

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 722**

51 Int. Cl.:

D04H 1/64 (2012.01)

D04H 1/58 (2012.01)

C08F 18/08 (2006.01)

C09J 131/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2003 E 03703898 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 1579050**

54 Título: **Aglutinante para sustratos de alta resistencia en húmedo**

30 Prioridad:

20.12.2002 US 327331

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.02.2013

73 Titular/es:

**CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
(100.0%)
1601 WEST LBJ FREEWAY
DALLAS, TX 75234, US**

72 Inventor/es:

**WALKER, JAMES, L.;
MUMICK, PAVNEET;
PARSONS, JOHN, C.;
NASS, DAVID y
BARCOMB, CHRISTOPHER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 395 722 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aglutinante para sustratos de alta resistencia en húmedo

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un aglutinante auto-reticulante que proporciona sustratos fibrosos con una elevada resistencia en húmedo. Sustratos fibrosos que se benefician del uso del aglutinante incluyen productos no tejidos, tejidos y de papel, fibras de vidrio y otros materiales similares.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Materiales no tejidos y otros productos fibrosos consisten en una masa reunida de forma suelta de fibras que están ligadas entre sí con un aglutinante polimérico para formar una banda auto-soportante que puede utilizarse para producir muchos artículos tales como compresas de consumo, toallitas desechables, medios absorbentes para aplicaciones de la higiene femenina y gasas estériles para pañales, manteles y servilletas de alta calidad. La resistencia de la tela no tejida, especialmente la resistencia a la tracción en húmedo, es una propiedad importante en muchas aplicaciones.

15

Un modo de mejorar la resistencia a la tracción de un material no tejido es a través de la incorporación de monómeros reticulantes en el polímero. Los monómeros reticulantes son capaces de auto-reticularse después de la aplicación a la banda no tejida. El monómero reticulante más ampliamente utilizado en aplicaciones de este tipo es n-metilol-acrilamida. Existen dos problemas con los monómeros reticulantes. Primero, es que existe un límite superior de la cantidad del monómero reticulante que puede ser incorporada para producir un aglutinante útil bajo los actuales procedimientos. En segundo lugar, n-metilol-acrilamida es una fuente reconocida de formaldehído, el cual es indeseable en la mayoría de las aplicaciones. Se han utilizado varios métodos para aprovechar la elevada resistencia a la tracción disponible del uso de n-metilol-acrilamida, al tiempo que se mantienen bajas las concentraciones de formaldehído residual.

20

25

La patente de EE.UU. número 4.449.978 describe el uso de acrilamida para reemplazar algo de la n-metilol-acrilamida (NMA). Con concentraciones de n-metilol de 1,75 a 3,5 por ciento del polímero, se obtuvieron concentraciones de formaldehído libre inferiores a 10 ppm.

30

La patente de EE.UU. número 5.540.987 describe el uso de un sistema iniciador de ácido ascórbico para reducir las concentraciones de formaldehído libre a menos de 10 ppm para un aglutinante no tejido que contiene de 0,5 a 10 por ciento y, preferiblemente, de 1-5 por ciento de n-metilol-acrilamida u otros monómeros reticulantes. Se ejemplifican polímeros en emulsión que tienen de 3 a 5 por ciento de NMA, formada a una temperatura de polimerización de 75 a 80°C.

35

Existe la necesidad de un aglutinante que pueda proporcionar una tela no tejida con un mayor nivel de resistencia a la tracción en húmedo que el actualmente disponible. Para muchas aplicaciones, la elevada resistencia en húmedo debe poder obtenerse a una baja concentración de formaldehído.

40

Sorprendentemente, se ha encontrado que aglutinantes en emulsión de etileno-acetato de vinilo con niveles elevados de monómero reticulante tal como n-metilol-acrilamida, que se producen mediante polimerización a baja temperatura, proporcionan productos no tejidos con una elevada resistencia a la tracción en húmedo, pero que tienen una baja concentración (menor que 15 ppm) de formaldehído.

45

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención se dirige a un sustrato fibroso hecho de fibras químicamente ligadas, en que las fibras se ligan con un aglutinante polimérico en una cantidad que es suficiente para ligar las fibras entre sí para formar una banda auto-soportante. El aglutinante se caracteriza por tener una resistencia a la tracción en húmedo media en la dirección transversal de la máquina (CMD - siglas en inglés) mayor que 4500 gramos por pulgada (11.430 gramos por centímetro) cuando se mide a un 20 por ciento adicional en papel Chromatography Whatman nº 4 que se seca en tambor durante 90 segundos a 210 hasta 215°F (88,9 a 101,7°C) y se cura durante 2 minutos a 300 hasta 325°F (148,9 a 162,8°C).

50

55

La invención se dirige también a un sustrato ligado, que comprende

- a) un sustrato que comprende fibras; y
- b) un aglutinante polimérico que comprende al menos 6 por ciento y, preferiblemente, al menos 7 por ciento en peso de unidades de monómero reticulante,

5 en donde dicho sustrato ligado se caracteriza por tener menos de 15 ppm de formaldehído libre, y en donde dicha aglutinante está presente en una cantidad que es suficiente para ligar entre sí las fibras para formar una banda auto-soportante.

La invención se dirige, además, a un producto no tejido que comprende una banda no tejida de fibras ligadas entre sí con un aglutinante polímero en emulsión que comprende

- a) al menos 50 por ciento en peso de unidades de acetato de vinilo;
- b) 0 a 40 por ciento en peso de unidades de etileno;
- c) 6 a 20 por ciento en peso de unidades de monómero reticulante;
- d) 0,1 a 7 por ciento en peso de acrilamida, metacrilamida o una mezcla de las mismas; y
- e) 0 a 40 por ciento en peso de otros co-monómeros,

15 en donde dicho producto no tejido tiene un contenido en formaldehído libre después del secado menor que 15 ppm.

La invención se dirige, además, a un sustrato fibroso tratado, que comprende fibras naturales o sintéticas que pueden ser tejidas o no tejidas y que tienen revestidas sobre las mismas un polímero en emulsión, en donde el nivel de formaldehído libre en el sustrato fibroso es menor que 15 ppm, y en que el polímero en emulsión se caracteriza por tener una resistencia a la tracción en húmedo mayor que 4500 gramos por pulgada (11430 gramos por centímetro) cuando se mide a un 20 por ciento adicional en papel Chromatography Whatman nº 4 que se seca en tambor durante 90 segundos a 210 hasta 215°F (88,9 a 101,7°C) y se cura durante 2 minutos a 300 hasta 325°F (148,9 a 162,8°C).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCÓN

La invención se dirige a sustratos fibrosos que están ligados entre sí por un aglutinante polimérico. El aglutinante polimérico contiene unidades de monómero reticulante que proveen al producto de una elevada resistencia. Preferiblemente, el sustrato fibroso ligado tiene un formaldehído en banda en el producto acabado menor que 15 ppm.

Por "formaldehído en banda", "formaldehído libre" o "formaldehído del tejido", tal como se utilizan en esta memoria, se quiere dar a entender la cantidad de formaldehído extraíble con agua según se mide por el método del Ministerio de Sanidad Japonés JM 112-1973. Una baja concentración de formaldehído en banda tal como se utiliza en esta memoria significa una concentración de formaldehído extraíble en el producto final inferior a 15 ppm y, preferiblemente, inferior a 10 ppm.

El aglutinante polimérico de la presente invención es preferiblemente un polímero en emulsión reticulable. Por "reticulable", tal como se utiliza en esta memoria, se quiere dar a entender un polímero que es capaz de sufrir reticulación, ya sea mediante un mecanismo de auto-reticulación o mediante la incorporación de al menos un monómero funcional en la cadena principal del polímero que puede sufrir una reacción de reticulación post-polimerización para formar reticulaciones. Una resistencia en húmedo mejorada también se puede conseguir a través de la adición de reticulantes externos tales como aductos de melamina-formaldehído, urea-formaldehído, fenol-formaldehído, glioxal, y otros productos químicos similares bien conocidos en la técnica. Estos reticulantes no se polimerizan sobre la cadena principal del polímero, sino que más bien se añaden posteriormente a la mezcla polímera. Los aspectos negativos asociados con estos aditivos son, a menudo, la estabilidad del aglutinante y concentraciones incrementadas de formaldehído libre. Para los fines de esta invención, un aglutinante polimérico se define como uno que tiene todos los restos reticulantes polimerizados directamente sobre la cadena principal del polímero, y excluye cualquier sistema que requiera la adición subsiguiente, o post-adición, de un agente reticulante externo. Se pueden añadir posteriormente catalizadores ácidos para potenciar la reacción de reticulación, pero es bien conocido que estos catalizadores no toman parte en la reacción de reticulación propiamente dicha.

En una realización preferida, el aglutinante polimérico se forma a partir de acetato de vinilo; al menos un monómero reticulable; acrilamida o metacrilamida; y, opcionalmente, otros monómeros etilénicamente insaturados.

El monómero primario es acetato de vinilo, y las emulsiones de esta invención se derivan de polímeros que contienen al menos 50 por ciento en peso de acetato de vinilo.

5 Los monómeros reticulantes utilizados en esta memoria incluyen N-metilol-acrilamida, N-metilol-metacrilamida, N-metilol-carbamato de alilo, iso-butoxi-metil-acrilamida y n-butoxi-metil-acrilamida o una mezcla de los mismos. Los monómeros reticulantes preferidos son N-metilol-acrilamida, así como una mezcla de N-metilol-acrilamida y acrilamida. Un ejemplo de una mezcla es NMA-LF que está comercialmente disponible de Cytac Industries. Acrilamida, metacrilamida o una mezcla de las mismas también se utiliza para formar el aglutinante polimérico. Estos monómeros tienen una cierta capacidad de reticulación limitada. La (met)acrilamida puede estar incluida
10 como parte de una mezcla con el monómero reticulante, tal como se menciona arriba. Acrilamida o metacrilamida están presentes en 0,1 a 7 por ciento en peso, basado en el peso del polímero y, preferiblemente, de 1 a 5 por ciento en peso. El monómero reticulante se utiliza generalmente a concentraciones por encima de 6 por ciento, preferiblemente de 7 a 20 por ciento y, lo más preferiblemente, de 7 a 12 por ciento, basadas en el peso del polímero.

15 Además de acetato de vinilo y de un monómero reticulante, el aglutinante polimérico preferido se puede copolimerizar con al menos uno de cualesquiera comonómeros convencionalmente empleados. Comonómeros adecuados incluyen los seleccionados de la clase de etileno; cloruro de vinilo; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen 1-20 átomos de carbono; ésteres dialquílicos del ácido maleico y fumárico que
20 contienen 1-8 átomos de carbono en cada uno de los grupos alquilo; y acrilatos y metacrilatos de alquilo C₁-C₈. Estos comonómeros pueden estar presentes en los copolímeros en emulsión a concentraciones de hasta 48 por ciento en peso de la composición polímera total. En el caso en que etileno sea el comonómero, éste se utiliza generalmente en cantidades de hasta aproximadamente 40 por ciento en peso. Un copolímero preferido de la presente invención es uno formado a partir de acetato de vinilo y etileno.

25 Ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados se pueden utilizar en un polímero en emulsión. Éstos incluyen los ácidos alcanóicos que tienen de 3 a 6 átomos de carbono o los ácidos alcanodioicos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico, o mezclas de los mismos en cantidades suficientes para proporcionar hasta aproximadamente 4 por
30 ciento en peso de unidades monómeras en el copolímero.

Opcionalmente, monómeros copolimerizables poli-insaturados también pueden estar presentes en pequeñas cantidades, es decir, de hasta aproximadamente 1 por ciento en peso. Comonómeros de este tipo incluirían los monómeros poli-olefinicamente insaturados copolimerizables con acetato de vinilo, por ejemplo crotonato de vinilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de dialilo, adipato de divinilo, adipato de dialilo, ftalato de dialilo, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, metilen-bis-acrilamida, cianurato de trialilo, etc. Además, determinados monómeros copolimerizables que ayudan en la estabilidad de la emulsión del copolímero, p. ej. vinil-sulfonato de sodio, son también útiles en esta memoria como estabilizadores de látex. Estos monómeros opcionalmente presentes, si se emplean, se añaden en cantidades muy bajas de 0,1 a
40 aproximadamente 2 por ciento en peso de la mezcla de monómeros.

Las emulsiones se preparan utilizando procesos de polimerización en emulsión en tandas, en semi-tandas o semi-continuos, convencionales. Se prefiere la polimerización en tandas, ya que generalmente produce polímeros de mayor peso molecular y polímeros de mayor peso molecular conducen a aglutinantes de mayor resistencia en
45 húmedo. Generalmente, los monómeros se polimerizan en un medio acuoso en presencia de un sistema iniciador redox y al menos un agente emulsionante.

Si se utiliza un procedimiento en tandas, el acetato de vinilo y cualesquiera monómeros no funcionales opcionales tales como etileno, se suspenden en agua y se agitan a fondo al tiempo que se calientan gradualmente hasta la
50 temperatura de polimerización. El período de homogeneización es seguido por un período de polimerización durante el cual el iniciador y los monómeros funcionales, incluida N-metilol-acrilamida, se añaden de forma creciente o continua. Los monómeros funcionales se añaden lentamente a la reacción para minimizar la homopolimerización de los monómeros funcionales y, en su lugar, para fomentar la incorporación de los monómeros funcionales en la cadena principal del polímero. Si se emplea un proceso de lenta adición, el acetato
55 de vinilo y cualesquiera comonómeros opcionales se añaden gradualmente a lo largo de la reacción de polimerización. En cualquier caso, la polimerización se realiza a temperaturas de 25°C a 60°C, preferiblemente de 35°C a 60°C durante un tiempo suficiente para conseguir un bajo contenido en monómero residual, p. ej. de 0,5 a aproximadamente 10 horas, preferiblemente de 2 a 6 horas, para producir un látex que tenga menos de 1 por

ciento, preferiblemente menos de 0,2 por ciento en peso de monómero libre. El intervalo de bajas temperaturas de reacción para la polimerización permite una tasa de conversión más controlada, permitiendo la incorporación de una mayor concentración de monómero reticulante.

- 5 En el caso de copolímeros de éster vinílico que contienen etileno, procedimientos adecuados para la polimerización en emulsión se describen en la patente de EE.UU. número 5.540.987, incorporada en esta memoria como referencia.

10 El sistema iniciador es generalmente un sistema redox, el cual es eficaz para polimerizaciones a baja temperatura. Se prefieren sistemas redox que utilizan iniciadores persulfato o peróxido junto con un agente reductor. Para iniciar la polimerización se pueden utilizar iniciadores peróxido y, lo más preferiblemente, hidroperóxido de terc-butilo (tBHP). Un sistema iniciador particularmente preferido comprende un hidroperóxido hidrófobo en cantidades entre 0,05 y 3 por ciento en peso, preferiblemente entre 0,1 y 1 por ciento en peso, basado en la cantidad total de la emulsión, y ácido ascórbico, en cantidades de 0,05 a 3 por ciento en peso, preferiblemente 0,1 a 1 por ciento en peso, basado en la cantidad total de la emulsión. El sistema iniciador redox se añade lentamente durante la polimerización.

15 Para controlar la generación de radicales libres se incorpora a menudo un metal de transición en el sistema redox, y metales de este tipo incluyen una sal de hierro, p. ej. cloruro ferroso y férrico y sulfato de amonio ferroso. Son bien conocidos el uso de metales de transición y concentraciones de adición para formar un sistema redox para medios de polimerización.

20 La polimerización se lleva a cabo a un pH entre 2 y 7, preferiblemente entre 3 y 5. Con el fin de mantener el intervalo de pH, puede ser útil trabajar en presencia de sistemas tamponadores habituales, por ejemplo en presencia de acetatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, fosfatos de metales alcalinos. También se pueden añadir, en algunos casos, reguladores de la polimerización tales como mercaptanos, cloroformo, cloruro de metileno y tricloroetileno.

25 Agentes dispersantes útiles son emulsionantes, tensioactivos y coloides protectores generalmente utilizados en la polimerización en emulsión, o una mezcla de los mismos. Los emulsionantes pueden ser compuestos tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos tal como se conoce en la técnica. Los emulsionantes pueden ser compuestos tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos. Emulsionantes aniónicos adecuados son, por ejemplo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, sulfatos de alquilo, sulfatos de hidroxialcanoles, disulfonatos de alquilo y alquilarilo, ácidos grasos sulfonados, sulfatos y fosfatos de alcanoles y alcoxilfenoles polietoxilados, así como ésteres del ácido sulfosuccínico. Emulsionantes catiónicos adecuados son, por ejemplo, sales de alquil-amonio cuaternario y sales de alquil-fosfonio cuaternario. Ejemplos de emulsionantes no iónicos adecuados son los productos de adición de 5 a 50 moles de óxido de etileno formando aducto con alcanoles de cadena lineal y cadena ramificada con 6 a 22 átomos de carbono, o alquilfenoles, o ácidos grasos superiores o amidas de ácidos grasos superiores, o alquilaminas primarias y secundarias superiores; así como copolímeros de bloques de óxido de propileno con óxido de etileno y mezclas de los mismos. Cuando se utilizan combinaciones de agentes emulsionantes, es ventajoso utilizar un agente emulsionante relativamente hidrófobo en combinación con un agente relativamente hidrófilo. La cantidad de agente emulsionante es generalmente de aproximadamente 1 a 10, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 por ciento en peso de los monómeros utilizados en la polimerización. También se pueden utilizar diversos coloides protectores, además de los emulsionantes arriba descritos. Coloides adecuados incluyen poli(alcohol vinílico), poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado, p. ej. acetilado hasta un 50 por ciento, caseína, hidroxietil-almidón, carboximetil-celulosa, goma arábiga y similares, según se conoce en la técnica de la tecnología de polímeros en emulsión sintéticos. En general, estos coloides se utilizan a concentraciones de 0,05 a 4 por ciento en peso, basado en la emulsión total.

30 El agente dispersante utilizado en la polimerización se puede añadir en su totalidad a la carga inicial, o una parte del emulsionante, p. ej. de 25 a 90 por ciento del mismo, se puede añadir de forma continua o intermitente durante la polimerización.

35 La reacción de polimerización se continúa generalmente hasta que el contenido en monómero de acetato de vinilo residual se encuentre por debajo de aproximadamente 1 por ciento, preferiblemente menos de 0,2 por ciento. El producto de reacción completado se deja luego enfriar hasta aproximadamente la temperatura ambiente al tiempo que está aislado de la atmósfera.

Las emulsiones se producen y utilizan a contenidos en sólidos relativamente elevados, p. ej. entre 35 y 60 por ciento, preferiblemente entre 50 y 55 por ciento, a pesar de que se pueden diluir con agua, según se desee. Preferiblemente, la viscosidad de la emulsión a 50 por ciento de sólidos es menor que 500 cps.

5 El tamaño de partícula del látex puede ser regulado mediante la cantidad de agente emulsionante no iónico o aniónico o de coloide protector empleado. Para obtener tamaños de partículas menores, se utilizan mayores cantidades de agentes emulsionantes. Como norma general, cuanto más cantidad de agente emulsionante se emplee tanto menor será el tamaño de partícula medio.

10 Aglutinantes poliméricos de la presente invención tienen generalmente una Tg en el intervalo de -60°C a +50°C y, preferiblemente, entre -40 y +35°C.

Una propiedad importante de los sustratos fibrosos tratados con el aglutinante polimérico de la invención es la excelente resistencia en húmedo. La resistencia en húmedo de un aglutinante se puede determinar por medición en papel Chromatography CHR Whatman nº 4, y esta medición es aplicable para determinar la resistencia en húmedo en una diversidad de aplicaciones y sobre una diversidad de sustratos. La resistencia en húmedo se mide aplicando un 20 por ciento en peso adicional del aglutinante sobre papel Chromatography CHR Whatman nº 4 a través de un proceso de saturación. El papel se seca luego mediante tambor durante 90 segundos a 210 hasta 215°F (88,9 a 101,7°C) y se cura durante 2 minutos a 300 hasta 325°F (148,9 a 162,8°C). Tiras de 2,54 centímetros x 12,7 centímetros del papel Whatman saturado se cortan a una longitud de 12,7 centímetros en la dirección transversal de la máquina (CMD). La resistencia a la tracción se mide en una máquina de ensayo de tracción Instron convencional, ajustada a una longitud de calibre de 7,6 centímetros y una velocidad de la cruceta de 2,54 centímetros por min. La resistencia a la tracción en húmedo se mide después de haber empapado probetas durante un minuto en una disolución al 1,0 por ciento de agente humectante Aerosol OT. Se miden 5-7 tiras de tracción en cuanto a la resistencia a la tracción en húmedo y se toma un valor medio. Cuando se someten a ensayo por este método, los agentes aglutinantes poliméricos de la presente invención tienen una resistencia en húmedo en la dirección transversal de la máquina media mayor que 4500 gramos por pulgada (11.430 gramos por centímetro), preferiblemente mayor que 4.750 gramos por pulgada (12.065 gramos por centímetro) y, lo más preferiblemente, mayor que 5000 gramos por pulgada (12.700 gramos por centímetro). La elevada resistencia en húmedo encontrada en sustratos de la presente invención permiten al fabricante conseguir un producto no tejido de una resistencia en húmedo mucho mayor utilizando una cantidad equivalente adicional o, alternativamente, puede alcanzar una resistencia en húmedo equivalente con una cantidad adicional menor y, así, con un ahorro en costes de material.

35 Los aglutinantes en emulsión de la invención se pueden utilizar para ligar entre sí fibras en un sustrato; se pueden utilizar para ligar pigmento, colores u otras sustancias a un sustrato; se pueden utilizar como un material de respaldo; o se pueden utilizar para el acabado o el tratamiento en superficie de un sustrato.

Los aglutinantes en emulsión se pueden utilizar para proporcionar un producto no tejido. Un producto no tejido de la presente invención es una banda formada en seco y químicamente ligada, en oposición a una banda mecánicamente enmarañada o térmicamente ligada. La banda se puede formar por cualquier proceso conocido en la técnica tal como un proceso de cardado, extensión con aire, extensión en seco, extensión en húmedo o conformación con aire. Las fibras pueden ser naturales, sintéticas o una mezcla de las mismas. El aglutinante se aplica a la fibra por cualesquiera medios conocidos en la técnica tales como impresión, espumación, saturación, revestimiento y atomización; luego se secan en bidones de vapor o estufas tal como se realiza habitualmente en la producción de géneros enrollados no tejidos. Concentraciones adicionales de aglutinante para productos no tejidos, útiles en la presente invención, pueden ser de 0,1 a 100 por ciento, preferiblemente de 3 a 30 por ciento. Productos no tejidos hechos con el aglutinante de la presente invención son útiles en aplicaciones en las que es importante la integridad o elasticidad en húmedo, tales como toallitas, pañales, productos para la higiene femenina, productos médicos y de filtración. Toallitas no tejidas pueden utilizarse en forma seca y humedecerse justo antes del uso, o pueden estar pre-humedecidas con disolventes acuosos u orgánicos tal como se conoce en la técnica. Las toallitas son útiles en aplicaciones que incluyen la limpieza doméstica, la limpieza personal, toallitas para bebés y toallitas industriales. Productos no tejidos de la invención incluyen tanto productos no tejidos desechables como productos no tejidos duraderos tales como almohadillas abrasivas, tejidos médicos y forros de vestimenta.

El aglutinante en emulsión de la invención se puede utilizar como un aglutinante para papel re-texturizado doble. El papel re-texturizado doble se utiliza en productos tales como telas de rizo. El aglutinante se aplica por impresión a

una concentración adicional de aproximadamente 4 a 20 por ciento.

El aglutinante en emulsión se puede utilizar para ligar otras fibras tales como fibras de vidrio y fibras de carbono por medios conocidos en la técnica.

5 Los aglutinantes polímeros en emulsión de la invención son adicionalmente útiles para la unión de pigmentos, colores u otras sustancias a un sustrato. Aplicaciones incluirían acabados de papel, aglutinantes para el papel de color y almohadillas abrasivas que incluyen papeles de lija.

10 El polímero se puede utilizar como un revestimiento o tratamiento sobre telas tejidas y no tejidas para mejorar la resistencia y durabilidad del sustrato, especialmente en contacto con líquidos acuosos o no acuosos.

15 Productos de papel y de vinilo revestidos con la emulsión se pueden utilizar en aplicaciones en las que la resistencia en húmedo es una propiedad importante tal como en recubrimientos de paredes que requieren una elevada resistencia a la tracción en húmedo.

Las propiedades del polímero le hacen útil en respaldos de alfombras y aplicaciones de solado tales como el solado de vinilo.

20 La elevada concentración de reticulante en el polímero en emulsión proporciona sustratos tratados con el polímero, ya sea como un aglutinante de un revestimiento, con una buena durabilidad, estabilidad frente a la intemperie, resistencia al agua y los disolventes. Además de telas tejidas y no tejidas, otros materiales que se benefician del tratamiento con la emulsión incluyen, pero no se limitan a metal, cuero, madera, lona, toldos, lonas alquitranadas, tapicería aterciopelada y relleno de fibras sintéticas en los acolchados.

25 Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar y explicar adicionalmente la presente invención y no deberían considerarse como limitantes en ningún aspecto.

Ejemplo 1

30 Un proceso general para la preparación de una emulsión de copolímero de acetato de vinilo-etileno de la invención es como sigue:

La carga inicial al reactor incluye lo siguiente:

35	Agua (desionizada)	2200,0 g
	Sulfato ferroso (disolución ac. al 1%)	16,0
	Vinil-sulfonato de sodio (al 25%)	96,0
	Lauril-éter-sulfato de sodio (3OE), al 30% ac.	100,0
40	Etoxilato de alcohol graso (C12/14) (10OE), al 80%	40,0
	Etoxilato de alcohol graso (C12/14) (30OE), al 65%	45,0
	Acetato de sodio	0,5
	Ácido etilendiaminotetraacético (al 1%)	16,0
	Ácido fosfórico	1,5
45	Ácido ascórbico	1,6
	Acetato de vinilo	3000,0 g
	Etileno- cantidad para equilibrar el reactor a 750 psi (52,73 kg/cm ²) a 50°C	

Adiciones lentas:

50	1.	Agua	800,0
		Lauril-éter- sulfato de sodio (3OE), al 30% ac.	40,0
		Etoxilato de alcohol graso (C12/14) (10OE), al 80%	40,0
		Etoxilato de alcohol graso (C12/14) (30OE), al 65%	45,0
		Acetato de sodio	1,8
55		NMA-LF (al 48%)*	580,0
		Diocil-sulfosuccinato de sodio (al 75%)	30,0
	2.	Agua (desionizada)	250,0 g

	Hidroperóxido de t-butilo (disolución ac. al 70%)	16,0
3.	Agua (desionizada)	250,0 g
	Ácido ascórbico	12,0

5 * NMA-LF es una mezcla de n-metilol-acrilamida/acrilamida (disolución acuosa al 48%) comercialmente disponible de Cytec Industries.

10 El pH de la carga acuosa inicial se ajustó a 4,0-4,3 con el ácido fosfórico.

15 Un reactor a presión de acero inoxidable de 10 L se cargó con una mezcla acuosa inicial. Se lavó con nitrógeno. Con agitación a aproximadamente 250 rpm se añadió el acetato de vinilo. Después de cerrar todas las lumbreras del reactor, éste se purgó dos veces con nitrógeno (25 a 40 psi – 1,76 a 2,8 kg/cm²) y luego con etileno (50 psi – 3,5 kg/cm²). Luego se calentó hasta 50°C. La agitación se incrementó hasta 550 rpm y se presurizó con etileno hasta 750 psi (52,7 kg/cm²). Se dejó que la temperatura del reactor y la presión de etileno se equilibraran durante 15-20 minutos. Después se desconectó el suministro de etileno. La agitación se redujo a 400 rpm.

20 La reacción se inició comenzando con las dos adiciones lentas redox (nº 2 y 3) a intervalos de 2,5 h (80 cm³/h). Después del aumento inicial de temperatura, aproximadamente 2-5°C, la temperatura de la camisa y la velocidad del dispositivo oxidante (nº 2) se ajustan para permitir que la temperatura alcance 60°C en aproximadamente 15 minutos. Se inició la adición lenta, nº 1, y se añadió a lo largo de 4 h. Durante la operación, las velocidades del dispositivo oxidante y del dispositivo reductor se ajustan para mantener una tasa de conversión, discurrendo la reacción a 60°C. La reacción continúa hasta que el acetato de vinilo residual se reduce a 1,5-2,0% (aproximadamente 2-2,5 h). Luego se enfría hasta 45°C y se transfiere al tanque de desgasificación para aliviar la presión de etileno residual. Agente desespumante, Colloid 681f (Allied Colloids) se añadió al tanque de desgasificación, seguido del acabado del iniciador redox. Esto incluye 15 g de una disolución de t-BHP al 6%, esperando 5 minutos, y luego 15 g de una disolución de ácido ascórbico al 6% añadida a lo largo de 15 minutos. Esto reduce el acetato de vinilo hasta < 0,3%. Después de enfriar hasta 30°C, el pH se ajusta a 4-5 con hidróxido de amonio al 14%.

30 La emulsión final tenía las siguientes propiedades:

	Sólidos, %	48,5
	Viscosidad (20 rpm, RVT nº 3)	640 cps
35	pH	4,0
	% de arenilla (malla 200)	0,020
	Tg, °C	-15°

40 Ejemplo 2

Se repite el procedimiento del Ej. 1, pero se cambia la relación VA/E. El acetato de vinilo añadido inicialmente es 3200 g, y la presión de etileno cargada inicialmente es 600 psi (42,2 kg/cm²). La reacción se hizo discurrir como en el Ej. 1 a 60°C y con una adición lenta durante 4 h de 1. (monómero reticulante)

45 La emulsión final tenía las siguientes propiedades:

	Sólidos, %	50,5
	Viscosidad (20 rpm, RVT nº 3)	1300 cps
	pH	4,0
	% de arenilla (malla 200)	0,020
50	Tg, °C	0°

Ejemplo 3

55 La emulsión se realizó como en el Ej. 2, con la concentración de monómero reticulante, NMA-LF, incrementada hasta 692 g. La reacción se desarrolló de igual manera que en el Ej. 1. La emulsión final tenía las siguientes propiedades:

	Sólidos, %	49,6
--	------------	------

Viscosidad (20 rpm, RVT n° 3)	750 cps
pH	4,0
% de arenilla (malla 200)	0,030
Tg, °C	0°

5

Ejemplo 4

La emulsión se realizó como en el Ej. 1, cambiando el monómero reticulante a NMA II* a 600 g. La reacción se desarrolló de igual manera que en el Ej. 1. La emulsión final tenía las siguientes propiedades:

Sólidos, %	50,5
Viscosidad (20 rpm, RVT n° 3)	480 cps
pH	4,0
% de arenilla (malla 200)	0,030
Tg, °C	-17°

15

*NMA II es una disolución ac. al 48% de NMA con formaldehído reducido, preparada de acuerdo con la patente de Estados Unidos n° 5.415.926.

20 Ejemplo 5

Ej. 1 con adición de NMA tipo II incrementada a 720 g.

La emulsión final tenía las siguientes propiedades:

Sólidos, %	49,6
Viscosidad (20 rpm, RVT n° 3)	372 cps
pH	3,7
% de arenilla (malla 200)	0,020
Tg, °C	-15°

25

30

Ejemplo 6

Ej. 2 con NMA LF reemplazada por 720 g de NMA-II. La emulsión final tenía las siguientes propiedades:

35

Sólidos, %	50,5
Viscosidad (20 rpm, RVT n° 3)	1350 cps
pH	4,0
% de arenilla (malla 200)	0,020
Tg, °C	0°

40

Ejemplo 7

Ej. 2 con NMA LF reemplazada por 775 g de NMA-II. La emulsión final tenía las siguientes propiedades:

45

Sólidos, %	50,7
Viscosidad (20 rpm, RVT n° 3)	450 cps
pH	4,0
% de arenilla (malla 200)	0,030
Tg, °C	0°

50

Ejemplo 8

La receta como en el Ej. 2. Con la concentración de monómero reticulante, NMA-LF a 666 g en adición lenta 1. Sin embargo, la polimerización se realizó a 85°C.

55

Sólidos, %	49,6
Viscosidad (20 rpm, RVT n° 3)	220 cps

ES 2 395 722 T3

pH	3,9
% de arenilla (malla 200)	0,015
Tg, °C	0°

5 Ejemplo 9

La composición del Ej. 8, pero la polimerización se realizó a 75°C. La emulsión final tenía las siguientes propiedades:

10	Sólidos, %	49,6
	Viscosidad (20 rpm, RVT n° 3)	1250 cps
	pH	3,9
	% de arenilla (malla 200)	0,020
	Tg, °C	0°

15

Ejemplo 10

La composición del Ej. 2, pero 600 g del acetato de vinilo inicial fueron reemplazados por monómero de Veova 10. El proceso se realizó como en el ejemplo a 60°C. La emulsión final tenía las siguientes propiedades:

20

	Sólidos, %	50,9
	Viscosidad (20 rpm, RVT n° 3)	580 cps
	pH	3,7
	% de arenilla	0,020
25	Tg, °C	-17°C

Ejemplo 11

30 La receta se realizó como en el Ej. 2 con la concentración de monómero reticulante, NMA-LF a 650 g en adición lenta 1, y el acetato de sodio reducido a 1 g. El agente reductor, ácido ascórbico, fue reemplazado por Bruggolite FF6; un tipo de ácido sulfinico comercialmente disponible de L. Bruggemann Co. La polimerización se realizó a 60°C.

35	Sólidos, %	49,6
	Viscosidad (20 rpm, RVT n° 3)	340 cps
	pH	4,8
	% de arenilla (malla 200)	0,020
	Tg, °C	0°

40 Ejemplo 12 Ejemplo comparativo

DUR-O-SET Elite 22, un copolímero de emulsión EVA auto-reticulante a una T_g de -15°C, comercialmente disponible de National Starch and Chemical Company.

45 Ejemplo 13

AIRFLEX 192, un copolímero de emulsión EVA auto-reticulante a una T_g de +12°C, comercialmente disponible de Air Products and Chemicals, Inc.

TABLA 1

<u>Ejemplo</u> <u>n°</u>	<u>Temperatura de</u> <u>reacción °C</u>	<u>Tg</u> <u>°C</u>	<u>Monómero</u> <u>Reticulante</u> <u>Tipo</u>	<u>Concentración</u> <u>de monómero</u> <u>reticulante</u> <u>pphm</u>	<u>Tracción en</u> <u>húmedo CMD</u> <u>g/cm</u>	<u>Formaldehído</u> <u>del tejido</u> <u>ppm</u>	
5							
1	60	-15	NMA LF	7	12103		
2	60	0	NMA LF	7	11989		
10	3	60	0	NMA LF	8,3	12865	11
4	60	-15	NMA II	7	11709		
5	60	-15	NMA II	8,3	12255		
6	60	0	NMA II	8,3	13043	20	
7	60	0	NMA II	9	12423		
15	8	85	0	NMA LF	8	11229	11
9	60	0	NMA LF	8	11816	9	
10	60	-20	NMA LF	7	11580		
11	60	0	NMA LF	8	10566	17	
12		-15			9423	14	
20	13	+10			10937		

El comportamiento a la tracción en húmedo CMD se genera utilizando el proceso antes mencionado de aplicar el polímero de emulsión papel Chromatography CHR Whatman n° 4 a una adición de 20 por ciento en peso. La adición se consigue utilizando un baño con 20 a 30 por ciento de sólidos. Todos los ejemplos incluyen 0,75 por ciento a 1,0 por ciento de catalizador ácido (sólidos polímeros en base a sólidos de catalizador). El papel se seca luego mediante tambor durante 90 segundos a 210 hasta 215°F (88,9 a 101,7°C) y se cura durante 2 minutos a 300 hasta 325°F (148,9 a 162,8°C). Tiras de 2,54 centímetros x 12,7 centímetros del papel Whatman saturado se cortan a una longitud de 12,7 centímetros en la dirección transversal de la máquina (CMD). La resistencia a la tracción se mide en una máquina de ensayo de tracción Instron convencional, ajustada a una longitud de calibre de 7,6 centímetros y una velocidad de la cruceta de 2,54 centímetros por minuto. La resistencia a la tracción en húmedo se mide después de haber empapado probetas durante un minuto en una disolución al 1,0 por ciento de agente humectante Aerosol OT. Se estiran 5-7 tiras en el Instron en la dirección transversal de la máquina para generar los valores de resistencia a la tracción en húmedo y se toma una medición media.

Los Ejemplos 14-25 se completaron produciendo estructuras no tejidas extendidas con aire en una máquina de extensión con aire piloto M&J Fibretech en Horsens, Dinamarca. DUR-O-SET Elite 33, un copolímero EVA auto-reticulante de una Tg +10, comercialmente disponible de National Starch and Chemical Company y AIRFLEX 192, un copolímero de EVA auto-reticulante de una Tg +10, comercialmente disponible de Air Products and Chemicals, Inc. Se produjeron estructuras no tejidas extendidas con aire utilizando velocidades en línea de la máquina de 50 metros por minuto con una temperatura de la lámina de salida de 155°C. Las condiciones de la lámina base extendida con aire consisten en un peso base diana de 55 gramos por metro cuadrado (gmc) y un intervalo de calibre de 0,8-1,1 milímetros (mm). La adición de polímero fijaba como objetivo 14 por ciento y 18 por ciento en peso del material no tejido final y se consiguió a través de aplicación por atomización del aglutinante a una dilución de sólidos de 12 a 13 por ciento. Todas las estructuras extendidas con aire utilizaban pasta en copos Weyerhaeuser NB416 que está comercialmente disponible de Weyerhaeuser Company,

TABLA 2

<u>Ejemplo nº</u>	<u>Tipo de polímero</u>	<u>Adición de polímero</u>	<u>Peso base</u>	<u>Calibre</u>	<u>Tracción en húmedo CMD</u>	
		<u>%</u>	<u>gmc</u>	<u>mm</u>	<u>N/5 cm</u>	
5	14	Ejemplo 3	14	53,6	1,00	4,3
	15	Ejemplo 3	14	54,6	0,70	7,3
	16	Ejemplo 3	18	54,2	1,00	5,9
	17	Ejemplo 3	18	54,5	0,75	10,4
10	18	Elite 33	14	54,1	1,00	3,9
	19	Elite 33	14	54,5	0,75	5,5
	20	Elite 33	18	53,2	0,95	4,7
	21	Elite 33	18	54,8	0,75	7,5
	22	Airflex 192	14	53,7	1,05	2,9
15	23	Airflex 192	14	54,7	0,75	6,2
	24	Airflex 192	18	53,7	1,00	5,1
	25	Airflex 192	18	55,9	0,80	8,5

20 El comportamiento a la tracción en húmedo CMD se completó utilizando el método de ensayo EDANA, EDANA 20.2-89 en agua. Todos los polímeros se formularon con 0,75 por ciento a 1,0 por ciento de catalizador ácido (sólidos polímeros en base a sólidos de catalizador) y AIRFLEX 192 incluía una formulación adicional de 1 por ciento de tensioactivo de sulfosuccinato de dioctilo (sólidos polímeros en base a sólidos tensioactivos). La medición en húmedo en la CMD se define en Newton por 5 centímetros (N/5 cm).

25

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un sustrato fibroso que comprende fibras químicamente ligadas, en donde dichas fibras se ligan con un aglutinante polimérico, en donde dicho aglutinante está presente en una cantidad que es suficiente para ligar las fibras entre sí para formar una banda auto-soportante, y en donde dicho aglutinante comprende
- a) al menos 50 por ciento en peso de unidades de éster vinílico;
- b) 0 a 40 por ciento en peso de unidades de etileno;
- c) 5 a 20 por ciento en peso de unidades de monómero reticulante;
- 10 d) 0,1 a 5 por ciento en peso de acrilamida, metacrilamida o una mezcla de las mismas;
- e) 0 a 40 por ciento en peso de otros co-monómeros,
- y en donde dicho aglutinante se caracteriza por tener una resistencia a la tracción en húmedo media en la dirección transversal de la máquina (CMD) mayor que 4500 gramos por pulgada (11.430 gramos por centímetro) cuando se mide a un 20 por ciento adicional utilizando papel Chromatography CHR Whatman n° 4 que se seca en tambor durante 90 segundos a 210 hasta 215°F (88,9 a 101,7°C) y se cura durante 2 minutos a 300 hasta 325°F (148,9 a 162,8°C).
- 15 2.- El sustrato fibroso de la reivindicación 1, en donde dicho sustrato es un material no tejido.
- 3.- El sustrato fibroso de la reivindicación 2, en donde dicho material no tejido comprende una banda no tejida, conformada en seco y químicamente ligada.
- 20 4.- El sustrato fibroso de la reivindicación 1, en donde la concentración de formaldehído libre es menor que 15 ppm.
- 25 5.- El sustrato fibroso de la reivindicación 4, en donde la concentración de formaldehído libre es menor que 10 ppm.
- 6.- El sustrato fibroso de la reivindicación 1, en donde el aglutinante se caracteriza por tener una resistencia a la tracción en húmedo mayor que 4750 g/in (12065 g/cm).
- 30 7.- El sustrato fibroso de la reivindicación 6, en donde el aglutinante se caracteriza por tener una resistencia a la tracción en húmedo mayor que 5000 g/in (12700 g/cm).
- 8.- El sustrato fibroso de la reivindicación 1, en donde dichas fibras son fibras naturales, fibras sintéticas o una mezcla de las mismas.
- 35 9.- Un sustrato ligado que comprende
- a) un sustrato que comprende fibras; y
- b) un aglutinante polimérico que comprende
- 40 al menos 50 por ciento en peso de unidades de éster vinílico;
- 0 a 40 por ciento en peso de unidades de etileno;
- 5 a 20 por ciento en peso de unidades de monómero reticulante;
- 0,1 a 5 por ciento en peso de acrilamida, metacrilamida o una mezcla de las mismas;
- 0 a 40 por ciento en peso de otros co-monómeros, y
- 45 en donde dicho sustrato ligado se caracteriza por tener menos de 15 ppm de formaldehído libre, y en donde dicha aglutinante está presente en una cantidad que es suficiente para ligar entre sí las fibras para formar una banda auto-soportante, y
- en donde dicho aglutinante se caracteriza por tener una resistencia a la tracción en húmedo media en la dirección transversal de la máquina (CMD) mayor que 4500 gramos por pulgada (11.430 gramos por centímetro) cuando se mide a un 20 por ciento adicional utilizando papel Chromatography CHR Whatman n° 4 que se seca en tambor durante 90 segundos a 210 hasta 215°F (88,9 a 101,7°C) y se cura durante 2 minutos a 300 hasta 325°F (148,9 a 162,8°C).
- 50 10.- El sustrato ligado de la reivindicación 9, en donde dicho monómero reticulante es n-metilol-acrilamida.
- 55 11.- El sustrato ligado de la reivindicación 9, en donde dicho aglutinante polimérico comprende, además, de 0,1 a 7 por ciento en peso de acrilamida, metacrilamida o una mezcla de las mismas.

- 12.- El sustrato ligado de la reivindicación 9, en donde dicho sustrato comprende un producto no tejido.
- 13.- El sustrato ligado de la reivindicación 9, en donde dicho producto no tejido se forma mediante un proceso de extensión con aire.
- 5 14.- El sustrato ligado de la reivindicación 9, en donde la concentración de formaldehído libre es menor que 10 ppm.
- 10 15.- El sustrato ligado de la reivindicación 9, en donde dicho sustrato es un papel re-texturizado doble, fibras de vidrio, una almohadilla abrasiva, una alfombra o un recubrimiento para suelos, un recubrimiento de pared o un papel.
- 15 16.- El sustrato ligado de la reivindicación 9, que comprende al menos 7 por ciento en peso de unidades monómeras reticulantes.
- 17.- Un producto no tejido que comprende una banda de fibras no tejida, ligadas entre sí con un aglutinante de polímero en emulsión que comprende
- 20 a) al menos 50 por ciento en peso de unidades de éster vinílico;
- b) 0 a 40 por ciento en peso de unidades de etileno;
- c) 5 a 20 por ciento en peso de unidades de monómero reticulante;
- d) 0,1 a 5 por ciento en peso de acrilamida, metacrilamida o una mezcla de las mismas;
- e) 0 a 40 por ciento en peso de otros co-monómeros,
- 25 en donde dicho producto no tejido tiene un contenido en formaldehído libre, después del secado, de menos de 15 ppm, y en donde dicho aglutinante se caracteriza por tener una resistencia a la tracción en húmedo media en la dirección transversal de la máquina mayor que 4500 gramos por pulgada (11.430 gramos por centímetro) cuando se mide a un 20 por ciento adicional utilizando papel Chromatography CHR Whatman nº 4 que se seca en tambor durante 90 segundos a 210 hasta 215°F (88,9 a 101,7°C) y se cura durante 2 minutos a 300 hasta 325°F (148,9 a 162,8°C).
- 30 18.- El producto no tejido de la reivindicación 17, que comprende 7 a 12 por ciento en peso de monómero reticulante.
- 35 19.- El producto no tejido de la reivindicación 17, en donde dicho monómero reticulante comprende N-metilol-acrilamida.