



19 ES	11	NUMERO	740904	10	A1
	21				
	22	FECHA DE PRESENTACION	25-3-76		

P.- 62.426

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 18 362.4	25-4-75	Rep. Fed. Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L, C08K; A61F	
54 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA HOJA DE PROTECCION DE LA ROPA".		
71 SOLICITANTE (S) VEREINIGTE PAPIERWERKE SCHICKEDANG & CO.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Schoppershofstrasse 80 (Tompo-Haus), 3500 Nürnberg 1, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES) Dr. Norbert Leitner y Horst Nicolaus		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

POOR  
QUALITY



P.- 62.426

PAT/-/Wn. B51E

La invención se refiere a una hoja protectora de la ropa, que se disgrega en agua en movimiento, consistente en un material sintético, para artículos higiénicos de celulosa, por ejemplo compresas higiénicas para señoras,  
5 ~~pañales~~ de niño, capas subyacentes para camas de enfermos, o similares.

Los artículos higiénicos de celulosa del tipo mencionado constan esencialmente de una almohadilla absorbente de copos de celulosa, velo absorbente, papel rizado o  
10 similares, que está recubierta por una envoltura permeable a los líquidos, que puede consistir por ejemplo en un material de velo, gasa o similar. Tales artículos tienen además frecuentemente, en su cara que durante la utilización está apartada del cuerpo, una hoja protectora de la ropa, que es  
15 impermeable a los líquidos, y que por regla general consiste en poliolefinas, por ejemplo de polietileno. Las hojas de este tipo pueden ser fabricadas con espesores de capa muy pequeños, de modo que no recargan el artículo en cuanto a su espesor y también son baratas.

20 Los artículos higiénicos de celulosa del tipo mencionado, la mayoría de las veces se utilizan sólo una vez y después se desechan. La destrucción de los artículos se realiza frecuentemente en la instalación de aguas residuales, por lo que es importante que los artículos se disgreguen fácilmente al contacto con grandes cantidades de agua  
25



en movimiento. En el caso de los artículos de que se dispone actualmente, esta condición se cumple siempre para la almohadilla absorbente; sin embargo, las hojas protectoras de la ropa, consistentes en poliolefinas son completamente estables frente al agua, de modo que al ser eliminadas y arrastradas a través de la instalación de aguas residuales alcanzan finalmente la instalación de clarificación, y puesto que no se disgregan, aumentan la proporción de los materiales no degradables.

De la DAS 1.569.413 son ya conocidas hojas protectoras de la ropa que no tienen los inconvenientes mencionados y que pueden ser degradadas en agua. Las hojas allí descritas constan de por lo menos dos capas, siendo una de las capas de un material celulósico, de preferencia papel, y consistiendo la otra capa en un derivado de celulosa hinchable en agua, de preferencia metilcelulosa, carboximetilcelulosa, gelatina, poli(alcohol vinílico) o materiales similares. Los artículos mencionados cumplen su misión; sin embargo, tienen el inconveniente de que son relativamente rígidos y de que, sin el empleo de plastificantes, son también frágiles, y de que tienen esencialmente un carácter similar al papel y por consiguiente, al moverse, en especial al arrugarse, crujen. Estas propiedades son indeseables, puesto que reducen la blandura y la similitud con un material textil de los artículos higiénicos de celulosa, y por con-



siguiente disminuyen la comodidad durante su utilización. Inconvenientes similares los tienen también las hojas de poli(alcohol vinílico) conocidas como protección de la ropa.

5        Existe la misión de proporcionar una hoja protectora de la ropa para artículos higiénicos de celulosa, que en el caso de la utilización normal sea impermeable al agua, pero que bajo la acción de agua corriente se disgregue en el tiempo más corto posible, y que además sea blanda, flexible y fácilmente movable sin originar ruidos de crujido.

10        Esta misión se resuelve según la invención haciendo que la hoja consista en polímeros orgánicos lineales, formadores de película, preparados por polimerización en emulsión en fase acuosa, que han sido depositados por secado a partir de sus dispersiones acuosas en presencia de coloides protectoras y/o de emulsionantes tensioactivos. Sustancias de este tipo son conocidas de por sí. Sin embargo, hasta ahora no se preparan en forma de hojas autosoportantes, sino que sirven por ejemplo como pinturas, como aditivos para morteros de cemento, como pegamento para Hojas así como en calidad de adhesivos de hermetización en caliente.

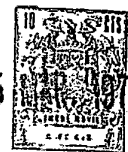
20        Sorprendentemente se ha encontrado ahora que las hojas autosoportantes a base de tales sustancias, en el caso de sollicitación predominantemente estática y de las cantidades de líquidos acuosos que se presentan en la utilización en el caso de artículos higiénicos, por ejemplo compre

5 sas higiénicas para señoras, tienen una elevada estabilidad frente al agua. Sin embargo, esta estabilidad frente al agua disminuye rápidamente cuando la sollicitación se realiza di námicamente en el caso de grandes cantidades de agua. Según la invención, esta apreciable diferencia de estabilidad pue de ser utilizada para los fines antes mencionados.

10 Se ha manifestado que para la fabricación de las hojas mencionadas pueden ser utilizados prácticamente todos los polímeros orgánicos lineales formadores de película, que son preparados por la polimerización en emulsión en fase acuosa. Estos son, por ejemplo, poli(ésteres vinílicos) o sus copolímeros con otros ésteres vinílicos, copolímeros de és teres vinílicos con etileno y/o ésteres de ácido acrílico, acrilonitrilo, ésteres de ácido fumárico, ésteres de ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, cloruro de vinilo, clo ruro de vinilideno, ácido crotónico o poli(óxido de alcoholi lano). Asimismo, entran en consideración poliésteres de áci do acrílico, o poli(acrilonitrilo), o políesteres de ácido metacrílico o sus copolímeros con ácido acrílico y/o ésteres vinílicos, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno o estireno. También se ha acreditado el poli(cloruro de vini lo) así como sus copolímeros con cloruro de vinilideno y/o acrilonitrilo, ésteres de ácido acrílico, ésteres vinílicos, estireno, ésteres de ácido maleico, anhídrido de ácido malei co o ésteres de ácido fumárico.

25

25

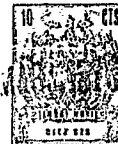


Además se pueden mencionar: poli(cloruro de vi  
nilideno) o sus copolímeros con cloruro de vinilo y/o acri  
lonitrilo, ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido me  
tacrílico. También se pueden utilizar poli(éteres vinílicos)  
5 ~~e~~ sus copolímeros con cloruro de vinilo y/o anhídrido de áci  
do maleico, así como los copolímeros de estireno con buta  
dieno y/o ésteres de ácido acrílico y acrilonitrilo. Todas  
estas sustancias pueden ser preparadas por el procedimiento,  
conocido de por sí, de la polimerización en emulsión en fa  
se acuosa. Se pueden depositar a partir de sus dispersiones  
10 acuosas por secado en presencia de coloides protectores y/o  
emulsionantes tensioactivos y forman de este modo hojas. El  
procedimiento de la polimerización en emulsión está descri  
to, por ejemplo, en el libro "Kunststoffe" de K. H. Bieder  
15 bick, Vogel-Verlag, 2ª edición, 1970, páginas 40 y siguien  
tes. Consiste en que los monómeros son introducidos conti  
nuamente, con agitación, en una fase acuosa que contiene co  
loides protectores y/o emulsionantes, y allí son transforma  
dos en el polímero o copolímero deseado. En tal caso es po  
20 sible que los monómeros propiamente dichos sean solubles en  
la fase acuosa y que sólo precipiten las moléculas de polí  
mero que hayan crecido hasta un tamaño determinado y perma  
nezcan emulsionadas en la fase acuosa, o que los monómeros  
sean ya insolubles en la fase acuosa propiamente dicha pero  
25 que, a causa de la agitación continua, sean inmediatamente



disgregados en finas gotitas y emulsionados. La reacción de polimerización propiamente dicha se inicia por empleo de catalizadores adecuados, por ejemplo, de persulfatos o de peróxidos orgánicos.

5                    Como emulsionantes tensioactivos, que son adecuados tanto para la realización de la polimerización en emulsión como también posteriormente para la incorporación en las hojas a formar, entran en consideración sulfonatos de alcohol<sup>es</sup> grasos y/o alcohol<sup>es</sup> grasos etoxilados, sales de sodio, potasio o amonio de ácidos carboxílicos o sulfónicos alifáticos de cadena larga, incluidos ácidos alcohol-aril-sulfónicos y sulfatos de metales alcalinos de alcohol<sup>es</sup> alifáticos de cadena larga con 5-25 átomos de carbono, alcoholfenoles, poli(óxidos de propileno) etoxilados, aductos de óxido de etileno (la mayoría de las veces con alcohol<sup>es</sup> grasos) sulfonados, ésteres de ácidos sulfodicarboxílicos, sales amínicas, sales de amonio cuaternario, que contienen en las partes hidrófobas de la molécula una cadena alifática de 12 o más átomos de carbono. Como coloides protectores pueden ser  
10                    utilizados poli(alcohol vinílico) y sus derivados solubles en agua, poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado, poli(vinilpirrolidona), poli(ácido acrílico), poliacrilamida, copolímeros de acrilamida y/o metacrilamida con ésteres de ácido acrílico y/o vinilpirrolidona, alginatos, agar-agar,  
15                    almidón, caseína, ésteres de celulosa o ésteres de celulosa  
20  
25



solubles en agua, así como también goma de tragacanto y/o sus productos de etoxilación. Además, las hojas pueden con tener también uno o varios plastificantes del grupo de los ésteres de ácido ftálico o de los ésteres de ácido fosfóri  
5 co, o plastificantes epoxidados, así como ésteres de los áci dos adípico, sebácico, o cítrico, glicerina, etilenglicol, trietilenglicol, ésteres de ácidos alcohilsulfónicos de fe nol o de cresol.

Los coloides protectores y/o los emulsionantes  
10 tensioactivos mencionados son esencialmente responsables de la observada resistencia al agua de las hojas, marcadamente diferente frente a sollicitaciones estáticas o dinámicas, apro vechada según la invención. Son incluidos en la estructura de las hojas en cantidades de 0,5 a 20% en peso, según una  
15 distribución estadística, y en el caso de una sollicitación dinámica constituyen lugares de debilitación que hacen posi ble a las moléculas de agua atacar a la estructura y destruir las hojas en un tiempo relativamente corto.

El secado de las dispersiones acuosas de polí-  
20 mero para depositar hojas autosoportantes puede realizarse de modo conocido de por sí, sobre substratos lisos, por ejem plo placas de vidrio siliconado, o también en moldes de ace ro. Para acelerar el proceso de deposición por secado se pue de aportar calor o se puede utilizar también una depresión.  
25 Si en la realización del proceso de secado, la fase acuosa



está presente aún en una cantidad suficiente para que las partículas dispersadas de polímero permanezcan esencialmente separadas unas de otras, las condiciones y la velocidad de evaporación no desempeñan prácticamente ningún papel. Sólo cuando la concentración de la fase acuosa se ha reducido tanto que las partículas de polímero se ponen en contacto, tiene que ser reducida la velocidad de concentración por evaporación hasta que sea posible una formación de hojas libre de perturbaciones, sin formación de burbujas ni de otros lugares de perturbación indeseados. También ha de asegurarse de que las partículas de polímero no se reúnan superficialmente por fusión, a temperaturas superiores a su punto de reblandecimiento. Las hojas son completamente lisas y tienen un aspecto transparente, si no se les han añadido intencionadamente colorantes, pigmentos, agentes de opacidad, o materiales similares. Son blandas y extensibles con relativa facilidad; en un ensayo táctil macroscópico se asemejan a las hojas protectoras de la ropa conocidas, a base de polietileno.

Además se propone ajustar la estabilidad frente al agua de las hojas en la forma pretendida, mezclando entre sí diferentes polímeros en emulsión y transformándolos conjuntamente para obtener hojas. Con el mismo objeto es posible añadir al polímero en emulsión porciones adicionales de coloides protectores, emulsionantes y/o agentes espesantes.



tes solubles en agua.

El objeto de la invención se ilustra más detalladamente a continuación con ayuda de algunos ejemplos de realización.

5

Ejemplo 1:

Se preparó una mezcla de:

10 40 g de una dispersión acuosa de poli(acetato de vinilo) homopolímero, preparada por polimerización en emulsión, con un grado medio de dispersión (diámetro de partículas 0,5 - 3  $\mu$ m, contenido de sustancias sólidas 50%), que contiene como co  
15 loide protector hidroxietilcelulosa, y 10 g de una dispersión acuosa de un copolímero de poli(acetato de vinilo/polietileno), preparada del mismo modo, finamente dispersa, (diámetro de partículas 0,1 - 1  $\mu$ m, contenido de sustancias sólidas 50%), que contiene un sistema emulsionante del tipo de oleato de sodio.

20 La mezcla de dispersiones se extendió sobre placas de vidrio siliconado. Se formaron películas transparentes, que pudieron ser desprendidas de las placas de vidrio en forma de hojas con un peso por unidad de superficie de alrededor de 25 g/m<sup>2</sup>.

25 Las hojas fueron sometidas a los siguientes ensayos:



Ensayo A:

Una pieza cortada de la hoja, con las dimensiones de 6,5 x 21  
cm, se insertó como "protección de la ropa" en una compresa  
5 higiénica para señoras, consistente en una almohadilla de co-  
pos de celulosa envuelta por un material de velo, de iguales  
dimensiones y de 1,4 cm de espesor, colocándola entre la al-  
mohadilla de copos y la envolvente de material de velo, en  
la parte que en utilización está alejada del cuerpo. Para el  
10 ensayo, la compresa higiénica para señoras se dispuso con la  
parte que en la utilización está alejada del cuerpo, sobre  
un substrato absorbente consistente en dos capas de papel de  
filtro, se impregnó desde arriba con 10 ml de un líquido sus-  
titutivo de la sangre (solución acuosa de 14 g/l de hidroxie-  
15 tilcelulosa, 10 g/l de cloruro de sodio, 4 g/l de carbonato  
de sodio, 1 g/l de colorante y 100 g/l de glicerina) y se  
cargó con 2,5 Kg. Después de 5 horas, que corresponden al  
tiempo medio de utilización de las compresas higiénicas pa-  
ra señoras, ningún líquido había penetrado a través de la ho-  
20 ja para quedar sobre las hojas de papel de filtro absorben-  
tes que se encontraban debajo.

Ensayo B:

25 Una pieza cortada de la hoja, de igual tamaño que en el en



sayo A se introdujo en un vaso de vidrio de boca ancha con 500 ml de agua. Mediante un agitador magnético, el agua se puso en turbulencia a una velocidad de agitación de 800 rpm. Al cabo de pocos minutos la hoja adquirió una turbidez lechosa, perdió su resistencia mecánica y se disgregó en el curso de 10 minutos en partículas pequeñas ( $< 1 \text{ cm}^2$ ).

Ejemplo 2:

Con el mismo modo de proceder que en el ejemplo 1 se formó una hoja a partir de la mezcla de 40g de una dispersión acuosa de poli(acetato de vinilo) homopolímero, con un grado medio de dispersión (diámetro de partículas 0,5 - 3  $\mu\text{m}$ ) contenido de sustancias sólidas 50%) y 10 g de una dispersión acuosa de copolímeros de ésteres acrílicos, finamente dispersa (diámetro de partículas 0,1 - 1  $\mu\text{m}$ , contenido de sustancias sólidas 55%), ambas preparadas por polimerización en emulsión. La dispersión mencionada en primer lugar contenía poli(alcohol vinílico) como coloide protector, mientras que la dispersión de ésteres acrílicos contenía un sistema emulsificante a base de ésteres de polioxietileno y alcohol graso. Resultó una hoja con un peso por unidad de superficie de 20  $\text{g}/\text{m}^2$ .



1976

Ensayo A:

(Como en el ejemplo 1) dió una estanqueidad durante más de 5 horas.

5

Ensayo B:

(Como en el ejemplo 1)  
La hoja se disgregó al cabo de 25 minutos.

10

Ejemplo 3:

Con el mismo modo de proceder que en el ejemplo 1 se formó una hoja a partir de la mezcla de 50 g de una dispersión preparada por polimerización en emulsión, finamente dispersa (diámetro de partículas 0,1 - 1  $\mu$ m), de un terpolímero de acetato de vinilo, cloruro de vinilo y etileno (contenido de sustancias sólidas 60%), con una sustancia tensioactiva como sistema emulsionante, y 20 g de una solución al 5 por ciento de metilcelulosa.

20

Resultó una hoja con un peso por unidad de superficie de 26 g/m<sup>2</sup>.

Según el ensayo A (como en el ejemplo 1) mostró una estanqueidad durante más de 10 horas.

25

Según el ensayo B (como en el ejemplo 1) la hoja se disgre



gó al cabo de 2 horas. Para poder comparar los tiempos de disgregación determinados, en relación con los tiempos de disgregación de otros materiales que entran en consideración a este respecto, se calcularon estos últimos tiempos con probetas de dimensiones 6,5 x 21cm de modo correspondiente al método del "ensayo B". Resultaron los valores siguientes:

Material	Peso por unidad de superficie. g/m <sup>2</sup>	Tiempos de disgregación según el ensayo B (Dimensiones de la probeta 6,5x21 cm)
Papel higiénico de velo absorbente	34	8 minutos
Papel higiénico de papel rizado	40	8 minutos
Pañuelo de velo absorbente	64	30 minutos
Servilleta de papel	21	10 minutos
Papel de periódico	45	6 minutos
Material de embalaje de pergamino	27	60 minutos
Hoja de celofán	37	> 10 horas
Hoja de polietileno	22	ninguna disgregación

La comparación permite reconocer que la hoja pro



25 1976

puesta, en el caso de una sollicitación dinámica, presenta  
tiempos de disgregación que están dentro del marco de los  
tiempos de los materiales disgregables en agua, anterior-  
mente conocidos. Esto significa que la hoja, en el caso de  
5 utilizarse como hoja protectora de la ropa, no representa  
ninguna carga grave para el sistema de aguas residuales.

10

- REIVINDICACIONES -

15

Los puntos de invención propia y nueva que  
se presentan para que sean objeto de esta sollicitud de Pa-  
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los que  
se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Procedimiento para la fabricación de  
una hoja de protección de la ropa, consistente en un mate-  
rial sintético, que se disgrega en agua en movimiento, pa-  
ra artículos higiénicos de celulosa, caracterizado porque  
se preparan en fase acuosa por polimerización en emulsión  
25 polímeros orgánicos lineales, formadores de película, y

23 1976



se depositan estos por secado a partir de sus dispersiones acuosas en presencia de coloides protectores y/o de emulsionantes tensioactivos.

5           2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de polímero se utiliza un poli(éster vinílico) o sus copolímeros con otros ésteres vinílicos.

10           3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de polímero se utiliza un copolímero de un éster vinílico con etileno y/o éster de ácido acrílico, acrilonitrilo, éster de ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ácido crotónico, o poli(óxido de alcoholeno).

15           4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de polímero se utiliza un poli(éster de ácido acrílico), o poliacrilonitrilo, o poli(éster de ácido metacrílico) o sus copolímeros con ácido acrílico y/o ésteres vinílicos, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, o estireno.

20           5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de polímero se utiliza poli(cloruro de vinilo) o sus copolímeros con cloruro de vinilideno y/o acrilonitrilo, éster de ácido acrílico, éster vinílico, estireno, éster de ácido maleico, o éster de ácido fumárico.

25

23.3.76



25.3.76

5 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de polímero se utiliza poli(cloruro de vinilideno) o sus copolímeros con cloruro de vinilo y/o acrilonitrilo, éster de ácido acrílico, o éster de ácido metacrílico.

10 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de polímero se utiliza un poli(éter vinílico) o sus copolímeros con cloruro de vinilo y/o anhídrido de ácido maleico.

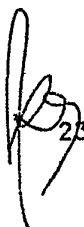
10 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de polímero se utiliza un copolímero de estireno con butadieno y/o éster de ácido acrílico, o acrilonitrilo.

15 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque para ajustar la estabilidad de la hoja frente al agua se utiliza una mezcla de diferentes polímeros obtenidos por polimerización en emulsión.

20 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque al polímero en emulsión se le añaden porciones adicionales de coloides protectores, emulsionantes y/o agentes espesantes solubles en el agua, en cantidades de 0,5 - 20 % en peso.

11ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA HOJA DE PROTECCION DE LA ROPA.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que

  
25.3.76

25



antecede y para los fines que se han especificado.

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

5

Madrid,  
P.A.

25 MAR. 1976

Alberio de Izquierdo  
Por Poder

10

15

20

25

23.3.76

CAS.