen polímeros acrílicos que contienen grupos reactivos, con o sin agente de reticulación exterior. No obstante, los productos celulares descritos en la misma muestran el mismo grado de elasticidad que normalmente se espera de las espumas de tipo acrílico.

25  
30

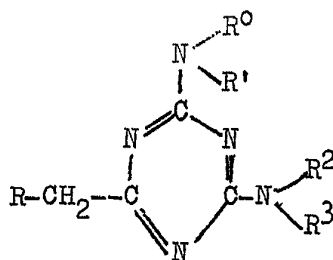
Es un objeto de esta invención proporcionar un producto celular vinílico o acrílico que tiene una elasticidad excepcional y una recuperación rápida después de una deformación. Otro objeto de esta invención es proporcionar un producto celular que comprende una masa polimérica en un estado reticulado duradero o resistente, que es resistente al lavado y a los disolventes orgánicos utilizados en la limpieza en seco y en varias aplicaciones industriales. Otro objeto más de esta invención es proporcionar productos celulares que



no se decoloran, no se aplastan ni se deshacen incluso después de repetidos lavados. Otro objeto más de esta invención es proporcionar productos celulares que tienen mejores propiedades de conservación de su forma.

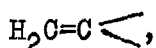
5                   Según esta invención, los objetos anteriores se alcanzan espumando un látex polimérico formado a -- partir de una mezcla monomérica que comprende 2-(ome- ga-alquencil)-guanaminas que tienen un grupo terminal, -  
10                    $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ , que está en relación no conjugada con respec- to a la insaturación del anillo de triazina, mezclado con un reactivo polifuncional. El reactivo polifuncio-  
15                   nal reacciona con parte de los grupos reactivos del po- límero, o con todos ellos, introducidos por las 2-(ome- ga-alquencil)-guanaminas. La falta de conjugación del -  
20                   doble enlace terminal del grupo alquencilo permite que- las guanaminas se transformen en una parte integral -- del polímero, mientras que los sustituyentes situados sobre el anillo de triazina que tienen su insaturación terminal en relación conjugada con la insaturación de  
25                   la triazina no pueden copolimerizarse con otros monóme- ros monoetilénicamente no saturados, a causa de la coa- gulación de la mezcla monomérica inicial durante la po-  
30                   limerización.

                  Así pues, según la invención, se proporciona  
25                   un método para fabricar un producto celular, caracteri- zado dicho método por espumar una composición que com- prende un material polimérico, que a su vez comprende un copolímero de moléculas monoetilénicamente no satu-  
30                   radas, que constan de 0,5 a 8 % en peso de un compues- to de la formula



5

en la que R es un grupo alquelino que tiene de 3 a 9 átomos de carbono, y un grupo terminal de la fórmula -



10

$\text{R}^0$  es H,  $\text{CH}_2\text{OH}$  ó  $\text{CH}_2\text{OR}''$ , donde  $\text{R}''$  es el radical de hidrocarburo de un alcohol saturado  $\text{R}''\text{OH}$  que tiene de 1 a 8 átomos de carbono,

$\text{R}^1$  es H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ , ó  $\text{CH}_2\text{OR}''$ ,

$\text{R}^2$  es H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ , ó  $\text{CH}_2\text{OR}''$ , y

$\text{R}^3$  es H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ , ó  $\text{CH}_2\text{OR}''$ .

15

Los grupos reactivos del polímero pueden reaccionar con el reactivo polifuncional, haciendo curar o gelificando la masa polimérica después de la espumación, o pueden reaccionar entre sí para causar una reticulación interior preliminar, antes de reaccionar con el reactivo polifuncional. Un ejemplo del último caso es la sustitución en la que el hidrógeno reactivo unido a los átomos de nitrógeno colgantes o que no forman parte del anillo de triazina es sustituido, de modo parcial o total, por grupos de metilol.

20

25

Inesperadamente, se ha descubierto que los productos celulares de esta invención, formados espumando una mezcla de látex polimérico reactivo que tiene ciertos grupos reactivos con un material co-reactivo, posee más elasticidad que los productos celulares obtenidos por los métodos de la técnica anterior.

30



No se sabe exactamente porque los productos celulares de esta invención poseen su notable característica de elasticidad. Se cree que un factor que -- contribuye a ello es la situación de los puntos reactivos sobre los átomos de nitrógeno que no forman parte del anillo de triazina, con respecto a su distancia -- hasta la insaturación terminal no conjugada del sustituyente de alqueno conectado al anillo de triazina. -- Naturalmente, esta invención no se limita a ninguna -- teoría ni modo de trabajo.

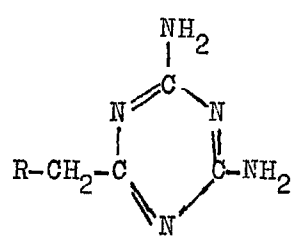
La masa polimérica de esta invención está -- formada de un polímero de adición de compuestos etilénicamente no saturados, que comprenden grupos reactivos por medio de los cuales se reticula el polímero -- parcialmente termoplástico. Los grupos reactivos pueden ser de un sólo tipo que se reticula consigo mismo, o bien pueden emplearse dos o más grupos diferentes, -- pero co-reativos, o que reaccionan entre sí. Además, la masa polimérica puede ser el producto de reacción de los grupos reactivos de un polímero de adición de -- carácter inicialmente termoplástico, con un reactante polifuncional incluido en la composición que se -- transforma en la masa espumada. Independientemente de la manera particular de formarse la estructura reticular o entrecruzada en las masas espumadas de la presente invención, son esencialmente de naturaleza integral.

Los compuestos que contienen grupos monoméricos reactivos de la presente invención, son, no sólo -- más estables, especialmente con respecto a los materia



les básicos, sino que además no sufren la reacción de Michael con los alcoholes y aminas monoméricos; además las mezclas, como las de acrilato de etilo, que contienen más de un mol por ciento de las guanaminas utilizadas para fabricar los productos de la presente invención, pueden ser copolimerizadas en emulsión sin problemas de coagulación. Por lo tanto, los compuestos de la presente invención son capaces de producir una variedad más amplia de copolímeros para ser utilizados con reactivos polifuncionales, para dar productos celulares con mayor versatilidad en cuanto a sus propiedades físicas y químicas.

Los compuestos que contienen grupos reactivos monoméricos utilizados para fabricar los productos de esta invención, incluyen los de la fórmula



en la que R es un grupo alquenoilo que tiene de 3 a 9 átomos de carbono y un grupo terminal  $\text{H}_2\text{C}=\text{C} <$ . En otras palabras, el grupo R es un grupo alquenoilo de la fórmula  $-\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ , en la que n tiene un valor de 3 a 9, grupo alquenoilo que tiene un grupo terminal  $\text{H}_2\text{C}=\text{C} <$ .

La preparación de los compuestos que contienen grupos reactivos monoméricos de la presente invención se describe en la Patente española número 326.641.



13

Además de los compuestos de la fórmula I que contienen dos grupos  $\text{NH}_2$  no sustituidos, la presente invención comprende el empleo de productos de metilolación, que pueden ser obtenidos a partir de los primeros por reacción, a un pH de 1 a 11, y preferiblemente de 6 a 9, con formaldehído o cualquier fuente del mismo, tal como el paraformaldehído, trioximetileno y paraaldehído. La metilolación puede introducir de uno a cuatro grupos de metilol en uno o en ambos de estos grupos amínicos de los compuestos de la fórmula I. Como algunas de las moléculas de esta producto de metilolación pueden tener un grado diferente de sustitución del grupo metilo que otras, el grado de sustitución puede considerarse, en la mayoría de los casos, como un "valor medio" de aproximadamente 1 a 4. También están incluidos los productos de Alcohilolación similares, obtenidos por una reacción similar de un compuesto (I) con otros aldehídos, tales como el acetaldehído, butiraldehído y benzaldehído, pero se prefieren los productos metilolados.

La presente invención comprende también el empleo de los productos de N-alcoxi-metilo obtenidos por alcohilación, parcial o completa, de los grupos de N-metilol de los productos de metilolación que se acaban de describir, obtenidos por reacción del aldehído, especialmente formaldehído, con el compuesto de fórmula I, en un medio ácido que contiene un alcohol saturado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Alternativamente, el producto de alcohilolación, especialmente el producto de metilolación, es hecho reaccionar con un alcohol de 1 a



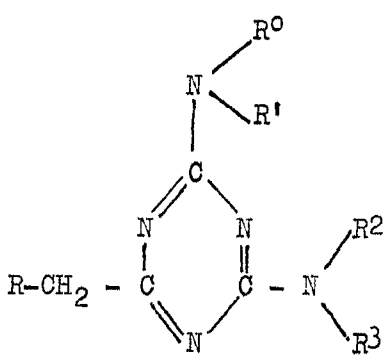
8 átomos de carbono, en un medio que tiene un pH de --  
1 a 6,5.

5 La metilolación ( o la metilolación y alcohilolación) de cualquiera de los compuestos de la fórmula I, puede ser llevada a cabo esencialmente de la misma forma que la metilolación (o la metilolación y --  
alcoholación) de la melamina ha sido hecha hasta ahora. En la Patente de los Estados Unidos Nº 2.197.357 se describen procedimientos típicos que pueden ser utilizados.  
10 dos.

Ha de entenderse que para llevar a cabo la metilolación o la metilolación y alcoholación, de --  
los compuestos de la fórmula I o de sus polímeros, puede utilizarse cualquier otro procedimiento conocido --  
15 hasta ahora.

La fórmula II siguiente es una fórmula general de los compuestos más importantes que contiene grupos reactivos monoméricos empleados para fabricar los --  
productos espumados de la presente invención:  
20

25



30

en la que R es tal como se ha definido anteriormente, --  
R0 está seleccionado del grupo que consta de H, CH2OH y  
CH2OR'', donde R'' es el radical hidrocarbonado de un --



13

alcohol saturado  $R''OH$  que tiene de 1 a 8 átomos de --  
carbono,

$R'$  está seleccionado del grupo que consta de  
H,  $CH_2OH$  y  $CH_2OR''$ , y

5  $R^2$  está seleccionado del grupo que consta de  
H,  $CH_2OH$  y  $CH_2OR''$ ; y

$R^3$  Está seleccionado del grupo que consta de  
H,  $CH_2OH$  y  $CH_2OR''$ .

10 Los comonómeros preferidos para fabricar los  
copolímeros de la presente invención, que constituyen --  
el material inicial a partir del cual se prepara la ma  
sa espumada, incluyen el ácido acrílico, ácido metacrí-  
lico, sus nitrilos, sus ésteres con un alcohol alifáti-  
co saturado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, la --  
15 acrilamida, metacrilamida, los derivados de N-metilol --  
de estas amidas, el ácido itacónico, acetato de vinilo,  
cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, y los hidro--  
carburos vinilaromáticos, especialmente el estireno y --  
el o-, m- y p-viniltolueno.

20 Los copolímeros pueden contener desde aproxi-  
madamente 0'5 hasta aproximadamente 8 % en peso de al --  
menos un compuesto de la fórmula II, siendo el resto al  
menos otro comonómero etilénicamente no saturado copoli-  
merizable; se prefiere un intervalo de 3'5 a 5'0 % en  
25 peso de al menos un compuesto de la fórmula II. Gene-  
ralmente, los copolímeros preferidos son de tipo lineal,  
en los que los monómeros de los que están constituidos  
constan esencialmente de monómeros monoetilénicamente --  
no saturados que tienen un grupo terminal  $H_2C = C <$ .  
30 Sin embargo, para algunos usos pueden emplearse comonó-



5 meros polietilénicamente no saturados en proporciones -  
de desde aproximadamente 0'1 % a 20 % o más en peso, ba-  
sado en el peso total de monómeros. Pequeñas cantida--  
des, como por ejemplo 0'1 a 0'8 % ó 1 % , de estos compo-  
nómeros, sirven para aumentar el peso molecular sin que  
tenga lugar demasiada reticulación y gelificación.

10 Algunos otros monómeros copolimerizables con  
las 2-(omega-alquencil)-guanaminas pueden ser uno o más  
de los siguientes monómeros : etileno, propileno, iso-  
butileno, compuestos vinilaromáticos, tales como el es-  
tireno, viniltolueno, ésteres vinílicos de ácidos alifá-  
ticos saturados que tienen de 1 a 18 átomos de carbono,  
tales como el acetato de vinilo, laurato de vinilo, es-  
tearato de vinilo, ésteres de ácido acrílico y ésteres  
15 de ácido metacrílico de un alcohol alifático saturado -  
que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, acrilonitrilo, -  
metacrilonitrilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinili-  
deno, fluoruro de vinilideno y clorofluoruro de vinili-  
deno.

20 Los copolímeros preferidos son los de al me-  
nos un acrilato de alcohol de 1 a 4 átomos de carbono  
y 0'5 a 8 % en moles de una 2-(omega-alquencil)-guanami-  
na.

25 Más particularmente, las composiciones prefe-  
ridas de los látex de polímeros reactivos, que constitu-  
yen el material inicial a partir del cual se prepara la  
masa espunada, se derivan de la polimerización de al me-  
nos un compuesto etilénicamente no saturado que tiene -  
un grupo  $H_2C=C<$  y 0'5 a 8 moles por ciento de 4-pente-  
30 noguanamina o su análogo metilolado.



Como se ha explicado anteriormente, un reaccionante polifuncional exterior es mezclado con el látex polimérico reactivo para proporcionar la acción de reticulación adicional necesaria para estabilizar o curar la composición espumada hasta un estado resistente al calor y a los disolventes. Los ejemplos de estos reaccionantes incluyen los polioles, los ácidos carboxílicos polivalentes, las amidas de ácidos carboxílicos polivalentes, las poliaminas, aldehidos, incluyendo los monoaldehidos, que en la reacción actúan como agentes polifuncionales, tales como el formaldehido y el acetaldehido, y los dialdehidos, tales como el glioxal, y también los poli(vic-epóxidos) formadores de resinas, y los productos de condensación de un aldehido con fenol, urea, isoftalamida, tiourea, N,N'-etilenourea, una aminotriazina, tal como la melamina, benzoguanamina, N,N-dimetilmelamina, o una triazona de la fórmula en la que R está seleccionado del grupo que consta de grupos alcohilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono y grupos hidroxialcohilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

Entre los varios reaccionantes polifuncionales, se prefieren generalmente los que tienen al menos dos grupos reactivos.

Los ejemplos de dioles incluyen el glicol, glicol de dietileno, y butileno glicol. Otros polioles que pueden emplearse incluyen el trietanol propano y el pentaeritritol. Los ejemplos de los ácidos polivalentes o polibásicos incluyen los ácidos oftálico, tereftálico, isoftálico, adípico, sebácico, maleico y succínico. Los ejemplos de poliamidas incluyen la adipamida, succi



naminada y sebacamida. Los ejemplos de poliaminas incluyen las etileno diamina, propileno diamina, hexametileno diamina, y las polialcohileno poliaminas, tales como la dietilenotriamina y la trietilenotetramina.

5 Las reacciones entre los reaccionantes aldehídicos y un látex polimérico polimerizado a partir de una mezcla monomérica que comprende una guanamina no saturada, pueden ser llevadas a cabo en las condiciones explicadas en la Patente española número 326.641.

10 En general, el grupo o grupos reactivos del polímero se seleccionan de modo que se asegure la gelatinización incipiente del polímero en el sistema, bajo las condiciones en las que se induce la formación de espuma, de modo que la interrupción o falta de una condición esencial, por ejemplo el calentamiento o la agitación, o la introducción de gas de expansión por otro medio, no cause el hundimiento de la espuma. La gelatinización incipiente sirve para mantener la masa espumada en estado espumado, al mismo tiempo que el secado y reticulación se completan en un estado esencialmente de reposo. En otras palabras, la reacción del grupo reactivo consigo mismo ( en el caso del grupo funcional reactivo N-metilolado ), con otros grupos reactivos del polímero, o con un reaccionante polifuncional exterior, tal como ha sido descrito anteriormente, ha de ser suficientemente rápida para proporcionar la gelatinización incipiente necesaria para estabilizar la masa espumada durante el progreso de esta acción de secado.

30 Eligiendo adecuadamente el monómero en la fa-



bricación del material polimérico, el producto celular puede tener cualquier propiedad dentro de un amplio intervalo, desde la de un producto blando y flexible hasta la de un producto duro y rígido. En general, la blandura y flexibilidad aumentan a medida que aumenta el contenido de acrilato de alcohol en el que el grupo alcohol tiene de 2 a 18 átomos de carbono, o de metacrilato de alcohol en el que el grupo alcohol tiene de 5 a 18 átomos de carbono. Por el contrario, la dureza y rigidez son mayores al aumentar la proporción de metacrilato inferior, tal como el metacrilato de metilo, y de otros monómeros, tales como el cloruro de vinilo, acetato de vinilo, acrilonitrilo, estireno y viniltolueno. También puede causarse un aumento de dureza y/o rigidez aumentando la proporción de unidades reticuladas en el producto final.

Puede emplearse cualquiera de los sistemas convencionales de producir materiales celulares a partir de estos materiales poliméricos, ya sea con estructura celular abierta o con estructura celular cerrada. Por ejemplo, el polímero vinílico o acrílico polimerizado a partir de una mezcla monomérica que comprende de 0'5 a 8 moles por ciento de una 2-(omega-alquencil)-guanamina con un reaccionante polifuncional, con o sin catalizador para efectuar la reticulación, con o sin plastificante, puede ser introducida en una cámara en la que puede ser sometido a la acción de un gas bajo presión, y calentado para hacer fundir o coalescer el material polimérico formador de película. Por liberación repentina del gas, la masa se solidifica o estabi



liza formando un producto de celula abierta, similar a una esponja.

5 Otro procedimiento comprende mezclar una sustancia que forma gases y el material polimérico, y después someter la mezcla, que puede contener también, si se desea, un plastificante para el material polimérico, a condiciones que dejan el gas en libertad, tales como el calor, el cambio de pH bien a la región ácida o a la alcalina, etc. Los ejemplos de sustancias que forman gases incluyen los bicarbonatos de sodio, potasio, 10 calcio, bismuto y otros metales, los oxalatos y los formiatos metálicos, tales como el oxalato de calcio y el formiato de sodio, y los compuestos diazoicos, tales como el amino-diazobenceno. Otros agentes de expansión útiles son los compuestos de amonio, tales como 15 el carbonato de amonio, bicarbonato de amonio, benzoato de amonio, nitrato de amonio y sulfito de amonio, las sales de los ácidos nítrico y nitroso, tales como el nitrato de calcio y el nitrito de bario, y varios carbamatos metálicos. Otros de estos agentes son la 20 difenil-4,4'-di(sulfonil azida), y ciertos nitritos de amonio y terc-alcohilo inferior, tales como los nitritos de terc-butyl-, terc-octil-, terc-amil- y terc-nonyl-amonio.

25 Otro procedimiento es mezclar el material polimérico, con o sin reaccionante polifuncional, con o sin catalizador para efectuar la reticulación, con o sin plastificante para el material polimérico, y un sólido en partículas o gránulos que es soluble en un disolvente que no ataca al material polimérico. Lo más 30



13

5 ventajoso es utilizar sólidos solubles en agua, tales como la sal común, azúcar o sulfato de sodio, que son fácilmente solubles en agua. La mezcla contiene una proporción suficientemente grande del sólido soluble para dar células que se comunican entre sí, al disolverse el sólido después de la coalescencia y gelificación o solidificación del material polimérico, por ejemplo, por calor .

10 Un procedimiento preferido comprende la espumación del material polimérico por medio de agentes espumantes o humectantes adecuados, con agitación de la masa espumada, y gelificación o solidificación de la mezcla espumada en estado espumado, al mismo tiempo que es expuesta a la atmósfera. Los agentes espumantes o formadores de células adecuados incluyen los dialcohil sulfosuccinatos de metales alcalinos en los que cada grupo alcoholilo tiene entre cuatro y veinticuatro átomos de carbono. Los sulfosuccinatos de dibutil, dihexil y dioctil sodio y el sulfosuccinamato de octadecil disodio son adecuados para su empleo en la producción de espumas de baja densidad. Otro grupo satisfactorio de agentes que aumentan la formación de espuma son los alcoholil aril sulfatos y sulfonatos de metales alcalinos en los que hay presente un grupo alcoholilo que tiene de cuatro a treinta átomos de carbono. Son ejemplos de este grupo el sulfonato de dodecilbenceno y sodio, sulfonato de octil naftaleno y sodio, sulfonato de dodecil benceno etanolamina, monosulfonato de monobutilfenil fenolsodio, sulfonato de monobutil bifenil sodio, y la sal de sodio del éster del ácido octoico sulfatado de naftol. Pueden ser empleados -

15

20

25

30



los alcoholes de poliéteres alcohilarílicos y los sulfonatos de poliéteres alcohilarílicos en los que el grupo alcohilo tiene de ocho a veinticuatro átomos de carbono. Son ejemplos de este grupo el producto de condensación de octadecil fenol y óxido de etileno y el polímero de este producto, la sal de sodio del óxido de dodecil fenol etileno, y la sal de sodio del sulfato del óxido de decil fenol etileno. La fabricación de los miembros de este grupo de compuestos se describe con detalle en las Patentes de los Estados Unidos números 2.454.541, 2.454.542, 2.454.543 y 2.454.544. Para preparar la composición pueden utilizarse los jabones de metales alcalinos o de aminas de ácidos grasos que tienen de doce a veinticuatro átomos de carbono. Son ejemplos de estos jabones el estearato de sodio, oleato de potasio, palmitato de trietanolamina, oleato de aminoetanolamina y laurato de amonio. Los ésteres de sorbitan ( monoanhidrosorbitol ) de los ácidos que tienen de doce a veinticuatro átomos de carbono son agentes tensioactivos adecuados. Son ejemplos de los mismos el monolaurato de sorbitan y el trioleato de sorbitan. Otro grupo de agentes que hacen aumentar la formación de espuma comprende los ésteres de polioxi-coileno y sorbitan de los ácidos que contienen de doce a veinticuatro átomos de carbono. Los ejemplos de estos compuestos son el monolaurato de polioxietileno y sorbitan, triestearato de polioxietileno y sorbitan, monolaurato de polioxietileno sorbitol y el pentaoleato de polioxietileno sorbitol. Para su empleo en la composición son adecuados los compuestos de halogenu-





13

5 en emulsión, y tiene una concentración de sólidos de -  
aproximadamente 35 a aproximadamente 60%, y preferible  
mente de 45 a 55%, en la fase de la formación de espu-  
ma. Si la dispersión se prepara empleando emulsionan-  
tes que tiene buena capacidad de espumación o forma-  
ción de espuma bajo agitación, puede que no haya nece-  
sidad alguna de añadir agentes espumantes adicionales.  
Sin embargo, con frecuencia es deseable añadir un - -  
agente de espumación o formación de células, como por  
10 ejemplo cualquiera de los citados anteriormente. La -  
cantidad total de agente espumante en la composición  
puede ser desde aproximadamente 0.5 hasta 10% en peso,  
con respecto al peso del polímero de adición de la com-  
posición, si bien, para la mayoría de los fines, el in-  
15 tervalo preferido está generalmente entre aproximada-  
mente 1 y 3%.

20 En lugar de introducir aire para la espuma-  
ción o expansión, pueden utilizarse otros gases iner-  
tes, tales como el dióxido de carbono, nitrógeno, óxi-  
dos de nitrógeno, helio, o similares.

25 La composición que ha de ser espumada de la  
forma preferida puede incluir también un espesante, --  
que es un coloide polimérico hidrófilo, en una propor-  
ción de hasta aproximadamente 6% en peso, con respecto  
al peso de la parte líquida de la composición. El pro-  
pio material polimérico puede contener grupos hidrófi-  
los, tales como grupos carboxílicos o hidroxílicos, en  
cantidad suficiente para modificar la reología del lá-  
tex de modo que puede ser innecesaria la adición de un  
30 agente espesante independiente. No obstante, el caso



13

5 general es que la duración o estabilidad del estado -  
espumado al cesar la agitación, es mejorada por adi-  
ción de un espesante independiente en proporción de  
aproximadamente 0'05 a 2% en peso, con respecto al de  
10 la parte acuosa de la composición. Además, el reac-  
cionante polifuncional puede tener propiedades que --  
sirven para espesar la composición y estabilizar el  
estado espumado al cesar la agitación. Esto es parti-  
cularmente cierto en los condensados con formaldehído,  
como los de 4-pentoguanamina, urea o melamina, que --  
han sido parcialmente condensados hasta un estado pró-  
ximo al límite de solubilidad en agua, pero que no --  
llega a alcanzarlo. También, en muchos casos, el em-  
pleo de varios agentes espumantes es un método efecti-  
15 vo de aumentar la estabilidad o duración de la espuma  
al cesar la agitación. Se ha comprobado que, frecuen-  
temente, el empleo de un agente de formación de espu-  
ma que tiene una capacidad sólo moderada de formación  
de espuma, en conjunción con otro agente formador de  
20 espuma altamente efectivo, en proporciones relativas  
apropiadas, sirve para aumentar la estabilidad de la  
espuma sin disminuir apreciablemente la capacidad de  
espumación del agente más eficiente de la mezcla. Es-  
tas mezclas pueden constar de dos o más agentes dife-  
25 rentes del mismo carácter iónico, es decir aniónico,-  
cатиónico, o no iónico; o pueden constar de dos o más  
agentes diferentes de distinta naturaleza iónica, por  
ejemplo una mezcla de al menos un agente formador de  
espuma que tiene naturaleza no iónica con al menos --  
30 otro que tiene naturaleza aniónica o con otro de natu



raleza catiónica, o, en algunos casos, con un agente -  
de naturaleza aniónica y otro de naturaleza catiónica.

5 En el procedimiento preferido, la dispersión  
acuosa del polímero y el agente o agentes formadores -  
de espuma, con o sin plastificante, con o sin un reacti-  
vo polifuncional separado, con o sin un espesante, -  
y con una concentración de sólidos de aproximadamente  
35 a 60 % en peso, es colocada en un recipiente adecua-  
do que dispone de un espacio conveniente para que sea  
10 producida la espuma en condiciones que favorecen la --  
reacción de reticulación del polímero. Las condicio-  
nes comprenden una temperatura baja, por ejemplo la --  
temperatura ambiente, o incluso inferior. La masa pue-  
de ser calentada para facilitar la reticulación con --  
15 ciertos agentes de reticulación exteriores, o para con-  
seguir una eficiencia con ciertos estabilizantes de la  
espuma. El grado de calentamiento ha de ser inferior  
al que causa la degradación del polímero. La composi-  
ción es agitada vigorosamente para desarrollar el esta-  
do espumado. La temperatura puede ser determinada pre-  
20 viamente antes del comienzo de la agitación, después -  
del mismo, o al mismo tiempo. Si el material poliméri-  
co, o su mezcla con el reactivo polifuncional, reaccio-  
na simplemente por calentamiento formando reticulacio-  
25 nes y estabilizando el material, la agitación ha de en-  
pezarse en el procedimiento con la antelación suficien-  
te para asegurar el pleno desarrollo del estado espuma  
deseado, antes de que el calentamiento estabilice -  
o reticule al material, poniéndolo en un estado no ma-  
30 nejable. La agitación es interrumpida cuando se alcan-



za el grado predeterminado de espumación, y el calentamiento es continuado para estabilizar el material en el estado espumado así conseguido. Si se desea, un poco antes de interrumpir la agitación puede añadirse, con agitación, a la masa espumada, un catalizador para la reacción del polímero y/o el reaccionante polifuncional. Una vez interrumpida la agitación, el material espumado puede dejarse estabilizar en el recipiente en que se forma, habiéndose retirado el dispositivo de agitación, o puede ser vertido sobre un sustrato -- que ha de ser recubierto con el material espumado, completándose la estabilización después del vertido, por ejemplo por medio de calor en el interior del sustrato, o aplicado al mismo, o por almacenamiento prolongado en la atmósfera ambiente. El sustrato al que se aplica de este modo la espuma puede servir como soporte -- permanente, por ejemplo en la formación de artículos -- estratificados en los que al menos una capa es la espuma, o bien el sustrato puede servir simplemente como soporte temporal en la fabricación de láminas o bloques auto-soportantes del material espumado, que son separados del sustrato una vez estabilizados o reticulados -- adecuadamente.

El producto puede ser del tipo de célula cerrada o del tipo de célula abierta o tipo de células -- que se comunican entre sí, según el método empleado para fabricar el producto. Naturalmente, en los productos del tipo de células cerradas puede haber presente un número apreciable de células abiertas, y también -- ocurre lo contrario en el caso del producto del tipo --



de células abiertas. Ambos tipos son útiles, aunque -  
para algunos fines uno de los tipos puede ser más ade-  
cuado que el otro. El tipo de célula cerrada, por ejem-  
plo, es preferible generalmente para aplicaciones como  
5 aislantes, y, si es flexible, para amortiguación o al-  
mohadillado. Por el contrario, el tipo de células - -  
abiertas es preferible para ser utilizado cuando se --  
pretende absorber un líquido o absorber un gas. El -  
producto del tipo flexible, de células que se comunican  
10 entre sí, por ejemplo, es muy útil para fines de lim-  
pieza y purificación, y para forros aislantes de pren-  
das de vestir.

Independientemente del método que se siga pa-  
ra formar el producto espumado o celular, puede haber  
15 presente un plastificante para el material polimérico,  
particularmente si el polímero es incapaz de formar --  
una película continua a la más alta temperatura emplea-  
da en la operación de la formación de espuma. En este  
caso, en la composición se incluye plastificante sufi-  
20 ciente para asegurar la adecuada coalescencia o fusión  
del material polimérico durante la operación. En mu-  
chos casos no se necesita o no se desea plastificante  
alguno, pero cuando es empleado puede estar presente -  
en una proporción de hasta aproximadamente 60 % en pe-  
25 so del material polimérico. Pueden utilizarse los - -  
plastificantes convencionales para el tipo particular  
de material polimérico, y pueden ser del tipo más co-  
mún de bajo peso molecular o pueden ser de tipo polimé-  
rico, tal como las resinas alquídicas.

30 En la composición de material polimérico pue



den incluirse, antes de la operación de formación de -  
 espuma, colorantes, pigmentos, materiales de carga - -  
 inertes, perfumes, cosméticos, medicamentos, antisépti-  
 cos, bactericidas, detergentes, partículas de resinas  
 5 cambiadoras de iones, y otros materiales. Alternativa-  
 mente, estos materiales pueden ser incorporados a la -  
 composición durante la operación de formación de espu-  
 ma, o después de la misma. Estos materiales auxilia-  
 res o aditivos pueden ser introducidos con varios fines,  
 10 tales como incorporar un agente funcional adicional --  
 a la masa de material celular, o para modificar sus --  
 propiedades de absorción. Por ejemplo, los materiales  
 hidrófilos tales como las fibras o filamentos de algo-  
 dón alfa-celulosa derivada de pasta de madera, y el ra-  
 15 yón, bien derivado de la viscosa o de la cupramonio -  
 celulosa, pueden ser introducidos para aumentar la - -  
 blandura y la capacidad de absorción, o para aumentar  
 la resistencia a la tracción de la estructura básica.  
 Los materiales cambiadores de iones pueden servir como  
 20 agente de reposición de sustancias nutricias para las  
 plantas.

Los productos pueden fabricarse directamente  
 con la forma deseada finalmente; alternativamente, pue-  
 den ser transformados en masas mayores o ser cortados  
 25 después según el tamaño y la forma deseados. La forma-  
 ción puede ser efectuada en moldes estacionarios, o de  
 modo continuo, por ejemplo por extrusión, para formar  
 tubería, varilla o perfil redondo macizo, o placas. --  
 Pueden ser colocados sobre varios sustratos, para for-  
 30 mar productos estratificados o productos revestidos. -



Los productos celulares de la presente invención pueden tener una amplia variedad de densidades, desde una densidad tan baja como 16 gramos por litro. Son extremadamente deseables los productos de baja densidad, que pesan de 16 a 240 gramos por litro, preferiblemente de 32 a 64 gramos por litro. En otras palabras, el intervalo de densidad puede ser expresado en términos del espacio vacío dentro de la masa. Así pues, los productos pueden comprender desde 5 % a 98 % de espacio o volumen vacío, y preferiblemente tienen al menos un 50 % de espacio vacío.

Los productos celulares pueden ser empleados como artículos expandibles o desechables, que son desechados después de haber sido utilizados una vez. Los productos celulares de la presente invención son útiles como vendajes o apósitos quirúrgicos, compresas menstruales, compresas higiénicas, tapones antihemorragícos. Sirven también como compresas desodorantes, protectores de ropa, y similares. Para todos estos usos que pueden ser denominados genéricamente "usos sanitarios o higiénicos", pueden ser fabricados inicialmente en la forma apropiada, o pueden ser cortados en la forma deseada a partir de masas mayores de los mismos. En estos casos que implican capacidad de absorción, es preferible generalmente que la masa polimérica esté formada de un material al menos parcialmente hidrófilo. El empleo de cargas de fibras de celulosa es también aconsejable para aumentar la blandura y la capacidad de absorción. El producto puede ser utilizado como forro en vendajes o apósitos quirúrgicos, compresas menstrua



13

les , o similares usos, en los que puede estar coloca  
do dentro de una funda de gasa u otro material protec-  
tor. Los productos celulares de esta invención pueden  
ser utilizados también en sujetadores, como almohadilla  
5 do bajo material textil de tapicería, como material de  
forro en cortinajes y en capas en subsuelos. Los pro-  
ductos celulares de la presente invención pueden ser -  
transformados en láminas delgadas, que pueden adaptar-  
se a la forma adecuada para hacer de forros para ropa,  
10 particularmente con el fin de proteger el cuerpo del -  
usuario contra la exposición a gases o vapores tóxicos,  
que pueden estar presentes en el aire en situaciones -  
de emergencia, como las que muchas veces tienen lugar  
en fábricas de productos químicos, incendios, o en la  
15 guerra química.

Para ayudar a los expertos en la técnica a -  
poner en práctica la presente invención, se sugieren -  
los siguientes sistemas de trabajo como ilustración, -  
siendos las partes y tantos por ciento en peso y las -  
20 temperaturas en °C, si no se indica específicamente --  
otra cosa.

1A).- Una mezcla de 215 g. de 10-undecenoni-  
trilo, 110 g. de diciandiamida, 30 g. de colina al 50%  
en metanol y 500 g. de metil Cellosolve, es calentada  
25 a reflujo durante 22 horas aproximadamente. La mezcla  
de reacción es enfriada hasta aproximadamente la tempe-  
ratura ambiente, y filtrada. El filtrado es evaporado,  
y el residuo obtenido es recristalizado a partir de --  
una mezcla de agua y metanol, dando aproximadamente 66  
30 gramos de 10-undecenoguanamina, un sólido cristalino -



blanco que tiene un intervalo de fusión de 100-129°C.

5 1B) Una mezcla de aproximadamente 13 g. de 10-undecenoguanamina, preparada como en el procedimiento 1A anterior, aproximadamente 207 g. de acrilato de etilo, aproximadamente 26 g. de formaldehído ( disolución al 37 % ), aproximadamente 15 g. de éter de isooctilfenoxipolietilenoglicol ( que tiene 40 unidades de etilenoglicol ), aproximadamente 0'5 g. de acetato de sodio, y aproximadamente 566 g. de agua desionizada, es rocada con nitrógeno, o se hace burbujear nitrógeno en la misma. La polimerización de la mezcla es iniciada a -- aproximadamente 15°C por adición de aproximadamente 15 g. de ácido isoascórbico ( disolución al 3'33 % ), aproximadamente 1'5 ml. de sulfato ferroso ( disolución al 0'18 % ) y aproximadamente 0'12 g. de hidroperóxido de terc-butilo ( disolución al 70 % ). A la mezcla de -- reacción, mantenida a aproximadamente 54°C, se añade -- una mezcla de aproximadamente 498 g. de acrilato de etilo, 32 g. de 10-undecenoguanamina, 64 g. de aproximadamente formaldehído ( disolución al 37 % ), aproximadamente 38 g. de éter isooctilfenoxipolietilenoglicol -- ( que tiene 40 unidades de etilenoglicol ), aproximadamente 2 g. de lauril sulfato de sodio ( disolución al 27 % ), aproximadamente 1 g. de acetato de sodio, aproximadamente 1 g. de ácido isoascórbico, 267 g. aproximadamente de agua desionizada, y 1 g. aproximadamente de hidroperóxido de terc-butilo ( disolución al 70 % ). -- La polimerización es continuada hasta que finaliza, y el látex es enfriado hasta la temperatura ambiente aproximadamente. El látex tiene un pH de aproximadamente --

10

15

20

25

30



5'4 y un contenido de sólidos de aproximadamente 44 %.

5 1C) A 100 partes en peso del látex preparado en el anterior procedimiento 1B, se añaden 7 partes en peso de trimetoximetil melamina ( disolución al 70 % - en agua ), aproximadamente 0'3 partes de metil celulosa, 7 partes en peso de t-octil-fenoxietoxi sulfonato ( disolución al 30 % en agua ), y aproximadamente 3'5 partes en peso de terc-octil fenoxi polietanol ( 16 -- unidades de óxido de etileno ). La mezcla es colocada en un receptáculo abierto, y es batida mecánicamente -- con un agitador de alta velocidad, hasta ponerse en un estado espumado o celular. Durante la agitación a alta velocidad, se añaden lentamente a la mezcla espumable 15 2'8 partes en peso aproximadamente de ácido clorhídrico acuoso al 18 %. La agitación es continuada hasta que finaliza la espumación, dando una espuma blanca, moderadamente blanda, y desusadamente elástica. La espuma es vertida sobre papel desprendible recubierto de 20 silicona, hasta formar una capa de un espesor de aproximadamente 3'18 mm. La banda de espuma de 3'18 mm. -- es unida por compresión a un material textil de algodón, y el estratificado es secado y curado durante -- aproximadamente 10 minutos a 140°C aproximadamente. -- 25 El material estratificado muestra una duración poco corriente incluso después de varios lavados con "Tide", un detergente doméstico corriente, siendo cada uno de los ciclos de un período de aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 60°C.

30 2A) A aproximadamente 19 g. de una mezcla de



13

colina en metanol ( 50 % ) se añaden aproximadamente -  
134 g. de diciandiamida y aproximadamente 104 g. de -  
n-butanol, y la mezcla es calentada durante aproximada  
mente 8 horas a aproximadamente 90°C. La mezcla es en  
5 friada hasta aproximadamente la temperatura ambiente,-  
y centrifugada, para dar aproximadamente 220 g. de 4-  
pentenoguanamina cristalina blanca, que tiene un interva  
lo de fusión de 192-195°C.

2B) A una mezcla de aproximadamente 42 g. -  
10 de 4-pentenoguanamina y aproximadamente 46 g. de for-  
maldehído ( 37 % ) se añade una cantidad de hidróxido  
acuoso al 20 % suficiente para hacer que el pH de la -  
mezcla sea de aproximadamente 8'5. La mezcla de reac-  
ción es calentada a 70°C durante 15 minutos aproximada  
15 mente. El producto de reacción es después enfriado --  
hasta aproximadamente la temperatura ambiente, y es --  
concentrado, utilizando una técnica convencional de eva-  
poración. El aceite concentrado es añadido después a  
aproximadamente 250 ml. de metanol, y enfriado hasta -  
20 la temperatura ambiente aproximadamente para hacer - -  
cristalizar el producto. La recristalización a partir  
de metanol proporciona aproximadamente 90 g. de N,N'-  
dimetilol-4-pentenoguanamina, con un punto de fusión -  
de aproximadamente 78-80°C.

25 2C) Una mezcla de aproximadamente 90 g. de  
N,N'-dimetilol-4-pentenoguanamina, 50 ml. de alcohol -  
butílico, y aproximadamente 2'5 ml. de ácido clorhídri-  
co concentrado, es calentada a aproximadamente 80°C -  
durante aproximadamente 4 horas. El producto de reac-  
30 ción es concentrado, empleando técnicas convencionales



13

de evaporación, y el residuo es recristalizado en aproximadamente 250 ml. de metanol, para dar N,N'-dibutoxi metil-4-pentenoguanamina, que tiene un punto de fusión de aproximadamente 78-80°C. A una mezcla de aproximadamente 48 g. de N,N'-dibutoximetil-4-pentenoguanamina, aproximadamente 277 g. de acrilato de butilo y aproximadamente 277 g. de metacrilato de metilo, es añadida una mezcla de aproximadamente 70 g. de sulfonato de isooctilfenoxipoli-etileno-glicol ( que tiene 3 unidades de etilenoglicol ) y aproximadamente 600 g. de agua desionizada. La mezcla es rociada con nitrógeno, y se añaden a la mezcla de reacción aproximadamente 1'5 g. de persulfato de potasio y 4'5 g. de trimetilamina ( disolución al 25 % ), y el contenido del recipiente de reacción es calentado hasta alcanzar un estado de reflujo, para iniciar la polimerización. El reflujo es continuado durante dos horas aproximadamente, y la mezcla de reacción es enfriada hasta aproximadamente 85°C hasta que la polimerización finaliza, para dar un látex que tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 41 %.

2D) Una mezcla de 100 partes en peso del látex preparado en el procedimiento 2C anterior, 6 partes de lauril sulfato de sodio ( 27 % ), 6 partes de permetoximetil melamina, 1'5 partes de una mezcla equimolar de alcoholes miristílico y laurílico, 1'5 partes de éter de isooctilfenoxipoli-etileno-glicol ( que contiene aproximadamente 70 unidades de glicol ), 2 partes de butanol, 0'15 partes de metil celulosa y 10 partes de partículas de algodón triturado, es colocada



13  
5 en un recipiente abierto, y batida mecánicamente, hasta alcanzar un estado espumado, con un agitador de alta velocidad; después se añaden aproximadamente 1'6 g. de ácido oxálico molido a la mezcla espumable y se continúa la agitación durante aproximadamente 2-4 minutos, para dar una espuma elástica relativamente blanda.

10 La espuma obtenida es colocada sobre papel desprendible de silicona, en una capa de un espesor de aproximadamente 3'18 mm. La banda de espuma de 3'18 mm. es intercalada entre un material de soporte o forro de tejido de algodón y un genero de punto ligero de acetato, para formar un material estratificado. El estratificado es secado y curado a una temperatura de aproximadamente 165°C durante 11 minutos aproximadamente. El estratificado muestra una resistencia muy buena a lavados repetidos empleando agentes de limpieza domésticos comunes.

15 3) Una mezcla de 100 partes en peso del látex preparado según el procedimiento 2C anterior, 6 partes de lauril sulfato de sodio ( 27 % ), 6 partes de permetoximetil melamina, 1'5 partes de una mezcla 1:1 de alcohol miristílico y alcohol laurílico, 1'5 partes de éter de isooctilfenoxipoli-etilenoglicol ( que tiene 70 unidades de glicol de etileno ), 2 partes de butanol 0'15 partes de metil celulosa y 10 partes de dióxido de titanio, es colocada en un recipiente abierto y batida mecánicamente hasta llegar a un estado espumado, con un agitador de alta velocidad, y en friada hasta aproximadamente 15°C; después se añaden a la mezcla espumable 1'6 g. de ácido oxálico molido y



la agitación es continuada durante aproximadamente 2-4 minutos, para dar una espuma elástica relativamente -- blanda.

5 4A) A Una mezcla de aproximadamente 80 g. de formalina y 188 g. de agua desionizada, se añaden aproximadamente 32 g. de 4-pentenoguanamina. La mezcla es calentada a aproximadamente 70°C durante aproximadamente 15 minutos hasta que se obtiene una mezcla transparente, para dar una disolución de N,N'-dimetilol-4-pentenoguanamina.

10 4B) A una mezcla de aproximadamente 300 g. del producto preparado según el procedimiento 4A anterior, aproximadamente 688 g. de acrilato de etilo, -- aproximadamente 80 g. de acrilonitrilo, aproximadamente 2 g. de acetato de sodio y aproximadamente 500 g. -- de agua desionizada, se añaden aproximadamente 50 ml. de persulfato de sodio ( disolución al 8 % ), aproximadamente 4 g. de lauril sulfato de sodio, y aproximadamente 60 g. de isooctilfenoxipoli-etilenoglicol ( que -- tiene 70 unidades de glicol de etileno ), y la mezcla resultante es calentada a aproximadamente 80°C durante aproximadamente 2 horas, hasta que finaliza la polimerización. El látex es enfriado después hasta aproximadamente la temperatura ambiente, dando un contenido de sólidos de aproximadamente 48 % y un pH de aproximadamente 5.5.

20 4C) A aproximadamente 6.7 g. de una mezcla que consta de aproximadamente 1.7 g. de alcohol miris-  
tílico, aproximadamente 1.7 g. de Cellosolve, y aproximadamente 3 g. de una disolución al 70 % de éter de --



glicol de isooctilfenoxipolietileno (que tiene aproximadamente 40 unidades de glicol de etileno), se añaden aproximadamente 100 g. del látex preparado según el procedimiento 4B anterior, aproximadamente 6 g. de lauril sulfato de sodio (27 %) y aproximadamente 2 g. de ácido oxálico. A esta mezcla se añaden aproximadamente 0.1 g. de hidroxietilcelulosa y aproximadamente 7 g. de metiloltrimetoximetil melamina, y la mezcla resultante es colocada en un recipiente abierto, y batida mecánicamente hasta alcanzar un estado espumado, con un agitador de alta velocidad. La espuma resultante es moderadamente blanda, desusadamente elástica, y tiene una densidad de aproximadamente 160 gramos/litro y un pH de aproximadamente 3. La espuma resultante puede ser colada en forma de estrías sobre el forro o soporte de una alfombra flocada. Puede emplearse también como material de soporte amortiguador, como por ejemplo para esterillas de baño o mantelillos de comedor. Se forma un estratificado de la misma forma explicada en el procedimiento 3 anterior. El estratificado tiene las mismas características de duración al ser sometido a lavados repetidos utilizando agentes de limpieza domésticos convencionales. Como los productos espumados o celulares son resistentes a los lavados repetidos, son adecuados para su empleo en artículos de vestir, tales como hombreras y almohadillas, y también para usos de embellecimiento del cuerpo, como por ejemplo para sujetadores y similares.

4D) Se prepara una espuma de la misma forma que en el procedimiento 4C anterior, excepto en que la



4-pentenoguanamina es sustituida por una mezcla equimolar de acrilamida y metilol acrilamida. La espuma resultante no es tan elástica como la espuma obtenida en el procedimiento 4C. La espuma permanecía hundida, cuando se comprimía con los dedos, durante períodos de hasta un minuto, mientras que la espuma preparada según el procedimiento 4C mostraba una recuperación inmediata -- después de comprimirla.

5A) A una mezcla de aproximadamente 77 g. de acrilonitrilo, aproximadamente 690 gramos de acrilato de etilo, y aproximadamente 300 g. de N,N'-dimetilol-4-pentenoguanamina, se añaden aproximadamente 1,6 g. de acetato de sodio, aproximadamente 57 g. de éter de isooctilfenoxipolietilenglicol (con aproximadamente 40 unidades de glicol de etileno), aproximadamente 3 g. de lauril sulfato de sodio y aproximadamente 626 g. de agua desionizada. La mezcla es colocada en un recipiente de reacción y rociada con nitrógeno, y la polimerización es iniciada con aproximadamente 4 g. de ácido isoscórbico (disolución al 10 %), 8 g. de sulfato ferroso heptahidratado (disolución al 0,18 %) y aproximadamente 0,12 g. de hidroperóxido de terc-butilo (disolución al 70 %), a una temperatura de aproximadamente 15°C. La temperatura de reacción es mantenida a aproximadamente 55°C, y la reacción es catalizada de nuevo a intervalos sucesivos de 30 minutos, con adiciones de aproximadamente 18 g. de hidroperóxido de terc-butilo, hasta que finaliza la polimerización. El látex final tiene un contenido total de sólidos de aproximadamente 44 % y un pH de aproximadamente 5,7.



13

5B) Una mezcla de aproximadamente 50 g. del látex preparado según el procedimiento 5A anterior, --- aproximadamente 1 g. de éter de isooctilfenoxipoli-  
lenoglicol (que tiene 40 unidades de glicol de etileno),  
5 aproximadamente 5 g. de una mezcla que consta de aproxi-  
madamente 0'7 g. de éter de isooctilfenoxipoli-  
glicol, aproximadamente 8 g. de alcohol miristílico, --  
aproximadamente 0'8 g. de Cellosolve y aproximadamente  
3 g. de lauril sulfato de sodio, aproximadamente 3'4 g.  
10 de metiloltrimetoximetil melamina y aproximadamente 2g.  
de ácido oxálico, se coloca en recipiente abierto, y se  
bate macánicamente hasta alcanzar un estado espunado, -  
con un agitador de alta velocidad, y se calienta hasta  
aproximadamente 40°C. La espuma resultante tiene una -  
15 densidad de aproximadamente 146 gramos/litro y un pH de  
aproximadamente 2'8. Un estratificado formado de la --  
misma manera explicada en el procedimiento 2 anterior -  
muestra las mismas características de duración después  
de sometido a lavados repetidos.

20 5C) Se prepara un látex de la misma forma --  
que en el procedimiento 5A anterior, excepto en que la  
4-pentenoguanamina es sustituida por una mezcla equimo-  
lar de acrilamida y metilol acrilamida. El látex así -  
preparado se emplea para formar una espuma de la misma  
25 manera explicada en el procedimiento 5B anterior. La es-  
puma resultante que contiene el componente de acrilami-  
da-metilolacrilamida muestra un mayor grado de solidez,  
es menos elástica y también muestra una recuperación --  
muy lenta después de una penetración. La deformación -  
30 por compresión de la espuma preparada según el procedi-



miento 5B anterior, después de un calentamiento a 70°C durante aproximadamente 22 horas, es de aproximadamente 4 %, mientras que la deformación por compresión de la espuma preparada según el procedimiento 5C en las mismas condiciones es de aproximadamente 27 %.

5

6A) Se prepara un látex de la misma manera que en el procedimiento 5A anterior, excepto en que el acrilonitrilo es sustituido por una cantidad equimolar de estireno.

10

6B) Se prepara una espuma de la misma forma que en el procedimiento 5B anterior, excepto en que los 3'4 g. de metilol trimetoximetil melamina son sustituidos por aproximadamente 1'5 g. de trimetoximetilol melamina (un condensado de melamina-formaldehido).

15

7) Se prepara una espuma de la misma manera que en el procedimiento 5B anterior, excepto en que la N,N'-dimetilol-4-pentenoguanamina es sustituida por una mezcla equimolar de acrilamida y metilolacrilamida.

20

La espuma preparada según el procedimiento 7 es menos elástica que la espuma preparada según el procedimiento 5B. La primera necesita solamente una carga de 4 g./cm<sup>2</sup> para ser comprimida el 50 %, mientras que la última necesita hasta 11'4 g./cm<sup>2</sup> para ser comprimida el 50 %.

25

8A) Se preparan tres grupos de seis látex de la misma forma que el látex del procedimiento 5A anterior. Los monómeros introducidos en cada grupo son los siguientes:

30

Grupo 1

El látex 1 tiene una carga de monómero de --



76 % en peso de acrilato de etilo, 20 % en peso de cloruro de vinilideno y 4 % en peso de 4-pentenoguanamina.

El látex 2 tiene una carga de monómeros de --  
76 % en peso de acrilato de etilo, 20 % en peso de cloruro de vinilideno y 4 % en peso de una mezcla equimolar de acrilamida y metilolacrilamida.

Grupo 2

El látex 3 tiene una carga de 76 % en peso de acrilato de etilo, 20 % en peso de acetato de vinilo y 4 % en peso de 4-pentenoguanamina. El látex 4 tiene -- una carga de 76 % en peso de acrilato de etilo, 20 % en peso de acetato de vinilo y 4 % en peso de una mezcla equimolar de acrilamida y metilolacrilamida.

Grupo 3

El látex 5 tiene una carga de monómeros de --  
76 % en peso de acrilato de etilo, 20 % en peso de estireno y 4 % en peso de 4-pentenoguanamina. El látex 6 -- tiene una carga de monómeros de 76 % en peso de acrilato de etilo, 20 % en peso de estireno y 4 % en peso de una mezcla equimolar de acrilamida y metilolacrilamida.

8B) Cada uno de los látex 1 a 6 es espumado según la técnica explicada en el procedimiento 5B anterior. Cada una de las espumas obtenidas tiene una densidad de espuma en estado húmedo de aproximadamente --  
0'164 y un pH de aproximadamente 3'2. Todas las espumas son sometidas a ensayo para determinar sus características de elasticidad. El ensayo consiste simplemente en --  
oprimir con el dedo una tira de espuma de 3'18 mm. de espesor. La elasticidad se mide por el período de tiempo requerido para que la espuma adquiera de nuevo sus dimen



13 143

siones originales. Las espumas preparadas a partir de los látex 1, 3 y 5 se recuperan inmediatamente después del ensayo de compresión con el dedo, mientras que las espumas preparadas a partir de los látex 2, 4 y 6 muestran una recuperación incompleta después del ensayo de compresión con el dedo. Todas las espumas son transformadas en un estratificado como se ha explicado en el procedimiento 2 anterior. Los estratificados son secados y curados después durante aproximadamente 9 minutos en una estufa a 150°C aproximadamente. Los estratificados son después sometidos a ensayo para determinar sus características de duración. Los ensayos de duración consisten en lavados repetidos empleando un agente de lavado doméstico convencional, como se explica en el procedimiento 1 anterior. Los estratificados formados a partir de las espumas 1, 3 y 5 resisten respectivamente 40, 40 y 12 ciclos de lavado, mientras que los estratificados formados a partir de las espumas 2, 4 y 6 se deshacen por completo, aunque no se separan las capas del estratificado.

9A) Se prepara un látex como en el procedimiento 5A anterior, a partir de una carga de monómeros de 60 % en peso de acrilato de etilo, 36 % en peso de metacrilato de metilo y 4 % en peso de N,N'-dimetilol-4-pentenoguanamina.

9B) Una mezcla de 100 partes en peso de una dispersión acuosa, de 50 % de sólidos, de un copolímero de emulsión formado en el procedimiento 9A anterior, 1'5 partes de alcohol laurílico, 2 partes de isopropanol, 1'5 partes de éter de isoocetilfenoxipoli-etilenglicol ) (que tiene 70 unidades de glicol de etileno),



13

3 partes de ácido tartárico, 5 partes de lauril sulfato de sodio y 7 partes de dimetilol isoftalamida, es colocada en un recipiente abierto y batida mecánicamente hasta alcanzar un estado espumoso con un agitador de alta velocidad. La espuma obtenida tiene una densidad en estado húmedo de aproximadamente 0'147. Los estratificados preparados a partir de la espuma como en el procedimiento 2 muestran una resistencia excepcional a los lavados repetidos efectuados según el método 1 anterior.

10A) Se prepara un látex de la misma forma que en el procedimiento 5A anterior, a partir de una carga de monómeros de 75 % en peso de acrilato de etilo, 24'2 % en peso de metacrilato de metilo, 0'3 % en peso de ácido acrílico y 0'5 % en peso de N,N'-dimetilol-pentoguanamina.

10B) Una mezcla de 100 partes en peso de una dispersión acuosa, de 50 % de sólidos, del copolímero de emulsión obtenido en el procedimiento 10A anterior, 5'5 partes de lauril sulfato de sodio, 1'5 partes de Cellosolve, 1 parte de ácido oxálico, 1'5 partes de alcohol miristílico, y 1'5 partes de éter de isooctilfenoxipolietilenoglicol ( que tiene aproximadamente 40 unidades de etilenoglicol), es colocada en un recipiente abierto y batida mecánicamente hasta alcanzar un estado espumado, con un agitador de alta velocidad. La espuma es transformada por colada en tiras de 3'18 mm., y se forma un estratificado como en el procedimiento 2 anterior. El estratificado es resistente a más de 40 ciclos de lavado, tal como han sido descritos en el procedi-



miento l anterior. También es resistente a más de 30 ciclos de limpieza en seco, cada uno de ellos de 20 minutos de duración aproximadamente, utilizando percloro-etileno como disolvente.

5 10C) Se prepara una espuma de la misma forma que en el procedimiento 10B anterior, excepto en que añaden a la mezcla espumable 10 partes de floca o borra de nylon. La espuma resultante no es tan blanda como la espuma obtenida en el procedimiento 10B; sin embargo, aún es bastante flexible y muy elástica. Muestra una recuperación rápida después de una compresión. Las espumas de esta naturaleza son especialmente útiles para formar estratificados de materiales textiles ligeros.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 13 de enero de 1.967, - bajo el número 608.963, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- R E I V I N D I C A C I O N E S -  
=====

25

30

Los puntos de invención, propia y nueva que se

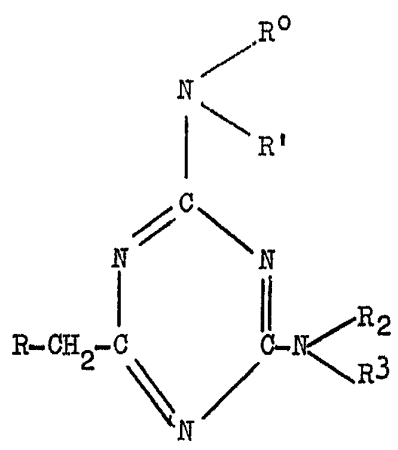
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5

1.- Un método para fabricar un producto celular, caracterizado por formar una composición polimérica de látex, someter dicha composición a una condición de producción de espuma y efectuar el curado de dicha composición polimérica, en que dicha composición polimérica de látex contiene al menos un copolímero de moléculas monoetilénicamente insaturadas que comprenden 0,5 a 8% en peso de un compuesto de la fórmula

10

15



20

25

en la que R es un grupo alqueniilo que tiene de 3 a 9 átomos de carbono y un grupo terminal de la fórmula  $H_2C=C<$ , R<sup>0</sup> es H, CH<sub>2</sub>OH ó CH<sub>2</sub>OR<sup>n</sup>, donde R<sup>n</sup> es el residuo hidrocarbonado de un alcohol saturado R<sup>n</sup>OH que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, R<sup>1</sup> es H, CH<sub>2</sub>OH ó CH<sub>2</sub>OR<sup>n</sup>, R<sup>2</sup> es H, CH<sub>2</sub>OH ó CH<sub>2</sub>OR<sup>n</sup>, y R<sup>3</sup> es H, CH<sub>2</sub>OH ó CH<sub>2</sub>OR<sup>n</sup>.

30

2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dichas condiciones de pro



ducción de espuma comprenden incorporar un material forma-  
dor de gas que desprende gas para expandir la composi-  
ción.

5 3.- Un método según la reivindicación 1, ca-  
racterizado por el hecho de que dichas condiciones de pro-  
ducción de espuma comprenden agitación para incorporar --  
gas en la composición.

10 4.- Un método según la reivindicación 1, ca-  
racterizado por el hecho de que dichas condiciones de pro-  
ducción de espuma comprenden incorporar un material solu-  
ble que se retira después del curado para dejar poros en  
la masa curada.

15 5.- Un método según una cualquiera de las rei-  
vindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que se  
emplea para formar la composición polímera un material po-  
límero que contiene 4-pentanoguanamina.

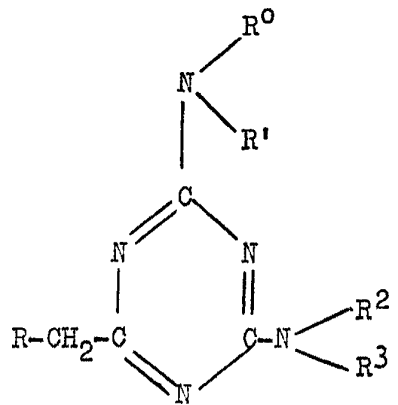
20 6.- Un método según la reivindicación 5, ca-  
racterizado por el hecho de que se emplea una 4-pentano-  
guanamina que tiene un promedio de aproximadamente uno a  
cuatro grupos metilol que sustituyen al hidrógeno en su -  
nitrógeno amínico.

25 7.- Un método según la reivindicación 5, carac-  
terizado por el hecho de que se emplea una 4-pentanogua-  
nina que tiene un promedio de aproximadamente uno a cua-  
tro grupos metoxi-metilo que sustituyen al hidrógeno en -  
su nitrógeno amínico.

30 8.- Un método según una cualquiera de las --  
reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que  
se emplea para formar dicha composición polímera metilol-  
4-pentanoguanamina.

9.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que se emplea en la formación de dicha composición polímera - un copolímero que contiene un grupo reactivo que reacciona consigo mismo durante el curado para reticular la masa hasta un estado resistente a los disolventes.

10.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 con 9, caracterizado por el hecho de que como dicha composición de látex se emplea un látex de a) un copolímero de (1) 0,5 a 8 % en peso de moléculas monoetilénicamente no saturadas que comprenden un compuesto de la fórmula



en la que R es un grupo alquénilo que tiene de 3 a 9 átomos de carbono y un grupo terminal de la fórmula  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{R}^0$  es H,  $\text{CH}_2\text{OH}$  ó  $\text{CH}_2\text{OR}''$ , donde  $\text{R}''$  es el residuo hidrocarbonado de un alcohol saturado  $\text{R}''\text{OH}$  que tiene de 1 a 8 átomos de carbono,  $\text{R}'$  es H,  $\text{CH}_2\text{OH}$  ó  $\text{CH}_2\text{OR}''$ ,  $\text{R}^2$  es H,  $\text{CH}_2\text{OH}$  ó  $\text{CH}_2\text{OR}''$ , y  $\text{R}^3$  es H,  $\text{CH}_2\text{OH}$  ó  $\text{CH}_2\text{OR}''$ ; y (2) de 92 a 99,5% en peso de al menos otro monómero de carácter neutro, y b) un reaccionante polifuncional que tiene una plurali-



dad de grupos que son reactivos con un grupo reactivo del copolímero, siendo reticulado en el curado el copolímero hasta un estado resistente a los disolventes, en virtud de la reacción de al menos uno de los grupos reactivos --  
5<sup>o</sup> antedichos del copolímero con grupos reactivos del reactivo polifuncional.

11.- Un método según la reivindicación 10, -- caracterizado por el hecho de que se emplea como reactivo polifuncional un producto de condensación de formaldehído con un compuesto que consta de fenol, urea, N,N'-etileno-urea, tiourea, aminotriazina, trianitrilotripropionamida, acetoguanamina o isoftalamida.

12.- Un método según la reivindicación 10, -- caracterizado por el hecho de que se emplea como reactivo polifuncional un condensado de melamina-formaldehído.

13.- Un método para fabricar un producto celular.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

Alberio de Lizaburu  
Por Poder.