



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 277 160**

51 Int. Cl.:

C08L 33/02 (2006.01)

C09D 133/02 (2006.01)

A47L 13/16 (2006.01)

B24D 3/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04000290 .9**

86 Fecha de presentación : **09.01.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1445292**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2004**

54

Título: **Empleo de agentes aglutinantes acuosos en la obtención de materiales abrasivos.**

30

Prioridad: **06.02.2003 DE 103 04 958**

73

Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen, DE**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2007

72

Inventor/es: **Laubender, Matthias;
Gerst, Matthias;
Reck, Bernd y
Weber, Manfred**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2007

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 277 160 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

Empleo de agentes aglutinantes acuosos en la obtención de materiales abrasivos.

5 La presente invención se refiere al empleo de una dispersión acuosa de polímeros que contienen partículas de polímero dispersadas de al menos un polímero A1, que presenta una temperatura de transición vítrea Tg de -20°C a +35°C, y que es obtenible mediante polimerización en emulsión a través de radicales en presencia de un polímero A2, que está constituido por

- 10 - un 50 a un 99,5% en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación etilénica,
- un 0,5 a un 50% en peso de al menos un compuesto con insaturación etilénica, que es seleccionado entre los ésteres de ácidos monocarboxílicos con insaturación etilénica y los semiésteres y diésteres de ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica con una amina que presenta al menos un grupo hidroxilo,
- 15 - hasta un 20% en peso de al menos un monómero adicional,

como agente aglutinante en la obtención de materiales abrasivos.

20 La solidificación de productos planiformes, a modo de ejemplo vellones de fibras, vellones hinchados o papeles, o de cuerpos moldeados, como placas de fibras o placas de virutas, se efectúa frecuentemente por vía química bajo empleo de un agente aglutinante polímero. Los agentes aglutinantes polímeros se pueden emplear, entre otras, en forma de una disolución acuosa o una dispersión acuosa.

25 Por la EP-A-445 578 son conocidas placas constituidas por materiales finamente divididos, como por ejemplo fibras de vidrio, en las que las mezclas de ácidos policarboxílicos de peso molecular elevado y alcoholes polivalentes, alcanolaminas o aminas polivalentes, actúan como agentes aglutinantes.

30 Por la EP-A-583 086 son conocidos, a modo de ejemplo, agentes aglutinantes acuosos para la obtención de vellones de fibras, en especial vellones de fibras de vidrio. Los agentes aglutinantes contienen un ácido policarboxílico con al menos dos grupos ácido carboxílico, y en caso dado también grupos anhídrido, así como un poliol. Estos agentes aglutinantes requieren un acelerador de reacción que contiene fósforo, para alcanzar resistencias suficientes de los vellones de fibra de vidrio. Se remite a que se puede prescindir de la presencia de tal acelerador de reacción sólo si se emplea un poliol altamente reactivo. Como polioles altamente reactivos se citan b-hidroxiálquil-amidas.

35 En la EP-A 882 074 se describen agentes aglutinantes para cuerpos moldeados que están constituidos por un polímero obtenido mediante polimerización a través de radicales a partir de un anhídrido de ácido insaturado o un ácido dicarboxílico insaturado y una alcanolamina. Tales agentes aglutinantes se aplican, entre otros, sobre vellones de fibras, y se emplean entonces como bandas de cubierta. No obstante, por la EP-A 882 074 no se conoce el empleo de los agentes aglutinantes descritos en la misma en la obtención de materiales abrasivos.

40 En la obtención de materiales abrasivos, en especial de papeles abrasivos o tejidos abrasivos, actualmente se emplean sobre todo agentes aglutinantes a base de cola de piel, cola de hueso o resinas de formaldehído. Ya que tales agentes aglutinantes conducen a materiales abrasivos demasiado duros y frágiles por regla general, en medida creciente existe la demanda de agentes aglutinantes para materiales abrasivos con propiedades flexibles, viscoelásticas, que garanticen, sin embargo, una buena integración del grano abrasivo.

50 Son objeto de la DE-A 19949592 dispersiones acuosas de polímeros que contienen partículas de polímero constituidas al menos por un polímero que es obtenible mediante polimerización en emulsión a través de radicales en presencia de otro polímero, que está constituido, entre otros, por ácidos mono- y/o dicarboxílicos con insaturación etilénica. Para los polímeros obtenidos mediante polimerización en emulsión a través de radicales se indican temperaturas de transición vítrea Tg en el intervalo de -60°C a +150°C. Las dispersiones acuosas de polímeros descritas en esta solicitud de patente sin examinar se pueden emplear, entre otras, también para la obtención de papel abrasivo y cuerpos abrasivos. No obstante, los materiales abrasivos obtenidos de este modo son aún susceptibles de mejora respecto a su flexibilidad, viscoelasticidad, su comportamiento abrasivo, su fuerza de arranque, así como su poder aglutinante de grano.

60 Por lo tanto, la presente invención tomaba como base la tarea de poner remedio a los inconvenientes expuestos, y poner a disposición un agente aglutinante mejorado para materiales abrasivos, que se distinguieran, entre otras, por una flexibilidad, viscoelasticidad y fuerza de arranque elevadas, que mostraran un comportamiento de abrasión conveniente, y en los que el granulado abrasivo, a modo de ejemplo corindón o cuarzo, estuviera integrado sólidamente.

65 Por consiguiente se encontró el empleo de una dispersión acuosa de polímeros que contiene partículas de polímero dispersadas de al menos un polímero A1, que presenta una temperatura de transición vítrea Tg de -20°C a +35°C, y que es obtenible mediante polimerización en emulsión a través de radicales en presencia de un polímero A2, que está constituido por

ES 2 277 160 T3

- un 50 a un 99,5% en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación etilénica, cuyos grupos ácido carboxílico pueden enlazar un grupo anhídrido, o mezclas de los mismos,
- un 0,5 a un 50% en peso de al menos un compuesto con insaturación etilénica, que es seleccionado entre los ésteres de ácidos monocarboxílicos con insaturación etilénica, y los semiésteres y diésteres de ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica, con una amina que presenta al menos un grupo hidroxilo,
- hasta un 20% en peso de al menos otro monómero,

10 como agente aglutinante para la obtención de materiales abrasivos.

En relación con los componentes monómeros del polímero A1, alquilo representa a continuación preferentemente restos alquilo con 1 a 22 átomos de carbono o de cadena lineal o ramificados, en especial restos alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, y de modo especialmente preferente con 1 a 6 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, 2-etilhexilo, n-dodecilo o n-estearilo. Hidroxialquilo representa preferentemente hidroxialquilo con 1 a 6 átomos de carbono, pudiendo ser los restos alquilo de cadena lineal o ramificados, y en especial 2-hidroxietilo, 2- o 3-hidroxipropilo, 2-metil-2-hidroxipropilo y 4-hidroxibutilo. Cicloalquilo representa preferentemente ciclohexilo con 5 a 7 átomos de carbono, en especial ciclopentilo y ciclohexilo, arilo representa preferentemente fenilo o naftilo.

20 El polímero A1 representa un polímero en emulsión a través de radicales. Para su obtención se pueden emplear todos los monómeros polimerizables mediante polimerización a través de radicales. En general, el polímero está constituido por

- un 80 a un 100% en peso, preferentemente un 85 a un 99,9% en peso, referido al peso total de monómeros para el polímero, de al menos un monómero principal con insaturación etilénica, así como
- un 0 a un 20% en peso, preferentemente un 0,1 a un 15% en peso, referido al peso total de monómeros para el polímero, de al menos un comonómero con insaturación etilénica.

30

El monómero principal está seleccionado preferentemente entre

- ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos con insaturación α,β -monoetilénica, que presentan 3 a 6 átomos de carbono, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico con alcanos con 1 a 12, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono. Tales ésteres son en especial acrilato y/o metacrilato de metilo, etilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo y 2-etilhexilo, y mezclas de los mismos,
- compuestos aromáticos vinílicos, preferentemente estireno, a-metilestireno, o-cloroestireno, viniltoluenos, y mezclas de los mismos;
- ésteres vinílicos de ácidos mono- o dicarboxílicos con 1 a 18 átomos de carbono, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y/o estearato de vinilo;
- butadieno;
- 1-olefinas lineales, 1-olefinas de cadena ramificada u olefinas cíclicas, como por ejemplo eteno, propeno, buteno, isobuteno, penteno, ciclopenteno, hexeno o ciclohexeno. Por lo demás, también son apropiadas oligoolefinas con doble enlace terminal, obtenidas mediante catálisis por metaloceno, como por ejemplo oligopropeno u oligohexeno;
- acrilonitrilo, metacrilonitrilo;
- éteres vinil- y alilalquílicos con 1 a 40 átomos de carbono en el resto alquilo, pudiendo portar el resto alquilo otros substituyentes, como uno o varios grupos hidroxilo, uno o varios grupos amino o diamino, o uno, o bien varios grupos alcóxido, como por ejemplo metilviniléter, etilviniléter, propilviniléter y 2-etilhexilviniléter, isobutilviniléter, vinilciclohexiléter, vinil-4-hidroxibutiléter, decilviniléter, dodecilviniléter, octadecilviniléter, 2-(dietilamino)etilviniléter, 2-(di-n-butilamino)etilviniléter, metildiglicolviniléter, así como los correspondientes aliléteres, o bien sus mezclas.

60

Los monómeros principales especialmente preferentes son estireno, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, acetato de vinilo, eteno y butadieno.

El comonómero es seleccionado preferentemente entre

65

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

ES 2 277 160 T3

- acrilamidas y acrilamidas alquilsustituidas, como por ejemplo acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-metilmacrilamida, y mezclas de las mismas;
- monómeros que contienen grupos sulfo, como por ejemplo ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido aliloxibenzenosulfónico, sus correspondientes sales alcalinas o amónicas, o bien sus mezclas, así como acrilato de sulfopropilo y/o metacrilato de sulfopropilo;
- ésteres de hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono de ácidos mono- o dicarboxílicos con 3 a 6 átomos de carbono, en especial ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico, o sus derivados alcoxilados con 2 a 50 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, o mezclas de los mismos, o ésteres de alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono alcoxilados con 2 a 50 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, o mezclas de los mismos, con los mencionados ácidos, como por ejemplo acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, 1,4-monoacrilato de butanodiol, acrilato de etilidiglicol, acrilato de metilpoliglicol (11 EO), (met)acrilatos de oxoalcohol con 13 a 15 átomos de carbono transformado con 3, 5, 7, 10 o 30 moles de óxido de etileno, o bien sus mezclas;
- ácidos vinilfosfónicos y sus sales, vinilfosfonato de dimetilo, y otros monómeros que contienen fósforo;
- (met)acrilatos de alquilaminoalquilo o (met)acrilamidas de alquilaminoalquilo, o sus productos de cuaternizado, como por ejemplo (met)acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)-etilo o cloruro de metacrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)-etilo, (met)acrilato de 3-(N,N-dimetilamino)-propilo, 2-dimetilamino-etil(met)acrilamida, 3-dimetilaminopropil(met)-acrilamida, cloruro de 3-trimetilamonio-propil(met)acrilamida, y mezclas de los mismos;
- ésteres alílicos de ácidos monocarboxílicos con 1 a 30 átomos de carbono;
- compuestos N-vinílicos, como N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilpirrolidona, N-vinylimidazol, 1-vinil-2-metilimidazol, 1-vinil-2-metilimidazolina, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-vinilcarbazono y/o N-vinilcaprolactama;
- cloruro de dialildimetilamonio, cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo, acroleína, metacroleína;
- monómeros que contienen grupos 1,3-diceto, como por ejemplo (met)acrilato de acetoacetoxietilo o diacetonaacrilamida, monómeros que contienen grupos urea, como (met)acrilato de ureidoetilo, ácido acrilamidoglicólico, metiléter de metacrilamidoglicolato;
- monómeros que contienen grupos sililo, como por ejemplo metacrilato de trimetoxisililpropilo;
- monómeros que contienen grupos glicidilo, como por ejemplo metacrilato de glicidilo.

Los comonómeros especialmente preferentes son acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxietilo, y mezclas de los mismos. Son muy especialmente preferentes acrilato de n-butilo y acrilato de hidroxietilo, en especial en cantidades de un 2 a un 50% en peso, referido al monómero total A1.

Como polímero A1 se emplea de modo especialmente preferente un copolímero de estireno, acrilato de n-butilo, y en caso dado acrilato de hidroxietilo.

El polímero A2 contiene un 50 a un 99,5% en peso, preferentemente un 70 a un 99% en peso de tales elementos estructurales incorporados, que se derivan de al menos un ácido mono- o dicarboxílico con insaturación etilénica. Estos ácidos se pueden presentar en el polímero, en caso deseado, también completa o parcialmente en forma de una sal. Es preferente la forma ácida.

El polímero A2 es soluble en agua preferentemente en más de 10 g/l (a 25°C) en agua.

Los ácidos carboxílicos con insaturación etilénica útiles se citaron ya anteriormente en relación con el polímero A1. Los ácidos carboxílicos preferentes son ácidos monocarboxílicos con 3 a 10 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos con 4 a 8 átomos de carbono, en especial ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico y/o ácido itacónico. Son especialmente preferentes ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, y mezclas de los mismos. En la obtención del polímero A2 se pueden emplear naturalmente, también en lugar de los ácidos o junto con los ácidos, sus anhídridos, como anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido acrílico o ácido metacrílico.

El polímero A2 contiene además un 0,5 a un 50% en peso, preferentemente un 1 a un 30% en peso, de al menos un compuesto con insaturación etilénica, que es seleccionado entre los ésteres de ácidos monocarboxílicos con insatura-

ES 2 277 160 T3

ción etilénica y los semiésteres y diésteres de ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica con al menos una amina que contiene grupos hidroxilo, en forma incorporada por polimerización.

El polímero A2 se presenta preferentemente como polímero en peine con cadenas laterales de amina unidas mediante enlace covalente.

Los ácidos monocarboxílicos apropiados como componente de ésteres son los ácidos monocarboxílicos con 3 a 10 átomos de carbono, citados anteriormente, en especial ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, y mezclas de los mismos.

Los ácidos dicarboxílicos apropiados como componente de semiésteres y diésteres son los ácidos dicarboxílicos con 4 a 8 átomos de carbono citados anteriormente, en especial ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico, ácido itacónico, y mezclas de los mismos.

La amina con al menos un grupo hidroxilo es seleccionada preferentemente entre aminas secundarias y terciarias, que presentan al menos un resto alquilo con 6 a 22 átomos de carbono, alqueno con 6 a 22 átomos de carbono, aril-alquilo con 6 a 22 átomos de carbono o aril-alqueno con 6 a 22 átomos de carbono, pudiendo presentar el grupo alqueno 1, 2 o 3 dobles enlaces no adyacentes.

La amina está preferentemente hidroxialquilada y/o alcoxilada. Las aminas alcoxiladas presentan preferentemente uno o dos restos óxido de alqueno con grupos hidroxilo terminales. Los restos óxido de alqueno presentan preferentemente 1 a 100, de modo preferente 1 a 50 unidades óxido de alqueno iguales o diferentes en cada caso, distribuidas estadísticamente, o en forma de bloques. Los óxidos de alqueno preferentes son óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. Es especialmente preferente óxido de etileno.

El polímero A2 contiene preferentemente un compuesto insaturado a base de un componente amínico incorporado, que contiene al menos una amina de la fórmula general I



representando

R^c alquilo con 6 a 22 átomos de carbono, alqueno con 6 a 22 átomos de carbono, aril-alquilo con 6 a 22 átomos de carbono o aril-alqueno con 6 a 22 átomos de carbono, pudiendo presentar el resto alqueno 1, 2 o 3 dobles enlaces no adyacentes,

R^a hidroxialquilo o un resto de la fórmula II



siendo arbitrario en la fórmula II el orden de unidades óxido de alqueno, y representando x e y, independientemente entre sí, un número entero de 0 a 100, preferentemente 0 a 50, siendo la suma de x e y > 1,

R^b hidrógeno, alquilo con 1 a 22 átomos de carbono, hidroxialquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alqueno con 6 a 22 átomos de carbono, aril-alquilo con 6 a 22 átomos de carbono, aril-alqueno con 6 a 22 átomos de carbono o cicloalquilo con 5 a 8 átomos de carbono, pudiendo presentar el resto alqueno 1, 2 o 3 dobles enlaces no adyacentes,

o representando R^b un resto de la fórmula III



siendo arbitrario en la fórmula III el orden de unidades óxido de alqueno, y representando v y w, independientemente entre sí, un número entero de 0 a 100, preferentemente 0 a 50.

Preferentemente, R^c representa alquilo con 8 a 20 átomos de carbono o alqueno con 8 a 20 átomos de carbono, pudiendo presentar el resto alqueno 1, 2 o 3 dobles enlaces no adyacentes. R^c representa preferentemente el resto hidrocarburo de un ácido graso saturado o mono- o poliinsaturado. Los restos R^c preferentes son, por ejemplo, n-octilo, etilhexilo, undecilo, laurilo, tridecilo, miristilo, pentadecilo, palmitilo, margarínulo, estearilo, palmitoleínulo, oleilo y linolilo.

En el caso del componente amínico se trata de modo especialmente preferente de una amina grasa alcoxilada o una mezcla de aminas grasas alcoxiladas. Son especialmente preferentes los etoxilatos. En especial se emplean etoxilatos de aminas a base de ácidos grasos que se presentan en la naturaleza, como por ejemplo aminas de ácido graso que contienen predominantemente alquilaminas saturadas o insaturadas con 14, 16 y 18 átomos de carbono, o aminas de coco que contienen alquilaminas saturadas, mono- y diinsaturadas, con 6 a 22, preferentemente 12 a 14 átomos de

carbono. Las mezclas de aminas apropiadas para el alcoxilado son, por ejemplo, diversas marcas Armeen® de la firma Akzo, o marcas Noram® de la firma Ceca.

Las aminas alcoxiladas apropiadas, adquiribles comercialmente, son, por ejemplo, las marcas Noramox® de la firma Ceca, preferentemente oleilaminas etoxiladas, como Noramox® 05 (5 unidades EO), así como los productos distribuidos bajo la marca Lutensol® FA de la firma BASF AG.

La incorporación por polimerización de los ésteres, semiésteres y diésteres citados anteriormente ocasiona en general una estabilización marcada de las dispersiones de polímeros a emplear según la invención. Estas mantienen de manera fiable su estabilidad coloidal de partículas de látex en el caso de dilución con agua o electrolitos diluidos, o disoluciones de agentes tensioactivos.

El esterificado para la obtención de los ésteres, semiésteres y diésteres descritos anteriormente se efectúa según procedimientos habituales, conocidos por el especialista. Para la obtención de ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados se pueden emplear los ácidos libres o derivados apropiados, como anhídridos, halogenuros, por ejemplo cloruros, y ésteres de alquilo (con 1 a 4 átomos de carbono). La obtención de semiésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados se efectúa preferentemente partiendo de los correspondientes anhídridos de ácido dicarboxílico. La reacción se efectúa preferentemente en presencia de un catalizador, como por ejemplo un titanato de dialquilo o un ácido, como ácido sulfúrico, ácido toluenosulfónico o ácido metanosulfónico. La reacción se efectúa en general a temperaturas de reacción de 60 a 200°C. Según una forma de ejecución apropiada, la reacción se efectúa en presencia de un gas inerte, como nitrógeno. El agua formada en la reacción se puede eliminar de la mezcla de reacción mediante medidas apropiadas, como destilación. La reacción se puede efectuar en presencia de inhibidores de polimerización habituales en caso deseado. La reacción de esterificado se puede efectuar esencialmente por completo, o sólo hasta una conversión parcial. En caso deseado se puede emplear en exceso uno de los componentes de éster, preferentemente la amina que contiene grupos hidroxilo. La fracción de formación de éster se puede de terminar mediante espectroscopía infrarroja.

Según una forma de ejecución preferente, la obtención de ésteres, semiésteres o diésteres insaturados, y su reacción subsiguiente para dar los polímeros A2 empleados según la invención, se efectúa sin aislamiento intermedio de los ésteres, y preferentemente de manera sucesiva en el mismo recipiente de reacción.

Para la obtención de polímeros A2 se emplea preferentemente un producto de reacción constituido por un anhídrido de ácido dicarboxílico, preferentemente anhídrido de ácido maleico, y una de las aminas que contienen grupos hidroxilo descritas anteriormente.

Además de los componentes ácido carboxílico, así como ésteres, semiésteres y/o diésteres, el polímero A2 puede contener aún un 0 a un 20% en peso, preferentemente un 0,1 a un 10% en peso de otros monómeros incorporados por polimerización. Los monómeros útiles son los monómeros citados en relación con el polímero A1, siendo especialmente preferentes compuestos aromáticos vinílicos, como estireno, olefinas, a modo de ejemplo etileno, o (met)acrilato, como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, y mezclas de los mismos.

La obtención de los polímeros A2 se efectúa preferentemente mediante polimerización a través de radicales en sustancia o en disolución. Los disolventes apropiados para la polimerización en disolventes son, por ejemplo agua, disolventes orgánicos miscibles con agua, como alcoholes y cetonas, a modo de ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, acetona, metiletilcetona, etc., y mezclas de los mismos. Los iniciadores de polimerización apropiados son, a modo de ejemplo, peróxidos, hidroperóxidos, peroxodisulfatos, percarbonatos, peroxoésteres, peróxido de hidrógeno y compuestos azoicos, como se describe más detalladamente a continuación para la obtención de dispersiones de polímeros. Los polímeros A2 se pueden obtener por separado en caso deseado, y aislar y/o purificar según procedimientos habituales. De modo preferente, los polímeros A2 se obtienen inmediatamente antes de la obtención de dispersiones de polímeros a emplear según la invención, y se emplean para la polimerización en dispersión sin aislamiento intermedio.

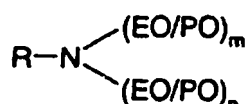
La obtención de polímeros A2 se puede efectuar ventajosamente también mediante reacción análoga a polimerización. A tal efecto se puede hacer reaccionar un polímero, que contiene un 80 a un 100% en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación etilénica, así como un 0 a un 20% en peso de los demás polímeros citados anteriormente incorporados, con al menos una amina que contiene un grupo hidroxilo.

Los ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación etilénica apropiados son los citados anteriormente como componente de los polímeros A1 y A2. Las aminas apropiadas, que presentan al menos un grupo hidroxilo, son igualmente las citadas con anterioridad. Los ácidos se pueden presentar, en caso deseado, parcial o completamente en forma de un derivado, preferentemente un éster de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, en el polímero empleado para la reacción análoga a polimerización.

La obtención de los polímeros A2 mediante reacción análoga a polimerización se efectúa preferentemente en un disolvente no acuoso apropiado, o en sustancia. En la reacción en sustancia, el componente amínico se puede emplear en exceso en caso dado, para servir como disolvente. Son preferentes disolventes que forman un azeótropo con agua, y por consiguiente posibilitan una eliminación sencilla del agua formada en la reacción. La reacción se efectúa preferentemente en presencia de un catalizador de esterificado, como se describe anteriormente. La tempera-

tura de reacción se sitúa preferentemente en un intervalo de 100 a 200°C. El agua formada en la reacción se puede eliminar mediante medidas apropiadas, como por ejemplo destilación. La proporción ponderal de polímero A1 respecto a polímero A2, a base de producto sólido, se sitúa preferentemente en el intervalo de 7:1 a 1:7, en especial 3:1 a 1:3.

Además de los polímeros A1 y A2, los látices según la invención pueden contener aún un 0 a un 50% en peso, preferentemente un 0,1 a un 40% en peso, referido al polímero A2, de al menos una alquilamina tensioactiva, alcoxilada, preferentemente etoxilada o propoxilada. Las alquilaminas preferentes son las alquilaminas de la fórmula $RcNR-aRb$, como se define anteriormente, que están contenidas también en el polímero A2, siendo especialmente preferentes alquilaminas de la fórmula

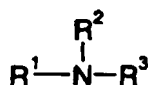


en la que R representa un resto alquilo, alqueniilo o alquilvinilo con al menos 6 átomos de carbono, y m y n, independientemente entre sí, son >1 . Los restos R preferentes presentan 8 a 22 átomos de carbono.

Las alquilaminas alcoxiladas contenidas en el polímero A2, y los reticulantes de alquilamina adicionales, pueden ser compuestos iguales o diferentes.

En caso deseado, la dispersión de polímeros a emplear según la invención puede contener aún otros reticulantes, a modo de ejemplo un reticulante de amina o amida con al menos dos grupos hidroxilo. Los reticulantes apropiados son en especial las alcanolaminas dadas a conocer en la DE-A 197 29 161, que se hacen contenido de la manifestación de la presente invención mediante referencia en este caso.

Como reticulantes son apropiados además preferentemente β -hidroxialquilaminas de la fórmula



representando R^1 un átomo de H, o un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo con 1 a 10 átomos de carbono, o un resto de la fórmula IV

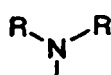


siendo arbitrario en la fórmula IV el orden de unidades óxido de alquilenilo, y representando x e y, independientemente entre sí, un número entero de 0 a 100, siendo la suma de x e y >1 , y representando R^2 y R^3 , independientemente entre sí, un grupo hidroxialquilo con 1 a 10 átomos de carbono.

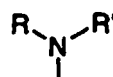
De modo especialmente preferente, R^2 y R^3 , independientemente entre sí, representan un grupo hidroxialquilo con 2 a 5 átomos de carbono, y R^1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo hidroxialquilo con 2 a 5 átomos de carbono.

Son especialmente preferentes dietanolamina, trietanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, metildietanolamina, butildietanolamina y metildiisopropanolamina, en especial trietanolamina.

Otras β -hidroxialquilaminas preferentes son las aminas dadas a conocer como componente A en la DE-A 196 21 573, que se hacen contenido de la manifestación de la presente invención mediante referencia en este caso. Entre éstas cuentan, preferentemente, compuestos alifáticos lineales o ramificados, que presentan por molécula al menos dos grupos amino funcionales de tipo (a) o (b)

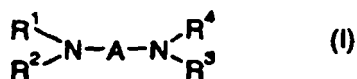


(a)



(b)

donde R representa hidroxialquilo, y R' representa alquilo, preferentemente un compuesto de la fórmula I

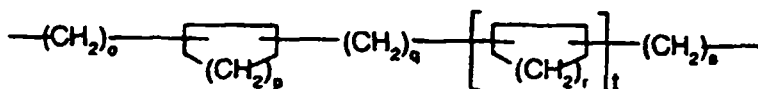


donde

A representa alquilenos con 2 a 18 átomos de carbono, que está substituido en caso dado por uno o varios grupos que son seleccionados, independientemente entre sí, entre alquilo, hidroxialquilo, cicloalquilo, OH y NR^6R^7 , representando R^6 y R^7 , independientemente entre sí, H, hidroxialquilo o alquilo,

y que está interrumpido en caso dado por uno o varios átomos de oxígeno y/o grupos NR^5 , representando R^5 H, hidroxialquilo, $(CH_2)_nNR^6R^7$, representando n 2 a 5, y poseyendo R^6 y R^7 los significados indicados anteriormente, o alquilo, que puede estar interrumpido por su parte por uno o varios grupos NR^5 , poseyendo R^5 los significados indicados anteriormente, y/o substituido por uno o varios grupos NR^6R^7 , poseyendo R^6 y R^7 los significados indicados anteriormente;

o A representa un resto de la fórmula:



donde

o, q y s, independientemente entre sí, representan 0 o un número entero de 1 a 6,

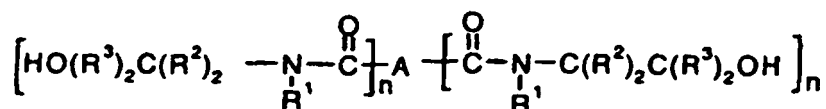
p y r, independientemente entre sí, representan 1 o 2, y

t representa 0, 1 o 2,

pudiendo estar substituidos los restos cicloalifáticos también por 1, 2 o 3 restos alquilo, y representando R^1 , R^2 y R^3 y R^4 , independientemente entre sí, H, hidroxialquilo, alquilo o cicloalquilo.

Las β -hidroxialquilaminas de funcionalidad más elevada preferentes son en especial aminas al menos dietoxiladas con un peso molecular menor que 1.000 g/mol, como por ejemplo dietanolamina, trietanolamina y dietilentriamina etoxilada, preferentemente dietilentriamina etoxilada en proporción estequiométrica, es decir, dietilentriamina donde todos los átomos de hidrógeno de NH están monoetoxilados en promedio.

Los reticulantes adicionales convenientemente apropiados son también β -hidroxialquilamidas, preferentemente las β -hidroxialquilamidas citadas en la US-A-5 143 582, de la fórmula



Son especialmente preferentes las β -hidroxialquilamidas de la anterior fórmula, en la que R^1 es hidrógeno, un grupo alquilo de cadena corta o $HO(R^3)_2C(R^2)_2C-$, n y n' son respectivamente 1, -A- es un grupo $-(CH_2)_m$, m es 0 a 8, preferentemente 2 a 8, R^2 es respectivamente hidrógeno, y uno de los grupos R^3 es respectivamente hidrógeno, y el otro hidrógeno o alquilo con 1 a 5 átomos de carbono. Es especialmente preferente amida de ácido bis[N,N-di(2-hidroxietil)]adípico.

La adición de reticulante ocasiona generalmente un mejor endurecimiento de las composiciones a emplear según la invención a temperatura de endurecimiento dada, o bien un endurecimiento a temperatura reducida en el caso de tiempo de endurecimiento predeterminado. La fracción ponderal de reticulante relativa a la suma de polímero A1 y A2 asciende a un 0 hasta un 50% en peso, preferentemente un 0,1 a un 30% en peso.

Además, en las dispersiones de polímero a emplear según la invención se puede añadir un acelerador de reacción. En este caso son preferentes compuestos que contienen fósforo, en especial ácido hipofosforoso, así como sus sales alcalinas y alcalinotérreas, o tetrafluorboratos alcalinos. También se pueden añadir como acelerador 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 o ácido clorosulfónico. La fracción ponderal de acelerador de reacción relativa a la suma de polímero A1 y A2 asciende a un 0,1 hasta un 5% en peso, preferentemente un 0,1 a un 2% en peso.

ES 2 277 160 T3

Las composiciones especialmente preferentes de dispersiones de polímero a emplear según la invención son un 70 a un 45% en peso de polímero A1,

un 25 a un 45% en peso de polímero A2, y en caso dado

un 0 a un 10% en peso de alquilamina tensioactiva alcoxilada,

un 0 a un 30% en peso de reticulante que contiene grupos hidroxilo,

un 0 a un 5% en peso de acelerador de reacción.

De modo especialmente preferente, la proporción en % en peso de polímero A1 respecto a polímero A2 en la dispersión de polímero es 50:50.

La obtención de la dispersión de polímero a emplear según la invención se efectúa preferentemente mediante polimerización en emulsión acuosa, siendo posible un régimen discontinuo, semicontinuo o continuo. Se mostró ventajoso añadir con dosificación al recipiente de reacción el polímero A2 junto con los monómeros del polímero A1 en forma de una alimentación en emulsión. En caso deseado, los monómeros que forman el polímero A1 y el polímero A2 se pueden alimentar parcial o completamente al recipiente de reacción a través de dos o más alimentaciones separadas. Los monómeros se pueden alimentar al recipiente de reacción en forma emulsionada previamente, como también en forma no emulsionada previamente. Tras una forma de ejecución preferente se alimenta al recipiente de reacción al menos una parte de polímero A2 junto con al menos una parte de un componente monómero de A1. El polímero A2 se puede emplear parcial o completamente como depósito del reactor. El empleo de una cantidad definida de un látex de siembra como depósito del reactor para las dispersiones de polímero a emplear según la invención es ventajoso para el ajuste selectivo de una distribución de tamaños de partícula. En este caso se puede emplear un 0 a un 25% en peso, preferentemente un 0,1 a un 10% en peso, referido al polímero A1, de un látex de siembra.

La obtención de la dispersión de polímeros se efectúa generalmente en agua como medio dispersante. No obstante, también pueden estar contenidos disolventes orgánicos miscibles con agua, como alcoholes y cetonas, a modo de ejemplo metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, acetona o metiletilcetona, hasta en una fracción de aproximadamente un 30% en volumen.

Por lo tanto, el polímero A1 se obtiene mediante polimerización en emulsión acuosa en presencia del polímero A2 y, en tanto esté contenida, preferentemente en presencia de una amina tensioactiva, como se describe anteriormente.

La polimerización se lleva a cabo preferentemente en presencia de compuestos que forman radicales (iniciadores). De estos compuestos se requiere preferentemente un 0,05 a un 10, de modo especialmente preferente un 0,2 a un 5% en peso, referido a los monómeros empleados en la polimerización.

Los iniciadores de polimerización apropiados son, a modo de ejemplo, peróxidos, hidroperóxidos, peroxodisulfatos, percarbonatos, peroxoésteres, peróxido de hidrógeno y azocompuestos. Son ejemplos de iniciadores, que pueden ser hidrosolubles, o también insolubles en agua, peróxido de hidrógeno, peróxido de dibenzoilo, peroxidicarbonato de díciclohexilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de acetilacetona, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumol, perneodecanoato de terc-butilo, perpivalato de terc-amilo, perpivalato de terc-butilo, perneohexanoato de terc-butilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peroxidisulfato de litio, sodio, potasio y amonio, azodiisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), 2-(carbamoilazo)isobutironitrilo y 4,4-azobis(ácido 4-cianoalélico). También se pueden emplear como iniciadores de polimerización los sistemas iniciadores rédox conocidos, como por ejemplo H₂O₂/ácido ascórbico o hidroperóxido de t-butilo, hidroximetanosulfonato sódico.

Los iniciadores se pueden aplicar por separado o en mezcla entre sí, por ejemplo mezclas de peróxido de hidrógeno y peroxidisulfato sódico. Para la polimerización en medio acuoso se emplean preferentemente iniciadores hidrosolubles.

Para obtener polímeros con peso molecular medio reducido, frecuentemente es conveniente llevar a cabo la copolimerización en presencia de reguladores. A tal efecto se pueden emplear reguladores habituales, como por ejemplo compuestos orgánicos que contienen grupos SH, como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol, ácido mercaptoacético, terc-butilmercaptano, n-octilmercaptano, n-dodecilmercaptano y terc-dodecilmercaptano, sales de hidroxilamonio, como sulfato de hidroxilamonio, ácido fórmico, bisulfito sódico o isopropanol. Los reguladores de polimerización se emplean en general en cantidades de un 0,05 a un 5% en peso, referido a los monómeros.

Para obtener copolímeros de peso molecular más elevado, frecuentemente es conveniente trabajar en presencia de reticulantes en la polimerización. Tales reticulantes son compuestos con dos o más grupos con insaturación etilénica, como por ejemplo diacrilatos o dimetacrilatos de alcoholes saturados al menos bivalentes, como por ejemplo diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, 1,4-diacrilato de butanodiol, 1,4-dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, diacrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, diacrilato de 3-metilpentanodiol y dimetacrilato de 3-

metilpentanodiol. También se pueden emplear como reticulantes los acrilatos y metacrilatos de alcoholes con más de dos grupos OH, por ejemplo triacrilato de trimetilolpropano o trimetacrilato de trimetilolpropano. Otra clase de reticulantes son diacrilatos o dimetacrilatos de polietilenglicoles o polipropilenglicoles con pesos moleculares de 200 a 9.000 respectivamente.

Además de los homopolímeros de óxido de etileno, o bien óxido de propileno, también se pueden emplear copolímeros en bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, o copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, que contienen las unidades óxido de etileno y óxido de propileno distribuidas de manera estadística. También son apropiados los oligómeros de óxido de etileno, o bien óxido de propileno, para la obtención de reticulantes, por ejemplo diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol y/o dimetacrilato de tetraetilenglicol.

Como reticulantes son apropiados además acrilato de vinilo, metacrilato de vinilo, itaconato de vinilo, adipato de divinilo, butanodioldiviniléter, trimetilolpropanotriviniléter, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, trialiléter de pentaeritrita, trialilsacarosa, pentaalilsacarosa, pentaalilsucrosa, metilenbis(met)acrilamida, diviniletilenurea, divinilpropileno, divinilbenceno, divinildioxano, cianurato de trialilo, tetraalilsilano, tetravinilsilano y bis- o poliacrilsiloxanos (por ejemplo Tegomere) de Th. Goldschmidt AG). Los reticulantes se emplean preferentemente en cantidades de 10 ppm a un 5% en peso, referido a los monómeros a polimerizar.

Como aceleradores de reacción se pueden emplear, entre otros, compuestos que contienen fósforo, en especial ácidos fosforosos e hipofosforosos, y sus sales.

Adicionalmente a los citados componentes, en las dispersiones acuosas de polímero pueden estar contenidos aditivos habituales, según fin de aplicación.

Los componentes contenidos, en caso dado adicionalmente, en las dispersiones acuosas de polímeros, se añaden habitualmente al final de la polimerización en emulsión.

Las dispersiones acuosas de polímeros a emplear según la invención se pueden mezclar también con una o varias dispersiones de polímeros diferentes, disoluciones de polímeros o polvos polímeros, para la modificación de diversas características de sus propiedades.

Además, para la modificación es posible la adición con mezclado de otros componentes de mezcla, entre otros de componentes orgánicos, como por ejemplo componentes epoxifuncionales, resinas de formaldehído, componentes con grupos isocianato o uretano, compuestos de mono- o disilano, o bien siloxano amino-, carboxi- o hidroxifuncionalizados, u otros compuestos de hidrocarburos substituidos o no substituidos.

Por lo demás, a las dispersiones acuosas de polímeros se pueden añadir adicionalmente también componentes inorgánicos (cargas, aditivos reológicos, agentes adhesivos, aceleradores de reticulado, etc.). A modo de ejemplo se deben citar pigmentos, cargas, sales, óxidos.

Las dispersiones de polímeros a emplear según la invención pueden contener simultáneamente también varios de los componentes de mezcla citados anteriormente en caso necesario.

Además, las dispersiones acuosas de polímeros pueden contener aditivos habituales según fin de aplicación. A modo de ejemplo pueden contener bactericidas o fungicidas. Además, pueden contener agentes de hidrofobizado para el aumento de la resistencia al agua de los sustratos tratados. Los agentes de hidrofobizado apropiados son dispersiones acuosas de parafina habituales o siliconas. Además, las composiciones pueden contener agentes humectantes, agentes espesantes, agentes plastificantes, agentes de retención, pigmentos y cargas. El mezclado de estas cargas se puede efectuar también mediante calentamiento por inducción, lo que facilita el endurecimiento.

Además se puede recomendar añadir aun determinados compuestos de epóxido para un reticulado más rápido a temperaturas más bajas, a modo de ejemplo glicidiléteres di- o trifuncionales, como diglicidiléter de bisfenol A o diglicidiléter de butanodiol, es decir, sobre todo glicidiléteres aromáticos y alifáticos. Además, son compuestos de epóxido apropiados compuestos de glicidilo cicloalifáticos, compuestos de glicidilo heterocíclicos y resinas de epóxido cicloalifáticas.

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

Las dispersiones acuosas de polímeros contienen frecuentemente también reactivos de copulado, como alcoxisilanos, a modo de ejemplo 3-aminopropiltriethoxisilano, aceites solubles o emulsionables, agentes deslizantes, y agentes enlazantes de polvo, así como agentes auxiliares de humectación.

Las dispersiones acuosas de polímeros se pueden emplear también en mezcla con otros agentes aglutinantes, como por ejemplo resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído o resinas de fenol-formaldehído, así como con resinas de epóxido.

ES 2 277 160 T3

Las dispersiones acuosas de polímero están exentas de formaldehído. Exento de formaldehído significa que las composiciones según la invención no presentan cantidades considerables de formaldehído, y tampoco liberan cantidades esenciales de formaldehído en el secado y/o endurecimiento. En general, las composiciones contienen < 100 ppm de formaldehído.

5

Las dispersiones acuosas de polímeros, exentas de formaldehído, están sensiblemente no reticuladas, y por lo tanto son termoplásticas, antes de la aplicación. No obstante, si es necesario se puede ajustar un grado reducido de reticulado previo del polímero A1, por ejemplo mediante empleo de monómeros con dos o más grupos polimerizables.

10

Las dispersiones acuosas a emplear según la invención están constituidas esencialmente por partículas de polímero en emulsión finamente divididas de A1, y una fase acuosa, que contiene el polímero A2, así como amina, en caso dado añadida por separado, o no transformada antes del esterificado, así como, en caso dado, otros aditivos hidrosolubles, por ejemplo reticulantes.

15

En este caso se puede llegar a la formación de superestructuras en la fase acuosa, como por ejemplo fases liotrópicas formadas por agregados laminares o esféricos.

20

Según la invención, la composición de monómeros se selecciona de modo que para el polímero A1 resulta una temperatura de transición vítrea Tg en el intervalo de -20°C a +35°C, en especial -20 a +30°C, preferentemente de -20 a +25°C. La temperatura de transición vítrea Tg de los polímeros se puede determinar de modo conocido, por ejemplo por medio de Differential Scanning Calorimetry (DSC). La Tg se puede calcular también aproximadamente por medio de la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 13, página 123 (1956) es válido: $(1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn})$, representando x_n la fracción másica (% en peso/100) de monómero n, y siendo Tgn la temperatura de transición vítrea en Kelvin del homopolímero del monómero n. Los valores de Tg para homopolímeros se indican en Polymer Handbook 3ª edición, J. Wiley & Sons, New York (1989).

25

En este caso se recomienda emplear como polímeros A1 copolímeros a base de un comonómero duro, como por ejemplo estireno, o bien metacrilato de metilo, acrilonitrilo, con una temperatura de transición vítrea de 65 a 165°C, y un comonómero blando, como por ejemplo acrilato de n-butilo, o bien acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de etilo, con una temperatura de transición vítrea de -65 a -10°C. De modo especialmente preferente se emplean estireno y acrilato de n-butilo. En este caso se debe procurar que el polímero producido presente una temperatura de transición vítrea de -20 a +35°C. Por el contrario, una temperatura de transición vítrea más elevada o más reducida fuera del intervalo de temperaturas a ajustar para el polímero A1 según la invención, conduce a propiedades mecánicas reducidas.

35

Las dispersiones acuosas de polímero a emplear según la invención constituyen látices estables finamente divididos. El tamaño de partícula medio ponderal de las partículas de látex asciende aproximadamente a 10 a 1.500 nm, preferentemente 20 a 1.000 nm, de modo especialmente preferente 30 a 500 nm, medido con ayuda de la ultracentrifuga analítica (AUZ).

40

Las dispersiones acuosas de polímeros a emplear según la invención se pueden diluir ilimitadamente con agua o disoluciones diluidas de sales, o bien agentes tensioactivos, sin llegar a una coagulación de las partículas de látex. Estas tienen un contenido en fracciones no volátiles (contenido en producto sólido) en el intervalo de aproximadamente un 20 a un 75% en peso, preferentemente un 25 a un 65% en peso. La viscosidad (con un contenido en producto sólido de un 40% en peso) se sitúa en general en un intervalo de aproximadamente 10 a 4.000 mPas, medido con un viscosímetro de rotación según DIN 53019 a 23°C y una velocidad de cizallamiento de 250 s⁻¹.

45

Las dispersiones acuosas de polímeros a emplear según la invención se pueden añadir también a los materiales abrasivos tras dilución previa con agua. Además puede ser ventajoso aplicar las dispersiones acuosas de polímeros en mezcla con disolventes compatibles con agua, como por ejemplo alcoholes, en especial metanol, etanol o similares.

50

Las dispersiones acuosas de polímeros presentan en general una buena compatibilidad frente a estos disolventes.

Las dispersiones acuosas de polímeros descritas se emplean según la invención como agentes aglutinantes en la obtención de materiales abrasivos, en especial de papeles abrasivos, tejidos abrasivos o cuerpos abrasivos. En este caso se puede recomendar ajustar las dispersiones acuosas de polímeros a un valor de pH de 3 a 8, en especial de 3 a 5, mediante adición de diversas bases inorgánicas u orgánicas, antes de la aplicación sobre el correspondiente papel o tejido, o el correspondiente cuerpo. Las bases apropiadas son, entre otras, amoníaco, aminas orgánicas mono- o polifuncionales, alcoholatos, así como compuestos de alquilo metálicos, pero también bases inorgánicas, como por ejemplo hidróxido sódico o sosa.

60

Los materiales abrasivos obtenibles de este modo, igualmente según la invención, presentan granulados abrasivos habituales, a modo de ejemplo a base de corindón, cuarzo, granate, piedra pómez, trípolo, carburo de silicio, esmeril, óxidos de aluminio, óxidos de zirconio, kielsegur, arena, yeso, carburo de boro, boruros, carburos, nitruros, óxido de cerio o silicatos.

65

Los materiales abrasivos según la invención se pueden obtener, entre otros modos, aplicándose en primer lugar las dispersiones acuosas de polímeros sobre el papel, tejido correspondiente, o el correspondiente cuerpo, añadiéndose después los granulados abrasivos seleccionados, y adicionándose finalmente cantidades subsiguientes de las dispersiones acuosas de polímeros descritas como los denominados enlazantes de cubierta.

ES 2 277 160 T3

El empleo de dispersiones acuosas de polímero según la invención conduce a materiales abrasivos mejorados, que se distinguen, entre otras, por una flexibilidad, viscoelasticidad, fuerza de rotura y alargamiento de rotura elevados, disponen de un comportamiento de abrasión conveniente, y en los que el granulado abrasivo está integrado convenientemente.

Además, las dispersiones de polímeros según la invención se pueden emplear como vellones abrasivos. Se entiende por vellones abrasivos, por ejemplo, vellones abrasivos, de amolado y pulido, por ejemplo limpiadores para ollas o Scotch Brite. Preferentemente se solidifican con resinas de fenol- o melamina-formaldehído. Los criterios de calidad más importantes son el tacto duro, la resistencia al agua en ebullición (el vellón no se debe ablandar), y la integración del grano abrasivo en el caso de empleo. La carga medioambiental y la deficiente higiene en el lugar de trabajo en el caso de empleo de resinas de fenol, o bien melamina, son problemáticas.

Con los agentes aglutinantes reivindicados se consiguen muy buenos resultados en relación a la estabilidad térmica en agua caliente, así como una integración de grano abrasivo extraordinaria. Además es posible añadir con mezclado dispersiones adicionales.

Una solidificación (por pulverizado) de un vellón crudo proporciona las siguientes ventajas:

- ausencia de formaldehído,
- carga por olores insignificante durante la producción (en el pulverizado/en el secador/salida del secador),
- estabilidad térmica más elevada en agua caliente (termoplasticidad más reducida),
- carácter similar a resina fenólica (extraordinario efecto abrasivo en húmedo y en seco),
- compuesto de pulverizado inodoro (no es necesario amoníaco para el estabilizado!).

Ejemplos

I. Obtención de la dispersión de polímeros a emplear

Ejemplo 0

Obtención del polímero que contiene grupos carboxilo A2

En un reactor de presión con agitador de ancla se dispusieron 0,55 kg de agua completamente desalinizada, 0,36 kg de anhídrido de ácido maleico, así como 0,91 kg de una disolución acuosa al 40% en peso de una oleilamina etoxilada (grado de etoxilado medio = 12, por ejemplo marcas Lutensol® FA de la firma BASF AG. Bajo atmósfera de nitrógeno se calentó a 125°C. Después de alcanzar esta temperatura se añadió uniformemente con dosificación en el intervalo de 4 horas de alimentación 1, constituida por 0,75 kg de agua completamente desalinizada y 1,00 kg de ácido acrílico, así como, en el intervalo de 5 horas, la alimentación 2, constituida por 0,22 kg de agua completamente desalinizada y 0,12 kg de H₂O₂ (al 30% en peso). Una vez concluida la alimentación 1 se añadieron otros 0,11 kg de agua completamente desalinizada, y se enfrió a temperatura ambiente. La disolución acuosa de polímeros obtenida de este modo tiene un contenido en producto sólido de un 43,0%, un valor de pH de 1,7, y una viscosidad de 450 mPas. El valor de K asciende a 13,3.

Las fracciones no volátiles (FG) se determinaron en un armario secador de aire circulante a partir de la pérdida de peso de una muestra de 1 g, que se secó durante 2 horas a 120°C.

La viscosidad de las mezclas/emulsiones se determinó en un viscosímetro de Brookfield a una velocidad de cizallamiento de 250 s⁻¹ según DIN 53019 a 23°C.

El valor de pH se determinó con un pH-metro handylab 1 de la firma Schott.

El valor de K del polímero A2 se determinó según Fikentscher (DIN 53726).

Ejemplo 1

Obtención de la dispersión de polímeros constituida por el polímero A1 y el polímero A2

En un recipiente de vidrio de 4 litros con agitador de ancla (120 rpm) se dispusieron 750 g de agua y un 10% en peso de una alimentación 4, y se calentó a 90°C. Después de 2 minutos se añadieron con dosificación a esta temperatura una alimentación 3 en el intervalo de 3 horas, y la cantidad restante de alimentación 4 en el intervalo de 3,5 horas por separado. A continuación se agitó 30 minutos más a esta temperatura, y se enfrió la mezcla de reacción. La dispersión de polímeros obtenida de este modo contiene un 49,2% en peso de fracciones no volátiles, y tiene un valor de pH de 1,8. La viscosidad de la dispersión de polímeros obtenida asciende a 1080 mPas (250 s⁻¹), la temperatura de transición vítrea del polímero se sitúa en 14°C.

ES 2 277 160 T3

A continuación se añadieron 357 g de una disolución acuosa (50% en peso) de 2,2',2''-nitrilotrietanol (véase ejemplo comparativo A). El valor de pH de la mezcla asciende a 3,5.

Alimentación 3

5	2.326 g	de polímero A2 que contiene grupos carboxilo del ejemplo 0 (al 43%)
	500 g	de estireno
	450 g	de acrilato de n-butilo
10	50 g	de acrilato de 2-hidroxietilo.

Alimentación 4

15	60 g	de agua completamente desalinizada
	3,0 g	de peroxodisulfato sódico.

Ejemplo comparativo A

20 En un recipiente de vidrio de 4 litros con agitador de ancla (12 rpm) se dispusieron 478 g de agua y un 10% en peso de una alimentación 4, y se calentó a 90°C. Después de 2 minutos se añadieron con dosificación a esta temperatura una alimentación 3 en el intervalo de 3 horas, y la cantidad restante de alimentación 4 en el intervalo de 3,5 horas por separado. A continuación se agitó 30 minutos más a esta temperatura, y se enfrió la mezcla de reacción. La dispersión de polímeros obtenida de este modo contiene un 50,9% en peso de fracciones no volátiles, y tiene un valor de pH de 2,0. La viscosidad de la dispersión de polímeros obtenida asciende a 2060 mPas (250 s⁻¹), la temperatura de transición vítrea del polímero se sitúa en -43°C.

25 A continuación se añadieron 322 g de una disolución acuosa (50% en peso) de 2,2',2''-nitrilotrietanol (véase ejemplo comparativo A). El valor de pH de la mezcla asciende a 3,5.

Alimentación 3

30	2.098 g	de polímero ácido del ejemplo 0 (al 43%)
	855 g	de acrilato de n-butilo
35	45 g	de acrilato de 2-hidroxietilo.

Alimentación 4

40	60 g	de agua completamente desalinizada
	2,7 g	de peroxodisulfato sódico.

45 Los ejemplos comparativos B a E se obtuvieron análogamente al ejemplo 1 con las combinaciones de polímero/monómero indicadas, es decir, se obtuvo el copolímero indicado respectivamente en la tabla 1 (polímero A1) en presencia del polímero A2 que contienen grupos carboxilo del ejemplo 0.

TABLA 1

50

	Copolímero (polímero A1)	Tg (calc.) [°C]	FG [%]	Viscosidad [mPas, 250 s ⁻¹]	pH
55	ejemplo comparativo A (95BA/5HEA)	-43	50,9	2.060	3,5
	ejemplo comparativo B (80EHA/20MMA)	-50	48,5	1.110	3,4
	ejemplo comparativo C (80BA/20AN)	-23	49,2	1.120	3,5
60	ejemplo comparativo D (60BA/30EA/10S)	-24	49,1	1.110	3,3
	ejemplo comparativo E (72S/26MMA/2MAS)	107	49,3	755	3,4
	ejemplo 1 (50S/45BA/5HEA)	14	49,2	1.080	3,5

65

ES 2 277 160 T3

Abreviaturas

S: estireno

BA: n-acrilato de butilo

5 HEA: acrilato de hidroxietilo

EHA: acrilato de etilhexilo

AN: acrilonitrilo

MAS: ácido metacrílico

Tg (calc.): temperatura de transición vítrea calculada

FG: contenido en producto sólido

10 pH: valor de pH

MMA: metacrilato de metilo

EA: acrilato de etilo.

15 II. Obtención de un papel abrasivo y resultados de medida

Con las dispersiones de polímero obtenidas en el ejemplo 1 según la invención, así como en los ejemplos comparativos A a E se obtuvieron papeles abrasivos según la siguiente estructura.

20 Aglutinante de base: 20 g/m², aplicación de agente aglutinante, secado 10 min a 90°C.

Grano: corindón, grosor de grano 60.

25 Aglutinante de cubierta: 60 g/m² aplicación de agente aglutinante, secado 10 min a 90°, 30 min a 170°C.

En la siguiente tabla 2 se representan la resistencia a la rotura (fuerza de rotura y alargamiento de rotura) y la abrasión de acero para el ejemplo 1 según la invención, así como para los ejemplos comparativos A a E.

TABLA 2

	Fuerza de rotura [N/mm ²]	Alargamiento de rotura [%]	Abrasión de acero [%]
ejemplo comparativo A	35,2	12,0	0,5
ejemplo comparativo B	30,7	10,7	0,49
ejemplo comparativo C	43,0	13,0	0,49
ejemplo comparativo D	34,4	10,0	0,43
ejemplo comparativo E	26,5	10,0	0,32
ejemplo 1	44,9	24,0	0,65

La determinación de la resistencia a la rotura (fuerza de rotura y alargamiento de rotura) se efectuó según DIN 53455 con las siguientes particularidades:

50 Aparato: placa peliculada de caucho de silicona

medida interna 145 x 145 x 5 mm

tamiz de latón, anchura de malla 0,16 mm

55 apoyo de placas que se puede ajustar horizontalmente por medio de un nivel de burbuja.

Almacenaje tras secado en la placa

Nº 18.17.01 7 d en NK (23°C/50% de humedad relativa del aire)

Nº 18.17.02 7 d en NK + 3 d de almacenaje en húmedo.

Dimensiones de muestra 5 probetas en forma de haltera con una longitud de ensayo de 40 mm y una anchura de ensayo de 4 mm (DIN 53455)

65 Velocidad de ensayo 200 mm/min

ES 2 277 160 T3

Temperatura de ensayo	NK = clima normalizado
Modo de proceder	la placa peliculada se inserta en el apoyo de placas. En una dispersión al 50% se pesan aproximadamente 35 g, se diluyen con 25 g de agua, y se vierten en la placa peliculada sin burbujas a través del tamiz de latón, y se distribuyen uniformemente. El grosor del cuerpo de ensayo se determina con un aparato de medida de grosor de capa.
Valoración	alargamiento de rotura en %
	fuerza máxima en N/mm ² .

La determinación de la abrasión de acero (agente abrasivo sobre sustrato) se efectuó según las siguientes condiciones:

Substrato	papel abrasivo, impregnado
Dimensiones de muestra	aproximadamente 50 x 250 mm
Nº de cuerpos de ensayo	3
Aparato	balanza rápida con platillos superiores balanza analítica mesa de estucado aparato de abrasión APG 100/20 (firma Maag u. Schank Gomaringen)
Secado	aglutinante de base 3 minutos 90°C aglutinante de cubierta 10 minutos 90°C
Reticulado	según indicación
Modo de proceder	el lado impregnado de papel Gessner se reviste con el aglutinante de base en la mesa de estucado, y se dispersa el grano abrasivo en la película húmeda, a continuación se seca 3 minutos a 90°C. Sobre el revestimiento de secado se aplica el aglutinante de cubierta con un rodillo de goma, o en aplicación por pulverizado, y se seca 10 minutos a 90°C, el sistema total se retícula a continuación 30 minutos a 150°C, o según indicación. Se cortan las bandas de muestra del papel abrasivo producido de este modo. Para el control de la abrasión se emplean cuerpos de ensayo de PVC, madera de haya, acero, o según indicación con las dimensiones 40 x 20 x 5 mm. Con 500 emboladas y 1 kg de carga se esmeriló la superficie de 20 x 5 mm de cuerpo de ensayo, moviéndose en vaivén el papel abrasivo bajo el cuerpo de ensayo en una longitud de 10,5 cm. Como medida de la calidad del agente aglutinante sirve la abrasión en cuerpo de ensayo y papel.

Valoración

$$\frac{\text{Masa de cuerpo de ensayo antes de control} - \text{masa de cuerpo de ensayo tras control}}{\text{Masa de cuerpo de ensayo antes de control}} \times 100 \text{ en } \%$$

Obtención de un vellón abrasivo y resultados de medida.

Material soporte: vellón 22 dtx PA; cruzado aproximadamente 100 - 120 g/m².

En primer lugar se pulveriza previamente por ambos lados el vellón crudo de 10 g/m² con el agente aglutinante (aplicación sólida: máximo 10 g/m² por lado), y se seca previamente a 120°C. Por consiguiente, el vellón adquiere la estabilidad necesaria para los siguientes pasajes de pulverizado (principales). Después se pulveriza la aplicación total deseada según efecto abrasivo deseado, o bien fin de empleo en varios pasajes (2-3) (por lado de vellón) con secado intermedio (a 120°C).

Para obtener la integración de grano abrasivo, o bien la resistencia a la abrasión óptima, se debe reticular aproximadamente 3-5 minutos a 180-200°C tras la aplicación final.

ES 2 277 160 T3

Aditivos	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
	Ejemplo comparativo		
	[partes en peso]	[partes en peso]	[partes en peso]
Agua	60	50	50
antiespumante Agitan 281	0,2	0,2	0,2
Saduren® 163 (BASF AG)	60	-	-
agua amoniacal, al 25 %	2-3	-	-
ejemplo 1 (50S/45 BA/5 HEA)	-	100	80
dispersión de acrilato (copolímero 52,5 EA, 28 AN, 15 BA, 2,6 AM, 1,9 Amol, Tg = 39°C)	100	-	20
carburo de silicio F 180	75	75	75
carburo de silicio F 120	25	25	25
Collacral® PU 85 (BASF AG)	9	1	1
contenido en producto sólido, compuesto de pulverizado: aproximadamente:	59-60 %	59-60 %	59-60 %
valor de pH	9,5-10	3,5	3,5
VTO2 husillo 3: aproximadamente:	150 mPa*s	180 mPa*s	180 mPa*s
secado previo por pasaje de pulverizado:	2 min./120°C	2 min./120°C	2 min./120°C
reticulado:	5 min./200°C	3 min./200°C	3 min./200°C
aplicación sólida total, aproximadamente:	320 %	320 %	320 %
estabilidad térmica en H2O (80°C, 10 min.):	comparativo	mejor que comparativo	mejor que comparativo
integración de grano abrasivo	buena	buena	buena

Pérdida por lavado/estabilidad en agua caliente

Condiciones: agitar cuerpos de ensayo 30 minutos en agua caliente a 80°C por medio de agitador magnético en vaso de precipitados de 2 litros, a continuación secar a 120°C y pesar de nuevo. Dato: pérdida ponderal en %.

Ensayo 1 -1,6%
 ensayo 2 +/- 0%
 ensayo 3 +/- 0%.

Comportamiento de abrasión

Carga: 20N, respectivamente 5.000 revoluciones, adición de 2 ml de agente abrasivo (2 partes en peso de acero de referencia y 1 parte en peso de agua), determinación de la abrasión en %.

ES 2 277 160 T3

Ensayo 1 (ejemplo comparativo)

	5.000 revoluciones	10.000 revoluciones	15.000 revoluciones
chapa	0,034	0,042	0,059
vellón	0,563	1,415	1,945

Ensayo 2

	5.000 revoluciones	10.000 revoluciones	15.000 revoluciones
chapa	0,021	0,038	0,042
vellón	0,101	0,361	0,578

Ensayo 3

	5.000 revoluciones	10.000 revoluciones	15.000 revoluciones
chapa	0,021	0,034	0,042
vellón	0,530	1,045	1,809

REIVINDICACIONES

1. Empleo de una dispersión acuosa de polímeros que contiene partículas de polímero dispersadas de al menos un
5 polímero A1, que presenta una temperatura de transición vítrea Tg de -20°C a +35°C, y que es obtenible mediante
polimerización en emulsión a través de radicales en presencia de un polímero A2, que está constituido por

- un 50 a un 99,5% en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación etilénica, cuyos
10 grupos ácido carboxílico pueden enlazar un grupo anhídrido, o mezclas de los mismos,
- un 0,5 a un 50% en peso de al menos un compuesto con insaturación etilénica, que es seleccionado entre
los ésteres de ácidos monocarboxílicos con insaturación etilénica, y los semiésteres y diésteres de ácidos
dicarboxílicos con insaturación etilénica, con una amina que presenta al menos un grupo hi-
15 droxilo,
- hasta un 20% en peso de al menos otro monómero,

como agente aglutinante para la obtención de materiales abrasivos.

2. Empleo de una dispersión acuosa de polímeros según la reivindicación 1, conteniendo el polímero A2 como
20 ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación etilénica al menos un compuesto que es seleccionado entre ácidos
monocarboxílicos con 3 a 10 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos con 4 a 8 átomos de carbono.

3. Empleo de una dispersión acuosa de polímeros según una de las reivindicaciones 1 o 2, seleccionándose la amina
25 que presenta al menos un grupo hidroxilo entre aminas de la fórmula general (I)



representando

R^c alquilo con 6 a 22 átomos de carbono, alqueno con 6 a 22 átomos de carbono, aril-alquilo con 6 a 22 átomos
de carbono o aril-alqueno con 6 a 22 átomos de carbono, pudiendo presentar el resto alqueno 1, 2 o 3 dobles
enlaces no adyacentes,

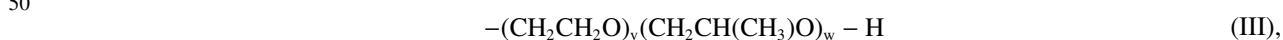
35 R^a hidroxi-alquilo o un resto de la fórmula II



40 siendo arbitrario en la fórmula II el orden de unidades óxido de alqueno, y representando x e y, independien-
temente entre sí, un número entero de 0 a 100, siendo la suma de x e y > 1,

R^b hidrógeno, alquilo con 1 a 22 átomos de carbono, hidroxi-alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alqueno con 6
45 a 22 átomos de carbono, aril-alquilo con 6 a 22 átomos de carbono, aril-alqueno con 6 a 22 átomos de carbono
o cicloalquilo con 5 a 8 átomos de carbono, pudiendo presentar el resto alqueno 1, 2 o 3 dobles enlaces no
adyacentes,

o representando R^b un resto de la fórmula III



50 siendo arbitrario en la fórmula III el orden de unidades óxido de alqueno, y representando v y w, independien-
temente entre sí, un número entero de 0 a 100,

y mezclas de los mismos.

4. Empleo de una dispersión acuosa de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 3, situándose la proporción
60 ponderal a base de producto sólido de polímero A1 respecto a polímero A2 en el intervalo de 7:1 a 1:7, preferentemente
3:1 a 1:3.

5. Empleo de una dispersión acuosa de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 4, añadiéndose aún una
alcanolamina con al menos dos grupos hidroxilo como reticulante.

65 6. Empleo de una dispersión acuosa de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 5, presentando el polímero
o los polímeros A₁ una temperatura de transición vítrea Tg de -20°C a +30°C.

ES 2 277 160 T3

7. Empleo de una dispersión acuosa de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 6, empleándose como polímeros A₁ copolímeros a base de un comonomero duro con una temperatura de transición vítrea de 65 a 165°C, y un comonomero blando con una temperatura de transición vítrea de -65 a -10°C.

5 8. Empleo de una dispersión acuosa de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 7, ajustándose la dispersión acuosa de polímeros a un valor de pH de 2 a 8 mediante adición de bases inorgánicas u orgánicas tras su obtención.

9. Empleo de una dispersión acuosa de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 8, mezclándose la dispersión acuosa de polímeros con uno o varios componentes de mezcla polímeros orgánicos o inorgánicos, en forma disuelta o dispersada.

10. Materiales abrasivos que contienen como agente aglutinante una dispersión acuosa de polímeros según las reivindicaciones 1 a 9.

15 11. Papeles abrasivos que contienen como agente aglutinante una dispersión acuosa de polímeros según las reivindicaciones 1 a 9.

12. Tejidos abrasivos que contienen como agente aglutinante una dispersión acuosa de polímeros según las reivindicaciones 1 a 9.

20 13. Vellones abrasivos que contienen como agente aglutinante una dispersión acuosa de polímeros según las reivindicaciones 1 a 9.

25

30

35

40

45

50

55

60

65