(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 321 959**

(51) Int. Cl.:
C08F 220/18 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08F 2/04 (2006.01)
C08F 2/10 (2006.01)
C08F 2/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **05725046 .6**
(96) Fecha de presentación : **09.03.2005**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1756182**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **28.02.2007**

(54) Título: **Proceso para la preparación de una dispersión acuosa de una sal de amonio cuaternario que contiene un copolímero de vinilo.**

(30) Prioridad: **18.03.2004 US 803306**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.06.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.06.2009

(73) Titular/es: **Bostik, Inc.**
11320 Watertown Plank Road
Wauwatosa, Wisconsin 53226-3413, US

(72) Inventor/es: **Calhoun, Glenn, C. y**
Weston, Rodney, M.

(74) Agente: **Gil Vega, Víctor**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de una dispersión acuosa de una sal de amonio cuaternario que contiene un copolímero de vinilo.

Antecedentes de la invención

La presente invención se dirige a polímeros catiónicos solubles o dispersables en agua, dirigibles o sensibles a los iones y, más en particular, a un método para la obtención de dichos polímeros catiónicos.

Se ha propuesto que los polímeros catiónicos controlables por iones se pueden emplear como ligantes en las tramas de fibras para la fabricación de productos desechables tales como pañales, toallitas húmedas, prendas para incontinentes y productos de higiene femenina. Se ha descubierto que tales polímeros catiónicos controlables por iones poseen una fuerza de uso apropiada para unir unas a otras distintas capas de fibras en productos desechables, pero que se disolverán o desintegrarán fácilmente en agua, proporcionando la capacidad de eliminar el producto desechándolo por el inodoro si se desea. El polímero tiene una "propiedad diana", lo que significa que el polímero es insoluble en soluciones salinas monovalentes y/o divalentes a concentraciones por encima de aproximadamente el 0,3% en peso, pero que es soluble cuando la solución se diluye con agua, por ejemplo cuando el producto se desecha en el agua del inodoro. Esto permite que la trama fibrosa se separe y disperse, haciendo posible que el producto se deseche en el inodoro.

En las patente de Estados Unidos Nº 5.312.883, 5.317.063 y 5.384.189 se describen polímeros sensibles a los iones compuestos por ácido acrílico y acrilatos de alquilo o arilo. Los polímeros dirigibles a iones revelados en estas patentes son terpolímeros basados en ácido acrílico que comprenden ácido acrílico parcialmente neutralizado, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Sin embargo, los terpolímeros descritos están limitados, en su aplicación como material ligante desechable por el inodoro, a zonas geográficas que tienen aguas blandas en lugar de aguas duras, debido a que estos terpolímeros no consiguen dispersarse apropiadamente en un agua que contiene más de aproximadamente 15 partes por millón de iones Ca^{2+} y/o Mg^{2+}.

En la patente de Estados Unidos Nº 6.423.804 se describe una modificación de los terpolímeros de ácido acrílico de las patentes mencionadas anteriormente Nºs 5.312.883, 5.317.063 y 5.384.189. De forma más específica, la patente 6.423.804 revela un terpolímero de ácido acrílico modificado con el anión sulfonato que posee una capacidad de dispersarse en aguas relativamente duras mejorada en comparación con los terpolímeros no modificados de las patentes mencionadas anteriormente. El terpolímero modificado con sulfonato de la patente 6.423.804 se prepara a partir de cuatro monómeros, a saber, ácido acrílico, un monómero que contiene sulfonato tal como ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS), o la sal sódica del mismo (NaAMPS), acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Estos cuatro monómeros se disuelven en una mezcla acetona/agua. La solución monomérica se desoxigena y a la solución monomérica se le añade un iniciador disuelto en acetona y se polimeriza. La destilación elimina el exceso de acetona, añadiéndose entonces agua desionizada para reducir la viscosidad de la solución polimérica.

La US 2003/027470 A1 y la EP 1539259 describen una polimerización en solución para sintetizar polímeros catiónicos controlables por iones en una mezcla acetona-agua. Sin embargo, los procesos descritos en estos documentos de la técnica anterior difieren de la presente invención en que la etapa de destilación se lleva a cabo antes de la adición de agua y el disolvente eliminado no se recicla.

Aunque son conocidas numerosas técnicas de polimerización en solución, sigue existiendo la necesidad de proporcionar un método para preparar polímeros catiónicos controlables por iones debido a que los polímeros sensibles a los iones basados en ácido acrílico aniónicos y los terpolímeros de ácido acrílico modificado con el anión sulfonato de las patentes mencionadas anteriormente, cuando se utilizan como ligantes para productos de higiene personal, tales como toallitas húmedas, reducen típicamente la humectabilidad de la hoja inicial, aumentado la rigidez de la hoja seca, aumentado la pegajosidad de la misma, reduciendo la capacidad de pulverización del ligante y teniendo el producto un coste relativamente alto. Preferentemente, se desea que el proceso resulte en un alto rendimiento del polímero, que sea relativamente económico y que se pueda ampliar a escala comercial. Además, el proceso debe proporcionar un polímero catiónico que tenga un peso molecular relativamente alto, ya que un alto peso molecular proporciona la resistencia necesaria para su utilización como ligante en tramas fibrosas. Finalmente, el proceso debe respetar el medioambiente, es decir, preferentemente no debe utilizar ningún contaminante peligroso del aire (HAP) y/o ningún compuesto orgánico volátil (VOC) que pueda contribuir a la contaminación del aire.

Sumario de la invención

Método de polimerización en solución de un polímero catiónico dirigible a iones que comprende los pasos de:

A. preparar una solución de una mezcla de disolventes agua y acetona;

B. calentar la solución de disolventes;

C. mezclar con dicha solución de disolventes

1) uno o más monómeros catiónicos vinil funcionales,

2) uno o más monómeros vinílicos hidrófobos con cadenas alquilo laterales de 1 a 4 átomos de carbono,

3) opcionalmente de un 0% a un 30% en moles de uno o más de otros monómeros vinílicos con grupos alquilo lineales o ramificados de más de 4 carbonos de longitud, con grupos hidroxialquilo, polioxialquileno u otros grupos funcionales, y

4) un iniciador de radicales libres, para formar una mezcla de reacción;

D. calentar la mezcla de reacción durante un tiempo lo suficientemente largo como para polimerizar los monómeros y proporcionar el polímero catiónico dirigible a iones;

E. después de la polimerización, añadir agua a dicha mezcla de reacción para proporcionar una dispersión acuosa de dicho polímero catiónico dirigible a iones;

F. después de añadir el agua, eliminar sustancialmente toda la acetona de dicha mezcla de reacción; y

G. preparar la solución de disolventes mixtos del paso A utilizando la acetona eliminada después de la polimerización del paso F, y a continuación repetir los pasos B a G.

De forma más específica, los pasos de proceso incluyen la preparación de una solución mixta de disolventes agua y acetona y el calentamiento de la solución de disolventes. Preferentemente, se calienta la solución de disolventes a reflujo. A continuación, los pasos de proceso incluyen la mezcla con la solución de disolventes de uno o más monómeros catiónicos vinilo funcionales, uno o más monómeros vinílicos hidrófobos con cadenas alquilo laterales de 1 a 4 átomos de carbono, opcionalmente del 0% al 30% molar aproximadamente de uno o más otros monómeros de vinilo con grupos alquilo lineales o ramificados de más de 4 carbonos de longitud, grupos hidroxialquilo, polioxialquileno u otro grupo funcional, y un iniciador de radicales libres, para formar una mezcla de reacción. Se calienta la mezcla de reacción durante un tiempo suficientemente largo y a una temperatura suficiente para polimerizar los monómeros y producir el polímero catiónico dirigible a iones. Después de la polimerización, se retira la acetona y se añade agua para proporcionar una dispersión acuosa del polímero catiónico dirigible a iones sustancialmente exento de la totalidad de acetona. Los pasos de eliminación de la acetona y de la adición de agua se pueden realizar en cualquier secuencia, incluyendo simultáneamente. El monómero catiónico vinilo funcional preferente es una sal de amonio cuaternaria que contiene el monómero de vinilo, tal como cloruro de [2-(acriloxi)etil]trimetil-amonio, y el monómero vinílico hidrófobo preferente es acrilato de metilo.

El proceso incluye el reciclaje de la acetona para reutilizarla como ingrediente acetónico en la solución inicial de disolventes agua y acetona. El reciclaje de la acetona tiene la ventaja de que el presente proceso sea comercialmente económico y factible. Además, la acetona no forma parte de la lista de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y/o contaminantes peligrosos del aire (HAP), lo que es ventajoso también en referencia a los objetivos de comercialización. Igualmente, ventajosamente la acetona permite conseguir un producto final de peso molecular relativamente alto, en oposición a otros alcoholes inferiores o cetonas inferiores, tales como, por ejemplo, metanol o etanol, los cuales se pueden utilizar como disolventes para el monómero vinílico. Finalmente, la acetona es más fácil de eliminar y recuperar de la mezcla de reacción con una alta pureza que otros disolventes, de modo que se puede reciclar para su uso en reacciones de polimerización posteriores.

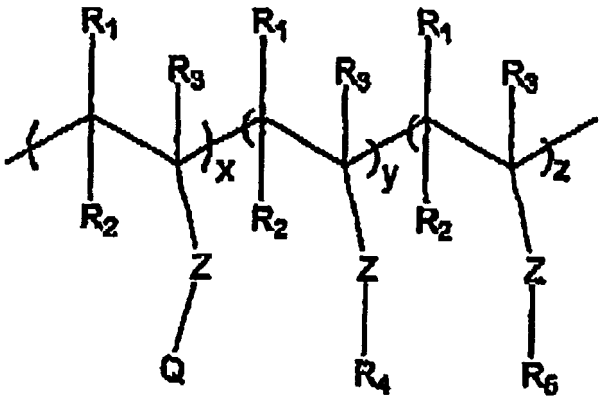
Descripción detallada de la realización preferente

Los polímeros sintetizados de acuerdo con la presente invención sirven como ligantes y componentes estructurales para telas no tejidas formadas por chorro de aire y por vía húmeda para aplicaciones tales como protectores corporales, materiales de distribución de fluidos, materiales de absorción de fluidos (sobrecarga) o material de recubrimiento en diversos productos de higiene personal. Las formulaciones poliméricas de la presente invención son particularmente útiles como material ligante para productos de higiene personal desechables por el inodoro, en particular toallitas húmedas para uso personal, por ejemplo para la limpieza o el tratamiento de la piel, para la eliminación de maquillaje, de laca de uñas, para cuidados médicos, así como toallitas para la limpieza de superficies duras, el cuidado del automóvil, incluyendo toallitas que comprenden agentes limpiadores, desinfectantes y similares. Los productos desechables por el inodoro mantienen su integridad o resistencia en estado húmedo durante su almacenamiento y uso y se separan o dispersan después de ser desechados en el inodoro cuando la concentración de iones o de sal cae por debajo de un nivel crítico. Los sustratos adecuados para el tratamiento incluyen un tejido, tal como un tejido de crepé o no de crepé, productos de coformación, fibras hidroentramadas, esterillas formadas por chorro de aire, pulpa de pelusa, fibras no tejidas y compuestos de los mismos.

La presente invención está destinada a un método para fabricar polímeros catiónicos sensibles a los iones o controlables por iones que son dispersables o solubles en agua para su uso como ligantes para las telas no tejidas mencionadas anteriormente. El ligante proporciona resistencia en estado seco pero, en su aspecto más importante, ayuda a mantener el nivel deseado de resistencia en estado húmedo gracias a su capacidad de ser controlado por iones. Una concentración controlada de sal en la solución humectante insolubiliza el ligante y le permite funcionar como adhesivo para la trama. Cuando el producto, preferentemente una toallita húmeda, se desecha en la corriente de agua residual, la concentración de sal se diluye, el ligante se vuelve soluble y la resistencia cae por debajo de un nivel crítico. Por tanto, los polímeros controlables por iones tienen una "propiedad de control", de modo tal que los polímeros son insolubles en una composición humectante que comprende un agente insolubilizante de un tipo y concentración particulares, tal como soluciones salinas monovalentes y/o divalentes a concentraciones por encima aproximadamente del 0,3% en peso, pero son solubles cuando se diluyen con agua, incluyendo aguas duras que alcanzan 200 ppm (partes por millón) de iones calcio y magnesio. Esto permite que la trama se separe en pequeños trozos y, finalmente, se disperse.

Los polímeros catiónicos controlables por iones son el producto de polimerización de uno o más monómeros catiónicos vinil funcionales y uno o más monómeros vinílicos hidrófobos donde el tamaño de las cadenas alquilo laterales es de hasta 4 carbonos de longitud. En una realización preferente, los polímeros catiónicos controlables por iones son el producto de polimerización de un monómero catiónico vinilo funcional y uno o más monómeros vinílicos hidrófobos, donde el tamaño de las cadenas alquilo laterales es de hasta 4 carbonos de longitud, incorporados de forma aleatoria. Además, se puede emplear una menor cantidad, es decir aproximadamente del 0 al 30% molar, de uno o más otros monómeros de vinilo con grupos alquilo lineales o ramificados de más de 4 carbonos de longitud, grupos hidroxialquilo, polioxialquileno u otros grupos funcionales. Los polímeros catiónicos controlables por iones funcionan como adhesivos para telas, pulpa formada por chorro de aire y otras tramas no tejidas, y proporcionan una resistencia de uso suficiente (típicamente > 12 kg/m ó 300 g/pulgada) en soluciones salinas, especialmente de cloruro de sodio. Las tramas no tejidas son también dispersables en agua del grifo (incluyendo aguas duras de hasta 200 ppm de ión metálico), perdiendo típicamente la mayor parte de su resistencia en el estado húmedo (< 1,2-3 kg/m ó 30-75 g/pulgada)) en 24 horas o menos.

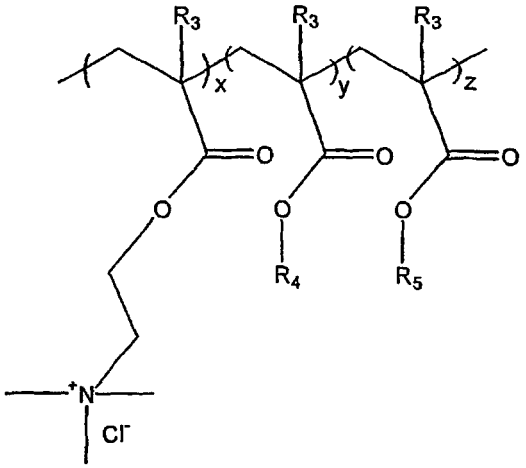
A continuación se muestra la estructura genérica de los polímeros catiónicos controlables por iones polimerizados de acuerdo con el método de la presente invención:



donde x = 1 a aproximadamente 15 por ciento molar; y = aproximadamente de 60 a aproximadamente 99 por ciento molar; y z = de 0 a aproximadamente 30 por ciento molar; Q se selecciona de entre alquilamonio(C_1-C_4), alquilamonio(C_1-C_4) cuaternario y bencilamonio; Z se selecciona de entre -O-, -COO-, -OOC-, -COHN- y -NHCO-; R_1, R_2, R_3 se seleccionan, independientemente, de entre hidrógeno y metilo; R_4 se selecciona de entre alquilo(C_1-C_4), es decir metilo, etilo, propilo y butilo; y R_5 se selecciona de entre hidrógeno, metilo, etilo, butilo, etilhexilo, decilo, dodecilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, polioxietileno y polioxipropileno. Los monómeros catiónicos vinil funcionales útiles en el método de la presente invención incluyen preferentemente, pero no se limitan a, cloruro de [2-(acriloxi)etil]trimetil-amonio (ADAMQUAT); cloruro de [2-(metacriloxi)etil]trimetil-amonio (MADQUAT); cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetil-amonio; cloruro de N,N-dialildimetil-amonio; cloruro de [2-(acriloxi)etil]dimetilbencil-amonio; cloruro de [2-(metacriloxi)etil]dimetilbencil-amonio; cloruro de [2-(acriloxi)etil]dimetil-amonio; cloruro de [2-(metacriloxi) etil]dimetil-amonio. También son posibles monómeros precursores, tales como vinilpiridina, acrilato de dimetilaminoetilo y metacrilato de dimetilaminoetilo, que se pueden polimerizar y cuaternizar por medio de reacciones de post-polimerización. Son también útiles los monómeros o reactivos de cuaternización que proporcionan diferentes contraiones, tales como bromuro, yoduro o metilsulfato. Otros monómeros catiónicos vinil funcionales que se pueden copolimerizar con un monómero vinílico hidrófobo son también útiles en la presente invención.

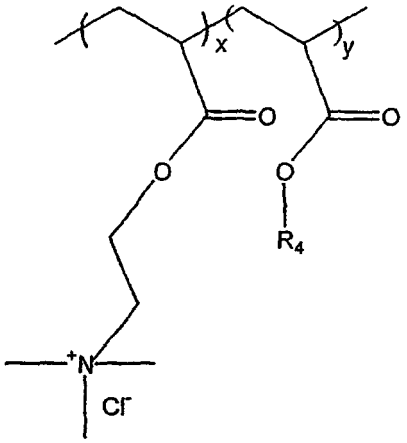
Los monómeros hidrófobos deseables para su utilización en los polímeros catiónicos sensibles a los iones de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, monómeros de alquilvinilo(C_1-C_{18}) ramificados o lineales, preferentemente alquil(C_1-C_4) vinil éteres, vinil ésteres, acrilamidas, acrilatos, metacrilatos y otros monómeros que se pueden copolimerizar con el monómero catiónico. Tal como se utiliza aquí, el acrilato de metilo monomérico se considera un monómero hidrófobo. El acrilato de metilo tiene una solubilidad en agua de 6 g/100 ml a 20ºC.

En una realización preferente, el ligante es el producto de polimerización de un acrilato o metacrilato catiónico y uno o más acrilatos o metacrilatos de alquilo que tienen la estructura genérica:



donde x = de 1 a aproximadamente 15 por ciento molar; y = de aproximadamente 60 a aproximadamente 99 por ciento molar; y z = de 0 a aproximadamente 30 por ciento molar; R_4 se selecciona de entre alquilo(C_1-C_4), esto es metilo, etilo, propilo y butilo; R_5 se selecciona de entre etilhexilo, decilo, dodecilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, polioxietileno y polioxipropileno.

En una realización especialmente preferente, el polímero controlable por iones posee la estructura:



donde x = 1 a aproximadamente 15 por ciento molar; y = de aproximadamente 85 a aproximadamente 99 por ciento molar y R_4 es alquilo(C_1-C_4). En una realización particularmente preferente, cuando R_4 es metilo, x = del 3 a aproximadamente el 6 por ciento molar; y = aproximadamente del 94 a aproximadamente el 97 por ciento molar.

Los polímeros catiónicos controlables por iones pueden tener un peso molecular promedio que varía dependiendo del uso final del polímero. Los polímeros catiónicos controlables por iones tienen un peso molecular promedio en peso que oscila entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 5.000.000 dalton. De forma más específica, los polímeros catiónicos controlabes por iones tienen un peso molecular promedio en peso que oscila entre aproximadamente 25.000 y aproximadamente 2.000.000 dalton, o, de forma más concreta aún, entre aproximadamente 120.000 y aproximadamente 1.000.000 dalton.

Los polímeros catiónicos controlables por iones se pueden preparar de acuerdo con diversos métodos de polimerización, deseablemente un método de polimerización en solución. Un disolvente adecuado para el método de polimerización es una solución mixta de disolventes agua y acetona. El agua funciona como disolvente para el monómero catiónico y la acetona funciona como disolvente para el monómero de vinilo. La solución de disolventes contiene preferentemente del 50% aproximadamente al 90% aproximadamente en peso de acetona, de forma más específica aproximadamente del 60% a aproximadamente el 85% de acetona, y especialmente del 70% aproximadamente al 75% aproximadamente de acetona, siendo el resto de la solución agua (es decir, aproximadamente del 10% a aproximadamente el 50% en peso). En cualquier caso, se debe utilizar una cantidad suficiente de acetona para disolver la totalidad del monómero de vinilo y del iniciador utilizado y se debe emplear una cantidad suficiente de agua para disolver la totalidad del monómero catiónico utilizado en el proceso.

En los métodos de polimerización de la presente invención se utilizan iniciadores de polimerización de radicales libres. La selección de un iniciador particular puede depender de diversos factores, entre los que se incluyen, pero no se limitan a, la temperatura de polimerización, el disolvente y los monómeros empleados. Los iniciadores de polimerización adecuados para su utilización en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, iniciadores azo tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutilamidina). Igualmente, se pueden utilizar iniciadores peróxido tales como di(n-propil) peroxidicarbonato, di(sec-butil)peroxidicarbonato, di(2-etilhexil)peroxidicarbonato, t-amil peroxineodecanoato, t-butilperoxineodecanoato, t-amilperoxipivalato y t-butilperoxipivalato. La cantidad de iniciador de polimerización puede oscilar preferentemente entre aproximadamente el 0,01 y el 5 por ciento en peso con respecto al peso total del monómero presente.

La temperatura de polimerización puede variar dependiendo del disolvente de polimerización, monómeros, e iniciador utilizados, pero, en general, oscila entre aproximadamente 20ºC y aproximadamente 90ºC. El tiempo de polimerización oscila en general entre aproximadamente 2 y aproximadamente 8 horas.

Al finalizar la polimerización, se elimina sustancialmente toda la acetona de la mezcla de reacción para que la acetona se pueda reutilizar o reciclar. El reciclaje de la acetona es una característica que hace que el proceso sea relativamente económico y factible para propósitos comerciales. Preferentemente, la acetona se elimina de la mezcla de reacción por destilación. Sin embargo, se puede utilizar cualquier otro método conocido en la técnica, por ejemplo procesos de extrusión y/o procesos por evaporador de película fina. Una vez eliminada de la mezcla de reacción, la acetona se recoge y recicla para su uso como el ingrediente acetona de la solución inicial de disolventes acetona y agua. Puede resultar necesario también añadir una cantidad de acetona de reposición cuando se prepara la solución de disolventes acetona/agua utilizando la acetona reciclada, ya que es difícil en general recuperar el 100% de la acetona de la mezcla de reacción.

Se ha descubierto que el uso de acetona como disolvente para el monómero de vinilo es esencial para el proceso de la presente invención. Como se observó anteriormente, la acetona se puede reciclar, reduciendo por tanto la cantidad de materia prima necesaria en el proceso. Otros alcoholes inferiores y/o cetonas inferiores miscibles en agua son relativamente más difíciles de eliminar de la mezcla de reacción y no son fáciles de obtener en altas concentraciones en presencia de agua, lo que es crítico para el reciclaje del disolvente. Además, la acetona no figura en la lista de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y/o contaminantes peligrosos del aire (HAP). Por ello no existe ninguna manipulación restrictiva especial necesaria que pueda aumentar sustancialmente el coste del proceso. Finalmente, se ha descubierto que la acetona, pero no otros alcoholes inferiores y/o cetonas inferiores, utilizada en el presente proceso de polimerización resulta ventajosamente en un polímero catiónico en forma de producto final que tiene un peso molecular relativamente alto. El alto peso molecular proporciona la alta resistencia que se necesita para utilizar el polímero como ligante de tramas fibrosas. Preferentemente, el peso molecular del polímero catiónico, según se mide por su viscosidad inherente (técnica bien conocida en la técnica), es igual o superior a 1,0 y especialmente igual o superior a 1,6.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación y Evaluación de un Polímero Catiónico Sensible a Iones

Preparación

Se cargó acetona (producto de VWR de Westchester, PA, 444,14 gramos) y agua desionizada (148,05 gramos) en un matraz de fondo redondo de 3 litros provisto de un condensador de reflujo, medios de agitación y un termopar. Se enfrió esta mezcla en un baño de agua helada y se hizo burbujear nitrógeno durante 20 minutos para eliminar el oxígeno. A los 20 minutos, se mantuvo la mezcla de reacción bajo presión positiva de nitrógeno y se hizo subir la temperatura hasta el punto de ebullición de la mezcla (aproximadamente 60ºC) utilizando una camisa térmica como fuente de calor.

Se preparó una primera mezcla monomérica mezclando 9,15 gramos de agua desionizada y 39,32 gramos de Adamquat MC-80 (solución acuosa al 80% de cloruro de [(2-acriloxi)etil]trimetil-amonio, producto de Atofina, Philadelphia, PA). Se preparó una segunda mezcla monomérica mezclando 335,26 gramos de acrilato de metilo (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO), 51,08 gramos de acetona y 2,23 gramos de VAZO 52 (iniciador de radicales libres de DuPont of Wilmington, DE). Se añadieron simultáneamente estas dos mezclas monoméricas durante un período de 4 horas en el matraz que contenía la mezcla a reflujo de acetona/agua. Al final de la adición de monómeros, se añadieron a la mezcla de reacción 5,19 gramos de agua desionizada y 15,57 gramos de acetona. Al finalizar la adición de monómeros, se calentó la mezcla de reacción durante 4 horas más. A su enfriamiento, el producto de la reacción es una solución polimérica transparente con aproximadamente un 35% de sólidos de una viscosidad de 1.220 cps (viscosímetro de Brookfield, temperatura ambiente, husillo RVT #2, velocidad 20). Se determinó que la conversión monomérica era del 96% en base a un análisis por cromatografía de gases.

Para eliminar la acetona, se equipó el matraz con un condensador de destilación y un matraz de recogida. Se añadió agua desionizada (1.220 gramos) a la solución polimérica y se hizo subir la temperatura. Se mantuvo un ligero flujo de nitrógeno durante la mezcla para ayudar a la eliminación del destilado. Se recuperó el destilado (608 gramos) durante 4 horas aproximadamente a medida que la temperatura del producto se elevaba de temperatura ambiente a 99ºC aproximadamente. Se descubrió por cromatografía de gases que la composición del destilado contenía un 73,0% de acetona y un 1,5% de acrilato de metilo. Como no se identificó por cromatografía de gases ningún otro material, se cree que el 25,5% restante era agua.

Al final de la destilación, la mezcla acuosa restante se enfrió y se añadió una mezcla de 4,8 gramos de peróxido de hidrógeno al 50% (Sigma-Aldrich of St. Louis, MO) y 8,0 gramos de agua desionizada. La mezcla polimérica acuosa era ligeramente turbia. El pH de este material era de 3,9, la viscosidad era de 40 centipoise y el porcentaje de sólidos era de 21,7. El polímero contiene menos del 0,5% en peso de acetona residual. La viscosidad inherente del polímero, una medida del peso molecular, era de 1,54.

Evaluación del Producto

Tela No Tejida Formada por Chorro de Aire Unida Térmicamente

Se fabricó un sustrato de prueba no tejido, débil, formado por chorro de aire unido térmicamente a partir de pasta de madera Weyerhauser NF405 y fibras ligantes KoSA T-255. La fibra ligante tenía un núcleo de poliéster y una vaina de polietileno que se funde aproximadamente a 130ºC. La trama formada por chorro de aire se formó utilizando aproximadamente un 4% de fibra ligante y se unió térmicamente por encima de la temperatura de fusión de la vaina. La hoja de base de TBAL tenía un peso promedio de base de 51 gramos y un espesor medio de 1,0 mm. El sustrato de TBAL tenía una resistencia a la tracción residual en estado húmedo en dirección transversal de aproximadamente 1,2 kg/m (30 g/pulgada) en agua. Se aplicó una cantidad uniforme y constante de cada ligante al sustrato por medio de una unidad de pulverización a presión. Esta unidad de pulverización en la hoja de prueba está diseñada para parecerse lo más posible a la operación de una máquina comercial de formación por chorro de aire utilizando ligantes líquidos o de emulsión, pero a escala mucho más pequeña. El equipo está alojado en una pequeña envolvente que se puede colocar bajo una campana de laboratorio. La unidad tiene un portamuestras fijo (25,4 x 33 cm, 10" x 13") en el medio de la unidad y un cabezal rociador móvil directamente encima del portamuestras. Se instala una caja de vacío debajo de la sección del portamuestras para ayudar a introducir el ligante en la trama durante el proceso de aplicación. Se coloca la hoja de prueba en la caja de vacío y la cabeza rociadora se desplaza por todo el sustrato a medida que se pulveriza el ligante en una forma plana en V. Se aloja el ligante en un recipiente presurizado de almacenamiento colocado fuera del armario de pulverización y se suministra a las boquillas rociadoras por medio de un tubo flexible a alta presión. El cabezal rociador con su unidad de boquilla rociadora (Spraying Systems Company) se desplaza encima de la muestra por medio de una unidad de deslizamiento accionada por correa, proporcionando la uniformidad y velocidad deseadas de aplicación. El cabezal rociador puede funcionar a velocidades cercanas a 55 m/min (180 fpm) y la presión de pulverización se puede establecer en un valor tan alto como de 1,4 mPa (200 psig). La muestra se retiró manualmente y se secó en un secador por aire (TAD) Werner Mathis, Modelo LTV, a las temperaturas indicadas y durante los tiempos indicados. El peso base final de las muestras con ligante era de aproximadamente 63-64 gsm.

Ensayo de Tracción

Se utilizó para todas las pruebas de las muestras una máquina de ensayo de tracción SinTech 1/D con el software Testworks versión 3.03. Se utilizó una célula de carga de 100 Newton con mordazas neumáticas. Se empleó una distancia entre señales de 5 cm (2 pulgadas) y una velocidad de cruceta de 24 cm/min (12 pulgadas/min). Se registraron y promediaron los valores de carga pico (en g/pulgada) de los replicados de muestras y se indicaron como resistencia a la tracción en estado húmedo en la dirección de la máquina (MDWT) o resistencia a la tracción en estado húmedo en la dirección transversal (CDWT), dependiendo de cómo se realizaron las mediciones.

La resistencia en uso de cada muestra se simuló mediante 1) la impregnación de la muestra a ensayar en tracción en una solución salina del tipo y concentración de sal deseados o en una solución humectante formulada que contenía sal, o 2) la aplicación de una de las soluciones mencionadas anteriormente a un tipo aditivo fijo (típicamente del 200%-300%). Se dejó que las muestras se equilibrasen durante varias horas antes de medir la resistencia a la tracción. La resistencia de evacuación o dispersabilidad se evaluó trasladando las muestras tratadas como "en uso" a un exceso (típicamente 800 ml) de agua desionizada o agua dura de nivel de dureza especificado (como ión metálico) y dejándolas impregnarse durante el período de tiempo indicado antes de medir la resistencia a la tracción.

Resultados

CDWT no corregido (g/pulgada) en TBAL, 25% de Ligante Condiciones de secado en estufa: 180ºC, 23 segundos		
	4% NaCl (impregnado durante toda la noche)	4% NaCl (impregnado durante toda la noche) ↓ Agua Desionizada (1 hora de impregnación)
Ejemplo 1	14 ± 1 kg/m (343 ± 27)	2 ± 0,2 kg/m (50 ± 5)

Ejemplos 2-5

Preparación y Evaluación de Polímeros Catiónicos Sensibles a Iones Utilizando el Destilado Reciclado

Preparación

Se preparó la composición polimérica del Ejemplo 1 de una forma sustancialmente similar al procedimiento del Ejemplo 1. Debido a que el destilado contenía acrilato de metilo, se añadió un poco de Adamquat y VAZO 52 al inicio de la polimerización para normalizar la composición monomérica en el matraz. Del mismo modo, se realizó alguna corrección en cuanto a ligeras diferencias en la proporción de acetona/agua en el destilado. Lo que sigue es una tabulación de estos cambios y de los productos resultantes de la reacción. Se utilizó en el proceso de polimerización del Ejemplo 2 el destilado de acetona del Ejemplo 1, mientras que la acetona destilada procedente del Ejemplo 2 se utilizó en el proceso de polimerización del Ejemplo 3. Del mismo modo, la acetona destilada procedente del Ejemplo 3 se utilizó en el proceso de polimerización del Ejemplo 4 y la acetona destilada procedente del Ejemplo 4 se utilizó en el proceso de polimerización del Ejemplo 5.

Parámetro	**Ejemplo 2**	**Ejemplo 3**	**Ejemplo 4**	**Ejemplo 5**
Gramos de destilado procedente del lote anterior del matraz	601,2	598	602,4	525,0
Gramos de Adamquat en el matraz	1,05	1,19	1,20	0,99
Gramos de VAZO 52 en el matraz	0,06	0,07	0,07	0,06
Gramos de acetona fresca en el matraz	1,37	1,6	1,56	76,9
Gramos de agua fresca en el matraz	0,24	3,0	0,28	0,23
Alimentación monomérica 1 Adamquat	38,27	38,13	38,12	38,33
Mezcla monomérica 1 agua desionizada	8,92	6,16	8,88	8,93
Mezcla monomérica 2 acrilato de metilo	326,26	325,1	325,02	326,86
Mezcla monomérica 2 acetona	49,71	49,48	49,52	49,81

Mezcla monomérica 2 VAZO 52	2,17	2,16	2,16	2,17
Gramos de destilado recogido	598,7	627,52	617,9	639,5
% de acetona en la composición del destilado	74,0	74,0	70,2	72,5
% de acrilato de metilo en la composición del destilado	1,7	1,7	1,6	1,7
pH del producto acuoso	4,0	4,0	4,1	4,1
Viscosidad del producto acuoso	35	75	35	55
% de sólidos del producto acuoso	21,3	22,3	21,4	22,3
Viscosidad inherente del polímero	1,54	1,50	1,52	1,52

Estos ejemplos demuestran la capacidad para recoger el destilado de disolventes en cantidades y composiciones similares a la cantidad y composición del contenido del matraz del Ejemplo 1.

Evaluación del Producto

La evaluación del producto se realizó de la misma forma señalada en el Ejemplo 1.

CDWT no corregido (g/pulgada) en TBAL, 25% de Ligante Condiciones de secado en estufa: 180ºC, 23 segundos		
	4% NaCl (impregnado durante toda la noche)	4% NaCl (impregnado durante toda la noche) ↓ Agua Desionizada (1 hora de impregnación)
Ejemplo 1	13,7 ± 1 kg/m (343 ± 27)	2 ± 0,2 kg/m (50 ± 5)
Ejemplo 2	12,6 ± 1,4 kg/m (316 ± 36)	2,4 ± 0,76 kg/m (60 ± 19)
Ejemplo 3	14 ± 1,6 kg/m (349 ± 40)	2,7 ± 0,8 kg/m (68 ± 15)
Ejemplo 4	13,3 ± 0,8 kg/m (333 ± 20)	2,7 ± 0,4 kg/m (67 ± 10)
Ejemplo 5	12,9 ± 1 kg/m (323 ± 25)	2,2 ± 0,36 kg/m (55 ± 9)

Conclusión

El reciclaje de la acetona hasta 5 veces no tuvo efecto sobre el peso molecular del polímero o sobre el rendimiento del polímero como ligante.

Ejemplos 6-8

Otra Preparación y Evaluación de Otros Polímeros Catiónicos Sensibles a los Iones Variando el Nivel de Iniciador

Preparación del Polímero del Ejemplo 6

Se colocó acetona (426,94 gramos) y agua desionizada (133,84 gramos) en un matraz de 3 litros siguiendo el procedimiento señalado en el Ejemplo 1. La primera mezcla monomérica estaba compuesta de 42,42 gramos de Adamquat MC-80 y 45 gramos de agua desionizada. La segunda mezcla monomérica estaba compuesta de 286,56 gramos de acrilato de metilo, 135 gramos de acetona y 1,92 gramos de VAZO 52. La vida media del iniciador es de aproximadamente 180 minutos a la temperatura de reacción. Se añadió el monómero tal como se indica en el Ejemplo 1. Después de la adición del monómero, se calentó el producto de reacción durante dos horas más antes de su enfriamiento. El producto de reacción es un polímero transparente al 30% que contiene una solución con una viscosidad de aproximadamente 300 centipoise. La conversión del monómero fue del 93,5%. La solución de reacción se transformó en una mezcla polimérica acuosa añadiendo 800 gramos de agua y eliminando por destilación la acetona durante aproximadamente 6,5 horas. El producto final acuoso tenía un pH de 4,0, una viscosidad de 210 centipoise y un porcentaje de sólidos del 25,5%. El producto polimérico seco final tenía una viscosidad inherente de 1,49.

Preparación del Polímero del Ejemplo 7

Se preparó el producto de la misma forma que en el Ejemplo 6, excepto que se rebajó el nivel de iniciador a 1,28 gramos. El producto acuoso final tenía un pH de 3,9, una viscosidad de 87 centipoise y un porcentaje de sólidos del 24,5%. El producto polimérico seco final tenía una viscosidad inherente de 2,01.

Preparación del Polímero del Ejemplo 8

Se preparó el producto de la misma manera que en el Ejemplo 6, excepto que se rebajó el nivel de iniciador a 0,64 gramos. El producto acuoso final tenía un pH de 3,8, una viscosidad de 50 centipoise y un porcentaje de sólidos del 25,5%. El producto polimérico seco final tenía una viscosidad inherente de 3,08.

Evaluación del Producto

La evaluación del producto se realizó de la misma manera señalada en el Ejemplo 1.

	CDWT en kg/m en 4% NaCl (impregnado durante toda la noche) (g/pulgada)	CDWT en kg/m despues de 1 h impregnado en una solución de agua desionizada (g/pulgada)
Ejemplo 6	1,1 ± 1 kg/m (278 ± 25)	1,9 ± 0,04 kg/m (47 ± 1)
Ejemplo 7	12 ± 0,9 kg/m (298 ± 23)	4,1 ± 1,2 kg/m (103 ± 29)
Ejemplo 8	16,4 ± 0,6 kg/m (409 ± 15)	9,8 ± 1,2 kg/m (245 ± 30) (1 h) 2,7 ± 0,1 kg/m (68 ± 3) (24 h)

Conclusión

Se puede conseguir un alto peso molecular variando los grados de iniciador. Además, como se reduce el iniciador, aumenta el CDWT y la dispersabilidad en agua disminuye.

Ejemplos Comparativos 1 y 2

Preparación y Evaluación de Polímeros Sensibles a los Iones en Metanol y Etanol

Preparación Polimérica del Ejemplo Comparativo 1

Se colocó metanol (323,3 gramos de VWR de Westchester, PA) en un matraz de 3 litros y se desoxigenó utilizando el procedimiento del Ejemplo 1. Se preparó una mezcla monomérica de 286,56 gramos de acrilato de metilo, 42,42 gramos de Adamquat MC-80, 150 gramos de metanol y 0,64 gramos de VAZO 52. Se añadió la mezcla monomérica a disolvente metanol durante un período de 4 horas. Se mantuvo la temperatura a 60ºC durante toda la adición monomérica y se mantuvo la reacción posterior de 2 horas. El producto final es una solución polimérica al 40% transparente. La conversión del monómero fue del 92%. La solución de reacción se transformó en una mezcla polimérica acuosa mediante la adición de 800 gramos de agua y la eliminación por destilación del metanol. La destilación necesitó aproximadamente 12 horas y 300 gramos adicionales de agua para eliminar completamente el metanol. El destilado contenía una mezcla de agua y metanol. El producto acuoso final tenía un pH de 4,0, una viscosidad de aproximadamente 250 centipoise y un porcentaje de sólidos del 25,6%, así como un nivel residual de metanol del 0,3% en peso. El producto polimérico seco final tenía una viscosidad inherente de 1,68.

Este ejemplo ilustra la propensión del metanol a limitar el peso molecular del polímero. La reacción de metanol necesita 1/3 de la cantidad de iniciador para alcanzar el mismo peso molecular que la mezcla acetona/agua del Ejemplo 6. Cuando se utilizó la misma cantidad de iniciador en acetona/H_2O (Ejemplo 8), el peso molecular fue notablemente más alto, tal como lo determina la viscosidad inherente. Los niveles más bajos de iniciador cuando se utiliza metanol limitan la capacidad para conseguir pesos moleculares aún más altos. La disminución del nivel ya bajo de iniciador en el sistema de metanol para incrementar el peso molecular conduciría a una conversión monomérica más baja, lo que reduce el rendimiento polimérico. Es muy importante observar que la destilación de metanol necesitó un tiempo notablemente más largo que cuando se utilizó acetona como disolvente. Además, el metanol se considera como un material VOC y HAP según las normas EPA de Estados Unidos.

Preparación Polimérica del Ejemplo Comparativo 2

Se preparó un polímero sensible a los iones en etanol mediante la sustitución del metanol del Ejemplo Comparativo 1 por etanol. Todas las demás condiciones se mantuvieron constantes. Se añadieron aproximadamente 950 gramos de agua a la solución polimérica y se destiló. El destilado contenía una mezcla de agua y etanol. El producto acuoso final tenía un pH de 4,0, una viscosidad de aproximadamente 120 centipoise y un porcentaje de sólidos del 25,7%. El producto polimérico seco final tenía una viscosidad inherente de 0,42.

Este ejemplo ilustra la propensión del etanol a limitar el peso molecular del polímero. La solución de etanol resultó en un peso molecular inaceptablemente bajo, incluso cuando se utilizaba 1/3 de la cantidad de iniciador en comparación con la mezcla acetona/agua del Ejemplo 6. Los niveles más bajos de iniciador limitan la capacidad para conseguir los pesos moleculares más altos necesarios para el rendimiento del producto. Además, el etanol se considera VOC según las normas EPA de Estados Unidos.

Evaluación del Producto

CDWT no corregido (g/pulgada) en TBAL, 25% de Ligante Condiciones de secado en estufa: 180ºC, 23 segundos		
	4% NaCl (impregnado durante toda la noche)	4% NaCl (impregnado durante toda la noche) ↓ Agua Desionizada (1 hora de impregnación)
Ejemplo comparativo 1	13 ± 1 kg/m (325 ± 26)	0,36 ± 0,6 kg/m (9 ± 15)
Ejemplo comparativo 2	1,4 ± 0,04 kg/m (36 ± 1)	0,16 ± 0,12 kg/m (4 ± 3)

REIVINDICACIONES

1. Método de polimerización en solución de un polímero catiónico controlable por iones que comprende los pasos de:

A. preparar una solución mixta de disolventes agua y acetona;

B. calentar la solución de disolventes;

C. mezclar con dicha solución de disolventes

1) uno o más monómeros catiónicos vinil funcionales,

2) uno o más monómeros vinílicos hidrófobos con alquilo cadenas laterales de 1 a 4 átomos de carbono,

3) opcionalmente del 0% al 30% molar de uno o más otros monómeros vinílicos con grupos alquilo lineales o ramificados de más de 4 carbonos de longitud, grupos hidroxialquilo, polioxialquileno u otro grupo funcional, y

4) un iniciador de radicales libres, para formar una mezcla de reacción;

D. calentar la mezcla de reacción durante un tiempo lo suficientemente largo para polimerizar los monómeros y proporcionar el polímero catiónico controlable por iones;

E. después de la polimerización, añadir agua a dicha mezcla de reacción para proporcionar una dispersión acuosa de dicho polímero catiónico controlable por iones;

F. después de añadir el agua, eliminar sustancialmente toda la acetona de dicha mezcla de reacción; y

G. preparar la solución de disolventes mixtos del paso A utilizando la acetona eliminada después de la polimerización del paso F, y a continuación repetir los pasos B a G.

2. Método según la reivindicación 1 que incluye además el paso de eliminar el oxígeno de dicha solución de disolventes antes de formar dicha mezcla de reacción.

3. Método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado** porque la solución de disolventes comprende del 50% al 90% en peso de acetona y del 10% al 50% en peso de agua.

4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la solución de disolventes comprende el 75% en peso de acetona y el 25% en peso de agua.

5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el paso de calentamiento de la solución de disolventes comprende el calentamiento a reflujo de la solución de disolventes antes de añadir a la misma el monómero catiónico vinilo funcional, el monómero vinílico hidrófobo y el iniciador de radicales libres para formar dicha mezcla de reacción.

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque dichos uno o más monómeros catiónicos vinilo funcionales se añaden en forma de solución acuosa a dicha solución de disolventes.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el monómero catiónico vinilo funcional se selecciona de entre:

- uno de: cloruro de [2-(acriloxi)etil]dimetil-amonio, bromuro de [2-(acriloxi)etil]dimetil-amonio, yoduro de [2-(acriloxi)etil]dimetil-amonio y metilsulfato de [2-(acriloxi)etil]dimetil-amonio; o

- uno de: cloruro de [2-(metacriloxi)etil]dimetil-amonio, bromuro de [2-(metacriloxi)etil]dimetil-amonio, yoduro de [2-(metacriloxi)etil]dimetil-amonio y metilsulfato de [2-(metacriloxi)etil]dimetil-amonio; o

- uno de: cloruro de [2-(acriloxi)etil]trimetil-amonio, bromuro de [2-(acriloxi)etil]trimetil-amonio, yoduro de [2-(acriloxi)etil]trimetil-amonio y metilsulfato de [2-(acriloxi)etil]trimetil-amonio; o

- uno de: cloruro de [2-(metacriloxi)etil]trimetil-amonio, bromuro de [2-(metacriloxi)etil]trimetil-amonio, yoduro de [2-(metacriloxi)etil]trimetil-amonio y metilsulfato de [2-(metacriloxi)etil]trimetil-amonio; o

- uno de: cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetil-amonio, bromuro de (3-acrilamidopropil)trimetil-amonio, yoduro de (3-acrilamidopropil)trimetil-amonio y metilsulfato de (3-acrilamidopropil)trimetil-amonio; o

- uno de: cloruro de N,N-dialildimetil-amonio; bromuro de N,N-dialildimetil-amonio, yoduro de N,N-dialildimetil-amonio y metilsulfato de N,N-dialildimetil-amonio; o

- uno de: cloruro de [2-(acriloxi)etil]dimetilbencil-amonio, bromuro de [2-(acriloxi)etil]dimetilbencil-amonio, yoduro de [2-(acriloxi)etil]dimetilbencil-amonio y metilsulfato de [2-(acriloxi)etil]dimetilbencil-amonio; o

- uno de: cloruro de [2-(metacriloxi)etil]dimetilbencil-amonio, bromuro de [2-(metacriloxi)etil]dimetilbencil-amonio, yoduro de [2-(metacriloxi)etil]dimetilbencil-amonio y metilsulfato de [2-(metacriloxi)etil]dimetilbencil-amonio; o

- un monómero precursor seleccionado de entre vinilpiridina, acrilato de dimetilaminoetilo y metracrilato de dimetilaminoetilo, seguido de la cuaternización del polímero.

8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el monómero vinílico hidrófobo se selecciona de entre:

- uno de alquil vinil éteres, vinil ésteres, acrilamidas y acrilatos, lineales o ramificados; o

- uno de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo y acrilato de butilo.

9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el polímero catiónico vinilo funcional es cloruro de [2-(acriloxi)etil]trimetil-amonio.

10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el iniciador de radicales libres es un iniciador azo seleccionado de entre el grupo consistente en 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutilamidina).

11. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el iniciador de radicales libres es un iniciador de peróxido seleccionado de entre el grupo consistente en di(n-propil)peroxidicarbonato, di(sec-butil)peroxidicarbonato, di(2-etilhexil)peroxidicarbonato, t-amilperoxineodecanoato, t-butilperoxineodecanoato, t-amilperoxipivalato y t-butilperoxipivalato.

12. Método según las reivindicaciones anteriores, que incluye además la adición de una cantidad de acetona de reposición de la acetona procedente del paso F cuando se prepara la solución mixta de disolventes.