



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 281 708**

51 Int. Cl.:

D04H 1/64 (2006.01)

C08F 18/08 (2006.01)

C08F 218/08 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04012266 .5**

86 Fecha de presentación : **24.05.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1482081**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.2004**

54

Título: **Aglomerantes para no tejidos con una elevada relación de resistencia a la tracción en húmedo/en seco.**

30

Prioridad: **28.05.2003 US 447009**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.10.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.10.2007

73

Titular/es: **AIR PRODUCTS POLYMERS, L.P.**
7201 Hamilton Boulevard
Allentown, Pennsylvania 18195-1501, US

72

Inventor/es: **Rabasco, John Joseph;**
Pangrazi, Ronald Joseph y
Bott, Richard Henry

74

Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 281 708 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).

ES 2 281 708 T3

DESCRIPCIÓN

Aglomerantes para no tejidos con una elevada relación de resistencia a la tracción en húmedo/en seco.

5 Estado de la técnica anterior

Las bandas no tejidas resultan muy útiles para una gran variedad de aplicaciones, que incluyen toallas de papel, pañales desechables, productos de filtración, trapos desechables, y similares. Los productos no tejidos de tela comprenden bandas acopladas de forma ligera o masas de fibras unidas entre sí con un aglomerante adhesivo. Se conoce la formación de telas no tejidas unidas mediante impregnación, impresión o depositando de otro modo una composición de unión adhesiva sobre una banda base que comprende predominantemente fibras relativamente largas, incluyendo aquellas de longitud textil de cerca de 1/2 pulgada (1,27 cm) hasta unas 2 1/2 pulgadas (6,35 cm), o más. Estas fibras pueden ser de materiales celulósicos o poliméricos tales como poliésteres, poliamidas, poliacrilatos, y similares. La banda base de fibras no tejidas, a la cual se aplica el aglomerante, se puede producir mediante cardado, garneteado, colocación por flujo de aire, procedimientos de fabricación de papel, u otras operaciones conocidas. La operación de unir fibras entre sí es mucho menos costosa que la hilatura y tejido convencionales. En comparación con las telas tejidas, las telas no tejidas unidas se pueden obtener con un rango de grosores por unidad de peso mucho mayor, con estructuras más homogéneas, sin tendencia al destejido, y con capacidad para absorber agua, porosidad y resiliencia mayores, cuando se requiere.

Existen muchos factores que conducen a productos no tejidos aceptables. Dos factores importantes del producto no tejido son la resistencia a la tracción en húmedo y la "sensación al tacto". Los productos para el cuidado personal tales como pañuelos, toallitas de mano y servilletas sanitarias deben tener suficiente resistencia a la tracción en húmedo para permanecer intactas cuando se mojan y deben ser suficientemente suaves o agradables al tacto cuando están en contacto con la piel. Sin embargo, para alcanzar la resistencia a la tracción en húmedo deseable o suficiente, generalmente se incrementa la resistencia a la tracción en seco del polímero o se utilizan niveles de adición de polímero más altos. En un producto no tejido mayores resistencias a la tracción en seco tienden a conferir rigidez o dureza al producto, resultando incómodo al tacto. No son deseables niveles de adición de polímero mayores desde el punto de vista del usuario por lo que respecta a la sensación, al tacto y al coste.

En la industria existe una correlación entre la resistencia a la tracción en húmedo de un producto no tejido y su resistencia a la tracción en seco, siendo generalmente secundaria la resistencia a la tracción en seco de un producto no tejido con respecto a su resistencia a la tracción en húmedo. Debido a estas propiedades contrastadas, es decir, resistencia a la tracción en húmedo frente resistencia a la tracción en seco y sensación al tacto, se desea un producto que tenga una elevada relación de resistencia a la tracción en húmedo/en seco. Además, una elevada relación de resistencia a la tracción en húmedo y resistencia a la tracción en seco permite generalmente un nivel menor de adición de polímero al producto no tejido, de tal manera que mejora la sensación al tacto de la tela y reduce los costes de fabricación.

Algunas composiciones de aglomerante representativas usadas en el estado de la técnica incluyen:

US 3.081.197 (1963) da a conocer un aglomerante no tejido que comprende polímeros de acetato de vinilo, otro compuesto polimerizable como plastificante interno, y un comonomero post-curable tal como N-metilol acrilamida.

WO 02/079270 A2 (2002) da a conocer polímeros de etileno-acetato de vinilo polimerizados en emulsión, que tienen más del 55 por ciento en peso de etileno y un estabilizante coloidal hidrofílico. Ejemplos de coloides poliméricos hidrofílicos se basan, por lo menos, en dos monómeros copolimerizados, uno de los cuales posee funcionalidad ácida, por ejemplo, un ácido carboxílico o ácido dicarboxílico, un ácido sulfónico, o un grupo fosfónico. Éstos se caracterizan por tener propiedades de recubrimiento y cizalladura excelentes, con excelente adherencia. Estos copolímeros se caracterizan por ser hidrosolubles en una solución acuosa pero no en una solución que contiene un 0,5 por ciento en peso de una sal inorgánica. También se dan a conocer copolímeros funcionalizados formados a 1100 psi de presión de etileno, que resultan adecuados para aplicaciones no tejidas. Como monómeros que proporcionan grupos funcionales se dan a conocer N-metilol acrilamida, acrilamida, acrilato de hidroxietilo y acrilamidilpropil sulfonato de amonio.

US 3.137.589 (1964) da a conocer aglomerantes que comprenden un copolímero de una amida de ácido carboxílico alfa,beta-insaturada, sustituida sobre el nitrógeno por al menos un grupo metilol, y otro compuesto polimerizable insaturado.

US 3.380.851 (1968) da a conocer un aglomerante que comprende un interpolímero de acetato de vinilo-etileno-N-metilol acrilamida. El contenido de etileno es del 5 al 40% en peso.

US 4.449.978 (1984) da a conocer un procedimiento para formar aglomerantes para no tejidos de acetato de vinilo-etileno con reducido contenido de emisión de formaldehído. El agente de reticulación es una mezcla de N-metilol acrilamida y acrilamida.

US 5.540.987 (1996) da a conocer la formación de aglomerantes de acetato de vinilo/etileno libres de formaldehído o con reducida cantidad de formaldehído para productos no tejidos. Estos aglomerantes se forman mediante polimerización en emulsión utilizando un sistema iniciador a base de un peróxido orgánico y ácido ascórbico. El agente de

ES 2 281 708 T3

reticulación puede ser N-metilol acrilamida para no tejidos de formaldehído reducido y iso-butoxi metil acrilamida para no tejidos libres de formaldehído.

5 EP 0259643 se refiere a telas no tejidas caracterizadas por el equilibrio entre tensión y suavidad, formadas utilizando una emulsión acuosa preparada por polimerización en emulsión de viniléster de un ácido alcanoico interpolimerizado con etileno, maleato de dialilo y polímero copolimerizable que contiene N-metilol acrilamida.

Breve resumen de la invención

10 La presente invención se refiere a un producto no tejido mejorado, que comprende una banda no tejida de fibras unidas entre sí con una cantidad suficiente de aglomerante que comprende un polímero que, a su vez, comprende acetato de vinilo, etileno, y un monómero de reticulación, para formar una banda autónoma. La mejora del producto no tejido reside en la utilización de un polímero con un punto de fusión cristalino (T_m) entre 35 y 90°C, preferentemente entre 50 y 80°C; según medidas realizadas a una velocidad de calentamiento de 20°C/minuto.

15 El polímero debe tener preferentemente un calor de fusión cristalina (H_f), que generalmente oscila entre 2 y 50 julios por gramo (J/g), según medidas realizadas a una velocidad de calentamiento de 20°C/minuto, y una temperatura de transición vítrea (T_g), por ejemplo, entre 10 y -40°C, generalmente entre -15 y -35°C, según medidas realizadas a una velocidad de calentamiento de 20°C/minuto.

20 El producto no tejido en términos de sustrato de celulosa que comprende el polímero anteriormente mencionado, se puede caracterizar por poseer una relación de resistencia a la tracción en húmedo/en seco de 0,7, y preferentemente superior a 0,75 o incluso 0,8. Esta relación de resistencia a la tracción en húmedo/en seco se puede alcanzar, por ejemplo, a niveles de N-metilol acrilamida de 4 a 6%, y a niveles de adición de aglomerante polimérico de aproximadamente 20%.

Algunas de las ventajas significativas que se pueden alcanzar en los productos no tejidos, incluyen:

30 capacidad de producir bandas no tejidas utilizando polímeros reticulados de acetato de vinilo-etileno, que tienen una elevada relación de resistencia a la tracción en húmedo/en seco;

capacidad de producir productos no tejidos que tienen una resistencia a la tracción en húmedo excelente;

35 capacidad de producir bandas no tejidas que tienen una velocidad de absorción excelente;

capacidad de producir productos no tejidos que tienen una suavidad excepcional; y,

40 capacidad de producir bandas no tejidas que poseen las propiedades anteriormente mencionadas utilizando niveles de adición de aglomerante polimérico industrialmente aceptables.

Descripción detallada de la invención

45 La presente invención mejora la tecnología ya existente de emulsiones polimerizadas de acetato de vinilo-etileno-polímero en emulsión de reticulación para proporcionar aglomerantes para no tejidos de acetato de vinilo-etileno con segmentos de etileno cristalino que imparten una alta resistencia a la tracción en húmedo y una elevada relación de resistencia a la tracción en húmedo/en seco con velocidades de absorción excelentes a pesos de recubrimiento razonables.

50 Las emulsiones poliméricas de acetato de vinilo-etileno de base acuosa de la presente invención se basan en un polímero que comprende unidades polimerizadas de acetato de vinilo, etileno y un monómero de reticulación con un nivel de unidades polimerizadas de acetato de vinilo del 25 al 85% en peso de polímero, un nivel de unidades polimerizadas de etileno del 15% al 75% en peso; preferentemente del 20 al 45% en peso de etileno, y un nivel de monómero de reticulación del 1 al 10% en peso, preferentemente del 3 al 6% en peso, siendo equilibrado con acetato de vinilo.

55 Los monómeros de reticulación adecuados para formar el aglomerante no tejido incluyen N-metilolacrilamida (NMA), una mezcla de NMA y acrilamida, generalmente en una proporción 50/50, a menudo designado como MAMD; acrilamidobutiraldehído, dimetilacetal dietil acetal, ácido acrilamidoglicólico, metilacrilamidoglicolato metil éter, isobutilmetilol acrilamida y similares. Los agentes de reticulación elegidos son NMA y MAMD, disponibles comercialmente.

60 Se pueden utilizar otros comonómeros empleados convencionalmente en la polimerización en emulsión de polímeros para productos no tejidos. Generalmente, se incorpora del 0 al 10% en peso de unidades de comonómero polimerizadas. Ejemplos de comonómeros incluyen (met)acrilatos C_{1-8} , tales como acrilato de butilo y de 2-etilhexilo, ésteres de vinilo, y ésteres alifáticos C_{8-12} tales como versatato de vinilo; ácidos carboxílicos tales como ácido (met)acrílico.

ES 2 281 708 T3

Se ha descubierto que, en el desarrollo de polímeros de acetato de vinilo-etileno para aplicaciones no tejidas mediante polimerización en emulsión, la concentración de acetato de vinilo y etileno en el polímero no es únicamente responsable de su utilización como adhesivo no tejido. La distribución de acetato de vinilo y etileno es un factor importante para alcanzar una elevada relación de resistencia a la tracción en húmedo/en seco. Se ha descubierto que se necesita un nivel suficiente de segmentos poliméricos de etileno amorfo en el polímero para conseguir que se adhiera a un sustrato fibroso, y un nivel suficiente de segmentos poliméricos de etileno cristalino para proporcionar el equilibrio adecuado entre las propiedades de resistencia a la tracción en húmedo y en seco. La presencia de etileno amorfo se refleja en gran parte en la T_g del polímero y la presencia de segmentos de etileno cristalino en el copolímero reticulable de acetato de vinilo-etileno se refleja en otros parámetros de los copolímeros, es decir, el punto de fusión térmica (T_m), y el calor de fusión (H_f).

La T_g del polímero está influenciada por el contenido de etileno en el polímero, es decir, generalmente cuanto mayor es el contenido de etileno presente en el polímero en relación a otros comonómeros, menor es la T_g . Sin embargo, se ha descubierto que bajo ciertas condiciones de polimerización en las que la formación de dominios de polietileno cristalino está favorecida, la T_g no continúa disminuyendo sistemáticamente en proporción al aumento de la concentración de etileno. Si los segmentos de etileno fueran cortos, resultando amorfo, en contraposición a los dominios de etileno cristalino, la T_g disminuiría incluso más.

Los dominios de polietileno cristalino en el polímero le confieren una temperatura de fusión térmica (T_m) y calor de fusión (H_f) al polímero. Para bandas no tejidas es preferente la utilización de un polímero que tenga una T_m de por lo menos 35°C y preferentemente de 50 a 90°C, según las medidas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto. El H_f es indicativo de la cantidad de dominios de etileno cristalino en el polímero. El H_f oscila entre 2 y 50 J/g, preferentemente entre 5 y 30 J/g según las medidas de DSC realizadas a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto. En sistemas de acetato de vinilo-etileno reticulados, los valores del calor de fusión son generalmente inferiores que en sistemas de acetato de vinilo-etileno no reticulados, probablemente debido a la función de reticulación propia del agente de reticulación. Esta química de reticulación durante las medidas de DSC afecta a algunos dominios cristalinos, por lo que reduce, potencialmente, los valores de calor de fusión observados.

Una forma de aumentar la formación de dominios de etileno cristalino en el polímero consiste en retrasar la adición de acetato de vinilo durante el proceso de polimerización, de modo que el nivel de acetato de vinilo sin reaccionar, presente en el reactor, sea mínimo en las diversas etapas del proceso, es decir, una cantidad de monómero de acetato de vinilo libre sin reaccionar inferior al 5%. Un retraso uniforme es uno en el que el acetato de vinilo se añade a lo largo de la polimerización. Una polimerización por etapas finaliza la adición del acetato de vinilo en el 75% del período total de reacción de polimerización, y generalmente en 3 horas o menos. El monómero de reticulación se añade generalmente durante el curso de la polimerización. Así, la polimerización de acetato de vinilo-etileno-monómero de reticulación puede tener lugar en una etapa en la que la mayoría, pero no todo, del etileno ocupa regiones amorfas, y por ello da lugar a un polímero con una T_g baja, y la formación de la mayoría de dominios de etileno cristalino puede tener lugar en otra etapa del proceso de polimerización. Para el desarrollo de polímeros de acetato de vinilo-etileno que poseen segmentos de etileno cristalino es preferente una polimerización por etapas.

Otros factores que conducen a dominios de etileno cristalino dentro del polímero son la presión y la temperatura de polimerización. Aunque la presión influya en poder alcanzar niveles de concentración de etileno en el polímero más altos, también es un parámetro para determinar si la cantidad de etileno presente está en regiones amorfas o en dominios cristalinos. La temperatura, también es relevante en la formación de etileno cristalino.

Finalmente, el nivel de iniciador es también un factor determinante en el desarrollo de copolímeros para aplicaciones no tejidas. En el proceso preferente para llevar a cabo la polimerización y la formación de polímeros de acetato de vinilo-etileno para aplicaciones no tejidas, la polimerización de etileno, acetato de vinilo, y monómero de reticulación se inicia mediante iniciadores térmicos o mediante sistemas redox. Un iniciador térmico se utiliza generalmente a temperaturas de aproximadamente 60°C o superior, preferentemente de aproximadamente 70°C o superior. Los sistemas redox se pueden utilizar sobre un amplio rango de temperaturas, pero se utilizan generalmente a temperaturas de aproximadamente 60°C o inferior. Los iniciadores térmicos son ampliamente conocidos en el estado de la técnica referente a polímeros en emulsión e incluyen, por ejemplo, persulfato de amonio, persulfato de sodio, y similares. Los sistemas redox convenientes se basan en sulfoxilatos, y peróxidos. Algunos ejemplos representativos son el formaldehído sulfoxilato de sodio o ácido ascórbico y peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos tales como hidroperóxido de *t*-butilo (t-BHP).

La cantidad de iniciador utilizada en el proceso generalmente es substancialmente superior a la utilizada en los procesos anteriormente descritos para formar polímeros en dispersión de acetato de vinilo-etileno de base acuosa. Generalmente, el nivel de iniciador es por lo menos de 0,5% y preferentemente mayor del 0,8% en peso del total de monómero cargado. Además, es preferente que el iniciador sea añadido durante el curso de la polimerización.

Se cree que un flujo radical alto creado por los niveles superiores de iniciador facilita la incorporación de etileno durante este proceso de polimerización a baja presión y conduce a segmentos de etileno cristalino y a una arquitectura polimérica ramificada en el copolímero resultante, y por ello, presenta un módulo de almacenamiento de tracción más alto a temperaturas elevadas, un punto de fusión térmico, y un calor de fusión.

ES 2 281 708 T3

El etileno y, opcionalmente, otros monómeros, se introducen a continuación bajo una presión de menos de 2000 psig (13.891 kPa). Esto se realiza bajo agitación mientras la temperatura se aumenta a la temperatura de la reacción. Iniciador, acetato de vinilo, etileno, monómero de reticulación, y emulsionante se disponen o añaden gradualmente a lo largo del período de reacción, y la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de reacción durante el tiempo necesario para producir el producto deseado. Las presiones preferentes que conducen a la producción de un polímero de T_g baja en una etapa de polimerización y a la cristalización de etileno en otra etapa de polimerización van de 500 psig (3.548 kPa) a 1800 psig (12.512 kPa).

La formación de polímeros de acetato de vinilo-etileno adecuados para aplicaciones no tejidas está altamente influenciada por el sistema estabilizador. En primer lugar, el sistema estabilizador debe ayudar a la formación de emulsiones con un contenido de sólidos de por lo menos el 40% en peso, generalmente el 50% y superior. En segundo lugar, los sistemas estabilizadores deben ser aquellos que no interrumpan los dominios de etileno conduciendo a segmentos de polietileno cristalino dentro del polímero.

Se puede utilizar un coloide protector, tal como alcohol polivinílico o coloide celulósico, como componente de uno de los sistemas estabilizadores convenientes que se describen. Un ejemplo de coloide protector celulósico preferente es hidroxietil celulosa. El coloide protector se puede utilizar en cantidades del 0,1 al 10% en peso, preferentemente del 0,5 al 5% en peso, en base al total de monómeros. La utilización de alcohol polivinílico es aceptable pero no preferente cuando se utiliza NMA como agente de reticulación.

El surfactante o emulsionante se puede utilizar en cantidades del 1 al 10% en peso, preferentemente del 1,5 al 6% en peso, en base al peso total de monómeros y puede incluir cualquiera de los surfactantes y agentes emulsionantes conocidos y convencionales, principalmente materiales no iónicos, aniónicos, y catiónicos, hasta el momento empleados en procesos de polimerización en emulsión. Entre los surfactantes aniónicos que proporcionaron buenos resultados, se incluyen los alquil sulfatos y éter sulfatos, tales como lauril sulfato de sodio, octil sulfato de sodio, tridecil sulfato de sodio, y isodecil sulfato de sodio, sulfonatos, tales como dodecibenceno sulfonato, sulfonatos y sulfosuccinatos de alfa olefinas, y ésteres de fosfato, tales como varios ésteres de fosfato de alcoholes lineales, ésteres de fosfato de alcoholes ramificados, y ésteres de alquilfenolfosfato.

Entre los ejemplos de surfactantes no iónicos adecuados se incluyen los surfactantes Igepal que son miembros de una serie de alquilfenoxipoli(etileneoxi)etanoles con grupos alquilo que contienen de 7 a 18 átomos de carbono, y tienen de 4 a 100 unidades de etileneoxi, tales como los octilfenoxi poli(etileneoxi)etanoles, nonilfenoxi poli(etileneoxi)etanoles, y dodecilfenoxi poli(etileneoxi)etanoles. Otros incluyen amidas de ácido graso, ésteres de ácido graso, ésteres de glicerol, y sus etoxilatos, polímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, etoxilatos de alcohol secundario, y etoxilatos de tridecilaalcohol.

Ejemplos de surfactantes catiónicos comunes son cuaternarios de dialquilo, cuaternarios de bencilo, y sus etoxilatos.

Las distribuciones de tamaño medio de partícula para las partículas de los polímeros en emulsión de la presente invención oscilan entre 0,05 micras y 2 micras, preferentemente entre 0,10 micras y 1 micra.

En la formación de productos no tejidos, la capa o masa inicial se puede formar mediante cualquiera de las técnicas convencionales para depositar o disponer fibras en una banda o capa. Estas técnicas incluyen el cardado, garneteado, colocación por flujo de aire, y similares. Las bandas individuales o capas delgadas formadas mediante una o más de estas técnicas se pueden también laminar para proporcionar una capa más gruesa para transformar en una tela. Generalmente, las fibras se extienden en multitud de diversas direcciones en alineación general con el plano principal de la tela, solapándose, intersecándose, y apoyándose las unas con las otras para formar una estructura abierta y porosa. Cuando se hace referencia a fibras de "celulosa", se pretende designar a aquellas fibras que contienen predominante agrupaciones $C_6H_{10}O_5$. Así, ejemplos de fibras que se utilizan en la capa inicial son fibras de celulosa natural tales como pulpa de madera, algodón, y cáñamo, y las fibras de celulosa sintéticas tales como rayón, y celulosa regenerada. A menudo, la capa inicial fibrosa contiene por lo menos un 50% de fibras de celulosa, tanto naturales, sintéticas, o una combinación de las mismas. A menudo, las fibras de la capa inicial pueden comprender fibras naturales tales como lana, o yute; fibras artificiales tales como acetato de celulosa; fibras sintéticas tales como poliamidas, nylon, poliésteres, acrílicos, poliolefinas, es decir, polietileno, cloruro de polivinilo, poliuretano, y similares, solos o en combinación con algún otro. La capa inicial fibrosa se somete a, por lo menos, uno de los diversos tipos de operaciones de unión para enlazar las fibras individuales entre sí y formar una banda autónoma. Algunos de los métodos más conocidos de unión son la impregnación total, o la impresión de la banda con líneas rectas u onduladas, intermitentes o continuas, o áreas de aglomerante que generalmente se extienden transversal o diagonalmente a través de la banda, y además, si se desea, a lo largo de la banda.

La cantidad de aglomerante, calculada sobre una base seca, aplicada a la banda inicial fibrosa debe ser por lo menos del 3% en peso y convenientemente del 10 al 100% en peso de la banda inicial o más, preferentemente del 10 al 30% en peso de la banda inicial. La banda impregnada después se seca y se cura. Así, las telas se secan convenientemente pasándolas a través de un horno de aire caliente o similar y a continuación a través de un horno de curado. Las condiciones típicas para alcanzar la reticulación óptima son tiempo y temperatura suficientes, tales como secado a una temperatura de 150°F a 200°F (66°C a 93°C) durante un periodo de 4 a 6 minutos, seguido de curado a una temperatura de 300°F a 310°F (149°C a 154°C) durante de 3 a 5 minutos o más. Sin embargo, se pueden utilizar otras

ES 2 281 708 T3

relaciones tiempo-temperatura tal como se conoce en el estado de la técnica, utilizándose períodos de tiempo más cortos a temperaturas más altas o períodos de tiempo más largos a temperaturas más bajas.

5 A continuación, la presente invención se clarifica mediante los ejemplos siguientes, que pretenden puramente ejemplificar la invención. Los niveles de etileno en el polímero se determinaron mediante balance de materia. La letra U representa retraso y S representa gradual, es decir, el acetato de vinilo se adiciona dentro del 75% del período total de reacción de polimerización.

Distribución de tamaños (“grit”)

10 Las distribuciones de tamaños de partículas fueron obtenidas mediante filtración de una cantidad pesada de polímero en emulsión a través de un filtro de malla 100. El filtrado resultante de este filtro fue filtrado, a continuación, a través de un filtro de malla 325. El peso de polímero seco recogido en cada filtro fue dividido por el peso total de polímero en emulsión para obtener un valor de la distribución de tamaños de partículas (“grit”) para cada tamaño de malla.

15 Medición de T_g , T_m , y H_f

20 Los valores de T_g , T_m , y H_f fueron determinados mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando un TA Instruments Thermal Analyst 3100 con módulo DSC 2010. Las muestras de polímero se secaron completamente antes del ensayo. Las muestras se mantuvieron a 100°C en el calorímetro durante 5 minutos, se enfriaron a -75°C, y a continuación se llevó a cabo la adquisición de medidas de barrido a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto hasta llegar a una temperatura final de 200°C. La T_g corresponde a los valores de inserción extrapolados que se obtienen a partir del desplazamiento de la línea de base en la transición vítrea durante el barrido de temperaturas. La temperatura del punto de fusión corresponde al pico en la curva de flujo de calor. El calor de fusión fue calculado por integración del área bajo la endoterma de fusión; la línea de base para esta integración fue construida por extrapolación de la región lineal de la curva de flujo de calor después de la fusión, hasta el punto de intersección con la curva de flujo de calor antes de la fusión.

Ejemplo 1

30 Un reactor a presión de acero inoxidable de un galón fue cargado con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua desionizada	1100
Aerosol MA-80I	10
Acetato de vinilo	120

40 El aerosol MA-80I suministrado por Cytec es el dihexil sulfosuccinato de sodio

Se utilizaron las mezclas de retardo siguientes:

Material	Masa cargada, g
Persulfato de amonio acuoso 10,0% con 4,0% de bicarbonato de sodio	127
Solución acuosa diluida al 15,0% de Rhodacal DS-10	260
Acetato de vinilo	540
NMA (48%)	140
Etileno	1400 psig (9754 kPa) durante 5,5 horas

Rhodacal DS-10, suministrado por Rhodia, es dodecibenceno sulfonato de sodio.

65 Se inició la agitación a 100 rpm con purga de nitrógeno. A continuación, la agitación se aumentó a 900 rpm y el reactor se calentó a 80°C. Después de presurizar el reactor con etileno a 1400 psig (9754 kPa), se añadieron 15 g de solución de iniciador a un flujo de 5,0 g/min. Una vez añadidos los 15 gramos de iniciador en el reactor, la velocidad de retardo del iniciador fue reducida a 0,30 g/min. En la iniciación, el retardo del acetato de vinilo se comenzó a 3,0

ES 2 281 708 T3

g/min, el retardo de surfactante se comenzó a 0,72 g/min, y el retardo de NMA se comenzó a 0,39 g/min. La presión de etileno de 1400 psig se mantuvo durante 5,5 horas. El retardo de acetato de vinilo se paró después de 3 horas. La fuente de etileno se paró después de 5,5 horas. El retardo de surfactante, retardo de NMA, y el retardo del iniciador se pararon después de 6 horas, y seguidamente la mezcla de reacción se mantuvo a temperatura durante 30 minutos más. A continuación, la reacción se enfrió, se transfirió a un desgasificador, y se añadieron 2 g de antiespumante Rhodaline 675. Se midieron las propiedades siguientes del polímero en emulsión resultante:

Composición polímero (calculado en sólidos)	45% etileno 50% acetato de vinilo 5% NMA
T _g inicio (°C)	-31
Viscosidad (60/12rpm) (cps)	27/29
Coágulo malla 100/325 (ppm)	66/51
% sólidos	47,5
pH	5,1
T _m (°C)/Calor de fusión (J/g)	74,6/23,4

Ejemplo 2

La emulsión de polímero que contiene segmentos de etileno cristalino fue preparada cargando inicialmente un reactor a presión de acero inoxidable de un galón con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua desionizada	900
Aerosol MA-80I	10
Sulfato de amonio ferroso (solución acuosa al 2%)	6
Acetato de vinilo con 0,57% de dodecilmercaptano*	120

* antes de la adición de acetato de vinilo, el pH de la premezcla se ajustó a 4,1 con ácido acético

Se utilizaron las mezclas de retardo siguientes:

Material	Masa cargada, g
t-BHP acuoso al 4,0%	123
Formaldehído sulfoxilato de sodio acuoso al 8%	135
Solución acuosa al 10% en peso de Rhodacal DS-10 y 17,7% en peso de NMA	380
Acetato de vinilo con 0,57% de dodecilmercaptano	540
Etileno	1400 psig (9754 kPa) durante 5,5 horas

ES 2 281 708 T3

Se inició la agitación a 100 rpm con purga de nitrógeno. A continuación, la agitación se aumentó a 900 rpm, y el reactor se calentó a 60°C y se presurizó con etileno a 1400 psig (9754 kPa). Seguidamente, se añadieron 10 g de solución de formaldehído sulfoxilato de sodio. Se empezaron a circular corrientes de alimentación de retardo de hidroperóxido de tert-butilo a un flujo de 0,3 g/min y de formaldehído sulfoxilato de sodio a 0,3 g/min. En la iniciación, el retardo de monómero se comenzó a 3,0 g/min y el retardo del surfactante/NMA se comenzó a 1,06 g/min. La presión de etileno de 1400 psig se mantuvo durante 5,5 horas. El retardo de monómero se paró después de 3 horas. La fuente de etileno se paró después de 5,5 horas. El retardo de surfactante/NMA se paró después de 6 horas, y los retardos redox se pararon 20 minutos más tarde. A continuación, la reacción se enfrió a 35°C, se transfirió a un desgasificador, y se añadieron 2 g de antiespumante Rhodamine 675. Se midieron las propiedades siguientes del polímero en emulsión resultante:

Composición polímero (calculado en sólidos)	31,5% etileno 62% acetato de vinilo 6,5% NMA
T _g inicio (°C)	-28,6
Viscosidad (60/12rpm) (cps)	57/78
Coágulo malla 100/325 (ppm)	83/170
% sólidos	44,0
pH	4,8
T _m (°C)/Calor de fusión (J/g)	71,8/8,2

Ejemplo 3

La emulsión de polímero que contiene segmentos de etileno cristalino fue preparada cargando inicialmente un reactor a presión de acero inoxidable de un galón con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua desionizada	1000
Aerosol MA-80I	15
Citrato de sodio	1
Acetato de vinilo con 0,89% de dodecilmercaptano*	200

* antes de la adición de acetato de vinilo, el pH de la premezcla se ajustó a 4,5 con ácido cítrico

Se utilizaron las mezclas de retardo siguientes:

Material	Masa cargada, g
Persulfato de amonio acuoso al 10,0% con 3,5% de bicarbonato de sodio	128
Solución acuosa al 30% de MAMD Special	180

ES 2 281 708 T3

Solución acuosa al 10% en peso de Rhodacal DS-10	144
Acetato de vinilo con 0,89% de dodecilmercaptano	180
Etileno	1500 psig (10.444 kPa) durante 5,5 horas

MAMD Special es una mezcla comercial de acrilamida al 50% y NMA al 50% suministrado por Cytec.

NMA suministrado por Cytec.

Se inició la agitación a 100 rpm con purga de nitrógeno. A continuación, la agitación se aumentó a 1000 rpm, y el reactor se calentó a 80°C y se presurizó con etileno a 1500 psig (10444 kPa). Seguidamente, se añadieron 20 g de solución de persulfato de amonio a una flujo de 1,0 g/minuto. Una vez añadidos los 20 g de persulfato de amonio en el reactor, el retardo de la solución de amonio persulfato se redujo a 0,30 g/min. En la iniciación, el retardo de monómero se comenzó a 0,5 g/min, el retardo del MAMD Special se comenzó a 0,5 g/min, y el retardo del surfactante se comenzó a 0,4 g/min. La presión de etileno de 1500 psig se mantuvo durante 5,5 horas. Los retardos restantes se pararon después de 6 horas. La temperatura de reacción se mantuvo durante 30 minutos más. A continuación, la reacción se enfrió a 40°C, se transfirió a un desgasificador, y se añadieron 2 g de antiespumante Rhodaline 675. Se midieron las propiedades siguientes del polímero en emulsión resultante:

Composición polímero (calculado en sólidos)	55% etileno 39% acetato de vinilo 6% MAMD
T _g inicio (°C)	-33,9
Viscosidad (60/12rpm) (cps)	25/25
Coágulo malla 100/325 (ppm)	100/33
% sólidos	42,0
pH	5,4
T _m (°C)/Calor de fusión (J/g)	68,9/35,9

Ejemplo 4

La emulsión de polímero que contiene segmentos de etileno cristalino fue preparada cargando inicialmente un reactor a presión de acero inoxidable de un galón con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua desionizada	900
Aerosol MA-80I	15
Citrato de sodio	1
Sulfato de amonio ferroso (solución acuosa al 2%)	6
Acetato de vinilo con 0,57% de dodecilmercaptano*	250

* antes de la adición de acetato de vinilo, el pH de la premezcla se ajustó a 4,1 con ácido acético

ES 2 281 708 T3

Se utilizaron las mezclas de retardo siguientes:

Material	Masa cargada, g
t-BHP acuoso al 4,0%	141
Formaldehído sulfoxilato de sodio acuoso al 8%	152
Solución acuosa al 8,89% en peso de Rhodacal DS-10 y 33,3% en peso de MAMD Special	360
Acetato de vinilo con 0,57% de dodecilmercaptano	405
Etileno	1500 psig (10.444 kPa) durante 5,5 horas

Rhodacal DS-10 es dodecilbenceno sulfonato de sodio.

Se inició la agitación a 100 rpm con purga de nitrógeno. A continuación, la agitación se aumentó a 1000 rpm, y el reactor se calentó a 60°C y se presurizó con etileno a 1500 psig. Seguidamente, se añadieron 10 g de solución de formaldehído sulfoxilato de sodio. Se empezaron a circular corrientes de alimentación de retardo de hidroperóxido de tert-butilo a un flujo de 0,4 g/min y de formaldehído sulfoxilato de sodio a 0,4 g/min. En la iniciación, el retardo de monómero se comenzó a 4,5 g/min y el retardo del surfactante/NMA se comenzó a 1,2 g/min. La presión de etileno de 1500 psig (10444 kPa) se mantuvo durante 4,5 horas. El retardo de monómero se paró después de 1,5 horas. La fuente de etileno se paró después de 4,5 horas. El retardo de surfactante/NMA se paró después de 5 horas, y los retardos redox se pararon 20 minutos más tarde. A continuación, la reacción se enfrió a 35°C, se transfirió a un desgasificador, y se añadieron 2 g de antiespumante Rhodaline 675. Se midieron las propiedades siguientes del polímero en emulsión resultante:

Composición polímero (calculado en sólidos)	29% etileno 65% acetato de vinilo 6% MAMD
T _g inicio (°C)	-33,0
Viscosidad (60/12rpm) (cps)	34/38
Coágulo malla 100/325 (ppm)	81/107
% sólidos	42,4
pH	5,15
T _m (°C)/Calor de fusión (J/g)	68,7/5,6

ES 2 281 708 T3

Ejemplo 5

Se siguió el procedimiento de polimerización del ejemplo 2, excepto que, en este caso, se utilizó eritorbato de sodio en lugar de formaldehído sulfoxilato de sodio, y se realizaron otras pequeñas variaciones tal como se indica a continuación. En el reactor se cargaron los materiales siguientes:

Material	Masa cargada, g
Agua Desionizada	700
Aerosol MA-80I	11,9
Citrato de sodio	1
Sulfato de amonio ferroso (solución acuosa al 2%)	6
Acetato de vinilo con 0,57% de dodecilmercaptano*	150

* antes de la adición de acetato de vinilo, el pH de la premezcla se ajustó a 4,0 con ácido cítrico

Se utilizaron las mezclas de retardo siguientes:

Material	Masa cargada, g
t-BHP acuoso al 4,0%	209
Eritorbato de sodio acuoso al 10%	221
Solución acuosa al 8,89% en peso de Rhodacal DS-10 y 17,1% en peso de NMA	429
Acetato de vinilo con 0,56% de dodecilmercaptano	648
Etileno	1400 psig (9754 kPa) durante 5,5 horas

Se midieron las propiedades siguientes del polímero en emulsión resultante:

Composición polímero (calculado en sólidos)	22% etileno 71,5% acetato de vinilo 6,5% NMA
T _g inicio (°C)	-26,6
Viscosidad (60/12rpm) (cps)	1465/3000
Coágulo malla 100/325 (ppm)	231/13
% sólidos	47,0
pH	4,72
T _m (°C)/Calor de fusión (J/g)	40/2,3

ES 2 281 708 T3

Ejemplo 6

Se siguió el procedimiento de polimerización del ejemplo 2, excepto que, en este caso, la presión se fijó a 1500 psig (10444 kPa) y se realizaron otras pequeñas variaciones tal como se indica a continuación. En el reactor se cargaron los materiales siguientes:

Material	Masa cargada, g
Agua Desionizada	900
Aerosol MA-80I	11
Sulfato de amonio ferroso (solución acuosa al 2%)	6
Acetato de vinilo con 0,57% de dodecilmercaptano*	150

* antes de la adición de acetato de vinilo, el pH de la premezcla se ajustó a 4,5 con ácido acético

Se utilizaron las mezclas de retardo siguientes:

Material	Masa cargada, g
t-BHP acuoso al 4,0%	130
Formaldehído sulfoxilato de sodio acuoso al 8%	140
Solución acuosa al 7,78% en peso de Rhodacal DS-10 y 16% en peso de NMA	380
Acetato de vinilo con 0,6% de dodecilmercaptano	540
Etileno	1500 psig (10.444 kPa) durante 5,5 horas

Se midieron las propiedades siguientes del polímero en emulsión resultante:

Composición polímero (calculado en sólidos)	38% etileno 57% acetato de vinilo 5% NMA
T _g inicio (°C)	-30,3
Viscosidad (60/12rpm) (cps)	140/308
Coágulo malla 100/325 (ppm)	180/120
% sólidos	46,4
pH	5,1
T _m (°C)/Calor de fusión (J/g)	76,9/15,9

ES 2 281 708 T3

Ejemplo 7

Se siguió el procedimiento de polimerización del ejemplo 2, excepto que, en este caso, se utilizó MAMD Special en vez de NMA y se realizaron otras pequeñas variaciones tal como se indica a continuación. En el reactor se cargaron los materiales siguientes:

10

15

20

Material	Masa cargada, g
Agua Desionizada	900
Aerosol MA-80I	10
Citrato de sodio	1
Sulfato de amonio ferroso (solución acuosa al 2%)	6
Acetato de vinilo con 0,57% de dodecilmercaptano*	120

* antes de la adición de acetato de vinilo, el pH de la premezcla se ajustó a 4,1 con ácido cítrico

25

Se utilizaron las mezclas de retardo siguientes:

30

35

40

45

Material	Masa cargada, g
t-BHP acuoso al 4,0%	181
Formaldehído sulfoxilato de sodio acuoso al 10%	191
Solución acuosa al 10% en peso de Rhodacal DS-10 y 36,9% en peso de MAMD Special	380
Acetato de vinilo con 0,57% de dodecilmercaptano	540
Etileno	1400 psig (9754 kPa) durante 5,5 horas

50

Se midieron las propiedades siguientes del polímero en emulsión resultante:

55

60

65

Composición polímero (calculado en sólidos)	29% etileno 64,2% acetato de vinilo 6,8% MAMD
T _g inicio (°C)	-31,5
Viscosidad (60/12rpm) (cps)	20/20
Coágulo malla 100/325 (ppm)	401/700
% sólidos	41,6
pH	5,25
T _m (°C)/Calor de fusión (J/g)	61,4/4,7

ES 2 281 708 T3

Ejemplo 8

Se siguió un procedimiento de polimerización similar al del ejemplo 1. Un reactor a presión de acero inoxidable de un galón fue cargado con la mezcla siguiente:

Material	Masa cargada, g
Agua Desionizada	1000
Aerosol MA-80I	10
Citrato de sodio	1
Acetato de vinilo*	120

* antes de la adición de acetato de vinilo, el pH de la premezcla se ajustó a 4,5 con ácido cítrico

Se utilizaron las mezclas de retardo siguientes:

Material	Masa cargada, g
Persulfato de amonio acuoso al 10,0% con 3,5% de bicarbonato de sodio	138
Solución acuosa diluida al 15,0% de Rhodacal DS-10	295
Acetato de vinilo	600
NMA (48%)	186
Etileno	1400 psig (9754 kPa) durante 6,5 horas

Se inició la agitación a 100 rpm con purga de nitrógeno. A continuación, la agitación se aumentó a 900 rpm y el reactor se calentó a 80°C. Después de presurizar el reactor con etileno a 1400 psig (9754 kPa), se añadieron 15 g de solución de iniciador a un flujo de 1,0 g/min. Una vez añadidos los 15 gramos de iniciador en el reactor, la velocidad de retardo del iniciador fue reducida a 0,30 g/min. En la iniciación, el retardo del acetato de vinilo se comenzó a 3,33 g/min, el retardo de surfactante se comenzó a 0,70 g/min, y el retardo de NMA se comenzó a 0,78 g/min. La presión de etileno de 1400 psig se mantuvo durante 6,5 horas. El retardo de acetato de vinilo se paró después de 3 horas. El retardo de NMA se paró después de 4 horas. La fuente de etileno se paró después de 6,5 horas. El retardo de surfactante y el retardo del iniciador se pararon después de 7 horas, y seguidamente la mezcla de reacción se mantuvo a temperatura durante 30 minutos más. A continuación, la reacción se enfrió, se transfirió a un desgasificador, y se añadieron 2 g de antiespumante Rhodaline 675. Se midieron las propiedades siguientes del polímero en emulsión resultante:

Composición polímero (calculado en sólidos)	43% etileno 50,6% acetato de vinilo 6,4% NMA
T _g inicio (°C)	-27,0
Viscosidad (60/12rpm) (cps)	1150/2300
Coágulo malla 100/325 (ppm)	289/126
% sólidos	49,9
pH	4,54
T _m (°C)/Calor de fusión (J/g)	85,3/18,2

ES 2 281 708 T3

Ejemplo 9

La emulsión de polímero que contiene segmentos de etileno cristalino fue preparada cargando inicialmente un reactor a presión de acero inoxidable de un galón con la mezcla siguiente:

5

10

15

Material	Masa cargada, g
Agua Desionizada	900
Aerosol MA-80I	10
Sulfato de amonio ferroso (solución acuosa al 2%)	6
Acetato de vinilo con 0,57% de dodecilmercaptano*	150

20

* antes de la adición de acetato de vinilo, el pH de la premezcla se ajustó a 4,0 con ácido cítrico

Se utilizaron las mezclas de retardo siguientes:

25

30

35

40

45

50

Material	Masa cargada, g
t-BHP acuoso al 4,0%	178
Eritorbato de sodio acuoso al 10%	187
Solución acuosa al 7,5% en peso de Rhodacal DS-10 y 13,5% en peso de NMA	380
Acetato de vinilo con 0,57% de dodecilmercaptano	540
Etileno	700 psig (4928 kPa) durante 3 horas y 1400 psig (9754 kPa) durante 2,5 horas

55

60

Se inició la agitación a 100 rpm con purga de nitrógeno. A continuación, la agitación se aumentó a 1000 rpm, y el reactor se calentó a 60°C y se presurizó con etileno a 700 psig. Seguidamente, se añadieron 10 g de solución de formaldehído sulfoxilato de sodio. Se empezaron a circular corrientes de alimentación de retardo de hidroperóxido de tert-butilo a un flujo de 0,4 g/min y de formaldehído sulfoxilato de sodio a 0,4 g/min. En la iniciación, el retardo de monómero se comenzó a 3,0 g/min y el retardo del surfactante/NMA se comenzó a 1,06 g/min. La presión de etileno de 700 psig (4928 kPa) se mantuvo durante 3 horas. Transcurridas las 3 horas, se paró el retardo de monómero y la presión de etileno se incrementó a 1400 psig. La presión de etileno de 1400 psig (9754 kPa) se mantuvo durante 2,5 horas. Transcurridas 5,5 horas, se cerró la válvula de etileno. El retardo de surfactante/NMA se paró después de 6 horas, y los retardos redox se pararon 30 minutos más tarde. A continuación, la reacción se enfrió a 35°C, se transfirió a un desgasificador, y se añadieron 2 g de antiespumante Rhodaline 675. Se midieron las propiedades siguientes del polímero en emulsión resultante:

65

ES 2 281 708 T3

Composición polímero (calculado en sólidos)	26% etileno 69% acetato de vinilo 5% NMA
T _g inicio (°C)	-15,7
Viscosidad (60/12rpm) (cps)	27/28
Coágulo malla 100/325 (ppm)	251/86
% sólidos	40,3
pH	5,59
T _m (°C)/Calor de fusión (J/g)	85,9/10,4

Ejemplos comparativos 10-13

En los ejemplos comparativos 10-12, se utilizaron, respectivamente, los siguientes aglomerantes para no tejidos: polímero acetato de vinilo-etileno AIRFLEX® 124, polímero acetato de vinilo-etileno AIRFLEX 192, y polímero acetato de vinilo-etileno AIRFLEX EN 1165. En el ejemplo comparativo 13, se utilizaron los datos del ejemplo 13 de WO 02/42342 A2.

Ejemplo 14

Evaluación de los aglomerantes en bandas no tejidas

Los aglomerantes de los ejemplos 1-9 y de los ejemplos comparativos 10-12 fueron evaluados mediante la medida de la tracción de sustratos celulósicos no tejidos. El procedimiento para formar las bandas no tejidas de alto rendimiento comprende la aplicación de una emulsión polimérica acuosa a una banda no tejida de tipo celulósica, mediante métodos de aplicación de aerosoles o impresión, eliminación del exceso de agua; y reticulación del polímero reticulable con una cantidad eficaz de catalizador de cloruro de amonio y calentamiento para asegurar una reacción completa. A continuación, el sustrato unido se condiciona, se corta en tiras uniformes y se prueba, mediante un aparato de ensayo de tracción mecánica tal como un Instron, para las propiedades de tracción en seco y en húmedo.

El procedimiento siguiente fue utilizado en la evaluación de los materiales descritos a continuación. La formulación de aglomerante consiste en una composición de polímero en emulsión que se describe a continuación, agua, 1% (sólidos sobre sólidos) de cloruro de amonio (NH₄Cl) como catalizador para la reacción de autorreticulación, y una pequeña cantidad de un surfactante húmedo. La composición de aglomerante fue diluida hasta 10% en sólidos y rociada uniformemente sobre una banda tendida de mezcla 85:15 de celulosa y fibras bicomponentes de bajo punto de fusión (peso base de 75 g/m² según lo suministrado). El peso adicionado objetivo de aglomerante era del 20% en peso +/- 2% en peso. Las bandas rociadas fueron secadas y curadas en un Mathis LTE en un horno de aire a 320°F (160°C) durante 3 minutos.

Para medir la resistencia a la tracción se utilizaron métodos de ensayo similares a los estándares de la industria, tales como ASTM-D1117 (aparato de ensayo de tracción mecánica de resistencia de papel y cartulina), TAPPI T-494 (tracción en seco) y TAPPI T-456 (determinación de la resistencia a la tracción en húmedo usando un aparato Finch Cup).

El procedimiento específico para medir la resistencia a la tracción en húmedo fue el siguiente: la banda tendida, secada y curada finalizada (unida) fue cortada en tiras anchas de 5 cm y las tiras fueron colocadas alrededor del aparato Finch Cup que entonces fue llenado con el líquido de tracción en húmedo (bien agua desionizada o agua desionizada con una pequeña cantidad de agente humectante añadida, tal como 0,5% (sólidos sobre sólidos) de Aerosol-OT, un surfactante comercialmente disponible de dioctil sulfosuccinato de sodio. A continuación se siguió con el procedimiento TAPPI T-456. Un aparato de ensayo de tracción mecánica Instron Model 1122 fue utilizado para medir la resistencia a la tracción en seco y en húmedo. La resistencia a la tracción se expresa en gramos por 5 cm.

Los resultados de los ensayos se presentan en la tabla. Los ejemplos 1-9 de la tabla muestran productos no tejidos con una elevada relación de resistencia a la tracción en húmedo y resistencia a la tracción en seco de por lo menos 0,7, y generalmente superior de 0,75 a 0,8, que mantienen (a) índices equivalentes de absorción y niveles de captura para acetato de vinilo comercial, etileno, polímeros reticulados de N-metilol, (b) valores excelentes de resistencia a la tracción en húmedo y en seco, y (c) mayor suavidad y mejor sensación al tacto. Los polímeros se caracterizan por no ser adherentes ni pegajosos en cualquiera de los estados, no reticulado y reticulado. Se observan excepcionales resistencias a la tracción en húmedo para niveles de etileno del 20 al 45% en peso utilizando un iniciador redox y surfactantes aniónicos (ver ejemplos 2, 4, 5, y 6).

ES 2 281 708 T3

El ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 13 son relevantes por lo que se refiere a que los niveles de etileno en los polímeros son relativamente parecidos, por ejemplo, 55 frente 60%, pero el polímero del ejemplo 13 se conoce que es pegajoso en el estado no-reticulado. Además, las relaciones resistencia a la tracción en húmedo y resistencia a la tracción en seco de las bandas no tejidas son significativamente diferentes.

5

Una característica sorprendente de los polímeros de los ejemplos 1-9 es el bajo y similar nivel de T_g en relación a los polímeros de acetato de vinilo comerciales para productos no tejidos con niveles de etileno equivalentes (comparar ejemplo 4 con ejemplo comparativo 10 y ejemplo 5 con ejemplo comparativo 12). Los niveles de etileno son del 30% aproximadamente en el ejemplo 4 y en el ejemplo comparativo 10 y del 20% en el ejemplo 5 y el ejemplo comparativo 12, pero las T_g de los polímeros de los ejemplos 4 y 5 son mucho más bajas y se diferencian en 20°C aproximadamente. Además, los polímeros de los ejemplos 1-9 tienen una alta temperatura de fusión térmica, es decir, superior a 40°C y, generalmente superior a 60°C. Aunque no pretenda estar unido teóricamente, la polimerización en etapas utilizada en los ejemplos 4 y 5 introduce etileno a alta presión, por ejemplo, 1400 psig (9754 kPa) y fuerza la copolimerización con el acetato de vinilo en una etapa, dando lugar a la formación de un polímero de T_g extremadamente baja, por ejemplo, de -25°C y inferior, y entonces, fuerza la formación de segmentos cristalinos de etileno en la etapa deficiente en acetato de vinilo, de modo que resulta en un punto de fusión térmico y un calor de fusión. En los polímeros comerciales para productos no tejidos, la polimerización se lleva a cabo a presiones mucho más bajas, por ejemplo, de menos de 400 (2859 kPa) a 700 (4928 kPa) psig, y bajo condiciones de proceso que favorecen una distribución más uniforme de etileno a través del polímero. Estos polímeros comerciales son completamente amorfos y no presentan o virtualmente no presentan segmentos de etileno cristalino, y por ello, no tienen temperatura de fusión térmica o calor de fusión.

10
15
20

El efecto de una polimerización inicial a baja presión seguida por una polimerización a alta presión se muestra en el ejemplo 9. A una concentración de etileno similar a la de los ejemplos 4 y 5, su T_g es significativamente más alta. En la etapa final de niveles reducidos de acetato de vinilo, se forman segmentos cristalinos de etileno para dar lugar a T_m y H_f más altas.

25

30

(Tabla pasa a página siguiente)

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 281 708 T3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Ejemplo	%etileno	%NMA	%MAMD	Inicia- ción	Presión psig (kPa)	Adición	T _e	T _m	H _f	Resistencia Tracción en Húmedo	Relación en Húmedo/en Seco	Absorban- cia, (g/g/s)	Sensación al tacto
1	45	5	0	T	1400(9754)	S	-31	75	23	1530	0,97	0,71	seda/suave
2	31,5	6,5	0	R	1400(9754)	S	-28,6	72	8	2395	0,87	0,62	seda/suave
3	55	0	6	T	1500(10444)	U	-33,9	69	36	1410	0,99	0,57	seda/suave
4	29	0	6	R	1500(10444)	S	-33	69	6	1933	0,81	0,61	seda/suave
5	22	6,5	0	R	1400(9754)	S	-26,6	40	2	2002	0,75	0,66	seda/suave
6	38	5	0	R	1500(10444)	S	-30,3	77	16	2064	0,72	0,69	seda/suave
7	29	0	6,8	R	1400(9754)	S	-31,5	61	5	1919	0,91	0,67	seda/suave
8	43	6,4	0	T	1400(9754)	S	-27	85	18,2	1713	0,86	0,67	seda/suave
9	26	5	0	R	700/1400 (4928/9754)	S	-15,7	86	10	1707	0,74	0,61	seda/suave
Comp 10	30	0	4,8	R	<650(4583)	U	-15	No tiene	0	1447	0,65	0,67	suave
Comp 11	12	0	5	R	<450(3204)	U	10	No tiene	0	1702	0,58	0,68	terso
Comp 12	20	5	0	R	<700(4928)	U	0	No tiene	0	1840	0,65	0,69	medio
Comp 13	60	4	0	R	<1100(7886)	U	ND	ND	ND	ND	0,67 calc,	ND	ND

ND = sin datos; T = térmica; R = redox; S = en etapas; U = retardo

REIVINDICACIONES

1. En un producto no tejido, que comprende una banda no tejida de fibras unidas entre sí con un polímero que
5 comprende unidades polimerizadas de acetato de vinilo, etileno, y unidades polimerizadas de un monómero de reticulación a un aglomerante de adición que es suficiente para unir las fibras entre sí para formar una banda autónoma, la mejora que comprende:

el citado polímero formado por una emulsión de polímero etileno-acetato de vinilo de base acuosa, formada por
10 unidades polimerizadas de segmentos de etileno cristalino, siendo el polímero preparado a partir de una emulsión polimerizando acetato de vinilo, etileno, y el citado monómero de reticulación en presencia de un sistema estabilizante, y, además, teniendo el polímero un punto de fusión cristalino que oscila entre 35 y 90°C según las medidas de calorimetría diferencial de barrido realizadas a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto.

15 2. Producto no tejido, según la reivindicación 1, en el que el polímero comprende un contenido de unidades polimerizadas de acetato de vinilo del 25 al 85% en peso, un contenido de unidades polimerizadas de etileno del 15 al 75% en peso, y un contenido de monómero de reticulación del 1 al 10% en peso, en base al peso total del polímero.

3. Producto no tejido, según la reivindicación 2, en el que el polímero tiene un calor de fusión que oscila entre 2 y
20 50 julios por gramo según las medidas realizadas a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto.

4. Producto no tejido, según la reivindicación 3, en el que el monómero de reticulación es N-metilolacrilamida.

5. Producto no tejido, según la reivindicación 4, en el que el citado polímero tiene una T_g que oscila entre 10 y
25 -40°C.

6. Producto no tejido, según la reivindicación 5, en el que el citado polímero tiene un contenido de etileno de
aproximadamente del 20% al 45% en peso, en base al peso total del polímero.

30 7. Producto no tejido, según la reivindicación 6, en el que el polímero tiene un contenido de monómero de reticulación del 3% al 6% en peso, en base al peso total del polímero.

8. Producto no tejido, según la reivindicación 7, en el que el calor de fusión oscila entre 5 y 30 julios por gramo
según las medidas realizadas a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto.

35 9. Producto no tejido, según la reivindicación 8, en el que el punto de fusión cristalino oscila entre 50 y 90°C según las medidas realizadas a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto.

40 10. Producto no tejido, según la reivindicación 9, en el que la T_g del polímero oscila entre -15 y -35°C.

11. Producto no tejido, según la reivindicación 10, en el que el citado sistema estabilizante que se utiliza en la
formación del citado polímero es un surfactante aniónico.

45 12. Producto no tejido, según la reivindicación 11, en el que la citada polimerización en emulsión se inicia mediante un sistema redox compuesto por un peróxido orgánico y un agente reductor seleccionado del grupo formado por formaldehído sulfoxilato de sodio y ácido ascórbico.

13. Producto no tejido, según la reivindicación 8, en el que la emulsión de polímero se prepara mediante polimeri-
zación en etapas.

50 14. Producto no tejido, según la reivindicación 1, que tiene una relación entre resistencia a la tracción en húmedo y resistencia a la tracción en seco de por lo menos 0,75.

55 15. Producto no tejido, según la reivindicación 14, en el que el polímero está esencialmente compuesto por un contenido de unidades polimerizadas de acetato de vinilo del 25 al 85% en peso, un contenido de unidades polimerizadas de etileno del 15 al 75% en peso, y un contenido de monómero de reticulación del 1 al 10% en peso, en base al peso total del polímero.

60 16. Producto no tejido, según las reivindicaciones 1 y 15, en el que la banda no tejida está compuesta de fibras de celulosa.

17. Producto no tejido, según la reivindicación 16, en el que el monómero de reticulación es N-metilolacrilamida
y está presente en una cantidad del 3 al 6% en peso.

65 18. Producto no tejido, según la reivindicación 17, en el que el citado polímero tiene un contenido de etileno de aproximadamente del 20% al 45% en peso.

ES 2 281 708 T3

19. Producto no tejido, según la reivindicación 18, en el que el calor de fusión oscila entre 5 y 30 julios por gramo, según las medidas de calorimetría diferencial de barrido realizadas a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto.

5 20. Producto no tejido, según la reivindicación 18, en el que la T_g del polímero oscila entre -15 y -35°C y el punto de fusión cristalino oscila entre 35 y 90°C.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65