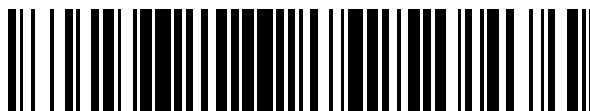


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 074**

51 Int. Cl.:
C08L 33/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09782996 .4**
- 96 Fecha de presentación: **15.09.2009**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2328972**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.06.2011**

54 Título: **Aglomerantes acuosos para sustratos granulados y/o fibrosos**

30 Prioridad:
29.09.2008 EP 08165335

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.11.2012

73 Titular/es:
BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
BRAUN, MARKUS y
KRÜGER, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 391 074 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

Aglomerantes acuosos para sustratos granulados y/o fibrosos

Es objeto de la presente invención un aglomerante acuoso para sustratos granulados y/o fibrosos, el cual contiene como componentes activos

5 a) al menos un polímero que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libres el cual contiene $\geq 5,5$ % en peso y ≤ 20 % en peso de un ácido mono- o dicarboxílico α, β -etilénicamente insaturado en forma incorporada al polímero [polímero A],

b) al menos un polímero obtenido mediante polimerización por radicales libres, el cual contiene ≥ 40 % en peso de un ácido mono- o dicarboxílico α, β -etilénicamente insaturado [polímero B], y

10 c) al menos un compuesto de poliol con al menos dos grupos hidroxilo [poliol C].

También son objeto de la presente invención el uso del aglomerante acuoso para la preparación de cuerpos moldeados, usando sustratos fibrosos o granulados y aglomerantes acuosos, y los mismos cuerpos moldeados.

15 El endurecimiento de sustratos fibrosos o granulados, principalmente en estructuras planas como, por ejemplo, fieltros fibrosos, placas fibrosas o tablas de madera aglomerada, etc. se efectúa con frecuencia de manera química usando un aglomerante polimérico. Para incrementar la estabilidad, principalmente la estabilidad en condiciones de humedad y de calor, en muchos casos se emplean aglomerantes que contienen agentes de reticulación que disocian formando formaldehído. De esta manera existe el peligro de una emisión indeseada de formaldehído.

20 Para impedir las emisiones de formaldehído ya se han propuesto numerosas alternativas a los aglomerantes conocidos hasta ahora. De esta manera, de la US-A 4,076,917 se conocen aglomerantes que contienen polímeros que contienen a su vez ácido carbónico o anhídrido de ácido carbónico y β -hidroxialquilamidas como agentes de reticulación. Lo desventajoso es la producción relativamente costosa de la β -hidroxialquilamida.

De la EP-A-445578 se conocen materiales en forma de partículas finas como, por ejemplo, fibras de vidrio, en los que las mezclas compuestas de ácidos policarboxílicos de alto peso molecular y alcoholes polihídricos, alcanolaminas o aminas polifuncionales actúan como aglomerantes.

25 De la EP-A-583086 se conocen aglomerantes acuosos, libres de formaldehído, para la preparación de fieltros fibrosos, principalmente redes de fibras de vidrio. Los aglomerantes contienen un ácido policarboxílico con al menos dos grupos de ácido carboxílico y opcionalmente también grupos anhídrido así como un poliol. Estos aglutinantes necesitan un acelerante de reacción fosforado con el fin de lograr solidez suficiente de las redes de fibra de vidrio. Se hace notar que es posible prescindir de un acelerante de reacción de este tipo si se usa un poliol reactivo. Como polioles altamente reactivos se mencionan β -hidroxialquilamidas.

30 La EP-A-651088 describe aglomerantes correspondientes hechos de fibras de celulosa. Estos aglomerantes contienen obligatoriamente un acelerador de reacción fosforado.

35 La EP-A-672920 describe aglomerantes, agentes de impregnación y de recubrimiento, sin formaldehído, los cuales contienen un polímero que se compone en un 2 hasta el 100 % en peso de un ácido etilénicamente insaturado o de un anhídrido ácido, como comonomero, 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 posición 1,3,5 de los anillos mencionados. A pesar de una alta temperatura de secado con estos aglomerantes en las redes de fibras de vidrio se logran solo bajas resistencias al desgarre en húmedo.

40 La DE-A-2214450 describe un copolímero que está compuesto de 80 a 99 % en peso de etileno y 1 a 20 % en peso de anhídrido de ácido maleico. El copolímero se usa para recubrimiento de superficies, junto con un agente de reticulación, en forma de polvo o en dispersión en un medio acuoso. Como agente de reticulación se usa un polialcohol que contiene grupos amino. Sin embargo, con el fin de producir un entrecruzamiento debe calentarse hasta 300 °C.

45 De la US-A 5,143,582 se conoce la preparación de materiales de redes no tejidas resistentes al calor usando un aglomerante termocurable, resistente al calor. El aglomerante está desprovisto de formaldehído y se obtiene mezclando un polímero, que contiene grupos de ácido carboxílico, grupos de anhídrido carboxílicos o grupos de sales de ácido carboxílico, con un agente de reticulación. El agente de reticulación es una β -hidroxialquilamida o un polímero o copolímero de la misma. El polímero que puede reticularse con la β -hidroxialquilamida se compone, por ejemplo, de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados, de sales de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados o de

anhídridos insaturados. Se obtienen polímeros auto-curables mediante copolimerización de la β -hidroxialquilamida con monómeros que obtienen grupos carboxilo.

5 Según la WO 99/09100 se divulgan composiciones autocurables y su uso como aglomerantes libres formaldehído para la preparación de cuerpos moldeados, que además de una alcanolamina con al menos dos grupos OH, contiene un polímero 1, el cual contiene en forma incorporada al polímero $\leq 5\%$ en peso y otro polímero 2, el cual contiene en forma incorporada al polímero $\geq 15\%$ en peso de un ácido mono- o dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado. Sin embargo, los cuerpos moldeados, principalmente las redes de fibras, producidos con estas composiciones no son satisfactorios en todas las propiedades, principalmente el esfuerzo al desgarre.

10 Era un objetivo de la presente invención proporcionar un sistema aglomerante alternativo, sin formaldehído para sustratos granulados y/o fibrosos que resulten en propiedades mecánicas mejoradas principalmente redes de fibras.

En concordancia fue encontrado el aglomerante acuoso definido al inicio.

15 El polímero A contiene en forma incorporada $\geq 5,5\%$ en peso y $\leq 20\%$ en peso, preferible $\geq 5,5\%$ en peso y $\leq 15\%$ en peso y principalmente preferible $\geq 5,5\%$ en peso y $\leq 10\%$ en peso de al menos un ácido mono- o dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado [monómero A] y en concordancia $\geq 80\%$ en peso y $\leq 94,5\%$ en peso, preferible $\geq 85\%$ en peso y $\leq 94,5\%$ en peso y principalmente preferible $\geq 90\%$ en peso y $\leq 94,5\%$ en peso de al menos otro monómero que se diferencia de los ácidos mono- o dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados [monómero B]. En tal caso los monómeros A y los monómeros B suman el 100 % en peso.

20 El monómero A son ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, principalmente de C_3 a C_6 , preferible C_3 o C_4 así como sus sales hidrosolubles total o parcialmente neutralizadas, principalmente sus sales de metal alcalino o de amonio, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido alilacético, ácido crotónico, ácido vinilacético, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metilmaléico, pero también semiésteres (monoésteres) de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, como éster monoalquílico de ácido maleico de alcoholes de C_1 a C_8 así como las sales de amonio, sodio o potasio de los ácidos previamente mencionados. Pero los monómeros A también comprenden los anhídridos que ácidos dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados correspondientes como, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico o anhídrido de ácido 2-metilmaléico. Se prefiere monómero A seleccionado del grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido 2-metilmaléico y ácido itacónico.

30 Como monómeros B se toman en consideración todos los monómeros etilénicamente insaturados que se diferencian de los monómeros A y pueden copolimerizarse con éstos. Como monómeros B pueden mencionarse, por ejemplo, compuestos vinilaromáticos, como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno o viniltolueno, haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que tienen 1 a 18 átomos de C, preferible 2 a 12 átomos de C, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butilato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, ésteres de alquilvinilo de C_1 a C_{12} , como éter de metilvinilo, éter de etilvinilo, éter de n-propilvinilo, éter de n-butilvinilo, éter de n-pentilvinilo, éter de n-hexilvinilo, ésteres preferentemente de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que tienen 3 a 6 átomos de C, como principalmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcoholes que tienen en general 1 a 12, preferentemente 1 a 8 y principalmente 1 a 4 átomos de C, como particularmente ésteres metílico, etílico, n-butílico, isobutílico, pentílico, hexílico, heptílico, octílico, nonílico, decílico y 2-etilhexílico de ácido acrílico y ácido metacrílico, ésteres dimetílico o di-n-butílico de ácido fumárico y maleico, nitrilos de ácidos carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dinitrilo de ácido fumárico, dinitrilo de ácido maléico, así como dienos conjugados de C_{4-8} , como 1,3-butadieno (butadieno) e isopreno. Los monómeros previamente mencionados forman por lo regular $\geq 50\%$ en peso, preferiblemente $\geq 80\%$ en peso y principalmente preferible $\geq 90\%$ en peso de la cantidad total de todos los monómeros B y de esta manera representan los monómeros principales B. De acuerdo con la invención el polímero A contiene en forma incorporada como monómero principal un éster del ácido acrílico o ácido metacrílico con un alcohol de C_1 a C_{12} , principalmente acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo, un compuesto vinilaromático, principalmente estireno, un nitrilo de un ácido carboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado, principalmente acrilonitrilo y/o un éster vinílico de un ácido monocarboxílico de C_2 a C_{12} .

Además, como monómeros B se toman en consideración en menor medida aquellos monómeros etilénicamente insaturados que contienen, o bien al menos un grupo de ácido sulfónico y/o su anión correspondiente o al menos un grupo amino, amida, ureido o N-heterocíclico y/o sus derivados de amino protonizados en el nitrógeno o alquilados. A manera de ejemplo pueden mencionarse acrilamida y metacrilamida, además ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico y sus sales hidrosolubles 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-ter.-butilamino)etilmetacrilato, N-(3-N',N'-

dimetilaminopropil)metacrilamida y 2-(1-imidazolin-2-onil)etilmetacrilato. Los monómeros B previamente mencionados se emplean por lo regular en cantidades $\leq 10\%$ en peso, preferible $\leq 8\%$ en peso y principalmente $\leq 5\%$ en peso, cada caso respecto de la cantidad total de monómeros B. Como monómero preferido se emplea acrilamida y/o metacrilamida en una cantidad de $\geq 0,5$ y $\leq 4\%$ en peso, respecto de la cantidad total de monómeros B.

Los monómeros que usualmente incrementan la solidez interna de las películas de una matriz polimérica normalmente tienen al menos un grupo epóxico, al menos un grupo carbonilo o al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados. Ejemplos de estos son monómeros que tienen dos residuos vinilo, monómeros que tienen dos residuos vinilideno así como monómeros que tienen dos residuos alqueno. Particularmente ventajosos son en tal caso los di-ésteres de alcoholes dihidricos con ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados entre los cuales se prefieren los ácidos acrílico y metacrílico. Ejemplos de monómeros que de este tipo que tienen dos enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, como el diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. Los monómeros B previamente mencionados se emplean por lo regular en cantidades $\leq 10\%$ en peso, preferible $\leq 5\%$ en peso y principalmente $\leq 2\%$ en peso, cada caso respecto de la cantidad total de monómeros B. Como monómero preferido se emplea metacrilato de alilo, metilbisacrilamida, divinilbenceno y/o diacrilato de 1,4-butilenglicol en una cantidad de $\geq 0,1$ y $\leq 2\%$ en peso, respecto de la cantidad total de monómeros B.

El polímero B contiene en forma incorporada $\geq 40\%$ en peso, preferible $\geq 80\%$ en peso y principalmente preferible 100% en peso de al menos un monómero A y en concordancia $\leq 60\%$ en peso, preferible $\leq 20\%$ en peso de monómero B y principalmente preferible ningún monómero B. En tal caso los monómeros A y los monómeros B suman hasta 100% en peso.

Como monómeros A preferidos, el polímero B contiene al menos un compuesto que se selecciona entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido 2-metilaléico y ácido itacónico.

La preparación de los polímeros A y de los polímeros B es corriente para el experto en la materia y se efectúa, por ejemplo, mediante polimerización por radicales libres de los monómeros A y los monómeros B según el método de polimerización en sustancia, en emulsión, en solución, por precipitación o en suspensión, (al respecto véase también la preparación de los polímeros correspondientes en la WO 99/09100, página 5, renglón 12 a página 13, renglón 7). Se prefiere preparar los polímeros A mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres y los polímeros B mediante polimerización en solución.

La realización de la polimerización en emulsión iniciada por radicales libres de monómeros insaturados etilénicamente en un medio acuoso se ha descrito previamente muchas veces y por lo tanto es conocida suficientemente por el experto en la materia [véase al respecto Polimerización en emulsión en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, página 659 y siguientes (1987); D.C. Blackley, en High Polymer Latices, Vol. 1, página 35 y siguientes (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, capítulo 5, página 246 y siguientes (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24 (Química en nuestro tiempo), páginas 135 a 142 (1990); Polimerización en emulsión, Interscience Publishers, New York (1965); DE-A 40 03 422 y Dispersiones de polímeros sintéticos (Dispersionen synthetischer Hochpolymerer), F. Hölscher, editorial Springer-Verlag, Berlín (1969)]. Las reacciones de polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres se efectúan usualmente de tal modo que los monómeros etilénicamente insaturados se distribuyan de manera dispersa en medio acuoso en forma de goas de monómero usando conjuntamente adyuvantes de dispersión y se polimericen por medio de un iniciador de polimerización por radicales libres.

Con frecuencia el polímero A tiene una temperatura de transición vítrea T_g en el rango de ≥ 0 y $\leq 130\text{ }^\circ\text{C}$, ventajosamente ≥ 20 y $\leq 100\text{ }^\circ\text{C}$ y principalmente de modo ventajoso ≥ 30 y $\leq 80\text{ }^\circ\text{C}$. En tal caso la temperatura de transición vítrea T_g significa el valor límite de la temperatura de transición a la cual ésta tiende con el peso molecular incrementándose según G. Kanig (Colloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere (Revista de coloides y Revista de polímeros), volumen 190, página 1, ecuación 1). Como temperatura de transición vítrea T_g en el contexto de este documento nos referimos a aquella temperatura de transición vítrea que se ha determinado de acuerdo con el método DSC (*Differential Scanning Calorimetry*, 20 K/min, medición del punto medio (*midpoint*), DIN 53765).

Mediante la llamada ecuación de Fox es posible para el experto en la materia identificar polímeros A en el rango adecuado de T_g y prepararlos de manera dirigida mediante una variación adecuada del tipo y de la cantidad de los monómeros A y B.

De acuerdo con Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y según Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie (Enciclopedia de química industrial de Ullmann), volumen 19, página 18, 4. Edición, editorial Verlag Chemie, Weinheim, 1980) para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos reticulados a lo sumo de manera débil, es válida en una buena aproximación:

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

5 Donde x^1, x^2, \dots, x^n son las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ son las temperaturas de transición vítreas de los respectivos polímeros sintetizados solamente de uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Los valores T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y se listan, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, tomo 5, vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; otras fuentes para las temperaturas de transición vítrea de homopolímeros son, 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).

15 Las dispersiones de polímero empleadas según la invención tienen usualmente contenidos de sólido de polímero A de ≥ 10 y ≤ 70 % en peso, con frecuencia ≥ 20 y ≤ 65 % en peso y muchas veces ≥ 40 y ≤ 60 % en peso, cada caso respecto de la dispersión de polímero acuosa. El promedio de partículas promedio en número determinado mediante dispersión de la luz casi-elástica (norma ISO 13321) de los polímeros en emulsión A (*cumulant z-average* o promedio z acumulado) se encuentra por lo regular entre 10 y 2000 nm, ventajosamente entre 20 y 1000 nm y de modo principalmente ventajoso entre 50 y 700 nm u 80 a 400 nm.

20 La polimerización en solución iniciada por radicales libres también es corriente para el experto en la materia y se efectúa principalmente en agua o en un solvente orgánico (véase, por ejemplo, A. Echte, Handbuch der Technischen Polymerchemie (Manual de la química de polímeros industrial), capítulo 6, VCH, Weinheim, 1993 o B. Vollmert, Grundriss der Makromolekularen Chemie (Manual de la química macromolecular), tomo 1, editorial E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, 1988; L. Kotzeva, J. Polym. Sci. A-27, 1989 (4), página 1325 y siguientes; C. Erbil et al., Polymer 41, 2000, página 1391 y siguientes; C. Yang, X. Lu Yun, J. Polym. Sci. 75(2), 2000, páginas 327 y siguientes; M. Sen et al., Polymer 40(9), 1999, páginas 913 y siguientes; F. Wang et al., Anal. Chem. 68, 1996, página 2477 y siguientes; J. Velada et al., Macromol. Chem. and Phys. 196, 1995, página 3171 y siguientes; J.M. Cowie, C. Haq, Br. Polym. J. 9, 1977, páginas 241 y siguientes; J. Velada et al., Polymer Degradation and Stability 52, 1996, páginas 273 y siguientes; A. Horta et al., Makromol. Chem., Rapid Commun. 8, 1987, página 523 y siguientes; T. Hirano et al., J. Polym. Sci. A-38, 2000, páginas 2487 y siguientes; B.E. Tate, Adv. Polymer Sci. 5, 1967, página 214 y siguientes). En tal caso, la preparación del polímero B se efectúa en un solvente orgánico, de modo que por lo regular después de finalizada la polimerización se retira el solvente orgánico al menos parcialmente, ventajosamente en ≥ 50 % en peso o ≥ 90 % en peso y de modo principalmente ventajoso totalmente y el polímero B se recoge en agua, ventajosamente en agua desionizada. Los métodos correspondientes son corrientes para el experto en la materia. De este modo, por ejemplo, puede efectuarse el intercambio del solvente por agua de tal modo que el solvente se retira por destilación, por ejemplo a presión normal (1 atm absoluta) o al vacío (< 1 atm absoluta) al menos parcialmente, de manera ventajosa totalmente, en una o varias etapas y se reemplaza por agua. Con frecuencia puede ser favorable retirar el solvente de la solución introduciendo vapor de agua y en tal caso reemplazar simultáneamente por agua. Este es principalmente entonces el caso cuando el solvente orgánico tiene una cierta volatilidad en vapor de agua.

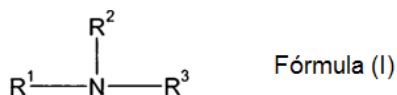
40 El polímero B tiene ventajosamente un peso molecular promedio en peso ≥ 1000 g/mol y ≤ 1000000 g/mol. Es favorable si el peso molecular promedio en peso del polímero B es ≤ 500000 g/mol y particularmente ventajoso es ≤ 200000 g/mol. De manera principalmente ventajosa el polímero B tiene un peso molecular promedio en peso ≥ 3000 g/mol, preferible ≥ 5000 g/mol y principalmente ≥ 10000 g/mol. El ajuste del peso molecular promedio en peso durante la preparación del polímero B es corriente para el experto en la materia y se efectúa de manera ventajosa mediante polimerización en solución acuosa iniciada por radicales libres en presencia de compuestos que transfieren la cadena de radicales, los llamados reguladores de cadenas de radicales. La determinación del peso molecular promedio en peso es corriente para el experto en la materia y se efectúa, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel.

50 De acuerdo con la invención, el aglomerante acuoso también contiene, además del polímero A y el polímero B como componente efectivo, un compuesto de poliol C con al menos dos grupos hidroxilo (poliol C). En tal caso se emplean ventajosamente aquellos polioles C que no son volátiles, o son solo muy poco, a las temperaturas de secado y curado y por lo tanto tienen una presión de vapor correspondientemente baja.

55 En tal caso, el poliol C puede ser en principio 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 3 grupos hidroxilo pueden mencionarse a manera de ejemplo alcohol polivinílico, poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, homo- o copolímeros de acrilatos de hidroxialquilo o metacrilatos de hidroxialquilo como, por ejemplo, acrilato o metacrilato de hidroxietilo o acrilato o metacrilato de hidroxipropilo. Ejemplos de otros polioles poliméricos C que pueden

emplearse según la invención se encuentran, entre otras, en WO 97/45461, página 3, renglón 3 a página 14, renglón 33.

- 5 Como poliol C 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 mencionarse etilenglicol, 1,2-propilenglicol, glicerina, 1,2- y 1,4-butandiol, pentaeritritol, trimetilolpropano, sorbitol, sacarosa, glucosa, 1,2-, 1,3- y 1,4-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)



- 10 en la que R^1 representa un átomo de H, un grupo alquilo de C_1 a C_{10} o un grupo hidroxialquilo de C_2 - a C_{10} y R^2 y R^3 representan un grupo hidroxialquilo de C_2 a C_{10} .

Particularmente preferible, R^2 y R^3 representan independientemente entre sí un grupo hidroxialquilo de C_2 a C_5 y

R^1 representa un átomo de H, un grupo alquilo de C_1 a C_5 o un grupo hidroxialquilo de C_2 a C_5 .

Como compuestos de la fórmula (I) pueden mencionarse principalmente dietanolamina, trietanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, metildietanolamina, butildietanolamina y/o metildiisopropanolamina.

- 15 Ejemplos de otros polioles C que pueden emplearse según la invención, que tienen un peso molecular ≤ 1000 g/mol también se encuentran en WO 97/45461, página 3, renglón 3 a página 14, renglón 33. Ejemplos de otros polioles C con un peso molecular ≤ 1000 g/mol así como > 1000 g/mol también se encuentran en la WO 99/09100, página 13, renglón 29 a página 24, renglón 32. Al hacer referencia expresa a los polioles C mencionados, éstos deben considerarse como componente integral de este documento.

- 20 El poliol C se selecciona del grupo que comprende dietanolamina, trietanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, metildietanolamina, butildietanolamina y/o metildiisopropanolamina, en cuyo caso principalmente se prefiere trietanolamina.

- 25 En los aglomerantes acuosos que pueden emplearse según la invención el polímero A, el polímero B y el poliol C se emplean preferiblemente en un proporción de cantidades entre sí de tal manera que la proporción en peso del polímero A al polímero B (basada en sólidos) es de 100:1 a 1:100, ventajosamente de 10:1 a 1:10 y de modo principalmente ventajoso de 7:3 a 3:7 y la proporción en peso de polímero B a poliol C (basada en sólidos) es de 100:1 a 1:1, ventajosamente de 50:1 a 1,5:1 y de modo principalmente ventajoso de 10:1 a 2:1.

- 30 De manera principalmente ventajosa se seleccionan las cantidades de polímero A, polímero B y poliol C de tal modo que la proporción del número de equivalentes de grupos carboxílicos de los polímeros A y B (en suma) al número de equivalentes de grupos hidroxilo del poliol C se encuentre en el rango de 20:1 a 1:1, preferible de 15:1 a 1,5:1 y particularmente preferible de 12:1 a 2:1 (en cuyo caso los grupos anhídrido se calculan aquí como 2 grupos carboxilo).

- 35 La preparación de los aglomerantes acuosos que pueden emplearse según la invención es corriente para el experto en la materia y se efectúa, por ejemplo, mediante mezcla cualquiera de los componentes individuales en un medio acuoso. En otra modalidad, la preparación del aglutinante acuoso también puede efectuarse de tal modo que se realice la preparación del polímero A en un medio acuoso en presencia de polímero B y el poliol C se adicione mezclando con el medio acuoso a esta mezcla de polímero.

- 40 Los aglomerantes acuosos ya mencionados contienen preferentemente ≤ 5 % en peso, con frecuencia $\leq 1,0$ % en peso, muchas veces $\leq 0,5$ % en peso así como con frecuencia $\geq 0,1$ % en peso y muchas veces $\geq 0,3$ % en peso, respecto de la suma de las cantidades totales de polímero A, polímero B y poliol C (sólido/sólido) de un acelerante de reacción que contiene fósforo. Acelerantes de reacción que contienen fósforo se divulgan, por ejemplo, en EP-A 583086 y EP-A 651088. Se trata principalmente de hipofosfitos, fosfitos, polifosfatos, dihidrofosfatos de metal alcalino, ácido polifosfórico, ácido hipofosfórico, ácido fosfórico, ácido alquilfosfínico u oligómeros y polímeros de estas sales y ácidos.

- 45 Sin embargo, los aglomerantes acuosos de la invención preferentemente no contienen acelerantes de reacción que contengan fósforo o ningún compuesto que contenga fósforo en cantidades efectivas para acelerar la reacción. Sin embargo, los aglomerantes de la invención pueden contener catalizadores de esterificación corrientes para el experto en la materia, tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido p-toluenosulfónico o titanatos o circonatos.

Además, los aglomerantes acuosos de la invención también pueden contener otros adyuvantes opcionales corrientes para el experto en la materia como, por ejemplo, los llamados espesantes, antiespumantes, agentes de neutralización, amortiguadores de pH, conservantes, materiales de carga inertes en forma de partículas finas tales como silicatos de aluminio, cuarzo, ácido silícico precipitado o pirogénico, espato ligero o pesado, talco o dolomita, pigmento colorante como blanco de titanio, blanco de cinc o negro de óxido de hierro, promotores de adhesión y/o retardantes de llama.

Si los aglomerantes acuosos de la invención han de usarse como aglomerantes para fibras minerales y/o fibras de vidrio o redes producidas a partir de los mismos, entonces a los aglutinantes acuosos se adicionan ventajosamente $\geq 0,001$ y ≤ 5 % en peso y de modo principalmente ventajoso $\geq 0,05$ y ≤ 2 % en peso, respecto de la suma de las cantidades totales de polímero A, polímero B y poliol C, al menos de un compuesto orgánico que contiene silicio (reticulador de adhesión), por ejemplo de un alcoxisilano, como metiltrimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, n-deciltrietoxisilano, n-hexadeciltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, trimetiltrimetoxisilano, 3-acetoxipropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y/o feniltrimetoxisilano, en cuyo caso particularmente se prefieren alcoxisilanos funcionalizados, como 3-acetoxipropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano y/o 3-mercaptopropiltrimetoxisilano.

Los aglomerantes acuosos de la invención tienen contenidos usuales de sólidos (formados a partir de la suma de la cantidad entera de polímero A, polímero B y poliol C calculado como sólido) de ≥ 1 y ≤ 70 % en peso, con frecuencia ≥ 5 y ≤ 65 % en peso y muchas veces ≥ 10 y ≤ 55 % en peso, cada caso respecto de aglomerantes acuosos.

Los aglomerantes acuosos de la invención tienen usualmente valores de pH (medidos a 23 °C; diluido 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 modo principalmente ventajoso ≥ 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. Sin embargo, con frecuencia se usan tales compuestos básicos, que no son volátiles en las temperaturas durante el secado y el curado, como por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o carbonato de sodio.

Los aglomerantes acuosos previamente mencionados son adecuados ventajosamente para el uso como aglomerantes para sustratos granulados y/o fibrosos. Ventajosamente, por lo tanto, los aglomerantes acuosos mencionados pueden emplearse para la preparación de cuerpos moldeados a partir de sustratos granulados y/o fibrosos.

Los sustratos granulados y/o fibrosos son corrientes para el experto en la materia. Estos son, por ejemplo, astillas de madera, fibras de madera, fibras de celulosa, fibras textiles, fibras sintéticas, fibras de vidrio, fibras minerales o fibras naturales como yute, lino o sisal, pero también astillas de corcho, arena así como otros compuestos orgánicos o inorgánicos, naturales y/o sintéticos, granulados y/o fibrosos, cuya extensión más larga en el caso de sustratos granulados es ≤ 10 mm, preferible ≤ 5 mm y principalmente ≤ 2 mm. Obviamente, el término sustrato también debe abarcar las redes de fibra que pueden obtenerse a partir de fibras; por ejemplo, las llamadas redes fibrosas consolidadas mecánicamente (cosidas, por ejemplo) o aglutinadas químicamente, por ejemplo con resinas de melamina/formaldehído o alcohol polivinílico. De modo principalmente ventajoso es adecuado el aglomerante acuoso de la invención como sistema aglomerante sin formaldehído para las fibras mencionadas previamente y para las redes fibrosas formadas a partir de las mismas.

El método para la preparación de un cuerpo moldeado a partir de un sustrato granulado y/o fibroso y del aglomerante acuoso previamente mencionado se efectúa de tal modo que el aglutinante acuoso de la invención se aplica sobre los sustratos granulados y/o fibrosos o los sustratos granulados y/o fibrosos se empapan con el aglomerante acuoso de la invención; opcionalmente, los sustratos granulados y/o fibrosos tratados con el aglutinante acuoso se moldean y los sustratos granulados y/o fibrosos tratados se someten a continuación a un paso de tratamiento térmico a una temperatura ≥ 110 °C.

El tratamiento (impregnación) de los sustratos granulados y/o fibrosos con el aglomerante acuoso de la invención se efectúa por lo regular de tal modo que el aglomerante acuoso mencionado se aplica uniformemente sobre la superficie de los sustratos granulados y/o fibrosos. En tal caso, la cantidad de aglutinante acuoso se selecciona de tal manera que por 100 g de sustrato granulado y/o fibroso, se emplean $\geq 0,1$ g y ≤ 100 g, preferible ≥ 1 g y ≤ 50 g y principalmente preferible ≥ 5 g y ≤ 30 g de aglomerante, formada de la suma de las cantidades totales de polímero A, polímero B y poliol C (calculado como sólido). La impregnación de los sustratos granulados y/o fibrosos es corriente para el experto en la materia y se efectúa, por ejemplo, empapando o aspergiendo los sustratos granulados y/o fibrosos.

Después de la impregnación, el sustrato granulado y/o fibroso se lleva opcionalmente a la forma deseada, por ejemplo introduciéndola a un molde o prensa calentable. Después, el sustrato granulado y/o fibroso impregnado y moldeado se seca y cura de una manera conocida por el experto en la materia.

El secado y el curado del sustrato granulado y/o fibroso impregnado y moldeado se efectúan con frecuencia en dos etapas de temperatura en cuyo caso la etapa de secado se efectúa a una temperatura $< 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferible $\geq 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\leq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y principalmente preferible ≥ 40 y $\leq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la etapa de curado se efectúa a una temperatura $\geq 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferible ≥ 130 y $\leq 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ o ≥ 160 y $\leq 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ y principalmente preferible $\geq 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\leq 210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5 En tal caso, la etapa de secado se efectúa ventajosamente de tal modo que a una temperatura $< 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ se seca durante tanto tiempo hasta que el sustrato granulado y/o fibroso impregnado y moldeado, que con frecuencia aún no presenta su forma definitiva (llamado producto semiterminado), tenga una residual $\leq 30\%$ en peso, preferible $\leq 15\%$ en peso y principalmente preferible $\leq 10\%$ en peso. En tal caso se determina la humedad residual de manera general pesando a temperatura ambiente cerca de 1 g del producto semiterminado obtenido, secándolo luego por 2 minutos a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ y luego enfriando y pesándolo nuevamente a temperatura ambiente. En tal caso, la humedad residual corresponde a la diferencia en peso del producto semiterminado antes y después de la operación de secado a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, respecto del peso del producto semiterminado antes de la operación de secado multiplicado por el factor 100.

15 El producto semiterminado obtenido de esta manera aún es deformable después de calentar a una temperatura de aproximadamente $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a esta temperatura puede llevarse a la forma definitiva del cuerpo moldeado deseado.

La siguiente etapa de curado se efectúa ventajosamente de tal manera que el producto semiterminado se calienta a una temperatura $\geq 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por tanto tiempo, hasta que el producto presente una humedad residual $\leq 2\%$ en peso, preferible $\leq 1\%$ en peso o $\leq 0,5\%$ en peso y principalmente preferible $\leq 0,1\%$ en peso, en cuyo caso el aglomerante cura a causa de una reacción de esterificación química.

20 Con frecuencia la preparación de los cuerpos moldeados se efectúa moldeando definitivamente el producto semiterminado en una prensa moldeadora en los rangos de temperatura previamente mencionados y a continuación haciendo que curen.

Pero obviamente también es posible que la etapa de secado y la etapa de curado de los cuerpos moldeados se efectúe en un paso de trabajo en una prensa moldeadora.

25 Los cuerpos moldeados accesibles según el método de la invención, principalmente redes fibrosas no tejidas, tienen propiedades ventajosas, principalmente una resistencia al desgarre mejorada en comparación con los cuerpos moldeados del estado de la técnica.

La invención debe ilustrarse por medio de los siguientes ejemplos no restrictivos.

Ejemplos

30 A. Preparación de los polímeros A

Polímero A1 (PA1)

Un recipiente de polimerización equipado con dispositivos de dosificación y con regulación de temperatura se cargó a 20 a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura ambiente) en una atmósfera de nitrógeno con

200,0 g de agua desionizada y

35 10,9 g de una semilla de poliestireno acuosa (contenido de sólidos 33% en peso, diámetro de partículas promedio en número 32 nm)

y se calentó revolviendo a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Al alcanzar esta temperatura se adicionaron $11,1\text{ g}$ de una solución acuosa al 7% en peso de peroxodisulfato de sodio en agua desionizada. Después, a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ se dosificaron, inicialmente al mismo tiempo, las alimentaciones 1 y 2 continuamente durante 3 horas, con corrientes de cantidades constantes.

40 Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

528,4 g de agua desionizada

80,0 g de una solución acuosa al 15% en peso de laurilsulfato de sodio

263,4 g de acrilato de n-butilo (nBA)

213,0 g de estireno (ST)

62,7 g de acrilonitrilo (AN)

37,2 g de una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida (AA)

6,3 g de metacrilato de alilo (AMA) y

36,0 g de ácido metacrílico (MS)

5 Alimentación 2 (solución homogénea de):

35,1 g de agua desionizada y

2,6 g de peroxodisulfato de sodio

10 Después de terminadas las alimentaciones 2 y 3 se dejó que la mezcla de polimerización siga reaccionando por 1 hora más a 90 °C. A continuación, a la mezcla de polimerización se dosificaron de manera continua en el transcurso de dos horas, inicialmente al mismo tiempo, a través de dos conductos de alimentación por separado, 12 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidropéroxido de ter.-butilo y una solución de 1,3 g de disulfito de sodio, 0,7 g de acetona y 14,3 g de agua desionizada con corrientes de cantidades constantes. Finalmente, a la mezcla de polimerización se dosificó en el transcurso de 10 minutos una solución compuesta de 28,1 g de una solución acuosa al 32 % en peso de una sal sódica de éter-sulfato de alquil(C₁₂/C₁₄)poliglicol (Emulphor® FAS 30; producto comercial de BASF SE) diluida con 15 g de agua desionizada y luego la mezcla de polimerización se enfrió a temperatura ambiente.

La dispersión de polímero acuosa presentó un contenido de sólidos de 39,7 % en peso y una temperatura de transición vítrea de 48 °C. El diámetro de partícula promedio fue de 142 nm.

20 El contenido de sólidos se determinó de manera general secando una cantidad definida de la dispersión de polímero acuosa (cerca de 1 g) en un crisol de aluminio con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm a 120 °C en una estufa de secado hasta la constancia en el peso (aproximadamente 2 horas). Se realizaron respectivamente dos mediciones por separado. Los valores indicados en los ejemplos representan el valor promedio de los dos resultados de medición respectivos.

25 El diámetro de partícula promedio de las partículas de polímero se determinó en general mediante dispersión de luz dinámica de una dispersión de polímero acuosa, diluida con agua desionizada a 0,005 hasta 0,01 % en peso, a 23 °C, mediante un Autosizer IIC de la empresa Malvern Instruments, Inglaterra. Se indica el diámetro promedio de la evaluación acumulativa (*cumulant Z-average*) de la función de autocorrelación medida (norma ISO 13321).

La temperatura de transición vítrea se determinó generalmente según el método DSC (*Differential Scanning Calorimetry*, 20 K/min, medición de *midpoint*, DIN 53765).

30 Polímero A2 (PA2)

La preparación de PA2 se efectuó de manera análoga a la preparación de PA1 con la diferencia de que en la alimentación 1 se emplearon 18,0 g de MS y 18,0 g de ácido acrílico (AS) en lugar de 36,0 g de MS.

La dispersión de polímero acuosa presentó un contenido de sólidos de 39,0 % en peso y una temperatura de transición vítrea de 48 °C. El diámetro de partícula promedio fue de 163 nm.

35 Polímero A3 (PA3)

La preparación de PA3 se efectuó de manera análoga a la preparación de PA1 con la diferencia de que la alimentación 1, manteniendo constante la cantidad de emulsionante así como las proporciones de cantidad de los monómeros nBA, ST, AN, AA y AMA entre sí, estaba compuesta de 528,4 g de agua desionizada, 257,4 g de nBA, 208,8 g de ST, 61,2 g de AN, 37,2 g de AA, 6,0 g de AMA y 48,0 g de MS.

40 La dispersión de polímero acuosa presentó un contenido de sólidos de 39,1 % en peso y una temperatura de transición vítrea de 46 °C. El diámetro de partícula promedio fue de 123 nm.

Polímero A4 (PA4)

La preparación de PA4 se efectuó de manera análoga a la preparación de PA3 con la diferencia de que en la alimentación 1 se emplearon 24,0 g de MS y 24,0 g de AS en lugar de 48,0 g de MS.

ES 2 391 074 T3

La dispersión de polímero acuosa presentó un contenido de sólidos de 39,7 % en peso y una temperatura de transición vítrea de 46 °C. El diámetro de partícula promedio fue de 157 nm.

Polímero A5 (PA5)

- 5 La preparación de PA5 se efectuó de manera análoga a la preparación de PA1 con la diferencia de que la alimentación 1, manteniendo constantes la cantidad de emulsionante así como las proporciones de cantidades de los monómeros nBA, ST, AN, AA y AMA entre sí, estaba compuesta de 529,0 g de agua desionizada 252,0 g de nBA, 204,0 g de ST, 60,0 g de AN, 36,0 g de AA, 6,0 g de AMA y 60,0 g de MS.

La dispersión de polímero acuosa presentó un contenido de sólidos de 39,8 % en peso y una temperatura de transición vítrea de 57 °C. El diámetro de partícula promedio fue de 100 nm.

10 Polímero A6 (PA6)

La preparación de PA6 se efectuó de manera análoga a la preparación de PA1 con la diferencia de que la alimentación 1, manteniendo constantes la cantidad de emulsionante así como las proporciones de cantidad de los monómeros nBA, ST, AN, AA y AMA entre sí, estaba compuesta de 530,2 g de agua desionizada 238,2 g de nBA, 192,6 g de ST, 56,7 g de AN, 33,6 g de AA, 5,7 g de AMA y 90,0 g de MS.

- 15 La dispersión de polímero acuosa presentó un contenido de sólidos de 39,8 % en peso y una temperatura de transición vítrea de 70 °C. El diámetro de partícula promedio fue de 142 nm.

Polímero A7 (PA7)

- 20 La preparación de PA7 se efectuó de manera análoga a la preparación de PA1 con la diferencia de que la alimentación 1, manteniendo constantes la cantidad de emulsionante así como las proporciones de cantidad de los monómeros nBA, ST, AN, AA y AMA entre sí, estaba compuesta de 530,8 g de agua desionizada 229,8 g de nBA, 186,0 g de ST, 54,6 g de AN, 32,4 g de AA, 5,4 g de AMA y 108,0 g de MS.

La dispersión de polímero acuosa presentó un contenido de sólidos de 39,9 % en peso y una temperatura de transición vítrea de 77 °C. El diámetro de partícula promedio fue de 135 nm.

Polímero de comparación 1 (VA1)

- 25 La preparación de VA1 se efectuó de manera análoga a la preparación de PA1 con la diferencia de que la alimentación 1, manteniendo constantes la cantidad de emulsionante así como las proporciones de cantidad de los monómeros nBA, ST, AN, AA y AMA entre sí, estaba compuesta de 527,8 g de agua desionizada 268,8 g de nBA, 217,8 g de ST, 63,9 g de AN, 38,4 g de AA, 6,3 g de AMA y 24,0 g de MS.

- 30 La dispersión de polímero acuosa presentó un contenido de sólidos de 38,9 % en peso y una temperatura de transición vítrea de 44 °C. El diámetro de partícula promedio fue de 156 nm.

Polímero de comparación 2 (VA2)

- 35 La preparación de VA2 se efectuó de manera análoga a la preparación de PA1 con la diferencia de que la alimentación 1, manteniendo constantes la cantidad de emulsionante así como las proporciones de cantidad de los monómeros nBA, ST, AN, AA y AMA entre sí, estaba compuesta de 527,5 g de agua desionizada 274,5 g de nBA, 222,0 g de ST, 65,4 g de AN, 39,0 g de AA, 6,6 g de AMA y 12,0 g de MS.

La dispersión de polímero acuosa presentó un contenido de sólidos de 39,2 % en peso y una temperatura de transición vítrea de 40 °C. El diámetro de partícula promedio fue de 117 nm.

Polímero de comparación 3 (VA3)

- 40 La preparación de VA3 se efectuó de manera análoga a la preparación de PA1 con la diferencia de que la alimentación 1, manteniendo constantes la cantidad de emulsionante así como las proporciones de cantidad de los monómeros nBA, ST, AN, AA y AMA entre sí, estaba compuesta de 527,2 g de agua desionizada 280,2 g de nBA, 226,8 g de ST, 66,6 g de AN, 39,6 g de AA y 6,6 g de AMA.

La dispersión de polímero acuosa presentó un contenido de sólidos de 39,9 % en peso y una temperatura de transición vítrea de 34 °C. El diámetro de partícula promedio fue de 123 nm.

Las dispersiones de polímero obtenidas PA1 a PA7 y VA1 a VA3 se diluyeron con agua desionizada a un contenido de sólidos de 38,5 % en peso.

B. Preparación de Polímero B

5 En un matraz de cuatro cuellos de 2 l, equipado con un agitador de ancla, condensador de reflujo y dispositivos de dosificación, se cargaron a temperatura ambiente 212 g de agua desionizada, 10 mg de sulfato de hierro II heptahidrato y 201 g de anhídrido maléico en una atmósfera de nitrógeno. A continuación se calentó revolviendo la solución de carga inicial a 100 °C. Después de lograr esta temperatura, hacia la carga inicial comenzó la alimentación de iniciador, compuesta de una solución homogénea de 2,0 g de persulfato de sodio y 256 g de agua desionizada, y con corriente de cantidad constante en el transcurso de 5 horas. 5 minutos después del principio de la alimentación de iniciador, hacia la mezcla de polimerización acuosa comenzó la alimentación de monómeros, compuesta de una solución homogénea de 215 g de agua desionizada y 734 g de AS, y se dosificó con una corriente de cantidad constante en el transcurso de 4 horas. Después de finalizar la alimentación de iniciador se dejó que la mezcla de polimerización siguiera reaccionando por 1 hora más a la temperatura de polimerización y después se enfrió a temperatura ambiente la solución de polímero transparente obtenida.

15 La solución de polímero B obtenida presentó un contenido de sólidos de 46,3 % en peso. El valor K del polímero B se determinó según Fikentscher (ISO 1628-1) y fue de 23.

La solución de polímero obtenida se diluyó con agua desionizada a un contenido de sólidos de 45 % en peso.

C. Preparación de los aglomerantes acuosos

20 A cada 77,9 partes en peso de las dispersiones de polímero diluidas al 38,5 % en peso PA1 a PA7 y VA1 a VA3 se adicionaron revolviendo a temperatura ambiente primero 34,5 partes en peso de la solución de polímero B diluida al 45 % en peso y a continuación se adicionaron 4,6 partes en peso de trietanolamina así como 216,6 partes en peso de agua desionizada y después de revolviéron los aglomerantes acuosos obtenidos respectivamente por 15 minutos.

D. Estudios de aplicación industrial

25 Se emplearon materiales hilados no tejidos puncionados de polietilentereftalato (PET) de la empresa Freudenberg-Politex, con un peso plano de 150 g/m².

30 Para impregnar, los materiales hilados no tejidos de PET se pasaron en dirección longitudinal por una banda tamiz de PES continua con una velocidad de corrimiento de banda de 60 cm por minuto respectivamente por los líquidos de aglomerante acuosos al 15 % en peso, que ya se habían mencionado. Después de retirar el aglomerante acuoso por succión a continuación, la capa de humedad se ajustó a 195 g/m² (correspondiente a 29,3 g/m² de aglomerante, calculado como sólido). Los materiales hilados no tejidos de PET impregnados de esta manera se secaron/curaron sobre una malla plástica como soporte durante 3 minutos a 200 °C en un horno Mathis a corriente máxima de aire caliente. Después de enfriar a temperatura ambiente se cortaron tiras de prueba con un tamaño de 240 x 50 mm en dirección longitudinal a la fibra. Las tiras de prueba obtenidas se almacenaron luego en una cámara climatizada a 23°C y 50 % de humedad relativa del aire durante 24 horas. Las tiras de material hilado no tejido de PET obtenidas se denominan en lo sucesivo, dependiendo del polímero A usado para el aglomerante acuoso correspondiente, tiras de prueba PA1 a PA7 y VA1 a VA3.

Determinación del esfuerzo al desgarre a 23 °C

40 La determinación del esfuerzo al desgarre se efectuó según DIN 52123 con una máquina de ensayo de tracción de la empresa Zwick-Roell. Las tiras de ensayo PA1 a PA6 y VA1 a VA3 se colocaron verticalmente en un dispositivo tensor de tal modo que la longitud de sujeción libre fue de 200 mm. A continuación, las tiras de prueba sujetadas se halaron separadamente en dirección opuesta a 23 °C con una velocidad 25 mm por minuto hasta el desgarre de las tiras de prueba. Cuanto más alta es la fuerza requerida para desgarrar las tiras de prueba, tanto mejor se evalúa el correspondiente esfuerzo al desgarre. Se efectuaron 5 mediciones, los valores indicados en la tabla 1 representan respectivamente el valor promedio de estas mediciones.

45 Tabla 1: Recopilación de los resultados de esfuerzo al desgarre

| Tiras de prueba | Esfuerzo al desgarre [en N/50 mm] |
|-----------------|-----------------------------------|
| PA1 | 384 |
| PA2 | 399 |
| PA3 | 411 |
| PA4 | 389 |
| PA5 | 386 |

(continuación)

| Tiras de prueba | Esfuerzo al desgarre [en N/50 mm] |
|-----------------|-----------------------------------|
| PA6 | 394 |
| PA7 | 376 |
| VA1 | 358 |
| VA2 | 360 |
| VA3 | 367 |

De los resultados es claramente evidente que las tiras de prueba obtenidas usando los aglomerantes acuosos de la invención presentan un mejor comportamiento en el esfuerzo al desgarre que en el caso de aglomerantes acuosos usados según el estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Aglomerante acuoso para sustratos granulados y/o fibrosos que contiene como componentes activos
- 5 a) al menos un polímero obtenido mediante polimerización por radicales libres que contiene en forma incorporada al polímero $\geq 5,5$ % en peso y ≤ 20 % en peso de un ácido mono- o dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado [polímero A],
- b) al menos polímero obtenido mediante polimerización por radicales libres que contiene en forma incorporada al polímero ≥ 40 % en peso de un ácido mono- o dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado [polímero B], y
- c) al menos un compuesto poliol con al menos dos grupos hidroxilo [poliol C].
- 10 2. Aglomerante acuoso según la reivindicación 1, en cuyo caso el polímero A contiene como ácido mono- o dicarboxílico al menos un compuesto en forma incorporada al polímero que se selecciona del grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido 2-metilmaleico y ácido itacónico.
- 15 3. Aglomerante acuoso según la reivindicación 1 o 2, en cuyo caso el polímero A contiene en forma incorporada al polímero como monómero principal un éster del ácido acrílico o ácido metacrílico con un alcohol de C_1 a C_{12} , un compuesto vinilaromático, un nitrilo de un ácido carboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado y/o un éster de vinilo de un ácido monocarboxílico de C_2 a C_{12} .
- 20 4. Aglomerante acuoso según una de las reivindicaciones 1 a 3, en cuyo caso el polímero B contiene en forma incorporada al polímero como ácido mono- o dicarboxílico al menos un compuesto que se selecciona entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido 2-metilmaleico y ácido itacónico.
5. Aglomerante acuoso según una de las reivindicaciones 1 a 4, en cuyo caso el poliol C es una alcanolamina.
6. Aglomerante acuoso según una de las reivindicaciones 1 a 5, en cuyo caso el poliol C es trietanolamina.
- 25 7. Aglomerante acuoso según una de las reivindicaciones 1 a 6, en cuyo caso la proporción de peso del polímero A al polímero B (con base en los sólidos) es de 100:1 a 1:100 y la proporción de peso de polímero B al poliol C (con base en los sólidos) es de 100:1 a 1:1.
8. Aglomerante acuoso según una de las reivindicaciones 1 a 7, en cuyo caso la proporción de equivalentes de los grupos carboxilo de los polímeros A y B a los grupos hidroxilo del poliol C se encuentra en el rango de 20:1 a 1:1.
9. Uso de un aglomerante acuoso según una de las reivindicaciones 1 a 8 para la preparación de cuerpos moldeados hechos de sustratos granulados y/o fibrosos.
- 30 10. Método para la preparación de un cuerpo moldeado hecho de sustratos granulados y/o fibrosos, caracterizado porque un aglomerante acuoso según una de las reivindicaciones 1 a 8 se aplica sobre los sustratos granulados y/o fibrosos, opcionalmente los sustratos granulados y/o fibrosos tratados con el aglomerante acuoso se moldean y los sustratos granulados y/o fibrosos tratados se someten a continuación a un paso de tratamiento térmico a una temperatura ≥ 110 °C.
- 35 11. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque por 100 g de sustrato granulado y/o fibroso se emplean ≥ 1 g y ≤ 100 g de aglomerante (calculado como la suma de las cantidades totales de polímero A, polímero B y poliol C con base en los sólidos).
12. Método según la reivindicación 10 o 11, caracterizado porque como sustrato granulado y/o fibroso se emplea una red de fibra consolidada mecánicamente o aglutinada químicamente.
- 40 13. Cuerpos moldeados que pueden obtenerse según un método de las reivindicaciones 10 a 12.