

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 742**

51 Int. Cl.:

C08F 12/00 (2006.01)

C08L 25/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2010 E 10771369 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015 EP 2475692**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de aglutinante**

30 Prioridad:

09.09.2009 EP 09169849

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

11.08.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**MÜLLER, KEVIN;
MICHL, KATHRIN;
BRAND, CHRISTIAN y
OLFERMANN, KAI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 542 742 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de aglutinante

5 Es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de un polimerizado A por polimerización en emulsión acuosa iniciada con radicales de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de al menos un auxiliar de dispersión y al menos de un iniciador radicalario, que se caracteriza porque para la polimerización del

0,1 al 5 % en peso de acrilamida y/o metacrilamida (monómero A1),

0,1 al 15 % en peso de al menos un ácido mono- o dicarboxílico C3 a C6 etilénicamente insaturado (monómero A2),

10 0,1 al 10 % en peso de al menos un compuesto etilénicamente insaturado, que presenta al menos un grupo oxiranilo o un grupo oxetanilo (monómero A3), y

70 al 99,7 % en peso de al menos otro compuesto etilénicamente insaturado, que se puede copolimerizar con los monómeros A1 a A3 (monómero A4),

en donde las cantidades de monómero A1 a A4 dan el 100 % en peso (cantidad total de monómeros).

15 También son objeto de la presente invención dispersiones acuosas de polimerizados que se obtuvieron según el procedimiento según la invención, el uso de estas dispersiones acuosas de polimerizados como aglutinantes para sustratos granulados y/o en forma de fibras, procedimientos para la preparación de cuerpos moldeados usando la dispersión acuosa de polimerizados según la invención, así como los cuerpos moldeados accesibles de acuerdo con el procedimiento según la invención propiamente dicho.

20 La solidificación de sustratos granulados o en forma de fibras, en especial en formaciones de grandes superficies como, por ejemplo, telas no tejidas de fibras, tableros de fibras, tableros de aglomerado o papeles, etc., se produce a menudo por vía química, usando un aglutinante polimérico. Para aumentar la solidez, en especial la resistencia a la humedad y la resistencia térmica, se usan múltiples aglutinantes que contienen reticulantes que separan el formaldehído. Pero con ello existe también el peligro de la emisión de formaldehído deseada.

25 Para evitar emisiones de formaldehído, se propusieron ya numerosas alternativas a los aglutinantes conocidas hasta la fecha. Así se conocen aglutinantes del documento US-A 4.076.917 que contienen polimerizados con contenido de ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico y β -hidroxialquilamidas como reticulante. Es desventajosa la preparación relativamente costosa de las β -hidroxialquilamidas.

30 Del documento EP-A-445578, se conocen tableros de materiales de partículas finas tales como, por ejemplo, fibras de vidrio, en los que las mezclas de ácidos policarboxílicos de alto peso molecular y alcoholes polivalentes, alcanolaminas o aminas polivalentes actúan como aglutinante.

35 Del documento EP-A-583086, se conocen aglutinantes acuosos libres de formaldehído para la preparación de telas no tejidas de fibras, en especial telas no tejidas de fibra de vidrio. Los aglutinantes contienen un ácido policarboxílico con al menos dos grupos de ácido carboxílico y dado el caso también grupos anhídrido, así como un poliol. Estos aglutinantes necesitan un acelerador de la reacción con contenido de fósforo, a fin de lograr suficientes solidez de las telas no tejidas de fibra de vidrio. Se indica que sólo se puede renunciar a la presencia de tal acelerador de la reacción cuando se usa un poliol muy reactivo. Como polioles muy reactivos se mencionan las β -hidroxialquilamidas.

El documento EP-A-651088 describe los correspondientes aglutinantes para sustratos de fibras celulósicas. Estos aglutinantes contienen forzosamente un acelerador de la reacción con contenido de fósforo.

40 El documento EP-A-672920 describe agentes de ligación, impregnación o revestimiento libres de formaldehído que se forman con un 2 al 100 % en peso de un ácido etilénicamente insaturado o un anhídrido de ácido como comonómero y que contienen al menos un poliol. n el caso de los polioles, se trata de derivados sustituidos de triazina, triazintriona, benceno o ciclohexilo, en donde los radicales de poliol se hallan siempre en la posición 1,3,5 de los anillos mencionados. A pesar de una elevada temperatura de secado, con estos aglutinantes en telas no tejidas de fibra de vidrio sólo se logran bajas resistencias a la tracción en húmedo.

45 El documento DE-A-2214450 describe un copolimerizado, que se conforma a partir del 80 al 99 % en peso de etileno y 1 al 20 % en peso de anhídrido de ácido maleico. El copolimerizado se usa junto con un agente reticulante, en forma de polvo o en dispersión en un medio acuoso, para el revestimiento de superficies. Como agente reticulante, se usa un polialcohol con contenido de grupos amino. A fin de provocar una reticulación, sin embargo, se debe calentar hasta 300 °C.

50 Del documento US-A 5.143.582, se conoce la preparación de materiales no tejidos resistentes al calor usando un aglutinante resistente al calor, térmicamente endurecible. El aglutinante está libre de formaldehído y se obtiene por mezcla de un polímero que presenta grupos de ácido carboxílico, grupos de anhídrido de ácido carboxílico o grupos

de sal de ácido carboxílico y de un reticulante. El reticulante es una β -hidroxialquilamida o un polímero o copolímero de él. El polímero reticulable con la β -hidroxialquilamida se forma, por ejemplo, a partir de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados, sales de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados o anhídridos insaturados. Los polímeros autoendurecibles se obtienen por copolimerización de las β -hidroxialquilamidas con monómeros que

5

Además, son habituales para el experto en la técnica los sistemas de aglutinantes acuosos libres de formaldehído a base de ácidos policarboxílicos y polioles o poliaminas (ver, por ejemplo, los documentos EP-A 445578, EP-A 661305, EP-A 882074, EP-A 882093, EP-A 882094, EP-A 902796, EP-A 1005508, EP-A 1018523, EP-A 1240205, EP-A 1448733, EP-A 1340774 o EP-A 1457245).

10 Era objeto de la presente invención poner a disposición un sistema de aglutinantes libres de formaldehído para sustratos granulados y/o en forma de fibras, en especial papeles, a través del cual resultan sustratos con una presión de rotura mejorada en comparación con los aglutinantes del estado de la técnica.

Conforme a ello, se halló la dispersión acuosa del polimerizado A definida al comienzo (dispersión acuosa de polimerizado A) como aglutinante.

15 La realización de polimerizaciones en emulsión iniciadas con radicales de monómeros etilénicamente insaturados en un medio acuoso se describió previamente muchas veces y por ello es suficientemente conocida por el experto [comp. para ello la polimerización en emulsión en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, páginas 659 ff. (1987); D.C. Blackley, en High Polymer Latices, Vol. 1, páginas 35 ff. (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, capítulo 5, páginas 246 ff. (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, páginas 135 a 142 (1990); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, New York (1965); DE-A 40 03 422 y dispersiones de polímeros superiores sintéticos, F. Hölscher, Springer-Verlag, Berlín (1969)]. Las reacciones acuosas de polimerización en emulsión iniciadas con radicales se producen usualmente de modo tal que se dispersen los monómeros etilénicamente insaturados usando también auxiliares de dispersión, en medio acuoso en forma de gotitas de monómero y se polimerice por medio de un iniciador radicalario de la polimerización. De esta forma de procedimiento se distingue el presente procedimiento según la invención únicamente por el uso de monómeros

20

25

Como monómeros A1 se usan acrilamida y/o metacrilamida, prefiriendo en especial la metacrilamida.

La cantidad de los monómeros A1 en el procedimiento según la invención es del 0,1 al 5 % en peso, con preferencia, del 0,5 al 3 % en peso y con preferencia especial, del 0,7 al 2,5 % en peso, en cada caso, respecto de

30

Como monómeros A2 se usan ácidos mono- o dicarboxílicos C3 a C6 etilénicamente insaturados, en especial monoetilénicamente insaturados, prefiriendo los ácidos monocarboxílicos C3 y C4 y dicarboxílicos C4 a C6 α,β -monoetilénicamente insaturados. Como monómeros A2 se han de mencionar, a modo de ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etilacrílico, ácido alilacético, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido metilmaleico, ácido metilenoalónico, ácido dimetilacrílico y/o ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico, así como las sales de amonio, de sodio o de potasio de los ácidos previamente mencionados, prefiriendo en especial el ácido acrílico y/o el ácido metacrílico. De hecho, se consideran pertenecientes según la invención a los ácidos dicarboxílicos C4 a C6 a los anhídridos derivados de ellos tales como, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y/o anhídrido de ácido metilmaleico.

35

40

La cantidad de monómeros A2 en el procedimiento según la invención es del 0,1 al 15 % en peso, con preferencia, del 0,5 al 10 % en peso y con preferencia especial, del 1 al 7 % en peso, en cada caso respecto a la cantidad total de monómero.

Como monómeros A3 se usan compuestos etilénicamente insaturados, en especial α,β -monoetilénicamente insaturados, que al menos presentan un grupo oxiranilo u oxetanilo, prefiriendo aquellos compuestos que presentan un grupo oxiranilo. Como monómeros A3 con al menos un grupo oxiranilo se han de mencionar, a modo de ejemplo, viniloxirano, aliloxirano, acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo y como monómeros A3 con al menos un grupo oxetanilo viniloxetano, aliloxetano, éster metílico de ácido acrílico-3-metiloxetan-3-ilo y/o éster metílico de 2-ácido metacrílico-3-metiloxetan-3-ilo. Se prefiere usar en especial acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo, prefiriendo en especial el metacrilato de glicidilo.

45

50

La cantidad de los monómeros A3 en el procedimiento según la invención es del 0,1 al 10 % en peso, con preferencia, del 0,3 al 7 % en peso y con preferencia especial, del 0,5 al 5 % en peso, en cada caso respecto de la cantidad total de monómero.

Como monómeros A4 se tienen en cuenta en principio todos los compuestos etilénicamente insaturados, que se distinguen de los monómeros A1 a A3, pero son copolimerizables con radicales de forma simple como, por ejemplo, monómeros vinilaromáticos tales como estireno, α -metilestireno, o-clorostireno o viniltolueno, halogenuros de vinilo tales como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que presentan 1 a 18 átomos de C, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butilato de vinilo, laurato de vinilo

55

5 y estearato de vinilo, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que presentan preferentemente 3 a 6 átomos de C, como en especial ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcanoles que presentan en general 1 a 12, con preferencia 1 a 8 y en especial 1 a 4 átomos de C como, en especial, éster de metilo, etilo, n-butilo, iso-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y 2-etilhexilo de ácido acrílico y ácido metacrílico, éster de dimetilo o éster de di-n-butilo de ácido fumárico y ácido maleico, nitrilos de ácidos carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados como acrilnitrilo, metacrilnitrilo, dinitrilo de ácido fumárico, dinitrilo de ácido maleico, así como dienos C_{4-8} -conjugados tales como 1,3-butadieno (butadieno) e isopreno. Los monómeros mencionados forman, por lo general, los monómeros principales que se unen, respecto de la cantidad total de monómeros A4, en una proporción de ≥ 80 % en peso, con preferencia ≥ 85 % en peso y con preferencia especial ≥ 90 % en peso o incluso forman la cantidad total de los monómeros A4. Por lo general, estos monómeros presentan en agua en condiciones normales [20 °C, 1 atm (absoluto)] únicamente una solubilidad moderada a escasa.

15 Los monómeros A4 que en las condiciones previamente mencionadas presentan una mayor solubilidad en agua son aquellos que contienen al menos un grupo de ácido sulfónico y/o su correspondiente anión o bien al menos un grupo amino, ureído o N-heterocíclico y/o sus derivados de amino protonado o alquilado en el nitrógeno. A modo de ejemplo se han de mencionar ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido estirensulfónico y sus sales solubles en agua, así como N-vinilpirrolidona, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinylimidazol, acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, acrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-ter.-butilamino)etilo, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida y metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)etilo. Por lo general, los monómeros A4 solubles en agua antes mencionados se usan únicamente como monómeros modificantes en cantidades ≤ 10 % en peso, con preferencia ≤ 5 % en peso y con preferencia especial, ≤ 3 % en peso, en cada caso respecto de la cantidad total de monómeros A4. Sin embargo, se prefiere no usar en especial estos monómeros A4 solubles en agua en la preparación del polimerizado A.

25 Los monómeros A4, que usualmente aumentan la resistencia interna de las formaciones de película de una matriz polimérica, presentan normalmente al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados. Los ejemplos de ellos son monómeros que presentan dos radicales de vinilo, monómeros que presentan dos radicales de vinilideno, así como monómeros que presentan dos radicales de alqueno. En este caso, son particularmente ventajosos los alcoholes divalentes de diéster con ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, entre los que se prefieren el ácido acrílico y el ácido metacrílico. Los ejemplos de tales monómeros que presentan dos enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, bisacrilamida de metileno, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. A menudo se usan los monómeros A4 reticulantes previamente mencionados en cantidades de ≤ 10 % en peso, pero con preferencia en cantidades de ≤ 3 % en peso, en cada caso respecto de la cantidad total de monómeros A4. Sin embargo, se prefiere no usar en especial ninguno de tales monómeros reticulantes A4.

40 Ventajosamente, se usan para la preparación del polimerizado A como monómeros A4 aquellos monómeros o mezclas monoméricas que contienen

- 50 al 100 % en peso de éster de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con alcanoles que presentan 1 a 12 átomos de carbono, o

- 50 al 100 % en peso de estireno y/o butadieno, o

45 - 50 al 100 % en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o

- 50 al 100 % en peso de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo.

Como monómeros A4 se prefieren estireno, acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo, acrilato de ter.-butilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de 2-propilheptilo y/o acrilato de 2-etilhexilo.

50 Muy ventajosamente, se usan en el procedimiento según la invención metacrilamida como monómero A1, ácido acrílico y/o ácido metacrílico como monómero A2, acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo como monómero A3 y estireno, acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo y/o hexilacrilato de 2-etilo como monómero A4.

Ventajosamente, se usan en el procedimiento según la invención

0,5 al 3 % en peso de al menos un monómero A1

0,5 al 10 % en peso de al menos un monómero A2 y

55 0,3 al 7 % en peso de al menos un monómero A3 y

80 al 98,7 % en peso de al menos un monómero A4

y de forma especialmente ventajosa

0,7 al 2,5 % en peso de al menos un monómero A1

1 al 7 % en peso de al menos un monómero A2 y

5 0,5 al 5 % en peso de al menos un monómero A3 y

85,5 al 97,8 % en peso de al menos un monómero A4.

Según la invención, se puede disponer la cantidad total de los monómeros A1 a A4 en el medio de reacción acuoso antes de iniciar la reacción de polimerización. Pero también es posible disponer dado el caso únicamente una cantidad parcial de monómeros A1 a A4 en el medio de reacción acuoso antes de iniciar la reacción de polimerización y luego añadir, después de iniciada la polimerización en condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión radicalaria según la invención, la cantidad total o bien la cantidad residual que queda dado el caso según el consumo de forma continua con caudales permanentes o cambiantes o de forma discontinua. En este caso, la dosificación de los monómeros A1 a A4 se pueden realizar como caudales individuales separadas, como mezclas (parciales) inhomogéneas u homogéneas o como emulsión monomérica. Ventajosamente, los monómeros A1 a A4 se dosifican en forma de una mezcla monomérica, en especial en forma de una emulsión monomérica acuosa.

Según la invención, en el marco del presente procedimiento, se usan también auxiliares de dispersión que se mantienen distribuidas tanto las gotitas de monómero, como también las partículas de polimerizado formadas en el medio acuoso y garantizar así la estabilidad de la dispositivo de polimerizado acuoso generado. Como auxiliares de dispersión se tienen en cuenta tanto los coloides de protección que se emplean usualmente tanto para realizar las polimerizaciones en emulsión acuosas radicalarias como también los emulsionantes.

Los coloides de protección apropiados son, por ejemplo, alcoholes polivinílicos, polialquilenglicoles, sales de metales alcalinos de ácidos poliacrílicos y ácidos polimetacrílicos, derivados de gelatina o copolimerizados que contienen ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico y/o ácido 4-estirensulfónico y sus sales de metales alcalinos, pero también N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, acrilatos que llevan grupos amina, homo- y copolimerizados que contienen metacrilato, acrilamidas y/o metacrilamidas. Una extensa descripción de otros coloides de protección apropiados se halla en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420.

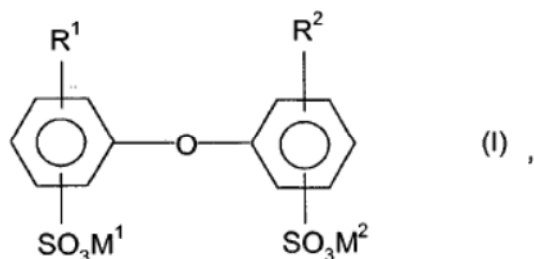
De hecho, también se pueden usar mezclas de coloides de protección y/o emulsionantes. A menudo se usan como dispersantes exclusivamente emulsionantes, cuyos pesos moleculares relativos están por debajo de 1000, a diferencia de los coloides de protección. Pueden ser de naturaleza aniónica, catiónica o no iónica. De hecho, en caso de usar mezclas de sustancias tensioactivas, los componentes individuales deben ser compatibles entre sí, lo cual se debe poder comprobar en caso de duda por medio de pocos ensayos previos. En general, los emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con emulsionantes no iónicos. Lo mismo rige también para emulsionantes catiónicos, mientras que los emulsionantes aniónicos y catiónicos mayormente no son compatibles entre sí. Una reseña de emulsionantes apropiados se halla en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 19240 a 208.

Según la invención, sin embargo, como auxiliares de dispersión se usan en especial emulsionantes.

Los emulsionantes no iónicos habituales son, por ejemplo, mono-, di- y tri-alkuilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical de alquilo: C4 a C12), así como alcoholes grasos etoxilados (grado EO: 3 a 80; radical de alquilo: C8 a C36). Los ejemplos de ello son las marcas Lutensol® A (etoxilatos de alcoholes grasos C12-C14, grado EO: 3 a 8), marcas Lutensol® AO (etoxilatos de oxoalcoholes C13-C15, grado EO: 3 a 30), marcas Lutensol® AT (etoxilatos de alcoholes grasos C16-C18, grado EO: 11 a 80), marcas Lutensol® ON (etoxilatos de oxoalcoholes C10, grado EO: 3 a 11) y las marcas Lutensol® TO (etoxilatos de oxoalcoholes C13, grado EO: 3 a 20) de la empresa BASF SE.

Los emulsionantes aniónicos usuales son, por ejemplo, sales de metales alcalinos y de amonio de sulfatos de alquilo (radical de alquilo: C8 a C12), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado EO: 4 a 30, radical de alquilo: C12 a C18) y alquilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical de alquilo: C4 a C12), de ácidos alquilsulfónicos (radical de alquilo: C12 a C18) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical de alquilo: C9 a C18).

Como otros emulsionantes aniónicos, mostraron ser apropiados también compuestos de la fórmula general (I)



en donde R^1 y R^2 son átomos de H o alquilo C4 a C24 y no son al mismo tiempo átomos de H y M^1 y M^2 pueden ser iones de metales alcalinos y/o iones de amonio. En la fórmula general (I), R^1 y R^2 son preferentemente radicales de alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C, en especial con 6, 12 y 16 átomos de C o hidrógeno, en donde R^1 y R^2 no son ambos al mismo tiempo átomos de H. M^1 y M^2 son preferentemente sodio, potasio o amonio, prefiriendo en especial el sodio. Son particularmente ventajosos los compuestos (I), en los que M^1 y M^2 son sodio, R^1 es un radical de alquilo ramificado con 12 átomos de C y R^2 es un átomo de H o R^1 . A menudo, se usan mezclas técnicas que presentan una proporción del 50 al 90 % en peso del producto monoalquilado como, por ejemplo, Dowfax® 2A1 (marca de Dow Chemical Company). Los compuestos (I) se conocen en general, por ejemplo, del documento US-A 4269749 y se pueden obtener en el comercio.

Los emulsionantes activos catiónicos apropiados son, por lo general, un radical de alquilo C6 a C18, alquilarilo o heterocíclico que presenta sales de amonio primario, secundario, terciario o cuaternario, sales de alcanolamino, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolinio, así como sales de aminóxidos, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio. A modo de ejemplo se han de mencionar acetato de dodecilamonio o el correspondiente sulfato, los sulfatos o acetatos de los diferentes ésteres de ácido 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilparafínico, sulfato de N-cetilpiridinio, sulfato de N-laurilpiridinio, así como sulfato de N-cetil-N,N,N-trimetilamonio, sulfato de N-dodecil-N,N,N-trimetilamonio, sulfato de N-octil-N,N,N-trimetilamonio, sulfato de N,N-diestearil-N,N-dimetilamonio, así como el tensioactivo geminal disulfato de N,N'-(laurildimetil)etilendiamina, sulfato etoxilado de alquil-N-metilamonio de sebo y oleilamina etoxilada (por ejemplo, Uniperol® AC de la empresa BASF SE, aproximadamente 11 unidades de óxido de etileno). Otros numerosos ejemplos se hallan en H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 1981 y en McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989. Es ventajoso cuando los grupos opuestos aniónicos son, dentro de lo posible, escasamente nucleofílicos, como, por ejemplo, perclorato, sulfato, fosfato, nitrato y carboxilatos tales como, por ejemplo, acetato, trifluoracetato, tricloroacetato, propionato, oxalato, citrato, benzoato, así como aniones conjugados de ácidos organosulfónicos tales como, por ejemplo, metilsulfonato, trifluorometilsulfonato y para-toluensulfonato, también tetrafluoroborato, tetrafenilborato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis[bis(3,5-trifluorometil)fenil]borato, hexafluorofosfato, hexafluoroarsenato o hexafluoroantimonato.

Los emulsionantes usados preferentemente como auxiliares de dispersión se usan ventajosamente en una cantidad total de $\geq 0,005$ y ≤ 10 % en peso, con preferencia $\geq 0,01$ y ≤ 5 % en peso, en especial $\geq 0,1$ y ≤ 3 % en peso, en cada caso respecto de la cantidad total de monómero.

La cantidad total de los coloides de protección usados como auxiliares de dispersión de forma adicional o en vez de los emulsionantes es a menudo de $\geq 0,1$ y ≤ 10 % en peso y con frecuencia de $\geq 0,2$ y ≤ 7 % en peso, en cada caso respecto de los monómeros totales.

Sin embargo, con preferencia, los emulsionantes aniónicos y/o no iónicos y con preferencia especial, los emulsionantes aniónicos se usan como auxiliares de dispersión.

Según la invención, la cantidad total del auxiliar de dispersión se dispone en el medio de reacción acuoso antes del inicio de la reacción de polimerización. Pero también es posible disponer dado el caso únicamente una cantidad parcial del auxiliar de dispersión en el medio de reacción acuoso antes de iniciar la reacción de polimerización y luego añadir en condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión radicalaria según la invención la cantidad total o bien la cantidad residual que quedó dado el caso del auxiliar de dispersión de modo continuo o discontinuo. Con preferencia, la adición de la cantidad principal o total de auxiliar de dispersión se produce en forma de una emulsión monomérica acuosa.

El desencadenamiento de la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales se produce por medio de un iniciador de polimerización radicalario (iniciador radicalario). En este caso, se puede tratar en principio de peróxidos, pero también de compuestos azoicos. De hecho, también se tienen en cuenta sistemas iniciadores redox. Como peróxidos se pueden usar en principio peróxidos tales como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos tales como las sales mono- o di-metal alcalino o de amonio del ácido peroxodisulfúrico como, por ejemplo, sus sales mono- o disódicas, potásicas o de amonio o peróxidos orgánicos como hidroperóxidos de alquilo, por ejemplo, hidroperóxido de ter.-butilo, p-mentilo o cumilo, así como peróxidos de dialquilo o diario tales como peróxido de di-ter.-butilo o di-cumilo. Como compuesto azoico, se usan esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-

dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(amidinopropil)dichlorhidrato (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como agentes oxidantes para sistemas de iniciadores redox se tienen en cuenta esencialmente los peróxidos mencionados más arriba. Como agentes de reducción correspondientes, se pueden usar compuestos de azufre con bajo nivel de oxidación, como sulfitos alcalinos, por ejemplo, sulfito de potasio y/o de sodio, hidrógeno-sulfito alcalino, por ejemplo, hidrógeno-sulfito de potasio y/o de sodio, metabisulfitos alcalinos, por ejemplo, metabisulfito de potasio y/o de sodio, sulfoxilato de formaldehído, por ejemplo, formaldehído sulfoxilato de potasio y/o de sodio, sales alcalinas, en especial sales de potasio y/o de sodio, ácidos sulfínicos alifáticos e hidrógeno-sulfuros de metales alcalinos, como, por ejemplo, hidrógeno-sulfuro de potasio y/o de sodio, sales de metales polivalentes tales como sulfato de hierro (II), sulfato de hierro (II)-amonio, fosfato de hierro (II), endioles tales como ácido dihidroximaleico, benzoína y/o ácido ascórbico, así como sacáridos reductores tales como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Por lo general, la cantidad del iniciador radicalario usado, respecto de la cantidad total de monómero, es del 0,01 al 5 % en peso, con preferencia, del 0,1 al 3 % en peso y, con preferencia especial, del 0,2 al 1,5 % en peso.

Según la invención, se puede disponer la cantidad total del iniciador radicalario en el medio de reacción acuoso antes de iniciar la reacción de polimerización. Pero también es posible, dado el caso, disponer únicamente una cantidad parcial del iniciador radicalario en el medio de reacción acuoso antes de iniciar la reacción de polimerización y luego añadir en condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión radicalaria según la invención o bien la cantidad residual que queda dado el caso según el consumo de forma continua o discontinua.

Por inicio de la reacción de polimerización, se entiende el inicio de la reacción de polimerización de los monómeros presentes en el recipiente de polimerización después de la formación de radicales del iniciador radicalario. En este caso, el inicio de la reacción de polimerización se puede producir por adición del iniciador radicalario a la mezcla de polimerización acuosa en el recipiente de polimerización en condiciones de polimerización. Pero también es posible añadir una cantidad parcial o la cantidad total del iniciador radicalario a la mezcla de polimerización acuosa que contiene los monómeros dispuestos en el recipiente de polimerización en condiciones que no son apropiadas para producir una reacción de polimerización, por ejemplo, a baja temperatura y luego regular las condiciones de polimerización en la mezcla acuosa de polimerización. Por condiciones de polimerización se han de entender en general aquellas temperaturas y presiones bajo las cuales discurre la polimerización en emulsión acuosa iniciada con radicales con suficiente velocidad de polimerización. En especial dependen del iniciador radicalario usado. Ventajosamente se seleccionan el tipo y la cantidad del iniciador radicalario, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización de modo tal que el iniciador radicalario presente un tiempo de vida media < 3 horas, con ventaja especial < 1 hora y muy particularmente ventajoso < 30 minutos y, en este caso, poner a disposición siempre suficientes radicales iniciales para iniciar la reacción de polimerización y mantenerla. Como temperatura de reacción para la polimerización en emulsión acuosa radicalaria según la invención se tiene en cuenta todo el intervalo de 0 a 170 °C. En este caso, se usan temperaturas de 50 a 120 °C, a menudo de 60 a 110 °C y con frecuencia de 70 a 100 °C. La polimerización en emulsión acuosa radicalaria según la invención puede ser realizada a una presión de menor, igual o más de 1 atm [1,013 bar (absolutos) de presión atmosférica], de modo que la temperatura de polimerización pueda superar los 100 °C y pueda ser de 170 °C. En caso de presencia de monómeros A gaseoso o monómeros A con un bajo punto de ebullición, se polimeriza en un procedimiento según la invención preferentemente a presión elevada. En este caso, la presión puede adoptar los valores de 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar (absolutos) o incluso valores mayores. Si las polimerizaciones en emulsión se llevan a cabo a presión negativa, se regulan presiones de 950 mbar, con frecuencia de 900 mbar y a menudo de 850 mbar (absolutos). Ventajosamente se lleva a cabo la polimerización en emulsión acuosa radicalaria según la invención a 1 atm o bien a sobrepresión de hasta 20 bar bajo exclusión de oxígeno, en especial bajo atmósfera de gas inerte como, por ejemplo, bajo nitrógeno o argón.

El medio de reacción acuoso puede comprender en principio también en cantidades subordinadas (< 5 % en peso) disolventes orgánicos solubles en agua tales como, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, pero también acetona, etc. Se prefiere llevar a cabo el procedimiento según la invención, sin embargo, en ausencia de tales disolventes.

Además de los componentes previamente mencionados, en el procedimiento según la invención se pueden usar opcionalmente también compuestos que transfieren cadenas de radicales para reducir o controlar el peso molecular de los polimerizados accesibles por polimerización. En este caso, se tienen en cuenta esencialmente compuestos halogenados alifáticos y/o aralifáticos tales como, por ejemplo, cloruro de n-butilo, bromuro de n-butilo, yoduro de n-butilo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, bromoformo, triclorometano de bromo, diclorometano de dibromo, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, tiocompuestos orgánicos tales como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios tales como, por ejemplo, etanotiol, n-propanotiol, 2-propanotiol, n-butanotiol, 2-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol, n-pentanotiol, 2-pentanotiol, 3-pentanotiol, 2-metil-2-butanotiol, 3-metil-2-butanotiol, n-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metil-2-pentanotiol, 3-metil-2-pentanotiol, 4-metil-2-pentanotiol, 2-metil-3-pentanotiol, 3-metil-3-pentanotiol, 2-etilbutanotiol, 2-etil-2-butanotiol, n-heptanotiol y sus compuestos isoméricos, n-octanotiol y sus compuestos isoméricos, n-nonanotiol y sus compuestos isoméricos, n-decanotiol y sus compuestos isoméricos, n-undecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-dodecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-tridecanotiol y sus compuestos isoméricos, tioles sustituidos tales como, por

ejemplo, 2-hidroxietanotiol, tioles aromáticos tales como benzotiol, orto-, meta- o para-metilbenzotiol, así como todos los demás compuestos de azufre descritos en el Polymerhandbook 3rd edition, 1989, J. Brandrup y E. H. Immergut, John Wiley & Sons, parte II, páginas 133 a 141, pero también se usan aldehídos alifáticos y/o aromáticos tales como acetaldehído, propionaldehído y/o benzaldehído, ácidos grasos insaturados tales como ácido oleico, dienos con enlaces dobles no conjugados como divinilmetano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno fácilmente extraíbles tales como, por ejemplo, tolueno. Pero también es posible usar las mezclas de compuestos que transfieren cadenas de radicales no perturbadoras previamente mencionadas.

La cantidad total de compuestos que transfieren cadenas de radicales usada opcionalmente en el procedimiento según la invención, respecto de la cantidad total de monómero, es general es de $\leq 5\%$ en peso, a menudo $\leq 3\%$ en peso y con frecuencia $\leq 110\%$ en peso.

Es favorable cuando una cantidad parcial o la cantidad total del compuesto que transfiere cadenas de radicales usado opcionalmente se añade al medio de reacción antes de iniciar la polimerización radicalaria. Más allá de ello, se puede añadir una cantidad parcial o la cantidad total del compuesto que transfiere cadenas de radicales al medio de reacción acuosa ventajosamente también junto con los monómeros A1 a A4 durante la polimerización.

Los polimerizados A accesibles según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden presentar en principio temperaturas de transición vítrea T_g en el intervalo de ≥ -70 y ≤ 150 °C. Ventajosamente se seleccionan los monómeros A1 a A4 de modo tal que los polimerizados A obtenidos presenten una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de ≥ -10 y ≤ 130 °C y ventajosamente en especial en el intervalo ≥ 10 y ≤ 100 °C. Por temperatura de transición vítrea T_g se entiende en el marco de este documento la temperatura de punto medio según la norma ASTM D 3418-82, calculada por termoanálisis diferencial (DSC) [comp. también Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, página 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992 y Zosel in Farbe y Lack, 82, páginas 125 a 134, 1976].

Según Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y según Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, vol. 19, página 18, 4. Ed., Verlag Chemie, Weinheim, 1980) rige para la temperatura de transición vítrea los polimerizados mixtos a lo sumo débilmente reticulado con buena aproximación:

$$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots x_n/T_{gn},$$

en donde $x_1, x_2, \dots x_n$ son las fracciones en masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_{g1}, T_{g2}, \dots T_{gn}$ son las temperaturas de transición vítrea de cada uno de los polimerizados formados con uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Las temperaturas de transición vítrea de estos homopolimerizados de la mayoría de los monómeros etilénicamente insaturados son conocidas (o bien se pueden calcular experimentalmente de forma sencilla de modo conocido) y por ejemplo, se explican en J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook 1st Ed. J. Wiley, New York, 1966, 2nd Ed. J. Wiley, New York, 1975 y 3rd Ed. J. Wiley, New York, 1989, así como en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, página 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992.

Ventajosamente, la polimerización en emulsión acuosa iniciada con radicales según la invención también se puede llevar a cabo en presencia de una siembra de polímero, por ejemplo, en presencia del 0,01 al 3 % en peso, a menudo del 0,02 al 2 % en peso y con frecuencia del 0,04 al 1,5 % en peso de una siembra de polímero, en cada caso respecto de la cantidad total de monómero.

Una siembra de polímero se usa en especial cuando se debe regular el tamaño de partículas de las partículas poliméricas a preparar por medio de una polimerización en emulsión acuosa (ver al respecto, por ejemplo, los documentos US-A 2520959 y US-A 3397165).

En especial se usa una siembra de polímero cuyas partículas de siembra de polímero presenten una estrecha distribución del tamaño de partícula y diámetros medios en peso $D_w \leq 100$ nm, a menudo ≥ 5 nm a ≤ 50 nm y con frecuencia ≥ 15 nm a ≤ 35 nm. La determinación de los diámetros de partículas medios en peso es conocida por el experto en la técnica y se produce, por ejemplo, por medio del procedimiento de la ultracentrífuga analítica. Por diámetro de partícula medio en peso se entiende en este documento el valor D_w50 medio en peso calculado según el procedimiento de la ultracentrífuga analítica (comp. para ello S. E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Gran Bretaña 1992, capítulo 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: high Resolution Particle Size distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, páginas 147 a 175).

Por estrecha distribución del tamaño de partícula se ha de entender en el marco de este documento cuando la relación del diámetro de partículas medio en peso calculado según el procedimiento de la ultracentrífuga analítica D_w50 al diámetro de partícula medio en número $DN50$ [$D_w50/DN50$] es $< 2,0$, con preferencia $< 1,5$ y con preferencia especial, $< 1,2$ o $< 1,1$.

Usualmente se usa la siembra de polímero en forma de una dispersión acuosa de polimerizado. Las indicaciones de cantidades previamente mencionadas se refiere en este caso a la proporción de sólidos del polimerizado de la dispersión acuosa de siembra de polímero.

Si se usa una siembra de polímero, se usa ventajosamente una siembra de polímero extraño. A diferencia de la

llamada siembra de polímero in situ, que se prepara antes de iniciar la polimerización en emulsión propiamente dicha en el recipiente de reacción y que presenta, en línea general, la misma composición monomérica que el polimerizado preparado por la siguiente polimerización en emulsión acuosa iniciada con radicales, por siembra de polímero extraño se entiende una siembra de polímero que se preparó en una etapa de reacción separada y cuya composición monomérica es distinta de la del polimerizado preparado por la polimerización en emulsión acuosa iniciada con radicales, lo cual, sin embargo, no significa otra cosa que para la preparación de la siembra de polímero extraño y para la preparación de la dispersión de polimerizado acuosa se usan distintos monómeros o mezclas de monómeros con diferente composición. La preparación de una siembra de polímero extraño es conocida para el experto y se produce usualmente de modo tal que se disponga una cantidad relativamente pequeña de monómeros, así como una cantidad relativamente grande de emulsionantes en un recipiente de reacción y se añada a la temperatura de reacción una cantidad suficiente de iniciador de polimerización.

Según la invención, se usa preferentemente una siembra de polímero extraño con una temperatura de transición vítrea ≥ 50 °C, a menudo ≥ 60 °C o ≥ 70 °C y con frecuencia ≥ 80 °C o ≥ 90 °C. Se prefiere en especial una siembra de polímero de poliestireno o de metacrilato de polimetilo.

La cantidad total de siembra de polímero extraño se puede disponer en el recipiente de polimerización. Pero también es posible disponer únicamente una cantidad parcial de la siembra de polímero extraño en el recipiente de polimerización y añadir la cantidad residual que queda durante la polimerización junto con los monómeros A1 a A4. En caso de ser necesario, también se puede añadir la cantidad de siembra de polímero total en el curso de la polimerización. Con preferencia, se dispone la cantidad total de siembra de polímero extraño antes del inicio de la reacción de polimerización en el recipiente de polimerización.

Las dispersiones de polimerizado A acuosas accesibles siguiente presentan usualmente un contenido de sólidos de polimerizado de ≥ 10 y ≤ 70 % en peso, a menudo ≥ 20 y ≤ 65 % en peso y con frecuencia ≥ 25 y ≤ 60 % en peso, en cada caso respecto de la dispersión acuosa de polimerizado. El diámetro de las partículas medio en número calculado por dispersión de la luz cuasielástica (norma ISO 13 321) (cumulant z-average) está por lo general entre 10 y 2000 nm, a menudo entre 20 y 1000 nm y con frecuencia entre 100 y 700 nm o bien 100 a 400 nm.

Con frecuencia, en el caso de las dispersiones de polimerizado A acuosas obtenidas se reducen los contenidos residuales de monómeros no convertidos, así como otros compuestos de bajo punto de ebullición por medio de procedimientos químicos y/o físicos asimismo conocidos [ver, por ejemplo, los documentos EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 y 19847115].

Las dispersiones de polimerizado A acuosas accesibles según el procedimiento según la invención se pueden usar en principio para la preparación de adhesivos, masas de obturación, masas selladoras, revoques plásticos, masas de revestimiento de papel, telas no tejidas de fibras, pinturas y agentes de revestimiento para sustratos orgánicos tales como, por ejemplo, cueros o telas textiles, así como para la modificación de aglutinantes minerales.

Las dispersiones de polimerizado A acuosas accesibles según el procedimiento siguiente son apropiadas, sin embargo, en especial para usar como aglutinante para sustratos granulados y/o en forma de fibras. Ventajosamente, las dispersiones de polimerizado A acuosas mencionadas se usan por ello para la preparación de cuerpos moldeados a partir de sustratos granulados y/o en forma de fibras.

Los sustratos granulados y/o en forma de fibras son comunes para el experto. A modo de ejemplo, se trata en este caso de astillas, fibras de madera, fibras de celulosa, fibras textiles, fibras sintéticas, fibras de vidrio, fibras minerales o fibras naturales tales como yute, lino, cáñamo o sisal, pero también virutas de corcho, arena, así como otros compuestos orgánicos o inorgánicos naturales y/o sintéticos granulados y/o en forma de fibras, cuya más larga extensión es en el caso de sustratos granulados de ≤ 10 mm, con preferencia ≤ 5 mm y en especial de ≤ 2 mm. De hecho, el término sustrato también deberá comprender según la invención las telas no tejidas que se obtienen de fibras tales como, por ejemplo, las llamadas telas no tejidas de fibras solidificadas mecánicamente o preligadas químicamente, así como los papeles solidificados mecánicamente o preligados químicamente (en especial papeles de base y papeles engomados), así como en especial también papeles de filtro porosos.

Como papel de base se ha de entender en el marco de este documento un material de gran superficie según la norma DIN 6730 (agosto de 1985) compuesto esencialmente de fibras principalmente de origen vegetal, que se forma por deshidratación de una suspensión de fibras que contiene distintos excipientes sobre un tamiz, en donde el fieltro de fibra así obtenido luego se comprime y se seca. Como excipientes se usan, por ejemplo, rellenos, colorantes, pigmentos, aglutinantes, aclaradores ópticos, medios de retención, humectantes, antiespumantes, conservantes, productos antimoho, plastificantes, antiboqueantes, antiestáticos, agentes hidrofobantes usuales para el experto, etc. En función del peso en superficie logrado del material grande obtenido, se habla también de papel de base (peso en superficie ≤ 225 g/m²) o de cartón de base (peso en superficie > 225 g/m²). Además, también es usual el término "cartón", que comprende con un peso en superficie de aproximadamente 150 a 600 g/m² tanto clases de papeles de base como también clases de cartones de base. Por razones de simplicidad, de ahora en más, la expresión "papel de base" comprende tanto papel de base como cartón de base y cartón.

A menudo se tratan superficies de papel de base con agentes adhesivos que esencialmente influyen sobre la absorbancia y con ello la capacidad de escritura o la capacidad de impresión del papel de base. Los papeles así tratados se denominan "papeles engomados". Los procedimientos correspondientes, así como el tipo y las cantidades de los correspondientes agentes adhesivos son corrientes para el experto.

5 A menudo, el papel de base o el papel engomado se refina mediante el así llamado estucado o bien se lleva a la forma de uso acabada. En este caso, se entiende por estucado de papel el recubrimiento de un lado o de los dos lados del papel con una masa acuosa compuesta esencialmente por pigmentos y aglutinantes. En función del tipo del color el estucado, del espesor de capa pro lograr o de la clase de papel por producir, se usan para ello distintos procedimientos de estucado, por ejemplo, los procedimientos de laminado, con rasqueta, cepillos de aire o vertido
10 conocidos por el experto, a los que sigue en cada caso una etapa de secado. Los papeles tratados de esta manera se denominan "papeles estucados".

Es particularmente adecuada la dispersión de polimerizado A acuosa según la invención como sistema de aglutinantes libre de formaldehído para las fibras previamente mencionadas o las telas no tejidas de fibras o papeles formados a partir de ella. Muy ventajosamente se usan las dispersiones de polimerizado A acuosas según la
15 invención como componente solo o componente de aglutinante para el refuerzo del papel de base y para el papel engomado, pero en especial para papel de filtro.

El procedimiento para la preparación de un cuerpo moldeado a partir de un sustrato granulado y/o en forma de fibras y la dispersión de polimerizado A acuosa previamente mencionada o una formulación de aglutinante que los contiene se realiza ventajosamente de modo tal que la dispersión de polimerizado A acuosa según la invención o la
20 formulación de aglutinante que la contiene se aplique sobre el sustrato granulado y/o en forma de fibras o bien el sustrato granulado y/o en forma de fibras se embebe con la dispersión de polimerizado A acuosa según la invención o una formulación de aglutinante que la contiene, dado el caso, el sustrato granulado y/o en forma de fibras tratado con la dispersión de polimerizado A acuosa o una formulación de aglutinante que la contiene se coloca en un molde y luego el sustrato granulado y/o en forma de fibras tratado se somete a una etapa de tratamiento térmico a una
25 temperatura ≥ 50 °C.

Las formulaciones acuosas de aglutinante, que contienen una dispersión de polimerizado A acuosa según la invención, pueden contener otros excipientes usuales convencionales para el experto en tipo y cantidad tales como, por ejemplo, rellenos, colorantes, pigmentos, aclaradores ópticos, agentes de retención, humectantes, antiespumantes, conservantes, productos antimoho, plastificantes, antibloqueantes, antiestáticos, agentes hidrofobantes, etc.
30

La aplicación (impregnación) de la dispersión de polimerizado A acuosa según la invención o una formulación de aglutinante que la contiene sobre el sustrato granulado y/o en forma de fibras se produce en general de modo tal que la dispersión de polimerizado A acuosa según la invención o una formulación de aglutinante que la contiene se aplique de forma homogénea sobre la superficie del sustrato granulado y/o en forma de fibras. En este caso, la
35 cantidad de dispersión de polimerizado A acuosa o de formulación de aglutinante acuosa se selecciona de modo tal que por 100 g de sustrato granulado y/o en forma de fibras se usen ≥ 1 g y ≤ 100 g, con preferencia ≥ 1 g y ≤ 50 g y con preferencia especial, ≥ 5 g y ≤ 30 g polimerizado A (calculado como sólido). La técnica de la impregnación de los sustratos granulados y/o en forma de fibras es corriente para el experto y resulta, por ejemplo, por imbibición o por rociado de los sustratos granulados y/o en forma de fibras.

40 Después de la impregnación, se lleva el sustrato granulado y/o en forma de fibras dado el caso a la forma deseada, por ejemplo, por incorporación en una prensa o molde calentable. A continuación, el sustrato granulado y/o en forma de fibras impregnado llevado al molde se seca y se endurece de la manera habitual para el experto.

A menudo, el secado y el endurecimiento del sustrato y/o en forma de fibras impregnado llevado dado el caso al molde se llevan a cabo a una temperatura ≥ 50 °C y ≤ 250 °C, con preferencia ≥ 100 °C y ≤ 220 °C y con preferencia especial, ≥ 150 y ≤ 200 °C.
45

Los cuerpos moldeados accesibles por medio del procedimiento según la invención, en especial telas no tejidas de fibras o papel, presentan propiedades ventajosas, en especial una resistencia a la rotura mejorada o bien una mayor presión de rotura en comparación con los cuerpos moldeados del estado de la técnica.

La invención debe ser explicada por medio de los siguientes ejemplos no limitativos.

50 Ejemplos

a) Dispersiones de polimerizado A acuosas

Ejemplo 1

En un recipiente de polimerización de 5 litros equipado con agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y tubos de dosificación se dispuso a 20 - 25 °C (temperatura ambiente) y bajo atmósfera de nitrógeno una mezcla compuesta
55 por 560 g de agua desionizada y 26,3 g de un látex acuoso de siembra de poliestireno (contenido de sólidos del 33

% en peso; diámetro de partícula medio en peso de 30 nm).

5 La alimentación 1 estaba compuesta por una emulsión homogénea preparada a partir de 396 g de agua desionizada, 46,7 g de una solución acuosa al 3 % en peso de pirofosfato de sodio, 6,2 g de una solución acuosa al 45 % en peso de una sal sódica de éter difenílico de alquilo C₁₂-C₁₄-ácido disulfónico (Dowfax® 2A1), 50,0 g de una solución acuosa al 28 % en peso de lauriletersulfato de sodio (Texapon® NSO de la empresa Cognis), 68,6 g de ácido acrílico, 46,7 g de una solución acuosa al 15 % en peso de metacrilamida, 23,5 g de metacrilato de glicidilo, 734 g de estireno y 567 g de acrilato de n-butilo.

La alimentación 2 estaba compuesta por 110 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxidisulfato de sodio.

10 Los productos se calentaron bajo agitación y atmósfera de nitrógeno hasta 95 °C. Luego se añadieron bajo mantenimiento de esta temperatura 33,0 g de la alimentación 2 y se agitaron los productos durante 5 minutos. A continuación se dosificaron comenzando al mismo tiempo la alimentación 1 en un lapso de 135 minutos y la cantidad restante de alimentación 2 en un lapso de 140 minutos con caudales constantes.

15 Al terminar las alimentaciones, se polimerizó posteriormente durante otros 15 minutos a 95 °C y luego se enfrió la dispersión de polimerizado acuosa obtenida hasta 75 °C. A esta temperatura, se dosificaron comenzando al mismo tiempo 35,0 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de ter.-butilo y 42,1 g de una solución acuosa al 13,3 % en peso de bisulfito de acetona (producto de adición molar 1:1 de acetona e hidrógeno-sulfito de sodio) en un lapso de 60 minutos con caudales constantes. Después de terminar con las dosificaciones, se enfrió la dispersión de polimerizado acuosa hasta temperatura ambiente. A la dispersión de polimerizado acuosa obtenida se añadieron a temperatura ambiente otros 84,0 g de agua desionizada, y como biocida 84,0 g de Actacid® MV
20 (solución acuosa al 1,5 % en peso de biocida de la empresa Thor GmbH) y 11,2 g de Actacid® MBS (solución acuosa al 5 % en peso de biocida de la empresa Thor GmbH) y luego se filtró la dispersión acuosa de polimerizado a través de un filtro de 120 mm. La dispersión acuosa de polimerizado obtenido presentaba un contenido de sólidos del 49,8 % en peso. El tamaño de partícula medio en número se determinó en 172 nm y el valor de Tg en 40 °C.

25 Los contenidos de sólidos se determinaron en general secando una cantidad definida de la dispersión acuosa de polimerizado (aproximadamente 0,8 g) con ayuda de un dererminador de humedad HR73 de la empresa Mettler Toledo a una temperatura de 130 °C hasta peso constante.

30 El diámetro de partícula medio en número de las partículas de látex se calculó por dispersión de la luz dinámica (DLS) en una dispersión acuosa al 0,005 - 0,01 % en peso a 23 °C por medio de un Autosizer IIC de la empresa Malvern Instruments, Inglaterra. Se indica el diámetro medio de la evaluación de acumulantes (cumulant z-average) de la función de autocorrelación medida (norma ISO 13321).

La temperatura de transición vítrea se determinó con ayuda de un calorímetro diferencial de la empresa Mettler Toledo. La tasa de calentamiento era de 10 K/min. La evaluación se produjo por medio del software Star Version 9.01.

Ejemplo 2

35 La preparación del ejemplo 2 se realizó completamente análoga al ejemplo 1, pero con la diferencia de que en la alimentación 1393 g se usaron en lugar de 396 g de agua desionizada, 26,3 g de una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida en vez de 46,7 g de una solución acuosa al 15 % en peso de metacrilamida y 728 g en vez de 734 g de estireno.

40 La dispersión de polimerizado acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 50,2 % en peso. El tamaño de partícula medio en número se determinó en 172 nm y el valor de Tg en 39 °C.

Ejemplo 3

La preparación del ejemplo 3 se realizó completamente análoga al ejemplo 1, pero con la diferencia de que en la alimentación 1 se usaron 266 g en vez de 396 g de agua desionizada, 175 g en vez de 46,7 g de una solución al 15 % en peso de solución acuosa de metacrilamida y 715 g en vez de 734 g de estireno.

45 La dispersión de polimerizado acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 50,5 % en peso. El tamaño de partícula medio en número se determinó en 179 nm y el valor de Tg en 39 °C.

Ejemplo 4

50 La preparación del ejemplo 4 se realizó completamente análoga al ejemplo 1, pero con la diferencia de que en la alimentación 1 se usaron 158 g en vez de 396 g de agua desionizada, 327 g en vez de 46,7 g de una solución al 15 % en peso de metacrilamida y 692 g en vez de 734 g de estireno.

La dispersión de polimerizado acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 49,1 % en peso. El tamaño de partícula medio en número se determinó en 178 nm y el valor Tg en 39 °C.

Ejemplo comparativo V1

La preparación del ejemplo comparativo V1 se realizó completamente análoga al ejemplo 1, pero con la diferencia de que en la alimentación 1 se usaron 436 g en vez de 396 g de agua desionizada, 741 g en vez de 734 g de estireno y ninguna metacrilamida.

- 5 La dispersión de polimerizado acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 49,6 % en peso. El tamaño de partícula medio en número se determinó en 175 nm y el valor Tg en 40 °C.

Ejemplo comparativo V2

La preparación del ejemplo comparativo V2 se realizó completamente análoga al ejemplo 1, pero con la diferencia de que en la alimentación 1 se usaron 757 g en vez de 734 g de estireno y ningún metacrilato de glicidilo.

- 10 La dispersión de polimerizado acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 50,2 % en peso. El tamaño de partícula medio en número se determinó en 184 nm y el valor Tg en 41 °C.

Ejemplo comparativo V3

La preparación del ejemplo comparativo V3 se realizó completamente análoga al ejemplo 1, pero con la diferencia de que en la alimentación 1 se usaron 802 g en vez de 734 g de estireno y ningún ácido acrílico.

- 15 La dispersión de polimerizado acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 49,8 % en peso. El tamaño de partícula medio en número se determinó en 168 nm y el valor Tg en 42 °C.

b) Ensayos técnicos de aplicación

- 20 Para el ensayo técnico de aplicación, se usó un papel de base usual en el mercado para la preparación de filtros de aire de automóviles con un peso en superficie de 107 g/m². Las hojas de papel tenían un tamaño de 21,0 x 29,7 cm [DIN A4], en donde la dirección longitudinal correspondía a la dirección de marcha de la máquina.

- 25 Las dispersiones acuosas de polimerizado obtenidas según los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos V1 a V3 se diluyeron con agua desionizada hasta un contenido de sólidos del 10 % en peso. Luego se condujeron las hojas de papel previamente mencionadas en dirección longitudinal a través de una cinta sinfín de tamizado con una velocidad de transporte de banda de 80 cm por minuto a través de los baños de aglutinante así obtenidos 1 a 4, así como V1 a V3. Por posterior absorción de los baños de aglutinante, se reguló una aplicación húmeda de 210 g/m² (correspondiente a 21 g de polimerizado por m²). A continuación, se secaron las hojas de papel húmedas durante 3 minutos a 180 °C en un horno Mathis con corriente máxima de aire caliente. Luego se dejaron reposar los papeles impregnados así obtenidos durante 24 horas a 23 °C y 50 % de humedad relativa ambiente en una cámara climática.

- 30 A continuación, se recortaron los papeles impregnados en tiras de ensayo de 20 x 15 cm. Según las dispersiones de polimerizado acuosas usadas para la impregnación 1 a 4, así como V1 a V3, se denominan como tiras de ensayo 1 a 4 o bien tiras de ensayo V1 a V3. Las tiras de ensayo se dejan reposar durante 2 minutos en una solución acuosa al 2 % en peso de Emulgator® K30 (alcansulfonato de sodio con un largo de cadena media de 15 C; empresa Bayer AG), se absorbieron los excedentes de solución de emulsionante con un tejido de algodón e inmediatamente después se calculó la presión de rotura (en húmedo) con una máquina de ensayo de la resistencia de la empresa
35 Zwick con el módulo de ensayo de presión de rotura según la norma ISO 2758. Para ello, se tensaron cada una de las tiras de ensayo sobre una membrana elástica circular y luego la membrana se abombó junto con la correspondiente cinta de ensayo por medio de un líquido hidráulico hasta que la correspondiente cinta de ensayo reventara. La presión para romper las tiras de ensayo se denomina presión de rotura. La presión de rotura se
40 considera mejor cuanto más alta sea. Se realizaron 5 mediciones por separado. Los valores de presión de rotura indicados en la siguiente tabla 1 representan los valores medios de estas mediciones individuales.

ES 2 542 742 T3

Tabla 1: Valores de presión de rotura de las tiras de ensayo obtenidas por uso de las dispersiones de polimerizado según la invención 1 a 4, así como las dispersiones comparativas V1 a V3

Tiras de ensayo	Presión de rotura (en húmedo) [kPa]
V1	160
V2	158
V3	152
1	189
2	197
3	203
4	179

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de un polimerizado A por polimerización en emulsión acuosa, iniciada con radicales, de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de al menos un agente auxiliar de dispersión y al menos un iniciador radicalario, caracterizado porque para la polimerización se usan
- 5 - 0,1 al 5 % en peso de acrilamida y/o metacrilamida (monómero A1),
- 0,1 a 15 % en peso de al menos un ácido mono- o dicarboxílico C3 a C6 etilénicamente insaturado (monómero A2),
- 0,1 al 10 % en peso de al menos un compuesto etilénicamente insaturado, que presenta al menos un grupo oxiranilo o un grupo oxetanilo (monómero A3), y
- 10 - 70 al 99,7 % en peso de al menos otro compuesto etilénicamente insaturado, que es copolimerizable con los monómeros A1 a A3 (monómero A4),
- en donde las cantidades de monómero A1 a A4 dan el 100 % en peso.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque para la polimerización se usan
- 0,7 al 2,5 % en peso de al menos un monómero A1,
- 15 - 1 al 7 % en peso de al menos un monómero A2 y
- 0,5 al 5 % en peso de al menos un monómero A3 y
- 85,5 al 97,8 % en peso de al menos un monómero A4.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se usa metacrilamida como monómero A1, ácido acrílico y/o ácido metacrílico como monómero A2, acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo como monómero A3 y estireno, acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo y/o hexilacrilato de 2-etilo como monómero A4.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los monómeros A1 a A4 y sus cantidades se seleccionan de modo tal que el polimerizado A obtenido presenta una temperatura de transición vítrea $T_g \geq 10$ y ≤ 100 °C (según la norma ASTM D 3418-82, calculada por DSC).
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como al menos un agente auxiliar de dispersión se usa un emulsionante aniónico.
6. Dispersión de polimerizado acuosa que se obtiene según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Uso de una dispersión de polimerizado acuosa de acuerdo con la reivindicación 6 como aglutinante para sustratos granulados y/o en forma de fibras.
- 30 8. Uso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde como sustrato en forma de fibras se usa un papel solidificado mecánicamente o preligado químicamente.
9. Procedimiento para la preparación de un cuerpo moldeado a partir de sustratos granulados y/o en forma de fibras, caracterizado porque se aplica una dispersión de polimerizado acuosa de acuerdo con la reivindicación 6 o una formulación de aglutinante que la contiene sobre el sustrato granulado y/o en forma de fibras, dado el caso se coloca en el molde el sustrato granulado y/o en forma de fibras tratado con la dispersión de polimerizado acuosa o una formulación de aglutinante que la contiene y luego se somete el sustrato granulado y/o en forma de fibras tratado a una etapa de tratamiento térmico a una temperatura ≥ 50 °C.
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque la cantidad de la dispersión de polimerizado acuosa se selecciona de modo que por 100 g de sustrato granulado y/o en forma de fibras se aplican ≥ 1 g y ≤ 100 g de polimerizado A.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 ó 10, caracterizado porque el sustrato granulado y/o en forma de fibras es papel preligado química o físicamente.
- 45 12. Cuerpo moldeado que se puede obtener según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11.