



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 323 328**

51 Int. Cl.:
C09D 133/04 (2006.01)
C09D 125/04 (2006.01)
B01D 39/00 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06707991 .3**
96 Fecha de presentación : **02.02.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1846524**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.10.2007**

54 Título: **Empleo de una dispersión polimérica acuosa como ligante para fibras de celulosa, así como para la elaboración de materiales filtrantes.**

30 Prioridad: **03.02.2005 DE 10 2005 005 205**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.07.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.07.2009

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Bothe, Marc;**
Gerst, Matthias y
Laubender, Matthias

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 323 328 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).

ES 2 323 328 T3

DESCRIPCIÓN

Empleo de una dispersión polimérica acuosa como ligante para fibras de celulosa, así como para la elaboración de materiales filtrantes.

5

La presente invención se relaciona con el empleo de una dispersión polimérica acuosa, conteniendo ácido metacrílico y N-metilol-acrilamida, como ligante para la elaboración de materiales filtrantes y para papel bruto para láminas decorativas.

10 La invención se relaciona además con materiales filtrantes y láminas decorativas obtenibles conforme al procedimiento.

15 La solidificación de productos superficiales, por ejemplo, paños de fibra o papeles, o de cuerpos moldeados, como placas de fibra o tableros de virutas de madera, se lleva a cabo frecuentemente por la vía química con empleo de un ligante polimérico. Los ligantes poliméricos se pueden emplear, entre otros, en forma de disolución acuosa o de dispersión acuosa.

20 Gracias a la EP-A-445 578 se conocen placas de materiales finamente divididos, como por ejemplo, fibras de vidrio, en las que las mezclas de ácidos policarboxílicos de alto peso molecular y alcoholes polivalentes, alcanolaminas o aminas polivalentes funcionan como ligante.

25 Gracias a la EP-A-583 086 se conocen, por ejemplo, ligantes acuosos para la elaboración de paños de fibra, particularmente paños de fibra de vidrio. Los ligantes contienen un ácido policarboxílico con al menos dos grupos ácido carboxílico y, si fuera necesario, también grupos anhídrido, así como un poliol. Estos ligantes precisan un acelerador de la reacción conteniendo fósforo, para alcanzar resistencias suficientes de los paños de fibra de vidrio. A este respecto se indica que sólo puede prescindirse de la presencia de uno de estos aceleradores de la reacción, cuando se emplea un poliol altamente reactivo. Como polioles altamente reactivos se citan las β -hidroxialquilamidas.

30 En la EP-A 882 074 se describen ligantes para cuerpos moldeados, consistentes en un polímero, formado por un anhídrido de ácido insaturado o por un ácido dicarboxílico insaturado y una alcanolamina, obtenido mediante polimerización radical. Estos ligantes se aplican, entre otros, sobre paños de fibra, que sirvan como materiales de soporte en procesos de recubrimiento.

35 Son objeto de la DE-A 19949592 las disoluciones poliméricas acuosas, conteniendo partículas poliméricas disueltas de al menos un polímero constituido por ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, así como otros monómeros. Estas disoluciones poliméricas acuosas se emplean asimismo, entre otros, como ligantes para paños de fibra, por ejemplo, de celulosa.

40 Aparte de esto, mediante la EP-A 882 074 y la DE-A 19949592 no se sabe aplicar estas disoluciones acuosas y/o estas dispersiones poliméricas acuosas como ligantes para la elaboración de materiales filtrantes.

45 Los ligantes para materiales filtrantes, como por ejemplo, papel filtrante o tejidos filtrantes, tienen que conferir al sustrato, entre otros, una alta estabilidad mecánica (resistencia a la rotura, resistencia al reventón), particularmente tras el almacenamiento en clima húmedo y a alta temperatura. Por otra parte, estos ligantes tienen que garantizar una alta resistencia química, por ejemplo, durante la acción de disolventes, y no deberían influir en lo posible y/o sólo un poco sobre la permeabilidad (tamaño de poro) del material filtrante.

50 En la fabricación del material filtrante, los ligantes con una proporción muy alta de grupos ácidos han demostrado resultar hasta ahora ocasionalmente perjudiciales, ya que, de este modo, los materiales filtrantes solidificados a base de fibras de celulosa tienen de vez en cuando una estabilidad reducida, que se manifiesta, entre otros, en una reducida resistencia al reventón en el ensayo a largo plazo o tras el almacenamiento a alta temperatura.

55 La presente invención se basa, por tanto, en el objetivo de remediar las desventajas descritas y preparar un ligante mejorado para materiales filtrantes y papel bruto para láminas decorativas, que se caracterice, entre otros, por una alta estabilidad mecánica y resistencia química y no influya en lo posible sobre la permeabilidad de los materiales filtrantes. La presente invención se extiende también, por otra parte, a los materiales filtrantes y láminas decorativas provistos del ligante mejorado.

60 El objetivo se resolvió conforme a la invención mediante el empleo de una dispersión polimérica acuosa conforme a la Reivindicación 1.

Otro objeto de la invención son los materiales filtrantes y láminas decorativas conteniendo la dispersión polimérica conforme a la invención, así como un procedimiento de recubrimiento de los materiales filtrantes y/o láminas decorativas.

65 Otro objeto de la invención es un polímero de emulsión conteniendo

- a) 0,5-1,5% en peso de ácido metacrílico

ES 2 323 328 T3

- b) 2-8% en peso de metilmetacrilato
- c) 2-3% en peso de N-metilol-acrilamida
- 5 d) 20-50% en peso de n-butilacrilato y 45-65% en peso de estirolo, así como, si fuera necesario,
- e) del 0,1 al 1% en peso de ácido acrílico.

10 Las dispersiones conformes a la invención se caracterizan por una buena compatibilidad con el metanol.

La dispersión polimérica acuosa empleada conforme a la invención contiene preferentemente del 0,1 al 5%, de manera especialmente preferente del 0,5 al 1,5% en peso de ácido metacrílico.

15 La proporción de metilmetacrilato es del 1 al 10% en peso, preferentemente del 2 al 8% en peso. Por otra parte, el polímero contiene del 0,1 al 4% en peso de N-metilol-acrilamida, preferentemente del 0,5 al 3% en peso y de manera muy especialmente preferente un 2-3% en peso.

En todos los demás aspectos, el polímero contiene los denominados monómeros principales M.

20 Los monómeros principales M se seleccionan entre los alquil(met)acrilatos C_1-C_{20} -, vinilésteres de ácidos carboxílicos conteniendo hasta 20 átomos de carbono, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, vinilhaluros, viniléteres de alcoholes conteniendo de 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con de 2 a 8 átomos de carbono y 1 ó 2 dobles enlaces, o mezclas de estos.

25 Han de citarse, por ejemplo, los alquilésteres del ácido (met)acrílico con un radical alquílico C_1-C_{10} -, como metilmetacrilato, metilacrilato, n-butilacrilato, etilacrilato y 2-etilhexilacrilato.

Resultan también apropiadas las mezclas de alquilésteres del ácido (met)acrílico.

30 Son viniléster de ácidos carboxílicos con de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, vinillaureato, vinilestearato, vinilpropionato, viniléster del ácido versático y vinilacetato.

Como compuestos vinilaromáticos entran en consideración: viniltoluol, α - y p-metilestirolo, α -butilestirolo, 4-n-butilestirolo, 4-n-decilestirolo y preferentemente estirolo.

35 Ejemplos de nitrilos son acilonitrilo y metacilonitrilo.

Los vinilhaluros son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo.

40 Como viniléter han de citarse, por ejemplo, vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Preferentemente se emplean viniléteres con alcoholes conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono.

Como hidrocarburos con de 2 a 8 átomos de carbono y dos dobles enlaces olefínicos han de citarse: butadieno, isopreno y cloropreno; aquellos con un doble enlace son, por ejemplo, eteno o propeno.

45 Son monómeros principales preferentes los alquilésteres del ácido acrílico, estirolo y particularmente las mezclas de estirolo y alquilésteres del ácido acrílico, particularmente de estirolo y n-butilacrilato.

50 Además de estos monómeros principales, el polímero puede contener como componentes otros monómeros, por ejemplo, monómeros conteniendo grupos hidroxílicos, particularmente hidroxialquil(met)acrilatos C_1-C_{10} -, ácidos carboxílicos, ácidos dicarboxílicos y sus anhídridos o semiésteres, por ejemplo, ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico y anhídrido del ácido maleico.

Los polímeros están constituidos por

- 55 a) 0,5-1,5% en peso de ácido metacrílico
- b) 2-8% en peso de metilmetacrilato
- 60 c) 2-3% en peso de N-metilol-acrilamida
- d) 20-50% en peso de n-butilacrilato y 45-65% en peso de estirolo, así como, si fuera necesario,
- 65 e) del 0,1 al 1% en peso de ácido acrílico.

La elaboración de la dispersión acuosa se lleva a cabo preferentemente mediante polimerización por emulsión; los polímeros son, por tanto, polímeros de emulsión.

ES 2 323 328 T3

Durante la polimerización por emulsión se utilizan generalmente emulgentes iónicos y/o no-iónicos y/o coloides protectores y/o estabilizadores como compuestos de superficie activa (tensoactivos).

Una descripción detallada de los coloides protectores apropiados se encuentra en Houben-Weyl, Métodos de la Química Orgánica, vol. XIV/1, Sustancias Macromoleculares, Editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1961, pág. 411 a 420. Como emulgentes entran en consideración los emulgentes tanto aniónicos, como catiónicos o también no-iónicos. Como sustancias de superficie activa (tensoactivos) acompañantes se emplean preferentemente exclusivamente emulgentes, cuyo pesos moleculares se encuentren, a diferencia de los coloides protectores, habitualmente por debajo de 2000 g/mol. Claramente, en caso de empleo de mezclas de sustancias de superficie activa (tensoactivo), los componentes individuales tienen que ser compatibles entre ellos, lo que puede comprobarse, en caso de duda, en base a menos ensayos preliminares. Preferentemente se utilizan emulgentes aniónicos y no-iónicos como sustancias de superficie activa (tensoactivos). Son emulgentes acompañantes habituales, por ejemplo, alcoholes grasos etoxilados (grado de EO: de 3 a 50, radical alquílico; de C₈- a C₃₆), mono-, di- y tri-alkuilfenoles etoxilados (grado de EO: de 3 a 50, radical alquílico: (de C₄- a C₉), sales alcalinas de dialquilésteres del ácido sulfosuccínico, así como las sales alcalinas y de amonio de alquilsulfatos (radical alquílico: de C₈- a C₁₂), de alcanoles etoxilados (grado de EO: de 4 a 30, radical alquílico: de C₁₂- a C₈), de alquilfenoles etoxilados (grado de EO: de 3 a 50, radical alquílico: de C₄ a C₉), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquílico: de C₁₂- a C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquílico: de C₉- a C₁₈).

Los emulgentes apropiados se localizan también en Houben-Weyl, Métodos de la Química Orgánica, vol. 14/1, Sustancias Macromoleculares, Editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1961, pág. 192 a 208.

Son nombres comerciales de emulgentes, por ejemplo, Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekaniil® 904 S, Luconen® I-RA, Luconen E 3065, etc.

La sustancia de superficie activa (tensoactivo) se utiliza habitualmente en concentraciones del 0,1 al 10% en peso, relativo a todos los monómeros a polimerizar.

Son iniciadores hidrosolubles para la polimerización por emulsión, por ejemplo, las sales de amonio y alcalinas del ácido peroxosulfúrico, por ejemplo, peroxodisulfato sódico, peróxido de hidrógeno o peróxido orgánico, por ejemplo, tert-butilhidroperóxido.

Resultan particularmente apropiados los denominados sistemas iniciadores de reducción y oxidación (RedOx).

Los sistemas iniciadores RedOx consisten en al menos un agente reductor generalmente inorgánico y un agente oxidante inorgánico u orgánico.

Los componentes oxidantes son, por ejemplo, los iniciadores para la polimerización por emulsión citados ya anteriormente.

Los componentes reductores son, por ejemplo, sales alcalinas del ácido sulfúrico, como por ejemplo, sulfito sódico, hidrogenosulfito sódico, sales alcalinas del ácido disulfúrico como disulfito sódico, compuestos de adición de bisulfitos de aldehídos alifáticos y cetonas, como bisulfito de acetona o agente reductor como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores RedOx se pueden emplear con co-empleo de compuestos metálicos solubles, cuyos componentes metálicos pueden aparecer en varias etapas de valencia.

Son sistemas iniciadores RedOx habituales, por ejemplo, ácido ascórbico/hierro(II)sulfato/peroxisulfato sódico, tert-butilhidroperóxido/disulfito sódico, tert-butilhidroperóxido/Na-ácido hidroximetanosulfínico. Los componentes individuales, por ejemplo, los componentes reductores, pueden ser también mezclas, por ejemplo, una mezcla de la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito sódico.

Los compuestos citados se emplean generalmente en forma de disoluciones acuosas, estando determinada la concentración inferior por la cantidad de agua que puede introducirse en la dispersión y la concentración superior por la solubilidad del compuesto en cuestión en agua.

La concentración vale generalmente del 0,1 al 30% en peso, preferentemente del 0,5 al 2,0% en peso, de manera especialmente preferente del 1,0 al 10% en peso, relativo a la disolución.

La cantidad de iniciadores vale generalmente del 0,1 al 10% en peso, preferentemente del 0,2 al 5% en peso, relativo a todos los monómeros a polimerizar. También pueden emplearse varios iniciadores diferentes en la polimerización por emulsión.

La polimerización por emulsión se lleva a cabo generalmente a de 30 a 150, preferentemente de 50 a 90°C. El medio de polimerización puede consistir tanto sólo en agua, como también en mezclas de agua y, por tanto, líquidos miscibles como el metanol. Preferentemente se utiliza sólo agua. Puede efectuarse tanto como proceso por lotes como también en forma de procedimiento de alimentación, incluyendo los procesos por etapas o por gradientes. Se prefiere el proceso de alimentación, en el que se aporta una parte de la alimentación de polimerización, se calienta a la temperatura de polimerización, se polimeriza y, a continuación, se alimenta el resto de la alimentación de polimerización a la zona de polimerización, habitualmente a través de varias alimentaciones independientes, de las que una o varias

ES 2 323 328 T3

contienen los monómeros en forma pura o emulsionada, de manera continua, por etapas o superponiendo un gradiente de concentración manteniendo la polimerización.

5 La manera en la que se añade el iniciador en el transcurso de la polimerización por emulsión radical acuosa al recipiente de polimerización, es conocida para el experto medio. Puede tanto precargarse completamente en el recipiente de polimerización, como también emplearse de manera continua o por etapas, con la condición de que se consuma en el transcurso de la polimerización por emulsión radical acuosa. Esto depende individualmente, de manera conocida para el experto medio, tanto de la naturaleza química del sistema iniciador como también de la temperatura de polimerización. Preferentemente se precarga una parte y el resto se alimenta a la zona de polimerización, con la
10 condición de que se consuma.

Para la separación de los monómeros residuales se añade habitualmente también iniciador, tras la conclusión de la auténtica polimerización por emulsión, es decir, después de una conversión de los monómeros de al menos un 95%.

15 En las dispersiones poliméricas acuosas obtenidas se reducen frecuentemente los contenidos residuales de monómeros no transformados, así como otros compuestos de bajo punto de ebullición por métodos químicos y/o físicos asimismo conocidos por el experto [ver, por ejemplo, EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 y 19847115].

20 En la polimerización por emulsión se obtiene una dispersión acuosa de un polímero.

Para preparar polímeros de bajo peso molecular medio resulta con frecuencia apropiado llevar a cabo la copolimerización en presencia de reguladores. Para ello se pueden emplear reguladores habituales, como por ejemplo, compuestos orgánicos conteniendo grupos SH, como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol, ácido mercaptoacético, tert.-butilmercaptano, n-octilmercaptano, n-dodecilmercaptano y tert.-dodecilmercaptano, sales de hidroxilamonio como el sulfato de hidroxilamonio, ácido fórmico, bisulfito sódico o isopropanol. Los reguladores de la polimerización se emplean generalmente en concentraciones del 0,05 al 5% en peso, relativo a los monómeros. Para preparar copolímeros de alto peso molecular resulta con frecuencia apropiado operar durante la polimerización en presencia de reticulantes. Estos reticulantes son compuestos con dos o varios grupos etilénicamente insaturados, como por ejemplo, diacrilatos o dimetacrilatos de alcoholes saturados al menos bivalentes, como por ejemplo, etilenglicoldiacrilato, etilenglicoldimetacrilato, 1,2-propilenglicoldiacrilato, 1,2-propilenglicoldimetacrilato, butanodiol-1,4-diacrilato, butanodiol-1,4-dimetacrilato, hexanodioldiacrilato, hexanodioldimetacrilato, neopentilglicoldiacrilato, neopentilglicoldimetacrilato, 3-metilpentanodioldiacrilato y 3-metilpentanodioldimetacrilato. También los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico de alcoholes con más de 2 grupos OH se pueden emplear como reticulantes, por ejemplo, triacrilato de trimetilolpropano o trimetacrilato de trimetilolpropano. Otra especie de reticulantes son los diacrilatos o dimetacrilatos de polietilenglicoles o polipropilenglicoles con pesos moleculares de, en cada caso, 200 a 9.000.

Además de los homopolímeros del óxido de etileno y/o óxido de propileno, pueden emplearse también copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno o copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, que contengan las unidades de óxido de etileno y de óxido de propileno estadísticamente distribuidas. También los oligómeros del óxido de etileno y/o óxido de propileno son apropiados para la elaboración del reticulante, por ejemplo, dietilenglicoldiacrilato, dietilenglicoldimetacrilato, trietilenglicoldiacrilato, trietilenglicoldimetacrilato, tetraetilenglicoldiacrilato y/o tetraetilenglicoldimetacrilato.

45 Como reticulantes sirven además: vinilacrilato, vinilmetacrilato, vinilitaconato, diviniléster del ácido adípico, diviniléter de butanodiol, triviniléter de trimetilolpropano, alilacrilato, alilmetacrilato, trialiléter de pentaeritrita, trialilsacarosa, pentaalilsacarosa, pentaalilsucrosa, metilbis(met)acrilamida, diviniletilenurea, divinilpropilenurea, divinilbenzol, divinildioxán, trialilcianurato, tetraalilsilano, tetravinilsilano y bis- o poliacrilsiloxanos (por ejemplo, Tegomereä de Th. Goldschmidt AG). Los reticulantes se emplean preferentemente en concentraciones de 10 ppm al 5% en peso, relativo a los monómeros a polimerizar.

Como aceleradores de la reticulación se pueden emplear, entre otros, los compuestos conteniendo fósforo, particularmente los ácidos fosfórico e hipofosfórico y sus sales.

55 Además de los componentes citados, en las dispersiones poliméricas acuosas puede haber aditivos habituales contenidos, en función del propósito de aplicación.

Los componentes contenidos, si fuera necesario, adicionalmente en la dispersión polimérica acuosa se añaden habitualmente tras la conclusión de la polimerización por emulsión.

60 Las dispersiones poliméricas acuosas a emplear conforme a la invención pueden mezclarse también con una o varias dispersiones poliméricas adicionales, disoluciones poliméricas o polvos poliméricos para la modificación de diferentes propiedades características.

65 Para la modificación es además posible la mezcla de otros componentes de mezcla, entre otros, de componentes orgánicos, como por ejemplo, componentes epoxi-funcionales, resinas de formaldehído, componentes con compuestos de mono- o disilano- y/o siloxano funcionalizado con grupos isocianato o uretano, amino, carboxílicos o hidroxílicos, u otros compuestos hidrocarbonados sustituidos o no sustituidos.

ES 2 323 328 T3

Adicionalmente se pueden añadir también componentes inorgánicos (materiales de relleno, aditivos reológicos, adhesivos, aceleradores de la reticulación, etc.) a las dispersiones poliméricas acuosas. Han de citarse ejemplarmente los pigmentos, materiales de relleno, sales, óxidos.

5 Las dispersiones poliméricas a emplear conforme a la invención pueden contener, también al mismo tiempo, si fuera necesario, varios de los componentes de mezcla citados anteriormente.

10 Las dispersiones poliméricas acuosas pueden contener adicionalmente aditivos habituales en función del propósito de aplicación. Por ejemplo, pueden contener bactericidas o fungicidas. Por otra parte, pueden contener agentes de hidrofobización para el aumento de la resistencia al agua de los sustratos tratados contienen. Son agentes de hidrofobización apropiados las dispersiones acuosas habituales de parafina o siliconas. Las composiciones pueden contener adicionalmente reticulantes, espesantes, plastificantes, agentes de retención, pigmentos y materiales de relleno. La mezcla de estos materiales de relleno puede realizarse también mediante calentamiento por inducción, lo que facilita el curado.

15 Por otra parte, puede recomendarse, para una reticulación más rápida a menores temperaturas, añadir aún determinados compuestos epoxídicos, por ejemplo, glicidiléteres di- o trifuncionales como el diglicidiléter de bisfenol-A o diglicidiléter de butanodiol, o sea, especialmente glicidiléteres aromáticos y alifáticos. Son compuestos epoxídicos adicionalmente apropiados los compuestos glicidil cicloalifáticos, compuestos glicidil heterocíclicos y resinas epoxi cicloalifáticas.

20 Finalmente, las dispersiones poliméricas acuosas pueden contener agentes ignífugos habituales, como por ejemplo, silicato de aluminio, hidróxido de aluminio, boratos y/o fosfatos.

25 Las dispersiones poliméricas acuosas contienen también frecuentemente reactivos de acoplamiento como los alcoxisilanos, por ejemplo, 3-aminopropiltriethoxisilano, aceites solubles o emulgibles como lubricantes y gigantes del polvo en suspensión, así como agentes de mojado.

30 Las dispersiones poliméricas acuosas pueden emplearse también mezcladas con otros ligantes, como por ejemplo, resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído o resinas de fenol-formaldehído, con resinas epoxi, así como con mezclas de polímeros de disolución, por ejemplo, con ligantes de la marca comercial Acrodur®, del Fab. BASF Aktiengesellschaft (S.A.). Estos ligantes se emplean frecuentemente en disolución metanólica. Una ventaja decisiva de las dispersiones conformes a la invención es la buena estabilidad en metanol, que evita la aparición de coágulos no deseados.

35 Las dispersiones poliméricas acuosas a emplear conforme a la invención representan látices estables finamente divididos. El tamaño medio en peso de la partícula de látex es de aprox. 10 a 1 500 nm, preferentemente de 20 a 1 000 nm, de manera especialmente preferente de 30 a 500 nm, medido con ayuda de la ultracentrífuga analítica (AUZ).

40 Las dispersiones poliméricas acuosas a emplear conforme a la invención pueden diluirse con agua o disoluciones ilimitadamente diluidas de sal y/o de tensoactivo, sin que se produzca una coagulación de la partícula de látex. Tienen un contenido en proporciones no volátiles (contenido en sólidos) en el rango de aprox. el 20 al 75% en peso, preferentemente del 25 al 65% en peso. La viscosidad (para un contenido en sólidos del 40% en peso) se encuentra generalmente en un rango de aprox. 10 a 4 000 mPas, medido con un viscosímetro rotatorio conforme a la DIN 53019 a 23°C y una velocidad de corte de 250 s⁻¹.

45 Las dispersiones poliméricas acuosas a emplear conforme a la invención pueden añadirse también al material filtrante tras dilución previa con agua. Puede resultar además favorable aplicar las dispersiones poliméricas acuosas mezcladas con disolventes compatibles con el agua, como por ejemplo, alcoholes, particularmente metanol, etanol o similares. Las dispersiones poliméricas acuosas presentan particularmente una buena tolerancia a estos disolventes. La aplicación de la fase acuosa representa, sin embargo, otra ventaja de la dispersión de ligantes conforme a la invención frente a los sistemas que contienen disolvente.

50 Las dispersiones poliméricas acuosas descritas se utilizan conforme a la invención como ligante para la elaboración de materiales filtrantes, particularmente de papeles filtrantes o tejidos filtrantes.

55 Los materiales tejidos pueden ser, por ejemplo, celulosa, algodón, poliéster, poliamida, PE, PP, paños de vidrio, lana de vidrio. Puede recomendarse además ajustar las dispersiones poliméricas acuosas, antes de la aplicación sobre el papel o tejido apropiado, añadiendo diferentes bases inorgánicas u orgánicas, a un valor del pH de 2 a 8, particularmente de 3,0 a 6,5. Son bases apropiadas, entre otras, trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina, hidroxialquilaminas, amoniaco, aminas orgánicas mono- o polifuncionales, alcoholatos, así como compuestos metálicos alquílicos, pero también bases inorgánicas, como por ejemplo, hidróxido sódico o hidróxido potásico. Mediante el ajuste del valor del pH al rango de valores indicado se reduce, entre otros, la reducción de la resistencia al reventón tras el almacenamiento o de la carga térmica y se obtiene, por tanto, una alta estabilidad térmica.

60 La aplicación de la dispersión polimérica a emplear conforme a la invención sobre los materiales filtrantes, o sea, entre otros, sobre el papel filtrante o tejidos filtrantes se lleva a cabo preferentemente por el denominado procedimiento de impregnación o mediante atomizado. Las dispersiones poliméricas acuosas se aplican además, generalmente en

ES 2 323 328 T3

forma diluida con agua o metanol, mediante encolado sobre los materiales filtrantes. Se recomienda, tras el encolado de los materiales filtrantes con las dispersiones poliméricas acuosas, temperarlos, es decir, endurecerlos durante otros de 0,1 a 60 minutos, particularmente durante de 1 a 60 minutos, a temperaturas de 100 a 250°C, particularmente de 110 a 220°C.

5

El empleo conforme a la invención de la dispersión polimérica acuosa como ligante para materiales filtrantes tiene como consecuencia, que los materiales filtrantes tratados tengan, entre otros, una elevada estabilidad mecánica (mayor resistencia a la rotura y resistencia al reventón), particularmente tras el almacenamiento en clima húmedo y a alta temperatura. El empleo conforme a la invención de los ligantes acuosos origina además que los materiales filtrantes obtenidos se caractericen, entre otros, por una alta resistencia química, por ejemplo, frente a los disolventes, sin que se influya además sobre la permeabilidad (tamaño de poro) del material filtrante. Empleando las dispersiones poliméricas acuosas se observa también que éstas confieren a los materiales filtrantes, ya tras el secado, una alta resistencia (resistencia a la rotura en seco), pudiendo someterse, sin embargo, los materiales filtrantes también tras el secado por debajo de la temperatura de curado de las dispersiones poliméricas acuosas aún a una deformación mediante plegado, estriado o plisado. Tras el posterior curado térmico (temperado), las polidispersiones confieren una alta estabilidad de forma a los materiales filtrantes obtenidos de este modo asimismo conformes a la invención, esencialmente papeles filtrantes o tejidos filtrantes. Esta propiedad posibilita la elaboración de materiales semi-acabados y, por tanto, la separación del proceso de fabricación en pasos de producción individuales desacoplados unos de otros.

10

15

20

Otra aplicación de las dispersiones poliméricas conformes a la invención es el empleo para la impregnación de papeles brutos o paños de fibra, así como el empleo de los papeles brutos impregnados para la producción de láminas decorativas.

25

Los tableros de virutas de madera se recubren con frecuencia con láminas decorativas y se emplean así para la elaboración de muebles. Las láminas decorativas consisten esencialmente en un papel bruto impregnado, impreso con una tinta de impresión y que presenta así la apariencia deseada y que está generalmente recubierto con un recubrimiento protector de una resina de formaldehído.

30

Las propiedades técnicas de las láminas decorativas están determinadas esencialmente por el papel bruto impregnado. La impregnación del papel bruto debería elevar particularmente la resistencia del papel bruto, originar una buena compatibilidad con la tinta de impresión y el recubrimiento protector y particularmente una buena cooperación de las capas en la lámina decorativa.

35

A las dispersiones poliméricas empleadas conforme a la invención se les pueden añadir antes de la impregnación, aditivos, como antiespumantes, agentes de fijación, agentes del proceso, colorantes, materiales de relleno o espesantes.

40

Como papel bruto entran en consideración las fibras de celulosa habituales, solidificadas, por ejemplo, por agentes de encolado sobre un papel bruto. Los papeles brutos no están recubiertos con una masa de recubrimiento de papel.

45

La impregnación se lleva a cabo generalmente en un sistema de impregnación, en el que el papel bruto o el paño de fibra se pone en contacto por un lado, o preferentemente por ambos lados, con la dispersión acuosa del polímero. La impregnación se lleva a cabo preferentemente por inmersión en la dispersión acuosa. Tras la impregnación se seca generalmente el papel bruto, preferentemente a temperaturas de 100 a 180°C.

El papel bruto impregnado puede emplearse para la elaboración de papeles decorativos. Los papeles decorativos se utilizan para el revestimiento de muebles o partes de muebles y a este respecto se denominan también láminas de decoración de muebles.

50

La dispersión polimérica empleada conforme a la invención para la impregnación tiene un comportamiento de penetración de manera esencialmente independiente del tamaño de partícula de las partículas poliméricas dispersas. Los papeles impregnados con la dispersión polimérica conforme a la invención tienen buenas propiedades técnicas, por ejemplo, una alta resistencia a la rotura.

55 Ejemplos

60

Los contenidos en sólidos se determinaron generalmente secando una cantidad definida de dispersión polimérica acuosa (aprox. 5 g) a 140°C en un horno de secado hasta alcanzar un peso constante. Se tomaron en cada caso dos medidas independientes. El valor indicado en los respectivos ejemplos representa el valor medio de los dos resultados de medida.

65

El diámetro medio de partícula de las partículas de copolímero se determinó generalmente mediante dispersión dinámica de luz en una dispersión acuosa a del 0,005 al 0,01% en peso a 23°C por medio de un Autosizer IIC del Fab. Malvern Instruments, Inglaterra. Se indica el diámetro medio de la evaluación del acumulado (cumulant z-average) de la función de autocorrelación medida (norma ISO 13321).

ES 2 323 328 T3

Ejemplo 1

En un reactor de polimerización 3-1 con agitador de palas y dispositivo de calentamiento/enfriamiento se calentó una mezcla de 564,2 g de agua desionizada y 15,36 de un látex polimérico acuoso al 33% en peso (elaborado mediante polimerización por emulsión de estírol radicalmente iniciada) con un diámetro medio en peso de partícula D_{w50} de 30 nm en atmósfera de nitrógeno a 93°C. Para ello se añadieron, a la temperatura citada anteriormente, 18,55 g de una disolución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7% en peso. Después de 5 min se iniciaron la alimentación 1 y la alimentación 2 y se dosificaron uniformemente durante 2 h.

La alimentación 1 era una emulsión acuosa elaborada a partir de

520,0 g de agua desionizada

27,86 g de una disolución acuosa al 28% en peso de lauriléter sulfato sódico (sales sódicas de semiéster del ácido sulfúrico de alcoholes láuricos etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 5)

43,33 g de una disolución acuosa al 3% en peso de pirofosfato sódico

9,75 g de ácido metacrílico

54,17 g de una disolución acuosa al 48% en peso de N-metilolacrilamida

65,0 g de metilmetacrilato

702,0 g de estírol

497,3 g de n-butilacrilato.

La alimentación 2 eran 50,17 g de una disolución acuosa al 7% en peso de peroxodisulfato sódico.

Tras la conclusión de las alimentaciones 1 y 2 se redujo la temperatura interna del reactor a 90°C. Posteriormente se iniciaron alimentación 3 y alimentación 4 y se dosificaron uniformemente durante 90 min.

La alimentación 3 fue una disolución acuosa al 10% en peso de tert-butilhidroperóxido

La alimentación 4 fue una disolución acuosa al 13,3% en peso de bisulfito de acetona

Tras la conclusión de las alimentaciones 3 y 4 se redujo la temperatura interna del reactor a 25°C. Posteriormente se añadieron 0,52 g de una disolución acuosa al 25% en peso de amoníaco.

La dispersión polimérica acuosa obtenida tuvo un contenido en sólidos del 50,2% en peso. El tamaño medio de partícula alcanzó 193 nm.

Ejemplo Comparativo 1

Se elaboró una dispersión según las instrucciones del Ejemplo 1, con la diferencia de que la alimentación 1 no contenía ningún metilmetacrilato y contenía 767,0 g de estírol.

La dispersión polimérica acuosa obtenida tuvo un contenido en sólidos del 49,9% en peso. El tamaño medio de partícula alcanzó 195 nm.

Ejemplo Comparativo 2

Se elaboró una dispersión según las instrucciones del Ejemplo 1, con la diferencia de que la alimentación 1 contenía 26,0 g de ácido metacrílico y 685,75 g de estírol.

La dispersión polimérica acuosa obtenida tuvo un contenido en sólidos del 49,8% en peso. El tamaño medio de partícula alcanzó 192 nm.

Ejemplo Comparativo 3

Se elaboró una dispersión según las instrucciones del Ejemplo 1, con la diferencia de que alimentación 1 contenía 429,0 g de agua desionizada, ninguna N-metilolacrilamida y 173,33 g de una disolución acuosa al 15% en peso de N-metilolmetacrilamida.

ES 2 323 328 T3

La dispersión polimérica acuosa obtenida tuvo un contenido en sólidos del 50,6% en peso. El tamaño medio de partícula alcanzó 196 nm.

5 Ejemplo Comparativo 4

Se elaboró una dispersión según las instrucciones del Ejemplo 1, con la diferencia de que alimentación 1 no contenía ningún ácido metacrílico y contenía 9,75 g de ácido acrílico.

10 La dispersión polimérica acuosa obtenida tuvo un contenido en sólidos del 50,0% en peso. El tamaño medio de partícula alcanzó 209 nm.

Ejemplo Comparativo 5

15 Se elaboró una dispersión según las instrucciones del Ejemplo 1, con la diferencia de que alimentación 1 no contenía ningún ácido metacrílico y contenía 711,75 g de estírol.

20 La dispersión polimérica acuosa obtenida tuvo un contenido en sólidos del 50,2% en peso. El tamaño medio de partícula alcanzó 210 nm.

Ejemplo Comparativo 6

25 Se elaboró una dispersión según las instrucciones del Ejemplo 1, con la diferencia de que alimentación 1 contenía 507,0 g de agua desionizada, 81,25 g de una disolución acuosa al 48% en peso de N-metilolacrilamida y 689,0 g de estírol.

30 La dispersión polimérica acuosa obtenida tuvo un contenido en sólidos del 50,1% en peso. El tamaño medio de partícula alcanzó 226 nm.

Ejemplo Comparativo 7

35 Se elaboró una dispersión según las instrucciones del Ejemplo 1, con la diferencia de que alimentación 1 contenía 546,0 g de agua desionizada, ninguna N-metilolacrilamida y 728,0 g de estírol.

40 La dispersión polimérica acuosa obtenida tuvo un contenido en sólidos del 49,6% en peso. El tamaño medio de partícula alcanzó 206 nm.

Exámenes Técnicos

45 Se examinó la diluibilidad en metanol de las dispersiones, haciendo gotear 5 ml de dispersión en 10 ml de una mezcla de un 90% en peso de metanol y un 10% en peso de agua desionizada. Después de 30 min de almacenamiento se analizó el residuo de la dispersión diluida.

50 La viscosidad de las dispersiones se determinó en un Rheomat Z 2 del Fab. Physica para una velocidad de corte de 100 s^{-1} conforme a la DIN 53019 a 23°C.

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

ES 2 323 328 T3

TABLA 1

	Desviación de la Composición Conforme a la Invención	Diluibilidad en Metanol	Viscosidad [mPa·s] a 100 s ⁻¹
Ejemplo 1	-	ningún residuo	40
Ejemplo Comparativo 1	ningún metilmetacrilato	residuo	40
Ejemplo Comparativo 2	> 1,5 % en peso de ácido metacrílico	ningún residuo	35
Ejemplo Comparativo 3	ninguna N-metilolacrilamida	residuo	30
Ejemplo Comparativo 4	ningún ácido metacrílico	residuo	80
Ejemplo Comparativo 5	ningún ácido metacrílico	residuo	40
Ejemplo Comparativo 6	> 3,0 % en peso de N- metilolacrilamida	ningún residuo	90
Ejemplo Comparativo 7	ninguna N-metilolacrilamida	residuo	20

Con las dispersiones poliméricas se encolaron papeles filtrantes en el procedimiento de impregnación. El licor se elaboró mediante dilución de las dispersiones con agua al 15% en peso de contenido en sólidos. La calidad del papel alcanzó los 105 g/m², el Auftragsgewicht un 25% en peso. Los papeles filtrantes impregnados se secaron durante 3 min a 180°C. El examen se efectuó tras una climatización de 24 horas de duración a 23°C y un 50% de humedad relativa del aire. La presión de reventón se determinó conforme a la ISO 2758. La permeabilidad al aire se determinó por medio de un aparato de medida Akustron del Fab. W. Westerteiger según la DIN 53887 y/o DIN 53120 e ISO 9237.

ES 2 323 328 T3

TABLA 2

	Desviación de la Composición Conforme a la Invención	Presión de Reventón [kPa] a 23°C y 50 % humedad rel. del aire	Permeabilidad al Aire [l/(m ² *s)] a 23°C y 50 % humedad rel. del aire
Ejemplo 1	-	450	800
Ejemplo Comparativo 1	ningún metilmetacrilato	420	760
Ejemplo Comparativo 2	> 1,5 % en peso de ácido metacrílico	390	800
Ejemplo Comparativo 3	ninguna N-metilolacrilamida	410	760
Ejemplo Comparativo 4	ningún ácido metacrílico	420	760
Ejemplo Comparativo 5	ningún ácido metacrílico	415	770
Ejemplo Comparativo 6	> 3,0 % en peso de N-metilolacrilamida	430	750
Ejemplo Comparativo 7	ninguna N-metilolacrilamida	370	820

REIVINDICACIONES

5 1. Empleo de una dispersión polimérica acuosa, obtenible mediante polimerización radical por emulsión, conteniendo

- a) 0,5-1,5% en peso de ácido metacrílico
- b) 2-8% en peso de metilmetacrilato
- 10 c) 2-3% en peso de N-metilol-acrilamida
- d) 20-50% en peso de n-butilacrilato y 45-65% en peso de estirolo, así como, si fuera necesario,
- 15 e) del 0,1 al 1% en peso de ácido acrílico.

como ligante para fibras de celulosa para la elaboración de materiales filtrantes o como papel bruto para láminas decorativas.

20 2. Empleo de la dispersión polimérica acuosa conforme a la Reivindicación 1, **caracterizado** porque la dispersión polimérica acuosa se ajusta, añadiendo bases inorgánicas u orgánicas, a un valor del pH de 2 a 8.

25 3. Empleo de la dispersión polimérica acuosa conforme a una de las Reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque la dispersión polimérica acuosa se aplica sobre los materiales filtrantes o el papel mediante encolado por el procedimiento de impregnación.

4. Empleo conforme a una de las Reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque las dispersiones poliméricas acuosas pueden emplearse también en mezclas con otros ligantes.

30 5. Procedimiento para la impregnación o recubrimiento de papel bruto o materiales filtrantes mediante encolado por el procedimiento de impregnación con una dispersión polimérica acuosa, obtenible mediante polimerización radical por emulsión, conteniendo

- a) 0,5-1,5% en peso de ácido metacrílico
- 35 b) 2-8% en peso de metilmetacrilato
- c) 2-3% en peso de N-metilol-acrilamida
- 40 d) 20-50% en peso de n-butilacrilato y 45-65% en peso de estirolo, así como, si fuera necesario,
- e) del 0,1 al 1% en peso de ácido acrílico.

45 6. Materiales filtrantes conteniendo como ligante un polímero acuoso conforme a una de las Reivindicaciones 1 a 4.

7. Láminas decorativas conteniendo como ligante un polímero acuoso conforme a una de las Reivindicaciones 1 a 4.

50 8. Polímero de emulsión conteniendo

- a) 0,5-1,5% en peso de ácido metacrílico
- b) 2-8% en peso de metilmetacrilato
- 55 c) 2-3% en peso de N-metilol-acrilamida
- d) 20-50% en peso de n-butilacrilato y 45-65% en peso de estirolo, así como, si fuera necesario,
- 60 e) del 0,1 al 1% en peso de ácido acrílico.

65