

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 923 146**

51 Int. Cl.:

C08F 2/26 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01)
D04H 1/587 (2012.01)
D04H 1/64 (2012.01)
D06M 15/233 (2006.01)
D06M 15/263 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2018** **PCT/EP2018/068294**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2019** **WO19020342**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2018** **E 18734600 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2022** **EP 3658594**

54 Título: **Dispersiones poliméricas acuosas estables**

30 Prioridad:

25.07.2017 EP 17183080

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

23.09.2022

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**SAIJA, LEO MARIO;
LUGLI, MARIO;
FINETTI, FILIPPO y
AMADEI, UMBERTO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 923 146 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

Dispersiones poliméricas acuosas estables

La presente invención se refiere a una dispersión acuosa polimérica específica, que es estable durante largos períodos de tiempo, cuando se disuelve en una gran cantidad de disolventes orgánicos y finalmente se acidula a un pH muy bajo.

5 La dispersión acuosa de la presente invención es una dispersión polimérica aniónica, producida por polimerización en emulsión de una mezcla específica de monómeros seleccionados entre monómeros acrílicos (es decir, acrílicos o metacrílicos), alílicos y vinílicos (incluyendo la última familia ésteres vinílicos, monómeros vinilaromáticos y de maleato). La característica principal de esta dispersión polimérica acuosa es que sus partículas poliméricas contienen una gran cantidad de funcionalidades ácidas fuertes.

10 Se sabe que cuando un polímero con una base acuosa interactúa con una gran cantidad de disolventes orgánicos, especialmente si (dichos disolventes) son solubles en agua, estos pueden aumentar la solubilidad de los tensioactivos en la fase líquida, agotando así la cantidad de tensioactivo unido sobre la superficie de las partículas, desestabilizándolas, dando como resultado la coagulación de la dispersión polimérica. Esto se verifica especialmente cuando al añadir sustancias ácidas a la dispersión polimérica acuosa, el pH disminuye a valores bajos (por debajo de 2,0) y la fuerza iónica media aumenta comprimiendo la doble capa repulsiva iónica. Esto conduce a una fuerte disminución de las fuerzas de repulsión, disminuyendo así la distancia entre partículas, hasta que se inicia un proceso de coagulación.

15 El documento US 5910532 divulga una composición para recubrimientos desprendibles, con agua y otros disolventes orgánicos que componen el medio de dispersión, siendo el disolvente preferido el propanol. Sin embargo, para lograr la estabilidad, es esencial tener un monómero funcional que porte un grupo catiónico. También divulga el uso de grupos ácidos, pero no necesariamente de ácidos fuertes, y el disolvente orgánico de los ejemplos se añade al medio de polimerización en una cantidad no superior a la cantidad de dispersión polimérica con una base acuosa.

20 El documento EP 0357149 divulga la preparación de una formulación plaguicida, donde el plaguicida se disuelve en un disolvente orgánico y se mezcla con un copolímero acuoso con una base acuosa producido injertando un copolímero con un tensioactivo reactivo copolimerizable. El comportamiento de este tensioactivo polimérico injertado es independiente del pH producido por la polimerización.

25 Sin embargo, esta divulgación se restringe solo a una composición con plaguicida disuelto en disolventes y que utiliza solo tensioactivos injertados al copolímero, por otra parte, a partir de los ejemplos se puede deducir que el agua es siempre el principal disolvente de estas composiciones.

30 También se conocen por el estado de la técnica otras dispersiones de polímeros con una base acuosa que contienen grupos ácidos fuertes. El documento WO 2014139074 divulga el uso de un polímero soluble en agua que contiene grupos sulfónicos, como coaglutinante en una composición útil para producir pinturas resistentes a las manchas. Asimismo, los documentos EP 2692753 y EP 2692752 divulgan la utilización de monómeros que contienen grupos sulfónicos, para su uso en la producción de agentes dispersantes poliméricos solubles en agua con alta eficiencia de dispersión sobre partículas de pigmento. En el documento EP 1245240 se divulgan monómeros de ácido fuerte que se utilizan para producir adhesivos poliméricos de hidrogel solubles en agua para uso médico. En el documento US 6201048 se divulgan monómeros de ácido fuerte que se utilizan para producir composiciones poliméricas con un a base acuosa estabilizadas frente a la gelificación debido a la adición de una poli(alquilenimina) mediante la adición posterior de ciertos tensioactivos aniónicos. El documento US 2017030015 divulga composiciones poliméricas para, p. ej., colorante que comprenden un polímero tipo núcleo y un polímero tipo coraza que contienen ambos polímeros que tienen unidades estructurales obtenidas a partir de alqueniobenceno, nitrilo, sal sódica de ácido sulfónico y una unidad estructural derivada de metacrilato.

35 Ninguna de las técnicas anteriores citadas divulga o sugiere una forma de modificar una dispersión polimérica acuosa acrílica mediante el uso de solo grupos ácidos fuertes unidos a las partículas de polímero para conferirles estabilidad en presencia de una gran cantidad de disolventes orgánicos, solubles en agua o no, en condiciones ácidas fuertes (pH < 2,0). Sorprendentemente, la dispersión polimérica acuosa según la presente invención es estable en presencia de una gran cantidad de disolventes orgánicos, sin necesidad de ningún tensioactivo polimerizado injertado sobre las partículas o grupos catiónicos y sin estar restringida a un uso específico tal como la producción de dispersiones de plaguicidas. Por otra parte, esta invención permite lograr estos resultados utilizando monómeros que contienen grupos ácidos fuertes copolimerizados directamente con los otros monómeros y/o introduciendo la cantidad requerida de dichos grupos ácidos por la ruta alternativa de utilizar el tipo y la cantidad correctos de iniciadores específicos que introducen tales grupos ácidos.

45 El primer objeto de la presente invención se refiere a una dispersión polimérica acuosa con dicho polímero obtenido por polimerización en emulsión de una composición monomérica e iniciadora específica.

50 Un segundo objeto de la invención se refiere a una composición aglutinante que comprende al menos una dispersión polimérica acuosa como se define según la presente invención.

Otro objeto se refiere al uso de dicha composición aglutinante para su aplicación sobre sustratos específicos.

Finalmente, la invención también cubre el uso de dicha dispersión polimérica acuosa en composiciones aglutinantes entrecruzables de dos componentes por ejemplo utilizando como agente de entrecruzamiento: resinas aminoplásticas, resinas fenólicas, de urea-formaldehído, melamina-formaldehído o poliisocianatos o poliaziridinas o policarbodiimidas, siendo en particular las más preferidas las resinas fenólicas.

- 5 El objetivo de la presente invención es una dispersión polimérica acuosa, que permita la estabilidad durante al menos 12 horas, cuando se disuelve en una gran cantidad de disolventes orgánicos y eventualmente cuando se acidula a bajo pH ($\text{pH} < 2$).

Este objetivo se logra con una dispersión polimérica acuosa que comprende unidades (unidades estructurales) y/o grupos (grupos funcionales) provenientes de:

- 10 a) al menos un monómero (met)acrílico que es un éster (met)acrílico de un alcohol $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ cuyo alcohol es lineal ($\text{C}_1\text{-C}_{12}$) o ramificado ($\text{C}_4\text{-C}_{12}$), sin ningún otro grupo funcional que el (met)acrilato
- b) al menos uno de monómero b1) o iniciador b2) o tanto b1) como b2) como se define a continuación:
- 15 b1) al menos un monómero vinílico, alílico o (met)acrílico, preferiblemente monómero vinílico o (met)acrílico, que porta un grupo aniónico obtenido a partir de ácidos fuertes con $\text{pK}_a < 3$, preferiblemente < 2
- 15 b2) al menos un iniciador, que porta el mismo grupo aniónico que b1)
- c) al menos un monómero vinílico, alílico o (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo, preferiblemente monómero vinílico o (met)acrílico
- d) al menos un monómero etilénicamente insaturado con funcionalidad carboxi
- 20 e) opcionalmente, al menos un monómero vinílico, sin ningún otro grupo funcional que el grupo vinílico, que porta un solo grupo vinilo
- f) opcionalmente, al menos un monómero vinílico o (met)acrílico que porta al menos un grupo funcional seleccionado entre: nitrilo, amida, acetoacetoxi, diacetona, silano libre o silano bloqueado con alcoxi, epoxi, urea o ureido
- 25 g) opcionalmente, al menos un monómero vinílico o (met)acrílico multifuncional,
- y en donde dicho polímero porta:
- o los grupos aniónicos como se define en b) en una cantidad de al menos 0,05 meq/g, preferiblemente de 0,07 a 0,3 meq/g (según el cálculo, véase más adelante) con respecto a dicho polímero y
 - o grupos hidroxilo como se define en c) en una cantidad de al menos 0,1 meq/g, preferiblemente de 0,1 a 0,8 meq/g (según el cálculo, véase más adelante) con respecto a dicho polímero.
- 30

El cálculo de la cantidad de grupos aniónicos o hidroxilo se basa en la cantidad molar de dicho monómero b1) y/o de dicho iniciador b2) y de monómero c) (vs hidroxilo) utilizada para preparar el polímero con respecto al peso teórico total de dicho polímero, suponiendo ausencia de monómero libre b1) o c) y ausencia de iniciador libre b2) después de la polimerización y que todos los monómeros utilizados se conviertan en el polímero (100% de conversión).

- 35 Dicho al menos un monómero vinílico e), "sin ningún otro grupo funcional que el grupo vinílico, que porta un solo grupo vinilo" debe interpretarse en el sentido de la presente invención como "un monómero monovinílico sin ningún grupo funcional como el que tienen los monómeros b1) c), d) y f) como se ha definido anteriormente, que en particular puede portar un grupo aromático unido al grupo vinílico o uno o dos grupos éster unidos a dicho grupo vinílico y más particularmente dicho monómero e) es un monómero vinilaromático, preferiblemente estireno o vinil tolueno o es un
- 40 éster de alcohol vinílico, preferiblemente acetato de vinilo o versatato de vinilo o un éster monoalquílico o éster dialquílico maleato o fumarato. Dicho alquilo en los monoésteres o diésteres fumarato o maleato es un alquilo seleccionado entre C_1 a C_8 , preferiblemente C_2 a C_6 .

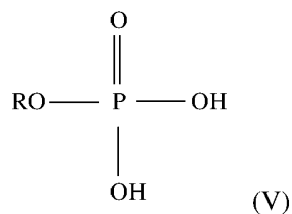
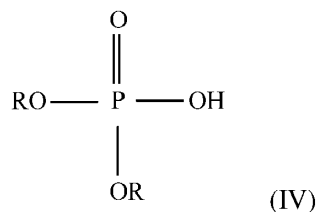
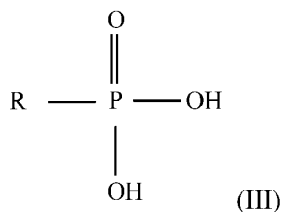
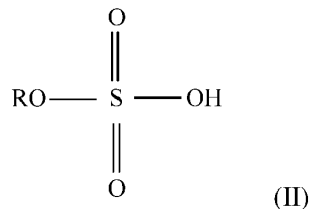
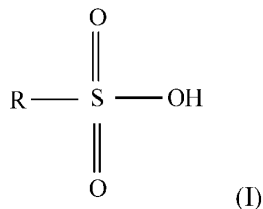
Más preferiblemente, dichos monómeros vinílicos e) se seleccionan entre: acetato de vinilo, versatato de vinilo y maleatos de di- o mono-alquilo o fumaratos de di- o mono-alquilo o estireno.

- 45 Según una opción específica de la invención, dicho monómero d) está presente en dicho polímero en un contenido en peso con respecto a dicho polímero de 0,05% a 6%.

Dichos grupos aniónicos como se define en b) son preferiblemente un grupo ácido que contiene azufre y sales o un grupo ácido que contiene fósforo y sales.

En particular, dichos grupos aniónicos como se define en b) se seleccionan del grupo que consiste en:

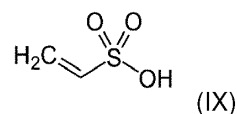
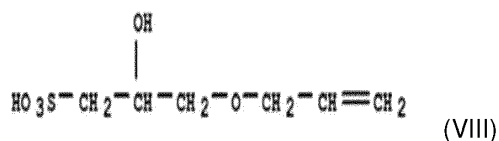
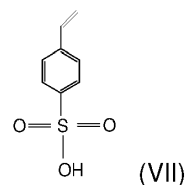
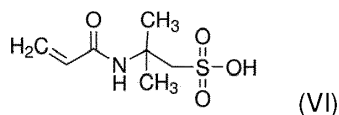
- un grupo ácido sulfónico (-SO₃H) (I, véase más abajo) o un grupo semiéster de ácido sulfúrico (II) y sus sales correspondientes o un grupo ácido fosfónico (III) o un grupo éster parcial de ácido fosfórico (IV o V) y sus sales correspondientes como se presentan en las siguientes fórmulas (I) a (V) a continuación con dichos grupos soportados por el resto polimérico representado por R:

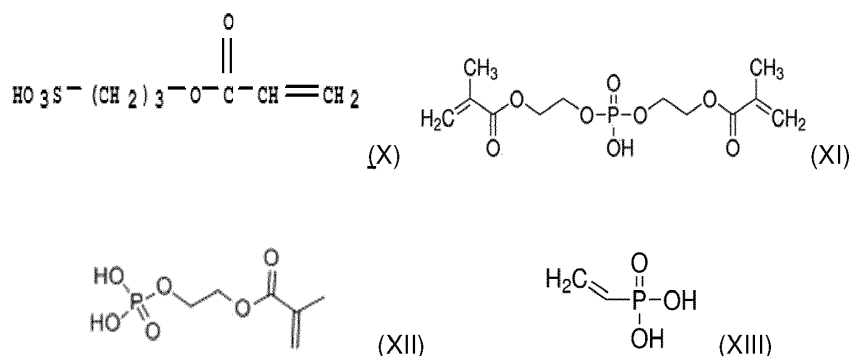


10 Más particularmente, dichos grupos aniónicos como se define en b) pueden provenir de:

b1) monómeros seleccionados del grupo que consiste en los siguientes ácidos y sus sales, preferiblemente sales de sodio, amonio u otros cationes, de:

- ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfónico (VI, como se muestra a continuación), ácido estireno sulfónico (VII), ácidos 1-aliloxi-2-hidroxi-propano sulfónicos (VIII), ácido vinil sulfónico (IX), ácido 3-sulfopropil acrílico (X)
- ésteres parciales monoméricos de ácido fosfórico y derivados, como hidrógeno fosfato de bis(metacriloxietilo) (XI) o metacrilato de 2-(fosfonooxi)etilo (XII), ácido vinilfosfónico (XIII),

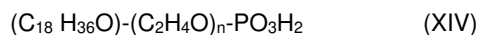




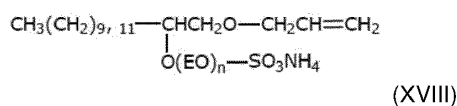
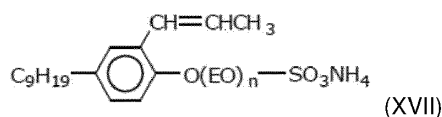
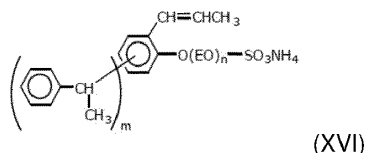
b2) iniciadores seleccionados del grupo que consiste en: persulfato de sodio, persulfato de amonio y persulfato de potasio.

El polímero de la dispersión polimérica acuosa según la invención puede contener adicionalmente h) al menos un tensioactivo polimerizable aniónico y/o al menos un tensioactivo polimerizable no iónico en una cantidad de 0,1 a 5%, preferiblemente de 0,1 a 2% en peso con respecto al total de monómeros, más preferiblemente dicho tensioactivo polimerizable se selecciona como sigue:

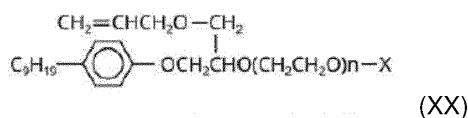
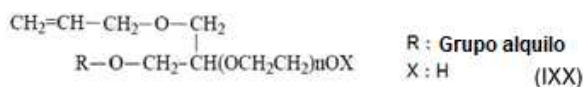
- para tensioactivos aniónicos polimerizables entre: Polioxietilen 9-octadecenil éter fosfato (XIV, Maxemul® 6106), éster fosfato insaturado (XV, como Maxemul® 6112) o sulfato etoxiado de alil nonil fenol (XVI) (XVII) como respectivamente Hytenol® AR, BC o polioxialquilen alquenil éter sulfato (XVIII) como Hytenol® KH-Reasop® SR SE y Latemul® PD, todos como se muestran de acuerdo con las siguientes fórmulas a continuación:



Donde R es un grupo alquilo que contiene más de 10 átomos de carbono y una insaturación



- para tensioactivos polimerizables no iónicos, como alquil alilo etoxilado (IXX) (Reasop® ER, Maxemul® 5011) o alilnonil fenol etoxilado (XX) (Reasop® NE), respectivamente con las siguientes estructuras:



Los monómeros c) adecuados pueden seleccionarse entre:

- (met)acrilatos de hidroxil alquilo C₂-C₄, en particular (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo o (met)acrilato de hidroxibutilo o
- alcohol alílico,

5 seleccionándose preferiblemente el monómero c) entre (met)acrilatos de hidroxil alquilo C₂-C₄.

Según una opción específica, dicho monómero e) está presente y se selecciona entre: acetato de vinilo, versatato de vinilo y maleatos, fumaratos de di o mono-alquilo o estireno.

10 Según otra opción, dicho monómero f) está presente y se selecciona entre: acetoacetoxi (met)acrilato, diacetona acrilamida, monómeros de alcoxisilano como vinil trietoxi etil silano o gamma-metacriloxipropil trimetoxisilano, monómeros que contienen grupos ureido como N-(2-metacrililoietil)-etilenurea.

Según otra opción, dicho monómero multifuncional g) está presente y se selecciona entre di(met)acrilato de etilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano o divinilbencenos.

15 Los monómeros a) adecuados pueden seleccionarse entre: (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-octilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de nonilo o (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de dodecilo, preferiblemente acrilato de n-butilo y preferiblemente el monómero e) se selecciona entre estireno y el monómero f) se selecciona entre acrilonitrilo.

20 Más particularmente, dicha dispersión polimérica acuosa como se define según la presente invención es estable al menos 12 h, cuando se diluye con una gran cantidad de disolventes orgánicos, lo que significa una dilución con más de 30 % p/p de disolvente orgánico, con respecto al peso total de dicha dispersión polimérica acuosa (incluyendo dicho disolvente). Más particularmente, es estable durante al menos 12 h a pH ácido fuerte, es decir, pH < 2,0, en particular cuando se diluye con un disolvente orgánico en una cantidad superior a 30% p/p con respecto a dicha dispersión polimérica acuosa.

Dicho iniciador b2) se selecciona preferiblemente entre persulfato amónico, persulfato sódico o persulfato potásico.

25 La dispersión polimérica acuosa de la invención tiene preferiblemente partículas poliméricas con un tamaño de partícula promedio medido por dispersión de luz dinámica de 20 a 3000 nm, preferiblemente de 20 a 500 nm, con una distribución de tamaño de partícula que es monomodal o polimodal, siendo más preferiblemente monomodal con un tamaño de partícula promedio de 20 a 500 nm.

La dispersión polimérica acuosa de la presente invención se prepara mediante un método actual de polimerización en emulsión.

30 Las dispersiones acuosas de la presente invención se preparan mediante un procedimiento de polimerización en emulsión convencional con adición continua de la composición monomérica preemulsionada a una solución acuosa de un sistema iniciador en emulsión, tal como un iniciador basado en persulfato de amonio, sodio o potasio. Los sistemas iniciadores red/ox (rédox) también se pueden utilizar para bajas temperaturas de polimerización, por ejemplo, utilizando persulfato de amonio o sodio combinado con metabisulfito como reductor.

35 Dicho procedimiento puede comprender una polimerización de semilla oscilando una parte de la preemulsión de los monómeros entre 1 y 10% o sin polimerización de semilla.

El procedimiento de polimerización puede ser un procedimiento de polimerización en emulsión de múltiples fases con al menos dos etapas de polimerización de dos composiciones monoméricas diferentes sucesivamente.

40 Para este fin (polimerización en emulsión), se puede utilizar un tensioactivo convencional o una combinación de tensioactivos como estabilizador en dicha polimerización en emulsión de la invención. Generalmente, el tensioactivo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos aniónicos y/o tensioactivos no iónicos. Los ejemplos de tensioactivos preferidos incluyen, pero no se limitan a, sales alcalinas o amónicas de alquilsulfato, alquilarilsulfato, alquiloetersulfato, ácido alquilsulfónico, ácido graso que puede ser un ácido graso etoxilado, alcohol etoxilado C₁₀-C₁₈, sulfosuccinatos y derivados o cualquier combinación de los mismos. Una lista de tensioactivos adecuados está disponible en el libro "Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions" (Holmberg et al., 2002, John Wiley & Sons).

45 Más específicamente, los tensioactivos polimerizables se pueden utilizar para producir la dispersión polimérica acuosa de la presente invención, que puede contener tensioactivos polimerizables aniónicos o no iónicos, como la gama Maxemul® (Croda) o la gama Reasop® de ADEKA o la gama Latemul® PD (KAO Chemicals), Noigen® e Hitenol® (Dai-ichi Kogyo), en una cantidad comprendida entre 0,1 y 5% como se presenta anteriormente. Los iniciadores se pueden seleccionar preferiblemente entre persulfato de amonio, persulfato de sodio o persulfato de potasio como se define anteriormente en b2). El contenido de sólidos (% p/p de polímero frente a dispersión polimérica acuosa) puede variar de 30 a 65%, preferiblemente de 40 a 60%.

El segundo objeto de la presente invención se refiere a una composición aglutinante, que es una composición de dos componentes, que comprende al menos una dispersión polimérica acuosa como se ha definido anteriormente según la invención y comprendiendo adicionalmente dicha composición de dos componentes un agente de entrecruzamiento. Dicho agente de entrecruzamiento reacciona con los grupos hidroxilo aportados por el comonomero c) y preferiblemente dicho agente de entrecruzamiento se selecciona entre: resinas aminoplásticas, resinas fenólicas, resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído o poliisocianatos, siendo las más preferidas las resinas fenólicas.

Según otra opción, dicho agente de entrecruzamiento reacciona con el grupo carboxilo aportado por el comonomero d) y, en particular, dicho agente de entrecruzamiento se selecciona entre poliaziridinas o policarbodiimidas significando "poli-" un compuesto multifuncional que porta aziridina o carbodiimida.

Según otra opción, dicha composición aglutinante entrecruzable de dos componentes es adecuada para el tratamiento de artículos textiles o telas no tejidas.

Otro objeto de la invención se refiere al uso de dicha composición aglutinante aplicándola sobre un sustrato seleccionado entre: fibras de celulosa, fibras de vidrio, materiales compuestos, fibras textiles, géneros tejidos y no tejidos, papel, cartón, madera incluyendo contrachapados y aglomerados, metales, en particular aluminio, vidrio, plásticos, incluyendo películas de plástico.

Otro objeto y último de la invención se refiere al uso de dicha dispersión polimérica acuosa según la invención en una composición aglutinante entrecruzable de dos componentes.

Un uso más específico de dicha dispersión acuosa se refiere al tratamiento de artículos textiles o telas no tejidas.

En cuanto a una dispersión polimérica acuosa particularmente estable en disolvente orgánico (con respecto a la adición de disolvente orgánico), para la presente invención, esta es una dispersión polimérica acuosa en la que después de 12 h desde la dilución con más de 30% de disolvente orgánico, no es posible reconocer polímero coagulado en el fondo del frasco donde se ha preparado la mezcla o partículas flotando en la mezcla.

En cuanto a una dispersión polimérica acuosa particularmente estable según la presente invención, a pH ácido bajo, esta es una dispersión polimérica acuosa en la que después de 12 h desde la acidulación de la mezcla a pH < 2,0, con ácidos fuertes, no es posible reconocer el polímero coagulado en el fondo del frasco donde se ha preparado la mezcla o partículas flotando en la mezcla. Esta podría estar sola o combinada con disolventes orgánicos.

La dispersión polimérica acuosa de la presente invención podría utilizarse como aglutinante único en una composición o combinada con otros aglutinantes. Esta composición podría ser una composición de un solo componente, lo que significa que no es necesario añadir ningún agente de entrecruzamiento antes de su uso o una composición de dos componentes, lo que significa que se debe añadir un agente de entrecruzamiento antes del uso de la composición. Este agente de entrecruzamiento también podría estar destinado a ser un coaglutinante reactivo.

En este último caso, los agentes de entrecruzamiento podrían reaccionar con los grupos hidroxilo aportados por el comonomero c). Los agentes de entrecruzamiento adecuados pueden ser resinas aminoplásticas (resinas fenólicas, de urea-formaldehído, de melamina-formaldehído) o poliisocianatos, en particular las más preferidas son las resinas fenólicas.

Por lo demás, los agentes de entrecruzamiento pueden reaccionar con el grupo carboxilo aportado por el comonomero d) y los agentes de entrecruzamiento adecuados en este caso pueden ser poliaziridinas o policarbodiimidas.

Estas composiciones entrecruzables se pueden utilizar para artículos textiles o fibras de celulosa no tejidas, fibras de vidrio, materiales compuestos, fibras textiles, géneros tejidos y no tejidos, papel, cartón, madera incluyendo contrachapados y aglomerados, metales, vidrio, plásticos incluyendo películas de plástico.

Los siguientes ejemplos se proporcionan únicamente para ilustrar la presente invención y sus resultados y, en consecuencia, no limitan la cobertura y el alcance de la presente invención.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar la invención y sus resultados y, en consecuencia, la cobertura de la invención no se limita a estos ejemplos.

Parte experimental

Tabla 1: Tabla de materias primas utilizadas

Referencia comercial	Descripción química	Tipo de componente vs invención	Función técnica	Proveedor
Disponil® FES32	Sal sódica de sulfato etoxilado de alcohol graso	-	Tensioactivo	BASF
Disponil® A1065	alcohol graso etoxilado	-	Tensioactivo	BASF
Ácido metacrílico	Ácido acrílico	d	monómero	Evonik
Metacrilato de hidroxietilo	Metacrilato de hidroxietilo	c	monómero	Evonik
Acrilato de butilo	Acrilato de butilo	a	monómero	ARKEMA
Estireno	Estireno	e	monómero	VERSALIS
Agua desionizada	agua	-	disolvente	ARKEMA
Persulfato de sodio	Persulfato de sodio	b2	iniciador	PEROXITALIA
Hidroperóxido de terc-butilo	Hidroperóxido de terc-butilo	-	iniciador	ARKEMA
Bruggolite® FF6	Derivado de ácido sulfinico	-	activador	Brueggmann
NaAMPS 2405	Sal sódica de ácido de 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico (solución al 50 %)	b1	monómero	Lubrizol
Amoníaco	Amoníaco	-	agente neutralizante	

Preparación de dispersiones poliméricas acuosas

5 Ejemplo 1 (comparativo)

Producción de una dispersión polimérica acuosa:

se añaden 1480 g de agua desionizada y 12 g de Disponil® FES32 a un reactor de vidrio equipado con un condensador, un agitador, un sistema de control de temperatura y entradas para nitrógeno, las soluciones de iniciador y la alimentación de preemulsión, respectivamente. Se prepara una preemulsión de monómero compuesta por 1087 g de agua desionizada, 141 g de Disponil® FES32 y 48 g de Disponil® A1065, 1658 g de acrilato de butilo, 2028 g de estireno, 79 g de ácido metacrílico y 231 g de metacrilato de hidroxietilo en otro recipiente provisto de agitador (pre-emulsionante).

Cuando el contenido del reactor ha alcanzado una temperatura de 80°C, se añaden al reactor 286 g de la preemulsión de monómero y 16 g de solución acuosa de persulfato sódico al 10%. Aproximadamente un minuto después de la adición del iniciador, se añaden la porción restante de la pre-emulsión de monómero y 300 g de solución acuosa de persulfato de sodio al 5%, durante un período de 2 horas, teniendo cuidado de mantener el contenido del reactor a una temperatura de 80°C durante toda la introducción. A continuación, el medio de reacción se mantiene a 80°C durante 45 minutos más, después se enfría a 70°C y se alimentan por separado al reactor 53 g de hidroperóxido de terc-butilo al 13% y 143 g de solución de Bruggolite® FF6 al 6% a 60°C durante un período de 90 minutos a velocidad constante.

Media hora después del final de la adición anterior, el producto obtenido se enfría a 35°C. Al final, la mezcla se filtra a través de un tamiz de malla 36.

El pH y el contenido de sólidos se ajustan respectivamente con amoníaco entre 5,0 y 6,0 y agua desmineralizada a aproximadamente 50%.

La dispersión obtenida tiene un pH de 5,6, una viscosidad (Brookfield RVT a 20 rpm y a 23°C) de 300 mPa.s, un residuo seco (contenido de sólidos) de 49,9% en peso (1 h a 105°C) y un contenido de producto precoagulado sobre un tamiz de malla 275 de aproximadamente 170 ppm y un tamaño de partícula de 130 nm.

Esta dispersión es comparativa porque su cantidad de grupos sulfo provenientes del iniciador es de 0,03 meq/g (inferior a 0,05 meq/g que es el mínimo requerido para la dispersión de la invención) calculándose la cantidad de grupos hidroxilo de 0,42 meq/g contra el peso total de monómeros (correspondiente al peso total de polímero).

Ejemplo 2

Los autores de la presente invención proceden como en el ejemplo 1 divulgado anteriormente, con las mismas cantidades de reaccionantes y la misma duración global de la alimentación de la preemulsión de monómero a una velocidad constante, pero la cantidad de solución al 5% de persulfato de sodio, alimentada junto con la pre-emulsión se aumenta a 895 g.

El pH y el contenido de sólidos se ajustan respectivamente con amoníaco entre 5,0 y 6,0 y agua desmineralizada a aproximadamente 50%. La dispersión obtenida tiene un pH de 5,8, una viscosidad (Brookfield RVT a 20 rpm y a 23°C) de 160 mPa.s, un residuo seco (contenido de sólidos) de 50,7% en peso (1 h a 105°C), y un contenido de producto precoagulado sobre un tamiz de malla 275 de aproximadamente 80 ppm y tamaño de partícula de 125 nm. Cantidad de grupo sulfo: 0,102 meq/g y OH: 0,42 meq/g.

Ejemplo 3 (comparativo)

Producción de una dispersión polimérica acuosa:

se añaden 1480 g de agua desionizada y 12 g de Disponil® FES32 a un reactor de vidrio equipado con un condensador, un agitador, un sistema de control de temperatura y entradas para nitrógeno, las soluciones de iniciador y la alimentación de preemulsión, respectivamente. Se prepara una preemulsión de monómero compuesta por 1087 g de agua desionizada, 141 g de Disponil® FES32 y 48 g de Disponil® A1065, 1658 g de acrilato de butilo, 2028 g de estireno, 79 g de ácido metacrílico y 231 g de metacrilato de hidroxietilo en otro recipiente provisto de agitador (pre-emulsionante).

Cuando el contenido del reactor ha alcanzado una temperatura de 50°C, se añaden al reactor 286 g de la pre-emulsión de monómero y, a continuación 4,8 g de solución de hidroperóxido de terc-butilo al 13%, 60 mg de sulfato ferroso disueltos en 2 g de agua desionizada y 10,5 g de solución de Bruggolite® FF6 al 6%. Aproximadamente un minuto después de la adición del iniciador, se alimentan al reactor la porción restante de la preemulsión de monómero y 89 g de hidroperóxido de terc-butilo y 192 g de una solución de Bruggolite® FF6 al 6% en agua desionizada a una velocidad de alimentación constante, durante un período de 2 horas, teniendo cuidado de mantener el contenido del reactor a una temperatura de 65°C durante toda la introducción. A continuación, el medio de reacción se mantiene a 65°C durante 45 minutos más, después se enfría a 70°C y se alimentan por separado al reactor 53 g de hidroperóxido de terc-butilo al 13% y 143 g de solución de Bruggolite® FF6 al 6% a 60°C durante un período de 90 minutos a velocidad constante.

Media hora después del final de la adición anterior, el producto obtenido se enfría a 35°C. Al final, la mezcla se filtra a través de un tamiz de malla 36.

El contenido de sólidos se ajusta con agua desmineralizada a aproximadamente 50%. La dispersión obtenida tiene un pH de 5,9, una viscosidad (Brookfield RVT a 20 rpm y a 23°C) de 1085 mPa.s, un residuo seco (contenido de sólidos) de 49,7% en peso (1 h a 105°C) y un contenido de producto precoagulado sobre un tamiz de malla 275 de aproximadamente 110 ppm y un tamaño de partícula de 110 nm.

Grupos sulfo = 0 meq/g y OH = 0,42 meq/g.

Ejemplo 4 (invención, con monómeros con funcionalidad sulfonato)

Los autores de la presente invención proceden como en el ejemplo 1 divulgado anteriormente, con los mismos reaccionantes, pero añaden a la pre-emulsión, después de haber trasvasado las cantidades para el inicio de la polimerización, 130 g más de NaAMPS 2405.

Después del tratamiento final, el producto se enfría, a continuación la mezcla se filtra a través de un tamiz de malla 36. El pH y el contenido de sólidos se ajustan respectivamente con amoníaco entre 5,0 y 6,0 y agua desmineralizada hasta aproximadamente 50%. La dispersión obtenida tiene un pH de 5,4, una viscosidad (Brookfield RVT a 20 rpm y a 23°C) de 2200 mPa.s, un residuo seco (contenido de sólidos) de 50,3% en peso (1 h a 105°C) y un contenido de producto precoagulado sobre un tamiz de malla 275 de aproximadamente 151 ppm y un tamaño de partícula de 126 nm. Grupos sulfo = 0,104 meq/g y grupos OH = 0,41 meq/g.

El resumen de la composición monomérica e iniciadora de las dispersiones poliméricas de los ejemplos 1 a 4 y sus características se notifican respectivamente en la tabla 2 y en la tabla 3:

Tabla 2: composición monomérica e iniciadores utilizados durante la alimentación,
para los ejemplos 1 a 4 (% sobre el total de monómeros)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Acrilato de butilo	42	42	42	42
Estireno	51	51	51	51
Metacrilato de hidroxietilo	5,5	5,5	5,5	5,5
Ácido metacrílico	1,5	1,5	1,5	1,5
Sal sódica del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico	0	0	0	1,65
Persulfato de sodio	0,4	1,2	0	0,4
Hidroperóxido de terc-butilo*	0	0	0,30	0
Bruggolite® FF6*	0	0	0,31	0
grupos sulfo (meq/gr)	0,034	0,102	0	0,104
grupos hidroxilo (meq/gr)	0,42	0,42	0,42	0,41
* No se considera la cantidad utilizada para disminuir el contenido de monómero residual después de la polimerización				

Tabla 3: características de las dispersiones poliméricas de los ejemplos 1 a 4

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Sólidos (%)	49,9	50,7	49,7	50,3
pH	5,6	5,8	5,9	5,4
Viscosidad (mPa·s, 20 rpm)	300	160	1085	2200
coágulo seco	170	80	110	151
Tamaño de partícula (nm)	130	125	110	126

5

Potencial zeta

El potencial zeta es un indicador de la estabilidad de las dispersiones coloidales, su magnitud indica el grado de repulsión electrostática entre partículas adyacentes cargadas de manera similar en una dispersión. Cuando el potencial es pequeño, las fuerzas de atracción pueden superar esta repulsión y la dispersión puede romperse y flocular. Por lo tanto, los coloides con alto potencial zeta (negativo o positivo) están eléctricamente estabilizados mientras que los coloides con bajo potencial zeta tienden a coagularse. Mediante el uso de un Malvern Nanosizer ZS90, los autores de la presente invención realizaron mediciones del potencial Z de la dispersión polimérica de la presente invención a diferentes pH para tratar de medir su estabilidad en condiciones severas, es decir, pH muy bajo (< 2,0).

10

El potencial Z de la dispersión polimérica acuosa de los ejemplos de la presente invención medido a diferentes pH se muestra en el siguiente gráfico 1. Al utilizarlo, es posible reconocer que los ejemplos 2 y 4, que muestran la mejor estabilidad en metanol y en condiciones ácidas, también presentan un potencial Z más bajo a pH < 2,0 que los ejemplos comparativos 1 y 3, lo que es un claro signo de mayor estabilidad a este pH más bajo.

15

Prueba de estabilidad en metanol

En un frasco de vidrio cerrado, con agitador magnético, se añaden lentamente y bajo agitación 950 g de metanol a 100 g de dispersión polimérica con 50% de sólidos, al finalizar la adición se agita la mezcla durante 60 minutos más.

20

A continuación, el producto se considera estable, si después de 12 h no es posible reconocer visualmente cualquier polímero coagulado en el fondo o cualquier partícula flotando en la mezcla.

Ensayo de estabilidad en metanol y ácido

Después de haber preparado la mezcla como se divulga anteriormente en la prueba de estabilidad en metanol, se añaden lentamente a dicha mezcla y bajo agitación, unas gotas de ácido sulfúrico al 98% con el fin de alcanzar un pH de la mezcla < 2,0 medido con papel indicador y cuando se termina la adición, la mezcla se agita durante otros 60

25

minutos. A continuación, el producto se considera estable, si después de 12 h, no es posible reconocer visualmente ningún polímero coagulado en el fondo o ninguna partícula flotando en dicha mezcla.

Los resultados de la prueba de estabilidad se muestran en la siguiente tabla 4.

Tabla 4: resultados de la prueba de estabilidad (en horas) en metanol solo y con pH ácido

5 de las dispersiones poliméricas de los ejemplos 1 a 4

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Prueba de estabilidad en metanol (h)	5	> 12	6	> 12
Prueba de estabilidad en metanol y ácido (h)	2	> 12	3	> 12

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión polimérica acuosa, caracterizada por que dicho polímero comprende unidades y/o grupos provenientes de:

a) al menos un monómero (met)acrílico que es un éster (met)acrílico de un alcohol C₁-C₁₂ cuyo alcohol es lineal (C₁-C₁₂) o ramificado (C₄-C₁₂), sin ningún otro grupo funcional que el (met)acrilato

b) al menos uno de monómero b1) o iniciador b2) o tanto b1) como b2) como se define a continuación:

b1) al menos un monómero vinílico, alílico o (met)acrílico, preferiblemente monómero vinílico o (met)acrílico, que porta un grupo aniónico obtenido a partir de ácidos fuertes con pKa < 3, preferiblemente < 2

b2) al menos un iniciador, que porta el mismo grupo aniónico que b1)

c) al menos un monómero vinílico, alílico o (met)acrílico con funcionalidad hidroxí, preferiblemente monómero vinílico o (met)acrílico

d) al menos un monómero etilénicamente insaturado con funcionalidad carboxi

e) opcionalmente, al menos un monómero vinílico, que porta un solo grupo vinilo, sin ningún otro grupo funcional que el grupo vinílico,

f) opcionalmente, al menos un monómero vinílico o (met)acrílico que porta al menos un grupo funcional seleccionado entre: nitrilo, amida, acetoacetoxi, diacetona, silano libre o silano bloqueado con alcoxi, epoxi, urea o ureido

g) opcionalmente, al menos un monómero vinílico o (met)acrílico multifuncional,

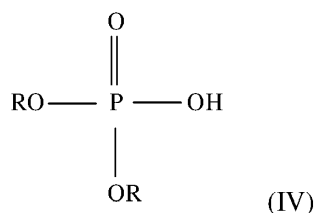
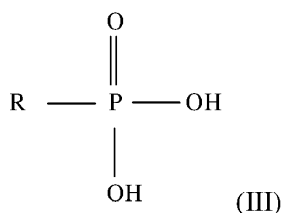
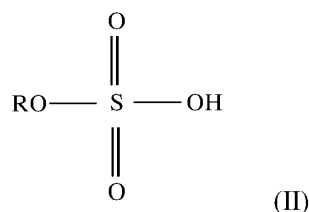
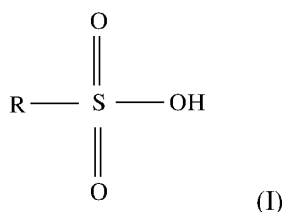
y en donde dicho polímero porta:

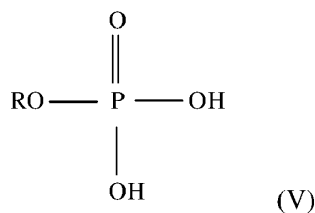
- o los grupos aniónicos como se define en b) en una cantidad de al menos 0,05 meq/g, preferiblemente de 0,07 a 0,3 meq/g (según el cálculo) con respecto a dicho polímero y
- o grupos hidroxí como se define en c) en una cantidad de al menos 0,1 meq/g, preferiblemente de 0,1 a 0,8 meq/g (según el cálculo, véase más adelante) con respecto a dicho polímero.

2. La dispersión acuosa según la reivindicación 1, caracterizada por que dicho monómero d) está presente en dicho polímero en un contenido en peso con respecto a dicho polímero de 0,05% a 6%.

3. La dispersión polimérica acuosa según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que dichos grupos aniónicos como se define en b) se seleccionan del grupo que consiste en:

- un grupo ácido sulfónico (-SO₃H) (I) o un grupo semiéster de ácido sulfúrico (II) y sus sales correspondientes o un grupo ácido fosfónico (III) o un grupo éster parcial de ácido fosfórico (IV y V) y sus sales correspondientes como se presenta en las siguientes fórmulas (I) a (V) a continuación y portados por el resto polimérico representado por R:



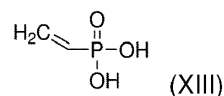
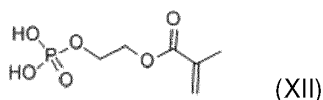
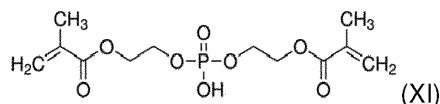
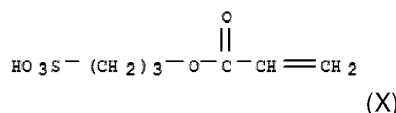
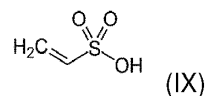
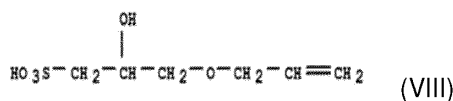
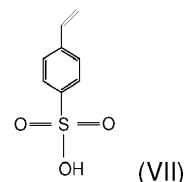
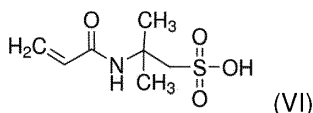


4. La dispersión polimérica acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que dichos grupos aniónicos definidos en b) proceden de:

5 b1) monómeros seleccionados del grupo que consiste en los siguientes ácidos y sus sales, preferiblemente sales de sodio, amonio u otros cationes, de:

- ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (VI), ácido estirenosulfónico (VII), ácidos 1-aliloxi-2-hidroxipropanosulfónicos (VIII), ácido vinilsulfónico (IX), ácido 3-sulfopropilacrilico (X),

- ésteres parciales monoméricos de ácido fosfórico y derivados, como bis(metacriloiloxietil)hidrógeno fosfato (XI) o metacrilato de 2-(fosfonooxi)etilo (XII), ácido vinilfosfónico (XIII).



b2) iniciadores seleccionados del grupo que consiste en: persulfato de sodio, persulfato de amonio y persulfato de potasio.

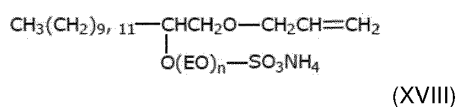
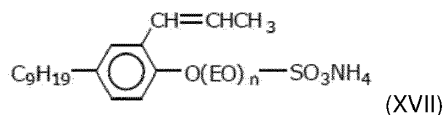
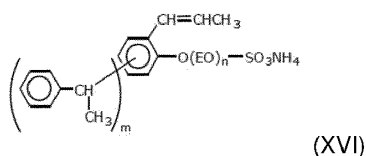
20 5. La dispersión polimérica acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que dicho polímero contiene además h) al menos un tensioactivo polimerizable aniónico y/o no iónico en una cantidad de 0,1 a 5%, seleccionándose preferiblemente dicho tensioactivo polimerizable:

- para tensioactivos aniónicos polimerizables, entre polioxietilen 9-octadecenil éter fosfato (XIV) éster fosfato insaturado (XV) o sulfato etoxiado de alil nonil fenol (XVI, XVII) o polioxialquilen alquenil éter sulfato (XVIII) como se muestra a continuación en las siguientes fórmulas:

25 $(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O})-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{PO}_3\text{H}_2 \quad (\text{XIV})$

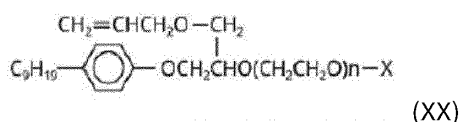
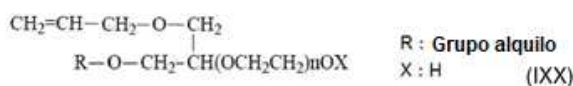
$\text{R}-\text{O}-\text{PO}_3\text{H}_2 \quad (\text{XV})$

donde R es un grupo alquilo que contiene más de 10 átomos de carbono y una insaturación



5

- para tensioactivos polimerizables no iónicos entre: alquil alil etoxilado (IXX), alilnonil fenol etoxilado (XX), respectivamente con las siguientes estructuras:



10 6. La dispersión polimérica acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el monómero c) se selecciona entre:

- (met)acrilatos de hidroxil alquilo C₂-C₄, en particular (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo o (met)acrilato de hidroxibutilo o

- alcohol alílico

15 preferiblemente, el monómero c) se selecciona entre (met)acrilatos hidroxilalquilo C₂-C₄.

7. La dispersión polimérica acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que dicho monómero f) está presente y se selecciona entre: acetoacetoxi (met)acrilato, diacetona acrilamida, monómeros de alcoxi silano como vinil trietoxi etil silano o gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano, monómeros que contienen grupos ureido como N-(2-metacrililoiloxietil)-etilen urea.

20 8. La dispersión polimérica acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que dicho monómero multifuncional g) está presente y se selecciona entre di(met)acrilato de etilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano o divinilbencenos.

25 9. La dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que el monómero a) se selecciona entre: (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-octilo, (met)acrilato de isoctilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de decilo o (met)acrilato de dodecilo, preferiblemente acrilato de n-butilo y preferiblemente por que el monómero e) se selecciona entre estireno y el monómero f) se selecciona entre acrilonitrilo.

30 10. La dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que es estable al menos 12 h, cuando se diluye con una gran cantidad de disolventes orgánicos, es decir, una dilución con más de 30% p/p de disolvente orgánico, con respecto al peso total de dicha dispersión polimérica acuosa (incluido dicho disolvente), la dispersión se considera estable si, después de 12 h desde la dilución con más de 30% de disolvente orgánico, no es posible reconocer polímero coagulado en el fondo del frasco donde se ha preparado la mezcla o partículas flotando en la mezcla.

35 11. La dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que es estable durante al menos 12 h a pH ácido fuerte, es decir, pH < 2,0, en particular cuando se diluye con un disolvente orgánico a más de 30% p/p como se define en la reivindicación 10, considerándose la dispersión estable si, después de 12 h desde la acidulación de la mezcla a pH < 2,0, con ácidos fuertes, no es posible reconocer polímero coagulado en el

fondo del frasco donde se ha preparado la mezcla o partículas flotando en la mezcla.

12. Una composición aglutinante, caracterizada por que es una composición de dos componentes, que comprende al menos una dispersión polimérica acuosa como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y dicha composición de dos componentes comprende adicionalmente un agente de entrecruzamiento.

5 13. Una composición aglutinante según la reivindicación 12, caracterizada por que dicho agente de entrecruzamiento reacciona con los grupos hidroxilo aportados por el comonomero c), seleccionándose dicho agente de entrecruzamiento preferiblemente entre: resinas aminoplásticas, fenólicas, de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, poliisocianatos, poliaziridinas o policarbodiimidas, siendo en particular las más preferidas las resinas fenólicas.

10 14. Una composición aglutinante según la reivindicación 12 o 13, caracterizada por que dicho agente de entrecruzamiento reacciona con el grupo carboxilo aportado por el comonomero d) y, en particular, dicho agente de entrecruzamiento se selecciona entre poliaziridinas o policarbodiimidas.

15 15. El uso de una composición aglutinante según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizada por que se aplica sobre un sustrato seleccionado entre: fibras de celulosa, fibras de vidrio, materiales compuestos, fibras textiles, géneros tejidos y no tejidos, papel, cartón, madera, incluyendo contrachapados y aglomerados, metales en particular aluminio, vidrio, plásticos, incluyendo películas de plástico.

16. El uso de una dispersión polimérica acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en una composición aglutinante entrecruzable de dos componentes para el tratamiento de artículos textiles o telas no tejidas.

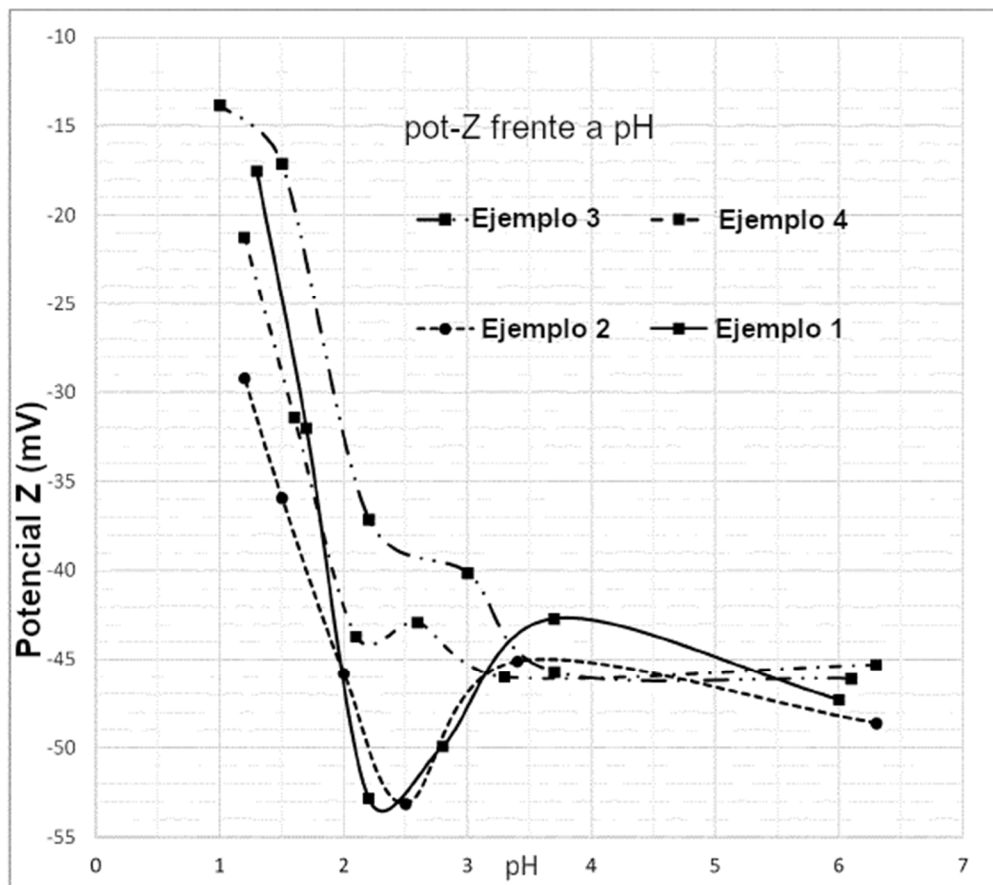


Gráfico 1: potenciales Z a diferentes pH de las dispersiones poliméricas de los ejemplos