

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 070**

51 Int. Cl.:

C08L 33/08	(2006.01)
C08L 33/12	(2006.01)
C08L 63/00	(2006.01)
C08L 5/00	(2006.01)
D06N 5/00	(2006.01)
D04H 1/587	(2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.07.2014 PCT/CN2014/081677**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016 WO16000264**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.07.2014 E 14896888 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 3164454**

54 Título: **Partículas de polímero embebidas en resina epoxi**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.10.2019

73 Titular/es:
**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:
**JIANG, JINGUI;
XU, HAIPENG;
ZHU, WANXIA y
WU, YOUJUN**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 728 070 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

Partículas de polímero embebidas en resina epoxi

Introducción

5 Esta invención se refiere a una composición de dispersión acuosa de polímero que se puede utilizar como parte de un sistema de composición ligante para hacer productos no tejidos unidos por hilatura, tales como esteras no tejidas. En particular, las composiciones de dispersión acuosa de polímeros de la presente invención, cuando se aplican a telas no tejidas, son capaces de lograr un equilibrio mejorado de resistencia a la tracción, porcentaje de alargamiento y capacidad de absorción de resina epoxi mejorada.

10 Las telas no tejidas cubren una amplia selección de productos que incluyen artículos de consumo como protectores contra el polvo para colchon, tejidos de cobertura de pañales desechables, toallas de limpieza, alfombras, cortinas y productos industriales y comerciales como paños de limpieza, cordones de neumáticos, cintas transportadoras, telas de hospitales, etc. La tecnología para la producción de telas no tejidas incluye filtros de filamento o grapas procesados a través de una etapa de formación de la lámina seca o húmeda y unidos por medios térmicos, mecánicos o químicos.

15 Las telas no tejidas consisten en múltiples capas de fibras que están interconectadas entre sí. Por lo tanto, es necesario aplicar un agente de unión para "pegar" firmemente la red de capas de tela para proporcionar durabilidad y mantener la integridad física. Estos agentes de unión determinan en gran medida las propiedades de desgaste de las telas no tejidas.

20 Las dispersiones acuosas de partículas de polímero termoplástico, tales como los látex a base de acrílico, son los agentes de unión más ampliamente utilizados ("ligantes") para telas no tejidas. Estas partículas de polímero termoplástico ofrecen la mayor durabilidad, estabilidad del color y comportamiento en seco/húmedo. Los látex a base de acrílico tienen el intervalo más amplio de propiedades de mano de la tela. Se pueden formular para variar desde muy suaves hasta extremadamente duras. Estos látex se pueden utilizar en prácticamente todas las aplicaciones en géneros no tejidos.

25 Además, se han sugerido diversos productos químicos para añadir a los látex a base de acrílico para mejorar su estabilidad, mejorando así el rendimiento de manejo. Por ejemplo, se conoce que los látex a base de acrílico se han estabilizado por tensioactivos, normalmente tensioactivos aniónicos externos; sin embargo, la estabilidad se mejora a menudo por la inclusión de unidades estructurales en el polímero de grupos de ácido carboxílico o acetato de metal alcalino que surgen de la polimerización de monómeros tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico y sales de los mismos.

30 Además, se ha descrito que la incorporación de compuestos termoestables, tales como las resinas epoxi, en partículas de látex a base de acrílico mejora el "rendimiento de manejo y las ventajas de resistencia química y húmeda sobre las formulaciones de látex no modificadas" mientras que reduce o incluso elimina la necesidad de compuestos orgánicos volátiles (VOCs, en inglés volatile organic compounds). (Young, G. C., "Modifying Latex Emulsions with Epoxy Resin Dispersions", Adhesives Age, pp. 24-27, (1996)). Young sugiere que la reactividad se puede suprimir disminuyendo el pH del polímero antes de la introducción de la resina epoxi; sin embargo, un experto en la técnica reconocería que la estabilidad coloidal del látex se vería comprometida a pH bajo. Significativamente, Young expone que solo se puede incorporar hasta el 20% de la resina epoxi a la partícula de látex (con ejemplos solo hasta el 10% de incorporación) y no hace mención del porcentaje de sólidos del látex con resina epoxi incorporada.

40 En consecuencia, sigue siendo un desafío embeber más del 10% de un compuesto termoestable en una dispersión de partículas de polímero con alto contenido en sólidos y mantener la estabilidad de las partículas bajo los protocolos estándar de la industria, concretamente, los ensayos de estabilidad al envejecimiento por calor. Por lo tanto, sería un avance en la técnica descubrir un sistema de 2 envases de látex curable, estable al envejecimiento por calor, que permita la incorporación de cantidades relativamente altas de un compuesto termoestable.

45 Por consiguiente, la presente proporciona una dispersión acuosa de polímero termoplástico y un sistema ligante con una mejora adicional equilibrada en la resistencia a la tracción, el porcentaje de alargamiento y la viscoelasticidad adecuada para ser utilizada como ligante para telas no tejidas.

Compendio de la invención

50 La presente invención se refiere a una composición de dispersión acuosa de polímero que comprende una dispersión acuosa estable de partículas de polímero termoplástico monofásicas embebidas con un compuesto termoestable que tiene al menos dos grupos oxirano, cuyas partículas de polímero termoplástico se caracterizan por tener una concentración suficiente de grupos funcionales antiaglomerantes para estabilizar el látex frente a la aglomeración, en donde las partículas de polímero termoplástico son un producto de copolimerización de una mezcla de monómeros que comprende, basado en el peso seco total de la mezcla de monómeros (a) 35% en peso a 71% en peso de acrilato de etilo, (b) 30% en peso a 60% en peso de metacrilato de metilo, y (c) 5% en peso a 10% en peso de metilol acrilamida.

55 Preferiblemente, la composición de dispersión acuosa de polímero como se describe anteriormente, en donde el

compuesto termoestable es resina epoxi líquida.

Preferiblemente, la composición de dispersión acuosa de polímero como se describe anteriormente, en donde la concentración de grupos funcionales antiaglomerantes es de 0,5 a 10% en peso, basado en el peso de las partículas de polímero termoplástico.

- 5 Preferiblemente, la composición de dispersión acuosa de polímero como se describe anteriormente, en donde el tamaño de partícula medio ponderado de las partículas de polímero termoplástico está en el intervalo de 150 nm a 450 nm.

10 Esta invención se refiere además a una composición del sistema ligante que comprende: (a) una composición de dispersión acuosa de polímero que comprende una dispersión acuosa estable de partículas de polímero termoplástico monofásicas embebidas con un compuesto termoestable que tiene al menos dos grupos oxirano, cuyas partículas de polímero se caracterizan por tener una concentración suficiente de grupos funcionales antiaglomerantes para estabilizar el látex frente a la aglomeración, en donde uno de los grupos funcionales es metilol acrilamida y (b) almidón cocido.

15 Preferiblemente, la composición del sistema ligante como se describe anteriormente, en donde la concentración de la composición de dispersión acuosa de polímero que comprende una dispersión acuosa estable de partículas de polímero termoplástico monofásicas embebidas con un compuesto termoestable que tiene al menos dos grupos oxirano es desde 40 a 50% en peso, basado en el peso seco total del sistema ligante.

Preferiblemente, la composición del sistema ligante como se describe anteriormente, en donde la concentración del almidón cocido es desde 50 a 60% en peso, basado en el peso seco total de la composición del sistema ligante.

20 Esta invención se refiere también a un método para formar una tela de material compuesto no tejida que comprende las etapas de (a) formar una composición de dispersión acuosa de polímero embebiendo una dispersión acuosa estable de partículas de polímero termoplástico monofásicas con un compuesto termoestable que tiene al menos dos grupos oxirano, cuyas partículas de polímero se caracterizan por tener una concentración suficiente de grupos funcionales antiaglomerantes para estabilizar el látex frente a la aglomeración, en donde uno de los grupos funcionales es metilol acrilamida; (b) mezclar la composición de dispersión acuosa de polímero con un almidón cocido para formar una composición del sistema ligante; y (c) aplicar la composición del sistema ligante a una tela no tejida.

25 Preferiblemente, el método como se describe anteriormente, en donde tensioactivos no iónicos cuando el compuesto termoestable que tiene al menos dos grupos oxirano está siendo embebido con una dispersión acuosa estable de partículas de polímero termoplástico monofásicas.

30 Preferiblemente, el método como se describe anteriormente, en donde el compuesto termoestable se mezcla como una dispersión acuosa micronizada.

Descripción de las figuras

La Figura 1 muestra los valores del módulo de almacenamiento del Ejemplo Comparativo 4 y los Ejemplos Inventivos 1-3.

Descripción detallada de la invención

35 A menos que se indique lo contrario, todas las unidades de temperatura y presión son temperatura ambiente y presión estándar.

Todas las frases que comprenden paréntesis indican una cualquiera o ambas de la materia incluida entre paréntesis y su ausencia. Por ejemplo, la frase "(met)acrilato" incluye, en la alternativa, acrilato y metacrilato.

40 Como se emplea en esta memoria, el término "(met)acrilato" significa acrilato, metacrilato y mezclas de los mismos y el término "(met)acrílico" empleado en esta memoria significa acrílico, metacrílico y mezclas de los mismos.

Como se emplea en esta memoria, el término "polímero" se refiere, en la alternativa, a un polímero hecho de uno o más monómeros diferentes, tal como un copolímero, un terpolímero, un tetrapolímero, un pentapolímero, etc., y puede ser cualquiera de un polímero aleatorio, de bloque, de injerto, secuencial o en gradiente.

45 Como se emplea en esta memoria, a menos que se indique lo contrario, el término "tamaño de partícula medio" significa un tamaño de partícula medio ponderado como se determina por dispersión de luz (LS, en inglés light scattering) utilizando un analizador de tamaño de partículas BI-90 (Brookhaven Instruments Corp. Holtsville, NY).

Como se emplea en esta memoria, la frase "% en peso" representa el porcentaje en peso.

La composición del sistema ligante que es adecuada para aplicaciones en telas no tejidas de acuerdo con la presente invención comprende una composición de dispersión acuosa de polímero y una composición de almidón.

50

Composición de dispersión acuosa de polímero

5 En un primer aspecto, la presente invención comprende una composición de dispersión acuosa de polímero que comprende una dispersión acuosa estable de partículas de polímero termoplástico monofásicas embebidas con un compuesto termoestable que tiene al menos dos grupos oxirano. El compuesto termoestable contiene una concentración suficiente de grupos funcionales antiaglomerantes para estabilizar las partículas de polímero termoplástico monofásicas (comúnmente referido también como "látex") frente a la aglomeración.

El compuesto termoestable embebido tiene preferiblemente una multiplicidad de grupos oxirano; más preferiblemente, el compuesto termoestable es una resina novolac, un di-, tri- o tetraglicidil éter o un di-, o tri- o tetraglicidil éster.

10 Ejemplos de compuestos termoestables adecuados incluyen el diglicidil éter del bisfenol A, el diglicidil éter del bisfenol F, 1,4 butanodiol diglicidil éter, 1,6 hexanodiol diglicidil éter, el diglicidil éster del ácido ftálico, 1,4 ciclohexanodimetanol diglicidil éter, 1,3-ciclohexanodimetanol diglicidil éter, el éster diglicidílico del ácido hexahidroftálico y las resinas novolac, y las combinaciones de las mismas. Un compuesto termoestable disponible comercialmente es la resina epoxi líquida D.E.R.™ 331 (una marca registrada de The Dow Chemical Company y sus filiales).

15 Por otro lado, las dispersiones acuosas de las partículas de polímero termoplástico se pueden lograr a través de una polimerización en emulsión de radicales libres o por adición en suspensión o por dispersión de un polímero preformado, bajo cizallamiento, en un medio acuoso. Ejemplos de látex adecuados incluyen acrílico, estireno-butadieno, uretano, éster, olefina, cloruro de vinilo, etilvinilacetato y látex basados en acetato de polivinilo, siendo preferidos los látex acrílicos y estireno-acrílicos.

20 Las partículas de polímero termoplástico están caracterizadas además por contener grupos funcionales antiaglomerantes, que se refieren a grupos hidrofílicos que no son suficientemente reactivos con los grupos oxirano (y grupos éster, si están presentes), de manera que las partículas de látex son estables a envejecer por calor a 60°C durante 10 días. El término "estable a envejecer por calor a 60°C durante 10 días" que se utiliza en esta memoria significa que el tamaño de partícula de un látex sometido a envejecimiento por calor a 60°C durante 10 días no aumenta en más del 30% por encima del tamaño de partícula antes de dichos estudios de envejecer por calor.

25 Los grupos funcionales antiaglomerantes se pueden incorporar en las partículas de polímero utilizando monómeros que contienen grupos funcionales antiaglomerantes (monómeros antiaglomerantes), aunque también sería posible incorporar dichos grupos por injerto. Se cree que los grupos antiaglomerantes son eficaces porque son hidrófilos además de no reactivos con los grupos oxirano bajo condiciones de envejecimiento por calor. La clase general de tales grupos incluye grupos amida, grupos acetoacetoxi y ácidos próticos fuertes, que se ajustan al pH para formar sus bases conjugadas.

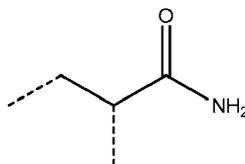
30

Ejemplos específicos de monómeros antiaglomerantes incluyen acrilamida, metilol acrilamida, estireno sulfonato de sodio, metacrilato de acetoacetoxietilo y sulfonato de acrilamido metilpropano. Los correspondientes grupos funcionales antiaglomerantes de estos monómeros se ilustran a continuación:

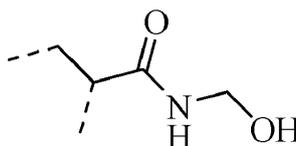
Monomero antiaglomerante

Grupo funcional antiaglomerante.

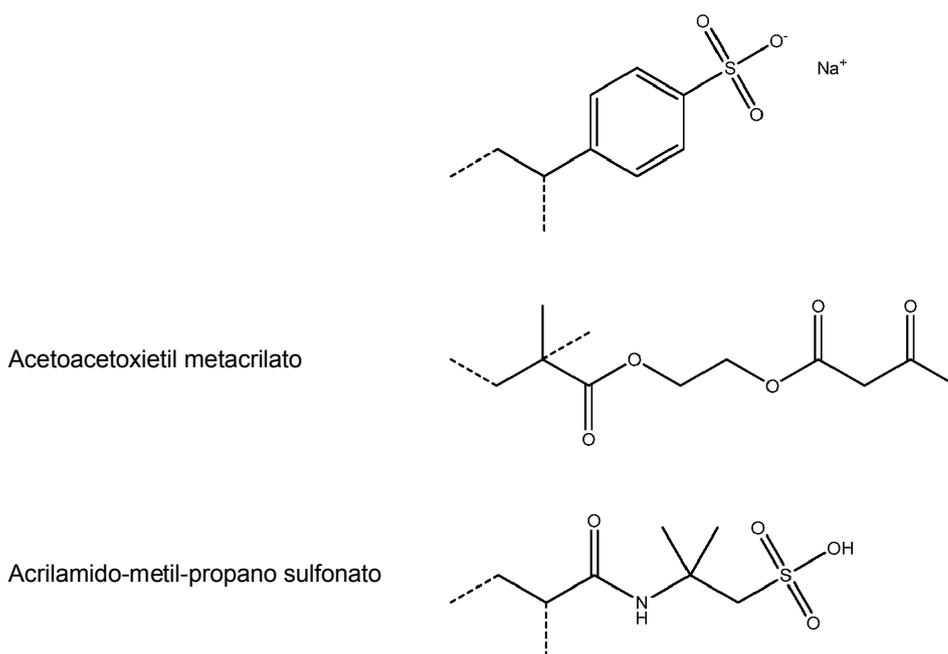
Acrilamida



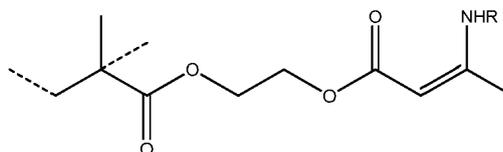
Metilol acrilamida



p-estireno sulfonato de sodio



Las líneas de puntos se refieren a los puntos de unión del monómero funcional antiaglomerante al polímero. Se debería observar que los grupos de metacrilato de fosfoetilo y sulfonato de acrilamido metilpropano están preferiblemente presentes predominantemente en su forma de base conjugada (es decir, en forma de sal). El AAEM es más estable como su enamina, que se puede preparar después de la polimerización haciendo reaccionar el polímero con una cantidad estequiométrica preferiblemente de una amina primaria (R-NH₂) o amoníaco, donde R es H o un grupo alquilo:



Acetoacetoxietil metacrilato enamina

Aunque los monómeros que contienen ácido carboxílico no son antiaglomerantes, se ha descubierto sorprendentemente que los grupos de ácidos carboxílico se pueden incorporar en las partículas del polímero siempre que el polímero contenga niveles suficientes de grupos antiaglomerantes y el pH sea suficientemente alto para mantener la estabilidad del látex bajo condiciones de envejecimiento por calor.

Aunque no está ligado a la teoría, se cree que los grupos antiaglomerantes son eficaces en la estabilización del polímero porque los grupos son no solo hidrófilos sino también no reactivos hacia los grupos epoxi bajo condiciones de envejecimiento por calor. Cuando los grupos antiaglomerantes surgen de monómeros que contienen funcionalidad de ácido fuerte (metacrilato de fosfoetilo, metilol acrilamida, estireno sulfonato de sodio y sulfonato de acrilamido metilpropano), se ha descubierto que la estabilidad coloidal y la antiaglomeración se logran ajustando el pH del látex a un nivel por encima del primer pK_a de un ácido poliprótico (tal como metacrilato de fosfoetilo) o por encima del pK_a de un ácido monoprótico (tal como sulfonato de estireno sódico y sulfonato de acrilamido metilpropano). Si el pH es demasiado bajo, se puede producir la apertura del anillo de oxirano catalizado por ácido-a pH más alto, tal mecanismo no está disponible y la base conjugada no es nucleofílica bajo condiciones de envejecimiento por calor.

La concentración de grupos funcionales antiaglomerantes en el polímero es suficiente para estabilizar el polímero termoplástico bajo condiciones de envejecimiento por calor, preferiblemente desde 0,5, más preferiblemente desde 1, a preferiblemente 10 y más preferiblemente a 5 por ciento en peso, basado en el peso del polímero. Preferiblemente, la concentración de grupos de ácido carboxílico puede ser de hasta 20 por ciento en peso basado en el peso del polímero, más preferiblemente desde 0,1 a 5 por ciento en peso.

En otro aspecto de la presente invención, las dispersiones acuosas de las partículas de polímero termoplástico son un látex acrílico que contiene unidades estructurales de grupos funcionales antiaglomerantes. Los monómeros adecuados para la preparación de tales látex acrílicos incluyen acrilatos y metacrilatos tales como metilol acrilamida, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo y metacrilato de 2-etilhexilo y combinaciones de las mismas. Puede ser ventajoso incluir agentes de transferencia de cadena en la preparación de látex. Ejemplos de agentes de transferencia de cadena incluyen, pero no se limitan a, dodecilmercaptano, butilmercaptopropionato, metilmercaptopropionato, ácido mercaptopropionico, etc.

En una realización de acuerdo con la presente invención, los monómeros para el látex acrílico comprenden, basado en el peso seco total de la mezcla de monómeros, 35 a 70%, o preferiblemente, 45 a 55% de acrilato de etilo; 30 a 60%, o preferiblemente, 40 a 50% de metacrilato de metilo; y 5 a 10%, o preferiblemente, 3 a 6% de metilol acrilamida.

5 Como se mencionó anteriormente, se pueden incluir también unidades estructurales de uno o más monómeros ácidos, más notablemente ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico. Además, los látex acrílicos pueden incluir también unidades estructurales de otros monómeros tales como estireno y acrilonitrilo, así como monómeros que imparten funcionalidad cocurable tales como acrilatos y metacrilatos de glicidilo.

10 En ciertas realizaciones, puede ser ventajoso incorporar en el polímero copolimerizado grupos de monómeros insaturados multietilénicamente. Los monómeros multi-etilénicamente insaturados incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de alilo, ftalato de dialilo, di(met)acrilato de 1,4-butilenglicol, di(met)acrilato de 1,2-etilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol y divinilbenceno. Puede ser especialmente ventajoso incorporar tales grupos de monómeros de manera no uniforme en el polímero para formar partículas poliméricas multifase para crear una morfología núcleo-corteza, hemisférica u ocluida.

15 En ciertas realizaciones, puede ser beneficioso utilizar partículas poliméricas multifase, tales como las descritas por Duda et al. en Langmuir 2005, 21, 1096-1102. La preparación de estas morfologías es bien conocida en la técnica. Un procedimiento de polimerización en emulsión de múltiples etapas normalmente da como resultado la formación de al menos dos composiciones de polímeros mutuamente incompatibles, dando como resultado así la formación de al menos dos fases. La incompatibilidad mutua de dos o más composiciones de polímeros y la estructura multifase resultante de las partículas de polímero se puede determinar en una variedad de formas que incluye la microscopía electrónica de barrido que utiliza técnicas de tinción para enfatizar la diferencia entre las fases.

20 Las partículas poliméricas multifase pueden ser de diversas geometrías que incluyen partículas núcleo/cubierta o núcleo/corteza, partículas núcleo/corteza con fases de corteza que encapsulan parcialmente el núcleo, y partículas núcleo/corteza con una multiplicidad de núcleos. Las propiedades finales de estos látex se logran a menudo equilibrando las composiciones de monómeros de las fases individuales y sus proporciones relativas. Para la presente invención, puede ser ventajoso utilizar Tgs dispares o similares, e hidrofobicidades similares o dispares. La aplicación de uso final del látex normalmente dicta las propiedades de cada fase de polímero.

25 La morfología de los látex acrílicos no se limita a materiales estrictamente orgánicos. Puede ser ventajoso hacer uso de polímeros que tienen la fase o dominio inorgánico embebido o absorbido; por ejemplo, la composición de revestimientos puede incluir partículas de pigmento opacificante encapsuladas con polímero que comprenden i) partículas de pigmento opacificante, tales como partículas de dióxido de titanio, que tienen un diámetro en el intervalo de 100 nm a 500 nm y un índice de refracción de al menos 1,8; ii) un polímero de encapsulación, y iii) un dispersante polimérico para las partículas de pigmento opacificante encapsulado y el polímero. Tales partículas de pigmento opacificante encapsuladas con polímero se describen, por ejemplo, en la publicación de la patente de EE. UU. US 2010/0298483 A1. En otro ejemplo, la composición de revestimiento puede incluir partículas de pigmento opacificante encapsuladas con polímero como se describe en el documento WO 2007/112503A1.

30 Las partículas de polímero termoplástico acrílico embebidas se preparan ventajosamente por separado del compuesto termoestable utilizando técnicas convencionales de polimerización en emulsión, luego se combinan con el compuesto termoestable, que puede ser puro o en forma de una dispersión acuosa, preferiblemente como una dispersión acuosa, más preferiblemente como una dispersión acuosa micronizada. Cuando se añade el compuesto termoestable como una dispersión acuosa, la emulsión se estabiliza con una cantidad estabilizadora de un tensioactivo, preferiblemente a una concentración en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5% en peso. Se prefieren tensioactivos no iónicos, que incluye los agentes humectantes no iónicos, libres de APEO, tales como los copolímeros en bloques de óxido de polialquileño, polioxietilenglicol alquil éteres, glucósido alquil éteres, ésteres de ácidos grasos, glicerol alquil éster, sorbitán alquil éster y polioxietilenglicol alquilfenol éteres, que incluyen los agentes humectantes disponibles comercialmente tal como el etoxilato de octilfenol Triton X-405 (una marca registrada de The Dow Chemical Company o sus filiales). Cuando el compuesto termoestable se combina con el látex como un compuesto puro, se facilita el embebimiento mediante agitación a temperatura ambiente o superior.

40 El alto contenido en sólidos embebidos en látex acrílicos, es decir, látex acrílicos con un contenido de sólidos de al menos 40 por ciento en peso y particularmente en el intervalo de 45-60 por ciento en peso, basado en el peso total del látex, se logra con la composición de la presente invención. Además, estos látex embebidos, a diferencia de los de la técnica anterior, se pueden modificar para incluir niveles sorprendentemente altos del compuesto termoestable, normalmente en el intervalo de 25-60 por ciento en peso o 30-50 por ciento en peso, basado en el peso de las partículas termoplásticas y el compuesto termoestable. Estos látex embebidos se pueden preparar sin disolventes y, por lo tanto, son capaces de lograr una ausencia virtual de VOCs.

55 La composición de dispersión acuosa de polímero embebida es útil como una parte de una formulación en dos envases, siendo la segunda parte un endurecedor (es decir, agente de curado) que se añade antes del uso que induce que el compuesto termoestable se fije. Por consiguiente, la composición de dispersión acuosa de polímero embebida de la presente invención está sustancialmente libre de un endurecedor; es decir, hay una concentración insuficiente de un compuesto que favorece la apertura del anillo de oxirano para desestabilizar el compuesto termoestable.

Preferiblemente, la composición de dispersión acuosa de polímero embebida no contiene más del 0,05%, más preferiblemente no más del 0,005%, y lo más preferiblemente el 0% de un endurecedor.

5 Las composiciones de dispersión acuosa de polímeros embebidas se pueden curar con un endurecedor externo compatible con agua. Ejemplos de endurecedores excluidos de la composición incluyen aminas, amidoaminas, hidrazina, anhídridos, isocianatos, resinas fenólicas, poliamidas y polimercaptanos. La cantidad de endurecedor utilizado generalmente varía de aproximadamente 1:0,75 a 1:1,5 equivalente de nucleófilo (por ejemplo, equivalente de amina) a equivalente de oxirano.

10 Ejemplos de endurecedores adecuados incluyen dietilentriamina, trietilteramina, tetraetilenpentamina, 2,2,4-trimetilhexametildiamina, 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 1,6-hexanodiamina, 1-etil-1,3-propanodiamina, bis(3-aminopropil)piperazina, N-aminoetilpiperazina, N,N-bis(3-aminopropil)etilendiamina, 2,4-toluendiamina, 2,6-toluendiamina, 1,2-diaminociclohexano, 1,4-diamino-3,6-dietilciclohexano, 1,2-diamino-4-etilciclohexano, 1,4-diamino-3,6-dietilciclohexano, 1-ciclohexil-1,3,4-diaminociclohexano, isoforona diamina, norboranodiamina, 4,4'-diaminodiecilohexilmetano, 4,4'-diaminodiecilohexilmetano, 4,4'-diaminodiecilohexilpropano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiecilohexilmetano, 3-amino-1-ciclohexano-aminopropano, 1,3- y 15 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, m-xilendiamina, p-xilendiamina, polioxipropilendiaminas, poliamidoaminas y resinas aminoplásticas formadas por la reacción de ureas y melaminas con aldehídos.

20 Ejemplos comerciales de endurecedores compatibles con agua incluyen los agentes de curado Epi-cure 8535, 8536, 8537, 8290 y 8292; agente de curado Anquamine 401; agentes de curado Casamid 360 y 362; agente de curado Epilink 381, agente de curado DP660, endurecedor HZ350, 92-113 y 92-116; agentes de curado Beckopox EH659W, EH623W, VEH2133W; y agentes de curado Epotuf 37-680 y 27-681.

25 La composición de dispersión acuosa de polímero embebida se puede curar en un amplio intervalo de temperatura durante un tiempo eficaz para curar la resina termoestable. En otro aspecto, la presente invención es un método para formar un material compuesto curado que comprende las etapas de a) poner en contacto una composición que contiene el látex embebido, tal como una pintura, con un endurecedor para formar una composición curable, b) aplicar la composición curable a un sustrato, y c) curar la composición aplicada, en donde las etapas a) y b) son secuenciales o concomitantes. La adición concomitante se puede llevar a cabo convenientemente utilizando pulverización de boquilla doble. Ejemplos de sustratos incluyen metal, plástico, hormigón, madera, asfalto, pelo, papel, cuero, goma, espuma o textiles.

30 El tamaño de partícula está en un intervalo que proporciona una composición de dispersión acuosa de polímero embebida estable sin problemas asociados con la sedimentación. El tamaño de partícula medio ponderado (determinado por fraccionamiento hidrodinámico capilar) del látex embebido está normalmente en el intervalo desde 150 nm a 450 nm.

35 La composición de revestimiento según la presente invención puede incluir además uno o más de los siguientes aditivos: disolventes, rellenos, pigmentos (tal como dióxido de titanio, mica, carbonato de calcio, sílice, óxido de zinc, vidrio molido, trihidrato de aluminio, talco, trióxido de antimonio, cenizas volantes y arcilla), pigmentos encapsulados con polímeros (tal como dióxido de titanio, óxido de zinc o litopón encapsulados o parcialmente encapsulados con polímeros), polímeros o emulsiones de polímeros que se adsorben o adhieren a la superficie de pigmentos tal como dióxido de titanio, pigmentos huecos, que incluye pigmentos que tienen uno o más huecos, dispersantes (tales como aminoalcoholes y policarboxilatos), tensioactivos, antiespumantes, conservantes, tales como biocidas, mildiucidas, 40 fungicidas, algicidas, y combinaciones de los mismos, agentes de flujo, agentes de nivelación y agentes neutralizantes adicionales (tales como hidróxidos, aminas, amoniaco y carbonatos).

Composición de almidón

45 La composición del sistema ligante descrita de acuerdo con la presente invención comprende un almidón. En algunas realizaciones, se proporciona un almidón cocido que comprende partículas hinchadas por fluidos. Por ejemplo, un almidón se puede mezclar con agua y la mezcla se puede cocinar a un cierto intervalo de temperatura (por ejemplo, 54,4°C-121,11°C (130°F-250°F)) hasta que se formen las partículas hinchadas por el fluido. Los tiempos de cocción y la temperatura para formar las partículas hinchadas por fluidos pueden variar. El almidón forma partículas hinchadas por el fluido que se hinchan, pero no se rompen o se disuelven. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el almidón cocido tiene un poder de hinchamiento granular (GSP, en inglés granular swelling power) de aproximadamente 1 a 50 aproximadamente 20, preferiblemente, el almidón cocido tiene un GSP de aproximadamente 9 a aproximadamente 17, y más preferiblemente, el almidón cocido tiene un GSP de aproximadamente 9 a 13. De acuerdo con una realización de la presente invención, la cantidad de la composición de almidón en la composición del sistema ligante es normalmente de 50 a 60% en peso, basado en el peso seco total de la composición del sistema ligante.

55 En algunas realizaciones, el almidón utilizado en la composición de encolado no es fácilmente soluble en agua. En algunas realizaciones, el almidón utilizado en la composición de encolado puede ser un almidón particular que conserva alguna estructura granular de manera que quedan partículas discretas después de la hidratación. Los almidones en partículas se pueden preparar mediante un número de técnicas, tal como la reticulación química, modificación física, asociación física y/o la hidratación bajo condiciones controladas.

Almidones adecuados para la composición de unión presente incluyen cualquier almidón modificado o no modificado derivado de fuentes de almidón tales como maíz, trigo, patata, tapioca, mandioca, maíz ceroso, sagú, arroz, almidones híbridos, almidones modificados genéticamente y combinaciones de los mismos. Ejemplos de almidones que se pueden utilizar en la composición de encolado incluyen: almidones oxidados, almidones catiónicos tales como almidones modificados con amina, almidones modificados con éster o éter tales como acetato de almidón, fosfatos de almidón, succinato de almidón, éteres de hidroxialquil almidón, almidón modificado con óxido de propileno, y carboximetilalmidón, copolímeros de injerto de almidón tal como poli(acrilamida de injerto de almidón y acrilonitrilo de injerto de almidón), almidones reticulados como CARGILL C-FILM™ disponible comercialmente de Cargill, Ltd., y NATIONAL™ 1554 disponible comercialmente de Celanese, Ltd., fosfato de dialmidón, adipato de dialmidón, adipato de dialmidón acetilado, fosfato de dialmidón hidroxipropilado y fosfato de dialmidón acetilado, almidón de maíz de alta amilosa no modificada (HYLON®V, HYLON®VII disponible comercialmente en Celanese, Ltd., Dallas, TX), y combinaciones de los mismos. Los almidones reticulados se pueden formar mediante el tratamiento de un almidón con cualquier número de agentes reticulantes, tales como agentes eterificantes y/o esterificantes bifuncionales, tales como epiclorohidrina, éter bis-β-cloroetílico, ácidos orgánicos dibásicos, fosfatos, oxiclورو de fósforo, trimetafosfato y anhídridos lineales mezclados o ácidos carboxílicos acéticos y di o tribásicos.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos son solo para fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención. La Tabla 1 a continuación enumera las materias primas utilizadas para la preparación de los Ejemplos de acuerdo con una realización de la presente invención. La Tabla 2 a continuación incluye también los productos químicos utilizados para preparar los sistemas ligantes que se ilustran en la presente memoria como los Ejemplos 1-3 y los Ejemplos Comparativos 4 y 5.

Tabla 1

Materia prima	Función	Proveedor
PRIMAL™ TR407	Polímero termoplástico (látex) que contiene el monómero funcional metilol acrilamida (MOA, en inglés methylol acrylamide)	Dow Chemical
EXP™ 4674	Polímero termoplástico (látex) que contiene el monómero funcional metacrilato de fosfoetilo (PEM, en inglés phosphoethylmethacrylate)	Dow Chemical
DER™ 331	Resina epoxi líquida	Dow Chemical
TRITON™ X-405	Tensioactivo	Dow Chemical
Cargill C-Film 07312	Almidón	Cargill

Ejemplo Inventivo 1-Preparación de un sistema ligante polimérico con látex con monómero MOA embebido con resina epoxi y almidón.

Se mezclaron en un frasco de vidrio resina epoxi líquida DER-331, agua desionizada y tensioactivo TRITON™ X-405 en las cantidades mostradas en la Tabla 2 a continuación. Se ajustó el pH de cada muestra de látex, de acuerdo con la Tabla 2, mediante la adición de una disolución de amoníaco antes de la adición de la resina epoxi. Se agitaron las mezclas durante ~15 minutos con un agitador magnético y luego se homogeneizaron durante ~10 segundos utilizando un homogeneizador manual Pro 250 (Pro Scientific, Inc.). Luego se añadió durante 2 minutos un látex con monómero MOA (por ejemplo, PRIMAL™ TR407 disponible comercialmente) a las emulsiones epoxi con agitación. Se agitaron las mezclas durante 30 minutos, momento en el cuál se añadió más agua desionizada (110 gramos). La agitación continuó durante 30 minutos y las composiciones de dispersión acuosas de polímero se dejaron reposar durante la noche.

Después de eso, se mezcló 1055,3 gramos de polvo de almidón disponible comercialmente, en este caso Cargill C-Film 07312, con agua y se calentó después a 80°C durante 30 minutos. La mezcla de almidón se enfrió después a temperatura ambiente.

Finalmente, se mezcló el almidón enfriado con la composición de dispersión acuosa de polímero durante 30 minutos. Por lo tanto, se forma la composición del sistema ligante de acuerdo con una realización de la presente invención.

Ejemplo Comparativo 2-Preparación de un sistema ligante polimérico con látex con monómero PEM embebido con

resina epoxi y almidón

Se preparó un sistema ligante como se describe en el Ejemplo 1 anteriormente, excepto que en lugar de utilizar PRIMAL TR407, se añadieron 1000 gramos de látex con monómero PEM (disponible comercialmente como EXP™ 4674) a las emulsiones epoxi con agitación.

- 5 Ejemplo Comparativo 3-Preparación de un sistema ligante con látex con monómero PEM embebido con resina epoxi y almidón

Se preparó un sistema ligante como se describe en el Ejemplo 1 anteriormente, excepto que, en lugar de utilizar PRIMAL TR407, se añadieron 1000 gramos de látex con monómero PEM (disponible comercialmente como EXP™ 4674) a las emulsiones epoxi con agitación.

- 10 Ejemplo Comparativo 4-Preparación de la composición ligante con látex con monómero MOA, almidón y sin resina epoxi

Tabla 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
DI Agua (g)	116,0	116,0	116,0	
TRITON X-405 (g)	2,7	3,1	3,1	
Resina epoxi (g)	19,0	21,5	21,5	
ID de látex	Polímero A	Polímero B	Polímero B	polímero A
Masa de látex (g)	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0
Almidón, Cargill C-film, en sólido (g)	703,5	797,3	510,0	675,0

Aplicación del sistema ligante polimérico a las esteras no tejidas

- 15 Después de que se hayan preparado todos los Ejemplos 1-4 del sistema ligante, se mezcló entonces cada ejemplo de sistema ligante con agua hasta un contenido de sólido diluido del 9%. Después, utilizando cilindros de calandra, en un ambiente abierto y a temperatura ambiente, las esteras no tejidas unidas por hilatura de cada sistema ligante, Ejemplos 1-4, se revistieron con los cilindros con cada ejemplo del sistema ligante anterior. La cantidad del ejemplo de sistema ligante que se añade a cada estera no tejida unida por hilatura constituye el 20% del peso de la estera no tejida unida por hilatura. Finalmente, todas las esteras no tejidas unidas por hilatura dosificadas con los ejemplos de los sistemas ligantes se curaron durante 3 minutos a 200°C en un horno Mathis.

Evaluación de las esteras no tejidas unidas por hilatura dosificadas con los ejemplos de sistemas ligantes poliméricos (Esteras no tejidas dosificadas)

Métodos de ensayo: Los siguientes métodos de ensayo se utilizan en los análisis de las esteras no tejidas dosificadas.

- 25 (1) Propiedades mecánicas evaluadas:

Tensión máx: (para la máxima tensión de tracción) se ensayó para cada estera no tejida dosificada utilizando la norma ISO 9073-3-1989 en la máquina de ensayo universal (Gotech AI7000M). Las muestras revestidas se cortaron en tiras de 35cm x 5cm. Las tiras de ensayo de las esteras no tejidas dosificadas se ensayaron a una longitud de calibre de 20 cm y una velocidad de cruceta de 200 mm/min. La temperatura de ensayo se ajusta a 23°C.

- 30 Alargamiento de rotura: (ensayo de alargamiento) se ensayó utilizando la norma ISO 9073-3-1989 en la máquina de ensayo universal (Gotech AI7000M). Las muestras revestidas se cortaron en tiras de 35cm x 5cm. La temperatura de ensayo se ajusta a 23°C con una longitud de calibre de 20cm y una velocidad de cruceta de 200 mm/min.

- 35 Análisis mecánico dinámico (DMA, en inglés dynamic mechanical analysis): se ensayaron las propiedades viscoelásticas en muestras no tejidas utilizando TA Instruments Q800 DMA. El parámetro de ensayo fue que la temperatura de rampa se ajustó desde la temperatura ambiente hasta 200°C, a la velocidad de aumento de 4°C por minuto.

Resultados del ensayo

5 La Tabla 3 a continuación compara los resultados de la evaluación de los análisis que se han realizado en la estera no tejida dosificada 1 (la estera no tejida aplicada utilizada con el Ejemplo Inventivo 1), estera no tejida dosificada 2 (la estera no tejida aplicada con el Ejemplo Comparativo 2), estera no tejida dosificada 3 (la estera no tejida aplicada con el Ejemplo Comparativo 3), y la estera no tejida dosificada 4 (la estera no tejida aplicada con el Ejemplo Comparativo 4),

Tabla 3

Ejemplo Inventivo	Resistencia a la tracción (Newton)	Alargamiento/%
Estera no tejida dosificada 1	650	33
Estera no tejida dosificada 2	507	32
Estera no tejida dosificada 3	515	31
Estera no tejida dosificada 4	559	30

10 Como se muestra en la Tabla 3 anteriormente, cuando se compara con los Ejemplos comparables 2 y 3 (que contienen la composición de dispersión acuosa de polímero embebida que contiene el monómero funcional PEM), el Ejemplo Inventivo 1, que contiene la composición de dispersión acuosa de polímero embebida que contiene el monómero funcional MOA, muestra propiedades físicas totales superiores. Específicamente, en comparación con los Ejemplos Comparativos 2 y 3, el Ejemplo Inventivo 1 muestra mejores propiedades de resistencia a la tracción y alargamiento. En comparación con el Ejemplo Comparativo 4, a pesar de que tanto el Ejemplo Inventivo 1 como el Ejemplo Comparativo 4 utilizan una composición de sistema ligante con monómeros funcionales MOA, el Ejemplo Inventivo 1 muestra mejores propiedades físicas debido al uso de resina epoxi acuosa como el compuesto termoestable.

15 Además, la Figura 1 muestra que el Ejemplo Inventivo 1 también demuestra valores del módulo de almacenamiento más altos que los otros Ejemplos, lo que indica que el Ejemplo Inventivo 1 presenta propiedades viscoelásticas superiores.

20

REIVINDICACIONES

- 1 Una composición de dispersión acuosa de polímero que comprende
- 5 una dispersión acuosa estable de partículas de polímero termoplástico monofásicas embebidas con un compuesto termoestable que tiene al menos dos grupos oxirano, cuyas partículas de polímero termoplástico se caracterizan por tener una concentración suficiente de grupos funcionales antiaglomerantes para estabilizar el látex frente a la aglomeración,
- en donde las partículas de polímero termoplástico son un producto de copolimerización de una mezcla de monómeros que comprende, basado en el peso seco total de la mezcla de monómeros (a) 35% en peso a 71% en peso de acrilato de etilo, (b) 30% en peso a 60% en peso de metacrilato de metilo, y (c) 5% en peso a 10% en peso de metilol acrilamida.
- 10 2. La composición de dispersión acuosa de polímero de la reivindicación 1, en donde el compuesto termoestable es resina epoxi líquida.
3. La composición de dispersión acuosa de polímero de la reivindicación 1, en donde la concentración de grupos funcionales antiaglomerantes es de 0,5 a 10% en peso, basado en el peso de las partículas de polímero termoplástico.
- 15 4. La composición de dispersión acuosa de polímero de la reivindicación 1, en donde el tamaño de partícula medio ponderado de las partículas de polímero termoplástico está en el intervalo de 150 nm a 450 nm.
5. Una composición de sistema ligante que comprende: (a) la composición de dispersión acuosa de polímero de la reivindicación 1, y (b) almidón cocido.
- 20 6. La composición del sistema ligante según la reivindicación 4, en donde la concentración de la composición de dispersión acuosa de polímero que comprende una dispersión acuosa estable de partículas de polímero termoplástico monofásicas embebidas con un compuesto termoestable que tiene al menos dos grupos oxirano es desde 40 a 50% en peso, basado en el peso seco total del sistema ligante.
7. La composición del sistema ligante según la reivindicación 4, en donde la concentración del almidón cocido es desde 50 a 60% en peso, basado en el peso seco total de la composición del sistema ligante.
8. Un método para formar una tela de material compuesto no tejida que comprende las etapas de
- 25 a) formar una composición de dispersión acuosa de polímero embebiendo una dispersión acuosa estable de partículas de polímero termoplástico monofásicas con un compuesto termoestable que tiene al menos dos grupos oxirano, cuyas partículas de polímero se caracterizan por tener una concentración suficiente de grupos funcionales antiaglomerantes para estabilizar el látex frente a la aglomeración, en donde uno de los grupos funcionales es metilol acrilamida;
- 30 b) mezclar la composición de dispersión acuosa de polímero con un almidón cocido para formar una composición de sistema ligante;
- c) aplicar la composición del sistema ligante a una tela no tejida.
9. El método de la reivindicación 8, en donde un tensioactivo no iónico estabiliza la dispersión acuosa en la etapa a).
10. El método de la reivindicación 8, en donde el compuesto termoestable se mezcla como una dispersión acuosa micronizada.

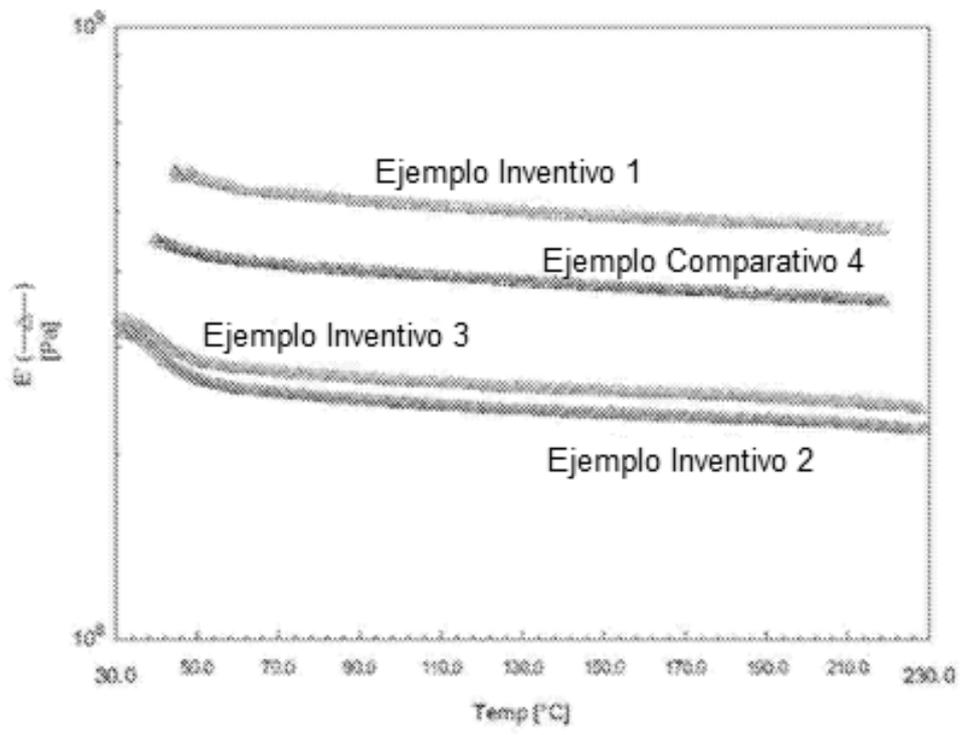


Figura 1