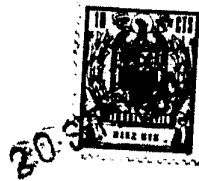


SECCION TECNICA
CLASIFICACION N. P. C.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>F</u>



371714

371714

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 25 791

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES PERO
MEROS.

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen,
República Federal Alemana.



371714

La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener materiales porómeros de polímeros de estructura fibrosa y porosa, mediante polimerización bajo radiación, de monómeros no saturados de la serie etilénica.

- 5. Es de conocimiento general el hecho de que con la ayuda de radiaciones, es posible inducir a polimerizar los monómeros no saturados de la serie etilénica. Tales procesos se realizan a menudo en presencia de sensibilizadores y, por regla general, a temperatura ambiente. Los monómeros suelen encontrarse en forma líquida, esto es, en disolución o en substancia. También es conocido polimerizar en substancia monómeros no saturados etilénicos que se encuentran en forma cristalina. Y, por fin, es conocido polimerizar monómeros etilénicos no saturados en una posición, tales como acrilonitrilo, acrilamida y vinilpirrolidona, en disoluciones solidificadas amorfas, por ejemplo en aceite de ricino. Estos procedimientos conocidos, que se encuentran resumidos en el capítulo IV del libro "Actions Chimiques et Biologiques des Radiations", Dixième Série, Masson & Cie 378/67 Editeurs, Paris 1966", proporcionan polímeros convencionales y corrientes, los cuales, por regla general, se obtienen de los procesos en forma de polvos o geles. Una excepción de esta regla, la representa la polimerización de cristales puros de ácido metacrílico bajo radiación ultravioleta, en cuyo transcurso se forman, dentro de un mismo cristal, pequeñas porciones de polímeros de estructura fibrosa al lado de polímeros amorfos (véase C.H. Bamford, A.D. Jenkins y J.C. Ward, J. Polym. Sci. página 48, 1966, 37).
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



371714

Además, en la patente francesa número 1 414 038 se encuentra descrito un procedimiento de impregnación de telas sin tejer con dispersiones acuosas de polímeros, caracterizado porque los vellones impregnados son enfriados a temperaturas a las que se congelan las dispersiones acuosas de los polímeros.

5. En la dispersión de polímeros se verifica entonces, provocada por la congelación, una aglomeración con formación de aglomerados fibrosos de los polímeros.

10. El problema a resolver que condujo al presente invento, consistió pues, en producir materiales porómeros de superficie relativamente grande con respecto a su espesor, de polímeros fibrosos mediante polimerización directa de monómeros no saturados olefínicos. La presente invención constituye la solución de este y de otros problemas deducibles de la descripción detallada que sigue.

15.

20. Encontróse pues que pueden obtenerse materiales porómeros mediante impregnación de materiales fibrosos de superficie relativamente grande con respecto a su espesor, con soluciones y/o emulsiones de monómeros no saturados olefínicos que contienen materias plásticas altamente polímeras en forma disuelta o dispersada, congelación de los materiales fibrosos impregnados con cristalización total o parcial de los disolventes, exposición de los materiales solidificados bajo cristalización al menos parcial a radiaciones con polimerización de los monómeros no saturados olefínicos y, por

25. fin, separación de los disolventes, si se trabaja en ausencia de monómeros olefínicos no saturados en varias posiciones. Sorprende el hecho de que este procedimiento proporciona polímeros de estructura fibrosa, puesto que al polimerizar por sí solos monómeros olefínicos no saturados en una sola

30. posición llevados, como soluciones o emulsiones, a cristalización total o parcial en ausencia de polímeros de alto peso molecular, se obtienen productos frágiles de estructura de gel exentos de porciones de estructura fibrosa.

371714²⁰



- Como monómeros olefinicos no saturados en una sola posición, son apropiados para el procedimiento objeto de la presente invención, sobre todo, los ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico de alcanoles con 1 hasta 8 átomos de carbono, especialmente 1 hasta 4 átomos de carbono, además acrilatos y/o metacrilatos de cicloalcanoles con 5 hasta 6 átomos de carbono en el anillo, o de alcoholes polivalentes, en especial bi ó trivalentes, con 2 hasta 6 átomos de carbono, además acril- y/o metacrilamidas o sus compuestos N-metilólicos o éteres N-metilólicos de alcoholes con 1 hasta 4 átomos de carbono. Entre los monómeros particularmente apropiados del tipo indicado figuran, por ejemplo: los ésteres de metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, n-hexilo, ciclohexilo y 2-etilhexilo de los ácidos acrílico y metacrílico, 2-hidroxietilacrilato, 1,4-butandiol-monoacrilato, 3-cloro-2-hidroxipropilacrilato, acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, éter metílico de N-metilol-acrilamida y éter n-butílico de N-metilol-metacrilamida. Los monómeros pueden emplearse también con ventaja mezclados entre sí. Puede resultar conveniente sustituir hasta un 25 % en peso de los monómeros por ácido acrílico o metacrílico. Cuando se desea obtener productos duros, rígidos, se puede sustituir hasta el 50 % en peso de los monómeros por ácido acrílico o metacrílico.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Como monómeros monoolefinicamente insaturados son apropiados además, en especial en mezcla con los monómeros arriba enumerados, los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos con 2 hasta 18 átomos de carbono, como vinilacetato, vinilpropionato, vinil-n-butirato, vinil-laurato y vinil-estearato, además los éteres de vinilo de alcoholes con 4 hasta 8 átomos de carbono, tales como vinil-isobutil-éter y vinil-n-octil-éter; además los compuestos N-vinílicos, tales como la N-vinilcaprolactama y el N-vinilcarbamato de etilo,
- 25.
- 30.

371714 20



además los cloruros de vinilo y de vinilideno, además los compuestos vinil-aromáticos con 8 hasta 9 átomos de carbono, tales como estireno o los viniltoluenos, además los viniltioéteres, como por ejemplo el 2-viniltio-etanol.

5. Como monómeros no saturados de la serie etilénica pueden emplearse para los efectos de la presente invención también materias que, además de un doble enlace polimerizable, presentan uno o varios grupos cromóforos, siendo un ejemplo para ello el 1-amino-4-acrilamino-antraquinon-2-carboxilato de 2'-propoxietilo.

10. Los monómeros pueden contener, en general, los inhibidores usuales para polimerizaciones térmicas, ya que en la mayoría de los casos, no las perturban. Los monómeros se utilizan para el procedimiento objeto de la presente invención, en forma disuelta o emulsionada o bien en forma dispersada. Como disolventes, se emplean agentes que cristalizan en un intervalo de temperaturas comprendido entre $+50^{\circ}\text{C}$ y -25°C . Entre los disolventes apropiados figuran, por ejemplo: ácido acético, dioxano, trioxano, benceno, y especialmente agua, y además también urea. En el caso de operar con emulsiones o bien dispersiones de los monómeros, se pueden utilizar para la preparación de las mismas, los emulgentes usuales y, en caso dado, coloides protectores. Los emulgentes del tipo apropiado para los efectos de la presente invención se encuentran descritos en detalle, por ejemplo, en el libro de Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, especialmente en las páginas 192 hasta 208. Puede operarse, por ejemplo, con emulgentes aniónicos, tales como son las sales alcalinas de ácidos grasos, sales alcalinas de sulfatos ácidos de alcoholes grasos, en especial laurilsulfato de sodio, sales alcalinas y amónicas de ácidos alquil y alquil-arilsulfónicos, sales de productos de condensación de ácidos
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

371714²⁰



- grasos con ácidos oxialquilcarboxílicos, ácidos aminoalquilcarboxílicos, y especialmente sales alcalinas de productos de adición sulfonados de óxido de etileno a alcoholes grasos o alquifenoles, que contienen entre 5 y 30 (especialmente entre 8 y 20) radicales de óxido de etileno; puede operarse igualmente con emulgentes catiónicos, como son las sales de alquilaminas, arilaminas, alquilarilaminas o aminas resinosas, y las sales de compuestos cuaternarios del amonio, por ejemplo cloruro N-dodecil-N-trimetilamónico. No existe tampoco inconveniente en utilizar emulgentes no iónicos, por ejemplo productos de reacción de óxidos de alquileo, en especial óxido de etileno, con alcoholes grasos o alquifenoles, cuyos grupos alquilo presentan preferentemente entre 8 y 12 átomos de carbono. El procedimiento objeto de la presente invención permite también operar con mezclas de emulgentes, por ejemplo mezclas de emulgentes no iónicos con emulgentes aniónicos. El contenido de los emulgentes del tipo mencionado está comprendido, por regla general, entre un 0,01 y 10 % en peso, respecto a la suma de la cantidad de monómeros y en caso dado, materias plásticas de alto peso molecular emulsionadas o bien dispersadas, preferentemente entre un 0,1 y 3 % en peso.

- La cantidad de monómeros disueltos, emulsionados o bien dispersados está comprendida, por regla general, entre un 0,5 y 30, preferentemente entre un 2 y 20 % en peso, referido a la disolución acuosa, emulsión o bien dispersión, que contiene adicionalmente las materias plásticas de alto peso molecular en forma disuelta o dispersada.

- Como plásticos altamente polímeros, cuyos pesos moleculares ascienden, en la mayoría de los casos, a valores superiores a 10 000, entran en consideración todos los altos polímeros sintéticos obtenibles según los procedimientos usuales de polimerización y policondensación, con tal que sean solubles en agua, ácido acético glacial, dioxano o benceno, o dispersables en agua y, -teniendo en cuenta la preparación -, en caso dado, estén disueltos o dispersados en dichas substancias.



371714

- con apropiados, por ejemplo, los homo y/o copolímeros de monómeros olefínicos no saturados en una y/o en dos posiciones, por ejemplo de mono ó diolefinas de 2 hasta 5 átomos de carbono preferentemente, tales como etileno, propileno, isobutileno, butadieno, cloropreno e isopreno, de ácidos mono y dicarboxílicos etilénicos no saturados en posición α, β , especialmente ácidos del tipo indicado con 3 hasta 5 átomos de carbono, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico y/o sus amidas eventualmente substituidas, nitrilos y/o ésteres, especialmente ésteres con alcoholes de 1 hasta 8 átomos de carbono, tales como los ésteres metílicos, etílicos, propílicos, n-butílicos, terc.-butílicos, n-hexílicos y 2-etilhexílicos de los ácidos acrílico y metacrílico, y dietil- y di-n-butilmaleinato, acrilamida, metacrilamida y N-n-butoximetilacrilamida, acilonitrilo y metacrilonitrilo; de monómeros aromáticos vinílicos los cuales, como el estireno, α -metilestireno, divinilbenzol y los viniltoluenos, suelen contener un sólo núcleo bencénico; de ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos con, generalmente, 2 hasta 12 átomos de carbono, tales como especialmente el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el butirato de vinilo y el laurato de vinilo, de halogenuros de vinilo, tales como especialmente el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno y el fluoruro de vinilo, de éteres vinílicos, especialmente de alcoholes con 1 hasta 4 átomos de carbono, como son el éter vinilmetílico y el éter vinilisobutílico, de compuestos de vinilo heterocíclicos, tales como vinilpiridinas, N-vinilpirrolidona, así como sales de N-vinilimidazolio, por ejemplo cloruro de N-vinil-N-metilimidazolio y metosulfato de N-vinil-N-metilimidazolio. Como plásticos altamente polímeros, son apropiados además, por ejemplo, los poliésteres lineales saturados obtenibles según procedimientos usuales, con grupos de carboxilato periódicos en la cadena principal, como en especial el tereftalato de polietilenglicol, los poliuretanos, en especial los productos de poli-

20 SEP



371714

- condensación de diisocianato de hexametileno y alcanodíoles con 2 a 6 átomos de carbono, tales como glicol y hexandiol-1,6, las poliamidas sintéticas lineales con unidades periódicas de fórmula general -CONH- en las moléculas de la cadena, tales como poli- ξ -caprolactama, polilaurinlactama, y los productos de policondensación de ácidos dicarboxílicos alifáticos, por ejemplo ácido adípico o ácido subérico, y diaminas alifáticas, por ejemplo hexametildiamina, decametildiamina y 4,4'-diamino-di-ciclohexilmetano, los alcoholes polivinílicos y sus productos modificados, los óxidos de poli-1,2-alquileo, especialmente óxidos de polietileno y óxidos de poli-1,2-propileno, los poliacetales, por ejemplo poliformaldehído, además los policarbonatos, poliureas, ésteres y éteres de celulosa, tales como especialmente acetato de celulosa, y además las poliiminas, por ejemplo polietilenimina.

- Los polímeros y policondensados del tipo arriba mencionado, obtenidos de manera usual, pueden presentarse en forma disuelta o dispersada en agua. Se obtienen resultados ventajosos en el procedimiento objeto de la presente invención en el caso de utilizar los polímeros obtenidos por polimerización en disolución o emulsión, por ejemplo en forma de las disoluciones o dispersiones obtenidas en el transcurso de su producción. Sin embargo, no hay tampoco inconveniente en operar con disoluciones o dispersiones preparadas con los polímeros o policondensados, por ejemplo con polietileno, poliamidas sintéticas, óxidos de polialquileo o poliformaldehído. Al preparar las dispersiones de plástico mediante polimerización en emulsión, o las llamadas dispersiones "secundarias", se puede operar en presencia de los emulgentes y coloides protectores usuales. Son apropiados en este respecto, por ejemplo, los emulgentes anteriormente descritos en detalle.

Son de interés particular las dispersiones acuosas de plástico del tipo utilizado como aglomerantes, especialmente aglomerantes para vellones o telas sin tejer, siendo particularmente ventajosas las dispersiones acuosas a base de homo y



37 17 14

20 SEP

- copolímeros de derivados del ácido acrílico y/o metacrílico, tales como ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico con alcanoles con 1 hasta 8, especialmente 1 hasta 4 átomos de carbono, con cicloalcanoles con 5 ó 6 átomos de carbono en el anillo o con alcoholes polivalentes, en especial bi ó tri-valentes, con 2 hasta 6 átomos de carbono, además acril - y/o metacrilamidas o sus compuestos N-metilólicos o éteres N-metilólicos de los mismos, de alcoholes con 1 hasta 4 áto-mos de carbono, además el ácido acrílico y/o ácido metacríli-co. Son apropiados, por ejemplo, los homo y/o copolímeros de los ésteres de metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isobu-tilo, n-hexilo, 2-etilhexilo y ciclohexilo de los ácidos acrílico y metacrílico, del 2-hidroxietilacrilato, 1,4-butan-diol-monoacrilato, 3-cloro-2-hidroxipropilacrilato, acril-amida, metacrilamida, N-metilol-acrilamida, N-metilolmetacril-amida, éter metílico de N-metilol-acrilamida y éter n-butílico de N-metilol-metacrilamida. Son ventajosas, además, las dispersiones acuosas de plástico a base de copolímeros con otros comónómeros usuales, por ejemplo, estireno, que con-tienen como mínimo un 40 % en peso de los derivados acrílicos o metacrílicos mencionados. Se pueden emplear con ventaja también dispersiones acuosas de plástico a base de copolíme-ros del butadieno o de ésteres vinílicos, en especial de ácidos carboxílicos con 2 hasta 4 átomos de carbono.
5. Además, son de interés también las disoluciones y disper-siones acuosas de homo y copolímeros del cloruro de vinilo, de homo y copolímeros del estireno, del poliisobutileno, de poliamidas sintéticas, de poliuretanos y de la polivinil-pirrolidona.
10. La cantidad de los plásticos altamente polímeros del tipo indicado en las disoluciones o bien emulsiones de los monó-meros puede ser variada dentro de muy amplios límites. Por regla general, está comprendida entre el 0,1 y 30, preferen-temente entre el 2 y 20 % en peso, referido a la cantidad total de la disolución, emulsión o bien dispersión que con-tiene los monómeros y las materias plásticas. La relación de peso de monómeros a materias plásticas asciende en general
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

371714

20 SEP.



a 0,5 : 10, ventajosamente a 3:8.

- Las disoluciones o bien dispersiones de los monómeros y plásticos de alto peso molecular pueden contener con ventaja pequeñas cantidades de fotoiniciadores, esto es, compuestos que bajo la acción de la luz, se descomponen en radicales o que, por medio de ciertas reacciones originadas por la luz, producen radicales capaces de iniciar la polimerización.
5. Como fotoiniciadores, son apropiados para los efectos de la presente invención, por ejemplo los compuestos cetaldonílicos vecinales, como son el diacetilo y bencilo, los alcoholes α -cetaldonílicos, por ejemplo la benzoína, los éteres de aciloína, por ejemplo el éter benzoínmetílico, y aciloínas aromáticas substituidas en posición alfa, por ejemplo la α -metilbenzoína, cetonas y aldehídos aromáticos, por ejemplo benzofenona, propiofenona o benzaldehído. Por regla general, estos fotoiniciadores se añaden en cantidades comprendidas entre el 0,001 y 10, preferentemente entre el 0,01 y 3 % en peso, referido a los monómeros. Pueden emplearse también fotosensibilizadores inorgánicos del tipo que al ser expuestos a la luz, se descomponen en radicales o iones, por ejemplo las sales de uranilo, sales de cobre y sales del hierro tri-valente con ácidos orgánicos, en caso dado en mezcla con peróxidos, por ejemplo con peróxido de hidrógeno y persulfato de potasio.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Con las disoluciones o bien emulsiones o bien dispersiones de los monómeros y plásticos altamente polimeros se impregnan materiales fibrosos de superficie relativamente grande con respecto al espesor, haciendo pasar dichos materiales fibrosos a través de los líquidos que contienen los monómeros, o colocando los materiales fibrosos en vasijas en las que han sido echados anteriormente los líquidos que contienen los monómeros, o pulverizando o rociando los líquidos sobre los materiales fibrosos. Como material fibroso
- 30.



371714

- de superficie relativamente grande con respecto al espesor, entran en consideración sobre todo los vellones de fibras o hilos naturales o sintéticos, cosidos eventualmente de manera usual. Son apropiados también tejidos o géneros de punto de fibras naturales o sintéticas que, preferentemente, se han hecho ásperas. Puede tratarse, por ejemplo, de fibras corrientes de lana, celulosa, acetato de celulosa, viscosa, polipropileno, poliamida, poliacrilonitrilo y/o polietileno-tereftalato.
- 5.
10. En la impregnación de los materiales fibrosos de superficie relativamente grande se operará de preferencia de manera que a cada 100 partes en peso de material fibroso correspondan entre 50 y 500 partes en peso de monómeros y materias plásticas altamente polímeras.
15. Los materiales fibrosos impregnados con las disoluciones o bien emulsiones se someten a condiciones bajo las que los disolventes se solidifican con cristalización total o parcial (enfriamiento de los materiales fibrosos impregnados), lo cual se logra, en general, por refrigeración. Por "cristalización parcial" se entiende, para los efectos de la presente invención, la cristalización parcial de los disolventes, es decir: por dicha expresión no debe entenderse que tiene lugar una separación, en forma cristalina, sólo de los monómeros de la disolución o bien emulsión, sin separación simultánea de cristales de disolvente. El enfriamiento puede tener lugar, por ejemplo, sobre un soporte frío, por ejemplo una cinta sinfín refrigerada o un cilindro de refrigeración, o, con especial ventaja, dentro de una abertura refrigerada.
- 20.
- 25.
- Los materiales cristalizados al menos parcialmente se exponen a la luz, por ejemplo de lámparas de vapor de mercurio, lámparas de xenón o tubos fluorescentes. Se puede operar también con luz diurna o bien solar. Por regla general, conviene trabajar con luz de una longitud de onda inferior a $0,70 \mu\text{m}$, ventajosamente inferior a $0,39 \mu\text{m}$. Son adecuadas, además,
- 30.

371714

20 SE



5. las radiaciones ionizantes, por ejemplo rayos electrónicos, rayos X, así como radiaciones mixtas, tales como las emiten las materias radioactivas, por ejemplo elementos de energía nuclear. La duración de la exposición a la acción de las radiaciones puede ser variada dentro de amplios límites; debe ser tanto más corta cuanto más elevada sea la potencia de los rayos y cuanto más alta sea la densidad de las radiaciones

10. En algunos casos, por ejemplo cuando se opera con rayos electrónicos de elevada densidad, basta una duración de exposición a los rayos de unos pocos segundos, mientras que en otros casos, por ejemplo en el caso de operar con rayos solares, es necesario que la exposición a la radiación dure algunos minutos. Cuando se emplean rayos de elevada potencia, por ejemplo rayos electrónicos, se puede prescindir del empleo de fotoiniciadores. En cambio, es imprescindible el empleo de fotoiniciadores en el caso de que se opere con rayos de luz del espectro visible y del espectro ultravioleta, de ondas más largas, que no corresponden exactamente a la absorción de los materiales a polimerizar.

15. La polimerización de los monómeros tiene lugar bajo la acción de la radiación. En la mayoría de los casos, se logra, en el transcurso de la polimerización, un grado de conversión de los monómeros comprendido entre aproximadamente el 60 y 90 % y mayor. Terminada la polimerización, se procede a separar los disolventes así como, en caso dado, los monómeros y polímeros residuales sin convertir, de los materiales porómeros obtenidos.

20. Los productos obtenibles según el nuevo procedimiento objeto de la presente invención pueden utilizarse, por ejemplo, como revestimientos de suelos, materiales aislantes para el aislamiento contra el calor, especialmente contra temperaturas altas, y como materiales substitutivos del cuero, así como para la obtención de recubrimientos y revestimientos diversos



371714

Las partes indicadas en los ejemplos que siguen, son partes en peso.

Ejemplo 1:

- Una tela sin tejer comercial de fibras de celulosa (peso: 100 g/m²) se impregna dentro de una vasija refrigerable con una solución de 0,35 partes de éter metílico de benzoína, 29 partes de 1,4-butandiol-monoacrilato y una parte de poliacrilamida (valor K = 143, determinado según la fórmula de H. Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932), página 58) en 600 partes de agua. Se refrigera la vasija hasta ascender la temperatura a -35°C y se expone el líquido congelado durante 10 minutos a la radiación de una lámpara de luz negra tipo Philips TL W/08. A continuación, se deja derretir, se lava repetidas veces con agua y se seca a 60-80°C. Se obtiene una piel de material porómero cuya absorción de vapor de agua asciende, después de 2 horas, al 8,1 % y después de 24 horas, al 17,7 % y que tiene una resistencia a la rotura de 79 kg/cm y un alargamiento de rotura del 34 %.

- El rendimiento en polímero, referido a los monómeros de partida, asciende al 94 % en peso. En lugar de la poliacrilamida, puede emplearse igualmente una parte de ácido poliacrílico (valor K: aproximadamente 150) o 0,1 parte de óxido de polietileno WSR 301. Se obtienen entonces pieles de material porómero con, prácticamente, las mismas propiedades, pero cuya resistencia a la rotura es superior a 100 kg/cm.

Ejemplo 2:

- Se procede según lo indicado en el ejemplo 1, pero empleando en lugar de la disolución de monómeros y polímero, una emulsión de 29 partes de acrilato etílico en una solución de una parte de polietilenimina (peso molecular: 30 000) en 600 partes de agua que contiene 0,35 partes de éter metílico de



- benzoína. Con un rendimiento en polímero del 60 % en peso, referido al estilacrilato de partida, se obtiene un material porómero de las características siguientes: resistencia a la rotura: 33 kg/cm, alargamiento de rotura: 76 %, absorción de vapor de agua: al cabo de 24 horas, 10%.
- 5.

Ejemplo 3:

- Se procede según lo indicado en el ejemplo 1, pero empleando, en lugar de la solución de monómeros del ejemplo 1, una solución de 29 partes de n-butilacrilato, 1 parte de cloruro de polivinilo (valor K = 57) y 0,35 parte de éter metílico de benzoína en 600 partes de dioxano. Con un rendimiento en polímero formado del 65 % en peso, referido a la cantidad de n-butilacrilato empleada, se obtiene una piel de material porómero cuya resistencia a la rotura asciende a 37 kg/cm y que tiene un alargamiento de rotura del 142 %.
- 10.
- 15.

Ejemplo 4:

- Se procede según lo indicado en el ejemplo 1, pero empleando en lugar de la solución de monómero de dicho ejemplo, una mezcla de una emulsión de 29 partes de n-butilacrilato y 0,35 partes de éter isopropílico de benzoína en una disolución de 0,5 partes de aceite de ricino sulfonado en 600 partes de agua y 15 partes de una dispersión al 40 % de un polímero mixto de 85 partes de n-butilacrilato, 7 partes de ácido acrílico, 3 partes de 1,4-butandiol-monoacrilato y 5 partes de N-metilolacrilamida. Se obtiene una piel de material porómero, ascendiendo el rendimiento al 77 % en peso, referido a los monómeros de partida.
- 20.
- 25.

Ejemplo 5:

- Se procede según lo indicado en el ejemplo 1, pero empleando, en lugar de la solución de monómero de dicho ejemplo, una mezcla de una emulsión de 25 partes de acrilato etílico y 0,35 partes de éter metílico de benzoína en una solución de 0,5 partes de aceite de ricino sulfonado en 600 partes de
- 30.

37 17 14



5. agua, 20 partes de una dispersión al 55 % de un copolímero de 85 partes de cloruro de vinilideno y 15 partes de metilacrilato. Se obtiene una piel de material polímero con un rendimiento en polímero nuevo formado del 57 % en peso, referido al etilacrilato de partida.

Ejemplo 6:

10. Se procede según lo indicado en el ejemplo 1, pero empleando, en lugar de la solución de monómero de dicho ejemplo, una mezcla de una emulsión de 25 partes de 3-cloro-2-hidroxi-propilacrilato y 0,35 partes de éter metílico de benzoína en una solución de 0,5 partes de aceite de ricino sulfonado en 600 partes de agua, con 20 partes de una dispersión acuosa al 40 % de poliestireno que contiene como plastificante, sobre 60 partes de poliestireno, 40 partes de ftalato de butilo. Se obtiene una piel de material porómero con un
15. rendimiento del 57 % en peso, referido al 3-cloro-2-hidroxi-propilacrilato de partida.

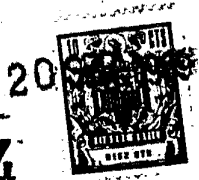
Ejemplo 7:

20. Se opera según lo indicado en el ejemplo 1, pero empleando, en lugar de la tela sin tejer de dicho ejemplo, un vellón hilado de polipropileno con un peso aproximado de 90 g/m². Como solución o bien emulsión de monómero se utiliza una solución de 11 partes de 2-etilhexilacrilato, 10 partes de N-metilolacrilamida, 6 partes de acetato de celulosa (contenido en residuos de acetato: 53,5 %, valor K:900) y 0,35 g de éter isopropílico de benzoína en 300 partes de ácido acético glacial. Se obtiene una piel de material porómero con un rendimiento del 90 % en peso, referido a los monómeros de partida.
- 25.

30. Ejemplo 8:

- Se opera según lo indicado en el ejemplo 1, pero empleando, en lugar de la tela sin tejer allí indicada, un vellón hilado de polipropileno con un peso de aproximadamente

371714



- 90 g/m². Como solución de monómero se emplea una mezcla de una emulsión de 24 partes de n-butilacrilato, 5 partes de ácido acrílico y 0,35 partes de éter metílico de benzoína en 600 partes de agua, que contiene 0,5 partes de aceite de ricino sulfonado, y 12 partes de una dispersión al 50 % de un copolímero de 80 partes de propionato de vinilo y 20 partes de terc.-butilacrilato. Se obtiene una piel de material porómero con un rendimiento del 69 % en peso, referido a los monómeros de partida.
- 5.
10. Si, en lugar de la dispersión arriba indicada, se emplea 10 partes de una dispersión secundaria al 60 % de poliamida, de un co-condensado de hexametildiamino-adipato y caprolactama (relación molar: 1:1), se obtiene una piel de material porómero con un rendimiento del 60 %, referido a los monómeros de partida.
- 15.

Ejemplo 9:

- En una vasija refrigerable se impregna un vellón hilado de polipropileno (peso del vellón: 90 g/m², aprox.) con una solución de 18 partes de butandiol-1,4-monoacrilato, 3 partes de acrilamida, 6 partes de un poliuretano (obtenido a partir de ácido adípico, butandiol-1,4 y metilen-difenil-diisocianato, peso molecular: 15 000 aproximadamente) y 0,35 partes de éter isopropílico de benzoína en 300 partes de dioxano. La masa así impregnada se congela a una temperatura de -15°C y se expone a la luz, durante 30 minutos, de ocho lámparas de luz negra tipo Philips TL W/08. Después de derretida la masa, se extrae el disolvente por presión, se lava el producto repetidas veces con agua y se lo seca. Se obtiene una piel de material porómero con un rendimiento del 60 %, referido a los monómeros de partida.
- 20.
- 25.
- 30.

371714



Ejemplo 10

5. Se procede según lo indicado en el ejemplo 9, pero empleando, en lugar de la solución arriba indicada, una solución de 13,3 partes de n-butilacrilato, 4,1 partes de ácido metacrílico y 5 partes de un poliéster (producto de condensación de 4 moles de dimetil-tereftalato, 4,5 moles de etilenglicol y 4,3 moles de hexandiol-1,6, valor K: 30, aproximadamente) y 0,35 partes de éter isopropílico de benzoína en 300 partes de dioxano. Se obtiene una piel de material porómero con un rendimiento del 55 %, referido a los monómeros de partida.
- 10.

Ejemplo 11:

15. 25 partes de acrilato ciclohexílico, 4 partes de metacrilamida y 0,35 partes de éter isopropílico de benzoína se emulsionan, con la ayuda de 0,5 partes de aceite de ricino sulfonado, en 300 partes de agua. Esta emulsión se mezcla con 15 partes de una dispersión acuosa al 40 % de un copolímero de 50 partes de n-butilacrilato y 50 partes de estireno, se aplica, según lo indicado en el ejemplo 1, sobre una tela sintejer, se congela y se expone a la acción de radiaciones.
20. Después de derretir, lavar y secar, se obtiene una piel de material porómero con un rendimiento del 63 %, referido a los monómeros de partida.



5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con el nº
10. P 17 95 378.5 de 21 de septiembre de 1.969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
15. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES POROMEROS; caracterizándose por lo siguiente:

20. 1.- Procedimiento para la obtención de materiales porómeros, caracterizado porque comprende la impregnación de materiales fibrosos de superficie relativamente grande con respecto al espesor, con soluciones y/o emulsiones de monómeros no saturados olefinicos que contienen materias plásticas altamente polímeras en forma disuelta o dispersada, congelación de los materiales fibrosos impregnados con cristalización total o parcial
25. de los disolventes, exposición de los materiales al menos parcialmente cristalizados a radiaciones con polimerización de los monómeros no saturados olefinicos y separación de los disolventes, operándose en ausencia de monómeros olefinicos no saturados en varias posiciones.
- 30.



- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se impregna los materiales fibrosos de superficie relativamente grande, con soluciones o emulsiones al 0,5 hasta 30% en peso de monómeros no saturados olefínicos que contienen entre un 0,1 y 30% en peso, referido a la solución o bien dispersión total, de materias plásticas altamente polímeras en forma disuelta o dispersa.
- 5.
10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se exponen los materiales al menos parcialmente cristalizados a la acción de luz de longitud de onda inferior a $0,70\mu\text{m}$, en presencia de fotoiniciadores.
15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque los monómeros se eligen del grupo formado por acrilatos o metacrilatos de alcoholes con 1 hasta 8 átomos de carbono, acril ó metacrilamidas o sus derivados N-metilólicos.
20. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque las materias plásticas altamente polímeras se eligen del grupo formado por homo y/o copolímeros de acrilatos o metacrilatos de alcoholes con 1 hasta 8 átomos de carbono, de acril ó metacrilamidas o sus compuestos N-metilólicos, en dispersión acuosa.
25. 6.- Procedimiento para la obtención de materiales porómeros; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

371714

20



Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 SEP. 1969

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AGTIENGESELLSCHAFT.

A. GOMEZ ACEBO Y MODESTO
por el Firmado: F. Hernández Rada