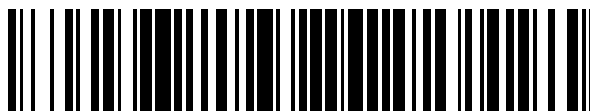


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 535**

51 Int. Cl.:

B01D 39/16 (2006.01)

D06M 15/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2004** **E 04002382 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018** **EP 1457245**

54 Título: **Uso de aglutinantes acuosos en la fabricación de materiales de filtro y materiales de filtro**

30 Prioridad:

11.03.2003 DE 10310882

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

05.02.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**LAUBENDER, MATTHIAS y
GERST, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 698 535 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

Uso de aglutinantes acuosos en la fabricación de materiales de filtro y materiales de filtro

La presente invención se refiere al uso de una dispersión acuosa de polímero, que contiene partículas dispersas de polímero de por lo menos un polimerizado A1, que es obtenible mediante polimerización en emulsión por radicales en presencia de un polimerizado A2, que está constituido por

- 5
- 50 al 99,5 % en peso de por lo menos un ácido mono y/o dicarboxílico con insaturación etilénica,
 - 0,5 al 50 % en peso de al menos un compuesto con insaturación etilénica, que es elegido de entre los ésteres de ácidos monocarboxílicos con insaturación etilénica y los semiésteres y diésteres de ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica con una amina que exhibe por lo menos un grupo hidroxilo,
 - 10 - hasta el 20 % en peso de por lo menos otro monómero
- como aglutinante para la fabricación de materiales de filtro.

La solidificación de productos planos, por ejemplo fieltros de fibra o papeles, o de cuerpos moldeados, como placas de fibra o cartón madera, ocurre frecuentemente por la ruta química usando un aglutinante polimérico. Los aglutinantes poliméricos pueden ser usados entre otros, en forma de una solución acuosa o una dispersión acuosa.

- 15
- A partir del documento EP-A-445 578 se conocen placas de materiales de partícula fina, como por ejemplo fibras de vidrio, en las cuales actúan como aglutinante mezclas de ácidos policarboxílicos de alto peso molecular y alcoholes polivalentes, alcanolaminas o aminas polivalentes.

- 20
- A partir del documento EP-A-583 086 se conocen por ejemplo aglutinantes acuosos para la fabricación de fieltros de fibra, en particular fieltros de fibra de vidrio. Los aglutinantes contienen un ácido policarboxílico con por lo menos dos grupos ácido carboxílico y dado el caso también grupos anhídrido, así como un poliol. Estos aglutinantes requieren un acelerador de reacción que contiene fósforo, para alcanzar una resistencia suficiente del fieltro de fibra de vidrio. De ello se sugiere que puede renunciarse a la presencia de un acelerador de reacción tal, sólo cuando se usa un poliol altamente reactivo. Como polioles altamente reactivos se conocen las β -hidroxialquilamidas.

- 25
- En el documento EP-A 882 074 se describen aglutinantes para cuerpos moldeados, que consisten en un polimerizado obtenido mediante polimerización por radicales, de un anhídrido insaturado o un ácido dicarboxílico insaturado y una alcanolamina. Tales aglutinantes son aplicados entre otros sobre fieltros de fibra, que sirven como materiales de soporte en procesos de recubrimiento.

- 30
- Son objetivo del documento DE-A 19949592 soluciones acuosas de polímero que contienen partículas de polímero disueltas, de por lo menos un polimerizado de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica y ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, así como otros monómeros. Tales soluciones acuosas de polímero son usadas así mismo entre otros como aglutinantes para fieltro de fibra, por ejemplo de celulosa.

- 35
- Pero a partir del documento EP-A 882 074 y el documento DE-A 19949592 no se conoce el uso de tales soluciones acuosas o tales dispersiones acuosas de polímero, como aglutinante para la fabricación de materiales de filtro.

- 40
- Los aglutinantes para materiales de filtro como por ejemplo papeles de filtro o tejidos de filtro tienen que impartir al sustrato entre otros una elevada estabilidad mecánica (resistencia al desgarre, resistencia a la ruptura), en particular después de almacenamiento en clima húmedo y a elevada temperatura. Además, tales aglutinantes tienen que garantizar una elevada resistencia química, por ejemplo por acción de solventes, y en tanto sea posible no debería influir, o hacerlo muy poco, sobre la permeabilidad (tamaño de poro) del material de filtro.

En la fabricación de materiales de filtro, hasta ahora han probado ser desventajosos algunas veces los aglutinantes con una fracción muy alta de grupos ácidos, puesto que con ello los materiales de filtro a base de fibras de celulosa solidificados, algunas veces exhiben una reducida estabilidad, que se expresa entre otros en una reducida resistencia a la ruptura en la prueba de largo plazo o después de almacenamiento a elevada temperatura.

- 45
- Por ello, la presente invención basó su objetivo en remediar las desventajas ilustradas y poner a disposición un aglutinante mejorado para materiales para filtro, el cual se distinga entre otros por una elevada estabilidad mecánica y resistencia química y, en tanto sea posible, no influya en la permeabilidad de los materiales de filtro. Además, la presente invención se extiende también a los materiales de filtro provistos de aglutinantes mejorados.

De acuerdo con ello se encontró el uso de una dispersión acuosa de polímero, que contiene partículas dispersas

de polímero de por lo menos un polimerizado A1, que es obtenible mediante polimerización en emulsión por radicales, en presencia de un polimerizado A2, que está constituido por

- 50 a 99,5 % en peso de por lo menos un ácido mono y/o dicarboxílico con insaturación etilénica,

5 - 0,5 a 50 % en peso de al menos un compuesto con insaturación etilénica, que es elegido de entre los ésteres de ácidos monocarboxílicos con insaturación etilénica y los semiésteres y diésteres de ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica con una amina que exhibe por lo menos un grupo hidroxilo,

- hasta 20 % en peso de por lo menos otro monómero

como aglutinante para la fabricación de materiales de filtro.

10 En la relación con los componentes de monómero del polimerizado A1, alquilo representa a continuación preferiblemente radicales alquilo C₁-C₂₂ de cadena recta o ramificada, en particular radicales alquilo C₁-C₁₂ y de modo particular preferiblemente C₁-C₆, como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, n-hexilo, 2-etilhexilo, n-dodecilo o n-estearilo.

15 Hidroxialquilo representa preferiblemente hidroxialquilo C₁-C₆, en el que los radicales alquilo pueden ser de cadena recta o ramificada, y particularmente representa 2-hidroxietilo, 2- o 3-hidroxi-propilo, 2-metil-2-hidroxi-propilo y 4-hidroxibutilo.

Cicloalquilo representa preferiblemente ciclohexilo C₅-C₇, particularmente ciclopentilo y ciclohexilo.

Arilo representa preferiblemente fenilo o naftilo.

20 El polimerizado A1 representa un polimerizado por radicales en emulsión. Para su preparación pueden usarse todos los monómeros que pueden formar polímeros mediante polimerización por radicales. En general, el polimerizado está constituido por

- 80 al 100 % en peso, preferiblemente del 85 al 99,9 % en peso, referido al peso total de los monómeros para el polimerizado, de al menos un monómero principal con insaturación etilénica así como

- 0 al 20 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 15 % en peso, referido al peso total de los monómeros para el polimerizado, de al menos un comonómero con insaturación etilénica.

25 El monómero principal es elegido preferiblemente de entre

- ésteres de ácidos mono o dicarboxílicos con una insaturación etilénica α,β que exhiben preferiblemente 3 a 6 átomos de C, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico con alcoholes C₁-C₁₂, preferiblemente C₁-C₈. Tales ésteres son particularmente metil-, etil-, n-butil-, isobutil-, tert-butil-, n-pentil-, iso-pentil- y 2-etilhexilacrilato y/o -metacrilato;

30 - compuestos vinil aromáticos, preferiblemente estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno, viniltoluenos;

- vinilésteres de ácidos mono o dicarboxílicos C₁-C₁₈, como vinilacetato, vinilpropionato, vinil-n-butilato, vinillaurato y/o vinilestearato;

- butadieno;

35 - 1-olefinas lineales, 1-olefinas de cadena ramificada u olefinas cíclicas, como por ejemplo eteno, propeno, buteno, isobuteno, penteno, ciclopenteno, hexeno o ciclohexeno. Además, son adecuadas también oligolefinas con enlace doble terminal preparadas con catálisis de metaloceno, como por ejemplo oligopropeno u oligohexeno;

- acrilonitrilo, metacrilonitrilo;

40 - vinil- y alilalquiléteres con 1 a 40 átomos de carbono en el radical alquilo, en los que el radical alquilo puede portar aún otros sustituyentes, como uno o varios grupos hidroxilo, uno o varios grupos amino- o diamino o uno o varios grupos alcoxilato, como por ejemplo metilviniléter, etilviniléter, propilviniléter y 2-etilhexilviniléter, isobutilviniléter, vinilciclohexiléter, vinil-4-hidroxibutiléter, decilviniléter, dodecilviniléter, octadecilviniléter, 2-(diethylamino)etilviniléter, 2-(di-n-butyl-amino)etilviniléter, metildiglicolviniléter

así como los correspondientes aliléteres o mezclas de ellos.

45 Son monómeros principales preferidos de modo particular estireno, metilmetacrilato, n-butilacrilato, etilacrilato, 2-etilhexilacrilato, vinilacetato, eteno y butadieno,

o mezclas de ellos.

El comonomero es elegido preferiblemente de entre

- ácidos mono o dicarboxílicos con insaturación etilénica o sus anhídridos, preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico y/o ácido itacónico;

5 - acrilamidas y acrilamidas sustituidas con alquilo, como por ejemplo acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-tert.-butilacrilamida, N-metilmetacrilamida;

10 - monómeros que tienen grupos sulfo, como por ejemplo ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, sus correspondientes sales alcalinas o de amonio o sus mezclas así como sulfopropilmetacrilato y/o sulfopropilmetacrilato;

15 - hidroxialquil C₁-C₄-ésteres de ácidos mono o dicarboxílicos C₃-C₆, particularmente el ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico, o sus derivados alcoxilados con 2 a 50 mol de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de ellos o ésteres de alcoholes C₁-C₁₈ alcoxilados con 2 a 50 mol de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de ellos, con los ácidos mencionados, como por ejemplo hidroxietilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxipropilmetacrilato, butanodiol-1,4-monoacrilato, etilidiglicolacrilato, metilpoliglicolacrilato (11 EO), ésteres de ácido (met)acrílico de oxalcohol C₁₃/C₁₅ que reaccionó con 3, 5, 7, 10 o 30 mol de óxido de etileno;

- ácidos vinilfosfónicos y sus sales, dimetilésteres de ácido vinilfosfónico y otros monómeros que tienen fósforo;

20 - alquilaminoalquil(met)acrilatos o alquilaminoalquil(met)acrilamidas o sus productos de transformación en cuaternario, como por ejemplo 2-(N,N-dimetilamino)-etil(met)acrilato o cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)-etilmetacrilato, 3-(N,N-dimetil-amino)-propil(met)acrilato, 2-dimetilaminoetil(met)acrilamida, 3-dimetilaminopropil(met)acrilamida, cloruro de 3-trimetilamonio-propil(met)acrilamida;

- alilésteres de ácidos monocarboxílicos C₁-C₃₀;

25 - compuestos de N-vinilo, como N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol, 1-vinil-2-metil-imidazol, 1-vinil-2-metilimidazolina, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-vinilcarbazol y/o N-vinilcaprolactama;

- cloruro de dialildimetilamonio, cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo, acroleína, metacroleína;

30 - monómeros que contienen grupos 1,3-diceto, como por ejemplo acetoacetoxietil(met)acrilato o diacetonaacrilamida, monómeros que contienen grupos urea, como ureidoetil(met)acrilato, ácido acrilamidoglicólico, metiléter de metacrilamidoglicolato;

- monómeros que contienen grupos sililo, como por ejemplo trimetoxisililpropilmetacrilato;

- monómeros que contienen grupos glicidilo, como por ejemplo glicidilmetacrilato

o mezclas de ellos.

35 Son comonomeros preferidos de modo particular hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxibutilacrilato, hidroxietilmetacrilato y mezclas de ellos. Son preferidos de modo muy particular hidroxietilacrilato e hidroxietilmetacrilato, particularmente en cantidades de 2 a 20 % en peso, referidas al total de monómero A1.

40 El polimerizado A2 contiene incorporado de 50 a 99,5 % en peso, preferiblemente de 70 a 99 % en peso de tales elementos estructurales, que se derivan de por lo menos un ácido mono o dicarboxílico con insaturación etilénica. En caso de desearse estos ácidos pueden estar presentes en el polimerizado también en forma parcial o total como una sal. Se prefiere la forma ácida.

Preferiblemente el polimerizado A2 es soluble en agua en más de 10 g/l (a 25 °C).

45 Los ácidos carboxílicos con insaturación etilénica convenientes fueron ya mencionados previamente en relación con el polimerizado A1. Los ácidos carboxílicos preferidos son ácidos monocarboxílicos C₃ a C₁₀ y ácidos carboxílicos C₄ a C₈, particularmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico y/o ácido itacónico. De modo particular se prefieren ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y mezclas de ellos. Evidentemente, en la preparación del polimerizado A2 pueden usarse también, en lugar de los ácidos o junto con los ácidos, sus anhídridos, como anhídrido maleico, anhídrido acrílico o metacrílico.

El polimerizado A2 contiene en forma de copolímero además 0,5 a 50 % en peso, preferiblemente 1 a 30 % en peso de al menos un compuesto con insaturación etilénica, que es elegido de entre los ésteres de ácidos monocarboxílicos con insaturación etilénica y los semiésteres y diésteres de ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica, con por lo menos una amina que tiene grupos hidroxilo.

- 5 El polímero A2 está presente preferiblemente como polímero de peine con cadenas laterales amino unidas de manera covalente.

Como componentes de los ésteres de ácidos monocarboxílicos adecuados están los ácidos monocarboxílicos C₃ a C₁₀ mencionados anteriormente, particularmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y mezclas de ellos.

- 10 Como componentes de los semiésteres y diésteres de ácidos dicarboxílicos adecuados están los ácidos dicarboxílicos C₄ a C₈ mencionados anteriormente, particularmente ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico, ácido itacónico y mezclas de ellos.

- 15 Preferiblemente la amina con por lo menos un grupo hidroxilo es elegida de entre aminas secundarias y terciarias que exhiben al menos un radical alquilo C₆ a C₂₂, alqueno C₆ a C₂₂, arilalquilo C₆ a C₂₂ o arilalqueno C₆ a C₂₂, en los que los grupos alqueno pueden exhibir 1, 2 o 3 enlaces dobles no adyacentes.

- 20 Preferiblemente la amina tiene grupo hidroxialquilo y/o alcoxi. Las aminas alcoxiladas exhiben preferiblemente uno o dos radicales óxido de alqueno con grupos hidroxilo terminales. Preferiblemente los radicales óxido de alqueno exhiben cada uno 1 a 100, preferiblemente cada uno 1 a 50, unidades óxido de alqueno iguales o diferentes, distribuidas de manera aleatoria o en forma de bloques. Los óxidos de alqueno preferidos son óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno. De modo particular se prefiere óxido de etileno.

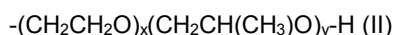
Preferiblemente el polimerizado A2 contiene incorporado un compuesto insaturado a base de un componente de amina, que contiene al menos una amina de la fórmula general (I)



en la que

- 25 R^c representa alquilo C₆ a C₂₂, alqueno C₆ a C₂₂, arilalquilo C₆ a C₂₂ o arilalqueno C₆ a C₂₂, en los que el radical alqueno puede exhibir 1, 2 o 3 enlaces dobles no adyacentes,

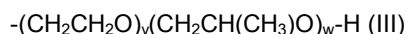
R^a representa hidroxialquilo C₁-C₆ o un radical de la fórmula II



en la que

- 30 en la fórmula II el orden de las unidades de óxido de alqueno es cualquiera y x y y independientemente uno de otro representan un número entero de 0 a 100, preferiblemente 0 a 50, en el que la suma de x y y es mayor a 1,

- 35 R^b representa hidrógeno, alquilo C₁ a C₂₂, hidroxialquilo C₁-C₆, alqueno C₆ a C₂₂, arilalquilo-C₆-C₂₂, arilalqueno-C₆-C₂₂ o cicloalquilo C₅ a C₈, en los que el radical alqueno puede exhibir 1, 2 o 3 enlaces dobles no adyacentes, o R^b representa un radical de la fórmula III



en la que

en la fórmula III el orden de las unidades de óxido de alqueno es cualquiera y v y w representan independientemente uno de otro un número entero de 0 a 100, preferiblemente 0 a 50.

- 40 Preferiblemente R^c representa alquilo C₈ a C₂₀ o alqueno C₈ a C₂₀, en los que el radical alqueno puede exhibir 1, 2 o 3 enlaces dobles no adyacentes. Preferiblemente R^c representa el radical hidrocarburo de un ácido graso saturado o mono o poliinsaturado. Los radicales R^c preferidos son por ejemplo n-octilo, etilhexilo, undecilo, laurilo, tridecilo, miristilo, pentadecilo, palmitilo, margarinilo, estearilo, palmitoleinilo, oleilo y linolilo.

- 45 De modo particular, preferiblemente el componente de amina es una amina grasa alcoxilada o una mezcla de aminas grasas alcoxiladas. De modo particular se prefieren los etoxilatos. Particularmente se usan etoxilatos de aminas a base de ácidos grasos de ocurrencia natural, como por ejemplo amina grasa de sebo, que contiene predominantemente alquilaminas C₁₄, C₁₆ y C₁₈ saturadas e insaturadas o aminas de coco que contienen alquil

aminas C₆-C₂₂, preferiblemente C₁₂-C₁₄ saturadas, mono y diinsaturadas. Para la alcoxilación son mezclas de aminas adecuadas por ejemplo diferentes marcas Armeen® de la compañía Akzo o marcas Noram® de la compañía Ceca.

5 Son aminas alcoxiladas adecuadas, comercialmente disponibles por ejemplo las marcas Noramox® de la compañía Ceca, preferiblemente oleilaminas etoxiladas, como Noramox® 05 (5 unidades de EO), así como los productos distribuidos bajo la marca Lutensol®FA de la compañía BASF AG.

10 La copolimerización de los ésteres, semiésteres y diésteres mencionados previamente provoca en general una sobresaliente estabilización de las dispersiones de polímero que van a ser usadas de acuerdo con la invención. Estas retienen de manera confiable su estabilidad coloidal de la partícula de látex, mediante dilución con agua o electrolitos diluidos o soluciones de tensioactivo.

15 La esterificación para la preparación de los ésteres, semiésteres y diésteres descritos anteriormente ocurre de acuerdo con procedimientos corrientes conocidos por los expertos. Para la preparación de ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados pueden usarse los ácidos libres o derivados adecuados, como anhídridos, halogenuros, por ejemplo cloruros y alquil (C₁ a C₄) ésteres. La preparación de semiésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados ocurre preferiblemente partiendo de los correspondientes anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Preferiblemente la reacción ocurre en presencia de un catalizador, como por ejemplo un dialquiltitanato o un ácido, como ácido sulfúrico, ácido toluenosulfónico o ácido metanosulfónico. La transformación ocurre en general a temperaturas de reacción de 60 a 200 °C. De acuerdo con una forma adecuada de realización, la reacción ocurre en presencia de un gas inerte, como nitrógeno. El agua formada en la reacción puede ser eliminada de la mezcla de reacción, mediante medidas adecuadas, como separación por destilación. En caso de desearse, la reacción puede ocurrir en presencia de inhibidores corrientes de polimerización. La reacción de esterificación puede ser ejecutada de manera esencialmente completa o solo hasta un rendimiento parcial. En caso de desearse, puede usarse un exceso de uno de los componentes de éster, preferiblemente la amina que tiene grupos hidroxilo. La fracción de la formación de éster puede ser determinada por medio de espectroscopía infrarroja.

20 De acuerdo con una forma preferida de realización, la preparación de los ésteres, semiésteres o diésteres insaturados y su reacción adicional hasta los polimerizados A2 usados de acuerdo con la invención, ocurre sin aislamiento intermedio de los ésteres y preferiblemente sucesivamente en el mismo recipiente de reacción.

30 Preferiblemente, para la preparación de los polimerizados A2 se usa un producto de reacción de un anhídrido dicarboxílico, preferiblemente anhídrido maleico, y una de las aminas que tienen grupo hidroxilo, descritas anteriormente.

35 Aparte de los componentes de ácido carboxílico, así como ésteres, semiésteres y/ o diésteres, el polimerizado A2 puede contener copolimerizado aún 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0,1 a 10 % en peso de otros monómeros. Son monómeros convenientes los monómeros mencionados en la relación con el polimerizado A1, en los que se prefieren de modo particular compuestos vinilaromáticos, como estireno, olefinas, por ejemplo etileno, o (met)acrilatos como metil(met)acrilato, etil (met)acrilato, n-butil(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato y mezclas de ellos.

40 La preparación de los polimerizados A2 ocurre preferiblemente mediante polimerización por radicales en ausencia de solvente o en solución. Son solventes adecuados para la polimerización en solvente por ejemplo agua, solventes orgánicos miscibles con agua, como alcoholes y cetonas, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, acetona, metiletilcetona etc., y mezclas de ellos. Son iniciadores de polimerización adecuados por ejemplo peróxidos, hidroperóxidos, peroxodisulfatos, percarbonatos, peroésteres, peróxido de hidrógeno y compuestos azo, como como se describen en más detalle a continuación para la preparación de las dispersiones de polímero. Los polimerizados A2 pueden ser preparados, en caso de desearse, en forma separada y ser aislados y/o purificados de acuerdo con procedimientos corrientes. Preferiblemente, los polimerizados A2 son preparados inmediatamente antes de la preparación de las dispersiones de polímero que van a ser usadas de acuerdo con la invención, y usados sin aislamiento intermedio para la polimerización en dispersión.

50 La preparación de los polimerizados A2 puede ocurrir de manera ventajosa también mediante reacción análoga de polímeros. Para ello puede reaccionar un polimerizado, que contiene incorporado 80 a 100 % en peso de por lo menos un ácido mono y/o dicarboxílico con insaturación etilénica así como 0 a 20 % en peso de los otros polímeros mencionados anteriormente, con por lo menos una amina que tiene grupo hidroxilo.

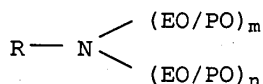
55 Son ácidos mono y dicarboxílicos con insaturación etilénica adecuados los mencionados anteriormente como componentes de los polimerizados A1 y A2. Son aminas adecuadas, que exhiben al menos un grupo hidroxilo, así mismo las mencionadas anteriormente. Los ácidos pueden estar presentes en el polimerizado usado para la reacción análoga de polímero, en caso de desearse parcialmente o completamente en forma de un derivado,

preferiblemente un alquil C₁ a C₆ éster.

5 La preparación de los polimerizados A2 mediante reacción análoga de polímero ocurre preferiblemente en un solvente no acuoso adecuado o en ausencia de solvente. En la reacción en ausencia de solvente, dado el caso puede usarse en exceso el componente de amina, para que sirva como solvente. Se prefieren solventes que con agua forman un azeótropo y con ello hacen posible una fácil eliminación del agua formada en la reacción. Preferiblemente, la reacción ocurre en presencia de un catalizador de esterificación, como se describió previamente. La temperatura de reacción está preferiblemente en un intervalo de 100 a 200 °C. El agua formada en la reacción puede ser eliminada mediante medidas adecuadas, como por ejemplo separación por destilación.

10 La relación en peso de polimerizado A1 a polimerizado A2, sobre base seca, está preferiblemente en el intervalo de 9:1 a 1:9, particularmente 3:1 a 1:3.

15 Aparte de los polimerizados A1 y A2, los látex de acuerdo con la invención pueden contener aún 0 a 50 % en peso, preferiblemente 0,1 a 40 % en peso, referido al polimerizado A2, de por lo menos una alquilamina con actividad superficial, alcoxilada, preferiblemente etoxilada o propoxilada. Las alquilaminas preferidas son las alquilaminas de la fórmula R^cNR^aR^b, como se definió anteriormente, que también están contenidas en el polimerizado A2, en las que se prefieren particularmente alquilaminas de la fórmula

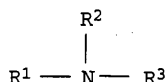


en la cual R representa un radical alquilo, alquenilo o alquilvinilo con por lo menos 6 átomos de carbono y m y n son independientemente uno de otro ≥ 1. Los radicales R preferidos exhiben 8 a 22 átomos de carbono.

20 Las alquilaminas alcoxiladas presentes en el polimerizado A2 y los agentes de entrecruzamiento de alquilamina adicionales pueden ser compuestos iguales o diferentes.

25 En caso de desearse, la dispersión de polímero que va a ser usada de acuerdo con la invención puede contener aún otros agentes de entrecruzamiento, por ejemplo un agente de entrecruzamiento de amina o de amida con por lo menos dos grupos hidroxilo. Los agentes de entrecruzamiento adecuados son particularmente las alcanolaminas divulgadas en el documento DE-A 197 29 161, al cual se hace aquí referencia para la divulgación de la presente invención.

Como agentes de entrecruzamiento son adecuadas más preferiblemente β-hidroxi alquilaminas de la fórmula



en la que R¹ representa un átomo de H, un grupo alquilo C₁ a C₁₀, un grupo hidroxialquilo C₁ a C₁₀ o un radical de la fórmula IV



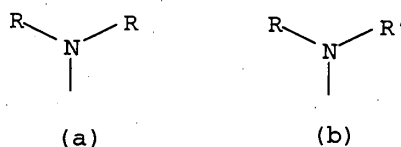
en la que

en la fórmula IV el orden de las unidades de óxido de alquileo es cualquiera y x y y representan independientemente uno de otro un número entero de 0 a 100, en la que la suma de x y y es > 1 y R² y R³ representan independientemente uno de otro un grupo hidroxilo alquilo C₁ a C₁₀.

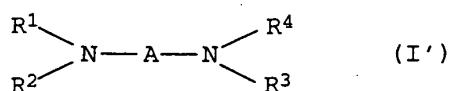
35 De modo particular preferiblemente R² y R³ representan independientemente uno de otro un grupo hidroxialquilo C₂ a C₅ y R¹ representa un átomo de H, un grupo alquilo C₁ a C₅ o un grupo hidroxialquilo C₂ a C₅.

De modo particular se prefieren dietanolamina, trietanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, metildietanolamina, butildietanolamina y metildiisopropanolamina, particularmente trietanolamina.

40 Otras β-hidroxi alquilaminas preferidas son las aminas divulgadas como componente A en el documento DE-A 196 21 573, al cual se hace aquí referencia para la divulgación de la presente invención. Entre ellas se cuentan preferiblemente compuestos alifáticos lineales o ramificados, que exhiben por molécula por lo menos dos grupos funcionales amino del tipo (a) o (b)



en las que R representa hidroxialquilo y R' representa alquilo, preferiblemente un compuesto de la fórmula I'



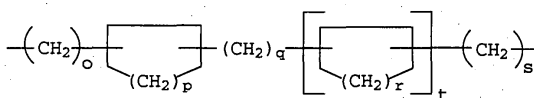
en la que

- 5 A representa alquileno C₂-C₁₈, que dado el caso está sustituido por uno o varios grupos que son elegidos independientemente uno de otro de entre alquilo, hidroxialquilo, cicloalquilo, OH y NR⁶R⁷, en la que R⁶ y R⁷ independientemente uno de otro representan H, hidroxialquilo o alquilo,

- 10 y que dado el caso está interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o grupos NR⁵, en la que R⁵ representa H, hidroxialquilo, (CH₂)_nNR⁶R⁷, en la que n representa 2 a 5 y R⁶ y R⁷ poseen los significados indicados anteriormente, o alquilo, el cual por su lado puede estar interrumpido por uno o varios grupos NR⁵, en la que R⁵ posee los significados indicados anteriormente, y/o puede estar sustituido por uno o varios grupos NR⁶R⁷, en la que

R⁶ y R⁷ poseen los significados indicados anteriormente;

o A representa un radical de la fórmula:



15

en la que

o, q y s independientemente uno de otro representan 0 o un número entero de 1 a 6,

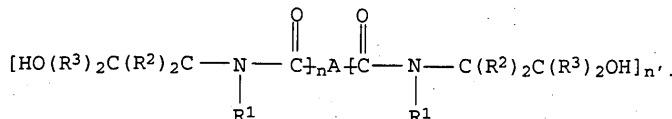
p y r independientemente uno de otro representan 1 o 2 y t representa 0, 1 o 2,

en la que los radicales cicloalifáticos pueden estar sustituidos también por 1, 2 o 3 radicales alquilo y

- 20 R¹, R² y R³ y R⁴ representan independientemente uno de otro H, hidroxialquilo, alquilo cicloalquilo.

Las β-hidroxialquilaminas preferidas con funcionalidades superiores son particularmente aminas etoxiladas por lo menos dos veces, con un peso molar inferior a 1.000 g/mol, como por ejemplo dietanolamina, trietanolamina y dietilentriamina etoxilada, preferiblemente dietilentriamina etoxilada estequiométricamente, es decir dietilentriamina, en la que todos los átomos de hidrógeno de NH están etoxilados en promedio una vez.

- 25 Son agentes de entrecruzamiento bien adecuados adicionales también las β-hidroxialquilamidas, preferiblemente las β-hidroxialquilamidas mencionadas en el documento US-A-5 143 582, de la fórmula



- 30 De modo particular se prefieren las β-hidroxialquilamidas de la fórmula anterior, en la cual R¹ es hidrógeno, un grupo alquilo de cadena corta o HO(R³)₂C(R²)₂C-, n y n' son en cada caso 1, -A- es un grupo -(CH₂)_m, m es 0 a 8, preferiblemente 2 a 8, R² es en cada caso hidrógeno, y uno de los grupos R³ es en cada caso hidrógeno y el otro es hidrógeno o alquilo C₁-C₅. De modo particular se prefiere bis[N,N-di(2-hidroxietil)]adipamida.

La adición del agente de entrecruzamiento causa en general un mejor curado de las composiciones que van a ser

usadas de acuerdo con la invención para una temperatura dada de curado o un curado a menor temperatura, para un tiempo de curado dado previamente. La fracción en peso del agente de entrecruzamiento, respecto a la suma de polimerizado A1 y A2 es de 0 a 50 % en peso, preferiblemente 0,1 a 30 % en peso.

5 Además, puede añadirse un acelerador de reacción a las dispersiones de polímero que van a ser usadas de acuerdo con la invención. Al respecto, se prefieren compuestos que tienen fósforo, particularmente ácido hipofosforoso así como sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos o tetrafluoroboratos alcalinos. También pueden añadirse como aceleradores de reacción sales de Mn(II), Ca(II), Zn(II), Al (III), Sb(III) o Ti(IV) o ácidos fuertes, como ácido para-toluenosulfónico, ácido tricloroacético y ácido clorosulfónico. La relación en peso del
10 acelerador de reacción, respecto a la suma de polimerizados A1 y A2 es de 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente 0,1 a 2 % en peso.

Son composiciones preferidas de modo particular, de las dispersiones de polímero que van a ser usadas de acuerdo con la invención

70 a 45 % en peso de polimerizado A1,

25 a 55 % en peso de polimerizado A2 y dado el caso

15 0 a 10 % en peso de alquilamina alcoxilada con actividad superficial,

0 a 30 % en peso de agente de entrecruzamiento que tienen grupos hidroxilo,

0 a 5 % en peso de acelerador de reacción.

La fabricación de la dispersión de polímero que va a ser usada de acuerdo con la invención ocurre preferiblemente mediante polimerización acuosa en emulsión, en la que es posible una forma de operar en lote, una semicontinua
20 o una continua. Se prueba como ventajoso que puede dosificarse al recipiente de reacción el polimerizado A2 junto con los monómeros del polimerizado A1, en forma de una adición en emulsión. En caso de desearse, pueden agregarse al recipiente de reacción los monómeros que forman el polimerizado A1 y el polimerizado A2, parcial o completamente mediante dos o más adiciones separadas y dado el caso sin mezcla íntima mediante adiciones
25 conjuntas o dado el caso varias adiciones separadas. Los monómeros pueden ser añadidos al recipiente de reacción tanto en forma de emulsión previa como también en forma no emulsionada. De acuerdo con una forma preferida de realización se añade al recipiente de reacción al menos una parte del polimerizado A2 junto con al menos un componente de monómero de A1. Al respecto, en general de manera ventajosa se obtienen dispersiones acuosas de polímero que exhiben una viscosidad más baja, comparada con las dispersiones corrientes. El polimerizado A2 puede ser usado parcial o completamente como carga del reactor y ser añadido en cantidades
30 parciales también después del final de la reacción. El uso de una cantidad definida de un látex semilla, como carga de reactor es ventajoso para las dispersiones de polímero que van a ser usadas de acuerdo con la invención, para el ajuste focalizado de una distribución de tamaño de partícula. Al respecto, puede encontrar uso 0 a 25 % en peso, preferiblemente 0,1 a 10 % en peso, referido al polimerizado A1, de un látex semilla adecuado.

La fabricación de la dispersión de polímero ocurre por regla general en agua como medio de dispersión. Sin embargo pueden estar presentes también solventes orgánicos miscibles en agua, como alcoholes y cetonas, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, acetona o metiletilcetona, hasta una fracción de aproximadamente 30 % en volumen.

El polimerizado A1 es fabricado por consiguiente mediante polimerización acuosa en emulsión, en presencia del polimerizado A2 y, en tanto esté presente, preferiblemente en presencia de una amina con actividad superficial,
40 como se describió anteriormente.

Pueden añadirse emulsificantes a las dispersiones que van a ser usadas.

Preferiblemente, a las dispersiones que van a ser usadas de acuerdo con la invención no se añaden emulsificantes adicionales.

La polimerización es ejecutada preferiblemente en presencia de compuestos que forman radicales (iniciadores). De estos compuestos se requiere preferiblemente 0,05 a 10, de modo particular preferiblemente 0,2 a 5 % en peso,
45 referido a los monómeros usados en la polimerización.

Son iniciadores de polimerización adecuados por ejemplo peróxidos, hidroperóxidos, peroxodisulfatos, percarbonatos, peroóxidos, peróxido de hidrógeno y compuestos azo. Son ejemplos de iniciadores, que pueden ser solubles en agua o también insolubles en agua, peróxido de hidrógeno, peróxido de dibenzoilo, dicitclohexilperoxidicarbonato, peróxido de dilauroilo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de di-tert.-butilo,
50 peróxido de acetilacetona, hidroperóxido de tert.-butilo, hidroperóxido de cumeno, tert.-butilperneodecanoato, tert.-

amilperpivalato, tert.-butilperpivalato, tert.-butilperneohehexanoato, tert.-butilper-2-etilhexanoato, tert.-butilperbenzoato, peroxidisulfato de litio, sodio, potasio y amonio, azodiisobutironitrilo, diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), 2-(carbamoilazo)isobutironitrilo y ácido 4,4-azobis(4-cianovaleriánico). También pueden usarse como iniciadores de polimerización los sistemas de iniciador redox conocidos como por ejemplo H₂O₂/ácido ascórbico o hidroperóxido de t-butilo/hidroximetanosulfato de sodio.

Los iniciadores pueden ser usados solos o en mezcla mutua, por ejemplo mezclas de peróxido de hidrógeno y peroxidisulfato de sodio. Para la polimerización en medio acuoso se usan preferiblemente iniciadores solubles en agua.

Para preparar polimerizados con bajo promedio de peso molecular, frecuentemente es conveniente ejecutar la copolimerización en presencia de reguladores. Para ello pueden usarse los reguladores corrientes, como por ejemplo compuestos orgánicos que tienen grupos SH, como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol, ácido mercaptoacético, tert.-butilmercaptano, n-octilmercaptano, n-dodecilmercaptano y tert.-dodecilmercaptano, sales de hidroxilamonio como hidroxilamoniosulfato, ácido fórmico, bisulfito de sodio o isopropanol. Los reguladores de polimerización son usados en general en cantidades de 0,05 a 5 % en peso, referidas a los monómeros.

Para preparar copolimerizados de alto peso molecular, frecuentemente es conveniente, trabajar en la polimerización en presencia de agentes de entrecruzamiento. Tales agentes de entrecruzamiento son compuestos con dos o más grupos con insaturación etilénica, como por ejemplo diacrilatos o dimetacrilatos de alcoholes saturados por lo menos divalentes, como por ejemplo etilenglicoldiacrilato, etilenglicoldimetacrilato, 1,2-propilenglicoldiacrilato, 1,2-propilenglicoldimetacrilato, butanodiol-1,4-diacrilato, butanodiol-1,4-dimetacrilato, hexanodioldiacrilato, hexanodioldimetacrilato, neopentilglicoldiacrilato, neopentilglicoldimetacrilato, 3-metilpentanodioldiacrilato y 3-metilpentanodioldimetacrilato. También pueden usarse como agentes de entrecruzamiento ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico con alcoholes con más de 2 grupos OH, por ejemplo trimetilolpropanotriacrilato o trimetilolpropanotrimetacrilato. Otra clase de agentes de entrecruzamiento son los diacrilatos o dimetacrilatos de polietilenglicoles o polipropilenglicoles con pesos moleculares de en cada caso 200 a 9.000.

Aparte de los homopolimerizados de óxido de etileno u óxido de propileno, pueden usarse también copolimerizados de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno o copolimerizados de óxido de etileno y óxido de propileno, que contienen distribuidas de manera aleatoria las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno. También son adecuados para la preparación del agente de entrecruzamiento los oligómeros de óxido de etileno u óxido de propileno, por ejemplo dietilenglicoldiacrilato, dietilenglicoldimetacrilato, trietilenglicoldiacrilato, trietilenglicoldimetacrilato, tetraetilenglicoldiacrilato y/o tetraetilenglicoldimetacrilato.

Como agentes de entrecruzamiento son adecuados además vinilacrilato, vinilmetacrilato, vinilitaconato, divinilester de ácido adípico, butandioldiviniléter, trimetilolpropanotriviniléter, alilacrilato, alilmetacrilato, pentaeritritoltrialiléter, trialilsacarosa, pentaalilsacarosa, pentaalilsucrosa, metilenbis(met)acrilamida, diviniletlen urea, divinilpropilenurea, divinilbencenol, divinildioxano, trialilcianurato, tetraalilsilano, tetravinilsilano y bis- o poliacrilsiloxano (por ejemplo Tegomere® de la compañía Th. Goldschmidt AG). Los agentes de entrecruzamiento son usados preferiblemente en cantidades de 10 ppm a 5 % en peso, referidas a los monómeros que van a ser polimerizados.

Como aceleradores de entrecruzamiento pueden usarse entre otros compuestos que contienen fósforo, particularmente ácidos fosforoso e hipofosforoso y sus sales.

Adicionalmente a los componentes mencionados, en las dispersiones acuosas de polímero pueden estar presentes aditivos corrientes, dependiendo del propósito de aplicación.

Los componentes adicionales dado el caso presentes en la dispersión acuosa de polímeros son añadidos corrientemente al final de la polimerización en emulsión.

Para la modificación de diferentes rasgos de propiedades, las dispersiones acuosas de polímero que van a ser usadas de acuerdo con la invención pueden ser mezcladas también con una o varias otras dispersiones de polímero, soluciones de polímero o polvos de polímero.

Además, para la modificación es posible la mezcla de otros componentes de mezcla, entre otros de componentes orgánicos como por ejemplo componentes con grupo funcional epoxi, resinas de formaldehído, componentes con grupos con isocianato o grupos uretano, compuestos de mono o disilano o siloxano con grupo funcional amino, carboxi o hidroxilo, u otros compuestos de hidrocarburos sustituidos o no sustituidos.

Además, a las dispersiones acuosas de polímero pueden agregarse adicionalmente también componentes inorgánicos (materiales de relleno, aditivos de reología, promotores de adherencia, aceleradores de entrecruzamiento, etc.). Son ejemplos de mencionar los pigmentos, materiales de relleno, sales, óxidos.

Las dispersiones de polímero que van a ser usadas de acuerdo con la invención pueden, de acuerdo con el requerimiento, contener también simultáneamente varios de los componentes de mezcla mencionados anteriormente.

5 Además, las dispersiones acuosas de polímero pueden contener adiciones corrientes, dependiendo del propósito de aplicación. Por ejemplo pueden contener bactericidas o fungicidas. Además, pueden contener agentes que dan carácter hidrófobo, para aumentar la resistencia al agua de las superficies tratadas. Son agentes adecuados que dan carácter hidrófobo las dispersiones de parafina o siliconas corrientes. Además, las composiciones pueden contener humectantes, espesantes, agentes plastificantes, agentes de retención, pigmentos materiales de relleno. La incorporación con mezcla de estos materiales de relleno puede ocurrir también mediante calentamiento por inducción, lo cual facilita el curado.

10 Además, para un entrecruzamiento más rápido a bajas temperaturas, puede recomendarse añadir también determinados compuestos de epóxido, por ejemplo glicidiléteres di o trifuncionales como bisfenol-A-diglicidiléter o butandioldiglicidiléter, por consiguiente sobre todo glicidiléteres alifáticos y aromáticos. Otros compuestos adecuados de epóxido son compuestos cicloalifáticos de glicidilo, compuestos heterocíclicos de glicidilo y resinas cicloalifáticas de epóxido.

Finalmente, las dispersiones acuosas de polímero pueden contener agentes ignífugos, como por ejemplo silicatos de aluminio, hidróxidos de aluminio, boratos y/o fosfatos.

20 Frecuentemente las dispersiones acuosas de polímero contienen también reactivos de acoplamiento, como alcoxisilanos, por ejemplo 3-aminopropiltriethoxisilano, aceites solubles o que pueden formar emulsión, como lubricantes y agentes para ligar polvo, así como agentes auxiliares de humectación.

Las dispersiones acuosas de polímero pueden ser usadas también en mezcla con otros aglutinantes, como por ejemplo resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído o resinas de fenol-formaldehído, así como con resinas de epóxido.

25 Las dispersiones acuosas de polímero están libres de formaldehído. Libre de formaldehído significa que las composiciones de acuerdo con la invención no contienen cantidades esenciales de formaldehído y también por secado y/o curado no liberan cantidades esenciales de formaldehído. En general, las composiciones contienen < 100 ppm de formaldehído.

30 Antes de la aplicación, las dispersiones acuosas de polímero libres de formaldehído están esencialmente no entrecruzadas y por ello son termoplásticas. Sin embargo, si es necesario puede ajustarse un bajo grado de entrecruzamiento del polimerizado A1, por ejemplo mediante uso de monómeros con dos o más grupos polimerizables.

35 Las dispersiones acuosas que van a ser usadas de acuerdo con la invención consisten esencialmente en partículas de A1 finas de polimerizado en emulsión y una fase acuosa, que contiene el polimerizado A2 así como dado el caso amina añadida por separado o que no reaccionó en la esterificación, así como dado el caso otros aditivos solubles en agua, por ejemplo agente de entrecruzamiento.

Al respecto, en la fase acuosa puede ocurrir la formación de superestructuras, como por ejemplo de fases de liotropos formadas por agregados laminares o esféricas.

40 La composición de monómero es elegida en general de modo que para el polimerizado A1 resulta una temperatura Tg de transición vítrea en el intervalo de -60 °C a +150 °C. La temperatura Tg de transición vítrea de los polimerizados puede ser determinada de manera conocida por ejemplo por medio de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). La Tg puede ser calculada aproximadamente también por medio de la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1,3, página 123 (1956) es válido que: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, en la que x_n representa la fracción de masa (% en peso/100) del monómero n, y T_{gn} es la temperatura de transición vítrea en Kelvin del homopolímero del monómero n. En Polymer Handbook 3ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1989) se citan valores de Tg para homopolimerizados. Para el procesamiento adicional hasta materiales de filtro, la temperatura de transición vítrea está preferiblemente en un intervalo de -50 a +90 °C.

45 Las dispersiones acuosas de polímero que van a ser usadas de acuerdo con el representan látex estables de partícula fina. El promedio ponderado de tamaño de partícula de las partículas de látex es de aproximadamente 10 a 1 500 nm, preferiblemente 20 a 1 000 nm, de modo particular preferiblemente 30 a 500 nm, medido con ayuda de la ultracentrífuga analítica (AUZ).

Las dispersiones acuosas de polímero que van a ser usadas de acuerdo con la invención puede ser diluidas de manera ilimitada con agua o con soluciones diluidas de sal o tensioactivo, sin que ocurra una coagulación de la

partícula de látex. Tienen un contenido de fracciones no volátiles (contenido de sólidos) en el intervalo de aproximadamente 20 a 75 % en peso, preferiblemente 25 a 65 % en peso. La viscosidad (para un contenido de sólidos de 40 % en peso) está en general en un intervalo de aproximadamente 10 a 4 000 mPas, medido con un viscosímetro de rotación de acuerdo con DIN 53019 a 23 °C y una velocidad de corte de 250 s⁻¹.

5 Las dispersiones acuosas de polímero que van a ser usadas de acuerdo con la invención pueden ser añadidas también después de la dilución previa con agua, al material de filtro. Además, puede ser ventajoso aplicar las dispersiones acuosas de polímero en mezcla con solventes compatibles con el agua como por ejemplo alcoholes, particularmente metanol, etanol o similares. Las dispersiones acuosas de polímero exhiben particularmente una buena compatibilidad frente a estos solventes. Sin embargo, la aplicación de fase acuosa representa otra ventaja
10 de las dispersiones de aglutinante de acuerdo con la invención, frente a sistemas que tienen solvente.

Las dispersiones acuosas de polímero descritas son usadas como aglutinantes de acuerdo con la invención para la fabricación de materiales de filtro, particularmente de papeles de filtro o tejidos de filtro. Los materiales de tejido pueden ser por ejemplo celulosa, algodón, poliéster, poliamida, PE, PP, fieltro de vidrio, lana de vidrio. Al respecto, se recomienda ajustar las dispersiones acuosas de polímero antes de la aplicación sobre el correspondiente papel
15 o tejido, mediante adición de diferentes bases orgánicas o inorgánicas, a un valor de pH de 2 a 8, particularmente de 3,0 a 6,5. Son bases adecuadas entre otras trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina, hidroxialquilaminas, amoníaco, aminas orgánicas mono- o polifuncionales, alcoholatos así como compuestos metálicos de alquilo, pero también bases inorgánicas como por ejemplo soda cáustica o hidróxido de potasio. Mediante el ajuste del valor de pH al intervalo de valores indicado se reduce la disminución de la resistencia a la
20 ruptura, después de almacenamiento o carga térmica y con ello se alcanza una elevada estabilidad al calor.

La aplicación de las dispersiones de polímero que van a ser usadas de acuerdo con la invención, sobre los materiales de filtro, por consiguiente entre otros sobre papel de filtro o tejidos de filtro, ocurre preferiblemente después del denominado procedimiento de empapamiento o mediante aspersion. Al respecto, las dispersiones acuosas de polímero son aplicadas sobre los materiales de filtro, mediante encolado. Después del encolado de los
25 materiales de fieltro con la dispersión acuosa de polímero, se recomienda templar, es decir curar, estos aún por 0,1 a 60 minutos, particularmente 1 a 60 minutos a temperaturas de 100 a 250 °C, particularmente de 110 a 220 °C.

El uso de acuerdo con la invención de las dispersiones acuosas de polímero, como aglutinante para materiales de filtro tiene como consecuencia que los materiales de filtro tratados, exhiben entre otros una elevada estabilidad mecánica (elevada resistencia al desgarre y a la ruptura), particularmente después de almacenamiento en clima húmedo y a elevada temperatura. Además, el uso de acuerdo con la invención de los aglutinantes acuosos, causa que los materiales de filtro obtenidos se caractericen entre otros por una elevada resistencia química, por ejemplo frente a solventes, sin que al respecto influya en la permeabilidad (tamaño de poro) del material de filtro. Mediante el uso de las dispersiones acuosas de polímeros se observa también que éstas imparten a los materiales de filtro ya después del secado, una elevada resistencia (resistencia al desgarre en seco), en el que sin embargo los
35 materiales de filtro se someten también después del secado por debajo de la temperatura de curado de las dispersiones acuosas de polímero, aún bien a un moldeo mediante pliegues, dobleces o arrugas. Después del subsiguiente curado térmico (templado) las dispersiones de polímero imparten a los materiales de filtro de acuerdo con la invención obtenidos así mismo mediante ello, esencialmente papeles de filtro o tejidos de filtro, una elevada
40 estabilidad al moldeo. Esta propiedad hace posible la fabricación de productos semiterminados y con ello la separación del proceso de fabricación en etapas de producción desacopladas individualmente una de otra.

Ejemplos

I. Fabricación de una dispersión de polímero que va a ser usada de acuerdo con la invención

Ejemplo 0 (fabricación del polimerizado A2 que tiene grupos carboxilo)

45 En un reactor a presión con agitador de ancla se colocaron previamente 0,55 kg de agua totalmente desmineralizada, 0,36 kg de anhídrido maleico así como 0,91 kg una solución acuosa al 40 % en peso de una oleilamina etoxilada (promedio de grado de etoxilación = 12, por ejemplo Lutensol FA marca de la compañía BASF AG). Bajo atmósfera de nitrógeno se calentó a 125 °C. Después de alcanzar esta temperatura se dosificaron de manera homogénea en un periodo de 4 h la adición 1, consistente en 0,75 kg de agua totalmente desmineralizada
50 y 1,00 kg de ácido acrílico así como en un periodo de 5 h la adición 2, consistente en 0,22 kg de agua totalmente desmineralizada y 0,12 kg de H₂O₂ (al 30 % en peso). Después de terminar la adición 1 se añadieron otros 0,11 kg de agua totalmente desmineralizada. Una vez terminada la reacción, se enfrió a temperatura ambiente. La solución acuosa de polimerizado así obtenida tenía un contenido de sólidos de 43,0 %, un valor de pH de 1,7 y una viscosidad de 450 mPas. El valor K (determinación de valor K y Fikentscher) era de 13,3.

55 La fracción no volátil (FG = contenido de sólidos) fue determinada en una cámara de secado con circulación de

aire, a partir de la pérdida de peso de una muestra de 1 g, que se secó por dos horas a 120 °C.

La viscosidad de las expresiones fue determinada en un Rheomat de la compañía Physica a una velocidad de corte de 250 s⁻¹ de acuerdo con DIN 53019 a 23 °C. El valor K fue determinado de acuerdo con DIN 53276 y Fikentscher.

- 5 El valor de pH fue determinado con un medidor de pH manual de laboratorio, de la compañía Schott.

Ejemplo 1 (B1)

10 En un recipiente de vidrio de 4 l con agitador de ancla (120 rpm) se colocaron previamente 372 g de agua y 10 % en peso de una adición 4 y se calentó a 85 °C. Después de 2 min se dosificaron separadamente en espacio a esta temperatura una adición 3 en un periodo de 3 h y la cantidad residual de la adición 4 en un periodo de 3,5 h. A continuación se realizó polimerización adicional por 30 min a esta temperatura y se enfrió la mezcla de reacción. La dispersión de polímero así obtenida contenía 50,3 % en peso de fracción no volátil y tenía un valor de pH de 2,1. La viscosidad de la dispersión de polímero obtenida era de 982 mPas (250 s⁻¹). A continuación se agregaron 314 g de una solución acuosa (50 % en peso) de 2,2',2"-nitrilo-trietanol. El valor de pH de la mezcla se ajusta con solución acuosa de NH₃, a pH = 6,0.

- 15 Adición 3:

1.308 g de polímero que tiene grupos carboxilo, del Ejemplo 0 (al 43 % en peso)

525 g de estireno

188 g de metilmetacrilato

38 g de 2-hidroxietilacrilato

- 20 Adición 4:

1.003 g de agua totalmente desmineralizada

7,5 g de peroxodisulfato de sodio

25 Se fabricaron los Ejemplos 2 a 4 de manera análoga al Ejemplo 1 con las combinaciones indicadas de polímero/monómero, es decir se polimerizó dentro el copolímero indicado, en presencia de polímeros A2 que tienen grupos carboxilo del Ejemplo 0 (Tabla I)

Tabla I

Copolímero	A2 [pphm]	Tg (calc.) [°C]	FG [%]	Viscosidad [mPas, 250 s ⁻¹]	Valor de pH
Ejemplo 1 (B1) (70S/25MMA/5HEA)	100	96	51,7	541	3,6
Ejemplo 2 (B2) (95BA/5HEA)	100	-43	51,2	924	3,6
Ejemplo 3 (B3) (50S/45BA/5HEA)	100	14	51,1	819	3,5
Ejemplo 4 (B4) (50S/45BA/5HEA)	25	14	49,5	179	3,5

Abreviaturas:

S: Estireno

- 30 MMA: Metilmetacrilato

HEA: Hidroxietilacrilato

BA: n-butilacrilato

A2 [pphm]: partes por ciento de monómero, fracción de polimerizado A2 respecto a A1

Tg (calc.): temperatura vítrea calculada

FG: contenido de sólidos

II. Encolado de papeles de filtro con ayuda de la dispersión de polímero obtenida a partir de la sección I

5 Con las dispersiones de polímero así fabricadas se encolaron papeles de filtro en el procedimiento de empapamiento (calidad de papel 105 g/m², peso de aplicación 20 % en peso), se secaron por cinco minutos a 50 °C y a continuación se curó tres minutos a 180 °C. Se determinó la permeabilidad al aire por medio de un Akustron de la compañía W. Westerteiger Messgeräte Akustron siguiendo a DIN 53887 o DIN 53120 e ISO 9237. Se determinó la resistencia al desgarre (tracción máxima) mediante el aparato de prueba de tracción de la compañía Zwick, tipo Z 2,5/TN1S. La presión de ruptura fue determinada de acuerdo con ISO 2758.

10 En la siguiente Tabla II se reproducen para los Ejemplos 1 y 3 de acuerdo con la invención, en comparación con papel crudo y con un estándar de aglutinante (baquelita 9599), la presión de ruptura de acuerdo con DIN ISO 2758 y la permeabilidad al aire de los materiales de filtro fabricados.

Al respecto significa

+ 30 % **ff** de epoxi: adicionalmente 30 % en peso de una dispersión de epoxi

+ 30 % **ff** PU: adicionalmente 30 % en peso de una dispersión de poliuretano

15 + 1 % **ff** silano: adicionalmente 1 % en peso de un aminopropiltrimetoxisilano

Con las dispersiones de acuerdo con la invención así fabricadas se encolaron papeles para filtro en el procedimiento de empapamiento (calidad de papel 105 g/m², peso de aplicación 20 % en peso), se secó por cinco minutos a 50 °C y a continuación se curó por tres minutos a 180 °C.

20 Se determinó la permeabilidad al aire por medio de un Akustron de la compañía W. Westerteiger Messgeräte Akustron siguiendo a DIN 53887 o DIN 53120 e ISO 9237. Se determinó la resistencia al desgarre (tracción máxima) mediante un aparato de prueba de tracción de la compañía Zwick tipo Z 2,5/TN1S. La presión de ruptura fue determinada de acuerdo con ISO 2758.

25 La Tabla 2 muestra una comparación de un aglutinante estándar (resina de PF) con los Ejemplos de acuerdo con la invención y su mezcla con diferentes agregados;*) Epoxi = resina de epóxido del tipo bisfenol-A,**) PU = dispersión de poliuretano, Emuldur DS 2361,***) Silano = componente de silano funcionalizado Silquest A-1100

Tabla II

Def. de producto	Papel crudo	Papel crudo	Baquellita 9599	B1	B3	Ej. 1 + 30 % ff/Epoxi*	Ej. 1 + 30 % ff/PU**	Ej. 1 + 1 % f/f Silano***	Ej. 3 + 30 % ff/Epoxi*	Ej. 3 + 30 % ff/PU**	Ej. 3 + 1 % f/f Silano***
Prueba de materiales de filtro											
Fracción de metanol [%]	100	100	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Secado 5 min a 59 °C, curado 3 min a 180 °C											
Presión de ruptura seco (KPa)	45	45	303	300	339	370	311	318	386	371	347
Permeabilidad al aire en Akustron seco (KPa)	971	971	986	927	958	845	934	953	953	953	942

En comparación con las resinas PF, ya después del secado (sin curado), con los aglutinantes de acuerdo con la invención se alcanza una elevada resistencia en seco del material de filtro. El curado ocurre en un momento posterior (por ejemplo después de las etapas de procesamiento adicional), en las que se alcanza un nivel de resistencia igualmente elevado, como después del curado inmediato (Tabla 3)

- 5 En la Tabla III se indican para los Ejemplos 1 y 3 de acuerdo con la invención, otros resultados de la presión de ruptura.

Tabla III

Denominación del producto:	B3	B3	Baquelita 9599
Número de disp.:			
Pruebas del material de filtro	Papel de filtro 105 g/m²		
Fracción de metanol en % Secado 5 min 50 °C Curado 3 min 180 °C	80	80	100
Presión de ruptura 5 min 50 °C (KPa)	300	300	147
Presión de ruptura Curado 3 min 180 °C después de 4 semanas de almacenamiento a temperatura ambiente (KPa)	294	315	320

- 10 La Tabla 4 clarifica que las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención pueden ser aplicadas también renunciando a los solventes orgánicos como metanol de la fase acuosa.

- 15 Ocasionalmente, en materiales de filtro que contienen celulosa se observa un descenso de la estabilidad a largo plazo o almacenamiento en caliente. Por uso del aglutinante de acuerdo con la invención dentro de un determinado intervalo de pH, preferiblemente pH 3-8, de modo particular preferiblemente pH 3,5-6,5 puede contrarrestarse la reducción de la presión de ruptura por almacenamiento en caliente. El ajuste del valor de pH puede ocurrir con ayuda de bases orgánicas y/o inorgánicas volátiles y/o no volátiles, sin embargo se prefieren las bases orgánicas y/o inorgánicas no volátiles Basen (por ejemplo NaOH, KOH, N(CH₂CH₂OH)₃, N(CH₂CH₃)₃, N(CH₂CH₃)₂, N(CH₂CH₃).

Tabla 4

Denominación de producto:	B1	B3	B1+NaOH	B3+NaOH
Pruebas de material de filtro				
Valor de pH en agua	3,6	3,5	6	6
Carga de base acuosa, secado 5 min a 50 °C, curado 3 min a 180 °C				
Presión de ruptura Seco (KPa)	218	220	273	231
Presión de ruptura Después de 24h a 160 °C (KPa)	98	99	170	171

REIVINDICACIONES

1. Uso de una dispersión acuosa de polímero, que contiene partículas dispersas de polímero de por lo menos un polimerizado A1, que es obtenible mediante polimerización en emulsión por radicales, en presencia de un polimerizado A2, que está constituido por

- 5 - 50 al 99,5 % en peso de por lo menos un ácido mono y/o dicarboxílico con insaturación etilénica,
 - 0,5 al 50 % en peso de al menos un compuesto con insaturación etilénica, que es elegido de entre los ésteres de ácidos monocarboxílicos con insaturación etilénica y los semiésteres y diésteres de ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica, con una amina que exhibe por lo menos un grupo hidroxilo,
 10 - hasta el 20 % en peso de por lo menos otro monómero, como agente aglutinante para la fabricación de materiales de filtro.

2. Uso de una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polimerizado A2 contiene como ácido mono y/o dicarboxílico con insaturación etilénica por lo menos un compuesto que es elegido de entre ácidos mono carboxílicos C₃-C₁₀ y ácidos dicarboxílicos C₄-C₈.

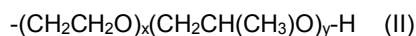
3. Uso de una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la amina que exhibe por lo menos un grupo hidroxilo es elegida de entre aminas de la fórmula general (I)



en la que

R^c representa alquilo C₆ a C₂₂, alqueno C₆ a C₂₂, aril-alquilo C₆-C₂₂ o aril-alqueno C₆-C₂₂, en donde el radical alqueno puede exhibir 1, 2 o 3 enlaces dobles no adyacentes,

- 20 R^a representa hidroxil-alquilo C₁-C₆ o un radical de la fórmula II



en la que

en la fórmula II el orden de las unidades de óxido de alqueno es cualquiera y x e y independientemente uno de otro representan un número entero de 0 a 100, en donde la suma de x e y es > 1,

- 25 R^b representa hidrógeno, alquilo C₁ a C₂₂, hidroxil-alquilo C₁-C₆, alqueno C₆ a C₂₂, aril-alquilo C₆-C₂₂, aril-alqueno C₆-C₂₂ o cicloalquilo C₅ a C₈, en donde el radical alqueno puede exhibir 1, 2 o 3 enlaces dobles no adyacentes,

o R^b representa un radical de la fórmula III



- 30 en la que

en la fórmula III el orden de las unidades de óxido de alqueno es cualquiera y v y w representan independientemente uno de otro un número entero de 0 a 100,

y mezclas de ellos.

- 35 4. Uso de una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la relación en peso sobre base sólida de polimerizado A1 a polimerizado A2 está en el intervalo de 9:1 a 1:9, preferiblemente 3:1 a 1:3.

5. Uso de una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que como agente de entrecruzamiento se añade adicionalmente una alcanolamina con por lo menos dos grupos hidroxilo.

- 40 6. Uso de una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde después de su fabricación, se ajusta el valor de pH de la dispersión acuosa de polímero a un valor de pH de 2 a 8, mediante adición de bases orgánicas o inorgánicas.

7. Uso de una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde se mezcla la dispersión acuosa de polímero con uno o varios componentes orgánicos o inorgánicos de mezcla.

8. Uso de una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la dispersión acuosa de polímero es aplicada mediante encolado después del procedimiento de empapamiento del material de filtro.
- 5 9. Uso de una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la dispersión acuosa de polímero es templada después del encolado del material de filtro, adicionalmente durante 0,1 a 60 minutos a temperaturas de 100 a 250 °C.
10. Uso de una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, como aglutinante para la fabricación de materiales de filtro.
- 10 11. Materiales de filtro que contienen una dispersión acuosa de polímero, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9.