

U.S. Serial No. 134.904  
Case No. 70-99-SPA  
EX-GB-II



402701

nº 402.701

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

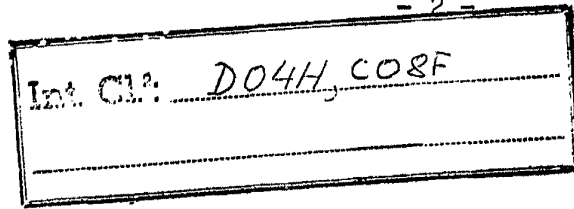
entidad norteamericana, domiciliada en  
Independence Mall West, Filadelfia, Pen-  
silvania 19105, U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN GENERO  
NO TEJIDO AGLOMERADO"

=====

Inventores: William David Emmons, Vincent John  
Moser, John George Brodnyan y  
Norman Shachat

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº  
134.904 de fecha 16 abril 1971.



402701

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar un género no tejido aglomerado. Con independencia de lo indicado en la memoria, el objeto de la patente solicitada se concreta en las reivindicaciones, menos amplias, por cuanto incluyen un objeto único, que la invención descrita en el cuerpo de la descripción. - - - - -

Se conoce el uso de N-metilol-acrilamida en copolímeros que han de usarse para ligar (o aglomerar) géneros no tejidos, y fraguar el ligador (o aglomerante) en el género calentando el género impregnado con el mismo, con un catalizador ácido apropiado, para acelerar el enlazamiento transversal del ligador hasta una condición insoluble sobre el género. Cuando se hace esto, sin embargo, el género ligado se vuelve marcadamente menos fácilmente humedecible que la masa fibrosa que se utiliza en la preparación del género ligado. En consecuencia, hay una repulsión al agua indeseable en la masa ligada, lo que la hace relativamente inapropiada para usarla como tela de fregado o trapos, en la remoción y recolección de líquidos, como en el caso de implementos de lavado, en las cocinas domésticas o en el lavado de vehículos. -

Se han hecho intentos para subsanar estos inconvenientes seleccionando el agente activo de superficie en la polimerización por emulsión de los monómeros, para producir el ligador, y adicionando un agente humectante al medio de

402701



impregnación mediante el cual se aplica el ligador al género no tejido o a la composición que se convierte en un producto celular. Sin embargo, tales recursos se interfieren con la remoción de líquidos acuosos cuando tales géneros se

5. usan para secar superficies húmedas produciendo manchas del líquido sobre la superficie y, en la mayoría de los casos, sirven sólo para una sola utilización, debido a que el agente activo de superficie o humectante se elimina durante el primer uso. - - - - -

10. Según esta invención, se modifica un copolímero ligador, propiamente dicho, para que incorpore un componente que proporcione absorbencia mejorada y, al mismo tiempo, permanezca en el ligador de modo que no sea removido durante el uso, enjuague o lavado del artículo celular o género no tejido. La invención proporciona un método para preparar un copolímero aglomerante, que contiene meros (en esta memoria se utiliza la expresión "meros" -"mers", en inglés- como equivalente a "unidades monoméricas") de - - - - -

a) al menos un monómero alfa,beta-monoetilénicamente insaturado que contiene un grupo amino en el cual el átomo de nitrógeno está unido a un átomo de carbono de un anillo de 1,3,5-triacina, un grupo carboxilamida o un grupo ureído, estando substituído el átomo de nitrógeno de tal grupo amino, carboxilamido o ureído por un grupo metilol o alcoximetilo; - - - - -

20.

25.

b) al menos un monómero alfa,beta-monoetilénicamente

402701



te insaturado, en forma de ácido o de sal, que tiene un grupo ácido que contiene azufre y que no contiene átomo de nitrógeno básico; y, opcionalmente, - - - - -

- 5. c) al menos otro monómero alfa,beta-monoetilénicamente insaturado que no contiene átomo de nitrógeno básico, caracterizado porque comprende copolimerizar los comonómeros adecuados y, en su caso, tratar el copolímero así formado para introducir uno o más de dichos grupos. - - - - -

- 10. El monómero monoetilénicamente insaturado que contiene nitrógeno N-metilol- o N-alcoximetilsustituído imparte cualidades de termofraguado al copolímero y puede servir también para ligar químicamente el ligador a las fibras de un género no tejido o a cualquier refuerzo fibroso en un producto celular elaborado a partir del ligador. El monómero alfa,beta-insaturado, que es copolimerizable con el monómero que contiene nitrógeno, tiene preferentemente un grupo ácido de azufre fuerte que presenta un pKa de 3,5 o menos. Este último componente sirve para impartir absorbencia y rehumectabilidad. El componente monomérico (c) del copolímero ligador, si está presente, que no contiene átomo o grupo nitrógeno básico es a lo sumo moderadamente hidrofóbico de modo que este componente no supera la hidrofilicidad del segundo componente mencionado y produce en consecuencia una reducción excesiva de las características de absorbencia y humectabilidad. -

- 25. Por átomo de nitrógeno básico, se pretende identificar al átomo de nitrógeno en un grupo amina ordinario (pri



402701

maria, secundaria o terciaria). Tales grupos son normalmente de carácter básico. Esta definición excluye el átomo de nitrógeno de un grupo amida de ácido carboxílico y el de un grupo ureído o carbamido. - - - - -

5. Para el primer componente pueden utilizarse varios monómeros que contienen un átomo de nitrógeno substituído con al menos un grupo metilol o metoximetilo. Más específicamente, el monómero que es útil aquí contiene un grupo carboxamido, un grupo ureído o un grupo amino en que el átomo de nitrógeno está unido a un átomo de carbono del anillo de 1,3,5-triacina. El nitrógeno del grupo carboxamido, ureído o amino está metilolado para fijar al menos un grupo metilol al átomo de nitrógeno y, si se desea, el derivado N-metilol se convierte en el derivado N-metoximetil-substituído correspondiente, todo de manera convencional. Ejemplos de monómeros que contienen grupos carboxamido son los derivados de las amidas de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados y los ácidos dicarboxílicos que tienen un grupo de la fórmula  $H_2C=C<$ , tales como los derivados N-metilol- y N-metoximetil-substituídos obtenidos de la acrilamida, la metacrilamida, la maleimida, el ácido maleámico, el ácido itacónico, la crotamida, la fumarimida, el ácido fumarámico, la acriloxipropionamida, y así por el estilo. De éstos, los monómeros preferidos son los que tienen un grupo terminal de la fórmula  $H_2C=C<$ , tal como la acrilamida y metacrilamida.

Son también deseables los derivados N-metilolados o N-metoximetilo de monómeros etilénicamente insaturados que

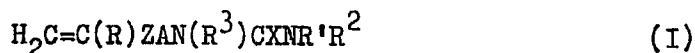
402701

15



contienen grupos ureidos. Ejemplos de tales monómeros ureidos son: - - - - -

Compuestos de la fórmula



5. en donde R es H, o metilo
- |   |   |
|---|---|
| O | O |
| " | " |
- Z es O, S, -C-O-, ó -C-NH-,

A es un grupo alquileo que tiene 2 a 8 átomos de carbono,

10. R<sup>3</sup> se selecciona del grupo que consiste en H, grupos alquilo que tengan de 1 a 4 átomos de carbono, grupos hidroxialquilos que tengan de 1 a 4 átomos de carbono y grupos alcoximetilos que tengan de 2 a 5 átomos de carbono. - - - -

X es oxígeno o azufre,

15. R<sup>1</sup>, cuando no está directamente unida a R<sup>2</sup> es H, fenilo, metilbencilo, bencilo, ciclohexilo o alquilo que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, hidroxialquilo que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, N-alcoxialquilo que tenga de 2 a 6 átomos de carbono; R<sup>2</sup>, cuando no está directamente unido a R<sup>1</sup>
20. es H, fenilo, metil-bencilo, bencilo, ciclohexilo o alquilo que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, cuando están directamente unidos entre sí, pueden ser el residuo morfolino -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-, el residuo piperidino -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, o el residuo pirrolidino -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, siendo al menos uno de los radi-

402701



cales R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, y R<sup>3</sup> metilol o metoximetilo. - - - - -

Ejemplos de estos compuestos incluyen: - - - - -

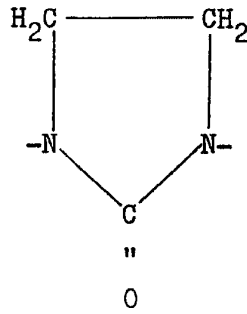
- N-metilol-beta-ureidoetil-vinil-éter,
- N-metilol-beta-ureidoetil-vinil-sulfuro,
- 5. N-metilol-beta-tioureidoetil-vinil-éter,
- N-metilol-beta-tioureidoetil-vinil-sulfuro,
- N-metilol-beta-ureidoetil-acrilato,
- N-metilol-beta-tioureidoetil-metacrilato,
- N-metilol-N'-(beta-ureidoetil)acrilamida,
- 10. N-metilol-N'-(beta-ureidoetil)metacrilamida,
- N-metilol-N'-beta-metacriloxietil-urea,
- N-metilol-N'-metilol-N'-beta-acriloxietil-urea,
- N-metoximetil-N'-beta-viniloxietil-urea.

- 15. Entre los monómeros que contienen ureídos son también totalmente eficaces los que contienen un grupo ureído cíclico de la siguiente fórmula II. - - - - -



En donde A y X son como se definió anteriormente.  
 Los compuestos ureídos cíclicos preferidos son los que contienen el grupo

40270 1.5



(III)

Que puede llamarse el grupo N,N'-etilenureído. - -

En las fórmulas II o III, uno de los átomos de nitrógeno está conectado a un radical polimerizable, monoetilénicamente insaturado, y el sustituyente sobre el otro nitrógeno puede ser metilol o metoximetilo. - - - - -

5.

Muchos otros monómeros monoetilénicamente insaturados contienen grupos ureídos cíclicos y son eficaces para producir el componente (a) del copolímero preparado según la invención. Los compuestos de las siguientes fórmulas, en las cuales Y representa el grupo de la fórmula II anterior y R<sup>4</sup> es metilol o metoximetilo, son típicos: - - - - -

10.



en donde X y A son como se definió anteriormente.

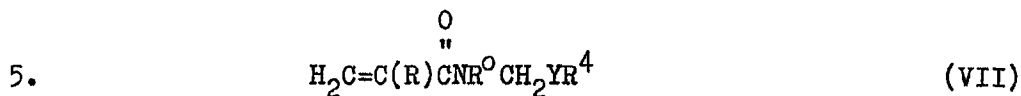
15.



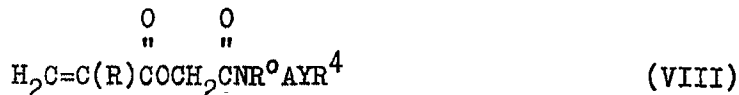
En donde R se selecciona del grupo que consiste en



H, y CH<sub>3</sub>, Z se selecciona del grupo que consiste en -O- y NR<sup>5</sup>, seleccionándose R<sup>5</sup> del grupo que consiste en H, ciclohexilo, bencilo, y un grupo alquilo que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, y siendo A como se definió anteriormente. - - -



En donde R, Y, R<sup>4</sup> son como se definieron antes, y R<sup>O</sup> es H o un alquilo que tenga de 1 a 12 átomos de carbono;



10. en donde R, R<sup>O</sup>, A, y R<sup>4</sup> son como se definieron antes. - - - - -

15. Los ácidos ámicos insaturados N-[omega-(1,3-ciclo diazolidin-2-onil)alquil]-substituidos, sus ésteres y las imidas cíclicas enseñadas y reivindicadas en la patente estadounidense N<sup>o</sup> 2.980.652, son también útiles. Estos compuestos no son fácilmente representables en su alcance genérico, por una sola fórmula. Los ácidos son aquéllos en los cuales el átomo de nitrógeno del ácido maleámico, el ácido cloromaleámico, el ácido fumarámico, el ácido itaconámico el ácido citraconámico, se substituye por, y está directamente unido a un grupo de la fórmula



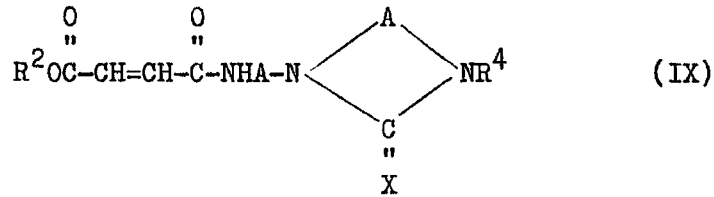


402701

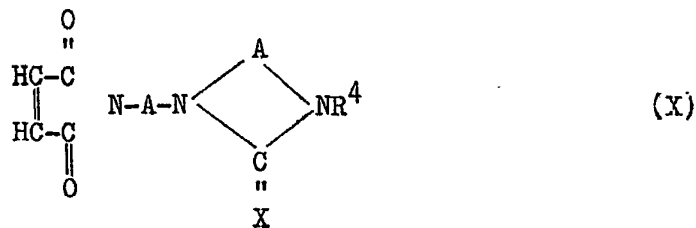
15

en donde A, X y R<sup>4</sup> son como se definió antes. - -

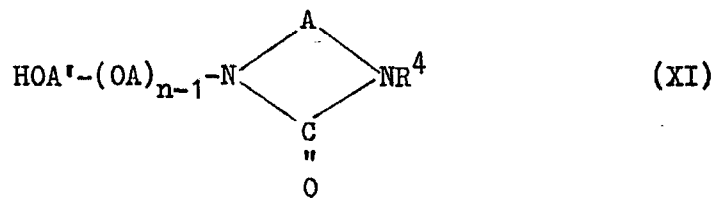
El ácido ámico N-substituído, y los ésteres derivados del ácido maleámico, son típicos y tienen la siguiente fórmula genérica: - - - - -



5. en donde A, R<sup>4</sup> y X son como se definió anteriormente, y R<sup>2</sup> es un grupo alquilo que tenga de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Las imidas cíclicas internas, derivadas del ácido maleámico que son útiles aquí, tienen la fórmula: - - - - -



10. Los monoésteres de ácido dicarboxílico insaturado de un compuesto de la fórmula: - - - - -



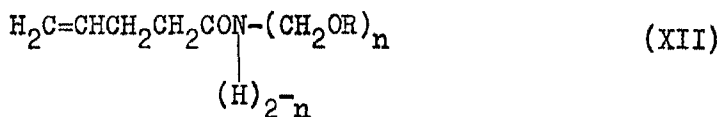


402701

5. en donde A' es un grupo (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>) alquilenos, n es un número entero que tiene un valor de 1 a 4, y A y R<sup>4</sup> son, como se definió antes, derivado del ácido maleico, fumárico, cloromaleico, itacónico o citracónico. Puede también usarse el bencilo, el ciclohexilo y alquilésteres (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) de cualquiera de los monoésteres descritos antes, que se exponen en la patente estadounidense 3.194.792. Los ejemplos específicos incluyen: - - - - -

10. Maleato ácido de metilolado beta-(N,N'-etilenureido)etilo,  
 Fumarato ácido de metilolado beta-(N,N'-etilenureido)etilo,  
 Fumarato de metilolado-metil-beta-(N,N'-etilenureido)etilo,
15. Fumarato de metilolado-beta-(N,N'-etilenureido)etilo.

Ejemplos adicionales ilustrativos del tipo carboxamida, incluyen las de la patente estadounidense 3.274.164, que tienen la fórmula general - - - - -



20. en donde: - - - - -

R se selecciona del grupo que consiste en H y alquilo que tenga de 1 a 18 átomos de carbono, y n es un número que tiene un valor promedio de cerca de 0,8 a 2,0, y pre-

15 AR



402701

feriblemente un valor promedio de cerca de 1. - - - - -

Ejemplos específicos de los compuestos representados por las varias fórmulas III a XII dados antes incluyen:

A. Fórmulas III y IV

- 5. N-vinil-N'-metilol-N,N'-etilenurea
- N-vinil-N'-metoximetil-N,N'-etilenurea

B. Fórmula V

- N-viniloxietil-N'-metilol-N,N'-etilenurea,
- N-viniloxietil-N'-metoximetil-N,N'-etilenurea,
- 10. N-viniltioetil-N'-metilol-N,N'-etilenurea.

C. Fórmula VI

- N-(beta-metacrilamidoetil)-N'-metilol-N,N'-etilenurea,
- N-(beta-acrilamidoetil)-N'-metoximetil-N,N'-etilenurea
- N-(beta-acriloxietil)-N'-metilol-N,N'-etilenurea
- 15. N-(beta-metacriloxipropil)-N'-metilol-N,N'-propilenurea
- N-(beta-acriloxietil)-N'-metoximetil-N,N'-etilenurea
- N-(beta-acriloxietil)-N'-metilol-N,N'-etilentiourea

D. Fórmula VII

- N-acrilamidometil-N'-metilol-N,N'-etilenurea
- 20. N-acrilamidometil-N'-metilol-N,N'-propilenurea

E. Fórmula VIII

N- $\int$ beta-(alfa-acriloxiacetamido)etil $\int$ -N'-metilol-N,N'-  
-etilenurea

402701



N-β-(alfa-metacriloxiacetamido)etil-N'-metilol,N,N'-etilentiourea

N-β-(alfa-metacriloxiacetamido)etil-N'-metilol-N,N'-etilenurea

- 5. F. Fórmulas IX, X, XI, y los compuestos relacionados de otros ácidos dicarboxílicos insaturados-

N-β-(beta-carboxiacrilamido)etil-N'-metilol-N,N'-etilenurea

- 10. N-β-(beta-carbometoxiacrilamido)etil-N'-metoximetil-N,N'-etilenurea

N-β-(beta-etilcarbonil)-acrilamido)etil-N'-metilol-N,N'-etilenurea

N-β-(carbometoxiacrilamido)propil-N'-metilol-N,N'-propilenurea

- 15. N-β-(beta-(metilcarbonil)acrilamido)etil-N'-metoximetil-N,N'-etilenurea

Metilolado 1-β-(beta-trans-carbometoxiacrilamido)-etil-imidazolidinona-2 (Véase Ejemplo 5 de la Patente 2.986.652).

G. Fórmula XII

- 20. El más deseable de estos compuestos es el N-metilol-, y el N-metoxi-metil-4-pentenamida. - - - - -

Las N-metilol-, o N-metoximetil-substituídos-amino triazinas, en las cuales el grupo amino así substituído está unido a un átomo de carbono de un anillo 1,3,5-triazina, que





402701

loguanamina, N-metilol-3-butiroguanamina, y la N-metilol-metacriloguanamina. Cuando n es 1, y R tiene al menos 3 átomos de carbono, quedan abarcados monómeros especialmente valiosos por la fórmula en la cual el doble enlace de la cadena

5. lateral substituyente, está en relación no conjugada con respecto a los dobles enlaces del anillo. Ejemplos son la N-metilol- o la N-metoximetil-4-pentenoguanamina, y los compuestos relacionados enseñados en la Patente Estadounidense 3.446.777. - - - - -

10. Generalmente es indeseable incluir en los copolímeros preparados según la presente invención un compuesto amino que sea de carácter moderado o fuertemente básico. Sin embargo, los monómeros que contienen un grupo amino, cuyo átomo de nitrógeno está unido directamente a un átomo de carbono en el anillo de una 1,3,5-triazina, son solo débilmente básicos, y no se interfieren con las meritorias cualidades de los copolímeros resultantes. - - - - -

20. La cantidad de material monomérico N-metilol- o N-metoximetil-substituidos requeridos en el copolímero ligador, puede ser tan baja como cerca de 0,2% en peso, basado en el peso del copolímero, o puede ser tan alta como el 10% en peso. Los copolímeros preferidos contienen cerca de 0,5 a 4% en peso de tal monómero o mezcla de los mismos. - - - - -

25. El segundo componente del copolímero ligador puede también derivarse de una amplia gama de monómeros. Los ejemplos incluyen el ácido etilensulfónico (ácido vinil-sulfónico

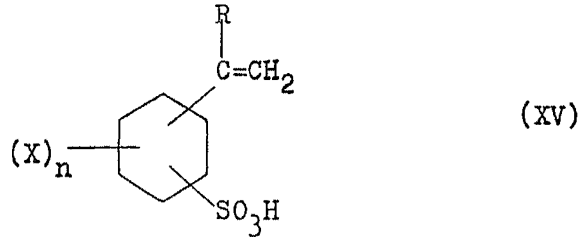


1972

402701

co), ácido alilsulfónico, ácido metalil-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-butano-3-sulfónico, y los ácidos sulfónicos aromáticos no saturados, de la patente estadounidense Nº 2.527.300, especialmente aquellos de fórmula - - - - -

5.



en donde R es hidrógeno, metilo, o un halógeno,

X es un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno,

n es cero, o un número completo de 1 a 3, y

10.

el número total de átomos de carbono en (X)n no está por encima de 4. - - - - -

Son también útiles los sulfo-ésteres de los ácidos alfa-metilén-carboxílicos de la patente estadounidense 3.024.221, o los de la patente estadounidense Nº 2.964.557 que tienen la siguiente fórmula - - - - -

15.



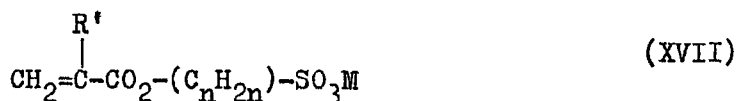
En donde el símbolo R' representa hidrógeno, un ha

40270



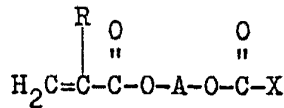
- lógeno tal como cloro, o un radical orgánico tal como un radical alquilo, representando el símbolo -Q- un radical orgánico bivalente que tenga de 2 a 10 átomos de carbono, y que tenga sus enlaces de valencia sobre dos átomos distintos de carbono, tal como un radical alquileo o arileno, y M es un miembro del grupo que consiste en hidrógeno, bases amónicas, y metales. El término "sulfo-éster" de un ácido alfa-metilen-carboxílico, se usa aquí para significar un éster correspondiente a un éster carboxilado de un ácido alfa-metilen-carboxílico, y un compuesto hidroxí-orgánico, teniendo este último compuesto como substituyente sobre un átomo de carbón del mismo, un grupo sulfo, por ejemplo, un grupo sulfónico ácido (-SO<sub>3</sub>H), o una sal del mismo, tal como el grupo sulfo-sódico (-SO<sub>3</sub>Na).

15. En los casos en que -Q- es un radical alifático, los sulfo-ésteres se representan por la fórmula - - - - -



- en donde n es un número entero, preferiblemente de 2 a 4, incluyendo casos en que -C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> es una cadena recta. Otro grupo de monómeros útiles en este componente, son los expuestos en la solicitud de patente estadounidense pendiente de William D. Emmons y Graham Swift, Serie nº 134.905, depositada el 16 de Abril de 1971, titulada "Monómeros y Polímeros del Acido Sulfónico" los cuales tienen la fórmula - -

402701



(XVIII)

en donde R es hidrógeno, o metilo,

A es un grupo alquileo que tenga de 2 a 6 átomos de carbono, al menos 2 de los cuales se entienden en una cadena entre los átomos de oxígeno, y

5. X es un núcleo aromático que tenga de 6 a 10 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tenga de 2 a 10 átomos de carbono, substituído con un grupo sulfónico ácido, y opcionalmente uno o más grupos seleccionados entre el ácido sulfónico, el ácido carboxílico, y alquilo, inferior, tal como metilo, etilo, propilo, o butilo. - - - - -
- 10.

- La proporción del componente monomérico (b) en el copolímero, puede variar ampliamente dependiendo de su contenido hidrocarbúrico, y también del contenido e hidrofobicidad del componente (a) y del componente (c), si algo de este último está presente después del curado del copolímero. Puede haber tan poco como cerca de 0,2% en peso, del componente monomérico (b) en el copolímero, y puede haber tanto como el 45% en peso del mismo en el copolímero, particularmente cuando el contenido hidrocarbúrico o el contenido del monómero distinto al de los grupos hidrofílicos es muy grande. Sin embargo, en la mayoría de los casos, una proporción relativamente más pequeña del monómero (b) está presente; así, en los casos preferidos, hay desde cerca de 1/2 a 8 por ciento en peso del componente monomérico (b), y el balance (o resto)
- 15.
- 20.

402701 15



- de las unidades copoliméricas (c) para hacer el 100%, puede estar compuesto de acetato de vinilo, acrilonitrilo, un acrilato alquílico inferior, o metacrilato, en el cual el grupo alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y es preferiblemente acrilato de metilo o etilo. Como parte del componente (c) puede también usarse un acrilato alquílico superior, o metacrilato que tenga de 5 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo, en una cantidad de hasta el 30% en peso del copolímero. Pueden también estar presente, en una cantidad de cerca de 0,1 a 5 por ciento en peso, basado sobre el peso del copolímero, uno o más monómeros que tengan un átomo de carbono reactivo. Tales monómeros incluyen los que tengan un grupo amino en el cual el átomo de nitrógeno está unido a un átomo de carbono del anillo 1,3,5-triazina, amido, ácido carboxílico, hidroxilo y grupos mercapto, tales como acrilamida, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, hidroxietil-acrilato, y mercaptoetil-metacrilato. - - -

Ejemplos específicos de monómeros del componente (b), incluyen: - - - - -

20. ácidos o-, m-, ó p- estiren-sulfónicos,  
 ácidos o-, m-, ó p-isopropenilbencen-sulfónicos,  
 ácidos o-, m-, ó p-alfa-cloroestireno-sulfónicos,  
 ácidos o-, m-, ó p-alfa-bromoestiren-sulfónicos,  
 ácido 2-vinil-3-clorobencensulfónico,  
 25. ácido 2-vinil-4-bromobencensulfónico,  
 ácido 2-vinil-5-fluorobencensulfónico,  
 ácido 2-vinil-6-clorobencensulfónico,

402701



5. ácido 2-bromo-3-vinilbencensulfónico,  
ácido 3-vinil-4-clorobencensulfónico,  
ácido 3-vinil-5-bromobencensulfónico,  
ácido 3-cloro-4-vinilbencensulfónico,  
ácido 2-fluoro-4-vinilbencensulfónico  
ácido 2-isopropenil-3-clorobencensulfónico,  
ácido 2-bromo-3-isopropenilbencensulfónico,  
ácido 3-cloro-4-isopropenilbencensulfónico,  
ácido 2-vinil-3-metilbencensulfónico,  
10. ácido 2-vinil-4-etilbencensulfónico,  
ácido 3-isopropenil-4-metilbencensulfónico,  
ácido 3-etil-4-vinilbencensulfónico,  
ácido 2-vinil-3,6-diclorobencensulfónico,  
ácido 3-vinil-4-metil-5-clorobencensulfónico,  
15. 1-metoxi-4-sulfo-6-vinilnaftaleno,  
ácido 3-isopropenil-1-naftalensulfónico,  
1-sulfo-3,6-dicloro-4-vinilnaftaleno.

También son apropiados para su utilización en la preparación de los nuevos copolímeros, los ácidos sulfónicos aromáticos insaturados en los cuales el grupo  $\text{CH}_2=\text{C}$  no está unido directamente a un carbono nuclear, como en los ejemplos arriba enumerados, sino a un carbono alifático. Así, los ácidos alilbencensulfónicos, los ácidos metalilbencensulfónicos y los ácidos haloalilbencensulfónicos, por ejemplo

25. el ácido 2-alilbencensulfónico,  
el ácido 3-beta-metalilbencensulfónico,  
y el ácido 4-beta-bromalilbencensulfónico, pueden

402701

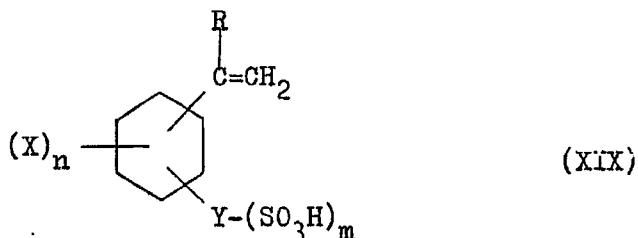


1916.

también usarse. - - - - -

Los ácidos sulfónicos aromáticos en los cuales el grupo ácido sulfónico está unido no a un carbono nuclear, si no a un átomo de carbono alifático, son también apropiados para usarse de acuerdo a la presente invención, incluyendo los ácidos que tienen la fórmula general - - - - -

5.



en los cuales X puede ser un átomo de halógeno o un grupo alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono,

R es hidrógeno o metilo, o un átomo de halógeno,

10.

Y es un radical hidrocarbúrico alifático divalente, saturado, que contenga entre 1 y 4 átomos de carbono,

m es 1 ó 2, y

n es cero, o un número entero de 1 a 3. - - - - -

Algunos ejemplos específicos de tales ácidos son:

15.

- ácido o-, m-, ó p-vinilfenilmetanosulfónico,
- ácidos o-, m-, ó p-vinilfeniletanosulfónico,
- ácidos o-, m-, ó p-isopropenilfenil-n-butanosulfónicos,

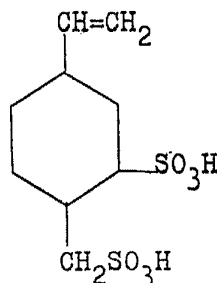
402701



- ácidos o-, m-, ó p-alfa-clorovinilfenil-n-propano-sulfónicos,
- ácido 2-vinil-3-clorofenilmetanosulfónico,
- ácido 2-vinil-4-clorofeniletanosulfónico,
- ácido 2-vinil-5-bromofenil-n-butanosulfónico,
- 5. ácido 2-vinil-3-metilfenilmetanosulfónico,
- ácido 2-vinil-4-etilfenil-n-propanosulfónico,
- ácido 3-metil-4-alfa-clorovinilfenilmetanosulfónico,
- ácido 2-vinil-4-etil-6-clorofenil-etanosulfónico,
- 2,4-ácido 1-[2-vinilfenil]-n-butanodisulfónico,
- 10. 1-ácido 1-[4-vinilfenil]-etanosulfónico,
- 2-ácido 4-[3-vinilfenil]-2-butanosulfónico,

Los ácidos sulfónicos que contienen los grupos sulfónicos ácidos unidos tanto a los átomos de carbono nucleares o alifáticos, pueden también usarse, como por ejemplo el

15. ácido 1-sulfo-3-vinilfenilmetanosulfónico. - - - - -



Se prefiere usar los ácidos sulfónicos aromáticos en la forma de las sales de metales alcalinos, para la copolimerización. Los grupos sulfonatos de metales alcalinos en el producto copolimérico resinoso, pueden fácilmente hidrolizarse hasta ácido libre, por tratamiento con ácido, como es

20.



402701<sup>5</sup>

el proceso usual para regenerar las resinas agotadas de intercambio catiónico. - - - - -

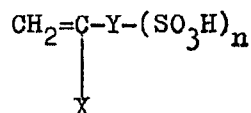
Los ácidos sulfónicos heterocíclicos que contienen el grupo  $CH_2=C<$  necesario, son también operantes en la preparación de los copolímeros de la presente invención. Unos pocos ejemplos de tales ácidos son: - - - - -

5.

- el 2-sulfo-5-alilfurano,
- el 2-sulfo-4-vinilfurano,
- y el 2-sulfo-5-viniltiofeno.

10.

Los ácidos sulfónicos alifáticos apropiados para usarse en la presente invención, incluyen los representados por la fórmula general - - - - -



15.

en la cual X puede ser hidrógeno o un grupo tal como halógeno, carboxilo, sulfo, ciano, carbamilo, nitro, arilo, por ejemplo, fenilo, tolilo, xililo, naftilo, etc.; radicales hidrocarbúricos alifáticos saturados, que tengan de 1 a 5 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo-terciario, n-amilo, isoamilo, amilo-terciario, y los radicales  $-COOR$ ,  $-COR$ ,  $-CONR_2$ ,  $-OR$ , y

20.

$RCOO-$ , en los cuales R puede ser cualquier grupo hidrocarbúrico orgánico, alifático saturado, o aromático, pero es preferiblemente un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono.

402701



Y es un radical alifático divalente saturado, de 1 a 4 átomos de carbono, y

n es 1 ó 2. - - - - -

Así, pueden usarse además de los propios ácidos  
5. etilensulfónicos, los ácidos - - - - -

- 1-bromoetilensulfónico,
- 1-cianoetilensulfónico,
- 1-carbamiletilensulfónico,
- 1-nitroetilensulfónico,
- 10. 1-feniletilensulfónico,
- 1-isopropilensulfónico,
- 1-carbetoxietilensulfónico,
- 1-carbofenoxietilensulfónico,
- 1-acetiletilensulfónico,
- 15. 1-naftoiletilensulfónico,
- 1-amoxietilensulfónico,
- 1-bifeniloxietilensulfónico,
- 1-acetoxietilensulfónico,
- 1-benzoxietilensulfónico,
- 20. 2-propensulfónico,
- 3-butensulfónico,
- 5-hexensulfónico,
- 2-sulfopropeno-1,
- 3-sulfobuteno-1,
- 25. 2-metil-4-pentensulfónico,
- 3-cloro-3-butensulfónico,



1314

2-etil-3-butensulfónico,

Los ácidos sulfónicos que contienen más de un solo radical ácido, sulfónico o de otra clase, pueden también usarse en la preparación de los nuevos copolímeros, por ejemplo, - - - - -

5.

- ácido alfa-sulfoacrílico,
- ácido alfa-sulfoetilensulfónico,
- ácido 3-sulfo-4-pentensulfónico,
- ácido 3-vinil-5-sulfobenzoico,
- 10. ácido 2-vinil-1,5-bencendisulfónico,
- ácido 2-vinil-3-sulfofenilmetanosulfónico,
- ácido 3-vinil-4-sulfometilbenzoico.

En lugar de los ácidos sulfónicos del tipo descrito como apropiado para usarse en la presente invención, pueden copolimerizarse los derivados de los mismos que son hidrolizables hasta ácidos, con componentes de (a) y opcionalmente (c), y el copolímero hidrolizarse entonces a fin de proporcionar los grupos sulfónicos ácidos, libres. Las sales de metales alcalinos de los ácidos sulfónicos, pueden usarse. - -

15.

Los siguientes son monómeros útiles también, para el grupo (b): - - - - -

20.

- 2-sulfoetil-acrilato,
- 2-sulfoetil-metacrilato,
- 2-sulfoetil-alfa-etilacrilato,
- 25. 2-sulfoetil-alfa-propilacrilato,

25.



402701

- 2-sulfoetil-alfa-butilacrilato,
- 2-sulfoetil-alfa-hexilacrilato,
- 2-sulfoetil-alfa-ciclohexilacrilato,
- 2-sulfoetil-alfa-cloroacrilato,
- 5. 2-sulfo-1-propilacrilato,
- 2-sulfo-1-propil-metacrilato,
- 1-sulfo-2-propilacrilato y metacrilato,
- 2-sulfo-1-butil-acrilato y metacrilato,
- 1-sulfo-2-butilacrilato y metacrilato,
- 10. 3-sulfo-2-butilacrilato y metacrilato,
- 2-metil-2-sulfo-1-propilacrilato y metacrilato,
- 2-metil-1-sulfo-2-propilacrilato y metacrilato,
- 3-bromo-2-sulfo-1-propilacrilato,
- 3-bromo-1-sulfo-2-propilacrilato,
- 15. 3-cloro-2-sulfo-1-propilacrilato,
- 3-cloro-1-sulfo-2-propilacrilato,
- 1-bromo-3-sulfo-3-butilacrilato,
- 1-bromo-2-sulfo-3-butilacrilato,
- 1-cloro-3-sulfo-2-butilacrilato,
- 20. 1-cloro-2-sulfo-3-butilacrilato,
- 3-bromo-2-sulfo-1-butilacrilato,
- 3-bromo-1-sulfo-2-butilacrilato,
- 3-cloro-2-sulfo-1-butilacrilato,
- 3-cloro-1-sulfo-2-butilacrilato,
- 25. 1-cloro-2-metil-3-sulfo-2-propilacrilato,
- 1-cloro-2-metil-2-sulfo-3-propilacrilato,
- 1-cloro-2-(clorometil)-3-sulfo-2-propilacrilato,
- 1-cloro-2-(clorometil)-2-sulfo-3-propilacrilato,
- 3-metoxi-2-sulfo-1-propilacrilato,



1912

402701

- 3-metoxi-1-sulfo-2-propilacrilato,  
2-sulfociclohexilacrilato,  
2-fenil-2-sulfoetilacrilato,  
1-fenil-2-sulfoetilacrilato,  
5. 3-sulfo-1-propilacrilato,  
3-sulfo-1-butilacrilato,  
4-sulfo-1-butilacrilato,  
Ar-sulfofenil-acrilato,  
Ar-sulfofenil-metacrilato,  
10. 2-(Ar-sulfofenoxi)etilacrilato  
ácido para-estiren-sulfónico,  
ácido orto-estiren-sulfónico,  
ácido para-isopropenilbencen-sulfónico,  
ácido para-vinilbencil-sulfónico,  
15. ácido orto-isopropenil-bencil-sulfónico,  
Para-estiren-sulfonato sódico,  
orto-estiren-sulfonato potásico,  
para-estiren-sulfonato de metilo,  
para-vinilbencil-sulfonato de etilo,  
20. ácido orto-vinil-bencen-sulfónico,  
orto-isopropenilbencen-sulfonato isopropílico,  
orto-estiren-sulfonato n-butílico,  
para-estiren-sulfonato butílico terciario,  
ácido 2-cloro-4-vinilbencen-sulfónico,  
25. ácido 4-bromo-2-isopropenil-bencen-sulfónico,  
sal sódica del ácido 3-viniltolueno-6-sulfónico,  
ácido 2-etil-4-vinil-bencen-sulfónico,  
ácido 2,3-dicloro-4-vinilbencen-sulfónico,  
ácido 2,3,5-tribromo-4-vinilbencen-sulfónico,



402701

- ácido 2-cloro-3-vinil-toluen-6-sulfónico,  
sal sódica del 2,3-dietil-4-vinil-bencil-sulfonato,  
Compuestos del ácido alquenil-sulfónico:  
ácido etilen-sulfónico,  
5. etilensulfonato sódico,  
etilensulfonato potásico,  
etilensulfonato metílico,  
etilensulfonato isopropílico,  
ácido 1-propeno-3-sulfónico,  
10. sal sódica del ácido 1-propen-1-sulfónico,  
Etil-éster del ácido 1-propen-2-sulfónico,  
n-Butil-éster del ácido 1-butilen-4-sulfónico,  
ácido 1-butilen-3-sulfónico,  
ácido butilen-sulfónico terciario,  
15. Compuestos sulfoalquilacrilatos:  
Sulfometacrilato,  
2-sulfoetilacrilato,  
Sal sódica del sulfometilmetacrilato,  
Metil-éster del 2-sulfoetilmetacrilato,  
20. Sal potásica del 2-sulfoetilmetacrilato.

Ejemplos de compuestos sulfónicos ácidos polimeri-  
zables, de la fórmula XVIII anterior, incluyen, - - - - -

- Sulfonato ácido metacriloxi-isopropílico,  
Metacriloxi-isopropil-sulfobenzoato,  
25. Sulfosuccinato ácido Metacriloxi-isopropílico,  
Metacriloxietil-sulfobenzoato,  
Metacriloxi-isopropil-sulfopropionato.

402701



Puede usarse también ácido estiren-disulfónico, ácido vinilnaftalen-sulfónico, y beta-sulfoetil-vinil-éter.-

- El monómero de ácido sulfónico puede polimerizarse bien sea en su forma ácida o en la forma de una sal de un metal alcalino, hidróxido de amonio, o una amina volátil, tal como trimetilamina, trietilamina, trietanolamina, dietanolamina, dietilamina, morfolina, y así por el estilo. El copolímero puede estar en la forma ácida, o puede estar parcial o totalmente neutralizado por un material básico, tal como cualquiera de los mencionados antes, y preferiblemente por hidróxido de amonio, o por hidróxido de sodio, litio o potasio. El copolímero está preferiblemente en forma de ácido libre cuando se usa para hacer el producto celular, o para impregnar un género no tejido, de modo que sirve como su propio catalizador ácido para la operación del curado, la cual requiere solo la aplicación de calor, de modo de obtener temperaturas de 50°C a 150°C por períodos de tiempo de un cuarto de minuto (a las temperaturas más altas), hasta varios minutos (3-10) a temperaturas más bajas. - - - - -
20. Los monómeros pueden polimerizarse de las maneras convencionales usando, por ejemplo, un catalizador de radical libre. La polimerización puede efectuarse como una polimerización en solución, una polimerización en suspensión, una polimerización en emulsión, o una polimerización por precipitación. Cualquier catalizador de radical libre puede emplearse, y especialmente tipos solubles en agua, cuando la polimerización ha de efectuarse en medio acuoso. Ejemplos in
5. tal alcalino, hidróxido de amonio, o una amina volátil, tal como trimetilamina, trietilamina, trietanolamina, dietanolamina, dietilamina, morfolina, y así por el estilo. El copolímero puede estar en la forma ácida, o puede estar parcial o totalmente neutralizado por un material básico, tal como
10. cualquiera de los mencionados antes, y preferiblemente por hidróxido de amonio, o por hidróxido de sodio, litio o potasio. El copolímero está preferiblemente en forma de ácido libre cuando se usa para hacer el producto celular, o para impregnar un género no tejido, de modo que sirve como su propio catalizador ácido para la operación del curado, la cual
15. requiere solo la aplicación de calor, de modo de obtener temperaturas de 50°C a 150°C por períodos de tiempo de un cuarto de minuto (a las temperaturas más altas), hasta varios minutos (3-10) a temperaturas más bajas. - - - - -
- 25.

402701



1912

cluyen el peróxido de hidrógeno, el persulfato de amonio, o un persulfato de metal alcalino; un sistema redox usando tal persulfato con un agente reductor tal como hidrosulfito de sodio. En los sistemas de solución que involucran solventes orgánicos para los monómeros y polímeros, puede emplearse un iniciador de radical libre soluble en el medio particular, tal como peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de butilo terciario, o hidroperóxido. Las cantidades usuales de iniciador pueden emplearse de modo que desde 0,1% a 6% en peso del monómero, esté presente, y en los sistemas redox puede emplearse el persulfato en cantidades de cerca de 0,05 a 1% o por el estilo, en combinación con cerca de 0,05% a 1% de hidrosulfito sódico. - - - - - ! - -

Pueden usarse agentes de transferencia de cadena y otros reguladores del peso molecular. - - - - -

No-Tejidos

Los entramados fibrosos pueden formarse de cualquier manera apropiada como por cardado, "garnetting" o por deposición en seco de una suspensión aérea de las fibras. El entramado delgado o vellón obtenido de un solo cardado, puede tratarse de acuerdo con la presente invención, pero generalmente es necesario y deseable superponer una pluralidad de tales entramados para construir el maso (u hoja) de un espesor suficiente para el uso final determinado, particularmente en la manufactura de aislantes calóricos. En la construcción de tal maso, pueden disponerse capas alternadas de

402701



entramados cardados con sus fibras orientadas en direcciones dispuestas a 60° a 90° ángulos, con respecto a las capas que intervienen. - - - - -

- Las fibras de las cuales pueden confeccionarse los
5. entramados, pueden incluir fibras celulósicas tales como algodón, rayón, yute, ramio, y lino; también ésteres de celulosa, tales como acetato de celulosa; seda, lana, caseína y otras fibras proteicas; poliésteres tales como poli-(etilen-glicol-tereftalato); poliamidas tales como nylon; fibras de
10. resina vinílica tales como el copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, polímeros de acrilonitrilo que contienen de 70% a 95% en peso de acrilonitrilo, incluyendo las disponibles bajo el nombre comercial de Orlon, y Acrilan; fibras silíceas tales como vidrio y lanas minerales. - - - - -

15. Puede aplicarse una dispersión acuosa del copolímero insoluble en agua de la presente invención, al entramado o maso de fibras de cualquier manera apropiada, tal como aspersión, inmersión, transferencia por rodillos, y similares. La concentración puede ser desde 5% a 60% en peso, y preferi
20. blemente desde 5% a 25% en el momento de aplicación como una dispersión acuosa. - - - - -

- La dispersión ligadora, o polvo, puede aplicarse a las fibras secas después de la formación o deposición del entramado o maso, de modo de penetrar parcialmente dentro, o
25. completamente a través del interior de los productos fibrosos. Alternativamente, la dispersión ligadora o polvo, puede



- aplicarse a las fibras a medida que ellas caen a través de la cámara de sedimentación, hasta el punto de deposición. Esto se obtiene ventajosamente por aspersión de la dispersión ligadora, o polvo, en la cámara de sedimentación en algún
5. punto intermedio entre la parte superior y el fondo de la misma. Aspersando así las fibras a medida que descienden al punto de recolección, es posible efectuar una dispersión completa del ligador entre las fibras antes de que las mismas se colecten en el producto. En la producción de ciertos productos fibrosos en los cuales una masa caliente fundida de un polímero, tal como nylon o una masa fundida silícica, es rota por chorros de aire caliente o vapor de agua, la dispersión ligadora o polvo, puede aspersarse directamente sobre las fibras mientras está aún caliente y muy poco antes de su
10. deposición de modo que prontamente después de la deposición el ligador se fragüe y ligue las fibras en la relación apropiada. Preferiblemente, sin embargo, la aplicación de la dispersión ligadora del producto fibroso se hace a temperatura ambiente para facilitar la limpieza de los aparatos asociados con la aplicación de la dispersión ligadora. La dispersión ligadora puede aplicarse a una o ambas superficies del producto fibroso, o puede distribuirse a través del interior también. - - - - -
- 15.
- 20.

- El ligador preparado según la presente invención
25. puede aplicarse en combinación con otros ligadores, tales como cola. Similarmente, el uso de fibras potencialmente adhesivas dentro del producto fibroso puede utilizarse en combinación con el uso de un ligador preparado según la presente

- 33 -  
402701



1514

invención. - - - - -

- Si se desea, la dispersión acuosa del polímero y del condensado puede contener también desde cerca de 1/2 a 3% en peso de un agente humectante para ayudar a la penetración del entramado fibroso o maso al cual se aplica, y puede contener bien sea un agente espumoso para proporcionar el ligador en una condición espumosa en el producto final, o puede contener un desespumante, cuando los ingredientes de la dispersión acuosa tienen la tendencia a dar lugar al espumado y en un caso particular tal espumado es indeseable. Los agentes convencionales de espumado incluyendo las sales de metales alcalinos de los ácidos (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) alquil-sulfosuccínicos, tales como la sal sódica de un ácido di-octil-sulfosuccínico, puede usarse. El agente humectable puede servir también como el emulsificador al preparar el látex polimérico, o puede añadirse después de la producción del látex. Pueden emplearse agentes convencionales de espumado y desespumado, tales como jabones sódicos, incluyendo oleato sódico para el espumado, y alcohol octílico, o ciertas siliconas para desespumado.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Puede incluirse un catalizador ácido en la dispersión acuosa, en el momento en que ésta se aplica al entramado fibroso o puede aplicarse al entramado fibroso antes o después de que se ha aplicado el copolímero. Ejemplos de catalizadores ácidos que pueden emplearse incluyen el ácido oxálico, el ácido dicloroacético, el ácido para-toluensulfónico, y las sales ácidas tales como el sulfato de amonio o
- 25.

402701



sales cloruro o amina, tales como el clorhidrato de 2-metil-  
-2-aminopropanol-1. - - - - -

La proporción del polímero que se aplica al entramado o maso es tal que proporciona 5 a 50% (o en algunos casos hasta el 75%) en peso de copolímero, basado sobre el peso total del copolímero y las fibras. Después de la aplicación de la dispersión acuosa del copolímero insoluble en agua, al entramado fibroso, el entramado impregnado o saturado se seca bien sea a temperatura ambiente o a elevadas temperaturas. El entramado se somete bien sea después de completarse el secado, o como la porción final de la propia etapa de secado, a una operación de horneado o curado que puede efectuarse a una temperatura de cerca de 210° a 750°F. (99° a 399°C) por períodos que pueden estar en la escala de desde cerca de media hora a la temperatura más baja, hasta tan bajo como cinco segundos en la temperatura más alta. Las condiciones del horneado y curado se controlan de modo que no se produzca un deterioro o degradación apreciable de las fibras o el copolímero. Preferiblemente, el curado se efectúa a una temperatura de 260° a 325°F (124° a 163°C) durante un período de 2 a 10 minutos. - - - - -

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Se cree que la operación de curado, produce de alguna manera la reacción de las moléculas poliméricas para efectuar el enlazamiento transversal de las mismas, hasta una condición en la cual el ligador es altamente resistente al lavado y limpiado en seco. Esta reacción envuelve los grupos N-metilol, de algunas moléculas poliméricas, con los

- 25.



402701

grupos reactivos que contienen hidrógeno, de otras moléculas poliméricas. Se cree también que el curado produce alguna reacción entre los grupos N-metilol de las moléculas poliméricas, y grupos reactivos en las fibras, tales como grupos hidroxilo de las fibras celulósicas. Aunque la naturaleza exacta de la reacción y los productos obtenidos en ella no se entienden claramente, se presume que la resistencia al lavado y planchado en seco es el resultado de la reacción entre moléculas poliméricas de ligador para enlazarse transversalmente y/o la reacción entre las moléculas poliméricas del ligador y los puntos reactivos de las moléculas de las fibras. Sin embargo, no se pretende limitar la invención a ninguna teoría de acción establecida aquí. - - - - -

Los productos fibrosos fabricados según la presente invención se caracterizan por blandura, flexibilidad y resistencia a la decoloración por exposición a la luz ultravioleta, resistencia a los fluidos hidrocarbúricos clorinados de lavado en seco y resistencia al lavado en general. Debido a la blandura y flexibilidad y buenas calidades de caída que presentan, en general, los productos fabricados según la presente invención, están particularmente bien adaptados para usarse en prendas de vestir en donde la porosidad, especialmente al vapor húmedo y la mano y tacto blando o suave, hacen los productos ventajosos cuando puede existir contacto con la piel del usuario. En general los productos son totalmente estables dimensionalmente y tienen buena elasticidad y propiedades de retención de la forma. Los productos pueden utilizarse no solo en prendas sino como artículos de almoha-



402701

- dillado y de absorción de humedad, tales como baberos, pañales y similares. Son también útiles como materiales aislantes del calor y del sonido, y como medios de filtración, tanto para líquidos como para gases. Pueden laminarse con papel, géneros textiles o cuero, para modificar una o ambas superficies de los últimos materiales. Pueden adherirse a películas de celofán, polietileno, sarán, polietilen-glicol-tereftalato (Mylar), o láminas metálicas, tales como aluminio, para mejorar la resistencia al desgarramiento de tales películas y hojas, para hacer las últimas más dóciles al respunteado y para modificar otras características incluyendo la resistencia, la dureza, el entiesamiento, la apariencia y la mano. - - - - -
- 5.
  - 10.

Artículos Celulares

- 15. Puede emplearse cualquiera de los medios convencionales para producir artículos espumosos, bien sea de estructura celular abierta o cerrada, a partir de tales materiales poliméricos. Por ejemplo, el polímero vinílico o acrílico polimerizado a partir de una mezcla polimérica que comprende desde 0,5 a 8 por ciento en peso de una 2-( $\omega$ -alquenil)-guanamina con un reactivo polifuncional, con o sin un catalizador para efectuar el enlazamiento transversal, y con o sin un plastificador, puede introducirse en una cámara en donde puede someterse a un gas bajo presión y calor para fundir o coalescer el material polimérico formador de la película. Por liberación sorpresiva del gas, la masa fragua en un producto similar a la esponja de células abiertas. - - - - -
- 20.
- 25.



402701

- Otro procedimiento supone la mezcla de sustancias generadoras de gases y el material polimérico y someter luego la mezcla que puede contener también un plastificador para el material polimérico, si se desea, a las condiciones que liberan el gas, tales como calor, cambio de pH bien sea hacia el lado ácido o hacia el alcalino, y así por el estilo. Ejemplos de sustancias generadoras de gases incluyen el bicarbonato de sodio, de potasio, calcio, bismuto y otros metales, oxalatos y formatos metálicos, tales como oxalato de calcio y formato de sodio, y compuestos diazo tales como amino-diazo-benceno. Otros agentes sopladores útiles son los compuestos de amonio tales como carbonato de amonio, bicarbonato de amonio, benzoato de amonio, nitrato de amonio, y sulfito de amonio, las sales del ácido nítrico y nitroso, tales como nitrato de calcio, nitrato de bario, y varios carbamatos metálicos. Otros son la difenil-4-4'-di(sulfonil-azida) y ciertos nitratos t-alquil-inferior-amónicos, tales como t-butilo, t-octilo, t-amilo, y t-tonil-amonio-nitrato. - - -
5. que liberan el gas, tales como calor, cambio de pH bien sea hacia el lado ácido o hacia el alcalino, y así por el estilo. Ejemplos de sustancias generadoras de gases incluyen el bicarbonato de sodio, de potasio, calcio, bismuto y otros metales, oxalatos y formatos metálicos, tales como oxalato de
10. calcio y formato de sodio, y compuestos diazo tales como amino-diazo-benceno. Otros agentes sopladores útiles son los compuestos de amonio tales como carbonato de amonio, bicarbonato de amonio, benzoato de amonio, nitrato de amonio, y sulfito de amonio, las sales del ácido nítrico y nitroso, tales
15. como nitrato de calcio, nitrato de bario, y varios carbamatos metálicos. Otros son la difenil-4-4'-di(sulfonil-azida) y ciertos nitratos t-alquil-inferior-amónicos, tales como t-butilo, t-octilo, t-amilo, y t-tonil-amonio-nitrato. - - -

- Otro procedimiento consiste en mezclar el material polimérico con o sin un reactivo polifuncional, con o sin un catalizador para efectuar el enlazamiento transversal, y con o sin un plastificador para el material polimérico, y un sólido sub-dividido o granulado que sea soluble en un solvente que no ataque el material polimérico. La mayor parte de los sólidos solubles en agua se usan ventajosamente, tales como la sal común, el azúcar o el sulfato sódico, que son fácilmente solubles en agua. La mezcla contiene una proporción suficientemente grande del sólido soluble, para proporcionar
20. polimérico con o sin un reactivo polifuncional, con o sin un catalizador para efectuar el enlazamiento transversal, y con o sin un plastificador para el material polimérico, y un sólido sub-dividido o granulado que sea soluble en un solvente que no ataque el material polimérico. La mayor parte de los
25. sólidos solubles en agua se usan ventajosamente, tales como la sal común, el azúcar o el sulfato sódico, que son fácilmente solubles en agua. La mezcla contiene una proporción suficientemente grande del sólido soluble, para proporcionar



402701

celdas intercomunicadas por disolución del sólido después de la coalescencia y gelificación, o fraguado del material polimérico, tal como por calor. - - - - -

- Un procedimiento preferido supone el espumado del
5. material polimérico por medio de agentes humectantes apropiados, con agitación de tal masa espumada y gelificación o fraguado de la mezcla espumada en condición espumada, mientras se expone a la atmósfera. Agentes apropiados de espumado incluyen dialquil-sulfosuccinatos de metal alcalino, en los
  10. cuales cada grupo alquilo tiene entre cuatro y veinte y cuatro átomos de carbono. Los dibutil-dihexil y dioctil sulfosuccinatos de sodio, y los octadecil-sulfosuccinatos disódicos, y el octadecilsulfosuccinato disódico, son apropiados para usarse en la producción de espumas de baja densidad.
  15. Otro grupo satisfactorio de agentes aumentadores del espumado son los alquilaril-sulfatos de metal alcalino, y los sulfonatos en los cuales hay presente un grupo alquilo que tenga desde cuatro a treinta átomos de carbono. Ejemplos de este grupo son el dodecil-bencen-sulfonato sódico, el octil-
  20. -naftalen-sulfonato sódico, el dodecil-bencen-sulfonato de etanolamina, el monobutil-fenil-fenol-monosulfonato sódico, el monobutil-bifenil-sulfonato sódico, y la sal sódica del éster sulfatado del ácido octoico, y el naftol. Los alcoholes alquilaril-poliéter y los sulfonatos alquilaril-poliéter,
  25. en los cuales el grupo alquilo tiene desde ocho a veinte y cuatro átomos de carbono pueden usarse. Ejemplos de este grupo son el producto de condensación del octadecil-fenol/óxido de etileno, y el polímero de tal producto, la sal sódica del

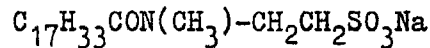


- dodecil-fenol-etilen-óxido-sulfato, y la sal sódica del dodecil-fenol-etilen-óxido-sulfato. La manufactura de los miembros de este grupo de compuestos se expone en detalle en las patentes estadounidenses Nos. 2.454.541, -2, -3, -4. Los jabones de metales alcalino, y de aminas, de los ácidos grasos que tengan desde doce a veinte y cuatro átomos de carbono, pueden emplearse para preparar la composición. Ejemplos de tales jabones son el estearato sódico, el oleato de potasio, el trietanol-amina, el palmitato, el aminoetanolamina-oleato, y el laurato de amonio. Los ésteres de sorbitán, de ácidos que tengan desde doce a veinte y cuatro átomos de carbono, son apropiados como agentes activos de superficie. Ejemplos de los mismos, son el monolaurato de sorbitán y el trioleato de sorbitán. Otro grupo de agentes que incrementan la espuma, incluyen los polioxilalquilen-ésteres de sorbitán de ácidos que contengan de doce a veinte y cuatro átomos de carbono. Ejemplos de estos compuestos son el polioxietilen-sorbitán monolaurato, el polioxietilen-sorbitán tri-estearato, el polioxietilen-sorbitán monolaurato, y el polioxietilen-sorbitol pentaoleato. Los compuestos de haluro de amonio alquil- y alcaril-cuaternarios, en los cuales al menos un grupo alquilo del primero tienen desde ocho a veinte y cuatro átomos de carbono, y al menos un grupo alcarilo en los últimos, totalizan desde ocho a veinte y cuatro átomos de carbono, son apropiados para usarse en la composición. Ejemplos de tales compuestos de amonio cuaternario son el cetil-dimetil-bencil-cloruro de amonio, el octadecil-dimetil-bencil-cloruro de amonio, el octadecanol-9-dimetil-etil-bromuro de amonio, y el di-isobutil-fenoxietoxi-etil-dimetil-bencilo-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

402701



- cloruro de amonio. Otro grupo excelente de agente espumoso incluye los alquil-sulfatos y sulfonatos en los cuales los grupos alquilo tienen desde ocho a treinta átomos de carbono. Ejemplos de los mismos son el lauril-sulfato sódico, el octadecanol-sulfato sódico, el octil-alcohol sulfato potásico, el metanol-lauril-sulfonato, y el sulfonato sódico de petróleo. Las aminas y aminas sulfatadas y sulfonadas, en las cuales hay al menos un grupo alquilo que tenga ocho a veinte y cuatro átomos de carbono, se han empleado con éxito. Ejemplos de este grupo son el oleato-sulfato de trietanolamina, la sal butil-amínica del ácido dodecil-bencen-sulfónico, y la sal sódica del producto sulfonado de reacción del cloruro de oleilo y el metil taurina que tiene la fórmula - - - - -
- 5.
- 10.



15. En una realización general del procedimiento preferido ya descrito, el material polimérico está en la forma de una dispersión acuosa, (esto es, en látex), obtenido por polimerización en emulsión, y tiene una concentración de sólidos de cerca de 35 a cerca de 60%, preferiblemente de 45 a
20. 55% en la etapa de espumado. Si la dispersión se prepara usando emulsificadores que tengan buenas capacidades de espuma o espumado bajo agitación, puede no haber necesidad de añadir agentes adicionales de espumado. Sin embargo, es deseable frecuentemente añadir un agente espumante, tal como
25. cualquiera de los mencionados antes. La cantidad total de agente espumante presente en la composición, puede ser desde cerca de 0,5 a 10% en peso, basado sobre el peso del políme-

402701



ro de adición en la composición, aunque para la mayoría de los casos, la escala preferida es generalmente desde cerca de 1 a 3%. - - - - -

5. En vez de introducir aire para espumar o soplar, otros gases inertes tales como el dióxido de carbono, el nitrógeno, los óxidos de nitrógeno, el helio y similares, pueden también usarse. - - - - -

10. La composición que ha de espumarse en la manera preferida, puede incluir también un espesador, el cual es un coloide polimérico hidrofílico, en una cantidad de hasta cerca del 6% en peso, basado sobre el peso de la porción líquida de la composición. El material polimérico por sí mismo, puede contener grupos hidrofílicos, tales como carboxilo o hidroxilos, en cantidad suficiente para modificar así la reología del látex, pudiendo ser innecesaria la adición de un espesador separado. Sin embargo, el caso general es que la duración o estabilidad de la condición espumosa al cesar la agitación, se mejora por la adición de un espesador separado en una cantidad de cerca de 0,05 a 2% en peso de la porción acuosa de la composición. Adicionalmente, el reactivo polifuncional puede tener cualidades que sirvan para espesar la composición y estabilizar la condición espumosa al cesar la agitación. Esto es particularmente cierto de los condensados de formaldehído, tales como una 4-pentoguanamina, urea, o me  
15. lamina, que se han condensado parcialmente a una condición que se acerca, pero no alcanza el límite de la solubilidad en agua. El uso de una pluralidad de agentes espumantes es  
20.  
25.

402701



1972

- en muchos casos un expediente efectivo para reforzar la estabilidad de la espuma o su durabilidad al cesar la agitación. Frecuentemente, se ha encontrado que el empleo de un agente espumante que tenga solo moderadas capacidades espumantes,
5. en combinación con otro agente espumante más altamente efectivo, en proporciones relativas apropiadas, sirve para reforzar la estabilidad de la espuma, sin disminuir apreciablemente la capacidad espumante del agente más eficaz en la mezcla. Tales mezclas pueden consistir en dos o más agentes diferentes del mismo carácter iónico; esto es, aniónico, catiónico o no-iónico, o puede consistir en dos o más agentes diferentes, de naturaleza iónica distinta; por ejemplo, una mezcla de al menos un agente espumante que tenga una naturaleza no-iónica, con al menos uno que tenga una naturaleza aniónica o con otro que tenga una naturaleza catiónica, o en algunos casos, con un agente aniónico y otro de naturaleza catiónica. - - - - -
- 10.
- 15.

- En el procedimiento preferido, la dispersión acuosa del polímero y del agente o agentes espumantes, con o sin reactivo polifuncional separado, y con o sin un espesador, que tenga una concentración de sólidos de cerca de 35 a 50% en peso, se coloca en un recipiente apropiado que tenga espacio adecuado para la espuma que ha de producirse bajo las condiciones que favorecen la reacción para enlazar transversalmente el polímero. Las condiciones incluyen una temperatura tan baja como la temperatura ambiente, o aún más baja. La masa puede calentarse para facilitar el enlazamiento transversal consigo misma, o con ciertos enlazadores transversales
- 20.
- 25.



402701

15

- externos, o lograr eficiencia con ciertos estabilizadores de espumado. El grado de calentamiento deberá ser corto, en relación con el que produce la degradación del polímero. La composición se agita vigorosamente para desarrollar la condición espumada. La temperatura puede determinarse previamente antes o después, o simultáneamente con la iniciación de la agitación. Si el material polimérico o mezcla del mismo con el reactivo polifuncional reacciona para formar enlazamiento transversal y fraguar el material simplemente al calentarse,
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- la agitación debe iniciarse lo suficientemente temprano en el proceso, para asegurar el desarrollo total de la condición espumante deseada, antes de que el calor fragüe o cure el material hasta una condición intratable. La agitación se detiene cuando la extensión predeterminada del espumado se alcanza, y se continua el calentamiento para fraguar el material en la condición espumosa así obtenida. Si se desea, puede agitarse un catalizador para la reacción del polímero y/o el reactivo funcional, dentro de la masa espumada, poco antes de detener la agitación. Después de que la agitación se ha detenido, el material espumoso puede dejarse fraguar en el recipiente en el cual se ha formado, habiéndose removido el dispositivo de agitación, o puede verterse sobre un substrato que ha de recubrirse con el material espumado, completándose el curado después del vertido, como por calentamiento dentro, o aplicado, al substrato, o por almacenamiento prolongado en la atmósfera ambiental. El substrato al cual se aplica así la espuma puede servir como un soporte permanente, como en la formación de artículos laminados del cual al menos una capa es la espuma, o el substrato puede simple-



402701

mente servir como un soporte temporal en la producción de láminas auto-sustentadas, o bloques del material espumado, que se desprenden del substrato antes de haberse fraguado o curado adecuadamente. - - - - -

- 5. El producto puede ser del tipo de celda cerrada, o del de celda abierta, o del tipo de celdas intercomunicadas, dependiendo del método empleado para manufacturar el producto. Naturalmente, en los productos del tipo de celdas cerradas, puede haber presente un número apreciable de celdas
- 10. abiertas, y lo inverso es cierto en el caso del producto espumado de celdas abiertas. Ambos tipos son útiles, aunque para algunos fines un tipo puede ser más apropiado que el otro. Por ejemplo el tipo de celda cerrada se prefiere generalmente para fines de aislamiento, y cuando es flexible, para acolchonamiento. Por otra parte, el tipo de celda abierta
- 15. se prefiere para usarse cuando se destina a la absorción de un líquido o la adsorción de un gas. Por ejemplo, el tipo flexible de celdas intercomunicantes, de productos, es muy útil para fines de limpieza y restregado y para el aislamiento
- 20. de prendas de vestir. - - - - -

Independientemente del método a que se acuda para formar el producto espumoso, puede estar presente un plastificador para el material polimérico, particularmente si el polímero es incapaz de formar una película continua a las

- 25. temperaturas más altas usadas en la operación de conformación de la espuma. En tal caso, se incluye plastificador suficiente en la composición, para asegurar la coalescencia



402701

apropiada o fusión del material polimérico durante la operación. En muchos casos, no se necesita ni desea ningún plastificador, pero cuando se usa, puede estar presente en una cantidad de hasta cerca del 60% en peso del material polimérico. Los plastificadores convencionales para el tipo particular de material polimérico, pueden usarse, y pueden ser del tipo de peso molecular bajo más comunes, o pueden ser del tipo polimérico, tal como las resinas alquiflicas. - - - - -

Pueden incluirse dentro de la composición del material polimérico, antes de la operación de espumado, colorantes, pigmentos, materiales inertes de relleno, perfumes, cosméticos, drogas, antisépticos, bactericidas, detergentes, partículas resinosas de intercambio iónico, y otros materiales. Alternativamente, pueden incorporarse tales materiales en la composición durante o después de la operación de espumado. Tales coadyuvantes o aditivos pueden introducirse para varias finalidades, tales como incorporar un agente funcional adicional dentro del cuerpo de la masa celular, o para modificar las propiedades absorbentes de la misma. Por ejemplo, tales materiales hidrofilicos como las fibras o filamentos de algodón, los derivados de la alfa-celulosa provenientes de la pulpa de madera, y el rayón, bien sea derivado de la viscosa o de la celulosa cuproamónica, pueden introducirse para aumentar la suavidad y capacidad absorbente, o para aumentar la resistencia tensil de la matriz. El material de intercambio iónico puede servir como un depósito de nutrientes para las plantas. - - - - -

402701



- Los productos espumados pueden manufacturarse en la forma final que se desee: alternativamente, pueden formarse en masas mayores y cortarse luego hasta el tamaño y forma deseadas. La formación puede efectuarse en moldes estacionarios o continuos tal como por exturbado para formar vari-  
5. llas, tubos o lajas. Puede fundirse sobre varios substratos para formar productos laminados o productos recubiertos. Los productos celulares de la presente invención pueden tener una amplia gama de densidades, partiendo de una densidad tan  
10. baja como 1 libra por pie cúbico (16,02 kgrms/metro<sup>3</sup>). Los productos de baja densidad que tengan pesos de 1 a 15 libras por pie cúbico (16,02 a 240,3 kgrms/metro<sup>3</sup>) y preferiblemente desde 2 a 4 libras por pie cúbico (32,04 a 64,08 kgrms/metro<sup>3</sup>), son extremadamente deseables. En otros términos, la  
15. escala de densidades puede expresarse en términos de espacios vacíos en la masa. Así, los productos pueden comprender desde 5% a 98% de espacios vacíos o volumen, y preferiblemente tener al menos 50% de espacios vacíos. - - - - -

- Los productos celulares pueden emplearse como artículos tirables, o desechables, los cuales se botan después de cumplir una finalidad. Los productos celulares fabricados según la presente invención son útiles como vendajes quirúrgicos, servilletas sanitarias, tapones y almohadillas catameniales. Sirven también como almohadillas desodorantes, aplicques para ropa y similares. Para todos estos usos que pueden denominarse genéricamente usos sanitarios pueden inicialmente conformarse en la forma apropiada o pueden cortarse hasta la forma de una masa más grande de los mismos. Los ligadores
- 20.
- 25.



402701

de la presente invención proporcionan un alto grado de absor-  
 bencia que se atribuye al componente (b). El uso de rellenos  
 de fibras celulósicas es también recomendable para aumentar  
 la suavidad y absorbencia. El producto puede emplearse como

5. un relleno en un vendaje quirúrgico, en almohadilla catame-  
 nial, o similar, en la cual se dispone dentro de una cubier-  
 ta o gaza, u otro material protector. Los productos espuma-  
 dos de esta invención pueden también usarse en brassieres,  
 como acolchonantes bajo género de tapizado, como material de

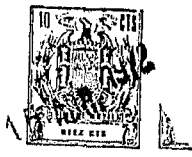
10. reforzamiento en tapicería, y bajo recubrimientos para pi-  
 sos. Los productos celulares de la presente invención, pue-  
 den formarse en láminas delgadas que pueden confeccionarse  
 en forma apropiada para servir como recubrimientos de ropa,  
 particularmente para fines de protección del cuerpo del usua

15. rio contra la exposición a gases o vapores tóxicos que pueden  
 estar presentes en el aire en situaciones de emergencia, ta-  
 les como puede ocurrir a veces en las fábricas de productos  
 químicos, incendios o material de guerra químico. - - - - -

Los artículos similares a la esponja, de celda

20. abierta, de la presente invención, son extremadamente útiles  
 para fines de lavado y limpieza debido a su alta absorbencia  
 y debido al hecho de que a pesar de repetidos empapados y se-  
 cados, esta calidad de absorbencia permanece indefinidamen-  
 te. - - - - -

25. Para ayudar a los expertos en el arte a practicar  
 la presente invención, se sugieren los siguientes modos de  
 operación por vía de ilustración solamente, estando las par-



402701

tes y porcentajes dadas en peso y las temperaturas en grados centígrados a menos que específicamente se anote otra cosa.

En los siguientes ejemplos, los ensayos usados con géneros no tejidos, son como sigue: - - - - -

5. a) Ensayo sobre Absorbencia

Una muestra del género no tejido (4 pgds x 4 pgds) (10,16 x 10,16 cmtros) se dobla dos veces para dar un cuadro de 2 pgds x 2 pgds (5,08 x 5,05 cmtros), el cual se pasa entonces entre rodillos de acero a 60 lbs/pgda<sup>2</sup> (4,22 kgrms /cmtro<sup>2</sup>). Se une un gancho de papel para pesar la muestra, la cual se coloca entonces encima de un baño de agua en un matraz, a temperatura ambiente. El tiempo requerido por el género no tejido para saturarse, se registra como el tiempo de "re-humedecido", y el tiempo requerido para que la muestra se hunda hasta el fondo del matraz se registra como el tiempo de "hundido". - - - - -

15. b) Ensayo a la Resistencia Tensil

Una banda de cada género no tejido de 1 pgda x 4 pgda (2,54 x 10,16 cmtros) se corta en la dirección transversal de la máquina, se empapa con agua, percloroetileno (PCE) o isopropanol (IPA) (ambos a la temperatura ambiente), durante 30 minutos, y con los extremos de la banda asegurados a las mandíbulas de una máquina tensil de ensayo, se estira hasta romperse. - - - - -



c) Lavado

402701

- Se lavan porciones del género no tejido (10 pgds x 10 pgds) (25,4 x 25,4 cmtros) en una máquina convencional ca sera de lavado en seco, usando toallas de géneros como lastre y 1/4 de taza del detergente comercial Tide, en 16 galones (60,48 ltrs) de agua, a 140°F (60°C), usando un ciclo de 34 minutos (14 minutos de lavado, 2 minutos de enjuague, 2 minutos de rotación). - - - - -
- 5.

d) Ensayo de la Rata (o Régimen) de Enjuagade

10. Se usó una pieza de 4 pgs x 4 pgds (10,16 x 10,16 cmtros) de algodón ligado (cerca de 8 onzas/yarda<sup>2</sup>) (304 grms/metro<sup>2</sup>) para enjuagar hasta 2 ml. de agua derramada sobre una superficie de acero inoxidable. La capacidad de la muestra para enjuagar el agua se registra en una escala de 1 a 5 usando el grado de plenitud del enjuague, ya sea que se dejara una película de agua, o fuesen gotas de agua formadas sobre la superficie, como criterio. Una toalla de género estaría en la escala 1, esto es, la mejor, algodón sin ligar 1-2, y si el agua no se recoge en absoluto sino que se desparra en una película delgada, la escala es 5. - - - - -
- 15.
- 20.

- 1) Se calienta una solución de 180 partes de vinil-sulfonato sódico (SVS) en 5049 partes de agua des-ionizada, a 80°C. Se añade una solución de 31,5 partes de persulfato sódico en 148,5 partes de agua. Durante un período de 150,160 minutos, mientras la temperatura de la mezcla de
- 25.

402701



reacción se mantiene a  $81 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ., se añade la siguiente mezcla emulsificada: - - - - -

- 5. Agua des-ionizada 3,215,7 partes
- Sulfosuccinato Dicaprílico (Sal Na) (60% en mezcla 50:50 de agua e isopropanol) 150,3 partes
- Acrilamida Metilolada Solución (50%) 360,0 partes
- Acrilato de Etilo (EA) 8,640,0 partes

10. Nota: La acrilamida metilolada es esencialmente una mezcla de N-metilolacrilamida y acrilamida en una relación de cerca de 1:1.

Al final de la adición, la mezcla se calienta a cerca de  $85^{\circ}\text{C}$ ., para completar la polimerización. Puede añadirse iniciador adicional para completar la polimerización si fuera necesario. El producto se enfría, se filtra para remover pequeñas cantidades de coágulos, si hay algo, y se empaqueta. El producto es una dispersión blanca-lechosa, de un copolímero de 96% de etil-acrilato, 2% de vinil-sulfonato sódico, y cerca de 1,2% de N-metilol-acrilamida, y cerca de 0,8% de acrilamida, con las propiedades siguientes: - - - - -

- 15. % T.S. 50,0  $\pm$  0,5
- Viscosidad 200  $\pm$  100 cps
- 20. pH 2,6  $\pm$  0,3

25. 2) a) Un maso no tejido de viscosa, que pesa cerca de 0,5 onzas/yarda<sup>2</sup> (19 grms/metro<sup>2</sup>) se empapa (una inmersión)



402701

5. en un baño que contenga 15% de sólidos poliméricos (obtenidos por dilución de la dispersión hecha en 1)), y 0,5% de  $NH_4Cl$  como catalizador, y se exprime entre rodillos mantenidos con una presión de aire de 30 libras/pgda<sup>2</sup> (2,11 kgrms/cm<sup>2</sup>) (una mordida) para dar aproximadamente 150% de recuperado húmedo. Los entramados saturados se secan al aire, y se curan luego durante 3 minutos a 300°F (149°C) en una estufa de laboratorio. Estos entramados se evaluaron para absorberencia y resistencia tensil, mediante los ensayos descritos en c) y d) antes. - - - - -

15. b) Piezas de algodón del tipo usado en cirugía se empapan también (una inmersión y una mordida) a través del mismo baño, se secan al aire, y se curan 3 minutos a 300°F (149°C), y se usan para evaluar la capacidad de enjuagado del agua derramada. - - - - -

20. 3) Se repite el procedimiento 1) excepto que se usaron 540 partes de vinil-sulfonato sódico y 8187 partes de etil-acrilato y se reemplazó el sulfosuccinato dicaprílico al 60% con 60 partes de lauril-sulfato sódico. El látex resultante es una dispersión acuosa de aproximadamente 51% de sólidos, de un copolímero de 95% EA, 3% SVS, y cerca de 1% de cada uno de los compuestos acrilamida y metolacrilamida.

25. 4) Se repitió el Procedimiento 3) excepto que el SVS se omitió, la cantidad de acrilamida metilolada al 50% se elevó a 720 partes, y la cantidad de EA se aumentó a 8540 partes. La dispersión resultante de aproximadamente 51%



402701

de sólidos, contenía un copolímero de 96% EA, cerca de 2% de N-metilolacrilamida, y 2% de acrilamida. - - - - -

5) Se añade a la dispersión obtenida en 4), cerca de 5 partes, por 100 partes de la dispersión, de la sal sódica del sulfosuccinato dicaprílico. - - - - -

6) Se repite el Procedimiento 3), excepto que el SVS se omite, la cantidad de EA se cambia a 8410 partes, la cantidad de acrilamida metilolada al 50% se dobla a 720 partes, y se añaden 225 partes de ácido itacónico (IA). El polímero resultante es un copolímero de 93,5% EA, 2,5% IA, cerca del 2% de acrilamida, y cerca de 2% de N-metilolacrilamida.-

La Tabla I resume los resultados de los ensayos de absorbencia, a) sobre los géneros ligados hechos de acuerdo con el procedimiento 2) a) ó b) con los polímeros de los procedimientos 1), 3), 4), 5), y 6), antes y después de lavados una o más veces de acuerdo con el ensayo c) de lavado. Se anotan también la resistencia tensil en onzas por pulgada de ancho cuando se empapa en agua y percloroetileno (PCE). La Tabla muestra que 4), 5), y 6) que en efecto son los controles, carecen de la absorbencia y/o re-humectabilidad de los productos 1) y 3) hechos a partir del copolímero de la presente invención: - - - - -



402701



TABLA I

Polí- mero	Absorbencia (segundos)						Rata de En- juaga- do de Agua	Resistencia Tensil en húmedo			
	Inicial		Después 1 lavada		Después 10 lavadas			(Onzas/Pgda)		Grms/Ctro	
	Re-Hu mec.	Hun- dido	Re-Hu mec.	Hun- dido	Re-Hu mec.	Hun- dido		H <sub>2</sub> O	PCE	H <sub>2</sub> O	PCE
1)	<1	2	5	5	<1	4	1-2	5,5	4,8	61,4	53,6
3)	1	2	1	5	<1	3	1	6,0	9,6	67,0	107
4)	315	>600	>300	>300	>300	>300	5	8,3	7,1	92,7	79,3
5)	1	3	141	141	>300	>300	4	6,1	7,2	68,1	80,4
6)	395	>600	530	>600	-	-	5	6,8	9,2	75,9	103

Los polímeros de 4) y 5) son en efecto controles ya que carecen del compuesto b) en el copolímero, pero son similares por otros aspectos a los de 1) y 3) anteriores. El polímero de 6) muestra que el uso de ácido carboxílico más de bil, ácido itacónico, no puede producir las características de absorbencia y enjuagado de los copolímeros de la presente invención. - - - - -

7) El procedimiento 1) anterior, se usó para preparar una dispersión acuosa de un copolímero de 92% de EA, cerca de 1,6% de acrilamida, cerca de 2,4% de N-metilol-acrilamida, y 4% de la sal sódica del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. - - - - -

8) El procedimiento 1) se usó para preparar una dispersión acuosa de un copolímero de 92% (EA), cerca de 1% de acrilamida, y cerca del 1% de N-metilolacrilamida y 6% de la sal sódica del sulfoftalato del ácido metacriloxi-isopropilo. - - - - -



402701

9) El procedimiento 3) se usó para producir una dispersión acuosa de un copolímero de 89% EA, 4% de ácido itacónico, cerca de 2% de acrilamida, cerca de 2% de N-metilolacrilamida, y 3% del aducto de relación molar 1:1 de butilén-glicol-dimetacrilato, y bisulfito sódico. - - - - -

5.

10) Las dispersiones obtenidas en los procedimientos 7), 8), y 9) se usan para ligar un no tejido de rayón viscosa como en 2) a) anterior, y para ligar una pieza de algodón quirúrgico en 2) b) anterior, y luego los productos se ensayan con los resultados presentados en la Tabla II. En este ensayo, la resistencia tensil se determina en agua e isopropanol (IPA) en lugar de agua y percloroetileno. - - - - -

10.

TABLA II

Absorbencia (segundos)

<u>Polí- mero</u>	<u>Inicial</u>		<u>Después 1 lavada</u>		<u>Después 10 lavadas</u>		<u>Rata de En- jua- gue de Agua</u>	<u>Resistencia Tensil en húmedo</u>			
	<u>Re-Hu mec.</u>	<u>Hun- dido</u>	<u>Re-Hu mec.</u>	<u>Hun- dido</u>	<u>Re-Hu mec.</u>	<u>Hun- dido</u>		<u>(Onzas/Pgda)</u>		<u>Grms/Ctro</u>	
								<u>H<sub>2</sub>O</u>	<u>PCE</u>	<u>H<sub>2</sub>O</u>	<u>PCE</u>
7)	<1	3	1	4	1	2	1-2	6,4	4,6	71,4	51,3
8)	<1	3	8	15	1	24	1-2	5,5	3,8	61,4	42,4
9)	<1	5	-	-	1	6	1-2	6,5	10,1	72,6	112

11) El procedimiento de 1) anterior, se repitió reemplazando el SVS con 180 partes de alfa-sulfoetil-acrilato sódico. Cuando la dispersión copolimérica resultante se usó para ligar un género no tejido o pieza de algodón quirúrgico de acuerdo con 2) a) y 2) b) anteriores, los resultados son similares a los obtenidos con el copolímero de 1) (véase Ta-

15.



402701

bla I). - - - - -

5. 12) El procedimiento de 1) anterior, se repitió reemplazando el SVS con 450 partes de alilsulfonato sódico. Cuando la dispersión copolimérica resultante se usó para ligar un género no tejido o una pieza de algodón quirúrgico, de acuerdo con 2) a) y 2) b) anteriores, los resultados son similares a los obtenidos con el copolímero de 1) (véase Tabla I). - - - - -

10. 13) El procedimiento 1) anterior, se repitió, excepto porque se omitió el SVS, se incluyen 320 partes de estireno-sulfonato de potasio (PSS) en la mezcla emulsificada, y el EA se reemplazó con 8500 partes de metil-acrilato (MA), dando por resultado una dispersión acuosa de un copolímero de cerca de 94,5% MA, cerca de 3,5% PSS, cerca de 1% de N-metilolacrilamida, y cerca de 1% de acrilamida. Cuando la dispersión copolimérica resultante se usó para ligar un género no tejido, o una pieza de algodón quirúrgico de acuerdo con 2) a) y 2) b) anteriores, los resultados son similares a los obtenidos con el copolímero de 1) (véase Tabla I). - - - - -

20. 14) Se repitió el procedimiento de 13) anterior, reemplazando el PSS con 550 partes de acriloxietil-sulfopropionato amónico (AESP) y el MA con una mezcla de 600 partes de acrilonitrilo (AN), 70 partes de ácido acrílico (AA), 4200 partes de MA y 3400 partes de EA, dando por resultado  
25. una dispersión acuosa de un copolímero de cerca de 6,1% de AESP, cerca de 6,7% AN, cerca de 0,8% AA, cerca de 1,0% de



402701

N-metilolacrilamida, cerca de 1,0% de acrilamida, cerca de 46,6% MA, y 37,8% de EA. Cuando el copolímero resultante disperso, se usó para ligar un género no tejido, o una pieza de algodón quirúrgico de acuerdo con 2) a) y 2) b) anteriores, los resultados eran similares a los obtenidos con el copolímero de 1) (véase Tabla I).

5.

15) El procedimiento de 13) anterior, se repitió reemplazando el PSS con 880 partes de acriloxietil-o-sulfobenzoato sódico (AESB), y la acrilamida metilolada con 800 partes de una solución acuosa al 50% de N-metilol-4-penteno guanamina (MPG), y el MA con 7720 partes de EA, dando por resultado una dispersión acuosa de un copolímero de cerca de 9,8% de AESB, 4,5% MPG, y 85,7% EA. Cuando la dispersión copolimérica resultante se usó para ligar un género no tejido o una pieza de algodón quirúrgico de acuerdo con 2) a) y 2) b) anteriores, los resultados fueron similares a los obtenidos con el copolímero 1) (véase Tabla I).

10.

15.

16) Se repitió el procedimiento 1) anterior, reemplazando el SVS con 660 partes de la sal sódica del 3,5-disulfotalato ácido acriloxietílico (AEDSP), la acrilamida metilolada con 260 partes de N-metilo-beta-ureidoetil-acrilato (MUA), y el EA con una mezcla de 7600 partes de EA y 480 partes de beta-hidroxietil-acrilato (HEMA), dando por resultado una dispersión acuosa de un copolímero de cerca de 7,3% de AEDSP, 2,9% de MUA, 5,3% de HEMA, y 84,5% de EA. Cuando la dispersión copolimérica resultante se usó para ligar un género no tejido o una pieza de algodón quirúrgico en consonan-

20.

25.

402701



cia con 2) a) y 2) b) anteriores, los resultados fueron simi-  
lares a los obtenidos con el copolímero de 1) (véase Tabla  
I). - - - - -

- 17) El procedimiento 1) anterior, se repitió reem-  
plazando el SVS con 810 partes de la sal sódica del 8-acrilo-  
xiocetil, 3,5-disulfoftalato ácido (AODP), la acrilamida meti-  
lolada con 360 partes de una solución acuosa que contenga 80  
partes de N-metilolmetacrilamida y 100 partes de N-metilol-  
-4-pentenamida (MPA), y el EA con una mezcla de 3600 partes  
de isopropilacrilato (IPA) y 4400 partes de MA, resultando  
en una dispersión acuosa de un copolímero de cerca de 9% de  
N-metilolmetacrilamida, cerca de 1,1% de MPA, 40% de IPA y  
49% MA. Cuando la dispersión copolimérica resultante se usó  
para ligar un género no tejido, o una pieza de algodón qui-  
rúrgico de acuerdo con 2) a) y 2) b) anteriores, los resulta-  
dos fueron similares a los obtenidos con el copolímero 1)  
(véase Tabla I). - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- 18) El procedimiento 1) anterior se repitió reem-  
plazando el SVS con 1000 partes de la sal amónica del acril-  
xi-toxi-etoxietil-4-sulfoftalato ácido (AE3EOSP), la acril-  
amida metilolada con 400 partes de una solución acuosa que  
contenía 50 partes de N-metilol-alilguanamina (AMG) y 150  
partes de N-metoximetil-4-pentenoguanamina (MOMPG) y el EA  
con una mezcla de 4600 partes de propil-acrilato (PA) y 3300  
partes de EA, dando por resultado una dispersión acuosa de  
un copolímero de cerca de 11% de A03EOSP, 0,5% MAG, 1,6%  
MOMPG, 50,5% PA y 36,4% de EA. Usando la dispersión poliméri
- 20.
- 25.

402701



ca resultante para ligar un género no tejido, o una pieza de algodón quirúrgico de acuerdo con 2) a) y 2) b) anteriores, los resultados son similares a los obtenidos con el copolímero de 1) (véase Tabla I). - - - - -

5. Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la producción de artículos espumados: - - - - -

- 19) Se coloca una mezcla de 100 partes por peso de una dispersión acuosa de un 50% de sólidos, del copolímero obtenido por polimerización en emulsión del procedimiento 1) anterior, 1,6 partes de un almidón oxietilado que contenga cerca de 4% de óxido de etileno combinado en él, 6,4 partes de una solución al 30% en agua de terc.-octilfenoxietoxietil-sulfonato sódico, y 3,2 partes de una solución al 70% en agua, de un terc.-octil-fenoxipolietoxietanol que contenga un promedio de cerca de 16 unidades oxietilénicas por molécula, en un recipiente abierto, y se bate mecánicamente hasta una condición espumada, con un agitador de alta velocidad, a cerca de 50°C. Cuando se agitan 4,8 partes de ácido clorhídrico al 10% (acuoso) en la masa espumada y se calienta continuamente hasta que una muestra de la masa espumosa recogida sobre una varilla de vidrio no fluya más por su propio peso cayendo del extremo de la varilla. Se detiene entonces la agitación y la masa espumosa se funde, parte sobre una película de tetrafluoroetileno (Teflon), y parte sobre un género de algodón, manteniéndose estos substratos en una posición horizontal durante el fundido. Los substratos recubiertos se secan entonces en una estufa a 150°C y luego se hornean me-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

402701



5. dia hora adicional a esta temperatura. La espuma fraguada se desprende fácilmente de la película de Teflon. Es totalmente elástica y tiene buena resistencia al desgarramiento, al lavado y a los solventes. Tiene buena resistencia en húmedo, es altamente absorbente, y es fácilmente re-humectable, de modo que es totalmente útil como una esponja para secar toda clase de superficies mojadas. El género de algodón laminado se liga bien y se resiste a la separación, teniendo el laminado espumoso un espesor de cerca de 3mm. Este laminado sirve muy bien para confeccionar una prenda de vestir interior aislada, que es muy tibia pero confortable, debido a sus cualidades de absorción de la humedad, y de su permeabilidad a la humedad. - - - - -

15. 20) Una mezcla de 100 partes en peso, del látex proveniente del proceso 3) y 55 partes de alúmina hidratada, se mezcla con 1,3 partes de ácido oxálico, 1 parte de urea y una mezcla de 1,7 partes de etilen-glicol-monoetil-éter, 1,7 partes de alcohol mirístico, 6-1 partes de una solución al 27% de solución acuosa de lauril-sulfato sódico y 1,4 partes de una solución al 70% en agua de un terc-octilfenoxietoxietanol que contenga un promedio de cerca de 40 unidades oxietileno por molécula. Se bate al aire la mezcla usando un mezclador ordinario de cocina (Accesorios de Cocina Modelo C), y se funde a una densidad de cerca de 0,40 gramos por centímetro cúbico sobre un género estampado de algodón, a un espesor de 0,125 pulgadas (0,32 centros). Se seca el producto resultante y se cura durante quince minutos a 150°C. - - - - -



402701

21) Se mezcla una mezcla de 100 partes por peso del látex de 4) anterior y 55 partes de alúmina hidratada, con 1,3 partes de ácido oxálico, 1 parte de urea y una mezcla de 1,7 partes de etilen-glicol-monoetil-éter, 1,7 partes de alcohol mirístico, 6,1 partes de una solución al 27% en agua de laurilsulfato sódico, y 1,4 partes de una solución al 70% en agua, de un terc-octil-fenoxipolietoxietanol, que contenga un promedio de cerca de 40 unidades oxietileno por molécula. Se bate aire dentro de la mezcla y la espuma se funde a una densidad de cerca de 0,40 gramos por centímetro cúbico sobre tela estampada de algodón, a un espesor de 0,125 pulgadas (0,32 cmtrs). - - - - -

El producto resultante se secó y curó durante quince minutos a 150°C. - - - - -

22) Una mezcla de 100 partes en peso del látex obtenido mediante el procedimiento 9) y 55 partes de alúmina hidratada, se mezcló con 1,3 partes de ácido oxálico, 1 parte de urea y una mezcla de 1,7 partes de etilen-glicol-monoetil-éter, 1,7 partes de alcohol mirístico, 6,1 partes de una solución al 27% de lauril-sulfato sódico, y 1,4 partes de una solución al 70% de agua de un terc-octilfenoxipolietoxietanol que contiene un promedio de cerca de 40 unidades de oxietileno por molécula. Se bate aire dentro de la mezcla usando un mezclador ordinario de cocina, y se funde a una densidad de cerca de 0,39 gramos por centímetro cúbico sobre una tela impresa de algodón, a un espesor de 0,125 pulgadas (0,32 centímetros). El producto resultante se secó y curó du



402701

rante 15 minutos a 150°C. - - - - -

23) Las espumas preparadas de acuerdo a los procedimientos 19), 20), 21) y 22), se evaluaron para absorbencia midiendo el tiempo requerido para absorber una gota de agua dentro de la espuma. Esta propiedad se mide también sometiendo las espumas a un ciclo de ensayo de lavado c), antes dichos. Los resultados se dan en la Tabla III. - - - - -

5.

TABLA III

<u>Polímero</u>	<u>Absorbencia (Segundos)</u>	
	<u>Inicial</u>	<u>Después 1 lavada</u>
19)	1	2
20)	1	2
21)	>300	>300
22)	1	8

24) Se obtienen masas similares a la esponja, durables al lavado de absorción comparable, cuando se repite el Procedimiento 20) excepto que el látex del Procedimiento 3) se reemplaza por un látex respectivo obtenido en cada uno de los siguientes procedimientos: - - - - -

10.

- a. Procedimiento 7).
- b. Procedimiento 8).
- 15. c. Procedimiento 11).
- d. Procedimiento 12).
- e. Procedimiento 13).

402701



- f. Procedimiento 14).
- g. Procedimiento 15).
- h. Procedimiento 16).
- i. Procedimiento 17).
- 5. j. Procedimiento 18).

25) Se repitió el Procedimiento 3), con la excepción de que el lauril-sulfato sódico se reemplazó con 150 partes de dioctil-sulfosuccinato sódico (60% en una mezcla 50:50 de agua e isopropanol). - - - - -

- 10. Una porción del látex resultante se usó para ligar un género no tejido y entretelas de algodón mediante el Procedimiento 2) a) y b), con resultados similares a los obtenidos con el polímero 3) como se muestra en la Tabla I. Otra porción del látex se convierte a un producto espumoso mediante el Procedimiento 20).
- 15. El laminado resultante es altamente absorbente y re-humectable, y es totalmente útil como un género de enjuague. - - - - -

- 20. 26) Se repitió el Procedimiento 1), con la excepción de que el SVS se reemplazó por 210 partes de ácido 2-acrilamido-2-metil-3-butanosulfónico y la solución de activación superficial se reemplazó con 130 partes de una solución al 50% en una mezcla 50:50 de agua e isopropanol, de la sal sódica del di-dodecil-sulfosuccinato. - - - - -

- 25. Una porción del látex resultante se usó para ligar un género no tejido y entretelas de algodón, mediante los

402701



Procedimientos 2) a) y b), con resultados similares a los ob-  
tenidos con el polímero 3), como se mostró en la Tabla I.  
Otra porción del látex se convierte a un producto espumado  
mediante el Procedimiento 20). El laminado resultante es al-  
5. tamente absorbente y re-humectable, y es muy útil como un gé-  
nero de enjuague. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

10. R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento para preparar un género no teji-  
do aglomerado, caracterizado por utilizar como aglomerante  
un copolímero de una mezcla de monómeros que comprende - -

15. a) de 0,2 a 10% en peso de por lo menos un mo-  
nómero alfa,beta-monoetilénicamente insaturado que contiene  
un grupo amino en el cual el átomo de nitrógeno está unido a  
un átomo de carbono de un anillo de 1,3,5-triacina, un grupo  
carboxilamida o un grupo ureído, estando substituido el áto-  
mo de nitrógeno de tal grupo amino, carboxilamido o ureído  
20. por un grupo metilol o metoximetilo, - - - - -

b) de 0,2 a 11% en peso de por lo menos un mo-  
nómero alfa,beta-monoetilénicamente insaturado, en forma de  
ácido o de sal, que tiene un grupo ácido que contiene azufre



402701



y que no contiene átomo de nitrógeno básico, y - - - - -

5. c) el resto hasta constituir 100% en peso de al menos otro monómero alfa,beta-monoetilénicamente insaturado que no contiene grupo ácido que contenga azufre o su sal ni átomo de nitrógeno básico, - - - - -

proveyéndose el copolímero en la tela no tejida en una cantidad de por lo menos 5% en peso basado en el peso de fibras de la tela. - - - - -

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero es un polímero de una mezcla de monómeros que comprende de 0,5 a 4% en peso de monómero (a) y de 0,5 a 8% en peso de monómero (b). - - - - -

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque las fibras de tela comprenden fibras de algodón y/o de rayón. - - - - -

4.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN GENERO NO TEJIDO AGLOMERADO". - - - - -

20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de sesenta y cuatro hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 15 ABR. 1972

P.A. M. CURELL SUÑOL

*M. Curell Suñol*

maf.

