



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 021**

51 Int. Cl.:
C09D 133/02 (2006.01)
C09D 131/00 (2006.01)
C09D 133/06 (2006.01)
C08F 220/00 (2006.01)
C08F 220/04 (2006.01)
C08L 33/02 (2006.01)
C08L 31/06 (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01)
D06M 15/263 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08837191 .9**
96 Fecha de presentación : **06.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2197965**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2010**

54 Título: **Aglutinante acuoso para sustratos fibrosos o granulares.**

30 Prioridad: **09.10.2007 EP 07118135**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.05.2011

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

72 Inventor/es: **Elizalde, Oihana;**
Michl, Kathrin y
Venkatesh, Rajan

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

ES 2 360 021 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

Aglutinante acuoso para sustratos fibrosos o granulados.

El objeto de la presente invención se refiere al uso de un aglutinante acuoso que contiene

- 5 a) una mezcla polimérica A que se ha obtenido mediante polimerización por radicales libres de 0,1 hasta 40 % en peso de al menos un alqueno C₃ hasta C₃₀ (monómero A1), 40 hasta 99,9 % en peso de al menos un ácido monocarboxílico de C₃ hasta C₆ (monómero A2), 0 hasta 50 % en peso de al menos un ácido dicarboxílico de C₄ hasta C₁₂ etilénicamente insaturado y/o de los dicarboxilatos de monoalquilo o anhídridos de ácido dicarboxílico etilénicamente insaturados (monómero A3) obtenibles de éstos, y 0 hasta 30 % en peso de al menos otro compuesto etilénicamente insaturado que puede copolimerizarse con los monómeros A1 hasta A3 (monómero A4), en cuyo caso los monómeros A1 a A4 suman 100 % en peso (cantidad total de monómeros), y

10 b) un compuesto de poliol con al menos 2 grupos hidroxilo (poliol B),

en calidad de aglutinante para sustratos fibrosos o granulados.

También es objeto de la presente invención un método para la preparación de cuerpos moldeados usando sustratos fibrosos o granulados y aglutinante acuoso, así como también los cuerpos moldeados mismos.

- 15 La consolidación de sustratos fibrosos o granulados como, por ejemplo, telas no tejidas de fibras, placas de fibras o planchas de virutas, etc., se efectúa con frecuencia de manera química usando un aglutinante polimérico. Para incrementar la consistencia, en particular la consistencia frente a la humedad y al calor, se emplean aglutinantes que contienen agentes para reticular que desprenden formaldehído. De esta manera existe el riesgo de una emisión indeseada de formaldehído.

- 20 Para evitar emisiones de formaldehído ya se han propuesto numerosas alternativas a los aglutinantes conocidos hasta ahora. Así, de la US-A 4,076,917 se conocen aglutinantes que, en calidad de agentes de reticulados, contienen mezclas poliméricas con contenido de ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico y β-hidroxiálquilamidas. La desventaja es la preparación relativamente costosa de las β-hidroxiálquilamidas.

- 25 De la EP-A 445578 se conocen planchas de materiales finamente divididos, como por ejemplo fibras de vidrio, en los que en calidad de aglutinantes fungen mezclas de ácidos policarboxílicos y alcoholes polihídricos de alto peso molecular, alcanolaminas o aminas polivalentes.

- 30 De la EP-A 583086 se conocen aglutinantes libres de formaldehído, acuosos, para la elaboración de telas no tejidas de fibras, en particular telas no tejidas de fibra de vidrio. Los aglutinantes contienen un ácido policarboxílico con al menos dos grupos carboxílicos y opcionalmente también grupos anhídrido y un poliol. Los aglutinantes requieren un acelerador de reacción con contenido de fósforo con el fin de lograr resistencias suficientes de las telas no tejidas de fibra de vidrio. Se hace notar que sólo puede prescindirse de un acelerador de reacción de este tipo si se emplea un poliol altamente reactivo. Como polioles altamente reactivos se mencionan hidroxiálquilamidas.

La EP-A 651088 describe aglutinantes correspondientes para sustratos de fibra de celulosa. Estos aglutinantes contienen un acelerador de reacción con contenido de fósforo.

- 35 La EP-A 672920 describe agentes para aglutinar, impregnar o revestir que están libres de formaldehído, que contienen una mezcla polimérica compuesta de 2 hasta 100 % en peso de un ácido etilénicamente insaturado o de un anhídrido del ácido como co-monómero y al menos un poliol. Los polioles son derivados sustituidos de triazina, triazintriona, benceno o ciclohexilo, en cuyo caso los residuos de poliol se encuentran siempre en la posición 1, 3, 5 de los anillos mencionados. A pesar de una alta temperatura de secamiento, con estos aglutinantes en las telas no tejidas de fibra de vidrio solo se logran bajas resistencias al desgarre en condiciones húmedas.

La DE-A 2214450 describe una composición co-polimérica que se compone de 80 hasta 99 % en peso de etileno y 1 hasta 20 % en peso de anhídrido maléico. La mezcla co-polimérica se usa, junto con un agente para reticular, en forma de polvo o en dispersión en un medio acuoso, para revestir superficies. Como agente para reticular se usa un polialcohol que contiene grupos amino. Sin embargo, para provocar un reticulados debe calentarse hasta 300 °C.

- 45 De la US-A 5,143,582 se conoce la preparación de materiales termoestables de telas no tejidas usando un aglutinante térmicamente estable, curado térmicamente. El aglutinante está desprovisto de formaldehído y se obtiene mezclando un polímero que tienen grupos carboxílicos, grupos de anhídrido carboxílico o grupos de sal de

ácido carboxílico con un agente para reticular. El agente para reticular es una β -hidroxialquilamida o un polímero o copolímero de la misma. El polímero reticulable con la β -hidroxialquilamida se compone, por ejemplo, de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados, sales de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados o anhídridos insaturados. Los polímeros autocurables se obtienen por la copolimerización de las β -hidroxialquilamidas con monómeros que contienen grupos carboxílicos.

Para la persona versada en la materia son bastante conocidos los métodos para la preparación de mezclas poliméricas a base de alquenos y otros compuestos etilénicamente insaturados. En tal caso, la copolimerización se efectúa esencialmente en forma de una polimerización en solución (véase, por ejemplo, A. Sen et al., Journal American Chemical Society, 2001, 123, páginas 12738 hasta 12739; B. Klumperman et al., Macromolecules, 2004, 37, páginas 4406 hasta 4416; A. Sen et al., Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42(24), páginas 6175 hasta 6192; WO 03/042254, WO 03/091297 o EP-A 1384729) o en forma de una polimerización en emulsión acuosa, en cuyo caso esto se efectúa especialmente a base del alqueno más inferior, eteno (véase, por ejemplo, US-A 4,921,898, US-A 5,070,134, US-A 5,110,856, US-A 5,629,370, EP-A 295727, EP-A 757065, EP-A 1114833 o DE-A 19620817).

La polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales libres, usando alquenos superiores, puede basarse en el siguiente estado de la técnica.

En la DE-OS 1720277 se divulga un método para la preparación de dispersiones acuosas de polímeros que forman películas usando ésteres de vinilo y 1-octeno. En tal caso, la relación de peso entre el éster de vinilo y el 1-octeno puede ser de 99:1 hasta 70:30. Opcionalmente, para la polimerización en emulsión, pueden emplearse en menor medida los ésteres de vinilo en la mezcla con otros compuestos etilénicamente insaturados capaces de copolimerizarse.

S.M. Samoilov describe en J. Macromol. Sci. Chem., 1983, A19(1), páginas 107 hasta 122, la polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales libres, de propeno con diferentes compuestos etilénicamente insaturados. El resultado observado fue que la co-polimerización de propeno con compuestos etilénicamente insaturados que tienen grupos que atraen electrones de manera fuerte, como por ejemplo clorotrifluoroetileno, trifluoroacrilonitrilo, anhídrido maléico o metiltrifluoroacrilato, suministró mezclas poliméricas con una fracción alta de propeno o mezclas copoliméricas con pesos moleculares más altos que al usar los compuestos etilénicamente insaturados usuales en el caso la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres, como acetato de vinilo, cloruro de vinilo, acrilato de metilo o de butilo. Este comportamiento se debe especialmente a las reacciones de transferencia de radicales de hidrógeno usuales en los alquenos superiores.

La preparación de dispersiones acuosas de mezclas poliméricas a base de diferentes monómeros extremadamente insolubles en agua por medio de polimerización en emulsión, iniciada por radicales libres usando compuestos anfífilos, se divulga en US-A 5,521,266 y EP-A 780401.

En la DE-A 102005035692 se divulga la preparación de dispersiones acuosas de mezclas poliméricas a base de alquenos que tienen 5 hasta 12 C-átomos. En tal caso se dosifican alquenos de 5 hasta 12 átomos de C a la mezcla de polimerización en condiciones de polimerización.

De acuerdo con la EP-A 891430 se divulgan sistemas poliméricos acuosos para hidrofobizar cueros, los cuales se obtienen mediante polimerización por radicales libres de 20 hasta 90 % en peso de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados de C₄ hasta C₆ o sus anhídridos con 5 hasta 50 % en peso de una olefina de C₂ hasta C₆ y 5 hasta 50 % en peso de un monómero hidrófobo etilénicamente insaturado.

La EP-A 670909 divulga dispersiones acuosas de polímero que se emplean como componente para engrasar o suavizar cuero y que se obtienen mediante polimerización de anhídrido maléico, olefinas de C₁₂ hasta C₃₀ y éteres de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maléico con alcoholes de C₁₂ hasta C₃₀.

Composiciones para revestimiento a base de un agente reticulante, como por ejemplo un poliisocianato cerrado con grupos extremos o un aminoplasto y una mezcla polimérica en emulsión a base de α -olefinas y anhídridos carboxílicos insaturados, se divulgan en la EP-A 450452.

Según E. Witek, A. Kochanowski, E. Bortel, Polish Journal of Applied Chemistry XLVI, No. 3-4, páginas 177-185 (2002) se describe el uso de copolímeros a base de α -olefinas de cadena larga y monómeros hidrofílicos, como por ejemplo ácido acrílico y/o anhídrido maléico para remover impurezas de aceite crudo en agua.

Un objetivo de la presente invención fue suministrar un sistema aglutinante, alternativo, libre de formaldehído para sustratos fibrosos o granulados.

Por consiguiente, se ha encontrado el uso definido al principio según las reivindicaciones 2 y 4 hasta 11.

5 Según la invención, se emplea un aglutinante acuoso que contiene una mezcla polimérica A que se obtuvo mediante polimerización por radicales libres de 0,1 hasta 40 % en peso de al menos un monómero A1, 40 hasta 99,9 % en peso de al menos un monómero A2, 0 hasta 50 % en peso de al menos un monómero A3, y 0 hasta 30 % en peso de al menos un monómero.

10 Con particular ventaja se emplean aglutinantes acuosos que contienen una mezcla polimérica A la cual se obtuvo mediante polimerización por radicales libres de 1 hasta 25 % en peso de al menos un monómero A1, 50 hasta 89 % en peso de al menos un monómero A2, y 10 hasta 40 % en peso de al menos un monómero A3 y especialmente ventajoso 4 hasta 20 % en peso de al menos un monómero A1, 55 hasta 70 % en peso de al menos un monómero A2, y 20 hasta 35 % en peso de al menos un monómero A3.

15 Como monómeros A1 se consideran alquenos de C₃ hasta C₃₀, preferible alquenos de C₆ hasta C₁₈ y en particular alquenos de C₈ hasta C₁₂, los cuales pueden co-polimerizarse por radicales libres y, además de carbono e hidrógeno, no tienen otros elementos. Estos incluyen, por ejemplo, los alquenos lineales, propeno, n-buteno-1, n-buteno-2, 2-metilpropeno, 2-metilbuteno-1, 3-metilbuteno-1, 3,3-dimetil-2-isopropilbuteno-1, 2-metilbuteno-2, 3-metilbuteno-2, penteno-1, 2-metilpenteno-1, 3-metilpenteno-1, 4-metilpenteno-1, penteno-2, 2-metilpenteno-2, 3-metilpenteno-2, 4-metilpenteno-2, 2-etilpenteno-1, 3-etilpenteno-1, 4-etilpenteno-1, 2-etilpenteno-2, 3-etilpenteno-2, 4-etilpenteno-2, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-2, 3-etil-2-metilpenteno-1, 3,4,4-trimetilpenteno-2, 2-metil-3-etilpenteno-2, hexeno-1, 2-metilhexeno-1, 3-metilhexeno-1, 4-metilhexeno-1, 5-metilhexeno-1, hexeno-2, 2-metilhexeno-2, 3-metilhexeno-2, 4-metilhexeno-2, 5-metilhexeno-2, hexeno-3, 2-metilhexeno-3, 3-metilhexeno-3, 4-metilhexeno-3, 5-metilhexeno-3, 2,2-dimetilhexeno-3, 2,3-dimetilhexeno-2, 2,5-dimetilhexeno-3, 2,5-dimetilhexeno-2, 3,4-dimetilhexeno-1, 3,4-dimetilhexeno-3, 5,5-dimetilhexeno-2, 2,4-dimetilhexeno-1, hepteno-1, 2-metilhepteno-1, 3-metilhepteno-1, 4-metilhepteno-1, 5-metilhepteno-1, 6-metilhepteno-1, hepteno-2, 2-metilhepteno-2, 3-metilhepteno-2, 4-metilhepteno-2, 5-metilhepteno-2, 6-metilhepteno-2, hepteno-3, 2-metilhepteno-3, 3-metilhepteno-3, 4-metilhepteno-3, 5-metilhepteno-3, 6-metilhepteno-3, 6,6-dimetilhepteno-1, 3,3-dimetilhepteno-1, 3,6-dimetilhepteno-1, 2,6-dimetilhepteno-2, 2,3-dimetilhepteno-2, 3,5-dimetilhepteno-2, 4,5-dimetilhepteno-2, 4,6-dimetilhepteno-2, 4-etilhepteno-3, 2,6-dimetilhepteno-3, 4,6-dimetilhepteno-3, 2,5-dimetilhepteno-4, octeno-1, 2-metilocteno-1, 3-metilocteno-1, 4-metilocteno-1, 5-metilocteno-1, 6-metilocteno-1, 7-metilocteno-1, octeno-2, 2-metilocteno-2, 3-metilocteno-2, 4-metilocteno-2, 5-metilocteno-2, 6-metilocteno-2, 7-metilocteno-2, octeno-3, 2-metilocteno-3, 3-metilocteno-3, 4-metilocteno-3, 5-metilocteno-3, 6-metilocteno-3, 7-metilocteno-3, octeno-4, 2-metilocteno-4, 3-metilocteno-4, 4-metilocteno-4, 5-metilocteno-4, 6-metilocteno-4, 7-metilocteno-4, 7,7-dimetilocteno-1, 3,3-dimetilocteno-1, 4,7-dimetilocteno-1, 2,7-dimetilocteno-2, 2,3-dimetilocteno-2, 3,6-dimetilocteno-2, 4,5-dimetilocteno-2, 4,6-dimetilocteno-2, 4,7-dimetilocteno-2, 4-etilocteno-3, 2,7-dimetilocteno-3, 4,7-dimetilocteno-3, 2,5-dimetilocteno-4, noneno-1, 2-metilnoneno-1, 3-metilnoneno-1, 4-metilnoneno-1, 5-metilnoneno-1, 6-metilnoneno-1, 7-metilnoneno-1, 8-metilnoneno-1, noneno-2, 2-metilnoneno-2, 3-metilnoneno-2, 4-metilnoneno-2, 5-metilnoneno-2, 6-metilnoneno-2, 7-metilnoneno-2, 8-metilnoneno-2, noneno-3, 2-metilnoneno-3, 3-metilnoneno-3, 4-metilnoneno-3, 5-metilnoneno-3, 6-metilnoneno-3, 7-metilnoneno-3, 8-metilnoneno-3, noneno-4, 2-metilnoneno-4, 3-metilnoneno-4, 4-metilnoneno-4, 5-metilnoneno-4, 6-metilnoneno-4, 7-metilnoneno-4, 8-metilnoneno-4, 4,8-dimetilnoneno-1, 4,8-dimetilnoneno-4, 2,8-dimetilnoneno-4, deceno-1, 2-metildeceno-1, 3-metildeceno-1, 4-metildeceno-1, 5-metildeceno-1, 6-metildeceno-1, 7-metildeceno-1, 8-metildeceno-1, 9-metildeceno-1 deceno-2, 2-metildeceno-2, 3-metildeceno-2, 4-metildeceno-2, 5-metildeceno-2, 6-metildeceno-2, 7-metildeceno-2, 8-metildeceno-2, 9-metildeceno-2, deceno-3, 2-metildeceno-3, 3-metildeceno-3, 4-metildeceno-3, 5-metildeceno-3, 6-metildeceno-3, 7-metildeceno-3, 8-metildeceno-3, 9-metildeceno-3, deceno-4, 2-metildeceno-4, 3-metildeceno-4, 4-metildeceno-4, 5-metildeceno-4, 6-metildeceno-4, 7-metildeceno-4, 8-metildeceno-4, 9-metildeceno-4, deceno-5, 2-metildeceno-5, 3-metildeceno-5, 4-metildeceno-5, 5-metildeceno-5, 6-metildeceno-5, 7-metildeceno-5, 8-metildeceno-5, 9-metildeceno-5, 2,4-dimetildeceno-1, 2,4-dimetildeceno-2, 4,8-dimetildeceno-1, undeceno-1, 2-metilundeceno-1, 3-metilundeceno-1, 4-metilundeceno-1, 5-metilundeceno-1, 6-metilundeceno-1, 7-metilundeceno-1, 8-metilundeceno-1, 9-metilundeceno-1, 10-metilundeceno-1, undeceno-2, 2-metilundeceno-2, 3-metilundeceno-2, 4-metilundeceno-2, 5-metilundeceno-2, 6-metilundeceno-2, 7-metilundeceno-2, 8-metilundeceno-2, 9-metilundeceno-2, 10-metilundeceno-2, undeceno-3, 2-metilundeceno-3, 3-metilundeceno-3, 4-metilundeceno-3, 5-metilundeceno-3, 6-metilundeceno-3, 7-metilundeceno-3, 8-metilundeceno-3, 9-metilundeceno-3, 10-metilundeceno-3, undeceno-4, 2-metilundeceno-4, 3-metilundeceno-4, 4-metilundeceno-4, 5-metilundeceno-4, 6-metilundeceno-4, 7-metilundeceno-4, 8-metilundeceno-4, 9-metilundeceno-4, 10-metilundeceno-4, undeceno-5, 2-metilundeceno-5, 3-metilundeceno-5, 4-metilundeceno-5, 5-metilundeceno-5, 6-metilundeceno-5, 7-metilundeceno-5, 8-metilundeceno-5, 9-metilundeceno-5, 10-metilundeceno-5, dodeceno-1, dodeceno-2, dodeceno-3, dodeceno-4, dodeceno-5, dodeceno-6, 4,8-dimetildeceno-1, 4-etildeceno-1, 6-etildeceno-1, 8-etildeceno-1, 2,5,8-trimetilnoneno-1, trideceno-1, trideceno-2, trideceno-3, trideceno-4, trideceno-5, trideceno-6, 2-metildodeceno-1, 11-metildodeceno-1, 2,5-dimetilundeceno-2, 6,10-dimetilundeceno-1, tetradeceno-1, tetradeceno-

2, tetradeceno-3, tetradeceno-4, tetradeceno-5, tetradeceno-6, tetradeceno-7, 2-metiltrideceno-1, 2-etildodeceno-1, 2,6,10-trimetilundeceno-1, 2,6-dimetildodeceno-2, 11-metiltrideceno-1, 9-metiltrideceno-1, 7-metiltrideceno-1, 8-etildodeceno-1, 6-etildodeceno-1, 4-etildodeceno-1, 6-butildodeceno-1, pentadeceno-1, pentadeceno-2, pentadeceno-3, pentadeceno-4, pentadeceno-5, pentadeceno-6, pentadeceno-7, 2-metiltetradeceno-1, 3,7,11-trimetildodeceno-1, 2,6,10-trimetildodeceno-1, hexadeceno-1, hexadeceno-2, hexadeceno-3, hexadeceno-4, hexadeceno-5, hexadeceno-6, hexadeceno-7, hexadeceno-8, 2-metilpentadeceno-1, 3,7,11-trimetiltrideceno-1, 4,8,12-trimetiltrideceno-1, 11-metilpentadeceno-1, 13-metilpentadeceno-1, 7-metilpentadeceno-1, 9-metilpentadeceno-1, 12-etiltetradeceno-1, 8-etiltetradeceno-1, 4-etiltetradeceno-1, 8-butildodeceno-1, 6-butildodeceno-1 heptadeceno-1, heptadeceno-2, heptadeceno-3, heptadeceno-4, heptadeceno-5, heptadeceno-6, heptadeceno-7, heptadeceno-8, 2-metilhexadeceno-1, 4,8, 12-trimetiltetradeceno-1, octadeceno-1, octadeceno-2, octadeceno-3, octadeceno-4, octadeceno-5, octadeceno-6, octadeceno-7, octadeceno-8, octadeceno-9, 2-metilheptadeceno-1, 13-metilheptadeceno-1, 10-butiltetradeceno-1, 6-butiltetradeceno-1, 8-butiltetradeceno-1, 10-etilhexadeceno-1, nonadeceno-1, nonadeceno-2, 1-metiloctadeceno-1, 7,11,15-trimetilhexadeceno-1, eicoseno-1, eicoseno-2, 2,6,10, 14-tetrametilhexadeceno-2, 3,7,11,15-tetrametilhexadeceno-2, 2,7,11,15-tetrametilheptadeceno-1, docoseno-1, docoseno-2, docoseno-7, 4,9,13,17-tetrametiloctadeceno-1, tetracoseno-1, tetracoseno-2, tetracoseno-9, hexacoseno-1, hexacoseno-2, hexacoseno-9, triaconteno-1, dotriaconteno-1 o tritriaconteno-1 y los alquenos cíclicos ciclopenteno, 2-metilciclopenteno-1, 3-metilciclopenteno-1, 4-metilciclopenteno-1, 3-butilciclopenteno-1, vinilciclopentano, ciclohexeno, 2-metilciclohexeno-1, 3-metilciclohexeno-1, 4-metilciclohexeno-1, 1,4-dimetilciclohexeno-1, 3,3,5-trimetilciclohexeno-1, 4-ciclopentilciclohexeno-1, vinilciclohexano, ciclohepteno, 1,2-dimetilciclohepteno-1, cicloocteno, 2-metilcicloocteno-1, 3-metilcicloocteno-1, 4-metilcicloocteno-1, 5-metilcicloocteno-1, ciclónoneno, ciclodeceno, cicloundeceno, ciclododeceno, ciciclo[2.2.1]hepteno-2, 5-etilbicyclo[2.2.1]hepten-2, 2-metilbicyclo[2.2.2]octeno-2, bicyclo[3.3.1]noneno-2 o bicyclo[3.2.2]noneno-6. Obviamente también pueden emplearse mezclas de los monómeros mencionados previamente.

Se prefieren los 1-alquenos, por ejemplo propeno, 2-metilpropeno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, noneno-1, deceno-1, undeceno-1, dodeceno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4-dimetilhexeno-1, 6,6-dimetilhepteno-1, 2-metilocteno-1, trideceno-1, tetradeceno-1, hexadeceno-1, heptadeceno-1, octadeceno-1, nonadeceno-1, eicoseno-1, docoseno-1, tetracoseno-1, 2,6-dimetildodeceno-1, 6-butildodeceno-1, 4,8,12-trimetildodeceno-1 o 2-metilheptadeceno-1. De manera ventajosa se emplea al menos como un monómero A1 un alqueno que tiene 6 hasta 18 átomos de carbono, preferible un alqueno que tiene 8 hasta 12 átomos de carbono. En particular se prefieren octeno-1, noneno-1, deceno-1, undeceno-1 y/o dodeceno-1, en cuyo caso particularmente se prefieren octeno-1 y dodeceno-1.

La cantidad de monómeros A1 en la preparación de la mezcla polimérica A es de 0,1 hasta 40 % en peso, preferible 1 hasta 25 % en peso y en particular preferible 4 hasta 20 % en peso, cada caso con respecto a la cantidad total de monómeros.

Como monómeros A2 se toman en consideración ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, en particular α,β -monoetilénicamente insaturados, los cuales tienen de 3 a 6 átomos de carbono y sus sales solubles en agua, en particular sus sales de metal alcalino o de amonio, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etilacrílico, ácido alilacético, ácido crotónico y/o ácido vinilacético así como las sales de amonio, sodio o potasio de los ácidos mencionados previamente. Particularmente se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico, en cuyo caso especialmente se prefiere ácido acrílico.

La cantidad de monómeros A2 en la preparación de la mezcla polimérica A es de 40 hasta 99,9 % en peso, preferible 50 hasta 89 % en peso y en particular preferible 55 hasta 70 % en peso, cada caso con respecto a la cantidad total de monómeros.

Como monómeros A3 se toman en consideración ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente, en particular α,β -monoetilénicamente insaturados, que tienen de 4 hasta 12 átomos de carbono y sus sales insolubles en agua, en particular sus sales de metal alcalino o sales de amonio, y/o los dicarboxilatos de monoalquilo etilénicamente insaturados que son obtenibles de los ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados que tienen 4 hasta 12 átomos de carbono, en particular sus ésteres de monoalquilo de C_1 hasta C_6 , por ejemplo sus ésteres de monometilo, monoetilo, monopropilo, monoisopropilo, monobutilo, monopentilo o ésteres de monohexilo así como los anhídridos de ácido dicarboxílico como, por ejemplo, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido metilmaleico, ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico así como las sales de amonio, sodio o potasio de los ácidos previamente mencionados, maleatos, fumaratos, itaconatos, metilmaleatos, 1,2,3,6-tetrahidroftalatos de monometilo, de monoetilo, de monopropilo, anhídrido de ácido maléico, anhídrido de ácido itacónico, anhídrido de ácido metilmaleico o anhídrido de ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico. Particularmente se prefieren anhídrido de ácido maléico, anhídrido de ácido metilmaleico, maleato de monometilo, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico y/o anhídrido de ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico, en cuyo caso se prefiere especialmente anhídrido de ácido maléico.

La cantidad de monómeros A3 en la preparación de la mezcla polimérica A es de 0 hasta 50 % en peso, preferible 10 a 40 % en peso y de manera particularmente preferible 20 hasta 35 % en peso, cada caso con respecto a la cantidad total de monómeros.

5 Como monómeros A4 se contemplan todos aquellos compuestos etilénicamente insaturados que pueden co-
polimerizarse mediante radicales libres, de manera sencilla, con los monómeros A1 hasta A3, como por ejemplo
monómeros vinilaromáticos, como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno o viniltoluenos, vinilhaluros, como
vinilcloruro o vinilidencloruro, ésteres de alcohol de vinilo y ácidos carboxílicos que tienen 1 hasta 18 átomos de C,
como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butilato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, ésteres de
10 ácidos mono- y di-carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que tienen preferiblemente 3 hasta 6 átomos de
C, como en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico y ácido itacónico, en general
con alcanoles que tienen 1 hasta 12, preferentemente 1 hasta 8 y en especial 1 hasta 4 átomos de C, como,
particularmente, acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, n-butilo, iso-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo,
decilo y 2-etilhexilo, fumarato y maleato de dimetilo o di-n-butilo, nitrilos de ácidos carboxílicos α,β -
15 monoetilénicamente insaturados, como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dinitrilo de ácido maléico y dienos C_{4-8} -
conjugados, como 1,3-butadieno (butadieno) e isopreno. Los monómeros mencionados constituyen regularmente los
monómeros principales, los cuales respecto de la cantidad total de monómeros A4, se combinan en una porción de
 ≥ 50 % en peso, preferible ≥ 80 % en peso y particularmente preferible ≥ 90 % en peso o incluso forman la cantidad
total de los monómeros A4. Como regla, estos monómeros en condiciones normales [20 °C, 1 atm (absoluta)] solo
tienen una solubilidad moderada o baja en agua.

20 Los monómeros A4 que presentan una solubilidad en agua elevada en las condiciones mencionadas previamente
son aquellos que tienen un grupo de ácido sulfónico y/o su anión correspondiente o contienen al menos un grupo
amino, amido, ureido o N-heterocíclico y/o sus derivados de amonio protonizados o alquilados en el nitrógeno. A
manera de ejemplo pueden nombrarse acrilamida y metacrilamida, además ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-
25 2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico y sus sales solubles en agua así como N-vinilpirrolidona, 2-
vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, 2-(N,N-dimetilamino)etilacrilato, 2-(N,N-dimetilamino)etilmetacrilato, 2-
(N,N-dietilamino)etilacrilato, 2-(N,N-dietilamino)etilmetacrilato, 2-(N-terc.-butilamino)etilmetacrilato, N-(3-N',N'-
dimetilaminopropil)metacrilamida y 2-(1-imidazolin-2-onil)etilmetacrilato. En el caso normal se emplean los
monómeros A4 solubles en agua nombrados previamente solo como monómeros modificantes en cantidades de \leq
30 10 % en peso, preferible ≤ 5 % en peso y en particular preferible ≤ 3 % en peso, cada caso respecto de la cantidad
total de monómeros A4.

Monómeros A4, que elevan usualmente la firmeza de las películas formadas por una matriz polimérica, contienen
normalmente al menos un grupo epoxi, al menos un grupo carbonilo o al menos dos enlaces dobles etilénicamente
insaturados no conjugados. Ejemplos de esto son monómeros que tienen dos residuos vinilo así como monómeros
que tienen dos residuos alqueno. Particularmente, ventajosos son en este caso los di-ésteres de alcoholes di-
35 hídricos con ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados entre los cuales se prefieren el ácido
acrílico y el metacrílico. Ejemplos de monómeros de este tipo, que tienen enlaces dobles etilénicamente insaturados,
no conjugados, son alquilenoglicoldiacrilatos y - dimetacrilatos, como etilenglicoldiacrilato, 1,2-propilenglicoldiacrilato,
1,3-propilenglicoldiacrilato, 1,3-butilenglicoldiacrilato, 1,4-butilenglicoldiacrilatos y etilenglicoldimetacrilato, 1,2-
propilenglicoldimetacrilato, 1,3-propilenglicoldimetacrilato, 1,3-butilenglicoldimetacrilato, 1,4-butilenglicoldimetacrilato
40 así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de
dialilo, fumarato de dialilo, bisacrilamida de metileno, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato
de trialilo. Con frecuencia se emplean los monómeros reticulantes previamente nombrados A4 en cantidades de ≤ 10
% en peso, aunque preferible en cantidades de ≤ 3 % en peso, cada caso respecto de la cantidad total de
monómeros A4. Aunque en particular se prefiere no emplear ninguno de los monómeros reticulantes A4 de este tipo
45 para la preparación de la mezcla polimérica A.

Para la preparación de la mezcla polimérica A como monómeros A4 ventajosamente se emplean aquellos
monómeros o mezclas de monómeros que contienen

- 50 hasta 100 % en peso de acrilatos y/o metacrilatos con alcanoles que tienen 1 hasta 12 átomos de carbono,

o

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

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

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

La cantidad de monómeros A4 en la preparación de la mezcla polimérica A es de 0 hasta 30 % en peso y preferible 0 hasta 15 % en peso, cada caso respecto de la cantidad total de monómeros. En particular, preferiblemente no se usan monómeros A4.

5 Según la invención es posible que opcionalmente en cada caso se incluya una cantidad parcial o total de los monómeros A1 hasta A4 en el recipiente de polimerización. Pero también es posible dosificar respectivamente la cantidad total o de manera opcional la cantidad respectiva residual que queda de los monómeros A1 hasta A4 durante la reacción de polimerización. Las cantidades totales o las cantidades residuales que queden de manera opcional de los monómeros A1 hasta A4 pueden dosificarse al recipiente de polimerización discontinuamente en una o varias porciones, o continuamente con corrientes de cantidades constantes o cambiantes. Con frecuencia antes de 10 iniciar la reacción de polimerización se formula al medio de polimerización al menos una cantidad parcial de los monómeros A1 y/o A3 y, de manera ventajosa, exclusivamente del monómero A3.

15 La preparación de la mezcla polimérica A en teoría es corriente para el experto en la materia y se efectúa en particular mediante polimerización en solución iniciada por radicales libres, por ejemplo en agua o en un solvente orgánico (véase, por ejemplo, A. Echte, Handbuch der Technischen Polymerchemie (Manual de la química industrial de polímeros), capítulo 6, VCH, Weinheim, 1993 o B. Vollmert, Grundriss der Makromolekularen Chemie (Panorama de la química macromolecular), volumen 1, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, 1988).

20 La polimerización en solución, iniciada por radicales libres, de los monómeros A1 a A4 se efectúa preferiblemente en un solvente orgánico prótico o aprótico, en cuyo caso en particular se prefieren solventes apróticos. Como solventes orgánicos apróticos se consideran todos los solventes orgánicos que en condiciones de polimerización no contienen ningún protón ionizable en la molécula o tienen un valor pKa que es más grande que el del agua. Ejemplos de solventes de este tipo son hidrocarburos aromáticos como tolueno, o-, m-, p-xileno y mezclas de isómeros como etilbenceno, hidrocarburos alifáticos, lineales o cíclicos, como pentano, hexano, heptano, octano, nonano, dodecano, ciclohexano, ciclooctano, metilciclohexano, así como mezclas de los hidrocarburos nombrados y fracciones de bencina que no contienen monómeros polimerizables, hidrocarburos alifáticos o aromáticos, como cloroformo, 25 tetraclorocarbono, hexacloroetano, dicloroetano, tetracloroetano, clorobenceno así como hidrofluoroclorocarbonos líquidos de C₁ o C₂, nitrilos alifáticos de C₂ hasta C₅, como acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo o valerionitrilo, cetonas alifáticas, lineales o cíclicas, de C₃ hasta C₇, como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, 2- o 3-hexanona, 2-, 3- o 4-heptanona, ciclopentanona, ciclohexanona, éteres alifáticos, lineales o cíclicos como diisopropiléter, 1,3- o 1,4-dioxano, tetrahidrofurano o etilenglicoldimetiléter, carbonatos, como dietilcarbonato y 30 ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos de C₁ hasta C₅ o ácidos carboxílicos aromáticos con alcoholes alifáticos de C₁ hasta C₅, como formiato de etilo, formiato de n-propilo, formiato de isopropilo, formiato de n-butilo, formiato de isobutilo, formiato de terc.-butilo, formiato de amilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de terc.-butilo, acetato de amilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de n-propilo, propionato de isopropilo, propionato de n-butilo, propionato de isobutilo, 35 propionato de terc.-butilo, propionato de amilo, butirato de metilo, butirato de etilo, butirato de n-propilo, butirato de isopropilo, butirato de n-butilo, butirato de isobutilo, butirato de terc.-butilo, butirato de amilo, valerato de etilo, valerato de n-propilo, valerato de isopropilo, valerato de n-butilo, valerato de isobutilo, valerato de terc.-butilo, valerato de amilo, benzoato de metilo o benzoato de etilo y lactonas, como butirolactona, valerolactona o caprolactona.

40 Aunque se prefiere seleccionar aquellos solventes orgánicos apróticos en los cuales se disuelven bien los iniciadores de radicales empleados respectivamente. En particular se emplean aquellos solventes orgánicos apróticos en los que además de los iniciadores de radicales también se disuelven bien las mezclas poliméricas A. En particular se prefiere seleccionar aquellos solventes orgánicos apróticos que adicionalmente pueden separarse de una manera sencilla, por ejemplo mediante destilación, arrastre con gas inerte y/o destilación con vapor de agua de 45 la solución obtenida de la mezcla polimérica A. Ejemplos preferidos de éstos son ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos de C₁ hasta C₅ o ácidos carboxílicos aromáticos con alcoholes alifáticos de C₁ hasta C₅, como formiato de etilo, formiato de n-propilo, formiato de isopropilo, formiato de n-butilo, formiato de isobutilo, formiato de terc.-butilo, formiato de amilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de terc.-butilo, acetato de amilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de n-propilo, propionato de isopropilo, propionato de n-butilo, propionato de isobutilo, propionato de terc.-butilo, propionato de amilo, butirato de metilo, butirato de etilo, butirato de n-propilo, butirato de isopropilo, éteres alifáticos lineales o cíclicos, éter diisopropílico, 1,3- o 1,4-dioxano, tetrahidrofurano o éter dimetilo de etilenglicol, acetato de metilglicol, carbonato de dietilo, cetonas alifáticas, lineales o cíclicas, de C₃ a C₇ como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, 2- o 3-hexanona, 2-, 3- o 4-heptanona, ciclopentanona, o ciclohexanona. Solventes 55 particularmente preferidos son los ésteres nombrados de ácidos carboxílicos alifáticos de C₁ a C₅ o aromáticos con alcoholes alifáticos de C₁ a C₅, aunque en particular acetato de etilo y butirato de etilo, así como cetonas de C₄ a C₆, en particular metiletilcetona. Es favorable cuando el solvente tiene un punto de ebullición de ≤ 140 °C, con frecuencia de ≤ 125 °C y en especial de ≤ 100 °C a presión atmosférica (1atm = 1,013 bar) o forma con agua una

mezcla azeotrópica agua/solvente con un punto bajo de ebullición. Obviamente también puede emplearse una mezcla de varios solventes.

La cantidad de solvente en la preparación de la mezcla polimérica A es de 40 hasta 9900 partes en peso, preferible 70 hasta 400 partes en peso y particularmente preferible 80 hasta 200 partes en peso, cada caso respecto de 100 partes en peso de la totalidad de los monómeros.

Según la invención es posible cargar una cantidad parcial o la cantidad total de solvente en el recipiente de polimerización. Pero también es posible dosificar la cantidad total o la cantidad residual que queda opcionalmente del solvente durante la reacción de polimerización. En tal caso la cantidad total o la cantidad residual que queda opcionalmente de solvente pueden dosificarse al recipiente de polimerización de manera discontinua, en una o varias porciones, o continuamente con cantidades constantes o cambiantes de las cantidades. De manera ventajosa se incluye una cantidad parcial del solvente como medio de polimerización antes de la iniciación de la reacción de polimerización en el recipiente de polimerización y la cantidad residual que queda se dosifica conjuntamente con los monómeros A1 a A4 y al iniciador de radicales durante la reacción de polimerización.

La polimerización por radicales libres de los monómeros A1 a A4 se inicia mediante los así llamados iniciadores de radicales y se mantiene. Como iniciadores de radicales (iniciadores que forman radicales) son adecuados preferentemente todos aquellos iniciadores que forman radicales y que a la temperatura de polimerización tienen un tiempo medio de vida ≤ 4 horas, en particular ≤ 1 hora y ventajosamente ≤ 30 minutos.

Si la polimerización de los monómeros A1 hasta A4 se realiza en medio acuoso, se emplean los llamados iniciadores de radicales solubles en agua, los cuales son usados por el experto en la materia usualmente en la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres. Por lo contrario, si la polimerización de los monómeros se realiza en un solvente orgánico, se emplean los llamados iniciadores de radicales solubles en aceite, los cuales son usados por el experto en la materia usualmente en el caso de la polimerización en solución iniciada por radicales libres.

Como iniciadores de radicales solubles en aceite pueden nombrarse, por ejemplo, peróxidos de dialquilo o diarilo, como peróxido de di-terc.-amilo, peróxido de dicumilo, bis(terc.-butilperoxiisopropil)benzeno, 2,5-bis(terc.-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peróxido de terc.-butilcumeno, 2,5-bis(terc.-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexeno, 1,1-bis(terc.-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(terc.-butilperoxi)ciclohexano, 2,2-bis(terc.-butilperoxi)butano o di-terc.-butilperóxido, ésteres de peróxido alifáticos y aromáticos, como cumilperoxineodecanoato, 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxineodecanoato, terc.-amilperoxineodecanoato, terc.-butilperoxineodecanoato, terc.-amilperoxipivalato, terc.-butilperoxipivalato, terc.-amilperoxi-2-etilhexanoato, terc.-butilperoxi-2-etilhexanoato, terc.-butilperoxidietilacetato, 1,4-bis(terc.-butilperoxi)ciclohexano, terc.-butilperoxiisobutanoato, terc.-butilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato, terc.-butilperoxiacetato, terc.-amilperoxibenzoato o terc.-butilperoxibenzoato, peróxidos de dialcanoilo o dibenzoilo, como peróxido de diisobutanoilo, peróxido de bis(3,5,5-trimetilhexanoilo), peróxido de dilauoilo, peróxido de didecanoilo, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano o peróxido de dibenzoilo, así como peroxicarbonatos, como bis(4-terc.-butilciclohexil)peroxidicarbonato, bis(2-etilhexil)peroxidicarbonato, di-terc.-butilperoxidicarbonato, diacetilperoxidicarbonato, dimiristilperoxidicarbonato, terc.-butilperoxiisopropilcarbonato o terc.-butilperoxi-2-etilhexilcarbonato. Como azoiniciadores bien solubles en aceite se usan, por ejemplo, 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) o 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico).

Como iniciador de radicales se prefiere usar un compuesto seleccionado del grupo que comprende terc.-butilperoxi-2-etilhexanoato (Trigonox® 21; Trigonox® marcas de la empresa Akzo Nobel), terc.-amilperoxi-2-etilhexanoato (Trigonox® 121), terc.-butilperoxibenzoato (Trigonox® C), terc.-amilperoxibenzoato, terc.-butilperoxiacetato (Trigonox® F), terc.-butilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato (Trigonox® 42 S), terc.-butilperoxiisobutanoato, terc.-butilperoxidietilacetato (Trigonox® 27), terc.-butilperoxipivalato (Trigonox® 25), terc.-butilperoxiisopropilcarbonato, (Trigonox® BPIC), 2,5-dimetil-2,5-di(terc.-butilperoxi)hexano (Trigonox® 101), di-terc.-butilperóxido (Trigonox® B), hidroperoxido de cumilo (Trigonox® K) y terc.-butilperoxi-2-etilhexilcarbonato (Trigonox® 117). Por supuesto también es posible emplear mezclas de los iniciadores de radicales solubles en aceite previamente mencionados.

La cantidad del iniciador de radicales empleado es regularmente de 0,01 hasta 10 % en peso, preferible 0,1 hasta 8 % en peso y particularmente preferible 1 hasta 6 % en peso, cada caso respecto de la cantidad total de monómeros.

Según la invención es posible incluir opcionalmente una cantidad parcial o total de iniciador de radicales en el recipiente de polimerización. Pero también es posible dosificar la cantidad total o la cantidad residual que opcionalmente queda de iniciador de radicales durante la reacción de polimerización. La cantidad total o la cantidad residual que opcionalmente queda del iniciador de radicales puede dosificarse en este caso al recipiente de polimerización discontinuamente en una o varias porciones o continuamente con corrientes de corrientes constantes o cambiantes. En particular se efectúa ventajosamente la dosificación del iniciador de radicales durante la reacción

de polimerización de manera continua con corriente de cantidad constante - en particular en forma de una solución de iniciador de radicales con el solvente usado.

La mezcla polimérica A tiene ventajosamente un peso molecular promedio en peso ≥ 1000 g/mol y ≤ 100000 g/mol. Es ventajoso cuando el peso molecular promedio en peso del polímero A es ≤ 50000 g/mol o ≤ 40000 g/mol. La mezcla polimérica A tiene de manera particularmente ventajosa un peso molecular promedio en peso ≥ 3000 g/mol y ≤ 40000 g/mol. Con ventaja particular el peso molecular promedio en peso se encuentra en el rango de ≥ 3000 y ≤ 25000 g/mol. El ajuste del peso molecular promedio en peso en la preparación de la mezcla polimérica A es corriente para el experto en la materia y se efectúa ventajosamente mediante polimerización en solución acuosa, iniciada por radicales libres, en presencia de compuestos que transfieren la cadena de radicales a los llamados reguladores de cadena de radicales. La determinación del peso molecular promedio en peso también es corriente para el experto en la materia y se efectúa, por ejemplo, por medio de cromatografía de permeación en gel.

Reguladores adecuados de las cadenas de radicales libres son, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen azufre en forma enlazada. Estos incluyen, por ejemplo, compuestos de mercaptano, como mercaptoetanol, mercaptopropanol, mercaptobutanol, ácido mercaptoacético, ácido mercaptopropiónico, butilmercaptano y dodecilmercaptano. Otros reguladores de cadenas de radicales libres son corrientes para el experto en la materia. Si la polimerización se realiza en presencia de reguladores de cadenas de radicales, con frecuencia se usa 0,01 hasta 10 % en peso, respecto de la cantidad total de monómeros.

Según la invención, puede formularse al menos una cantidad parcial del regulador de cadenas de radicales en el medio de polimerización y la cantidad residual que quede opcionalmente se adiciona al medio de polimerización de manera discontinua en una porción, de manera discontinua en varias porciones, así como continuamente con corrientes de cantidades constantes o cambiantes. Con frecuencia la cantidad total del regulador de cadena de radical se adiciona continuamente junto con los monómeros A1 hasta A4 durante la reacción de polimerización.

Mediante la variación dirigida del tipo y la cantidad de los monómeros A1 hasta A4 es posible para el experto en la materia producir mezclas poliméricas A según la invención, las cuales tienen una temperatura de transición vítrea o un punto de fusión en el rango de -60 hasta 270 °C. Según la invención, la temperatura de transición vítrea de la mezcla polimérica A es ventajosamente ≥ -20 °C y ≤ 110 °C y preferible ≥ 20 °C y ≤ 105 °C.

Con la temperatura de transición vítrea T_g , se estima el valor límite de la temperatura de transición vítrea al cual ésta tiende cuando el peso molecular se va incrementando, según G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere (Revista de coloides & Revista de polímeros), vol. 190, página 1, ecuación 1). La temperatura de transición vítrea o el punto de fusión se determinan según el método de DSC (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, medición de midpoint, DIN 53765).

De acuerdo con Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, páginas 123 y según Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie (Enciclopedia Ullmann de la química industrial), vol. 19, página 18, 4. Edición, Editorial Chemie, Weinheim, 1980) para la temperatura de transición vítrea de mezclas poliméricas mixtas muy débilmente reticuladas se aplica en una buena aproximación:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

donde $x^1, x^2, \dots x^n$ son las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$ significan las temperaturas de transición vítrea de las mezclas poliméricas sintetizadas respectivamente solo de uno de los monómeros 1, 2, ..., n, en grados Kelvin. Los valores de T_g para las mezclas homopoliméricas de la mayoría de los monómeros son conocidos y se listan, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Edición 5, Vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; otras fuentes de temperaturas de transición vítrea de las mezclas homopoliméricas incluyen, por ejemplo, J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York 1966, 2nd Ed. J. Wiley, New York 1975, y 3rd Ed. J. Wiley, New York 1989).

Las soluciones de mezcla polimérica A obtenidas según la invención tienen usualmente contenidos de sólido de polímero ≥ 10 y ≤ 70 % en peso, con frecuencia ≥ 20 y ≤ 65 % en peso y más frecuentemente ≥ 40 y ≤ 60 % en peso, cada caso respecto de la solución correspondiente de mezcla polimérica A.

La polimerización iniciada por radicales libres se efectúa, dependiendo del iniciador de radicales libres usado, usualmente a temperaturas en el rango de 40 hasta 180 °C, preferentemente de 50 hasta 150 °C y en particular de 60 hasta 110 °C.

Tan pronto la temperatura durante la reacción de polimerización se encuentra por encima del punto de ebullición del solvente y/o de uno de los monómeros A1 hasta A4, la polimerización se realiza ventajosamente bajo presión (> 1 atm absoluto). Las condiciones de temperatura y de presión son corrientes para el experto en la materia o pueden determinarse por éste en unos pocos ensayos rutinarios.

- 5 La preparación de las mezclas poliméricas A puede efectuarse en los dispositivos habituales de polimerización. Para esto se usan, por ejemplo, matraces de vidrio (laboratorio) o tanques con dispositivos de mezclado (nivel industrial) los cuales están provistos con un mezclador tipo ancla, paleta, impeller (impulsador), de vigas cruzadas, MIG o mezclador a contracorriente por impulso en varias etapas. En particular, durante la polimerización, en presencia de solo pequeñas cantidades de solvente, también puede ser ventajoso realizar la polimerización en reactores
10 amasadores usuales de uno o dos husillos (que rotan en el mismo sentido o en sentido contrario), como por ejemplo aquellos de la empresa List o Buss SMS.

- Si la preparación de la mezcla polimérica A se efectúa en un solvente orgánico, entonces regularmente se retira el solvente orgánico, al menos parcialmente, de manera ventajosa en $\geq 50\%$ en peso o $\geq 90\%$ en peso y de manera especialmente ventajosa en su totalidad y la mezcla polimérica A se lleva a agua, ventajosamente a agua desionizada. Los métodos correspondientes son corrientes para el experto en la materia. Así, por ejemplo, puede efectuarse el intercambio del solvente por agua destilando el solvente en una o varias etapas, por ejemplo a presión normal (1 atm absoluta) o a baja presión (< 1 atm absoluta), al menos parcialmente, ventajosamente en su totalidad y se reemplaza por agua. Con frecuencia puede ser favorable remover el solvente de la solución introduciendo vapor de agua y reemplazando simultáneamente por agua. Este es el caso particular si el solvente orgánico tiene cierta volatilidad al vapor de agua.
15
20

Por lo tanto, según la invención también está comprendida una mezcla polimérica A que puede obtenerse por polimerización por radicales libres de 0,1 hasta 40 % en peso de al menos un monómero A1, 40 hasta 99,9 % en peso de al menos un monómero A2, 0 hasta 50 % en peso de al menos un monómero A3, y 0 hasta 30 % en peso de al menos un monómero A4, en cuyo caso se adicionan los monómeros A1 a A4 hasta el 100 % en peso.

- 25 Por lo tanto, según la invención también está comprendido un aglutinante acuoso que comprende

a) una mezcla polimérica A, que se ha obtenido por polimerización por radicales libres de

0,1 hasta 40 % en peso de al menos un monómero A1,

40 hasta 99,9 % en peso de al menos un monómero A2,

0 hasta 50 % en peso de al menos un monómero A3, y

- 30 0 hasta 30 % en peso de al menos un monómero A4,

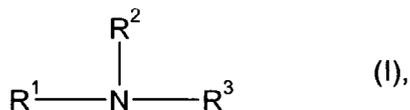
en cuyo caso los monómeros A1 hasta A4 suman hasta el 100 % en peso, y

b) un compuesto de poliol con al menos 2 grupos hidroxilo (poliol B).

- El aglutinante acuoso usado según la invención contiene además de la mezcla polimérica A un poliol B que tiene al menos 2 grupos hidroxilo. En tal caso se usan ventajosamente aquellos polioles A que no son volátiles a las temperaturas de secado o curado y, por lo tanto, tienen una correspondiente presión de vapor baja.
35

- En tal caso, el poliol B puede ser, en teoría, un compuesto con un peso molecular ≤ 1000 g/mol o un compuesto polimérico con un peso molecular > 1000 g/mol. Como compuestos poliméricos con al menos 2 grupos hidroxilo pueden mencionarse a manera de ejemplo alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, mezclas homo- o co-poliméricas de hidroxialquilacrilatos o hidroxialquimetacrilatos, como por ejemplo hidroxietilacrilato o -metacrilato o
40 hidroxipropilacrilato o -metacrilato. Ejemplos de otros polioles poliméricos B se encuentran, entre otros, en WO 97/45461, página 3, línea 3 hasta línea 14, línea 33.

- Como poliol B con un peso molecular ≤ 1000 g/mol se toman en consideración todos los compuestos orgánicos que tienen al menos 2 grupos hidroxilo y un peso molecular ≤ 1000 g/mol. A manera de ejemplo pueden nombrarse etilenglicol, 1,2-ropilenglicol, glicerina, 1,2- o 1,4-butandiol, pentaeritrol, trimetilolpropano, sorbitol, sacarosa,
45 glucosa, 1,2-, 1,4- o 1,3-dihidroxibenceno, 1,2,3-trihidroxibenceno, 1,2-, 1,3- o 1,4-dihidroxiciclohexano así como, preferiblemente, alcanolaminas, como por ejemplo compuestos de la fórmula general I



en la que R¹ representa un átomo de H, un grupo alquilo de C₁-C₁₀ o un grupo hidroxialquilo de C₂-C₁₀ y R₂ y R₃ representan un grupo hidroxialquilo de C₂-C₁₀.

5 De manera particular se prefiere que R² y R³, independientemente uno de otro, representen un grupo hidroxialquilo de C₂-C₅ y R₁ representa un átomo de H, un grupo alquilo de C₁-C₅ o un grupo hidroxialquilo de C₂-C₅.

Como compuestos de la fórmula I pueden nombrarse en particular dietanolamina, trietanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, metildietanolamina, butildietanolamina y/o metildiisopropanolamina.

Ejemplos de otros polioles B con un peso molecular ≤1000 g/mol también se encuentran en WO 97/45461, página 3, línea 3 a línea 14, línea 33.

10 Preferiblemente se selecciona el poliol B del grupo que comprende dietanolamina, trietanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, metildietanolamina, butildietanolamina y/o metildiisopropanolamina, en cuyo caso de manera especialmente particular se prefiere trietanolamina.

15 En el caso de los aglutinantes acuosos que pueden emplearse según la invención se prefiere emplear sucesivamente la mezcla polimérica A y el poliol B en una proporción de cantidades tal que la proporción de peso entre la mezcla polimérica A y el poliol B sea de 1:10 hasta 100:1, ventajosamente de 1:5 hasta 50:1 y de manera especialmente ventajosa de 1:1 hasta 10:1.

20 De manera especialmente ventajosa se seleccionan las cantidades de mezcla polimérica A y poliol B de tal manera que la proporción entre el número de grupos carboxilo equivalentes de la mezcla polimérica A y el número de grupos hidroxilo equivalentes del poliol B sea de 100:1 hasta 1:3, preferible de 50:1 hasta 1:2 y particularmente preferible de 10:1 hasta 1:1 (en cuyo caso los grupos anhídrido se calculan aquí como 2 grupos carboxilo).

La preparación de los aglutinantes acuosos que pueden emplearse según la invención es corriente para el experto en la materia y se efectúa por ejemplo de manera sencilla por adición del poliol B a la solución acuosa de la mezcla polimérica A.

25 Los aglutinantes acuosos ya nombrados contienen preferentemente menos de 1,5 % en peso, en particular menos de 1,0 % en peso, particularmente preferible menos de 0,5 % en peso y muy particularmente preferible menos de 0,3 % en peso, en especial menos de 0,1 % en peso, respecto de la suma de la mezcla polimérica A y poliol B (sólido/sólido), de un acelerador de reacción que contiene fósforo. En EP-A 583086 y EP-A 651088 se divulgan, por ejemplo, aceleradores de reacción que contienen fósforo. En este caso se trata en particular de hipofosfitos, fosfitos, polifosfatos, dihidrofosfatos de metal alcalino, ácido polifosfórico, ácido hipofosfórico, ácido fosfórico, ácido alquilofosfinico, u oligómeros o polímeros de estas sales y ácidos.

Los aglutinantes acuosos preferentemente no contienen aceleradores de reacción que contiene fósforo o cantidades de un compuesto que contiene fósforo que sean efectivas para la aceleración de la reacción. Los aglutinantes de la invención contienen, sin embargo, catalizadores de esterificación corrientes para el experto en la materia, como por ejemplo ácido sulfúrico o ácido p-toluenosulfónico o titanatos o circonatos.

35 Además, los aglutinantes acuosos según la invención también contienen otras sustancias auxiliares opcionales, corrientes para el experto en la materia, como por ejemplo los llamados espesantes, antiespumantes, neutralizantes, sustancias de amortiguación (búferes), conservantes, materiales de carga inertes finamente divididos, como silicatos de aluminio, cuarzo, ácido silícico precipitado o pirogénico, espato ligero o pesado, talco o dolomita, pigmentos colorantes, como blanco de titanio, blanco de cinc o negro de óxido de hierro, promotores de adhesión y/o retardantes de llama.

40 Si los aglutinantes acuosos según la invención se emplean como aglutinantes para fibras minerales y/o fibras de vidrio o las telas no tejidas preparadas a partir de las mismas, entonces a los aglutinantes acuosos se adiciona ventajosamente ≥ 0,001 y ≤ 5 % en peso y de manera especialmente ventajosa ≥ 0,05 y ≤ 2 % en peso, respecto de la mezcla polimérica A y el poliol B, de al menos un promotor de adhesión que contiene silicio como, por ejemplo un alcoxisilano, como metiltrimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, n-deciltriethoxisilano, n-

5 hexadeciltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, trimetilmetoxisilano, 3-acetoxipropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriectoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y/o feniltrimetoxisilano, en cuyo caso particularmente se prefieren alcoxisilanos funcionalizados como 3-acetoxipropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriectoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y/o 3-mercaptopropiltrimetoxisilano.

Los aglutinantes acuosos que pueden emplearse según la invención tienen usualmente contenidos de sólidos (formados de la suma de la mezcla polimérica A y el poliol B calculados como sólido) de ≥ 5 y ≤ 70 % en peso, muchas veces ≥ 10 y ≤ 65 % en peso y con frecuencia ≥ 15 y ≤ 55 % en peso, cada caso con respecto al aglutinante acuoso.

10 Los aglutinantes acuosos que pueden emplearse según la invención usualmente tienen valores de pH (medidos a 23 °C; diluidos con agua desionizada a un contenido de sólidos de 10 % en peso) en el rango de ≥ 1 y ≤ 10 , ventajosamente ≥ 2 y ≤ 6 y de manera especialmente ventajosa ≥ 3 y ≤ 5 . En tal caso para ajustar el valor de pH pueden emplearse todos los compuestos básicos corrientes para el experto en la materia. Aunque ventajosamente se usan aquellos compuestos básicos que no son volátiles a las temperaturas de secado o curado, como por
15 ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o carbonato de sodio.

Los aglutinantes acuosos ya nombrados son adecuados ventajosamente para usar como aglutinantes para sustratos fibrosos y granulados. Por lo tanto, los aglutinantes acuosos nombrados pueden emplearse con ventaja en la preparación de cuerpos moldeados de sustratos fibrosos y granulados.

20 Los sustratos fibrosos y/o granulados son corrientes para el experto en la materia. Éstos son, por ejemplo, astillas de madera, fibras de madera, fibras de celulosa, fibras textiles, fibras plásticas, fibras de vidrio, fibras minerales o fibras naturales, como yute, lino, cáñamo o sisal, pero también astillas de corcho o arena, así como otros compuestos fibrosos y/o granulados, naturales y/o sintéticos, orgánicos o inorgánicos, cuya expansión más larga en el caso de sustratos granulados sea ≤ 10 mm, preferible ≤ 5 mm y en especial ≤ 2 mm. Por supuesto el término sustrato también debe abarcar las telas no tejidas que pueden obtenerse a partir de fibras, como por ejemplo las
25 llamadas telas no tejidas de fibra punzonadas. De manera especialmente ventajosa el aglutinante acuoso de la invención es adecuado como sistema aglutinante libre de formaldehído para las fibras previamente nombradas o las telas no tejidas formadas a partir de las mismas.

30 El método para preparar un cuerpo moldeado a partir de un sustrato fibroso y/o granulado y del aglutinante acuoso ya nombrado se efectúa ventajosamente de tal manera que el sustrato fibroso y/o granulado se impregna primero con el aglutinante acuoso, se lleva opcionalmente el sustrato impregnado a la forma deseada y a continuación se seca el sustrato impregnado y se cura a una temperatura ≥ 130 °C.

La reivindicación 15 define una forma preferida de realización del método.

35 La impregnación de los sustratos fibrosos y/o granulados se efectúa regularmente de tal modo que el aglutinante acuoso ya nombrado se aplica uniformemente sobre la superficie de los sustratos fibrosos y/o granulados. En tal caso se selecciona la cantidad de aglutinante acuoso de tal manera que por 100 g de sustrato fibroso y/o granulado, se emplean ≥ 1 g y ≤ 100 g, preferible ≥ 2 g y ≤ 50 g y especialmente preferible ≥ 5 g y ≤ 30 g de aglutinante formado de la suma de la mezcla polimérica A y del poliol B (calculado como sólido). La impregnación de los sustratos fibrosos y/o granulados es corriente para el experto en la materia y se efectúa, por ejemplo, mediante penetración o por aspersion de los sustratos fibrosos y/o granulados.

40 Después de la impregnación se lleva el sustrato fibroso y/o granulado a la forma deseada, por ejemplo introduciéndolo a una prensa o molde que puede calentarse. A continuación, el sustrato fibroso y/o granulado impregnado moldeado se seca de una manera corriente para el experto en la materia y se cura.

45 Con frecuencia el secamiento o curado del sustrato fibroso y/o granulado impregnado, opcionalmente moldeado, se efectúa en dos etapas de temperatura, en cuyo caso la etapa de secamiento se efectúa a una temperatura < 130 °C, preferible ≥ 20 °C y ≤ 120 °C y especialmente preferible ≥ 40 y ≤ 100 °C y la etapa de curación se efectúa a una temperatura ≥ 130 °C, preferible ≥ 150 y ≤ 250 °C y especialmente preferible ≥ 180 °C y ≤ 220 °C.

50 La etapa de secamiento se efectúa en este caso de manera ventajosa de tal manera que a una temperatura ≤ 100 °C se seca tanto tiempo hasta que el sustrato fibroso y/o granulado, impregnado, moldeado, que con frecuencia aún no presenta su forma definitiva (llamada semi-terminado) tiene una humedad residual ≤ 15 % en peso, preferible ≤ 12 % en peso y especialmente preferible ≤ 10 % en peso. En tal caso se determina la humedad residual primero pesando el producto semi-terminado a temperatura ambiente, luego secándolo a continuación durante 2 minutos a

130 °C y a continuación enfriándolo y pesándolo de nuevo a temperatura ambiente. En tal caso, la humedad residual corresponde a la diferencia de peso del producto semi-terminado antes y después del procedimiento de secado, respecto del peso del producto semi-terminado antes del procedimiento de secado multiplicado por el factor 100.

5 El producto semi-terminado obtenido aún es moldeable después de calentar a una temperatura ≥ 100 °C y a esta temperatura puede llevarse a la forma definitiva del cuerpo moldeado deseado.

La etapa de curación que sigue se efectúa ventajosamente calentando el producto semi-terminado a una temperatura ≥ 130 °C tanto tiempo hasta que presente una humedad residual ≤ 3 % en peso, preferible ≤ 1 % en peso y especialmente preferible $\leq 0,5$ % en peso, en cuyo caso el aglutinante se cura como consecuencia de una reacción química de esterificación.

10 Con frecuencia, la preparación de los cuerpos moldeados se efectúa llevando el producto semi-terminado a su forma definitiva en una prensa de moldeamiento en los rangos de temperatura ya nombrados y curando a continuación.

Por supuesto, también es posible que la etapa de secamiento y la etapa de curación de los cuerpos moldeados se efectúen, por ejemplo, en un paso de trabajo, por ejemplo en una prensa de moldeamiento.

15 Los cuerpos moldeados disponibles de acuerdo con el método según la invención, según la reivindicación 16, tienen propiedades ventajosas, en particular una resistencia mejorada al desgarre, en estado mojado o caliente, en comparación con los cuerpos moldeados del estado de la técnica.

La invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

A. Preparación de la mezcla polimérica A

20 Ejemplo 1 (B1)

En un matraz de cuatro cuellos de 2 L, equipado con un mezclador ancla, refrigerante con reflujo y dos dispositivos de dosificación, se cargaron a 20 hasta 25 °C (temperatura ambiente) 200,0 g de metiletilcetona (MEK) y 171,1 g de anhídrido maléico (MSA) bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se calentó revolviendo la solución de carga inicial a 82 °C y comenzando simultáneamente se dosificó la alimentación 1 en el transcurso de 5 horas y la alimentación 2 en el transcurso de 5,5 horas de manera continua con corrientes constantes de las cantidades. A continuación se dejó polimerizando la mezcla de reacción por 2 horas más y se enfrió luego la solución de polímero obtenida a temperatura ambiente.

Corriente de alimentación 1:

440,3 g de ácido acrílico (AS)

30 32,2 g de dodeceno-1 y

217,0 g de MEK

Corriente de alimentación 2

42,9 g de una solución al 75 % en peso de t-butilperpivalato en una mezcla de hidrocarburos libre de aromáticos (empresa Akzo Nobel) y

35 183,7 g de MEK

A continuación se diluyeron 1000 g de la solución polimérica orgánica obtenida con 800 g de agua desionizada y MEK se destiló a una temperatura de 110-115 °C bajo presión atmosférica (1 atm = 1,013 bar absolutos) introduciendo vapor de agua durante 5 horas. Después se ajustó un contenido de sólidos de 54% en peso mediante adición de agua desionizada. El valor K de la mezcla polimérica A se determinó en 19,1 y el peso molecular promedio en peso en 13100 g/mol.

40

El contenido de sólidos se determinó de manera general secando una muestra de aproximadamente 1 g en una estufa de secado con aire forzado durante dos horas a 120 °C. Se realizaron respectivamente dos mediciones separadas. Los valores indicados en los ejemplos representan valores promedio de ambos resultados de medición.

5 El valor K de la mezcla polimérica A se determinó según Fikentscher (ISO 1628-1) por medio de una solución polimérica al 1 % en peso.

La determinación del peso molecular promedio en peso de la mezcla polimérica A se efectuó mediante cromatografía por permeación en geles (columna lineal: Supremea M de la empresa PSS, eluente: 0,08 mol/l de búfer TRIS pH 7,0, agua desionizada, corriente de líquido: 0,8 ml/min, detector: refractómetro diferencial ERC 7510 de la empresa ERC).

10 Ejemplo 2 (B2)

15 En un matraz de cuatro cuellos de 2 L, equipado con un mezclador tipo ancla, un refrigerante de reflujo y tres dispositivos de dosificación, se cargaron a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno 200,0 g de MEK y 51,3 g de MSA. A continuación se calentó revolviendo la solución de precarga a 82 °C y simultáneamente iniciando se dosificó la corriente de alimentación 1 en el transcurso de 3 horas, la corriente de alimentación 2 en el transcurso de 5 horas y la corriente de alimentación 3 en el transcurso de 5,5 horas de manera continua con corrientes de cantidades constantes. A continuación se dejó polimerizar la mezcla de reacción por 2 horas más a la temperatura ya indicada y se enfrió luego la solución polimérica obtenida a temperatura ambiente.

Corriente de alimentación 1:

119,8 g de MSA (en forma fundida)

20 Corriente de alimentación 2:

376,0 g de AS

96,5 g de 1-octeno y

217,0 g de MEK

Corriente de alimentación 3:

25 42,9 g de una solución al 75 % en peso de t-butilperpivalato en una mezcla de hidrocarburos libre de aromáticos

y

183,7 g de MEK

30 A continuación, se diluyeron 1200 g de la solución polimérica orgánica obtenida con 700 g de agua desionizada y se destiló agua / MEK en un rotavapor (evaporizador con rotación) a 80 °C de temperatura del baño tanto tiempo, hasta que se logró una presión interna de 20 mbar (absoluta). Después se ajustó un contenido de sólidos de 50 % en peso mediante adición de agua desionizada. El valor K de la mezcla polimérica A se determinó en 15,0 y el peso molecular promedio en peso en 11700 g/mol.

Ejemplo 3 (B3)

35 La realización del ejemplo 3 se efectuó de manera análoga al ejemplo 2 con la diferencia de que como corriente de alimentación 2 se emplearon 343,8 g de AS, 128,7 g de 1-octeno y 217,0 g de MEK.

Mediante adición de agua desionizada se ajustó a un contenido de sólidos de 48,5 % en peso. El valor K de la mezcla polimérica A se determinó en 14,3 y el peso molecular promedio en peso en 8300 g/mol.

Ejemplo comparativo 1 (V1)

La preparación del ejemplo comparativo se efectuó de manera análoga al ejemplo 1 con la diferencia de que manteniendo constante la cantidad total de monómeros y de la proporción AS/MSA (2,57) se cargaron 181,1 g de MSA en el recipiente de polimerización y la corriente de alimentación 1 se componía exclusivamente de 463,5 g de AS y 217,0 g de MEK.

- 5 Mediante la adición de agua desionizada se ajustó un contenido de sólidos de 42,5 % en peso. El valor K de la mezcla polimérica se determinó en 17,2 y el peso molecular promedio en peso en 11100 g/mol.

Ejemplo comparativo 2 (V2)

- 10 La preparación del ejemplo comparativo 2 se realizó de manera análoga al ejemplo 2 con la diferencia de que manteniendo constante la cantidad total de monómeros y de la proporción AS/MSA (2,20) se cargaron 201,3 g de MSA en el recipiente de polimerización y la corriente de alimentación 1 se componía exclusivamente de 442,3 g de AS y 217,0 g de MEK.

Mediante adición de agua desionizada se ajustó un contenido de sólidos de 44,2 % en peso. El valor K de la mezcla polimérica se determinó en 16,8 y el peso molecular promedio en peso se determinó en 15200 g/mol.

Ejemplo comparativo 3 (V3)

- 15 La preparación del ejemplo comparativo 3 se efectuó de manera análoga al ejemplo 3 con la diferencia que manteniendo constante la cantidad total monómeros y de la proporción AS/MSA (2,01) se cargaron 213,9 g de MSA en el recipiente de polimerización y la corriente de alimentación 1 se componía exclusivamente de 429,7 g de AS y 217,0 g de MEK.

- 20 Mediante adición de agua desionizada se ajustó un contenido de sólidos de 42,7 % en peso. El valor K de la mezcla polimérica se determinó en 16,7 y el peso molecular promedio en peso se determinó en 14900 g/mol.

B. Investigaciones de aplicación industrial

Se emplearon telas no tejidas de fibra de vidrio de un tamaño de 32 x 28 cm con un peso por unidad de área de 60 g/m² de la empresa Schuller GmbH, Wertheim.

- 25 A las soluciones poliméricas acuosas, obtenidas según los ejemplos B1 a B3 y los ejemplos comparativos V1 hasta V3, se adicionó revolviendo a temperatura ambiente tanta trietanolamina que las soluciones acuosas por 100 partes de peso de mezcla polimérica contuvieran 30 partes en peso de trietanolamina. A continuación a estas soluciones se adicionaron, también a temperatura ambiente y revolviendo, 1 parte en peso de 3-aminopropiltriethoxisilano, respecto de 100 partes en peso de aglutinante formado de las cantidades de mezcla polimérico y la trietanolamina (sólido/sólido); y las soluciones acuosas de aglutinante obtenidas se diluyeron con agua desionizada a un contenido de sólidos de 25 % en peso. Después, las telas no tejidas de fibras de vidrio se pasaron en dirección longitudinal por una banda de tamices PES continua, con una velocidad de paso de la banda de 60 cm por minuto, a través de los líquidos del aglutinante ya mencionadas al 25 % en peso. A continuación, mediante una remoción por succión del aglutinante acuoso, se ajustó la cobertura de humedad a 48 g/m² (correspondiente a 12 g/m² de aglutinante, calculado como sólido). Las telas no tejidas de fibra de vidrio impregnadas, obtenidas de esta manera, se secaron/curaron, sobre una red plástica como soporte durante 2 minutos a 180 °C o durante 2 minutos a 200 °C en un horno Mathis con máxima corriente de aire caliente. Después de enfriar a temperatura ambiente, se cortaron filetes de ensayo con un tamaño de 240 x 50 mm en dirección longitudinal a las fibras. Los filetes de ensayo obtenidos se almacenaron luego por 24 horas a 23 °C y 50 % de humedad relativa en una habitación climatizada. Los filetes de ensayo de tela no tejida de fibra de vidrio, obtenidos dependiendo de la solución polimérica empleada para aglutinantes acuosos, se denominan en lo sucesivo filetes de ensayo B1, B2, B3, V1, V2 y V3.

Determinación del esfuerzo al desgarre a 23 °C

- 45 La determinación del esfuerzo al desgarre se efectuó en una máquina de ensayo de tracción de la empresa Zwick-Roell, del tipo Z005. Los filetes de ensayo B1, B2, B3, V1, V2 y V3 se introdujeron verticalmente a un dispositivo tensor de tal manera que la longitud libre de la pieza que sobresale a las mordazas fue de 200 mm. Después de esto, los filetes de ensayo tensionados se estiraron en dirección opuesta con una velocidad de 25 mm por minuto hasta que los filetes se desgarraron. Cuanto más alta la fuerza requerida para desgarrar los filetes, mejor es la

evaluación del esfuerzo al desgarre correspondiente. Se efectuaron 5 mediciones correspondientes. Los valores indicados en la tabla 1 representan el valor promedio de estas mediciones.

Determinación del esfuerzo al desgarre en húmedo

5 La determinación al desgarre en húmedo se efectuó de manera análoga a la determinación del esfuerzo al desgarre a 23 °C con la diferencia que los filetes de prueba previamente se almacenaron por 15 minutos a 80 °C en agua desionizada y el agua excesiva antes de la medición se retiró frotando con una tela de algodón. Los resultados obtenidos se compilan así mismo en la tabla 1.

Tabla 1 Resumen de los resultados

Filetes de ensayo	Curación a 180 °C		Curación a 200 °C	
	Esfuerzo al desgarre 23 °C	Esfuerzo al desgarre en húmedo	Esfuerzo al desgarre 23 °C	Esfuerzo al desgarre en húmedo
	[N/50mm]	[N/50mm]	[N/50mm]	[N/50mm]
B1	217	113	213	166
B2	215	138	212	168
B3	212	142	211	161
V1	194	86	187	132
V2	198	83	198	139
V3	189	82	198	142

10 De los resultados es distintivamente obvio que los filetes de ensayo obtenidos usando los aglutinantes acuosos de la invención presentan un comportamiento de esfuerzo al desgarre y al desgarre en húmedo acentuadamente mejorados.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un aglutinante acuoso que contiene
 - a) una mezcla polimérica A, la cual se obtuvo mediante polimerización por radicales libres de
 - 0,1 hasta 40 % en peso de al menos un alqueno de C₃ hasta C₃₀ (monómero A1),
 - 5 40 hasta 99,9 % en peso de al menos un ácido monocarboxílico de C₃ hasta C₆ etilénicamente insaturado (monómero A2),
 - 0 hasta 50 % en peso de al menos un ácido dicarboxílico de C₄ hasta C₁₂ etilénicamente insaturado y/o de los dicarboxilatos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos, etilénicamente insaturados que pueden obtenerse del mismo (monómero A3), y
 - 10 0 hasta 30 % en peso de al menos otro compuesto etilénicamente insaturado que puede co-polimerizarse con los monómeros A1 hasta A3 (monómero A4),
 en cuyo caso los monómeros A1 hasta A4 suman hasta 100 % en peso, y
 - b) un compuesto de poliol con al menos 2 grupos hidroxilo (poliol B),
 en calidad de aglutinante para sustratos fibrosos y/o granulados.
- 15 2. Uso según la reivindicación 1, donde la proporción de peso entre la mezcla polimérica A y el poliol B es de 1:10 hasta 100:1.
3. Uso según una de las reivindicaciones 1 o 2, donde la mezcla polimérica A se obtuvo por polimerización por radicales libres de
 - 1 hasta 25 % en peso de monómeros A1,
 - 20 50 hasta 89 % en peso de monómeros A2, y
 - 10 hasta 40 % en peso de monómeros A3.
4. Uso según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, donde los monómeros A1 se seleccionan de 1-alquenos con 6 hasta 18 átomos de carbono.
- 25 5. Uso según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, donde los monómeros A2 se seleccionan de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etilacrílico, ácido aliloacético, ácido crotonico y/o ácido viniloacético.
6. Uso según una de las reivindicaciones 1 hasta 5, donde los monómeros A3 se seleccionan de anhídrido maléico, anhídrido metilmaléico, maleato de monometilo, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico y/o anhídrido 1,2,3,6-tetrahidroftálico.
- 30 7. Uso según una de las reivindicaciones 1 hasta 6, donde la mezcla polimérica A tiene un peso molecular promedio en peso ≥ 3000 g/mol y ≤ 40000 g/mol.
8. Uso según una de las reivindicaciones 1 hasta 7, donde la mezcla polimérica A tiene una temperatura de transición vítrea ≥ 20 y ≤ 105 °C.
9. Uso según una de las reivindicaciones 1 hasta 8, donde el poliol B es un compuesto de alcanolamina.
- 35 10. Uso según una de las reivindicaciones 1 hasta 9, donde el poliol B se selecciona de dietanolamina, trietanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, metildietanolamina, butildietanolamina y/o metildiisopropanolamina.

11. Uso según una de las reivindicaciones 1 hasta 10, donde las cantidades de mezcla polimérica A y polioliol B se seleccionan de tal manera que la proporción entre la cantidad de grupos carboxílicos equivalentes de la mezcla polimérica A y la cantidad de los grupos hidroxilo equivalentes del polioliol B es de 100:1 hasta 1:3.

12. Mezcla polimérica A que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libres de

- 5 0,1 hasta 40 % en peso de al menos un monómero A1,
40 hasta 99,9 % en peso de al menos un monómero A2,
0 hasta 50 % en peso de al menos un monómero A3, y
0 hasta 30 % en peso de al menos un monómero A4,
y los monómeros A1 hasta A4 suman 100 %.

10 13. Aglutinante acuoso que contiene

a) una mezcla polimérica A que fue obtenida mediante polimerización por radicales libres de

- 0,1 hasta 40 % en peso de al menos un monómero A1,
40 hasta 99,9 % en peso de al menos un monómero A2,
0 hasta 50 % en peso de al menos un monómero A3, y

15 0 hasta 30 % en peso de al menos un monómero A4,
y los monómeros A1 hasta A4 suman el 100 % en peso, y

b) un compuesto de polioliol con al menos 2 grupos hidroxilo (polioliol B).

20 14. Método para la producción de un cuerpo moldeado a partir de un sustrato fibroso y/o granulado, **caracterizado porque** el sustrato fibroso y/o granulado se impregna primero con un sustrato acuoso según la reivindicación 13, se moldea el sustrato impregnado opcionalmente en la forma deseada y después se seca el sustrato impregnado y se cura a una temperatura ≥ 130 °C.

15. Método según la reivindicación 14, **caracterizado porque** la cantidad de aglutinante acuoso se selecciona de tal manera que por 100 g de sustrato fibroso y/o granulado se usa ≥ 1 g y ≤ 100 g de aglutinante formado de la suma de mezcla polimérica A y polioliol B (calculado como sólido).

25 16. Cuerpos moldeados que pueden obtenerse de acuerdo con un método según la reivindicación 14 o 15.