

Señores
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Bogotá, D.C.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 03-096782- -00007-0000

Fecha: 2008-05-12 14:14:16 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 15

Re.: Código 011-379-444
Expediente No. 03-96.782
Fase Nacional de Solicitud
de Patente PCT
HEALTHTEX APPAREL CORP.

En relación con el expediente de la referencia y dando cumplimiento a la última providencia recaída sobre este asunto por medio del presente escrito me permito manifestarles lo siguiente:

1. Por instrucciones de mi representada, adjunto un nuevo capítulo reivindicatorio el cual ha sido cuidadosamente revisado, corregido y limitado teniendo en cuenta muchas de las observaciones contenidas en el concepto técnico 2667.
2. De otro lado, a continuación se da respuesta a algunas de las objeciones planteadas por ese Despacho sobre la reivindicaciones:
 - Se objeta la utilización del término contactar (contacting). La sociedad solicitante considera que este término tiene un significado claro y concreto para una persona ordinariamente versada en la materia de que trata esta solicitud, y por lo tanto no se modifica.

- Con relación a la frase "...en donde los polímeros injertados comprenden entre el 2% y 10% por peso de la fibra y en donde la resistencia de la fibra..." en las Reivindicaciones 3 y 4, esta expresión debe mantenerse por ser necesaria.
 - Con respecto a las reivindicaciones 4-34, 36-43, 45-55, 61-62 y 64-66, muchas de estas han sido eliminadas en el nuevo capítulo reivindicatorio que ahora se presenta. Sin embargo, mi representada considera que las reivindicaciones de método tal y como están presentadas originalmente se deben mantener y no presentar reivindicaciones separadas reclamando la composición, lo cual sería innecesario.
 - La frase que se objeta en la Reivindicación 6 se mantiene por cuanto las limitaciones allí contenidas son relevantes al método reivindicado.
 - La Reivindicación actual 40 (antes 60) presenta pasos adicionales al método presentado arriba.
3. Con todas las modificaciones y mejoras efectuadas al capítulo reivindicatorio la sociedad solicitante considera que se superan las objeciones por falta de novedad y nivel inventivo que se presentaron en el concepto técnico.
4. Teniendo en cuenta lo dispuesto por el Consejo de Estado en sentencia proferida dentro del Expediente No. 7684 el 22 de Octubre de 2004 y acogida por esa Superintendencia mediante memorando interno de fecha 22 de Diciembre de 2004 dirigido a los funcionarios de la Delegatura de Propiedad Industrial, no se hace necesario acompañar comprobante de pago por concepto de modificación de la solicitud por cuanto el nuevo

pliego reivindicatorio se presenta a instancia de la Superintendencia en cumplimiento de lo ordenado por el artículo 45 de la Decisión 486.

Renuncio al término faltante de traslado, y les solicito ordenar la publicación del extracto.

De Ustedes Atentamente,



LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONE
T.P. No. 68.995 del C.S.J.

REIVINDICACIONES

1. Un método para hacer una fibra, en donde dicho método comprende:

contactar una fibra celulósica con un iniciador de injerto activado; y

contactar la fibra celulósica con una composición que comprenda:

5% por peso de compuestos polimerizables que contengan sílice, seleccionados de organopolisiloxano, aceite de silicona polimerizable, o una mezcla de los anteriores;

un primer prepolímero polimerizable; y

un segundo prepolímero polimerizable bajo condiciones donde la composición forma un copolímero injertado en la fibra celulósica, en donde el primero y segundo prepolímeros son diferentes, y en donde el iniciador de injerto activado está en la composición;

en donde la composición es estable con menos de aproximadamente 5% del material polimerizable que se auto-polimeriza a una temperatura entre 60°F y 90°F durante un periodo de almacenamiento de 2 meses;

al formar un copolímero injertado en la fibra celulósica, dicho copolímero injertado comprende aproximadamente 5% por peso de los compuestos que contienen sílice.
2. El método de la reivindicación 1, en donde:

los compuestos polimerizables que contienen sílice son compuestos polimerizables que contienen sílice orgánico; y

la composición comprende además un tercer prepolímero polimerizable, en donde el primero, segundo y tercero prepolímeros son diferentes
3. El método de una de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el contacto provee entre 40 partes por peso y 120 partes por peso de la composición y 100 partes por peso de fibra, en donde el polímero injertado se forma por

la exposición de la fibra contactada con la composición a una temperatura entre 121°C y 204°C por un tiempo entre 10 segundos y 600 segundos, en donde los polímeros injertados comprenden entre 2% y 10% por peso de la fibra, y en donde la resistencia de la fibra injertada es 115% de la resistencia de a tela hecha de fibra sin injertar.

4. El método de una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición comprende entre 3% y 35% por peso de una emulsión acuosa de aceite de silicona, una emulsión acuosa de organopolisiloxano, o una mezcla de los anteriores, en donde el primer prepolímero polimerizable y el segundo prepolímero polimerizable son seleccionados del grupo compuesto por un prepolímero glioxal, un prepolímero de látex elastomérico, o una emulsión de prepolímero de uretano, y en donde los polímeros injertados comprenden entre 2% y 10% por peso de la fibra.
5. El método de una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la fibra celulósica comprende algodón, y la composición comprende:
 - entre 3% y 35% de una emulsión acuosa de aceite de silicona;
 - entre 0,4% y 5% de un prepolímero glioxal;
 - entre 0,2% y 5% de una emulsión de prepolímero de uretano; y
 - entre 0,004% y 2% de un glicol o entre 0,1% y 3% de un prepolímero de látex elastomérico.
6. El método de una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la composición comprende:
 - entre 0,4% y 5% de un prepolímero glioxal;
 - entre 0,2% y 5% de una emulsión de prepolímero de uretano;
 - entre 0,02% y 2% de una suspensión de organosilicona de peso molecular alto;
 - entre 0,002% y 0,15% de un prepolímero de acrilato de uretano;
 - entre 0,1% y 3% de un prepolímero de látex elastomérico;

entre 0,002% y 0,15% de un diacrilato de polietileno glicol;

entre 6% y 35% de una emulsión acuosa de aceite de silicona;

entre 0,004% y 2% de un polietilenglicol

entre 0,002% y 0,3% de un catalizador oxidante; y

entre 0,002% y 0,3% de un iniciador de injerto, en donde el contenido de sólidos de la composición cuando está seca es 5% por peso, y en donde la composición es estable con menos de 5% del material polimerizable que se auto-polimeriza a una temperatura entre 15°C y 32°C durante un periodo de almacenamiento de 5.184×10^6 segundos.

7. El método de una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la composición comprende:

entre 0,8% y 3,5% de un prepolímero glioxal;

entre 0,2% y 2% de un prepolímero de látex elastomérico;

entre 8% y 30% de una emulsión acuosa de aceite de silicona;

entre 0,8% y 4% de una emulsión de prepolímero de uretano;

entre 0,1% y 1,5% de una suspensión de organosilicona de peso molecular alto;

entre 0,004% y 0,08% de un prepolímero de acrilato de uretano;

entre 0,004% y 0,08% de un diacrilato de polietilenglicol;

entre 0,1% y 1% de un polietileno glicol; y

entre 0,006% y 0,2% de un iniciador de injerto.

8. El método de una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la composición se provee mezclando entre 4 partes y 50 partes por peso de un concentrado que comprende:

entre 2% y 10% de un prepolímero glioxal;

entre 0,5% y 6% de un prepolímero de látex elastomérico;

entre 30% y 70% de una emulsión acuosa de aceite de silicona;

entre 1% y 10% de una emulsión de prepolímero de uretano

con un solvente que comprende agua para formar 100 partes por peso de la composición

9. El método de la reivindicación 8, en donde el concentrado comprende además:

entre 0,1% y 4% de una suspensión de organosilicona de peso molecular alto;

entre 0,01% y 0,3% de un prepolímero de acrilato de uretano;

entre 0,2% y 4% de un polietilenglicol; y

entre 0,01% y 0,3% de un diacrilato de polietilenglicol;

entre 0,01% y 0,6% de un catalizador;

entre 0,01% y 0,6% de un iniciador de injerto;

en donde el concentrado es un fluido estable con menos de 5% del material polimerizable que se auto-polimeriza a una temperatura entre 15°C y 32°C durante un periodo de almacenamiento de 5.184×10^6 segundos, y en donde la composición estable comprende entre 10% y 35% de sólidos cuando está seca.

10. El método de la reivindicación 8, en donde la fibra celulósica comprende algodón sin teñir, y el concentrado comprende además entre 2% y 16% de una suspensión de fluoroalquil acrilato.
11. El método de una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la composición comprende entre 0,4% y 8% de una suspensión polimerizable de fluoroalquil acrilato.
12. El método de una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición comprende entre 6% y 35% por peso de una emulsión acuosa de organopolisiloxano, en donde el primer prepolímero polimerizable y el segundo prepolímero polimerizable son seleccionados del grupo

compuesto por un prepolímero acrílico, un prepolímero de látex elastomérico; y una emulsión de prepolímero de uretano.

13. El método de una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la fibra celulósica comprende una mezcla algodón/poliéster, y la composición comprende:

entre 1,6% y 18% del prepolímero acrílico;

entre 0,1% y 3% de un prepolímero de látex elastomérico, una emulsión de prepolímero de uretano, o ambos; y

entre 6% y 35% de una emulsión de organopolisiloxano.

14. El método de una de las reivindicaciones 12 ó 13, en donde la composición comprende:

entre 3,2% y 15% de prepolímero acrílico;

entre 0,2% y 2% de un prepolímero de látex elastomérico;

entre 8% y 30% de una emulsión polimerizable de organopolisiloxano; y

entre 0,2% y 2% de una emulsión de prepolímero de uretano,

en donde la temperatura durante la polimerización es entre 121°C y 204°C para entre 10 segundos y 600 segundos.

15. El método de una de las reivindicaciones 12 a 14, en donde la composición comprende:

entre 4% y 12% de prepolímero acrílico;

entre 0,4% y 1,5% de un prepolímero de látex elastomérico;

entre 9% y 26% de una emulsión de organopolisiloxano;

entre 0,4% y 1,5% de una emulsión de prepolímero de uretano;

entre 0,006% y 0,05% de un catalizador;

entre 0,006% y 0,05% de un iniciador de injerto;

entre 0,006% y 0,05% de un diacrilato de polietilenglicol; y

entre 0,006% y 0,05% de un monómero surfactante.

16. El método de una de las reivindicaciones 12 a 15, en donde la composición se provee mezclando entre 4 partes y 50 partes por peso de un concentrado que comprende:

entre 8% y 35% de un prepolímero acrílico;

entre 0,5% y 6% de un prepolímero de látex elastomérico;

entre 30% y 70% de una emulsión de organopolisiloxano; y

entre 0,5% y 6% de una emulsión de prepolímero de uretano.

17. El método de la reivindicación 16 en donde el concentrado comprende:

entre 8% y 35% de prepolímero acrílico;

entre 0,5% y 6% de un prepolímero de látex elastomérico;

entre 30% y 70% de una emulsión de organopolisiloxano;

entre 0,5% y 6% de una emulsión de prepolímero de uretano;

entre 0,01% y 0,4% de un catalizador;

entre 0,01% y 0,4% de un iniciador de injerto;

entre 0,01% y 0,4% de un diacrilato de polietilenglicol; y

entre 0,01% y 0,4% de un monómero surfactante

en donde el concentrado es estable con menos de 5% del material polimerizable que se auto-polimeriza a una temperatura entre 15°C y 32°C durante un periodo de almacenamiento de 5.184×10^6 segundos.

18. El método de una de las reivindicaciones 16 a 17, en donde la fibra comprende algodón sin teñir, y el concentrado comprende además entre 2% y 16% de una suspensión de fluoroalquil acrilato.

19. El método de una de las reivindicaciones 12 a 18, en donde la composición comprende entre 0,4% y 8% de una suspensión polimerizable de fluoroalquil acrilato.

20. El método de una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición comprende:

B8
~~10~~

entre 3% y 35% por peso de una emulsión acuosa de aceite de silicona, una emulsión acuosa de organopolisiloxano o una mezcla de los anteriores, en donde el primer prepolímero polimerizable y el segundo prepolímero polimerizable son seleccionados del grupo compuesto por un prepolímero acrílico, una emulsión de prepolímero de uretano, una emulsión de prepolímero de polietileno de alta densidad, y una dispersión del prepolímero de poliamida.

21. El método de la reivindicación 20, en donde la composición comprende;

entre 1% y 12% de prepolímero acrílico;

entre 3% y 25% de una emulsión de organopolisiloxano;

entre 1,4% y 11,5% de una emulsión de prepolímero de polietileno de alta densidad; y

entre 0,8% y 9% de una dispersión de prepolímero poliamida.

22. El método de la reivindicación 21, en donde la fibra comprende algodón impreso, y la composición comprende:

entre 0,0004% y 0,15% de un iniciador de injerto y tres de:

entre 0,0004% y 0,15% de un catalizador;

entre 0,08% y 2% de un prepolímero de látex elastomérico;

entre 0,08% y 2% de una emulsión de prepolímero de uretano;

entre 0,08% y 2% de un dispersante no-iónico;

entre 0,0004% y 0,15% de un diacrilato de polietilenglicol; y

entre 0,0004% y 0,15% de un acrilato de uretano;

en donde el contenido de sólidos de la composición cuando está seca es de 5% por peso

23. El método de una de las reivindicaciones 20 a 22, en donde la composición fluida comprende:

entre 1% y 12% de prepolímero acrílico;

entre 0,08% y 2% de un prepolímero de látex elastomérico;

entre 3% y 25% de una emulsión de organopolisiloxano;

entre 0,08% y 2% de una emulsión de prepolímero de uretano;

entre 1,4% y 11,5% de una emulsión de prepolímero de polietileno de alta densidad;

B9
#

entre 0,8% y 9% de una dispersión de prepolímero poliamida; y

entre 0,0004% y 0,15% de un iniciador de injerto,

en donde la composición es estable con menos de 5% del material polimerizable que se auto-polimeriza a una temperatura entre 15°C y 32°C durante un periodo de almacenamiento de 5.184×10^6 segundos.

24. El método de una de las reivindicaciones 20 a 23, en donde la composición comprende:

entre 2,4% y 8% de prepolímero acrílico;

entre 0,3% y 1% de un prepolímero de látex elastomérico;

entre 6% y 20% de una emulsión de organopolisiloxano;

entre 0,3% y 1% de una emulsión de prepolímero de uretano;

entre 2,6% y 8,5% de una emulsión de prepolímero de polietileno de alta densidad;

entre 2% y 6% de una dispersión de prepolímero poliamida;

entre 0,006% y 0,05% de un catalizador;

entre 0,006% y 0,05% de un iniciador de injerto;

entre 0,3% y 1% de un dispersante no-iónico;

entre 0,006% y 0,05% de un diacrilato de polietilenglicol; y

entre 0,006% y 0,05% de un acrilato de uretano.

25. El método de una de las reivindicaciones 20 a 24, en donde la composición se provee mezclando entre 4 partes por peso y 50 partes por peso de un concentrado que comprende:

entre 5% y 24% de prepolímero acrílico;

entre 0,4% y 4% de un prepolímero de látex elastomérico;

entre 15% y 50% de una emulsión de organopolisiloxano;

entre 0,4% y 4% de una emulsión de prepolímero de uretano;

entre 7% y 23% de una emulsión de prepolímero de polietileno de alta densidad

entre 4% y 18% de una dispersión de prepolímero poliamida,

con un solvente que comprende agua para formar 100 partes por peso de la composición.

26. El método de la reivindicación 25, en donde el concentrado comprende:

entre 0,002% y 0,3% de un catalizador;

entre 0,002% y 0,3% de un iniciador de injerto,

en donde el concentrado es estable con menos de 5% del material polimerizable que se auto-polimeriza a una temperatura entre 15°C y 32°C durante un periodo de almacenamiento de 5.184×10^6 segundos, y en donde el concentrado comprende entre 10% y 35% de sólidos cuando está seco.

27. El método de una de las reivindicaciones 1 a 3 o 20, en donde la composición comprende:

entre 6% y 35% por peso de una emulsión acuosa de organopolisiloxano, en donde el primer prepolímero polimerizable y el segundo prepolímero polimerizable son seleccionados del grupo compuestos por un prepolímero acrílico, una emulsión de prepolímero de uretano, un prepolímero butadieno-acrilonitrilo carboxilado, una emulsión de prepolímero de polietileno de alta densidad, y una dispersión de prepolímero poliamida.

28. El método de la reivindicación 27, en donde la composición comprende:

una emulsión de organopolisiloxano;

un iniciador de injerto; y cuatro de:

un prepolímero acrílico;

un prepolímero de látex elastomérico;

una dispersión de prepolímero poliamida;

un prepolímero butadieno-acrilonitrilo carboxilado;

un diacrilato de polietilenglicol; o

un monómero surfactante

29. El método de una de las reivindicaciones 27 a 28, en donde la composición comprende:

entre 1% y 20% de prepolímero acrílico;

entre 0,08% y 2% de un prepolímero de látex elastomérico;

entre 6% y 35% de una emulsión de organopolisiloxano;

entre 0,08% y 2% de una dispersión de prepolímero poliamida;

entre 0,2% y 4% de un prepolímero butadieno-acrilonitrilo carboxilado, y en donde la fibra celulósica comprende fibras de algodón/poliéster que hayan sido previamente estampadas con tinte.

30. El método de una de las reivindicaciones 27 a 29, en donde la composición comprende:

entre 0,002% y 0,05% de un catalizador;

entre 0,002% y 0,05% de un iniciador de injerto;

entre 3,6% y 12% de prepolímero acrílico;

entre 0,3% y 1,25% de un prepolímero de látex elastomérico;

entre 9% y 27% de una emulsión organopolisiloxano;

entre 0,3% y 11,25% de una dispersión de prepolímero poliamida;

entre 0,6% y 2,5% de un butadieno-acrilonitrilo carboxilado;

entre 0,005% y 0,3% de un diacrilato de polietilenglicol; y

entre 0,005% y 0,3% de un monómero surfactante,

en donde el concentrado es estable con menos de 5% del material polimerizable que se auto-polimeriza a una temperatura entre 15°C y 32°C durante un periodo de almacenamiento de 5.184×10^6 segundos

31. El método de una de las reivindicaciones 27 a 30, en donde la composición se provee mezclando entre 4 partes por peso y 50 partes por peso de un concentrado que comprende:

entre 5% y 40% de prepolímero acrílico;

entre 0,4% y 4% de un prepolímero de látex elastomérico;

entre 30% y 70% de una emulsión de organopolisiloxano;

entre 0,4% y 4% de una dispersión de prepolímero poliamida;

entre 1% y 8% de un prepolímero butadieno-acrilonitrilo carboxilado;

y en donde el concentrado comprende entre 10% y 35% de sólidos cuando está seco;

con un solvente que comprende agua para formar 100 partes por peso de la composición.

32. El método de la reivindicación 31, en donde el concentrado comprende:

entre 0,005% y 0,3% de un catalizador; y

entre 0,005% y 0,3% de un iniciador de injerto,

en donde el concentrado es estable con menos de 5% del material polimerizable que se auto-polimeriza a una temperatura entre 15°C y 32°C durante un periodo de almacenamiento de 5.184×10^6 segundos.

33. El método de una de las reivindicaciones 31 a 32, en donde el concentrado comprende:

entre 10% y 30% de prepolímero acrílico;

entre 1% y 3% de un prepolímero de látex elastomérico;

entre 40% y 60% de una emulsión de organopolisiloxano;

entre 1% y 3% de una dispersión de prepolímero poliamida;

entre 2% y 6% de prepolímero de butadieno-acrilonitrilo carboxilado;

entre 0,01% y 0,1% de un catalizador;

entre 0,01% y 0,1% de un iniciador de injerto;

en donde el concentrado comprende entre 25% y 35% de sólidos cuando está seco.

34. El método de una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición comprende:

5% de una emulsión polimerizable de aceite de silicona, una suspensión de organosilicona polimerizable de peso molecular alto, o una mezcla de los anteriores; y

1% de una emulsión de prepolímero de uretano.

35. El método de una de las reivindicaciones 1 a 34, en donde el iniciador de injerto comprende sales de Fe, Ag, Co, Cu, o mezclas de las mismas.

36. El método de una de las reivindicaciones 1 a 35, en donde el catalizador comprende un peróxido, perecido, perbenzoato, metabisulfito o mezclas de los anteriores.

37. El método de una de las reivindicaciones 1 a 36, en donde la fibra celulósica es en forma de tela.

38. Un hilo que comprende fibras producidas por uno de los métodos de las reivindicaciones 1 a 36.

39. Una tela que comprende fibras producida por uno de los métodos de las reivindicaciones 1 a 37.

40. El método de una de las reivindicaciones 1 a 37, que además comprende los pasos de:

contactar la fibra con una composición que comprende un pigmento, una goma adhesiva, un solvente, y entre 0,01% y 2% de un prepolímero de estampado polimerizable; y

hacer que el prepolímero de estampado se polimerice, adhiriendo con ello el pigmento a la fibra de modo que la solidez de frote del pigmento sea superior a la solidez de frote de una fibra tratada con una composición compuesta esencialmente de la goma adhesiva y el pigmento.



United States Patent [19]
Kerr et al.

[11] **Patent Number:** **5,552,472**
[45] **Date of Patent:** **Sep. 3, 1996**

[54] **FABRIC CONTAINING GRAFT POLYMER THEREON**

[75] Inventors: **Richard C. Kerr**, Rutherfordton, N.C.; **John R. Damewood**; **Jill Menzel**, both of Spartanburg, S.C.; **Paul Thottathil**, New Hyde Park; **Mohan L. Sanduja**, Flushing, both of N.Y.

[73] Assignee: **Reeves Brothers, Inc.**, Spartanburg, S.C.

[21] Appl. No.: **372,733**

[22] Filed: **Jan. 13, 1995**

Related U.S. Application Data

[62] Division of Ser. No. 828,082, Jan. 30, 1992, Pat. No. 5,407,728.

[51] Int. Cl.⁶ **J08J 3/02**

[52] U.S. Cl. **524/500; 524/501; 524/523; 524/533; 525/14; 525/17; 525/309; 525/310; 525/454; 525/455**

[58] Field of Search **524/500, 533, 524/523, 501; 525/14, 17, 454, 455, 309, 310**

[56] **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

2,721,811	10/1955	Dacey et al.	117/65
2,845,689	8/1958	Renold et al.	28/80
3,036,948	5/1962	Danielson	156/330
3,111,448	11/1963	Tawney	161/92
3,188,165	6/1965	Magat et al.	8/115.5
3,236,584	2/1966	Degering	8/116
3,236,923	2/1966	Degering	264/22
3,250,642	5/1966	Parasacco et al.	117/93.31
3,250,823	5/1966	Zeitlin	260/857
3,252,848	5/1966	Borsellino	156/307
3,297,471	1/1967	Traumann	117/62.1
3,308,098	3/1967	Nemes et al.	260/70
3,353,988	11/1967	Wolinski	117/47
3,360,394	12/1967	Griffin et al.	117/63
3,400,187	9/1968	Farrow	264/137
3,418,066	12/1968	Caldwell et al.	8/115.5

3,458,350	7/1969	Barton et al.	117/161
3,470,928	10/1969	Schwartz	150/1
3,473,956	10/1969	McIntyre et al.	117/138.8
3,476,581	11/1969	Weitzel et al.	117/62

(List continued on next page.)

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

3196-771	8/1988	Japan .
3085-164	4/1998	Japan .
1017153	1/1966	United Kingdom .

OTHER PUBLICATIONS

Mileo et al., "Grafting of Methylmethacrylate on Cellulose by Means of Peracids in the Presence of Cupric and Ferric Ions as Catalysts," *J. Polymer Sci. A-1*, 1966, pp. 713-716 (abstract).

Skwarski et al., "Modification of Polyvinyl Alcohol Fibres by Redox-initiated Grafting of Vinyl Polymers. I," *Polimery*, 1968, pp. 497-500 (abstract).

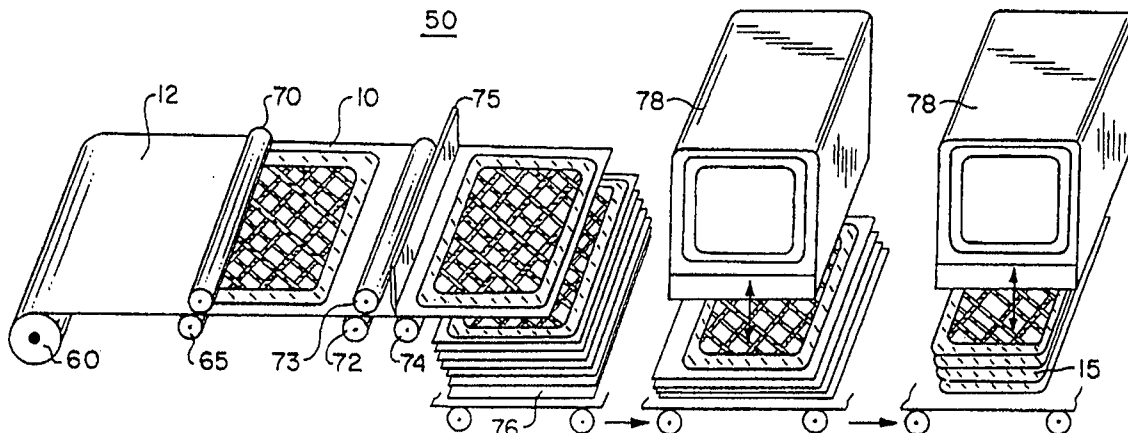
Haworth et al., "Polymerisation of Some Vinyl Compounds in Polyamide Fibres," *Communications*, 1966.

Primary Examiner—James J. Bell
Attorney, Agent, or Firm—Pennie & Edmonds

[57] **ABSTRACT**

A solution for forming a graft substrate containing a graft initiator, a catalyst for activating the graft initiator, a first component of water dispersable polymer and a second component of a monomer, each of which includes a functional group for reaction with an activated site on the substrate for grafting thereto and water. A method for grafting at least one of the components to a fiber, yarn or fabric substrate is also disclosed wherein increased flame retarding and yarn integrity is achieved while simultaneously allowing control of fabric porosity. This method does not significantly reduce fabric pliability as compared to uncoated fabric. Furthermore, the graft component may be selectively applied polymer to produce a preferred porosity range or a cutting pattern for the fabric substrate. A fabric, a portion of which includes a graft component or components thereon, forms another embodiment of the invention.

11 Claims, 2 Drawing Sheets



13

TABLE 1

Test	A	B	C	D	E
Unocal U-3112	—	18	18	18	18
Dispercoll U-42	150	150	150	150	150
SR-252	20	40	60	80	100
Granguard N	500	500	500	500	500
Water	1000	1000	1000	1000	1000
Urea Peroxide	2	2	2	2	2
Silver nitrate	1	1	1	1	1
Unocal U-1301	18				
Drape	—	(+)	+	+	+
Flame	+	+	+	+	+
Resistance					
Dic-Cut characteristic	+	+	+	+	+

(Table 1 lists solution components in parts per weight.)

The following examples are preferred grafting solutions for polyester and nylon substrate fabric respectively. Each example is described in terms of parts per weight.

EXAMPLE 2 (POLYESTER FORMULATION)

Component	Parts
Unocal U-3112	18
SR-252	100
Urea Peroxide	2
Silver Nitrate	1
Dispercoll U-42	250
Water	1000
Fyrol 51 (flame retardant)	300

The graft solution of Example 2 is especially adapted for polyester substrates. Fabrics comprised of polyester yarns and filaments contacted with this solution achieved pliability substantially equivalent to untreated substrate, flame resistance satisfying current automotive industry standards, as well as excellent die-cut characteristics. As noted above, the term "die-cut characteristics" or "die-cutability" refers to the ability of a fabric grafted in accordance with the methods of the present invention to undergo mechanical die-cutting without exhibiting substantial yarn pull-out, fraying or other fabric distortion.

EXAMPLE 3 (NYLON FORMULATION)

Component	Parts
Unocal U-3112	18
Dispercoll U-42	250
SR-252	100
Granguard-N	500
Water	1000
Urea Peroxide	2
Silver Nitrate	1

The graft solution of Example 3 is especially adapted for nylon substrate. Fabric comprised of nylon yarns and filament contacted with this solution achieved excellent pliability, flame resistance as well as excellent die-cut characteristics.

14

Table 2 describes the various trade names utilized in the examples above and below.

TABLE 2

TRADE NAME	DESCRIPTION
Dispercoll	Water based Polyurethane
U-42	
Unocal	Acrylic Prepolymer
U-3112	
Unocal	Acrylic Prepolymer
U-1301	
Neorez	Water based Polyurethane
R-962	
DC-57	Silicone Fluid
SR-9035	Alkoxylated Triacrylate
SR-344	Polyethylene glycol Dimethacrylate (400)
SR-252	Polyethylene glycol Dimethacrylate (600)
Pyrolux 593	Flame Retardant (Cyclic Phosphonate Ester)
Pyrolux PCS	Flame Retardant (Cyclic Phosphate ester)
Haloflex	Flame Retardant (Halogenated Compound)
202	
Fyrol 51	Flame Retardant (Cyclic Phosphonate Ester)
Granguard-N	Flame Retardant (Modified Thiourea Formaldehyde)
Urea Peroxide	Catalyst
Silver Nitrate	Graft Initiator

EXAMPLE 4

Table 3 below lists 6 grafting solutions formulated (by percentage weight) in accordance with the present invention. Formulations F and G are useful on Polyester substrates. Formulations H, I, J, and K are useful on nylon substrates.

TABLE 3

	F	G	H	I	J	K
Dispercoll	200	150	200	200	150	150
U-42						
Unocal	18	14	18	18	18	18
U-3112						
Neorez	—	—	9	9	—	—
R-962						
DC-57	1	1	—	—	—	—
SR-9035	2	2	—	10	—	—
SR-344	—	—	2	—	—	—
SR-252	—	0.5	2	10	20	100
Pyrolux 593	—	160	—	—	—	—
Pyrolux PCS	—	120	—	—	—	3
Haloflex	160	—	3	—	—	—
202						
Granguard-N	—	—	1000	1000	500	500
Urea Peroxide 1 %	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Silver Nitrate 0.1%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

EXAMPLE 5

Table 5 illustrates the results of laboratory testing of a grafted polyester air bag fabric utilizing a grafting solution comprised of the formulation, listed in parts by weight in Table 4.

TABLE 4

Acrylic propolymer Unocal 2301	30
Deionized water	400
Dow Corning additive DC-57	1
Polyurethane dispersion Dispercoll EA 8410	1050
Organi phosphonium compound Pyrolux 593	130
Ethylene vinyl chloride Airflex U-500	35
Polylethylene glycol dimethacrylate SR-252	1
Trifunctional methacrylate ester SR-9055	0.50
Acrylic Propolymer Unocal U-2301	30
Urea peroxide 1 % sol.	0.50
Silver nitrate 0.1 %	0.01

TABLE 5

AIR BAG (POLYESTER) LABORATORY TEST RESULTS		
Flammability (FMVSS 302)	warp	SE
	fill	SE
Shrinkage % after 24 hours at 100° F. and 95% R.H. (relative humidity)	warp	0.1
	fill	0.1
Mildex resistance after 14 days at 100° F. and 95% R.H.		pass
Grab tensile, lbs/in., 10,000 cycles Wyzenbek	warp	440
	fill	362
Abrasion, fabric to fabric		
Tear strength lbs. Trapezoid Method	warp	81.7
	fill	70.8
Coated weight, Oz/Yd ²		6.46
Gauge, in		0.012
Mullen Burst, psi		792
Bran Tensile, lbs/in at room temperature	warp	510
	fill	479
Elongation at Break, % at R.T.	warp	28.8
	fill	37.1
Grab Tensile, lbs/in. After 14 days per T-469 cyclic aging ¹	warp	467
	fill	441
Elongation at break % After 14 days per cyclic aging ¹	warp	30.4
	fill	33.3
Bow, %		0.8
Skew, %		1.4

¹First heat to 100° C. (212° F.) for 24 hours, then allow to cool to room temperature; next, cool to -40° C. (-40° F.) for 4 hours, then allow to warm to room temperature. Repeat this cycle 6 times before performing test indicated.

EXAMPLE 6

As discussed above, an antioxidant, antiozonant or other stabilizer is advantageously added to the grafting solution of the present invention in order to increase the heat and/or aging resistance of grafted fibers, yarns or fabrics comprised thereof. Table 6 below illustrates 4 grafting solutions of the present invention, (L, M, N, and incorporation Sanduvor VSU, Tinuvin 292, Irganox 1076 and Triphenyl Phosphate as antioxidants respectively.

TABLE 6

Grafting solutions including antioxidizing agents				
Grafting Solution	L	M	N	O
U-3112	18	18	18	18
SR-252	100	100	100	100
Granguard	500	500	500	500
Urea Peroxide	2	2	2	2

TABLE 6-continued

Grafting solutions including antioxidizing agents				
Grafting Solution	L	M	N	O
Silver Nitrate	1	1	1	1
Dispercoll U-42	250	250	250	250
Water	1000	1000	1000	1000
Sanduvor VSU	5			
Tinuvin 292		5		
Irganox 1076			5	
Triphenyl Phosphate				5

While it is apparent that the invention herein disclosed is well calculated to fulfill the objects above stated, it will be appreciated that numerous modifications and embodiments may be devised by those skilled in the art, and it is intended that the appended claims cover all such modifications and embodiments as fall within the true spirit and scope of the present invention. For example, it is within the scope of this invention to apply the grafting solution to a seamless air bag formed from one continuous piece of fabric.

What is claimed is:

1. A solution for forming a grafted substrate comprising an aqueous solution that contains:

a graft initiator comprising a metal ion for activating sites on a substrate having active hydrogens;

a catalyst for activating the graft initiator;

a first component which includes a functional group for reaction with an activated site on the substrate for grafting the first component thereto and for forming an active site on the first component; and

a second component which includes a functional group for reacting with an activated site on the substrate or the first component and for forming an active site on the second components;

wherein the first and second components are grafted onto a substrate which includes an active hydrogen and is contacted by the aqueous solution to form a grafted substrate; and one of the first and second components comprises a polymer which imparts increased integrity to the grafted substrate while the other component comprises a monomer which imparts increased flexibility or pliability to the grafted substrate.

2. The solution of claim 1 wherein the first component is a water dispersible polymer.

3. The solution of claim 1 wherein the water dispersible polymer is a polyurethane having sufficient soft segments to provide a predetermined pliability to the fabric substrate.

4. The solution of claim 1 wherein the water dispersible polymer is a polyurethane, thermoplastic, or a natural or synthetic elastomer.

5. The solution of claim 1 wherein the water dispersible polymer is an aliphatic or aromatic polyester polyurethane, polyvinyl chloride, or neoprene.

6. The solution of claim 1 wherein the second component is a water dispersible monomer having a molecular weight of about 1200 or less.

7. The solution of claim 1 wherein the second component is an acrylate or methacrylate compound.

8. The solution of claim 1 wherein the monomer is a diacrylate compound.

9. The solution of claim 1 wherein the solution includes at least one flame retardant agent to increase the flame retardancy of the fabric substrate.

147



US005951719A

United States Patent [19]

[11] **Patent Number:** **5,951,719**

Cooper et al.

[45] **Date of Patent:** ***Sep. 14, 1999**

[54] **PROCESS OF AFTER-TREATING DYED CELLULOSE FABRICS WITH A GLYOXALATED ACRYLAMIDE POLYMER**

[56] **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

[75] Inventors: **Anthony Cooper; Richard T. Underwood; Geoffrey Monteith**, all of Columbus, Ga.; **Michael Wright**, Auburn, Ala.

3,475,207	10/1969	Berch et al.	427/392
3,556,932	1/1971	Coscia et al.	162/166
4,128,398	12/1978	Alpert	8/127.6
4,531,946	7/1985	Christie et al.	8/192
4,605,702	8/1986	Guerro et al.	525/154
4,883,604	11/1989	Veitenhansl et al.	428/375

[73] Assignee: **Callaway Corporation**, Columbus, Ga.

[*] Notice: This patent is subject to a terminal disclaimer.

Primary Examiner—Caroline D. Liott
Attorney, Agent, or Firm—Bruce Jacobs

[21] Appl. No.: **09/094,929**

[57] **ABSTRACT**

[22] Filed: **Jun. 15, 1998**

[51] Int. Cl.⁶ **D06P 5/08**

[52] U.S. Cl. **8/442; 8/494; 8/495; 8/552; 8/555; 8/557; 8/558; 8/918; 8/DIG. 17; 427/324**

An improved method for fixing color of a dyed textile fabric by coating a dyed textile with an acrylamide polymer which has been reacted with glyoxal at a mole ratio of glyoxal to polymer of at least 0.8:1. Preferably the dyed textile fabric has been pre-coated with an anionic polymer.

[58] Field of Search **8/442, 495, 494, 8/552, 555, 557, 558, 652, 653, 918, DIG. 17; 427/324**

28 Claims, No Drawings

5,951,719

1

PROCESS OF AFTER-TREATING DYED CELLULOSE FABRICS WITH A GLYOXALATED ACRYLAMIDE POLYMER

FIELD OF THE INVENTION

The present invention is directed to an improved method for fixing color of dyed textile fabrics, particularly to increase the color retention and crocking resistance.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Crocking is a transfer of color from the surface of a colored fabric to an adjacent area of the same fabric or to another surface principally by rubbing action. Crockfastness is color fastness to rubbing (crocking). The improvement of crockfastness/colorfastness of dyed textile fabrics has been an ongoing problem in the textile industry. Attempts to resolve the problem have entailed additives during the dyeing process as well as post treatments.

For example, U.S. Pat. No. 4,531,946 discloses use of a fabric finish containing a reactive polyamine derivative in combination with a blocked urethane for cellulosic and cellulosic blends which have been dyed with disperse/naphthol or disperse/sulfur disperse/vat dye systems. U.S. Pat. No. 4,737,156 discloses use of cationic cellulose graft copolymers for improving dye fastness to a dyed textile substrate by post dye application (top-up). U.S. Pat. No. 4,740,214 discloses a pattern dyeing process wherein an anionic and a cationic component come into contact with each other when a dye solution is applied to a textile. An ionic interaction is stated to occur to form a water-insoluble dye-impermeable skin around individual dye droplets which then controls undesired migration of the dye. One of the components is applied to a textile material prior to application of the dye solution in a desired pattern and then the corresponding counter-ionic material is applied as a component of the dye solution.

Glyoxylated polyacrylamide-diallyldimethyl ammonium chloride copolymer (GPA) resins are known for use as dry strength and temporary wet strength resins for paper. U.S. Pat. No. 4,605,702, for instance, teaches the preparation of a wet strength additive by glyoxalating an acrylamide copolymer having a molecular weight from about 500 to 6000. The resulting resins have limited stability in aqueous solution and gel after short storage periods even at non-elevated temperatures. Accordingly, the resins are typically supplied in the form of relatively dilute aqueous solutions containing only about 5-10 wt % resin.

Co-filed U.S. Ser. No. 09/094,927 discloses the use of a mixture of (i) a cationic glyoxalated acrylamide-diallyldimethylammonium chloride wherein the mole ratio of glyoxal to acrylamide copolymer is between about 0.7:1 to about 0.1:1 and (ii) an aminopolyamide-epichlorohydrin polymer, in a weight ratio of about 0.5:1 to about 5:1, for improving crocking of a fabric.

Co-filed U.S. Ser. No. 09/094,900 discloses an improved method for improving crocking of a fabric by (a) fixing the fabric with a cationic charge prior to dyeing, (b) dyeing the fabric, (c) coating the dyed fabric with an anionic polymer, (d) drying the fabric, (e) coating the anionic polymer coated dyed fabric with a cationic polymer, and (f) drying the resulting fabric. When an anionic polymer coating is placed atop a fabric which is not cationic fixed before dyeing and then a cationic polymer mixture of (i) a cationic glyoxalated acrylamide-diallyldimethylammonium chloride wherein the mole ratio of glyoxal to acrylamide copolymer is between about 0.7:1 to about 0.1:1 and (ii) an

2

aminopolyamide-epichlorohydrin polymer, in a weight ratio of about 0.5:1 to about 5:1, only small non-consistent improvements in crocking of a fabric occurred.

It is an object of this invention to provide a method for improving crocking of a dyed textile product.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to a method for improving the color retention and crocking of a dye onto a textile fabric by (a) coating a dyed textile product with a cationic, nonionic, or anionic glyoxalated acrylamide polymer and (b) drying the coated dyed fabric. The glyoxalated polymer is prepared by reacting at about 0.9 or more moles of glyoxal per mole of polymer, preferably about 1 to about 4 moles of glyoxal per mole of polymer.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The present invention is directed to a method for improving the crocking of a dye onto a fabric.

The fabrics used in this invention are generally anionic and include 100% cellulosic materials such as cotton as well as blends with other fibers such as polyester. Dyed cellulosic textile materials such as indigo-dyed denim and double black sulfur dyed 100% cotton denim twill may be processed in accordance with this invention. In addition, knits and other woven fabrics dyed with reactive and/or pigment dyes may be used.

The dyed fabric is post-treated (finished) with a glyoxylated acrylamide polymer wherein the mole ratio of glyoxal to polymer is about 0.9-4:1, preferably about 1-3.5:1, and more preferably about 1.3-3:1.

The acrylamide polymer which is glyoxalated in accordance with the present invention may be cationic, nonionic, or anionic.

Suitable acrylamide monomers for use herein may be any acrylamide, such as acrylamide per se, methacrylamide and the like. Moreover, up to about 10% by weight of the acrylamide comonomers may be replaced by other nonionic comonomers copolymerizable with the acrylamide, i.e. acrylic esters such as ethyl acrylate, methylmethacrylate, acrylonitrile, styrene, and the like.

Suitable cationic monomers to be copolymerized with the acrylamide monomer include diallyldimethyl ammonium chloride (DADMAC), methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium methyl sulfate, methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride, acryloyloxyethyl trimethyl ammonium methyl sulfate, acryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride, acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride, and the like. Preferably, the cationic monomer is DADMAC. Generally the cationic copolymer will contain from about 75 to about 95 wt % acrylamide and from about 5 to 25 wt % cationic monomer.

Suitable anionic monomers for copolymerization with the acrylamide monomer include acrylic acid (AA), methacrylic acid, vinylbenzene sulfonic acid, and the like. Preferably, the anionic monomer is acrylic acid. Generally the anionic copolymer will contain from about 20 to about 75 wt % acrylamide and from about 80 to 25 wt % anionic monomer. Preferably the anionic copolymer contains about 25 to 60 wt % acrylamide and about 75 to 40 wt % acrylic acid.

The heavily glyoxalated acrylamide polymer is prepared by first polymerizing an acrylamide monomer (AM) or copolymerizing the monomer with a cationic or anionic monomer in a conventional manner as is well known in the

industry. Thereafter the resulting polymer or copolymer is reacted with glyoxal, in the general manner as disclosed in U.S. Pat. Nos. 3,556,932, and 4,605,702 directed to cationic copolymers. The subject matter of each patent is incorporated herein by reference.

In polymerizing or copolymerizing the acrylamide, free radical generating initiators are generally added to an aqueous monomer solution. The polymerization takes place at a temperature that is usually between about room temperature and about 100° C. The resulting polymer commonly has an equivalent molecular weight that is generally in the range from about 500 to 100,000 daltons, preferably about 35,000 to about 50,000 daltons.

In reacting the resulting acrylamide polymer or copolymer and the glyoxal, the mole ratio of the glyoxal to the acrylamide portion of the polymer or copolymer is increased from the normal about 0.3-0.4:1 used to manufacture products intended for use in the paper industry to about 0.9:1 to about 4:1. Preferably the mole ratio of glyoxal to the acrylamide portion of the polymer is about 1 to 3.5:1. More preferably the ratio is about 1.3 to 3:1. The temperatures employed are preferably from about 25 to about 100° C., and the pH during the reaction is preferably kept within the range of about 3 to about 10.

In the present invention, the highly glyoxalated polymer is deposited atop the dyed textile from a resin solution at a sufficiently high concentration that the deposition results in a sufficient amount of resin to impart the desired improved crockfastness to the textile. Generally, the resin solution contains from about 0.3 to 2.5 wt % resin, preferably from about 0.5 to 1.5 wt % resin.

The amount of glyoxalated polymer deposited onto the fabric, i.e. the add-on, generally ranges from about 0.1 to 2 wt % on weight of dry fabric. Preferably the solids add-on is about 0.3 to 1.5 wt %. The actual amount, however, may vary depending upon factors such as the degree of crockfastness to be obtained, the resin concentration of the resin solution, the temperature, and the equipment used.

In addition to water and polymer, the glyoxalated polymer solution may contain one or more textile softeners. Suitable such softeners include those based upon both fatty acids, silicones, and high density polyethylenes. Preferably a cationic fatty acid based softener such as Callasoft IFF sold by Callaway Chemical Co. is used. When present, the softener is generally used in an amount to provide a solids add-on of about 0.1 to 1 wt %, although higher amounts may be used if desired. The solution from which the softener is deposited onto the fabric generally contains about 0.1 to 1 wt % softener.

The solution may also contain other post-treatment additives provided that they do not deleteriously interact with the resins.

The solution can be effectively applied to a predyed textile fabric by the "tub" or impregnation method, but is more conveniently applied by padding at a temperature of about 25 to 65° C., preferably about 35 to 50° C. After the amount of polymer is applied to obtain the desired dry pick-up, the treated textile fabric is dried at an elevated temperature. The polymer solution may also be applied by spraying, coating, or any other method used in the application of liquid solutions to dyed fabrics and other textile materials.

A particularly preferred embodiment of the present invention entails utilizing a fabric which was not cationic fixed prior to dyeing. In this case, the dyed textile is first coated with an anionic polymer solution; the coated dyed fabric is dried; then the dried anionic polymer coated fabric is coated

with a cationic or non-ionic highly glyoxalated acrylamide polymer; and the fabric is dried. Thus an anionic polymer is placed intermediate the fabric and the highly glyoxalated acrylamide polymer. Suitable anionic polymers include polyacrylic acid, polyacrylic acid-polyacrylamide copolymer, hydrolyzed polyacrylamide, hydrolyzed polyacrylic acid-polyacrylamide copolymer, polysulfonic acid, and the like, as well as derivatives thereof, especially those derivatives which become water-insoluble once deposited upon the fabric and exposed to elevated temperature during drying. Suitable such derivatives may be prepared by reaction of any of the above anionic polymers with glyoxal or other such compound. Most preferably, the anionic polymer is a substantially completely hydrolyzed polyacrylic acid-polyacrylamide copolymer, such as Discol 4670-A available from Callaway Chemical Company, or its glyoxalated derivative.

The anionic polymer intermediate coating may be effectively applied to a predyed textile fabric by the "tub" or impregnation method, but is more conveniently applied by padding at a temperature of about 25 to 65° C., preferably about 35 to 50° C. After the amount of resin is applied to obtain the desired dry pick-up, the treated textile fabric is dried at an elevated temperature. The anionic polymer solution may also be applied by spraying, coating, or any other method used in the application of liquid solutions to fabrics and other textile materials. The anionic polymer is generally used in an amount to provide a solids add-on of about 0.1 to 1 wt %, although higher amounts may be used if desired.

The dried anionic polymer coated fabric is then post-treated with a finishing agent which includes the highly glyoxalated acrylamide polymer of this invention.

This invention imparts improved crockfastness to a dyed fabric, as measured by a crocking test, generally using AATCC Test Method 8-1981 entitled "Colorfastness to Crocking: AATCC Crookmeter Method." In the test, a colored test specimen fastened to the base of a crockmeter is rubbed with white crock test cloth under controlled conditions. Color transfer to the white cloth is estimated by a comparison with the AATCC Chromatic Transference Scale or Gray Scale for Staining.

For a fuller understanding of the nature and advantages of this invention, reference may be made to the following non-limiting examples in which all parts and percents are by weight unless otherwise specified.

EXAMPLE 1

To evaluate the present invention on sulfur overdyed black denim, the following is performed.

A sulfur overdyed black 100% cotton anionic fabric which is not coated with a cationic material prior to dyeing is used.

A 1 wt % heavily glyoxylated acrylamide-diallyldimethyl ammonium chloride polymer solution is prepared by reacting 1.3 moles of glyoxal per 1 mole of acrylamide of an acrylamide homopolymer in water. 0.6 wt % Cationic fatty acid softener (Callasoft IFF) was added and the mixture stirred until a uniform solution was visually produced.

The solution is padded on the dyed fabric at 43° C. (110° F.) to provide 1 % owb highly glyoxalated polymer and 0.6 % owb softener. The resulting fabric is oven dried at 107° C. (225° F.).

After the fabric had returned room temperature, the wet crock and color retention are checked AATCC Test Method