

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO <b>445695</b>	(10) A1
(21)	FECHA DE PRESENTACION	
(22)		

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO 554.850	(32) FECHA 3-3-75	(33) PAIS U.S.A.
--	----------------------	---------------------

(37) FECHA DE PUBLICIDAD	(31) CLASIFICACION INTERNACIONAL E08F; C08J; A61L	(32) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(34) TITULO DE LA INVENCION  
"UN METODO PARA PRODUCIR UN SISTEMA DIFUSOR SOLIDO LIBERADOR DE VA-  
PORES MEJORADORES DEL OIOR DEL AIRE PROVISTO DE UNA MATRIZ POLIMERI  
CA"

(71) SOLICITANTE (ES)  
AIRWICK AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Clarastrasse 6 4002 BASLE (Suiza)

(72) INVENTOR (ES)  
Richard Charles Chromecek  
Donald J. Isoldi

(73) TITULAR (ES)  
AIRWICK AG

(74) REPRESENTANTE  
D. JAIME ISEBEN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un método para producir un sistema difusor sólido liberador de vapores de agentes mejoradores del olor del aire provistos de una matriz polimérica dura, cuyo método comprende una polimerización, en la que se introduce dicho agente antes de la etapa de formación de dicha matriz, y a los sistemas difusores (o evaporadores) con éste obtenidos.

Se conocen diversos métodos para producir estos sistemas. Así pues, por ejemplo, la patente francesa nº 1.176.992 concedida el 1 de diciembre de 1958, a Henri Gamard, describe la adición de un perfume a una resina del tipo que puede elaborarse en estado líquido o prepolimérico y que puede endurecerse mediante la acción de catalizadores apropiados. La mezcla del perfume tiene lugar antes de la introducción del catalizador endurecedor. En caso de que el perfume no sea de por sí compatible con la resina, éste puede adicionarse en forma de una solución o emulsión apropiada. Cuando el perfume se ha distribuido por completo en la resina se adiciona el catalizador y se deja que endurezca la mezcla. Luego se moltura para obtener un producto en forma de partículas conteniendo hasta el 60% en peso de perfume concentrado y el perfume se difundirá lentamente a la superficie de las partículas en polvo sin exudación o sinéresis y sin ningún cambio apreciable en la configuración o dimensiones de las partículas del producto.

En la patente británica nº 1.336.495 de CIBA-GEIGY AG., publicada el 7 de noviembre de 1973 (véase

- también la patente francesa correspondiente nº 2.120.634 publicada el 18 de agosto de 1972 y patente suiza núm. 560.510 publicada el 15 de abril de 1975) describe en los ejemplos 101 a 120 difusores refrescantes del aire que
5. comprende una solución sólida de un odorante líquido tal como acetato de terpenilo, acetato de "verdyl", citronelal, hexil-mandelato, dietil-acetamida y similares en un polímero macromolecular sólido tal como espuma de poliuretano rígida o flexible, espuma de latex o espuma de cloruro de polivinilo o cloruro de polivinilo plastificado,
  10. o copolímero de acetato de vinilo-cloruro de vinilo, o similares, cuyos sistemas contienen hasta el 75% de odorante basado en el peso total del difusor. Estos sistemas se producen disponiendo el material polimérico sólido
  15. sin impregnar, por ejemplo en forma de plancha, lámina, hoja, cinta o varilla y el odorante líquido en una bolsa o contenedor similar impermeable al vapor, sellando la bolsa y almacenándola a una temperatura de 20°C a 40°C durante un período de 7 a 50 días, después de lo cual el
  20. odorante líquido ha impregnado por completo el polímero, formando con éste la solución sólida antes citada.

- Se conoce también por el ejemplo 27 de la patente estadounidense nº 3.697.643, concedida el 10 de octubre de 1972 el producir un cuerpo en polvo liberador de
25. olor molturando el producto de reacción "hidrofílico" que comprende un polímero reticulado y obtenido por polimerización a 70°C con la ayuda de percarbonato isopropílico en calidad de catalizador de radical libre, de una mezcla de 20 partes de clorhidrol aluminico, en 100 par-

tes de agua, 10 partes de monómero de metacrilato hidroxietílico conteniendo alrededor del 1 al 25%, y, a lo sumo el 15%, de agente reticulante, especialmente dimetacrilato de etilenglicol siempre presente en el monómero técnico, y 1 parte de esencia de rosa o perfume similar (todas las partes se expresan en peso); el contenido de odorante acciende solo al 3,2% en peso calculado sobre el peso de la porción sólida del producto final.

5. La misma patente describe también mezclar el odorante líquido con un polvo poli-(2-hidroxietil-metacrilato)polimérico termoplástico, soluble en disolvente y acabado o similar, pero la relación polímero:odorante que se obtiene es relativamente baja.

10. La patente estadounidense nº 3.520.449 ilustra el atrapamiento de odorantes en jarabes de fraguado prepolimérico que luego pueden polimerizarse para formar espumas o polvos conteniendo el odorante. El odorante se libera del producto polimérico hidrofílico resultante intumesciendo el material con agua. Para este atrapamiento de odorantes "acuó-solubles" se han utilizado copolímeros de beta-hidroxietil-metacrilato y, por lo general, hidroxialquil-metacrilatos, con un comonómero solubilizante tal como el ácido metacrílico y similares (véase la patente estadounidense nº 3.576.760), iniciándose la liberación por contacto del polímero con agua. Los polímeros de este tipo están destinados a evitar la difusión de vapores del odorante atrapado, evitándo así su pérdida (véase la patente estadounidense nº 3.681.089) y no existe liberación sustancial de odorante de estos materiales exceptuando

15.

20.

25.

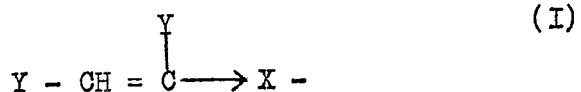


sea susceptible de atrapar mayores cantidades del agente antes citado que con los sistemas conocidos hasta ahora.

5. Un objeto del presente invento consiste también en proporcionar un sistema difusor que tiene las ventajosas propiedades antes descritas, en donde los componentes del sistema pueden adaptarse entre sí de modo que permitan la regulación de la velocidad liberadora del agente antes citado.

10. Otro objeto del invento consiste en proporcionar un sistema difusor provisto de, por lo menos, la misma capacidad de atrapamiento de odorante que el sistema descrito en la patente británica nº 1.336.495, o aún superior capacidad de atrapamiento de odorante, mientras que, al propio tiempo, permite la producción del sistema en un tiempo mucho más breve y con equipo de elaboración más simple.

20. El problema antes indicado se resuelve y los objetos citados se obtienen con un método del tipo inicialmente descrito que se caracteriza porque del 5 al 95% en peso de un reactivo monomérico que es
- (A) uno o varios monómeros que proporcionan polímeros hidrofóbicos olefínicamente poli-insaturados, que son rápidamente polimerizables y reticulables mediante polimerización radicalica, comprendiendo cada monómero por molécula, por lo menos dos grupos terminales de la fórmula
- 25.



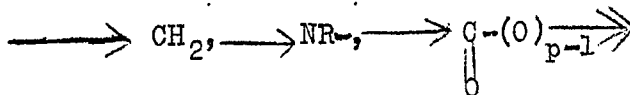
en la que

Y representa una de las agrupaciones

$$-(CH_2)_{m-1}-H \quad \text{y} \quad -(CH_2)_{n-1}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}}-O-R,$$

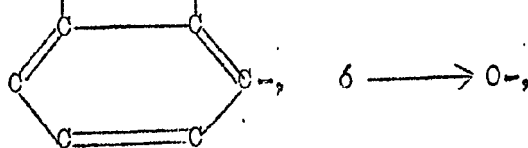
5. m y n representan, cada uno, 1 ó 2,

X representa uno de los miembros puente



en donde p es 1 ó 2,

10.



15.

en donde el enlace  $\longrightarrow$  se une a un átomo de carbono o a un átomo de nitrógeno, siendo este último, de preferencia, un amino-nitrógeno; y cuando X es el núcleo bencénico anterior, éste puede ser un miembro puente común de dos a tres grupos  $Y-\underset{\text{Y}}{\underset{\parallel}{C}}=C$  de la fórmula (I), y

20.

R representa un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico exento de obstaculización estérica frente a la polimerización;

25.

(B) uno, por lo menos, de los monómeros definidos en (A) y un monómero olefinicamente monoinsaturado que ofrece polímero hidrofóbico rápidamente copolimerizable con éste, en una relación % molar comprendida entre 7:93 y 93:7;

o bien

(C) un monómero tal como se ha definido en (A) y

un monómero olefinicamente monoinsaturado que ofrece polímero hidrofílico rápidamente copolimerizable con éste, en una relación % molar comprendida entre 50:50 y 95:5;

5. se polimeriza mediante polimerización radicálica, en presencia, en la mezcla reaccional, del 95 al 5% en peso de un agente mejorador del olor del aire, volátil y no acuoso, sustancialmente no copolimerizable con los monómeros antes citados dentro del tiempo requerido para formar dicha matriz polimérica dura (o sea, para completar la polimerización de dichos monómeros, por ejemplo con la ayuda de un catalizador de radical libre, presente en la mezcla reaccional, o con la ayuda de irradiación ultravioleta o un sistema redox), basándose el peso porcentual sobre el peso combinado de monómero y agente, con lo que
10. se obtiene una composición mecánicamente estable, exenta de sinéresis y resistente al calor y a la congelación de una red de polímero sustancialmente hidrofóbico e insoluble en disolvente con dicho agente mejorador del olor
15. del aire atrapado dentro de dicha red.
- 20.

El sistema difusor resultante está, de preferencia, exento de metales tales como el aluminio.

- Los sistemas difusores particularmente preferidos según el invento son los que comprenden en calidad de
25. redes poliméricas reticuladas las obtenidas de los monómeros definidos en la fórmula I libres de radicales uretánicos y/o en donde X representa uno de los miembros

puente  $\rightarrow \text{CH}_2$  y  $\rightarrow \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{(O) \text{---}} \\ \text{||} \\ \text{O} \end{array} \text{---}_{m-1}$ , en donde m tiene el sig

nificado antes indicado, solo o en una de las mezclas monoméricas definidas en (B) y (C).

5. Estos sistemas se distinguen por una resistencia mecánica muy satisfactoria. En los productos poliméricos conocidos impregnados con odorantes después de completada la polimerización, el odorante ejerce un efecto intumesciente sobre la estructura polimérica y, por consiguiente, resulta inferior la resistencia mecánica del sistema difusor resultante.

10. Ciertos términos utilizados en la descripción del invento tienen el significado siguiente:

15. (1) Por "agente mejorador del olor del aire" se entiende cualquier agente que refresque o mejore de cualquier otro modo el olor del aire en un espacio cerrado, o sea un agente para tratar el aire de modo que el sentido del olfato de una persona, que entre en dicho espacio, no se vea afectado de forma desagradable, sino que encuentre el aire del espacio "inodoro" o "fresco" o con olor agradable.

20. (2) Los agentes "sustancialmente no copolimerizables" utilizados en la etapa de polimerización del método según el invento son los odorantes poliinsaturados tales como geraniol, eugenol e ionona, que no sufren polimerización radicalica o la sufren muy lentamente, en particular a temperaturas de polimerización de 0 a 120°C no se produce prácticamente el encadenamiento del odorante.

25. La polimerización del eugenol se cita por Whitby y Katz en el Canadian Journal of Research Vol. IV, 1931, págs. 487, 491, 493 y por Chalmers, Journal of American Chemical Society, 56, 1934, págs. 912, 917 y 980. El euge

5. nol polimeriza extremadamente lento y sólo a temperaturas muy elevadas (238°C). Esto corresponde al fenómeno bien conocido de que los compuestos alílicos polimerizan con extrema dificultad y sólo a un bajo grado de polimerización, oscilando por lo general entre 6 y 10 moléculas. (Houben-Weyle, Vol. 14-1).

10. En el caso de una copolimerización de compuestos alílicos con las condiciones de reacción según el invento, por ejemplo 80°C, la copolimerización de los compuestos alílicos tiene lugar de forma extremadamente lenta y termina con una conversión del 1 al 10% en 7 a 14 días.

15. Se prefieren por tanto los monómeros definidos en (A) donde X en la fórmula I es un miembro puente distinto de  $-CH_2-$  con la excepción de los monómeros que contienen también por molécula dos o más átomos de nitrógeno funcionales, por ejemplo en el caso de los uretanos.

20. En el caso del geraniol, Prileschajev cita en Berichte 42, 4813, la reacción de benzoil-hidroperóxido con geraniol, ofreciendo monóxido o dióxido de geraniol. No se describe polimerización.

25. En Houben-Weyle, Vol 14-1 se encuentra que el isobutileno que tiene una estructura unitaria similar al geraniol no polimeriza a través de una polimerización radicalica, sino sólo catiónicamente. El geraniol con estructura similar no parece sufrir polimerización radicalica. Experimentos de atrapamiento de beta-ionona en los sistemas poliméricos según el invento a 80°C mediante una polimerización radicalica dieron hasta el 90% de ionona atrapada en un polímero constituido por bismetacrilato de

etilenglicol. Sin embargo, la beta-ionona no polimeriza bajo estas condiciones reaccionales.

Los odorantes apropiados para utilizarse en el método según el invento se definen, por consiguiente, como

5. "sustancialmente no copolimerizables", de conformidad con las explicaciones precedentes.

(3) Los monómeros "rápidamente polimerizables" y "rápidamente copolimerizables" aptos para utilizarse en el método según el invento son monómeros que polimerizan o copolimerizan en polimerización radicálica para formar la red de polímero dura e insoluble en disolvente que constituye la matriz del sistema difusor de conformidad con el invento, a

10. temperaturas moderadamente elevadas no superiores a 120°C, dentro de un tiempo relativamente breve, de hasta 4 horas, y a lo sumo dentro de 4 y no más de 5 días.

(4) La "polimerización radicálica" se entiende que se lleva a cabo, en el método de producir un sistema difusor de conformidad con el invento, con la ayuda de irradiación ultravioleta o, de preferencia, con la ayuda de un catalizador

15. de radical libre presente en la mezcla reaccional, o con ambos.

(5) Los contenidos de las diversas unidades monoméricas en las matrices poliméricas constitutivas de homo- y co-polímeros en los sistemas difusores de conformidad con el invento se expresan en % en moles para evitar la confusión

20. entre puntos reactivos, que significa, dobles enlaces de las moléculas, y las proporciones en peso. En % en moles, 10% en moles de bis-metacrilato de etilenglicol reticulante es equivalente al 10% molar de bismetacrilato de tetraetil

25.

entre puntos reactivos, que significa, dobles enlaces de las moléculas, y las proporciones en peso. En % en moles, 10% en moles de bis-metacrilato de etilenglicol reticulante es equivalente al 10% molar de bismetacrilato de tetraetil

entre puntos reactivos, que significa, dobles enlaces de las moléculas, y las proporciones en peso. En % en moles, 10% en moles de bis-metacrilato de etilenglicol reticulante es equivalente al 10% molar de bismetacrilato de tetraetil

entre puntos reactivos, que significa, dobles enlaces de las moléculas, y las proporciones en peso. En % en moles, 10% en moles de bis-metacrilato de etilenglicol reticulante es equivalente al 10% molar de bismetacrilato de tetraetil

entre puntos reactivos, que significa, dobles enlaces de las moléculas, y las proporciones en peso. En % en moles, 10% en moles de bis-metacrilato de etilenglicol reticulante es equivalente al 10% molar de bismetacrilato de tetraetil

entre puntos reactivos, que significa, dobles enlaces de las moléculas, y las proporciones en peso. En % en moles, 10% en moles de bis-metacrilato de etilenglicol reticulante es equivalente al 10% molar de bismetacrilato de tetraetil

- englicol en el caso de un reticulante di-insaturado, ó 6,6% en moles de un reticulante tri-insaturado, etc. De este modo puede estimarse también la eficacia de la reticulación.
5. (6) Los monómeros "que ofrecen polímero hidrofílico" en el significado de la definición de este invento son monómeros que cuando polimerizan solos ofrecen homopolímeros que son hidrofílicos, o sea, cuando se encuentran en el estado de un gel deshidratado absorben agua con intumescencia.
10. (7) Los monómeros "que ofrecen polímero hidrofóbico" son, por otra parte, los que cuando polimerizan solos proporcionan homopolímeros que son hidrofóbicos, o sea, no absorben agua. Sin embargo, estos polímeros pueden sufrir intumescencia con el agente mejorador del olor del aire no acuoso utilizado.
15. (8) Una red polimérica "insoluble en disolvente" es la que resulta prácticamente insoluble en cualquier disolvente, incluyendo el agua.
20. (9) Un polímero "exento de metal" dentro del significado de la definición del presente invento es un polímero, obtenido en presencia de coadyuvantes que contienen metal, por ejemplo coloides protectores, de los que se han eliminado prácticamente todos los iones metálicos residuales mediante técnicas de lavado convencionales utilizadas después de polimerización de radical libre.
25. (10) Los agentes mejoradores del olor del aire utilizados en el método según el invento deben ser "no acuosos", o sea, no deben introducirse en forma de soluciones acuosas o emulsiones acuosas.
- (11) Con la definición de agente mejorador del olor del

- aire "atrapado" en la matriz reticular del polímero, se entiende que el agente, cuya cantidad puede pesar mas de tres veces el peso de la matriz, puede quedar retenido dentro de la matriz por fuerzas físico-mecánicas por ejemplo, de adsorción capilar y/o oclusión así como difusión, o sea, formación de una solución sólida del agente en el polímero.
5. (12) Por "disolvente termodinámicamente bueno" y "disolvente termodinámicamente malo" se hace referencia a las propiedades termodinámicas de los agentes mejoradores del olor del aire volátiles, en particular perfumes, que se toman del libro de texto de P.J.Flory "Principles of Polymer Chemistry", capítulo VII, publicado por Cornell University Press 1953.

15. Debido a la interpretación relativamente complicada del parámetro  $\chi$  (Chi) puede decirse simplemente que un disolvente termodinámicamente bueno entumece el polímero en forma satisfactoria, mientras que un disolvente pobre lo entumece menos o nada. El parámetro  $\chi$  determina la cualidad termodinámica del disolvente para el polímero dado.
20. (13) Los "catalizadores de radical libre" apropiados para utilizarse en el método según el invento son, por ejemplo, peroctoato de tercibutilo, azoisobutironitrilo, peróxido de di-tercibutilo, perbenzoato de tercibutilo, hidroperóxido de tercibutilo o peróxido de benzoilo. El término anterior está destinado a cubrir también los sistemas redox que comprenden un compuesto peroxídico. Estos catalizadores y sistemas se exponen en el libro de texto de Puntigam y Völker, "Acryl - und Methacrylverbindungen" págs.162 y 163, publicado por Springer Verlag, Berlín, Alemania 1967.
- 25.

- (14) Los "estabilizadores de suspensión" utilizados en la forma de "polimerización de suspensión" para llevar a cabo el método del invento en la práctica, descrito a continuación, son especialmente: hidróxido magnésico, hidróxido aluminico y materiales orgánicos tales como polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico, carboximetilcelulosa y similares, (véase Huben-Weyle, "Methoden der organischen Chemie", vol. 14/1, págs. 133 y siguientes, especialmente 406-433)
- 5.
10. Con el procedimiento del presente invento, se obtiene una composición sólida liberadora del olor constituida esencialmente, por una red de polímero insoluble en disolvente y altamente reticulada y por el agente volátil mejorador del olor del aire, tal como un perfume, atrapado en el interior de dicha red.
15. Las composiciones pueden prepararse en forma diversa tal como de varillas, conos, tubos, cilindros, rosarios o similares, con o sin refuerzo. Las composiciones pueden contener uno o más agentes mejoradores del olor del aire de modo que se libere el olor deseado por la composición resultante. Asimismo, cuando una fragancia u olor deseado comprende una pluralidad de componentes, pueden atraparse componentes simples o sus sub-combinaciones en sistemas poliméricos distintos altamente reticulados y estos diversos sistemas diferentes pueden combinarse a continuación para formular la fragancia u olor final deseado.
- 20.
- 25.

Los agentes volátiles mejoradores del olor del aire aptos para utilizarse en el método según el invento

son aquellos que se describen en la pág. 5, línea 86 hasta la pág. 6, línea 19 de la patente británica 1.336.495 y en las págs. 2 a 5 de la patente francesa 1.590.898 concedida a Financière d'Investissement du Centre, S.A. París, Francia.

5.

De estos agentes, esencias o perfumes, también conocidos con la expresión técnica de "aromas" en la literatura americana de este campo y entre éstos especialmente los naturales están constituidos por una nota elevada, una nota media y una nota básica, tal como se indica mas adelante.

10.

Cuando el agente mejorador del olor del aire es un disolvente termodinámicamente bueno para el polímero, éste causa considerable intumescencia del componente polimérico y puede absorberse por éste en porcentajes elevados.

15.

Si bien componentes odorantes relativamente simples, tales como acetato de terpenilo o acetato de verdillo (4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-inden-6-il-acetato) pueden incorporarse a espumas poliuretánicas y especialmente a espumas de látex en cantidades del 50 al 75% del peso total del sistema polímero/odorante, esto no es posible en el caso de los perfumes, o sea, composiciones odorantes que tienen la nota fuerte antes citada, la nota media y la nota básica, cada una de las cuales está compuesta a su vez por un considerable número de compuestos. En efecto, los ejemplos 51 a 100 de la patente británica 1.336.495 muestran que aún en cloruro de polivinilo altamente plastificado la proporción de los compuestos odo-

20.

25.

rantes simples aquí indicada no excede del 45%. Cuando los perfumes deben ser atrapados por un polímero mediante intumescencia, formando una solución sólida, entonces la proporción del perfume que puede incorporarse se encuentra bien por debajo del 30% en peso.

5.

Una explicación para la capacidad relativamente baja del atrapamiento de un perfume en una matriz polimérica en comparación con la superior capacidad en el caso de un compuesto odorante individual tal como acetato de verdilo, en donde el odorante penetra en el polímero acabado a partir de una fase líquida odorante circundante,

10.

se considera que radica en que el perfume es un disolvente termodinámicamente pobre para el polímero utilizado y, por consiguiente, no produce un grado apropiado de intumescencia, por ejemplo en el poliuretano.

15.

Por consiguiente, otro objeto del presente invento consiste en proporcionar nuevos sistemas de polímero/perfume en donde el contenido de perfume es de, por lo menos, el 30% y hasta el 95%, basado en el peso combinado de la matriz polimérica y perfume y se incorpora sin fraccionación.

20.

Este objeto se obtiene, de conformidad con el invento, mediante un nuevo sistema difusor sólido liberador de agente mejorador del olor del aire producido con el método descrito anteriormente, cuyo sistema comprende:

25.

(alfa) una matriz que comprende un polímero constituido por unidades monoméricas de monómeros tal como se ha indicado en (A), (B) ó (C) anteriormente en

la relación molar % expuesta, cuya matriz es sustancialmente hidrofóbica y sin plastificar, y

5. (beta) un perfume (tal como se ha indicado anteriormente) atrapado en dicha matriz y que asciende del 30 al 95% del peso combinado de matriz y perfume y cuyo sistema es resistente al calor y a la congelación y está exento de sinéresis y exudación.

10. Cuando los perfumes antes citados tienen una nota elevada, o sea una parte altamente volátil, una nota media de volatilidad media y una parte de baja volatilidad, la nota de base, un perfume atrapado en el sistema polimérico del invento como una entidad, liberará la mayor parte de la nota elevada, luego la media y por último la nota de base. Para impedir esta fraccionación durante la evaporación de un perfume y, por consiguiente, el cambio del olor, los sistemas poliméricos según el invento ofrecen la posibilidad de regular la liberación.

15. Como ejemplo, los tres componentes antes citados de la fragancia pueden atraparse por separado en sistemas de diferentes relaciones de polímero de agente volátil. Así pues, cuando la porción altamente volátil queda atrapada en una proporción inferior, por ejemplo del 30 al 40%, esta fracción se evaporará con mayor lentitud, mientras que la nota de base puede ser atrapada con proporciones superiores (70-80%). El perfume sólido atrapado por separado: sistemas poliméricos que contienen las diversas fracciones de un perfume pueden mezclarse luego en proporciones ponderales adecuadas para obtener una evaporación mas uniforme de las fracciones con el fin de
- 20.
- 25.

proporcionar, combinadas entre sí, la fragancia deseada.

Para obtener la forma antes descrita de llevar a cabo el invento es deseable proporcionar sistemas de matriz de polímero/perfume en forma de partículas, por ejemplo en forma de gotas o perlas.

5.

Esto se logra, de conformidad con el invento, adicionando a una suspensión acuosa de un estabilizador de suspensión (tal como se ha definido anteriormente) uno, por lo menos, de los monómeros definidos en (A); o una mezcla de monómeros definida en (B) ó (C) anteriormente,

10.

junto con un perfume, con una relación ponderal monómero: perfume comprendida entre 5:95 y 70:30, ya sea con la adición de una cantidad efectiva de un catalizador de radical libre o con irradiación subsiguiente con luz ultravioleta y llevando a cabo polimerización radicálica a una temperatura comprendida entre 5 y 120°C, estando presente dicho estabilizador de suspensión en cantidad suficiente para actuar como un coloide protector para las perlas sólidas de polímero-perfume resultantes.

15.

20.

Luego las perlas resultantes se liberan del medio reaccional en forma convencional, por ejemplo mediante acidificación, filtración, lavado y secado.

Las nuevas perlas obtenidas con este método están constituidas por:

25.

(i) una matriz tal como se ha definido anteriormente en (alfa), y

(ii) un agente volátil mejorador del olor del aire sustancialmente no copolimerizable con el monómero o monómeros que constituyen dicha matriz.

estando comprendida la relación ponderal (i) a (ii) entre 5:95 y 95:5.

5. Las perlas así obtenidas tienen un diámetro medio de 0,01 a 3 mm. y más comúnmente tienen un tamaño comprendido entre alrededor de 0,1 y alrededor de 1,5 mm.

10. El agente volátil mejorador del olor del aire contenido en las perlas es, de preferencia, un perfume. En este caso se prefiere una relación ponderal (i) a (ii) comprendida entre 5:95 y 70:30. Más preferidas son aquellas perlas en donde la relación ponderal de (i) a (ii) está comprendida entre 10:90 y 30:70. Asimismo, en este caso, el agente volátil es, de preferencia, un perfume.

15. Además, el sistema difusor de conformidad con el invento ofrece diversos medios de regular la liberación, por ejemplo, modificando la estructura del copolímero (micro o macroporos) o la composición química del copolímero, según se explicará con mayor detalle a continuación.

20. Debido a que los sistemas poliméricos altamente reticulados del invento son aptos para una lenta liberación controlada del agente mejorador del olor del aire atrapado, las composiciones resultantes son particularmente útiles en calidad de agentes mejoradores del olor del aire para odorar o desodorar la atmósfera circundante de un espacio cerrado y pueden utilizarse como agentes domésticos del tratamiento del aire, en automóviles y otros vehículos a motor, en aeroplanos, vagones de ferrocarril o en espacios cerrados institucionales tales como habitaciones de hospitales, clases escolares, salas de juntas, gimnasios y similares. Estos agentes pueden ser desodorantes

25.

- que destruyan los malos olores, o bien odorantes, o sea perfumes, cuya fragancia cubre los malos olores y dé la impresión de "refrescamiento" del aire en el espacio cerrado. Los sistemas difusores para el tratamiento del aire de larga duración según el invento pueden utilizarse también en el tratamiento de piscinas, aparatos para el tratamiento del aire tales como humidificadores y acondicionadores del aire; pueden utilizarse en combinación con dispositivos domésticos tales como refrigeradores, limpiadores por vacío y aparatos de lavado, o pueden utilizarse en combinación con aparatos de aire caliente, vapor, agua caliente o eléctricos utilizados para calentar la atmósfera circundante.
- 5.
- 10.

- En los sistemas difusores del invento el agente odorante oscila entre la menor cantidad efectiva, por lo general del 5% en peso aproximadamente, y el 95% en peso de la composición total. Los artículos preparados con la polimerización de monómeros en presencia de mayores cantidades de odorantes tienden a adoptar forma de líquidos o geles mas o menos viscosos incoherentes, en vez de sólidos. Por lo general, la relación óptima entre polímero y agente mejorador del olor del aire está comprendida entre alrededor de 10/90 y alrededor de 80/20 partes en peso. Se prefieren, particularmente, los sistemas en donde dicha relación se encuentra por encima de 70:30, debido a su larga vida de servicio.
- 15.
- 20.
- 25.

Los sistemas poliméricos altamente reticulados del invento derivan su estructura reticular de la presencia en éstos de monómeros poliinsaturados. Sólo es necesaria,

- según el invento, una cantidad de agente reticulante suficiente para impartir insolubilidad en disolvente. Un copolímero que contenga aún sólo el 5% de un agente reticulante poliinsaturado se considera, por lo general, insoluble en disolvente y "altamente reticulado". Sin embargo, las composiciones del presente invento contienen mas del 5 y hasta el 100% en moles de uno o mas de estos agentes reticulante poliinsaturados, siendo el equilibrio, de existir, uno o mas monómeros mono-insaturados elegido para impartir propiedades deseadas a la retícula polimérica resultante. Por lo general, el grado de reticulación impartido por la presencia de, por lo menos, alrededor de 7% molar de un monómero reticulante poliinsaturado es deseable para producir la reticulación polimérica, pero se prefieren reticulados producidos con, por lo menos, el 20 o 30% molar, pero especialmente se prefiere el 50% molar o más.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los grupos insaturados presentes en la reticulación y en los monómeros monoinsaturados modificadores que pueden copolimerizarse con éstos, son, de preferencia, vinílicos o vinilidénicos; éstos también pueden ser de naturaleza alílica cuando no polimerizan con excesiva lentitud, o sea, en mas de 5 días. Los monómeros poliinsaturados de este tipo, particularmente preferidos, son los poliésteres poliinsaturados formados entre un alcohol polihidroxílico y un éster de ácido carboxílico alfa,beta-olefínicamente insaturado. Los ácidos preferidos son, por ejemplo, el ácido acrílico, metacrílico y el itacónico. Los alcoholes polihidroxílicos que tienen dos o mas grupos hidroxílicos son materias tales como polietil
- 20.
- 25.

- englicoles etilénicos, dietilénicos, trietilénicos, tetra etilénicos, pentaetilénicos y superiores con un peso molecular de hasta 5000 y, de preferencia, no superior; los polipropilenglicoles propilénicos, dipropilénicos y superiores con un peso molecular de hasta 5000 y, de preferencia no superiores; la glicerina, el trimetilpropano, el di-trimetilol-propano, el pentaeritritol, el hidroxibisfenol A, el dipentaeritritol, el propoxilato de trimetilol-propano, dioles o polioles de ciclohexano, sorbitol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butan-diol, 1,6-hexan-diol, bisfenol A, tris-(2-hidroxietil)isocianurato, sacarosa, glucosa y similares. Los componentes polialcohólicos preferidos en estos poliésteres poliinsaturados incluyen los formados a partir de alfa-omega-dioles, incluyendo alquilendioles y polialquilen-éter-dioles.

- Otra clase preferida de monómeros poliinsaturados útiles para la preparación de la reticulación polimérica de los sistemas de conformidad con el presente invento son los compuestos polivinílicos alifáticos y aromáticos, incluyendo los hidrocarburos polivinílicos, los éteres polivinílicos de todos los polialcoholes antes citados y los ésteres polivinílicos de ácidos policarboxílicos. Ejemplos típicos de estos materiales son el divinilbenceno; diviniltolueno; trivinilbenceno; divinilsulfona; diviniloximetano; el diéter de diviniletilenglicol de 1,5-oxi-3-oxapentano (divinildietileno); 3,9-divinil-espiro-bi-m-dioxano; 1,4-divinil-oxibutano; diviniltartrato; y divinilcitraconato.

Debe hacerse constar que los éteres polivinílicos

cos pueden reaccionar con ciertos componentes odorantes, por ejemplo, citral, con la formación de acetales, mediante reacciones de ciclización o similares. En estos casos la polimerización puede ser incompleta o puede no producirse. Por consiguiente, los agentes mejoradores del olor del aire deben ser prácticamente no copolimerizables con los monómeros definidos en (A) a (C) antes expuestos.

5.

Todavía otro grupo de monómeros polifuncionales de reticulación son los compuestos polialílicos, incluyendo los ésteres y éteres de alcohol alílico, como trialil-melamina, dialil-maleato, dialil-monoetilenglicol-citrato, dialil-itaconato, dialil-maleato, trialil-fosfito, el éster dialílico de ácido bencen-fosfórico, di- ó poli-alil-glucosa, di- ó poli-alil-sacarosa, di-alil-aconitato, dialil-fumarato y dialil-tartrato.

15.

Todavía otros compuestos que tienen, por lo menos, dos insaturaciones susceptibles de polimerización y reticulación son los compuestos alil-vinílicos tales como maleato de alil-vinilo, piruvato alílico, citrato vinil-alílico de etilenglicol, acrilato alílico y metacrilato alílico.

20.

Todavía otros compuestos polifuncionales que pueden utilizarse en calidad de agentes reticulantes según el presente invento son materiales de diversa estructura tales como el anhídrido de ácido metacrílico y diversos diacrilil- ó di-metacrilil-alfa,omega-diamino-alquilenos tales como N,N'-diacrilil-diamino-metano o N,N'-bis-(metacrilil-amino)-metano, 1,6-bis-acrilil-amino- ó bis-metacrilil-amino-hexametano, crotonato de hexahidro-

25.

-1,3,5-triacriltriacin-vinilo y similares.

5. Por último, los monómeros de uretano preparados a partir de un diol y un diisocianato y que tienen grupos acrílicos o metacrilílicos terminales son conocidos en el arte y pueden utilizarse solos o con otros monómeros en la preparación de las estructuras poliméricas reticuladas de los sistemas difusores de conformidad con el invento.

10. Los monómeros poliinsaturados antes citados son sólo ejemplificativos de un gran número y variedad de agentes reticulantes conocidos por los expertos en el arte que pueden utilizarse para formar retículas poliméricas altamente reticuladas según el presente invento. Por lo general; los monómeros reticulantes que están relativamente exentos de olor son los preferidos para utilizarse de conformidad con el presente invento. Por consiguiente, se prefieren los metacrilatos a los acrilatos y los compuestos vinílicos se prefieren a los compuestos alílicos.
- 15.

20. Según resulta evidente de lo expuesto anteriormente, la red polimérica reticulada presente en las composiciones del invento es básica para el invento y esta red polimérica reticulada puede prepararse a partir de un gran número de compuestos poliinsaturados. Sin embargo, en ciertas circunstancias, los monómeros monoinsaturados modificadores pueden mejorar las propiedades mecánicas y químicas del producto, especialmente cuando deben fabricarse artículos de mayor tamaño tales como placas, conos, varillas, tubos, películas, etc. La elección del comonomero modificador viene determinada, por lo general, por la naturaleza del agente mejorador del olor del aire, tal como
- 25.

un perfume o sus componentes, que debe quedar atrapado en la red polimérica, o por la velocidad de liberación deseada del odorante o desodorante. El comonomero utilizado con el monómero poliinsaturado puede utilizarse para influenciar el grado de atrapamiento o velocidad de liberación.

5.

Así, pues, cuando en la estructura copolimérica se desean propiedades hidrofóbicas particularmente fuertes, se utilizan metacrilatos de alquilo, especialmente los metacrilatos de alquilo superior con 6 a 18 átomos de carbono en su porción alcohólica, metacrilatos de alcoxi-alquilo, éteres de vinilo superior y similares. Cuando se requiere en el producto una característica mas aromática

10.

(por ej. bencenoide) son apropiados los monómeros tales como el benzoato de vinilo, acrilatos de fenil-cellosolve o metacrilatos, estireno y similares. Todavía pueden impartirse otras propiedades utilizando comonomeros con un sustituyente cicloalifático, tales como metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo y similares.

15.

Cuando al copolímero resultante deben impartirse propiedades ligeramente hidrofílicas, el comonomero monoin saturado puede ser una substancia tal como un acrilato o metacrilato hidroxialquílico, diacetón-acrilamida, acrilamida o metacrilamida, ácido acrilamido-propan-sulfónico, un acrilato o metacrilato de cellosolve, un metacrilato alquil-aminoalquílico y monómeros similares con grupos funcionales hidrofílicos.

25.

Los comonomeros antes citados son sólo unos pocos de los que pueden incorporarse a los copolímeros del presente invento. En principio puede utilizarse cualquier

monómero monovinílico o monovinilidénico copolimerizable con el monómero reticulante poliinsaturado.

5. Según se ha indicado antes, la cantidad de monómero o monómeros modificadores es inferior al 95% en moles de la totalidad de la mezcla monomérica y este componente puede también estar ausente.

10. Resumiendo el nuevo método del invento, el agente mejorador del olor del aire volátil, tal como un perfume, un agente desodorante, o un componente o sus componentes, queda atrapado en una redícula polimérica según el presente invento mediante polimerización radicalica de un monómero o mezcla de monómeros en donde se encuentra presente el agente. El monómero o monómeros se mezclan simplemente con el agente y se induce la polimerización mediante catalizadores de radical libre o irradiación con radiación actinica tal como luz ultravioleta. También pueden utilizarse los sistemas redox para iniciar la polimerización, especialmente cuando los agentes volátiles son sensibles al calor. Las temperaturas usuales de polimerización se encuentran entre 0° y 120°C, según sea el tipo de iniciadores utillizado.
- 15.
- 20.

25. Según se ha indicado anteriormente, la cantidad de agente mejorador del olor del aire en el sistema monomérico o polimérico resultante tiene un máximo de alrededor del 95% en peso. Por encima de este límite el sistema formado por la polimerización de los monómeros en presencia del agente pueden no resultar mecánicamente estables, sino líquidos viscosos o geles.

La relación entre el agente mejorador del olor

- de aire y el monómero reticulante poliinsaturado o entre el agente y los monómeros puede, por lo general, variar ampliamente según la naturaleza del agente reticulante y su eficacia reticulante de por sí o cuando estén en combinación con un agente volátil. Por ejemplo, el bismetacrilato de etilenglicol produce una reticulación mas eficaz que el bismetacrilato de di-, tri-, o tetra-etilenglicol, pero la reticulación es menos eficaz que con, por ejemplo, el divinilbenceno. La naturaleza del agente volátil puede influenciar la rigidez del polímero resultante. Por ejemplo, el agente volátil puede contener un componente que tienda a inhibir la polimerización. Así pues, determinadas formulaciones odorantes contienen compuestos fenólicos, tales como eugenol, que puede inhibir o desacelerar la polimerización. Sin embargo, según el presente invento aún formulaciones odorantes que contengan mas del 50% en peso de eugenol pueden convertirse a forma sólida, aunque normalmente se requerirán tiempos de polimerización mas prolongados.

- Debido a lo complejo de las composiciones odorantes las relaciones óptimas entre los monómeros (o polímero) y una composición odorante requerida para obtener una velocidad de liberación se encuentra de mejor modo de forma empírica. El presente invento preve que las relaciones óptimas y/o mas económicas pueden determinarse por medio de una simple serie de pruebas en las que se modifican las cantidades de material polimerizable y desodorante.

La naturaleza química del agente reticulante, si eficacia reticulante y la composición del agente volátil mejorador del olor del aire pueden también influenciar

la estructura del sistema de polímero/agente volátil resultante. Así pues, cuando el agente volátil es un disolvente termodinámicamente bueno para el polímero resultante, se obtienen geles microporosos homogéneos sobre amplias gamas de relación entre monómero y agente volátil. Sin embargo, cuando el agente volátil es un disolvente termodinámicamente pobre se obtiene, por lo general, un sistema polimérico macroporoso y heterogéneo.

5. En un caso extremadamente simplificado, en donde el agente volátil sea un disolvente termodinámicamente bueno, o sea un buen agente intumesciente para el polímero, la cantidad requerida de reticulante será superior para obtener las mismas propiedades mecánicas o propiedades mecánicas satisfactorias que en el caso de un agente volátil que sea un mal disolvente, o sea, un agente con menor propiedad de intumescencia para el polímero.

10. Sin embargo, en ciertos casos, aún resulta satisfactorio el 5% en moles del reticulante.

15. La naturaleza química del monómero mono-insubstituido puede modificar también la estructura del producto de polímero/agente volátil resultante. La experiencia demuestra que el monómero bi-funcional establece la regla principal. La composición debe reticularse en alto grado para poder retener del 75 al 80% o más del agente volátil líquido cuando éste posee todavía propiedades mecánicas razonablemente estables.

20. La microporosidad o la macroporosidad de los sistemas de polímero/agente volátil se ve influenciada también por la relación inicial entre monómero y agente volátil.

25.

Normalmente, en el caso de agentes volátiles que posean propiedades disolventes termodinámicamente pobres, una cantidad inferior del agente volátil puede producir sistemas de gel claro, mientras que cantidades superiores del agente volátil producen la formación de sistemas macroporosos o aún la separación de las fases durante la polimerización.

5. Tanto las estructuras microporosas como las macroporosas son apropiadas para el empleo aquí expuesto, especialmente desde el punto de vista de la velocidad de liberación de un agente que cede fragancia. Las estructuras microporosas o microrreticulares son sistemas homogéneos gelatinosos, mientras que los sistemas macroporosos o macrorreticulares son sistemas de dos fases. Con frecuencia las dos estructuras sólo pueden diferenciarse con la extracción del agente volátil de éstas. El material microporoso permanece vítreo, mientras que la estructura macroporosa es opaca.

10. Según se ha indicado anteriormente pueden prepararse diversas formas del componente polimérico de los sistemas difusores de conformidad con el invento. Así pues, pueden prepararse, en molde apropiados, placas, conos, varillas o películas. Asimismo pueden obtenerse materiales moldeados mediante centrifugación. La polimerización puede también llevarse a cabo sobre un material de soporte inerte o en presencia de un material de refuerzo inerte, tal como vermiculita, piedra pómez, fibras de lana de vidrio o tejidos, espuma poliuretánica, celulosa, papel, algodón, yute, lana, nylon, plietilono poliéster y similares.

15.

20.

25.

- Según una forma importante de llevar a cabo el invento se incorporan directamente en una espuma poliuretánica, durante la etapa de fabricación, partículas del sistema de polímero/agente volátil altamente reticulado, convenientemente en forma de perlas preparadas mediante polimerización de suspensión o en forma de un polímero en masa triturado. Hasta ahora la incorporación de un agente volátil, por ejemplo un aceite esencial, en una espuma poliuretánica durante la fabricación ha resultado
5. imposible debido a la reacción de los componentes de un agente compuesto mejorador del olor del aire con el componente poliisocianato utilizado para formar el poliuretano. Sin embargo, debido a que un agente cedente de fragancia puede ser "atrapado" en una estructura polimérica sustancialmente inerte según el presente invento,
10. el sistema de agente volátil/polímero puede combinarse con una mezcla reaccional formadora de espuma poliuretánica conteniendo isocianato sin que se destruya la fragancia. Convenientemente, se combinan partículas de agente
15. volátil y polímero con el componente poliólico de un sistema poliuretánico, se adiciona el compuesto poliisocianato y se espuma la mezcla.

- Para ajustar la viscosidad de la combinación de monómero/agente volátil y también para mejorar las
25. propiedades mecánicas del polímero/agente volátil/artículo, pueden utilizarse rellenos inorgánicos u orgánicos finamente divididos tales como sílice ahumado, negro de humo finamente dividido, polímeros micronizados y altamente reticulados tales como los del estireno y divinil-benceno

y aditivos similares.

- Otra importante ventaja del presente invento consiste en que las composiciones de polímero sólidas que contienen materiales odorantes atrapados tales como
5. perfumes, pueden prepararse también en forma de perlas utilizando técnicas de polimerización de suspensión conocidas en el arte. Puede utilizarse con éxito tecnología conocida, especialmente la utilizada en la preparación de resinas de intercambio iónico.
  10. Los perfumes preferentemente utilizados en calidad de agentes mejoradores del olor del aire según el presente invento son, esencialmente, materiales hidrofóbicos no acuosos, o sea, de fase oleosa. Los expertos en el arte conocen una amplia variedad de estos materiales.
  15. Los perfumes pueden ser una o más sustancias naturales, tales como aceites esenciales, o pueden ser uno o más agentes aromáticos sintéticos, o mezclas de agentes naturales y sintéticos. Se preve también específicamente el empleo de agentes saborizantes odoríferos.
  20. Los agentes volátiles mejoradores del olor del aire atrapados en el sistema polimérico altamente reticulado de las composiciones del presente invento ofrecen diversas ventajas en comparación con las composiciones liberadoras de olor actualmente utilizadas.
  25. Así pues, cuando se obtienen perlas de los aromatizantes mediante polimerización de suspensión, éstas pueden introducirse fácilmente en unidades filtradoras del aire que tienen una capacidad de 6 meses o más y son especialmente apropiadas para odorizar grandes áreas in-

dustriales.

El presente invento se ilustrará por medio de una serie de ejemplos no limitativos. Todos los porcentajes expuestos son en peso, a menos que se indique expresamente de otro modo.

5.

EJEMPLO 1

Se mezclaron 6 g de bismetacrilato de tetraetilenglicol con 6 g de perfume de limón constituido por esencia de limón, 34%; 1-carvona, 5%; esencia de lavandina 2,5%; ftalato dietílico, 18,4%; vanilina, 0,1%; esencia de lima mejicana, 25%; y esencia de naranja, 15,0%, en un tubo de ensayo de polipropileno. Se burbujeó la solución con nitrógeno durante cinco minutos, se adicionó 0,12 cc de peroxoato tercibutílico y se polimerizó la mezcla a 80°C en un baño de glicerina. Al cabo de 15 minutos solidificó el contenido del tubo de ensayo. Se obtuvo una varilla transparente de polimero conteniendo el odorante atrapado.

10.

15.

EJEMPLO 2

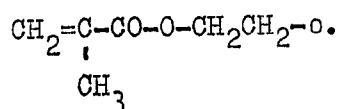
Utilizando el mismo procedimiento del ejemplo 1 se polimerizaron los monómeros multifuncionales siguientes en presencia del 50% en peso de perfume de limón:

20.

25.

- (a) bismetacrilato de etilenglicol,
- (b) bismetacrilato de dietilenglicol,
- (c) bismetacrilato de trietilenglicol,
- (d) bismetacrilato de polietilenglicol (MW del polietilenglicol que se encuentra en el comercio, unos 600),
- (e) bismetacrilato de 1,6-hexan-diol,
- (f) bis-acrilato de 1,6-hexan-diol,
- (g) bismetacrilato de 1,3-butilenglicol,
- (h) triacrilato de trimetilol-propano,
- (i) trimetacrilato de trimetilol-propano,
- (j) tetraacrilato de pentaeritritol,
- (k) divinil-benceno (comercial, al 60%),
- (l) bismetacrilato de bisfenol A,
- (m) alil-metacrilato

(n) bismetacrilato de bisfenol A di-etoxilado en donde cada uno de los dos substituyentes terminales tiene la fórmula



En todos los casos se obtuvieron polímeros vítreos duros.

5. El tiempo requerido para la completa polimerización fue de 15 minutos en todos los casos con la excepción del metacrilato de alilo que precisó un tiempo de polimerización de 24 horas.

10. EJEMPLO 3

Los siguientes compuestos simples proporcionadores de fragancia, de composición conocida, se incorporaron a un polímero de bismetacrilato de tetraetilenglicol según el procedimiento del ejemplo 1 y utilizando

15. las proporciones en éste descritas [véase Pickthall, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 5, 182 (1954)].

TABLA I

Componente	Lila	Rosa	Muguet	Jazmin	Violeta	Clavel
20. (a) alcohol fenil etílico	30	35	15	5	20	25
(b) hidroxicitronelal	30	-	45	6	5	5
(c) geraniol	2	48	20	2	4	5
25. (d) aldehído amil-cinámico	4	2	5	45	1	1
(e) bencil-acetato	5	4	5	40	10	3
(f) ionona	3	4	5	-	60	4
(g) eugenol	1	2	-	-	-	55
(h) terpineol	25	5	5	2	-	2

Todos los odorantes proporcionaron polímeros transparentes. La polimerización del odorante con fragancia del tipo clavel requirió 8 horas. Todas las demás fragancias solidificaron al cabo de 15-30 minutos a 80°C.

5.

EJEMPLO 4

Se repitió el procedimiento de los ejemplos 1 a 3 con una serie de odorantes comerciales de base oleosa y composición desconocida. Se adicionaron también trazas de colorantes solubles en alcohol para colorear algunas de las composiciones. En todos los casos se obtuvieron varillas de polímero duro y claro.

10. Concretamente se incorporaron en las muestras de copolímero, comprendiendo 50% en moles cada una de metacrilatos de laurilo y divinil-benceno, agentes cedentes de fragancia de Givaudan (incluyendo PA 39035 y Violet PA 39037), de International Flavors and Fragrances (como Fragrance 5065 V y Dryer Sponge 82403), y Lautier & Fils (Bouquet P 168, Bouquet 2353, etc.).

15. Otros agentes comerciales cedentes de fragancia, incluyendo Lemon 639 (Lautier & Fils), y Room Freshener D 972 (Bertrand Roure duPont), entre otros, se incorporaron a un homopolímero de bis-metacrilato de tetraetilenglicol junto con una variedad de colorantes incluyendo Sandoplast Blue R, Acetosol, Orange RLS, Acetosol Green GLS (todos ellos colorantes de Sandoz).

20. Por último, muestras de un copolímero constituido por 80% en moles de bis-metacrilato de tetraetilenglicol y 20% en moles de metacrilato de ciclohexilo se utilizaron para atrapar todavía otras fragancias comerciales

25.

Green Fields 5963-X (International Flavors and Fragrances), Bouquet DL 5479 (de Laire), Citrus Bouquet V-1756/24 (Van Dyke) y Green Apple B/702632 (DRAGOCO) junto con colorantes de Sandoz tales como Nitro Fast Orange CG, Acetosol Yellow 5GLS y Acetosol Green GLS.

5.

EJEMPLO 5

Procediendo como en el ejemplo 1 se incorporaron los constituyentes de fragancias siguientes a sistemas poliméricos, utilizando las proporciones y procedimientos del ejemplo 1.

10.

Todos los constituyentes fueron compatibles con los sistemas monoméricos y dieron varillas poliméricas transparentes y duras.

TABLA II

15.

Constituyentes de fragancia	Monómeros
(a) Alcohol beta-fenil-etílico	metacrilato beta-hidroxi-etílico (50% en moles) bis-metacrilato de etilenglicol (50% en moles)
20. (b) Alcohol beta-fenil-etílico	metacrilato laurílico (50% en moles); divinil-benceno (50% en moles)
(c) Acetato de geranilo	metacrilato laurílico (50% en moles); divinil-benceno (50% en moles)
(d) Aldehído C <sub>16</sub>	metacrilato de laurilo (50% en moles); divinil-benceno (50% en moles)
25. (e) alfa-pineno	metacrilato de laurilo (50% en moles); divinil-benceno (50% en moles)
(f) fenil-acetaldehído-dimetil-acetato	metacrilato de laurilo (50% en moles), divinil-benceno (50% en moles)

EJEMPLO 6

Se mezclaron 6 gramos de agente liberador de fragancia de limón, del tipo descrito en el ejemplo 1, con 6 g de diversas mezclas monoméricas. La polimerización se llevo a cabo bajo nitrógeno en un plato plano de polipropileno, en donde la altura de la fase líquida fue de 2 mm. Después de completada la polimerización se obtuvieron discos planos de una composición sólida liberadora de fragancia. Se evaluaron las propiedades mecánicas con respecto al agrietamiento mediante el secado del disco a 50°C durante siete días. Se investigaron los sistema monoméricos expuestos en la Tabla III.

Según el contenido de agente liberador de fragancia de limón en la mezcla reaccional del ejemplo 6.35, los tiempos de polimerización fueron los siguientes:

15.

Contenido de Agente (% en peso)	Tiempo de polimerización a 80°C en minutos
50	5
60	8
70	10
80	15
90	30

20.

TABLA III

Monómero I	% molar	Monómero II	% molar	Agrietamiento cuando se secó durante 4 días
6.1) bis-metacrilato de tetraetilenglicol	100	---	---	---
6.2) (a) "	90	ciclohexil meta-	10	+
(b) "	80	crilato	20	+
(c) "	70	"	30	+

25.

TABLA III (Cont.)

	Monómero I	% mo lar	Monómero II	% mo lar	Agrietamien to cuando se seco du rante 4 días
5.	(6.3) (a)	90	beta-hidroxime	10	+
	(b)	80	tilmetacrilato	20	+
	(c)	70	"	30	+
	(6.4) (a)	90	dimetil-amino- etil-metacrilato	10	+
	(b)	80	"	20	+
	(c)	70	"	30	+
10.	(6.5) (a)	90	ácido metacrílico	10	+
	(b)	80	"	20	+
	(c)	70	"	30	+
	(6.6) (a)	90	lauril-metacrilato	10	+
	(b)	80	"	20	+
	(c)	70	"	30	+
	(6.7)	20	butoximetilmetacri lato	80	-
15.	(6.8)	70	bencilmetacrilato	30	-
	(6.9)	70	vinil-pirrolidona	30	-
	(6.10)	70	octadecil-vinil- éter	30	+
	(6.11)	70	metoxietil-metacri lato	30	+
20.	(6.12)	70	vinil-benzoato	30	-
	(6.13)	70	estireno	30	-
	(6.14)	70	acrilonitrilo	30	+
	(6.15)	70	éter dodecil-viní lico	30	-
	(6.16)	70	isobornil-metacri lato	30	+
25.	(6.17)	70	etil-hexil-meta - crilato	30	+
	(6.18)	70	glicidil-metacri- lato	30	+
	(6.19)	70	metacrilato de te- trahidrofurfurilo	30	+

TABLA III (Cont.)

	Monómero I	%molar	Monómero II	%molar	Agrietamiento cuando se secó durante 4 días
5.	(6.20) bis-metacrilato de tetraetilenglicol	70	dietyl maleato	30	+
	(6.21) "	70	N-vinil-carbazol	30	-
	(6.22) "	70	acrilamida	30	+
	(6.23) "	70	metacrilamida	30	+
	(6.24) "	70	ácido itacónico	30	+
10.	(6.25) "	70	metacrilato de beta-cloroetilo	30	-
	(6.26) "	70	diacetón-acrilamida	30	+
	(6.27) "	90	ácido acrilamino-propan-sulfónico	10	+
15.	(6.28)				-
	(6.29) metilén-bis-acrilamida	10	diacetón-acrilamida	90	+
	(6.30) divinil-benceno	20	estireno	80	+
	(6.31) "	30	diacetón-acetilamida	70	+
20.	(6.32) bis-metacrilato de etilenglicol	20	"	80	+
	(6.33) "	20	beta-hidroxietil-metacrilato	80	-
	(6.34) "	20	lauril-metacrilato	80	+
25.	(6.35) divinilbenceno	20	"	80	+

Nota : + = elástico

- = quebradizo, grietas.

EJEMPLO 7

5. (a) Se disolvieron 5 g de éter divinílico de dietilenglicol en 5 g de alcohol beta-feniletílico y se polimerizó bajo nitrógeno utilizando 0,1 cc de peroctato tercibutílico a 80°C. Al cabo de 30 minutos solidificó la solución proporcionando un artículo sólido conteniendo el 50% de la fragancia.

(b) Se utilizó también, con el mismo resultado, éter divinílico de 1,4-butandiol.

10.

EJEMPLO 8

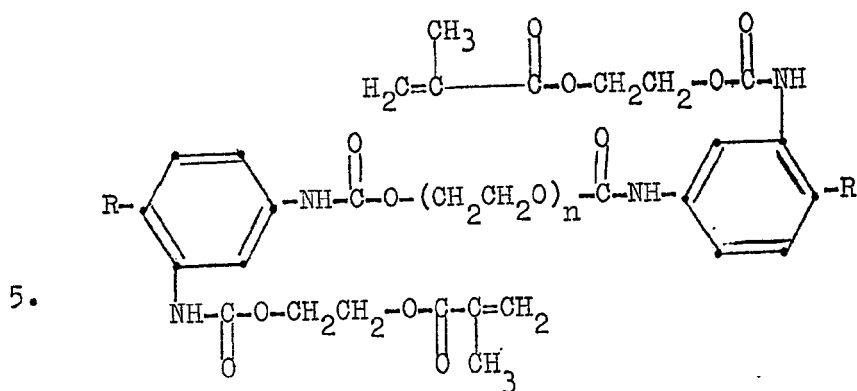
15. Se mezclaron 4 g de perfume de rosa (40%) con 6 g de dicarbonato di-alil-glicólico y 0,3 cc de peroctato tercibutílico. Se llevó a cabo la polimerización a 100°C-05°C durante cinco días. Se obtuvo un producto gelatinoso.

EJEMPLO 9

20. Se calentaron a 90°C, para disolver los componentes, 2 g de 1,6-hexametilen-bis-acrilamida, 1 g de 1-hidroxietilmetacrilato y 3 g de fragancia de rosa. Después de la adición de 0,03 cc de peroctato tercibutílico solidificó la solución.

EJEMPLO 10

25. Se conoce por Matveva y col., Sin, Fiz-Khim. Polim. 12, 3-7 (1973) y por Zemskova y col., Vysokomol Soed., Sr. A 15 (4) 724-31 (1973), los prepolímeros de éster di-uretan-3-metil-but-3-enílico de la fórmula general



en la que

R es hidrógeno o alquilo y

10.

n = 1 - 340.

Se disolvieron 10 g de cada uno de cinco monómeros de este tipo (n = 1, 3, 6, 9 y 340 y R = H) en 12 g de agente cedente de fragancia de limón y se polimerizó durante una hora a 85°C en presencia de 0,1 cc de peroc-

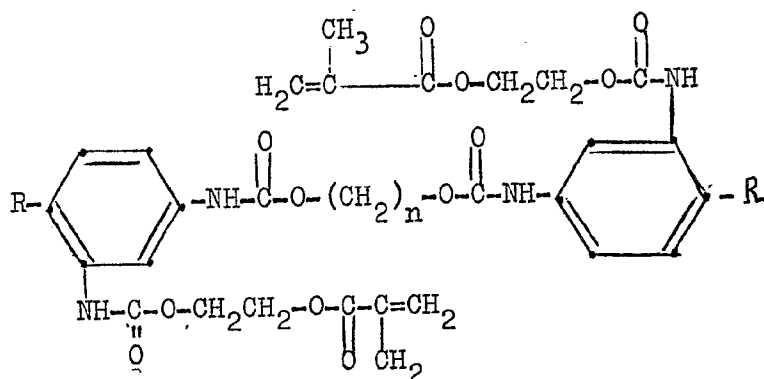
15.

toato tercibutílico bajo nitrógeno.

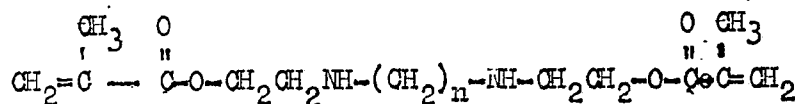
En Spirin. Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 216 (3)

578-81 (Chem) (1973), en donde n = 2 - 30, se ilustran análogos alquilénicos de estos monómeros, cuyos análogos tienen la fórmula

20.



25.



Estos monómeros, con los mismos valores de n, se utilizan para atrapar un agente cedente de fragancia de limón con resultados similares. Los bloques obtenidos con estos monómeros exhibieron propiedades mecánicas excelentes.

5.

EJEMPLO 11

Se preparó como sigue un copolímero constituido por el 95% en moles de comonómero modificador.

Se mezclaron 5 g de agente liberador de fragancia de rosa con 0,13 g de dimetacrilato de etilenglicol (5% en moles) y 3,20 g de metacrilato de laurilo (95 % en moles). Se adicionó peroctoato tercibutílico en una cantidad de 0,04 cc y se completó la polimerización mediante calentamiento bajo nitrógeno a 85°C, durante una hora. Se obtuvo un gel transparente elástico conteniendo el 60% del agente de fragancia de rosa.

15.

EJEMPLO 12

Se preparó mediante polimerización en suspensión un copolímero en perlas.

(a) Se disolvieron 174,35 g de heptahidrato de sulfato de magnesio en 1570 cc de agua en un matraz de tres cuellos y 5000 cc equipado con agitador y termómetro. Se adicionó lentamente, con agitación y a 20°C-25°C, una solución de 25,7 g de hidróxido sódico en 224 cc de agua. Se formó la suspensión de hidróxido de magnesio que actúa como un coloide protector en la polimerización de suspensión subsiguiente.

25.

Se hizo burbujear con nitrógeno una solución de 188 cc de metacrilato de laurilo, 125 cc de divinilbenceno (técnico al 50%), 313 cc de agente liberador de fragancia de limón y 6 cc de peroctoato tercibutílico y se adicionó, con agitación, a la suspensión de hidróxido

30,

de magnesio. Con agitación continuada la temperatura se elevó a continuación hasta 80°C y se mantuvo a esta temperatura durante dos horas hasta que se completó la polimerización.

5. Se obtuvo una suspensión de perlas de polímero sólidas en donde quedó atrapado el odorante y a continuación se acidificó con ácido clorhídrico diluido hasta un pH de 1. Se filtraron las perlas en suspensión, se lavaron con agua fría y se secaron al aire. Rendimiento: 682 g de perlas con un diámetro comprendido entre 0,3 y 1,2 mm.

10. Se obtuvieron perlas similares cuando el metacrilato de laurilo y el divinil-benceno se sustituyeron por 313 cc de (a) bis-metacrilato de etilenglicol, bismetacrilato de dietilenglicol, bis-metacrilato de trietilenglicol, bis-metacrilato de tetraetilenglicol o bis-metacrilato de polietilenglicol (MW de fracción de polietilenglicol, alrededor de 6000).

15. La polimerización de suspensión puede también llevarse a cabo con éxito utilizando en calidad de coloide protector de 0,01 a 0,1% en peso polivinilpirrolidona o de 0,01 a 0,1% en peso de alcohol polivinílico, tomando como base el peso de la fase acuosa.

20.

#### EJEMPLO 13

25. Se mezcló dimetacrilato de etilenglicol en tubos de ensayo separados con 50, 60, 70, 80 y 90 % en peso, respectivamente de agente cedente de fragancia de limón y se polimerizaron las mezclas en cada caso con la adición de 2 % en peso (basado en el monómero) de peroctoato butil terciario. Se obtuvieron piezas sólidas del sistema de polímero odorante con concentraciones de hasta el 90 % en peso, aumentando la blandura del gel polimérico con

el incremento de la dilución del sistema. Sin embargo, se obtuvieron geles estables mecánicamente satisfactorios aún al 90% del odorante. Por encima de esta relación de odorante se obtuvieron líquidos viscosos o geles blandos.

5. Para el dimetacrilato de etilenglicol la relación óptima hallada fué del 80% en peso de este odorante. La relación polímero/odorante puede variarse según la estructura química del agente reticulante y la composición del odorante, determinándose las combinaciones óptimas mediante pruebas análogas a las pruebas simples llevadas a cabo anteriormente.

#### EJEMPLO 14

Los geles de polímero/odorante reforzados se obtuvieron como sigue.

15. Se mezclaron 3 cc de dimetacrilato de tetraetilenglicol con 3 cc de agente cedente de fragancia de limón del ejemplo 1. Se adicionó 0,06 cc de peroxoato tercibutílico para iniciar la polimerización. Se vertió esta solución sobre una lámina redonda de poliuretano con un diámetro de 50 mm y un espesor de 3 mm y luego se polimerizó en un plato de Teflon bajo nitrógeno durante 20 minutos. Se obtuvo un círculo sólido de gel de polímero/odorante reforzado con poliuretano.

20. Se obtuvieron resultados similares cuando el poliuretano se sustituyó por un poliéster, nylon, algodón y papel de filtro de diferentes espesores. Los discos resultantes no se rompieron aún después de exponerse a una temperatura de 50°C durante 3 semanas.

#### EJEMPLO 15

Se prepararon estructuras reforzadas con un relleno en partículas como sigue.

5. Se repitió el ejemplo 14 utilizando 1-10% de dióxido de silicón ahumado ("Cab-O-Sil") basado en el peso total de la solución de monómero/odorante, en lugar de las estructuras sólidas o fibrosas del ejemplo 14. Al cabo de tres semanas de secado se observó una mejora sustancial de las propiedades mecánicas del artículo polimérico resultante en comparación con una muestra que no contiene sílice.
- 10.

La adición de sílice aumenta la viscosidad de la solución de monómero/fragancia, lo que es ventajoso para fabricar artículos mayores o artículos de forma complicada.

15.

#### EJEMPLO 16

La polimerización se inició con luz ultravioleta en las pruebas siguientes.

20. Se mezclaron 10 cc de bis-metacrilato de tetraetilenglicol con 10 cc del agente cedente de fragancia de limón por ejemplo 1. Se disolvió 0,2 g de alfa-metilolbenzoína en la solución de monómero/odorante y se sometieron 10 cc de esta solución a radiación ultravioleta a la temperatura del ambiente en un plato de Teflon. Los restantes 10 cc de la mezcla se expusieron directamente a la luz del sol.
- 25.

En ambos casos la solución solidificó al cabo de 1 hora.

#### EJEMPLO 17

Se prepararon como sigue estructuras de forma

cónica de una composición sólida liberadora de olor.

- Se mezclaron 20 g de dimetacrilato de etilenglicol con 80 g de agente liberador de fragancia de madreSelva (Airwick) y 0,1 g de Sandoplast Red 2B (colorante de Sandoz). Se burbujeó la solución con nitrógeno durante 10 minutos y luego se adicionó 1 cc de peroctoato tercibutílico. Se hizo burbujear de nuevo nitrógeno a través de la solución durante cinco minutos y luego se vertió la solución en un contenedor cónico de polipropileno y se mantuvo a 80°C durante 2 horas. El contenido solidificado se separó después del enfriamiento; Se obtuvo un cono de odorante solidificado de 100 mm de alto. El contenido de odorante fué del 80%.
- 5.
- 10.

- Se obtuvieron resultados similares substituyendo los agentes que ceden fragancias de limón, rosa, vivaz natural y otras, tal como se ha expuesto en el ejemplo 4, por la fragancia de madreSelva.
- 15.

- De modo análogo, el dimetacrilato de etilenglicol puede substituirse por dimetacrilato de tri- o tetra-etilenglicol o por cualquiera de los monómeros polifuncionales citados en el ejemplo 2. De modo análogo puede substituirse un monómero polifuncional por los comonómeros citados en el ejemplo 6.
- 20.

- Se obtuvieron también resultados similares cuando, en los ejemplos precedentes, se substituyó el peroctoato tercibutílico por una cantidad equivalente de diazo-diisobutiro-dinitrilo) en calidad de catalizador de radical libre.
- 25.

EJEMPLO 18

La dependencia de la liberación de fragancia en el contenido químico del monómero reticulante se midió como sigue.

- Se dispusieron discos poliméricos planos conteniendo 2,5 g del agente liberador de fragancia sobre un carrusel lentamente giratorio a la temperatura del ambiente y se determinó la pérdida de peso al cabo de diversos períodos de tiempo. Los resultados se exponen en la figura 1 de los dibujos que se acompañan. En la figura, la curva 1 está trazada a través de puntos que representan la velocidad de liberación de fragancia a partir de los polímeros de etileno-, dietileno-, trietileno- y tetraetilen dimetacrilato, dimetacrilato de polietilenglicol (MW = 600), 1,6-hexano-diol-diacrilato, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol y dimetacrilato de bisfenol A. (Los puntos individuales por los que se traza la curva se han omitido para fines de claridad). La curva 2 se traza por los puntos que representan la velocidad de liberación de fragancia a partir de los polímeros de trimetilolpropano-triacrilato y -trimetacrilato. La curva 3 se traza por los puntos que representan la velocidad de liberación de fragancia a partir de tetraacrilato de pentaeritritol.

- Según se evidencia en la figura 1, los polímeros derivados de los monómeros que tienen dos insaturaciones ofrecen una liberación más rápida de fragancia (curva 1), mientras que el empleo de monómeros tales como trimetilolpropano que tienen tres insaturaciones, o todavía monómeros más altamente insaturados (curvas 2 y 3 respectivamente) ofrecen polímeros que liberan fragan-

cia con mayor lentitud.

Evidentemente, la velocidad de liberación de fragancia puede regularse o extenderse durante períodos de tiempo considerables preparando copolímeros que comprenden monómeros de distintos grados de insaturación.

5.

EJEMPLO 19

Otro método para regular la liberación consiste en variar la relación de monómero y el agente mejorador de aire, tal como se representa en la figura 2 de los dibujos que se acompañan. En la figura, la curva 1 muestra la liberación de fragancia y agua de un gel de carragenina del arte anterior conteniendo alrededor del 3% de agente liberador de fragancia de limón que se libera del gel mediante evaporación. La evaporación del sistema de gel es muy rápida y su vida útil termina a una evaporación entre el 70 y el 80%, correspondiente a una vida de 150-200 horas. La curva 2 de la figura 2 representa la velocidad de liberación de fragancia a partir de un polímero de dimetacrilato de etilenglicol conteniendo el 50% en peso de agente liberador de fragancia de limón, mientras que la curva 3 representa la pérdida de fragancia a partir de un polímero similar conteniendo el 60% de agente liberador de fragancia de limón. Evidentemente, la velocidad de liberación es mayor contra mayor es la concentración de odorante inicial en el polímero.

10.

15.

20.

25.

En comparación con el sistema de gel del arte anterior, los sistemas poliméricos altamente reticulados del presente invento son notablemente superiores en lo que respecta a su capacidad odorante y a la ajustabilidad

de la velocidad de liberación.

EJEMPLO 20

Se efectuaron pruebas para determinar si las fragancias emitidas de los sistemas preparados según el presente invento son aceptables para los humanos. Se convirtieron doce agentes liberadores de fragancia de distinto origen a forma sólida utilizando el procedimiento del ejemplo 4 y se ensayaron con un panel de 21 personas. Los resultados se exponen en la Tabla IV siguiente. Una mayor parte de las fragancias fueron positivamente aceptadas por ambos sexos. Algunos resultados contradictorios, por lo que respecta a preferencia, pueden explicarse por reacciones individuales de la persona probada frente al tipo de fragancia. Por ejemplo, el género masculino prefiere el pino, mientras que las mujeres lo rechazan, etc.

TABLA IV

Fragancia	Preferencia %					
	Macho		Hembra		Total	
	+	-	+	-	+	-
20. Lemon 320 (airwick)	88	12	100	0	95	5
Hycinth PA 39035 (Givaudan)	80	20	50	50	71,5	28,5
Violet PA 39037 (Givaudan)	60	40	66,6	33,4	62	38
Rose PA 39036 (Givaudan)	60	40	100	0	71,5	28,5
25. Pine 39038 (Givaudan)	87	13	33,4	66,6	71,5	28,5
Rose Ø A 1083 (Airwick)	73,5	16,5	83	17	76,5	23,5
Honeysuckle BBA 5-751-P(Airwick)	66,6	33,4	66,6	33,4	66,6	33,4

TABLA IV (Cont.)

	Fragancia	Preferencia %					
		Macho		Hembra		Total	
		+	-	+	-	+	-
5.	Evergreen / A 1092 (Airwick)	88	12	66,6	33,4	85,5	14,5
	Producto 99-C 3170 alcohol beta-fenile tílico (Airwick)	53,3	46,7	50	50	52,5	47,5
	Herbal 2509-3 (Lautier & Fils)	60	40	50	50	57	43
10.	Bouquet P 168 (Lautier & Fils)	53,3	46,7	0	100	38	62
	Dryer Doedorant IFF 82403 No.1671	80	20	83	17	81	19

EJEMPLO 21

15. La capacidad de fragancia de los artículos preparados siguiendo el procedimiento del invento se probó como sigue.

20. Se utilizaron 70 cc de las perlas de agente de fragancia de polímero/limón, preparado según el ejemplo 12, para llenar una columna con un diámetro de 2,5 cm. Se sopló de forma continua aire a través del lecho de perlas de polímero resultante a una velocidad de 8 litros por minutos a la temperatura del ambiente. El nivel de olor resultó fuerte durante un período de 3 meses y todavía quedó medio después de un período de seis meses.

25. El volumen total del aire odorizado así producido fué de 2070 metros cúbicos.

EJEMPLO 22

En otra prueba para la capacidad de fragancia

- se utilizó un limpiador de vacío con una capacidad de salida de aire de 1,72 metros cúbicos. Se llenó un cartucho de poliuretano con 30 g de perlas de limón-polímero preparadas según el ejemplo 12. Se dispuso luego el cartucho en el saco del limpiador de vacío y se absorbió aire a
5. través del sistema durante 20 minutos, seguido de un período de descanso de 1 hora y 40 minutos. Al cabo de 50 ciclos se evaluó el olor del aire expulsado por un panel de 15 personas. El 73 por ciento de los integrantes del
10. panel hallaron el olor todavía suficientemente fuerte. El volumen de aire expulsado en cada ciclo de 20 minutos fué de 34,4 metros cúbicos. Con 50 ciclos el volumen de aire expulsado fué de 1715 metros cúbicos.

EJEMPLO 23

15. Según el ejemplo 6 se prepararon discos planos de polímero y agente liberador de fragancia con el empleo de 80% molar de dimetacrilato de tetraetilenglicol y 20% de ciclohexilmetacrilato. Los odorantes utilizados fueron Lemon 320 (Airwick Industries, Inc.) y Hyacinth P
20. 641 (Lautier & Fils). La composición total fué del 50% de agente liberador de fragancia y del 50% de monómeros.

- Los discos, conteniendo 3 g del agente liberador de fragancia se dispusieron en 15 automóviles y su capacidad útil práctica se evaluó modificando las condiciones meteorológicas y de temperatura. La capacidad resultó ser de 1 a 3 meses dependiendo de las condiciones.
- 25.

EJEMPLO 24

Se preparó como sigue una espuma de poliuretano hidrofóbico con esencia.

5. Se combinaron 200 g de perlas con un contenido del 65% de fragancia de rosa y preparado según el ejemplo 12 a partir de metacrilato de laurilo y divinil-benceno, con 200 g de óxido de polipropileno-glicol (MW 1000, NIAX PPG-2025) conteniendo 0,8 de agua.

10. Se adicionaron 29,4 g de diisocianato 2,4-toluénico con vigorosa agitación y, cuando empezó a calentarse, se vertió la mezcla reaccional en un molde de cartón. La espuma se vulcanizó a la temperatura del ambiente durante una hora.

Se separó el producto del molde y de éste se cortaron artículos para utilizarse como desodorantes del ambiente, almohadillas, tapicería, filtros y similares.

#### EJEMPLO 25

15. Se preparó una espuma poliuretánica hidrofílica con esencia mezclando 200 g de las perlas poliméricas del ejemplo 24 con 200 g de un prepolímero de poli-ol-diisocianato hidrofílico (HYPOL 2000 o 3000).

#### EJEMPLO 26

20. Se preparó un copolímero de perlas mediante polimerización de suspensión tal como se ha descrito en el ejemplo 12.

25. Sin embargo, se burbujeó con nitrógeno una solución de 50,9 g de metacrilato de laurilo (20% molar), 182,6 g de dimetacrilato de etilenglicol (80% molar), 544 g de perfume de vivaz Phase A-1092 y 16 cc de peroxoato tercibutílico y se adicionó a la suspensión de hidróxido de magnesio con agitación. Se burbujeó nitrógeno a través de la suspensión durante 60

minutos. Con continua agitación se elevó a continuación la temperatura hasta 80°C y se mantuvo a esta temperatura durante dos horas hasta completada la polimerización.

5. Se obtuvo una suspensión de perlas de polímero sólido en donde quedó atrapado el perfume y luego se acidificó con ácido clorhídrico diluido hasta un pH de 1. Se filtraron las perlas suspendidas, se lavaron con agua fría y se secaron al aire. Rendimiento: 760 g de perlas de un diámetro comprendido entre 0,1 y 0,7 mm.

10. Se dispuso una capa de 4 g de estas perlas sobre una lámina de cartulina y se vertió sobre las perlas una cola constituida por una solución de un copolímero del 50% molar de metacrilato de 2-hidroxi-etilo, 40% molar de metacrilato de laurilo y 0,001% molar de clorhidrol alumínico (polimerizado como se ha descrito en la patente estadounidense 3.886.125) en alcohol desnaturalizado técnico y con una concentración del 19% en peso del polímero en la solución y luego se dejó secar.

15. En lugar de cartulina, puede utilizarse papel, lámina de polietileno, polipropileno o cloruro de polivinilo, o lámina de aluminio y los resultados son igualmente satisfactorios.

20. En el ejemplo 5 puede utilizarse también, con resultados satisfactorios, citral y citronelal.

25. En la realización de los ejemplos precedentes se obtienen resultados similarmente satisfactorios cuando se utiliza en lugar del catalizador de radical libre respectivo uno de los siguientes:

peróxido de dibenzoilo, hidropéroxido terci-butílico, peróxido di-terci-butílico, percarbonato di-isopropílico, hidropéroxido de cumeno, peroctoato terci-butílico o diazodiisobutirodinitrilo,

5. o uno de los sistemas iniciadores de reducción por oxidación siguientes:

peróxido de dibenzoilo/dietilanilina

peróxido de dibenzoilo/acetato de 2-dimetilamino-etilo.

10.

= . =

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial nº 554.850 del 3 de Marzo de 1975.

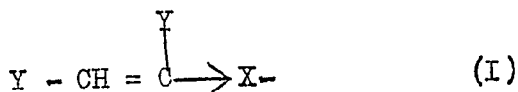
15.

1. Un método para producir un sistema difusor sólido liberador de vapores de agentes mejoradores del olor del aire, provisto de una matriz polimérica, cuyo método comprende una polimerización, en la que se introduce dicho agente antes de la etapa de formar dicha matriz, caracterizado porque del 5 al 95% en peso de un reactivo monomérico, que está constituido por

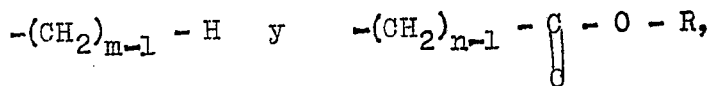
(A) uno o varios monómeros que proporcionan polímeros hidrofóbicos olefinicamente poli-insaturados, que son rápidamente polimerizables y reticulables mediante polimerización radicalica, comprendiendo cada monómero por molécula, por lo menos dos grupos terminales de la fórmula

20.

25.



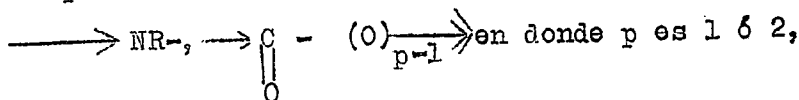
en la que Y representa una de las agrupaciones



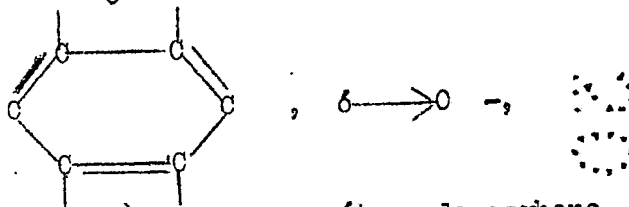
5.

m y n representan, cada uno, 1 ó 2,

X representa uno de los miembros puente  $\rightarrow CH_2-$ ,



10.



en donde el enlace  $\rightarrow$  se une a un átomo de carbono

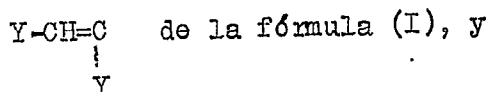
o a un átomo de nitrógeno, siendo este último

15.

de preferencia, un amino-nitrógeno; y cuando X

es el núcleo bencénico anterior, éste puede ser un

miembro puente común de dos a tres grupos



20.

R representa un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico exento de obstaculización estérica frente a la polimerización;

o bien

25.

(B) uno, por lo menos, de los monómeros definidos en (A)

y un monómero olefinicamente monoinsaturado que

ofrece polímero hidrofóbico rápidamente copolimerizable con éste, en una relación % molar comprendida

entre 7:93 y 93:7;

o bien

(C) un monómero tal como se ha definido en (A) y un monó-

limeriable con éste, en una relación % molar comprendida entre 50:50 y 95:5;

5. se polimeriza mediante polimerización radicalica, en presencia, en la mezcla reaccional, del 95 al 5% en peso de un agente mejorador del olor del aire, volátil y no acuoso, sustancialmente no copolimerizable con los monómeros antes citados dentro del tiempo requerido para formar dicha matriz polimérica, dura basándose el peso porcentual sobre el peso combinado de monómero y agente,
10. con lo que se obtiene una composición mecánicamente estable, resistente al calor y al congelamiento y exenta de sinéresis de un reticulado polimérico insoluble en disolvente de elevada capacidad de atrapamiento de odorante
15. comprendiendo dicho agente mejorador del olor atrapado en dicho reticulado.

2. Un método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque X en la fórmula (I) es un miembro puente distinto de  $-\text{CH}_2-$ .

20. 3. Un método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque X es  $-\text{CH}_2-$  y porque el monómero poliinsaturado definido bajo (A) contiene, por molécula, dos o mas átomos de nitrógeno funcionales.

25. 4. Un método, de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el monómero definido bajo (A) está diinsaturado.

5. Un método, de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el monómero definido en (A) es un éster formado entre un polihidroxi-

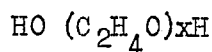
-alcohol y un ácido monocarboxílico alfa,beta-insaturado o un éster polivinílico poliinsaturado de un ácido policarboxílico.

5. 6. Un método, de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque dicho ácido carboxílico alfa,beta-insaturado es ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido itacónico.

10. 7. Un método, de conformidad con una de las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque el polihidroxi-alcohol es un alfa,omega-diol.

8. Un método, de conformidad con una de las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque el polihidroxi-alcohol es un alquilendiol o un diol o bisfenol A de éter polialquilénico.

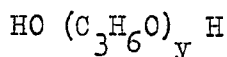
15. 9. Un método, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado por el polihidroxi-alcohol tiene la fórmula



en donde

20. x es un monómero entero comprendido entre 1 y 115,

o bien la fórmula



en donde

25. y es un número entero de 1 a 86, o el polihidroxi-alcohol es trimetilol-propano-1,3-diol o pentaeritritol

10. Un método, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque el monómero definido en (A)

es divinil-benceno, trivinil-benceno, divinil-tolueno o un éter polivinílico poliinsaturado de un polihidroxi-alcohol.

5. 11. Un método, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque el monómero definido en (A) es N,N'-diacrilil-alfa-omega-diamina o N,N'-dimetacrilil-alfa-omega-diamina.
10. 12. Un método, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque el monómero definido en (A) es un metacrilato uretánico que comprende dos agrupaciones terminales  $\text{CH}_2 = \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$  por molécula.
15. 13. Un método, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque el reactivo monomérico es una composición del 80% molar de dimetacrilato de etilenglicol y 20% molar de metacrilato de laurilo.
20. 14. Un método, de conformidad con las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, en una forma preferente de su realización el sistema difusor sólido liberador de vapores de agentes mejoradores del olor del aire, se constituye por una matriz constituida por un polímero formado por unidades monoméricas de monómeros tal como se han definido en (A), (B) o (C) en la reivindicación 1, en la relación % molar expuesta, cuya matriz es substancialmente hidrofóbica e implastificada, y un perfume atrapado en dicha matriz y que asciende del 30 al 95% del peso combinado de dicha matriz y dicho perfume, cuyo sistema es resistente al calor y a la congelación y está exento de sinéresis y exudación.
25. 15. Un método según la reivindicación 14, caracte-

rizado porque preferentemente dicha matriz está constituida por un polímero formado por el 80% molar de unidades de bismetracilato de etilenglicol y 20% molar de unidades de metracrilato de laurilo.

5. 16. Un método según la reivindicación 15, caracterizado porque dicho perfume se selecciona con una fragancia de vivaz.
10. 17. Un método, según una de las reivindicaciones 14, a 16, caracterizado porque en su realización el sistema adopta la forma de perlas.
18. Un método, según la reivindicación 17, caracterizado porque las perlas tienen un diámetro comprendido entre 0,01 y 3 mm.
15. 19. Un método, según la reivindicación 17, caracterizado porque particularmente las perlas tienen un diámetro comprendido entre 0,1 y 1,5 mm.
20. 20. Un método según una de las reivindicaciones 17 a 19, caracterizado en que la capa de perlas se une a un substrato por medio de una cola.
25. 21. Un método según la reivindicación 20, caracterizado porque dicha cola es una solución de un copolímero del 50% molar de metacrilato 2-hidroxiético, 40% molar de metacrilato de laurilo y 0,001% molar de clorhidrol aluminico en alcohol desnaturalizado técnico y con una concentración del 19% en peso del polímero en la solución.
22. Un método, de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la polimerización radicalica se lleva a cabo en una solución o

suspensión acuosa de un estabilizador de suspensión a una temperatura comprendida entre 5 y 120°C; estando presente dicho estabilizador de suspensión en cantidad suficiente para funcionar como coloide protector para las sólidas de polímero-porfíne resultantes.

5.

23. Un método, de conformidad con la reivindicación 22, caracterizado porque dicho estabilizador de suspensión es un hidróxido de aluminio.

10.

24. Un método, de conformidad con la reivindicación 22, caracterizado porque dicho estabilizador de suspensión es hidróxido magnésico.

25. Un método para producir un sistema difusor sólido liberador de vapores mejoradores del olor del aire provisto de una matriz polimérica.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 59 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 2 Marzo 1976

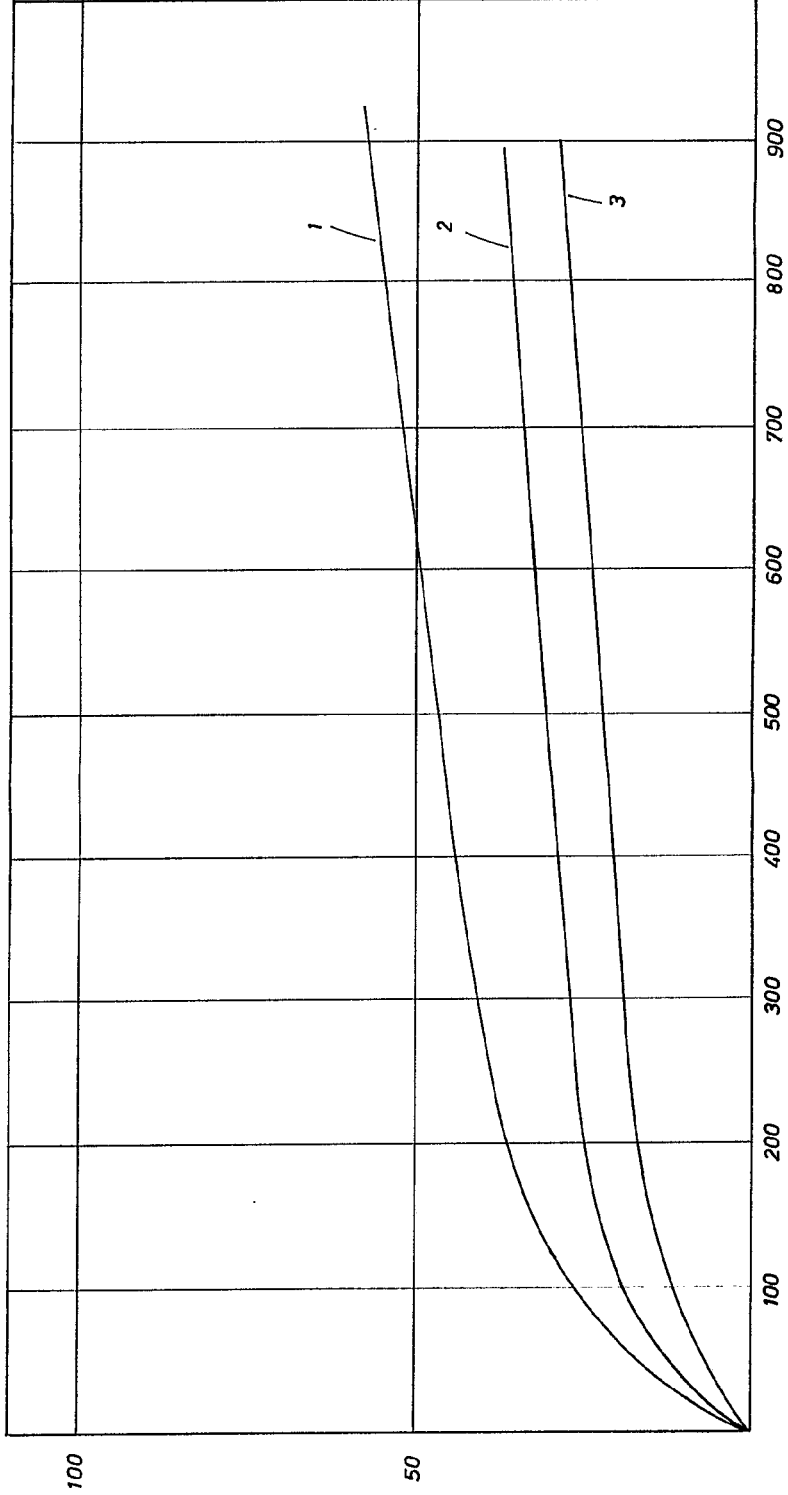
p. a.

p. p.

JAIMÉ IZERN

1

FIG. 1



Madrid, a 12 FEB. 1976  
p. a.

J. J. G. G. G.  
Firmas: J. J. G. G. G. L. M. C. E. L.

RI / MVR/RGR-7 SDJ

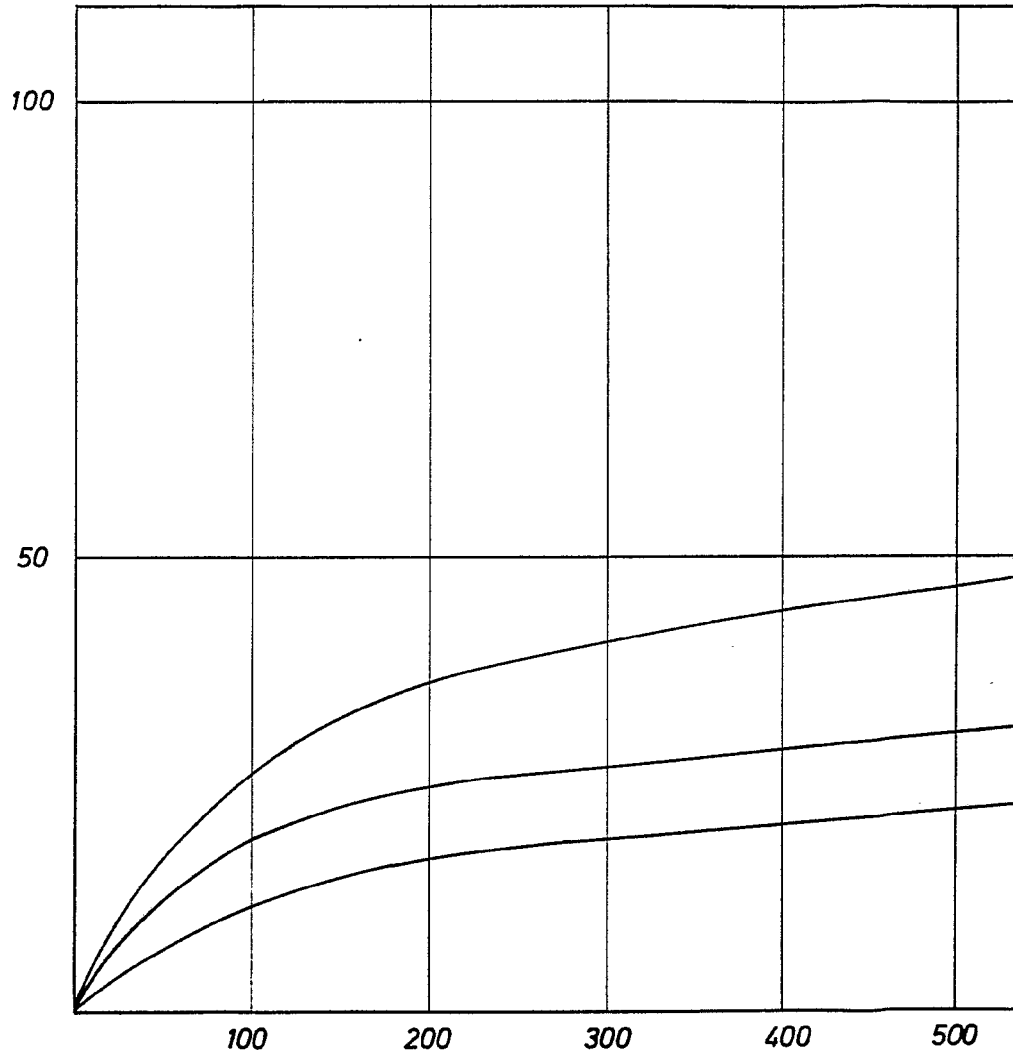
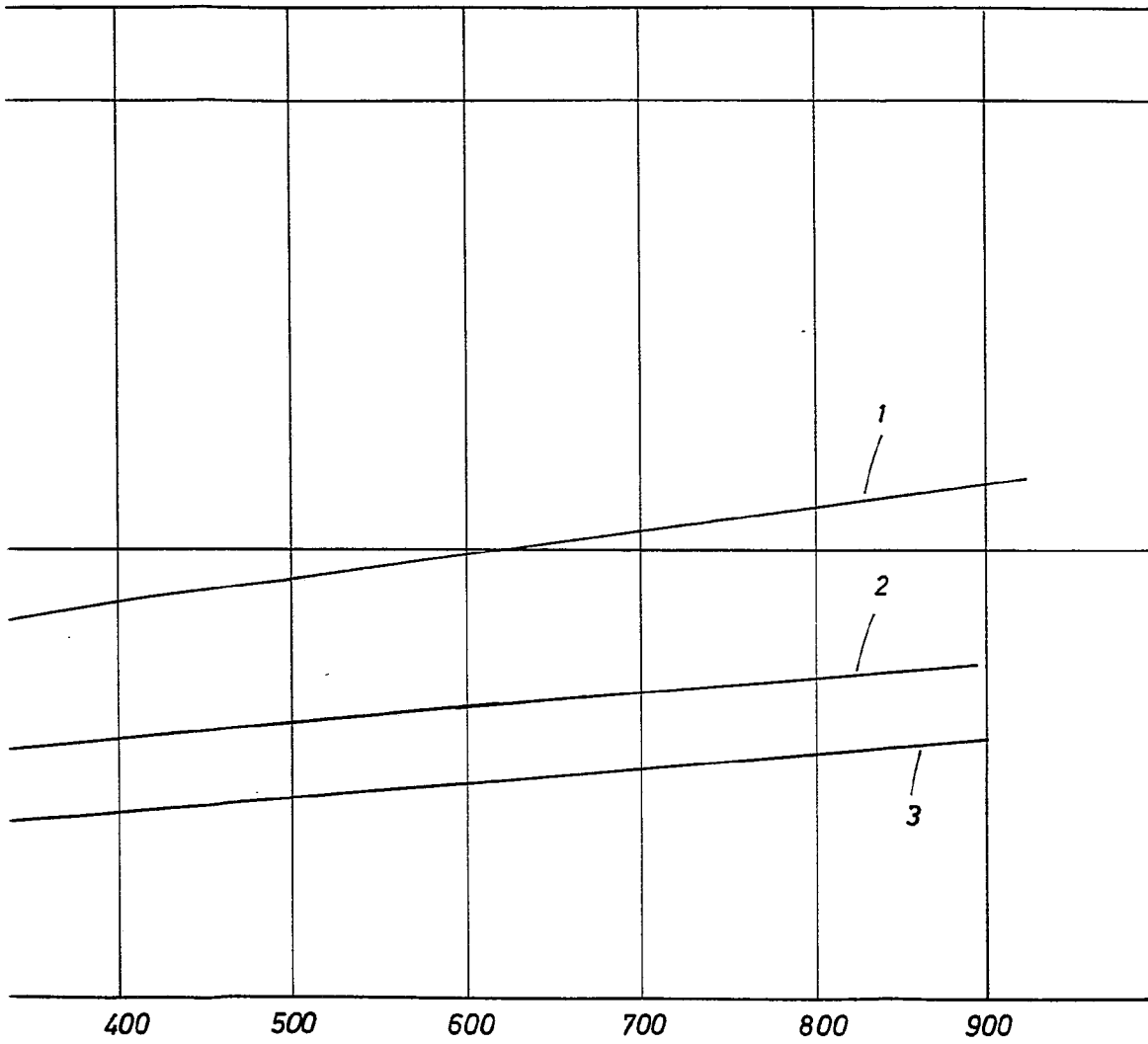


FIG. 1



Madrid, a 2 FEB. 1976  
p. a.

J. W. KERN

P. P.

Firmado: JOSE L. MORO



Cas 2-9809/AW 719

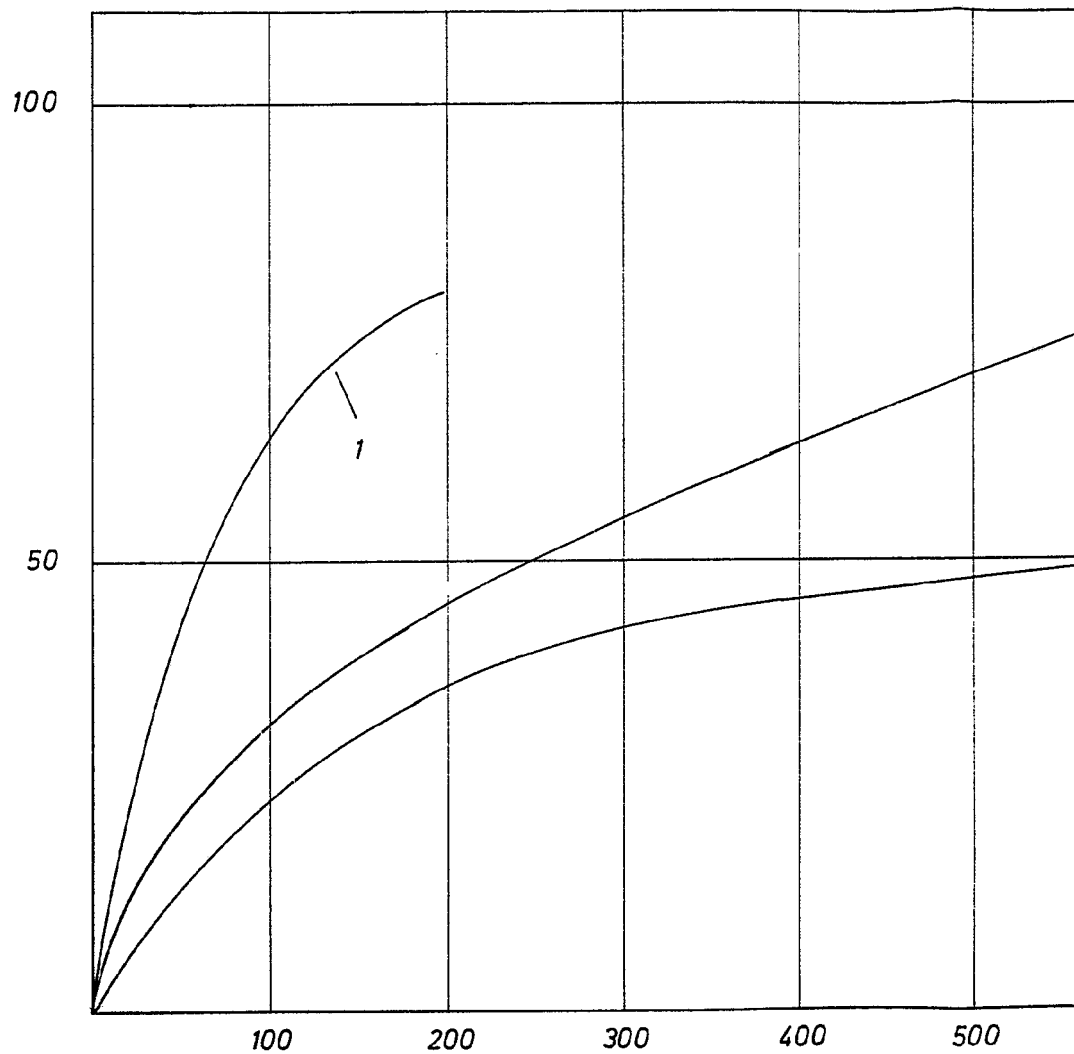
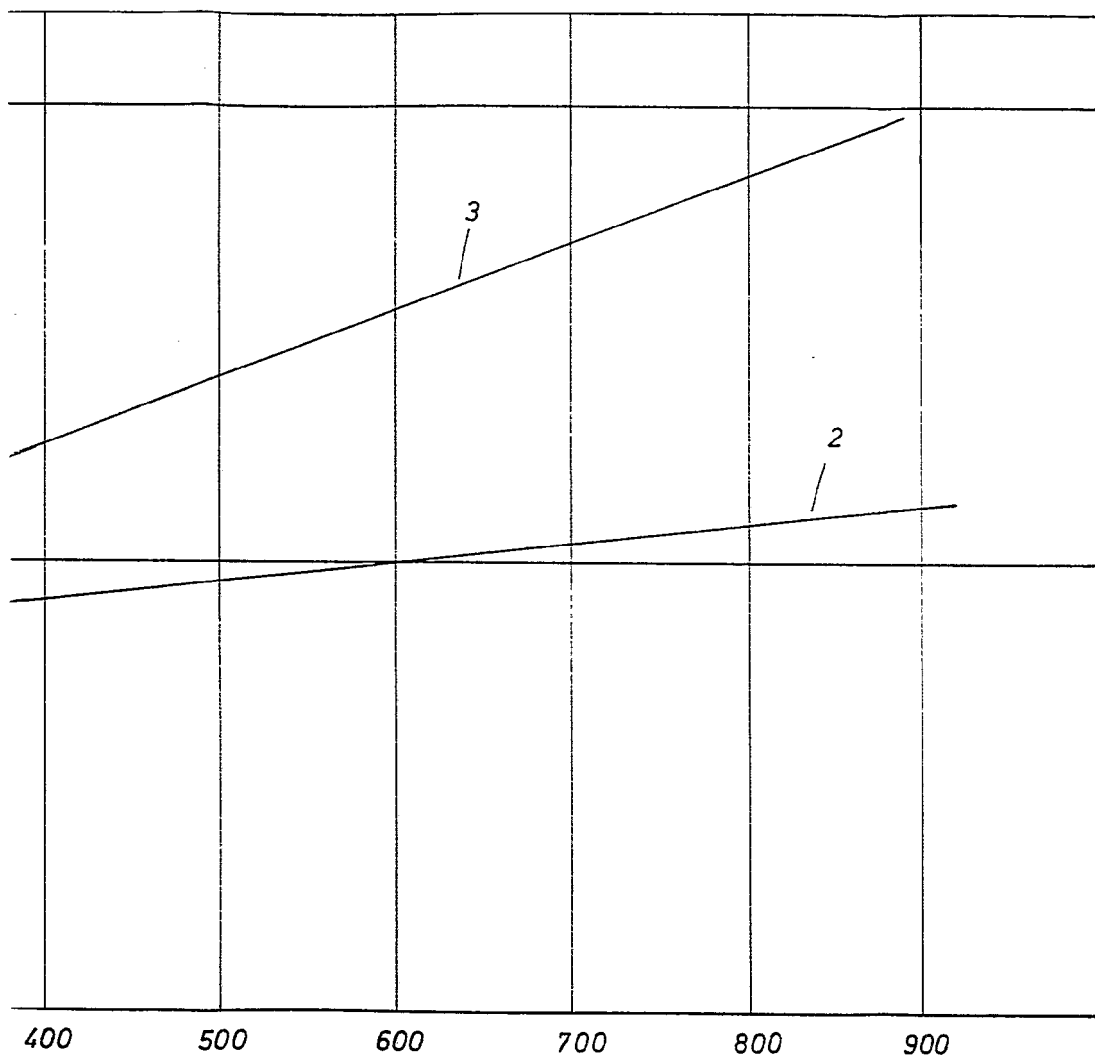


FIG. 2



Madrid, a  
p.a.

1976  
JAMES SEFIN  
Firmador