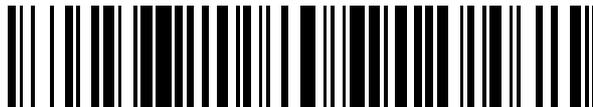


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 871**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/12** (2006.01)

**C08K 3/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2008** **E 08726094 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.01.2015** **EP 2115028**

54 Título: **Composiciones de aglutinante de mezcla de resina-poliéster, método de preparación de las mismas y artículos preparados a partir de las mismas**

30 Prioridad:

**26.02.2007 US 903475 P**

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

**15.04.2015**

73 Titular/es:

**HEXION SPECIALTY CHEMICALS RESEARCH  
BELGIUM S.A. (100.0%)  
Avenue Jean Monnet 1  
1348 Ottignies Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**BRINER, GREGORY D.;  
BEAR, JEREMIAH y  
MCNEAL, THOMAS L.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 533 871 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

Composiciones de aglutinante de mezcla de resina-poliéster, método de preparación de las mismas y artículos preparados a partir de las mismas

### Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a composiciones de aglutinante que comprenden una mezcla de resina y poliéster apto para dispersión en agua. Más particularmente, la invención se refiere a composiciones de aglutinante que comprenden una mezcla de urea-formaldehído ("UF") y poliéster apto para dispersión en agua. La invención también se refiere a métodos de preparación de composiciones de aglutinante, y a artículos unidos con las composiciones de aglutinante tales como productos para construcción y productos adhesivos.

### 10 Antecedentes de la invención

- Se usan aglutinantes-UF en un número de productos. Por ejemplo, resultan útiles como aglutinantes para aplicaciones de mallas fibrosas no tejidas o abrasivos. Cuando se usa como aglutinante, los aglutinantes-UF se pueden modificar con látex polimérico, tal como copolímeros o polímeros acrílicos, acrilato o estireno tales como estireno-butadieno, anhídrido maleico y estireno, y monómeros vinílicos tales como poli(acetato de vinilo). Se ha  
15 usado el látex copolimérico acrílico, tal como un copolímero acrílico de auto-reticulación de un tipo emulsionante aniónico como componente de al menos un aglutinante de dos componentes para unir fibras de vidrio y termoplásticos en forma de partículas con el fin de preparar láminas reforzadas con fibra de vidrio que posteriormente se puedan moldear en caliente para dar lugar a varias formas y artículos.

- Se añaden estos modificadores porque las resinas-UF son muy frágiles tras el curado, y esto puede provocar la  
20 disminución de determinadas propiedades de resistencia debido al fallo de los mecanismos asociados a sistemas frágiles. No obstante, el uso de un polímero de látex en el aglutinante, solo o como modificador-UF, aumenta el tiempo de proceso y el coste de producto. El uso de látex polimérico como aglutinante, o la adición de látex polimérico a aglutinante-UF, resulta costoso en comparación con el uso de disoluciones de polímero-UF como aglutinantes. También, la manipulación de las disoluciones de látex requiere instalaciones con costes de transporte  
25 asociados, procesos de manipulación y mezcla que complican la preparación del aglutinante.

Además, la naturaleza de los látex es susceptible de afectar a pH y reactividad, y de este modo a la velocidad de curado y rendimiento, de la resina-UF. Además, los neutralizantes comunes de ácidos de látex pueden reaccionar con la resina-UF para consumir formaldehído libre, rebajar el pH y/o disminuir la duración de almacenamiento del producto final.

- 30 La duración de almacenamiento de los aglutinantes de UF, debido a que pertenecen a la fabricación de mallas de fibra no tejida de colocación en húmedo, viene determinada mediante medición por un lado de la integridad neta del aglutinante y por otro, de su estabilidad de dilución en agua. La integridad neta de la resina se muestra como características del aglutinante que proporcionan viscosidad e uniformidad. La estabilidad de dilución en agua se muestra como la cantidad de precipitación que tiene lugar en agua con el tiempo. La precipitación del aglutinante  
35 provoca desincronización durante el procesado de la malla, suscitando la necesidad de una parada de mantenimiento y la adición de costes innecesarios al proceso. A medida que el aglutinante UF envejece, aumenta la viscosidad, pueden surgir separaciones y disminuyen las propiedades de dilución de agua, haciendo finalmente que el aglutinante no sea apropiado para su uso como aglutinante no tejido de colocación en húmedo. Normalmente, el aglutinante de resina-UF convencional sin modificación de látex tiene una duración de almacenamiento (integridad  
40 neta de la resina y estabilidad de dilución) de hasta 30 días.

- Los látex puede mantener su duración de almacenamiento "neta" durante, y con frecuencia más que, 6 meses, pero sus propiedades de dilución en agua son más sensibles. Cuando se diluyen los látex, sus partículas se mueven más de unas a otras, desestabilizando el tensioactivo y la protección iónica en agua. Este efecto se ve exagerado cuando se mezcla en resina UF debido a interacciones químicas y poliméricas adicionales. El látex puede disminuir  
45 significativamente la duración de almacenamiento de la resina UF.

Los documentos US 4.258.098; 4.560.612 y 4.917.764 divulgan el uso de composiciones de resina UF, modificadas con látex de estireno-butadieno como aglutinante para mallas de fibras de vidrio.

- El documento US 5.334.648 divulga copolímeros de emulsión, para su uso como modificadores de resina UF, formados a partir de monómeros de cloruro de vinilo, monómeros de reblandecimiento y monómeros funcionales.  
50 Estos aglutinantes son particularmente útiles como aglutinantes para mallas de vidrio para la producción de tejas para tejados.

- El documento US 5.389.716 divulga una composición de aglutinante para mallas fibrosas que incluye una mezcla estable de un resina basada en polímero de condensación de aldehído acuoso y un látex de retardador de llama. La proporción en peso del látex con respecto a la resina es de al menos 1:1. Opcionalmente, la composición incluye  
55 una cantidad de coloide de sílice suficiente para mejorar la propiedad de resistencia a la llama.

El documento US 5.518.586 divulga una resina UF modificada con un éster de fosfato aniónico insoluble en agua usada como aglutinante en la preparación de mallas de fibra de vidrio usando un sistema de agua blanco de hidroxietil celulosa.

5 El documento US 5.804.254 divulga un método para flexibilizar una fibra de vidrio no tejida con un aglutinante de resina UF curada, en el que el aglutinante incluye una resina UF curada y 0,5-5 % en peso, basado en el peso de resina UF, de un polímero soluble en agua que comprende 40-100 % en peso, basado en el peso polimérico, de un monómero de ácido carboxílico etilénicamente insaturado polimerizado, teniendo el polímero un peso molecular medio expresado en peso de 100.000 a 2.000.000.

10 El documento US 5.851.933 divulga un método de preparación de mallas fibrosas no tejidas. Las mallas comprenden fibra de vidrio unida junto con una mezcla seca y curada de resina UF acuosa y un copolímero de auto reticulación de material acrílico vinílico o poli(acetato de vinilo).

El documento US 5.914.365 divulga una formulación acuosa de adhesivo de malla de fibra UF modificada por medio de la adición de una cantidad secundaria de un copolímero de estireno-anhídrido maleico (SMA), soluble en agua.

15 El documento US 6.384.116 divulga una composición de aglutinante que comprende una resina UF modificada con un óxido de amina no iónico y soluble en agua y opcionalmente modificado además con un látex acrílico aniónico y/o un polímero soluble en agua que comprende 40-100 % en peso, basado en el peso de polímero, de un monómero de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y polimerizado. El polímero tiene un peso molecular medio expresado en peso de 100.000 a 2.000.000.

20 El documento US 6.544.911 divulga una malla de fibra revestida en la que el revestimiento comprende una malla de fibra de vidrio, no tejida y curada que contiene un polisiloxano. Las fibras de distribuyen de forma fija en un aglutinante de tipo formaldehído que contiene un modificador de aglutinante que es un polímero acrílico/estireno reticulado.

25 El documento US 6.642.299 divulga una composición acuosa de aglutinante que contiene una resina UF modificada con un aditivo que comprende (1) ácido acrílico y estireno o acrilato de estireno, (2) un aducto de estireno, anhídrido maleico y un ácido acrílico o acrilato o (3) una mezcla física de un ácido acrílico y estireno o copolímero de acrilato-estireno y copolímero de anhídrido maleico-estireno. Se usa el aglutinante resultante en la preparación de mallas de fibra.

El documento US 6.682.574 divulga el uso de una resina-UF como aglutinante para artículos abrasivos.

30 A la vista de lo anterior, son necesarias en la técnica composiciones de aglutinante de resina de UF, que proporcionen propiedades de tracción mejoradas en húmedo y en seco, resistencia frente al desgarro, velocidad de curado y calibre de malla. Existe otra necesidad en la técnica de composiciones de aglutinante de resina de UF que proporcionan un coste de materias primas bajo, en comparación con los aglutinantes tradicionalmente modificados. Todavía existe otra necesidad en la técnica de composiciones de aglutinante de resina de UF que se puedan suministrar en un envase de una pieza y que exhiban un control de espuma apropiado, sin cantidades excesivas de  
35 agentes des-espumantes.

### Sumario de la invención

La presente invención proporciona un sistema de aglutinante que comprende un poliéster apto para dispersión en agua y una resina apta para dispersión en agua, por ejemplo una resina de urea-formaldehído apta para dispersión en agua.

40 La invención divulga composiciones y métodos para preparar aglutinantes que comprenden resina UF y poliéster apto para dispersión en agua.

La expresión "apto para dispersión en agua" se usa de manera intercambiable con otros descriptores tales como "apto para disipación en agua" o "soluble en agua" o "acuoso". Todos estos términos se refieren a la actividad de agua o una mezcla de agua con disolvente orgánico miscible en agua sobre los poliésteres u otras resinas aptas para dispersión en agua descritas en la presente memoria. Esta terminología incluye condiciones en las cuales el  
45 poliéster u otra resina apta para dispersión en agua se disuelven para formar una disolución verdadera o se dispersan como un líquido o sólidos finamente divididos dentro de un medio acuoso. Debido a la naturaleza estadística de las composiciones de poliéster y otras resinas aptas para dispersión en agua, es posible tener fracciones solubles y aptas para dispersión cuando se activa un poliéster individual u otra resina apta para  
50 dispersión en agua por parte de un medio acuoso.

El poliéster puede ser un poliéster no sulfonado o sulfonado o sus mezclas. El poliéster es una poli(resina de éster) soluble en agua o apta para dispersión en agua, de peso molecular moderado a elevado hasta una resina de urea-formaldehído no curada (UF). Preferentemente, el poliéster tiene un intervalo de peso molecular medio expresado en peso de 10.000 a 500.000. Más preferentemente, el poliéster tiene un intervalo de peso molecular medio expresado en peso de 20.000 a 75.000, o de 25.000 a 70.000 o de 30.000 a 60.000.  
55

La resina de poliéster puede ser un sulfopoliéster formado como producto de policondensación de una primera mezcla de reacción y una segunda mezcla de reacción. La primera mezcla de reacción puede tener (a) al menos 70 % en moles de ácido dicarboxílico o un éster y (b) 4-20 % en moles de un éster difuncional que forma sulfomonómero que contiene al menos un grupo de sulfonato de metal unido a un núcleo aromático, y grupos funcionales seleccionados entre el grupo que consiste en hidroxilos, carboxilo y ésteres de alquilo para un total de 100 % en moles de la primera mezcla de reacción. En una reacción también es posible que la primera mezcla de reacción (a) comprenda además de 0,1 % en moles a 5 % en moles de un ácido dicarboxílico alicíclico saturado o alifático saturado, o éster. La segunda mezcla de reacción puede tener una mezcla que comprende etilen glicol, dietilenglicol y un trietilen glicol opcional para un % total en moles para la segunda mezcla de reacción de 100 % en moles.

En una realización, es posible que la primera mezcla de reacción contenga de 85 a 90 % en moles de ácido tereftálico y de 10 a 15 % en moles de éster funcional que forma el sulfomonómero, y que la segunda mezcla de reacción contenga de 40 % en moles a 60 % en moles de etilen glicol.

En otra realización, es posible que la primera reacción contenga (a) 70 % en moles de ácido tereftálico o uno de sus ésteres, un (b) 4-20 % en moles de un éster difuncional que forma sulfomonómero que contiene al menos un grupo de sulfonato de metal unido a un núcleo aromático y grupos funcionales seleccionados entre el grupo que consiste en hidroxilo, carboxilos y ésteres de alquilo. En esta realización, la segunda mezcla de reacción contiene al menos dos glicoles diferentes y al menos un 20 % en moles de la segunda mezcla de reacción es etilen glicol.

En una realización es posible que el sulfopoliéster tenga una viscosidad inherente de al menos 0,20 dl/g medido a 250 °C en 60/40 partes en peso de un disolvente de fenol/tetracloroetano a una concentración de 0,25 g/dl. Adicionalmente, el éster funcional que forma el sulfomonómero puede ser ácido 5-sodiosulfoisoftálico o uno de sus ésteres, y la proporción en moles de ácido tereftálico con respecto a ácido 5-sodiosulfoisoftálico es de aproximadamente 80-90/20-10.

Se puede usar el sistema de aglutinante para cualesquiera de los usos típicos de resinas de UF. Por ejemplo, el aglutinante se puede aplicar a una malla de vidrio, malla compuesta de vidrio/poliéster o una malla de poliéster, usada en la industria de la construcción como revestimiento o refuerzo para productos de construcción. Por ejemplo, para los residuos de asfalto, el sistema de aglutinante puede mejorar la resistencia de tracción al tiempo que mantiene (o mejora) las características de revestimiento de asfalto. Otros usos típicos incluyen el revestimiento o refuerzo de laminados en forma de espuma o productos para paneles de yeso, así como también para productos abrasivos revestidos. El sistema de aglutinante puede estar esencialmente libre de látex. En una realización, es posible que el aglutinante tenga un contenido total de polímero de resina de urea-formaldehído y poli(resina de éster) de 60 % en peso o menos. En una realización alternativa basada en el contenido total de polímero de la resina de urea-formaldehído y la poli(resina de éster), el aglutinante contiene de 40 % en peso a 95 % en peso de poli(resina de éster) y de 5 % en peso a 60 % en peso de resina de urea-formaldehído, más específicamente de 60 % en peso a 80 % en peso de la poli(resina de éster) y de 20 % en peso a 40 % en peso de la resina de urea-formaldehído.

Se pretende que la adición del poliéster a la resina de UF proporcione tenacidad y/o resistencia al sistema de aglutinante de UF.

La mezcla comprende de 0,05 a 95 % en peso de poli(resina de éster) apta para dispersión en agua basado en el peso seco de resina de urea-formaldehído, más específicamente de 0,1 a 95 % en peso, o de ,01 a 90 % en peso o incluso más específicamente de 10 a 25 % en peso. Los intervalos típicos de uso de poliéster con respecto a resinas varían de acuerdo con el uso final. Por ejemplo, 1-20 % en peso de poliéster basado en el peso de resina de UF cuando se usa como aglutinante para malla de vidrio, 1-20 % de poliéster basado en el peso de la resina de UF cuando se usa como aglutinante para abrasivos revestidos, 20-95 % de poliéster basado en el peso de resina de UF cuando se usa como aglutinante para mallas compuestas, o de manera más específica 50-90 % de poliéster. La malla compuesta también puede tener un porcentaje de retención de al menos 50 %.

Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, el poliéster podría mejorar de forma fundamental el rendimiento de la malla de vidrio UF por medio de la incorporación de dominios de poliéster en la matriz curada final y/o contribuir a la reducción de la formación potencial de huecos a temperaturas de curado más elevadas.

En teoría, el poliéster y la resina de UF no experimentan reticulación o no experimentan reticulación de forma sustancial.

Además, preferentemente el aglutinante acuoso no contiene sustancialmente agentes de reticulación, por ejemplo, no contiene resinas de formaldehído de UF o melamina que pueden ser resinas de reticulación o agentes de reticulación de resinas de amina, isocianatos, polímeros reticulados, epoxi, epoxi que no han reaccionado, poli(resinas de éster) con uretano en la cadena principal de poliéster, polímero que contiene fosfato, acrilato de hidroxietilo, disolvente no orgánico y/o partículas sólidas. Si se desea, el aglutinante acuoso no contiene sustancialmente poli(poliol de éter) y/o poli(hidroxi poliéster).

A menos que se especifique, los porcentajes usados a lo largo de la memoria descriptiva están en peso. Adicionalmente, a menos que se especifique, los pesos moleculares medios usados durante toda la memoria descriptiva son pesos moleculares medios expresados en peso.

#### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

5 La presente invención proporciona un sistema de aglutinante que comprende una resina de UF termoestable apta para dispersión en agua y un poliéster apto para dispersión en agua. El aglutinante tiene un número de usos. Por ejemplo, el aglutinante se puede aplicar a fibras no tejidas, mallas de vidrio, mallas compuestas de vidrio/poliéster, mallas de poliéster, o abrasivos revestidos para mejorar la resistencia de tracción, durabilidad y tenacidad. La modificación del aglutinante basado en resina de urea-formaldehído termoestable con medio apto para dispersión en agua hasta poliéster de peso molecular elevado tiene como resultado un producto mejorado.

De manera ventajosa, la invención sustituye los sistemas de aglutinante de 100 % de látex acrílico o mezclas de UF/látex al tiempo que se mantienen al menos las propiedades de rendimiento actuales del producto final.

#### Poliéster

15 El poliéster es una poli(resina de éster) apta para dispersión en agua de peso molecular de moderado a elevado. Preferentemente, el poliéster tiene un intervalo de peso molecular medio expresado en peso de 10.000 a 500.000 dalton. Más preferentemente, el poliéster tiene un intervalo de peso molecular medio expresado en peso de 25.000 a 75.000 dalton.

20 El término "poliéster", según se usa en la presente memoria, engloba por un lado "homopolíesteres" y por otro, "copolíesteres" y significa un polímero sintético preparado por medio de policondensación de un ácido carboxílico difuncional con al menos un compuesto de hidroxilo difuncional, por ejemplo, un diol o componente de glicol. Según se usa en la presente memoria, el término "sulfopoliéster" significa cualquier poliéster que comprende un sulfomonómero. En la presente descripción el término "poliéster" engloba polímeros de poliéster con o sin el sulfomonómero.

25 Los poliésteres aptos para dispersión en agua incluyen residuos monoméricos de ácido dicarboxílico, residuos de monómero de diol y unidades de repetición, y, si es un sulfopoliéster, residuos de sulfomonómero.

30 El término "residuo", según se usa en la presente memoria, significa cualquier estructura orgánica incorporada en el polímero a través de una reacción de policondensación que implica el correspondiente monómero. De este modo, el término "residuo monomérico", según se usa en la presente memoria, significa un residuo de un ácido dicarboxílico, un diol, un sulfomonómero o un ácido hidroxicarboxílico. De este modo, el residuo de ácido dicarboxílico puede proceder de un monómero de ácido dicarboxílico o sus haluros ácidos asociados, ésteres, sales, anhídridos o sus mezclas, útiles en un proceso de policondensación con un diol para preparar un poliéster de peso molecular medio a elevado.

Una "unidad de repetición", según se usa en la presente memoria, significa una estructura orgánica que tiene 2 residuos monoméricos unidos a través de un grupo carboxilo.

35 Los poliésteres pueden ser materiales cristalinos, semi-cristalinos o amorfos. Los poliésteres pueden ser lineales o ramificados, pero normalmente son lineales.

La temperatura de transición vítrea (Tg) del poliéster puede variar dentro de un intervalo amplio. Por ejemplo, Tg (medida por medio de calorimetría de barrido diferencial) normalmente está dentro del intervalo de -90 a 100 °C. Normalmente, el poliéster o sulfopoliéster tiene un valor de Tg de 0 a 70 °C o de 20 a 60 °C.

40 Se estipula la combinación particular del componente de ácido carboxílico y componente de hidroxilo difuncional únicamente por medio de los requisitos de que el producto final sea apto para dispersión en agua. El componente de ácido dicarboxílico del poliéster está seleccionado entre ácidos dicarboxílicos alifáticos, alicíclicos y aromáticos. Ácidos dicarboxílicos normales útiles en la presente invención incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que preferentemente tienen de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados que preferentemente tienen de 4 a 12 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que preferentemente tienen de 8 a 12 átomos de carbono. Se debería entender que el uso de los correspondiente anhídridos de ácido, ésteres y haluros de ácido, por ejemplo, cloruros ácidos de estos ácidos, están incluidos en la expresión "ácido dicarboxílico".

50 Ejemplos de ácidos dicarboxílicos son: ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido malónico, ácido dimetilmalónico, ácido succínico, ácido dodecanodioico, ácido trimetiladípico, pimélico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido fumárico, ácido subérico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido 1,3-ciclopentano dicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,5-norbornadicarboxílico, ácido difénico, ácido 4,4'-oxidibenzoico, diglicólico, ácido tiodipropiónico, ácido 4,4'-sulfonilbenzoico, ácido 1,8-naftalen dicarboxílico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico y ácido 2,5-naftalen dicarboxílico.

Ácido(s) dicarboxílico(s) normal(es) es(son) ácido isoftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo e isoftalato de dimetilo.

El componente de hidroxilo difuncional del poliéster está seleccionado entre al menos un miembro, o al menos dos miembros, del grupo que consiste en dioles alifáticos apropiados, dioles cicloalifáticos, dioles aromáticos y sus combinaciones. Normalmente, los dioles alifáticos tienen de 2 a 20 átomos de carbono, y normalmente los dioles cicloalifáticos tienen de 6 a 20 átomos de carbono. El componente de diol puede también incluir mezclas de dioles. La clase de dioles alifáticos incluyen dioles alifáticos que tienen enlaces éter tal como polidioles que tienen de 4 a 800 átomos de carbono. Dioles apropiados incluyen: etilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 2,4-dimetil-2-etilhexan-1,3-diol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propoanodiol, 2-etil-2-isobutil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, tioetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol y 1,4-ciclohexanodimetanol.

Diol(es) normal(es) son etilen glicol, combinaciones de etilen glicol con dietilen glicol, combinaciones de dietilen glicol con 1,4-ciclohexanodimetanol, combinaciones de etilen glicol con 1,4-ciclohexanodimetanol y combinaciones de etilen glicol o dietilen glicol con una variedad de co-dioles apropiados.

Los alcoholes poli funcionales también están disponibles para el experto en la técnica y proporcionan el potencial para los poliésteres ramificados. Dichos polioles incluyen neopentil glicol, butilen glicol, 1,4-butanodiol, hexilen glicol, 1,6-hexanodiol, los poliglicoles tales como dietilen glicol o trietilen glicol, etc, trioles tales como glicerina, trimetilol etano, trimetilol propano, etc, y otros alcoholes funcionales superiores tales como pentaeritritol, sorbitol, manitol y similares.

Opcionalmente, se introducen grupos hidrófilos de dispersión de agua (o grupos que posteriormente se pueden convertir en dichos grupos de dispersión de agua) en el(los) poli(oligómero(s) de éster) usando dos métodos generales: i) por medio de utilización en el proceso de polimerización para formar un poli(oligómero(s) monómero(s)) de éster proporcionando parte del ácido o del componente de hidroxilo que transporta un grupo hidrófilo de dispersión de agua; o ii) por medio de la utilización de monómero(s) que proporciona(n) parte del ácido o un componente de hidroxilo que porta los grupos reactivos seleccionados y posteriormente se hace reaccionar el monómero con un compuesto que transporta un grupo hidrófilo de dispersión de agua y también un grupo reactivo de un tipo tal que reaccione con los grupos reactivos seleccionados sobre el monómero, para proporcionar la unión del grupo hidrófilo de dispersión de agua al poli(oligómero(s) de éster) por medio de unión covalente.

Los grupos hidrófilos de dispersión de agua, si están presentes, deberían estar presentes en cantidad suficiente en el(los) poli(oligómero(s) de éster) para impartir capacidad de dispersión en agua al(a los) mismo(s). Grupos apropiados hidrófilos no iónicos de dispersión de agua incluyen, por ejemplo, compuestos hidroxifuncionales que contienen óxido de etileno tales como alcoxi polietilen glicoles y polietilen glicoles.

Preferentemente, los grupos hidrófilos de dispersión de agua son grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido sulfónico o grupos aniónicos de sulfonato (preferentemente ya se ha llevado a cabo la neutralización de los grupos de ácido sulfónico en el monómero). Preferentemente, la incorporación de los grupos de ácido carboxílico puede tener lugar con presencia de una funcionalidad de ácido carboxílico residual, post funcionalización del(de los) poli(oligómeros de éster) con funcionalidad hidroxilo o por medio del uso de ácidos con funcionalidad hidroxilo con impedimento estérico tales como ácido dimetilolpropiónico.

Normalmente para los sulfopoliésteres, el monómero que contiene ácido sulfónico o anión sulfonato es un monómero de ácido dicarboxílico que tiene al menos un sustituyente de grupo de sal de ácido sulfónico. Alternativamente, se pueden usar los grupos de éster de alquilo en lugar de los grupos de ácido carboxílico. Por tanto, dicho monómero es parte del componente ácido usado en la síntesis de poliéster. Ejemplos de dichos compuestos son sales de metal alcalino de ácidos dicarboxílicos aromáticos con sustitución de ácido sulfónico, por ejemplo sales de metal alcalino de ácido 5-sulfo-1,3-bencen dicarboxílico, por ejemplo ácido sodio-5-sulfoisoftálico (SSIPA). Otros monómeros útiles que contienen ácido sulfónico son sales de metales alcalinos de dihidroxialquilésteres-ácido dicarboxílico aromático sustituido con ácido sulfónico tales como sales de metal alcalino del éster 1,3-bis(2-hidroxietílico) del ácido 5-sulfo-1,3-bencenodicarboxílico.

Si se prepara el poliéster usando monómero(s) que proporciona(n) un componente de ácido o hidroxilo que tienen un grupo(s) estructural(es), el poliéster tiene una insaturación incorporada en su estructura y, si se desea, se puede someter a una etapa adicional de polimerización por medio de un mecanismo de radicales libres, para provocar la extensión de cadena del poliéster y dicha reacción normalmente tiene lugar en una fase de dispersión acuosa, en lugar de en masa fundida como cuando se lleva a cabo el proceso de polimerización por esterificación. Alternativamente, se puede utilizar el grupo insaturado en el poliéster para proporcionar grupos funcionales adicionales, por ejemplo, por medio de reacción con un aminosilano, de modo que los grupos amino se añaden a los dobles enlaces por medio de una reacción de adición de Michael, para introducir funcionalidad de alcoxi silano del poliéster. También se puede utilizar cualquier insaturación residual para la reacción con cualquier insaturación de ácido graso.

Los monómeros apropiados que proporcionan un componente de ácido y un grupo insaturado incluyen, pero sin limitarse a, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico e hidroxialquil(met)acrilatos, por ejemplo hidroxietilmetacrilato.

5 El(los) poliéster(es) se pueden dispersar en agua usando técnicas bien conocidas en la técnica. Se puede preparar una dispersión acuosa del(de los) poliéster(es) de forma sencilla por medio de adición de agua directamente a la masa fundida de poliéster caliente hasta alcanzar la viscosidad/contenido de sólidos deseados. Alternativamente, se puede(n) dispersar el(los) poliéster(es) en agua por medio de adición de una pre-dispersión acuosa (o disolución de disolvente orgánico) del(de los) poliéster(es) a la fase acuosa. Aún más, se puede preparar una dispersión acuosa por medio de dispersión de la masa fundida solidificada a partir de la polimerización por condensación directamente al agua. Preferentemente, la masa fundida está en forma de escama (que con frecuencia se puede obtener directamente a partir de la masa fundida) o sólido triturado (obtenido por ejemplo por medio de molienda).

10 Normalmente, el(los) poliéster(es) no requieren el uso de un tensioactivo externo cuando se dispersa en agua, aunque se pueden usar tensioactivos y/o alta cizalladura para contribuir a la dispersión del(de los) poliéster(es) en agua (incluso si es apto para auto-dispersión). Los tensioactivos apropiados incluyen, pero sin limitarse a, 15 tensioactivos convencionales aniónicos, catiónicos y/o no iónicos tales como sales de Na, K y NH<sub>4</sub> de dialquilsulfosuccinatos, sales de Na, K y NH<sub>4</sub> de aceites sulfatados, sales de Na, K y NH<sub>4</sub> de ácidos alquil sulfónicos, sulfatos de alquilo de Na, K y NH<sub>4</sub>, sales de metales alcalinos de ácidos sulfónicos; alcoholes grasos, ácidos grasos etoxilados y/o amidas grasas, y sales de Na, K y NH<sub>4</sub> de ácidos grasos tales como estearato de Na y oleato de Na. Otros tensioactivos aniónicos incluyen grupos alquilo o (alc)arilo unidos a grupos de ácido sulfónico, grupos semi 20 éster de ácido sulfúrico (unido a su vez a grupos de éter de poliglicol), grupos de ácido fosfónico, análogos de ácido fosfórico y fosfatos o grupos de ácido carboxílico. Tensioactivos catiónicos incluyen grupos alquilo o (alc)arilo unidos a grupos de sal de amonio cuaternaria. Tensioactivos no iónicos incluyen compuestos de poli(éter de glicol) y compuestos de poli(óxido de etileno). Normalmente, la cantidad usada es de 0 a 15 % en peso o de 0,3 a 2 % en peso, basado en el peso del(de los) oligómero(s) de poliéster apto para reticulación.

25 La dispersión acuosa del(de los) poliéster(es) puede ser por ejemplo, una dispersión coloidal del(de los) poliéster(es) en agua (es decir, una emulsión o látex) o una disolución (dispersión molecular) del(de los) poliéster(es) en agua, o una de sus combinaciones.

Se pueden preparar poliésteres y sulfopoliésteres por medio de procedimientos de policondensación convencionales bien conocidos en la técnica. Dichos procesos incluyen condensación directa de los ácidos dicarboxílicos con el(los) 30 diol(es) o por medio de intercambio de éster usando ésteres de alquilo inferiores. Por ejemplo, un procedimiento típico consiste en dos etapas. La primera etapa, conocida como intercambio o esterificación, se lleva a cabo en una atmósfera inerte a una temperatura de 175 °C a 240 °C durante 0,5 a 8 horas. Los dioles, dependiendo de sus reactividades particulares y las condiciones experimentales específicas empleadas, se usan comúnmente en excesos molares de 1,05 a 2,5 por mol de ácido dicarboxílico total.

35 La segunda etapa, denominada como policondensación, se lleva a cabo a presión reducida a una temperatura de 230 °C a 350 °C durante 0,1 a 6 horas en una o más etapas.

Se emplea agitación o condiciones apropiadas en ambas etapas para garantizar la transferencia de calor suficiente y la renovación superficial de la mezcla de reacción. Las reacciones de ambas etapas se facilitan por medio de catalizadores apropiados que se conocen bien en la técnica. Catalizadores apropiados incluyen, pero sin limitarse a, 40 compuestos de alcoxi titanio, hidróxidos de metal alcalino y alcoholatos, sales de ácidos carboxílicos orgánicos, compuestos de alquilo estaño y óxidos metálicos.

La policondensación típica implica un etapa de policondensación en fase líquida y puede implicar además una etapa de policondensación en fase sólida. En la etapa de policondensación en fase líquida, el condensado bajo obtenido a través de la etapa de esterificación se somete a policondensación bajo calentamiento a una temperatura no menor 45 que el punto de fusión de un poliéster, normalmente de 250 a 280 °C, a presión reducida en presencia de un catalizador anteriormente mencionado para la preparación de poliéster. De manera deseable, la reacción de policondensación se lleva a cabo con destilación del diol que no ha reaccionado a partir del sistema de reacción.

La reacción de policondensación en fase líquida se puede llevar a cabo en una etapa, o se puede llevar a cabo en etapas plurales.

50 Opcionalmente, se puede añadir un disolvente orgánico antes o después del proceso de polimerización para controlar la viscosidad. Ejemplos de disolventes incluyen disolventes miscibles en agua tales como N-metilpirrolidona, éteres de glicol tales como butildiglicol, diglime y éteres de alquilo de acetatos de glicol o mezclas de N-metilpirrolidona y etil metil cetona. Opcionalmente, no se añaden disolventes orgánicos.

55 El poliéster obtenido a través de las etapas de policondensación en fase líquida se puede someter además a una policondensación en fase sólida, si se desea. El poliéster en forma de partículas objeto de alimentación en la etapa de policondensación en fase sólida se puede precristalizar por medio de calentamiento a una temperatura menor que la temperatura de policondensación en fase sólida, seguido de alimentación en la etapa de policondensación en

fase sólida.

La precristalización se puede conseguir por medio de calentamiento del poliéster en forma de partículas en estado seco a una temperatura de normalmente 120 a 200 °C, preferentemente de 130 a 180 °C, durante un período de 1 minuto a 4 horas. La precristalización también se puede lograr por medio de calentamiento de un poliéster a una temperatura de 120 a 200 °C, durante un período no más corto que 1 minuto en una atmósfera de vapor de agua, una atmósfera de un gas inerte que contiene vapor de agua o una atmósfera de aire que contiene vapor de agua. Normalmente, el poliéster precristalizado de este modo tiene una cristalinidad de 20 a 50 %.

La policondensación en fase sólida incluye al menos una etapa y se lleva a cabo en condiciones de una temperatura de 190 a 230 °C.

El proceso de preparación de poliéster que incluye una etapa de esterificación y una etapa de policondensación se lleva a cabo por lotes, de forma semi-continua o continua.

### Sulfopoliésteres

Como se ha mencionado anteriormente, el poliéster se puede someter a sulfonación y contener unidades repetidas procedentes del listado anterior, al menos un ácido dicarboxílico (o al menos dos) y el menos un componente hidroxilo difuncional anteriormente listado (o al menos dos) así como también un sulfomonómero difuncional. Los sulfopoliésteres pueden ser lineales o ramificados, pero normalmente son lineales.

El sulfomonómero puede ser un ácido dicarboxílico o uno de sus ésteres que contienen un grupo de sulfonato de metal ( $\text{SO}_3$ ), un diol que contiene un grupo de sulfonato de metal, o un hidroxilo ácido que contiene un grupo de sulfonato de metal. Los cationes de metal apropiados de la sal de sulfonato pueden ser  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$  y amonio sustituido. La expresión "amonio sustituido" se refiere a amonio sustituido con un radical alquilo o hidroxilo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Se encuentra dentro del alcance de la presente invención que la sal de sulfonato sea no metálica y puede ser una base nitrogenada como se describe en el documento US 4.304.901.

La elección del catión afectará a la capacidad de dispersión en agua del sulfopoliéster resultante. Los iones metálicos alcalinos monovalentes dan lugar a poliésteres que se disipan menos fácilmente en agua fría y se disipan más fácilmente en agua caliente, mientras que los iones metálicos divalentes y trivalentes dan lugar a poliésteres que no se disipan fácilmente de forma ordinaria en agua fría pero que se disipan más fácilmente en agua caliente. Dependiendo del uso final del polímero, cualquiera de los conjuntos diferentes de propiedades pueden resultar deseables. Es posible preparar el sulfopoliéster usando, por ejemplo, una sal de sulfonato de sodio y posteriormente por medio de intercambio sustituir este ión por un ión diferente, por ejemplo, calcio, y de este modo modificar las características del polímero. En general, este procedimiento es superior para la preparación del polímero con sales divalentes debido a que normalmente las sales de sodio son más solubles en los componentes de fabricación del polímero que las sales de metal divalente. Normalmente, los polímeros que contienen iones de metal divalente y trivalente son polímeros que contienen iones monovalentes menos elásticos y más parecidos a caucho.

El sulfomonómero difuncional contiene al menos un grupo sulfonato unido a un núcleo aromático en el que los grupos funcionales son hidroxilo, carboxi o amino. Componentes de sulfomonómero difuncional ventajosos son aquellos en los que el grupo de sal de sulfonato está unido a un núcleo de ácido aromático tal como benceno, naftaleno, difenilo, oxidifenilo, sulfonildifenilo o un núcleo de metilendifenilo. Ejemplos de sulfomonómeros incluyen ácido sulfoftálico, ácido sulfotereftálico, ácido sulfoisoftálico, ácido 5-sodiosulfoisoftálico, ácido 4-sulfonaftalen-2,7-dicarboxílico y sus ésteres. También se puede usar sulfonato de metalosulfoarilo, que se describe en el documento US 3.779.993, como sulfomonómero.

El sulfomonómero está presente en una cantidad para proporcionar capacidad de dispersión en agua al sulfopoliéster. Es posible ajustar la capacidad de dispersión en agua del sulfopoliéster variando el porcentaje molar del sulfomonómero. Normalmente, el sulfomonómero está presente en una cantidad de 5 a 40 por ciento en moles basado en la suma de moles de contenido total de ácido dicarboxílico.

Se puede añadir un tampón al sulfopoliéster. Los tampones y su uso se conocen bien en la técnica y no requieren discusiones amplias. Los tampones típicos incluyen acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de litio, fosfato de sodio monobásico, fosfato de potasio dibásico y carbonato de sodio. El tampón está presente en una cantidad de hasta 0,2 moles por mol de sulfomonómero difuncional. Normalmente, el tampón está presente en una cantidad de 0,1 moles por mol de sulfomonómero difuncional.

Se proporcionan procedimientos para preparar sulfopoliésteres en numerosas patentes US (patentes US Nos. 3.734.874; 3.779.993; 4.233.196; 5.290.631; 5.369.210; 5.646.237 y 5.709.940, entre otros). Un procedimiento típico de síntesis se proporciona en el Ejemplo 1 del documento US 5.646.237. Este ejemplo ilustra una preparación de sulfopoliéster a partir de ésteres dimetílicos de ácido tereftálico y ácido 5-sodiosulfoisoftálico. Con variaciones menores, este método se puede adaptar para preparar un sulfopoliéster a partir de ácido tereftálico y ácido 5-sodiosulfoisoftálico. Una composición de sulfopoliéster preferida se prepara de la manera descrita en el Ejemplo 3 del

documento US 5.646.237, en el que la composición final de sulfopoliéster tiene una proporción molar de 89/11 de residuos de ácido tereftálico/ácido 5-sodiosulfoisoftálico ("5-SSIPa") y una proporción molar de 56/43/1 de residuos de etilen glicol/dietilen glicol/PTMG 1000 (comercialmente disponible en Mitsubishi Chemical Corp., Minato-ku, Tokio). Como se ha mencionado anteriormente, el término "residuos" se refiere a unidades poliméricas que quedan a partir del monómero(s) respectivo(s). De este modo, una proporción molar de 89/11 de residuo de ácido tereftálico/residuo de 5-SSIPa indica la misma proporción molar en los monómeros usados para producir el polímero.

Los sulfopoliésteres típicos contienen unidades repetidas de tereftalato de etileno, por ejemplo, sulfopoliésteres que contienen al menos 70 % en moles de residuos de ácido tereftálico y al menos 20 % en moles de residuos de etilen glicol (los residuos de ácido dicarboxílico y los residuos de glicol suman 200 % en moles).

Cuando se usa ácido tereftálico, los ácidos dicarboxílicos adicionales que se pueden usar en la preparación de sulfopoliésteres apropiados incluyen uno o más de ácido isoftálico; ácido 2,7-naftalendicarboxílico; ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido adípico, ácido glutárico, ácido succínico, ácido azelaico y ácido sebáico. Debería comprenderse que el uso de los correspondientes anhídridos, ésteres y haluros de ácido, por ejemplo, cloruros ácidos, se incluye en la expresión "ácido dicarboxílico".

El éster difuncional que forma el sulfomonómero que contiene al menos un grupo de sulfonato de metal está unido a un núcleo aromático en el que los grupos funcionales son hidroxilo o carboxilo. Normalmente, el sulfomonómero está presente en una cantidad de 4 a 25 % en moles, basado en un total de todos los equivalentes de hidroxilo que son iguales a 200 % en moles.

De manera ventajosa, el éster difuncional que forma el componente de sulfomonómero del poliéster puede ser un ácido dicarboxílico o uno de sus ésteres que contienen un grupo de sulfonato de metal, un glicol que contiene un grupo de sulfonato de metal o un hidroxilo ácido que contiene un grupo de sulfonato de metal. Preferentemente, el ión metálico de la sal de sulfonato es  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  y similares.

Componentes ventajosos de éster difuncional que forma sulfomonómero son aquellos en los cuales el grupo de sal de sulfonato está unido a un núcleo de ácido aromático tal como un núcleo de benceno, naftaleno, difenilo, oxifenilo, sulfonildifenilo o metilendifenilo. Los resultados preferidos se obtienen a través del uso de un ácido sulfoftálico, ácido sulfotereftálico, ácido sulfoisoftálico, ácido 4-sulfonaftalen-2,7-dicarboxílico y sus ésteres.

Los glicoles típicos, además de etilen glicol, incluyen dietilen glicol, trietilen glicol, polietilen glicoles y polialquilen glicoles. Glicoles apropiados incluyen glicoles cicloalifáticos que preferentemente tienen de 6 a 20 átomos de carbono y glicoles alifáticos que preferentemente tienen de 3 a 20 átomos de carbono. Ejemplos específicos de dichos glicoles son etilen glicol, propilen glicol, 1,3-propanodiol, 2,4-dimetil-2-etilhexan-1,3-diol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-butyl-1,3-propanodiol, 2-etil-2-isobutyl-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, dietanol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, tiodietanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetra-metil-1,3-ciclobutanodiol y p-xilendiol. También se pueden usar mezclas de glicoles.

También se encuentran disponibles poli(alcoholes funcionales) para el experto en la técnica y proporcionan el potencial para la obtención de poliésteres ramificados. Dichos polioles incluyen neopentil glicol, butilen glicol, 1,4-butanodiol, hexilen glicol, 1,6-hexanodiol, poliglicoles tales como dietilen glicol o trietilen glicol, etc., los trioles tales como glicerina, trimetilol etano, trimetilol propano, etc., y otros alcoholes funcionales superiores tales como pentaeritritol, sorbitol, manitol y similares.

Una combinación de glicoles es etilen glicol, dietilen glicol y politetrametilen glicol 1000 como se describe en el documento US 5.646.237, Ejemplo 1. Se ha encontrado de forma experimental que los sulfopoliésteres preparados a partir de etilen glicol o mezclas de etilen glicol y dietilen glicol pueden contener un cierto % en moles de residuos de trietilen glicol y quizás residuos de polietilen glicol superiores también. Estos residuos se mantienen en menos que 10 % en moles incluyendo un tampón, tal como acetato de sodio, en la mezcla de polimerización como se describe en la técnica anteriormente citada.

Normalmente, el éster difuncional que forma el componente de sulfomonómero es ácido 5-sodiosulfoisoftálico o sus ésteres, y el glicol es una mezcla de etilen glicol y dietilen glicol.

Las cadenas principales de sulfopoliésteres preferidos contienen el residuo del monómero de sal de sodio denominado ácido 5-sodiosulfoisoftálico (SSIPa).

Una dispersión de poliéster preferida usada de acuerdo con la invención es TEXTFILM 246NB, disponible comercialmente en Textiles Coated International, Manchester, NH, un sulfopoliéster dispersado en agua con un polímero seco con valor de  $T_g$  de 52 °C y una disolución polimérica con 30 % en sólidos disponible en Hexion Specialty Chemicals, Inc. de Columbus, Ohio.

55

**Híbridos poliéster-acrílico**

Si se desea, el polímero puede ser un híbrido poliéster-acrílico apto para dispersión en agua.

5 La expresión "híbrido poliéster-acrílico", según se usa en la presente memoria, engloba polímeros de poliéster-acrílicos aptos para dispersión en agua. Los "híbridos" de poliéster-acrílico, como su nombre implica, son para la finalidad pretendida de combinación de las propiedades de ambos polímeros en un sistema apto para dispersión en agua fuera de la "mezcla polimérica". La palabra "híbrido" engloba algo que no se puede obtener simplemente mezclando dos componentes. Ejemplos de sistemas híbridos, sin limitación alguna, son RHEOPRINT 2000 y SENTHESIZE ED, actualmente disponibles en Hexion Specialty Chemicals, Inc., de Columbus, Ohio, que son híbridos acrílicos de poliéster aptos para auto reticulación.

10 En los polímeros híbridos de tipo poliéster/acrílico, por ejemplo US 5.912.281, se hace referencia a mezclas de poliésteres o poliamidas aptas para dispersión en agua (Poliéster A) con el polímero B que contiene unidades repetidas de estireno/hidroxialquil(met)acrilato/ácido metacrílico, acrílico para formar dispersiones acuosas. Aunque se denomina mezcla, en la práctica, se lleva a cabo la polimerización de los monómeros en B en presencia del poliéster A para preparar la dispersión deseada. Por tanto, la polimerización de monómeros acrílicos en presencia del poliéster A que es objeto de discusión en estas patentes (también denominada US 5.342.877) es una forma de  
15 "híbrido" que podría interpretarse que significa que las propiedades de las dispersiones no se pueden lograr por simple mezcla del poliéster A y el polímero acrílico B en la misma proporción pero únicamente a través de la polimerización B en presencia de A.

**Injertos poliéster-acrílico**

20 Si se desea, el poliéster puede ser una resina de injerto de poliéster-acrílica apta para dispersión en agua.

Se puede lograr la copolimerización de poliéster acrílico de injerto por medio de una variedad de técnicas convencionales de polimerización de injerto que incluyen látex y procesos de suspensión.

Se pueden hacer reaccionar poliésteres por medio de agentes de formación de puente o insaturación. Ejemplos de agentes de formación de puente se describen en el documento US 6.344.503.

25 Si se desea, el poliéster se puede ampliar con polioles tales como, pero sin limitarse a, polietilen glicol o poli(alcohol vinílico) y sus combinaciones.

**Resinas de urea-formaldehído**

30 Además de la poli(resina de éster), se añade al menos otra resina de UF apta para dispersión en agua a la mezcla a partir de la cual se forma el sistema de aglutinante. La otra resina de UF apta para dispersión en agua incluye cualesquiera de las siguientes clases de sustancias sintéticas poliméricas superiores. La resina de UF incluye materiales termoestables y materiales de consolidación en frío.

35 Se puede preparar la resina de urea-formaldehído termoestable a partir de monómeros de urea y formaldehído o de pre-condensados de UF de formas bien conocidas por los expertos en la técnica, por ejemplo, como se comenta en el documento US 6.582.819. Los facultativos reconocen que los reaccionantes de urea y formaldehído se encuentran comercialmente disponibles en muchas formas. Se puede usar cualquier forma que pueda reaccionar con los otros reaccionantes y que no introduzca restos extraños perjudiciales en la reacción deseada y se puede usar el producto de reacción en la preparación de resinas de urea-formaldehído útiles en la invención. Una clase particular de resinas de UF para su uso en la preparación de aglutinantes de acuerdo con la presente invención se divulga en el documento US 5.362.842.

40 Formaldehído para la preparación de una resina de UF apropiada se encuentra disponible en muchas formas. Paraforma (formaldehído polimerizado sólido) y disoluciones de formalina (disoluciones acuosas de formaldehído, en ocasiones con metanol, en un porcentaje de 37 %, 44 % o 50 % de concentración de formaldehído) son formas que se usan de manera común. El formaldehído también se encuentra disponible como gas. Cualquiera de estas formas resulta apropiada para su uso en la preparación de una resina UF en la práctica de la invención. Normalmente, las  
45 disoluciones de formalina se prefieren como fuente de formaldehído.

50 Similarmente, la urea se encuentra disponible de muchas formas. Normalmente, la urea sólida, tal como perlas, y disoluciones de urea, normalmente disoluciones acuosas, se encuentra comúnmente disponibles. Además, se puede combinar la urea con otro resto, de la manera más común formaldehído y aductos de urea-formaldehído, con frecuencia en disolución acuosa. Cualquier forma de urea o urea en combinación con formaldehído resulta apropiada para su uso en la práctica de la invención. Se prefieren tanto las perlas de urea como los productos combinados de urea-formaldehído, tal como Concentrado de Urea-Formaldehído o UFC 85 (60 % de formaldehído, 25 % de urea y 15 % de agua). Estos tipos de productos se divulgan, por ejemplo, en los documentos US 5.362.842 y 5.389.716.

Se puede usar cualquiera de la amplia variedad de procedimientos usados para hacer reaccionar los componentes principales de urea y formaldehído para formar una composición de resina termoestable de UF, tal como adición de monómero por etapas, adición de catalizador por etapas, control de pH, modificación de amina y similares. Generalmente, se hacen reaccionar urea y formaldehído en una proporción molar de formaldehído con respecto a urea dentro del intervalo de 1,1:1 a 4:1, y de manera más frecuente en una proporción molar de F:U de entre 2,1:1 a 3,2:1. Generalmente, la resina de UF es altamente apta para dilución en agua, si no soluble en agua.

Muchas resinas de urea-formaldehído termoestables en la práctica de la presente invención se encuentran disponibles a nivel comercial.

Las resinas de UF para la aplicación de mallas de vidrio están comercialmente disponibles, por ejemplo, de Georgia Pacific Resins, Inc., Atlanta, Ga, Hexion Specialty Chemicals, Inc. Columbus, Ohio, Dynea USA, Springfield, Oregon y Nestle Resins Corp., Springfield, Oregon, y se pueden usar para mallas de fibra de vidrio. Estas resinas se preparan de acuerdo con las consideraciones anteriores y contienen grupos metilol reactivos que tras el curado forman metileno u otros enlaces. Dichos aductos que contienen metilol pueden incluir N,N'-dimetilol, dihidroximetiloletileno; N,N'-bis(metoximetil), N,N'-dimetilolpropileno; 5,5-dimetil-N,N'-dimetiloletileno; N,N'-dimetiloletileno; y similares.

Generalmente, las resinas de urea-formaldehído útiles en la práctica de la invención contienen de 45 a 70 %, y preferentemente, de 55 a 65 % de no volátiles, generalmente tienen una viscosidad de 50 a 600 cps, preferentemente de 150 a 400 cps, normalmente exhiben un pH de 7,0 a 9,0, preferentemente de 7,5 a 8,5, y con frecuencia tiene un nivel de formaldehído libre de no más que 3,0 %, y una aptitud de dilución en agua de 1:1 a 100:1, preferentemente de 5:1 y por encima.

Se puede preparar la resina de UF a partir de monómeros de urea y formaldehído, o de pre-condensador de UF, de maneras bien conocidas por los expertos en la técnica. La preparación de resinas se divulga, por ejemplo, en el documento US 6.642.299.

Normalmente, se añaden polialquilenpoliaminas tales como trietilen tetramina, tetraetilenpentamina así como hidróxido de amonio a las resinas de UF durante su fabricación para proporcionar las características de carga, y para moderar la posterior tasa de curado de la resina. La cantidad de polialquilenpoliaminas usada en la fabricación de la resina de UF generalmente varía de 0 a 3 % y preferentemente de 0,002 a 1 % por ciento en peso de la resina de UF. La cantidad de amoníaco usada en la fabricación de la resina de UF generalmente varía de 0 % a 20 %, y preferentemente de 3 a 12 %, de amoníaco Baume 26 basado en el peso de la resina de UF. Una clase de dichas resinas de UF útil en la presente invención se describe, por ejemplo, en el documento US 5.362.842.

La proporción molar de formaldehído con respecto a urea en las resinas de UF apropiadas para su uso en la invención puede variar en un intervalo amplio tal como desde 1,4 hasta 3,0, y normalmente desde 1,4 a 2,4.

Las resinas de UF, así como las resinas de UF modificadas usadas en la invención, normalmente tienen un pH desde 7 hasta 8,5, una viscosidad de Brookfield desde 50 a 500 cps, y contenido de formaldehído libre de 0 a 3 %, preferentemente de 0,1 a 0,5 %, un contenido de sustancias no volátiles de 45 % a 65 % o 70 %, y una aptitud de dilución en agua de 1:1 a 100:1, preferentemente de 10:1 a 50:1. Una resina de UF modificada típica, utilizada en las composiciones de aglutinante de la invención, tiene un contenido de sustancias no volátiles de 60 %, un pH de 8 y una viscosidad de Brookfield (Brookfield LVF#2/60 rpm, a 25 °C) de 300 cps.

Normalmente, la parte de resina de UF es una resina de urea-formaldehído completamente modificada (UF) o una resina de UF modificada por medio de la adición de un número de sustancias químicas plastificantes conocidas, monómeros, o co-polímeros, como se conoce de forma convencional en la técnica. Estos modificadores pueden incluir uno o más de los siguientes o materiales similares: amoníaco, aminas, poliaminas, amidas, poliamidas, glicoles, alcoholes de azúcar, ácidos carboxílicos, policarboxílicos y similares. Por ejemplo, estos modificadores de resina pueden estar seleccionados entre el grupo de amoníaco, alcanolaminas, o poliaminas, tales como diamina de alquilo primaria, por ejemplo, etilendiamina (EDA). También se pueden incorporar modificadores adicionales, tales como melamina, ureas de etileno, y aminas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo, dicianodiamina, en las resinas de UF usadas en la invención. Con frecuencia, las concentraciones de estos modificadores en la mezcla de reacción varían de 0,05 a 20,0 % en peso de los sólidos de resina de UF. Estos tipos de modificadores favorecen la resistencia frente a la hidrólisis, la flexibilidad del polímero y las bajas emisiones de formaldehído en la resina curada. También se pueden usar adiciones de urea con fines de neutralización del formaldehído o como diluyente.

#### **Polímeros adicionales opcionales**

Si se desea, además del poliéster y UF, puede estar presente una resina adicional. Esta resina adicional es al menos un miembro del grupo que consiste en polímero acrílico, caucho de butadieno y estireno (SBR), anhídrido maleico y estireno (SMA) y dispersión de poliuretano (PUD).

Materiales acrílicos incluyen, por ejemplo, emulsión, geles solubles en agua, solubles en álcalis y susceptibles de hinchamiento en agua, basados en homopolímeros y copolímeros.

Se pueden preparar polímeros acrílicos a partir de un acrilato y/o ácido acrílico. Los constituyentes del polímero se disuelven en una disolución apropiada tal como una disolución acuosa de hidróxido de sodio, hidróxido de amonio, hidróxido de potasio o sus combinaciones. Normalmente, se disuelve 1-5 % de los constituyentes poliméricos en la disolución acuosa. Se calienta la disolución, generalmente hasta 70 °C a 90 °C y se mantiene hasta que todo el polímero se encuentra en la disolución. Posteriormente, se añade la disolución a una resina de urea-formaldehído.

Alternativamente, se almacena el polímero acrílico y posteriormente se combina con una resina de urea-formaldehído. Se puede usar cualquier ácido acrílico apropiado o acrilato tal como metacrilato de metilo, acrilato de butilo o metacrilato. Preferentemente, el acrilato es metacrilato de metilo (MMA).

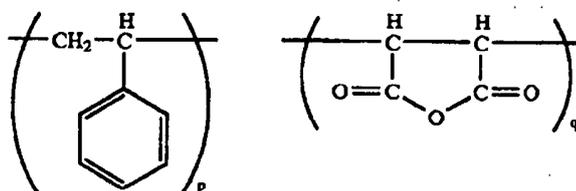
Opcionalmente, se modifica el polímero acrílico en 0,1 % a 5 % de su peso de monómero de tipo acrilamida. El material de acrilamida se puede usar de forma individual o en forma de sus mezclas, por ejemplo se puede usar acrilamida y N-metilolacrilamida. También pueden estar presentes pequeñas cantidades de otros monómeros, tales como ácidos carboxílicos, por ejemplo ácido metacrílico, fumárico o itacónico, si se desea, en el polímero.

El componente polimérico de látex de estireno-butadieno de la composición de aglutinante puede contener de manera apropiada de 10 % a 90 % en peso de estireno y de 90 % a 10 % en peso de butadieno.

Opcionalmente, el polímero de látex de estireno-butadieno está modificado por un 0,1 % a 5 % de su peso de monómero de tipo acrilamida. Se puede usar el material de acrilamida de forma individual o como sus mezclas, por ejemplo, se puede usar acrilamida y N-metilolacrilamida. Pequeñas cantidades de otros monómeros, tales como ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácido metacrílico, fumárico o itacónico, también pueden estar presentes, si se desea, en el polímero.

Normalmente, se usa de 30 % a 70 % de estireno y de 70 % a 30 % de butadieno; de manera óptima la proporción es de 40 % de estireno a 60 % de butadieno.

Los copolímeros de SMA normales para su uso en la presente invención se describen en el documento US 5.914.365 en la columna 5, renglón 29, hasta la columna 6, renglón 10. Dichas resinas están formadas por unidades monoméricas alternantes de estireno y anhídrido maleico, dispuestas de forma aleatoria, alternantes o en forma de bloques. Por ejemplo, los copolímeros de SMA apropiados puede tener la siguiente fórmula generalizada en la forma no neutralizada:



en la que  $p$  y  $q$  son números positivos en una proporción ( $p:q$ ) que puede variar desde 0,5:1,0 hasta 5:1. Los copolímeros de anhídrido maleico-estireno modificados, tales como los copolímeros que están parcialmente esterificados o los copolímeros que contienen grupos sulfonato sobre el anillo bencénico, también se pueden usar de acuerdo con la presente invención.

Normalmente, los copolímeros apropiados de estireno-anhídrido maleico para la práctica de la presente invención tienen un peso molecular medio expresado en peso de 1.000 a 500.000. Dichos copolímeros no neutralizados de estireno-anhídrido maleico (SMA), usados de acuerdo con la presente invención, son inicialmente solubles en agua, no obstante tras una duración suficiente de neutralización usando una sustancia alcalina, tal como un hidróxido, tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, hidróxido de litio, o hidróxido de cesio; un carbonato, tal como carbonato de sodio, carbonato de potasio o carbonato de cesio; amoníaco o una amina, los copolímeros de estireno-anhídrido maleico se vuelven solubles en agua. Se puede usar cualquier compuesto de metal alcalino fuertemente básico para neutralizar SMA, tal como hidróxido de amonio, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de litio, hidróxido de cesio, carbonato de amonio, carbonato de potasio y/o carbonato de sodio.

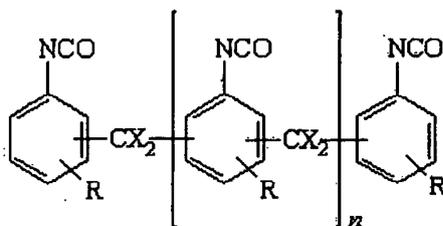
Generalmente, resulta deseable usar el agente de neutralización en una cantidad suficiente para neutralizar el 100 % en moles del copolímero de SMA, en la práctica de la invención únicamente es necesario neutralizar el SMA de manera suficiente para obtener solubilidad en agua. El nivel de adición de cualquier agente de neutralización particular para obtener el grado deseado de solubilidad en agua se conoce bien por parte del experto normal en la técnica.

Las resinas de poliuretano se preparan por medio de mezcla de un componente de poliisocianato, un componente de polihidroxi y un catalizador. Uretanos normales se describen en el documento US 5.733.952 de Geoffrey y en el documento US 2005 0191922 de Xing et al.. El uretano puede comprender, pero sin limitarse a, al menos un

miembro de un poliuretano alifático, un poliuretano aromático o un poliuretano híbrido. Si se desea, se pueden usar poliuretanos que no experimenten reticulación con poliésteres empleados en la presente invención. No se emplean poliuretanos que experimenten reticulación con poliésteres empleados en la presente invención.

Normalmente, el componente de polihidroxi es un componente fenólico de polihidroxi disuelto en un disolvente. Generalmente, los disolventes son mezclas de hidrocarburos y disolventes orgánicos polares tales como ésteres orgánicos. Disolventes de hidrocarburo a modo de ejemplo incluyen hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, etil benceno, mezclas de hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición, naftas pesadas y similares. Generalmente, el componente de polihidroxi es una resina de resol fenólica o resina de resol con modificación alcoxi como se ha descrito anteriormente.

El componente de isocianato puede variar ampliamente y tiene una funcionalidad de 2 o más. Según se define en la presente memoria, poliisocianatos incluyen isocianatos que tienen dicha funcionalidad de 2 ó más, por ejemplo, diisocianatos, triisocianatos, etc. Isocianatos útiles a modo de ejemplo son poliisocianatos orgánicos tales como tolieno-2,4-diisocianato, tolieno-2,6-diisocianato y sus mezclas, en particular sus mezclas brutas que no están comercialmente disponibles. Otros poliisocianatos típicos incluyen metilen-bis-(4-fenil isocianato), diisocianato de n-hexilo, naftaleno-1,5-diisocianato, ciclopenteno-1,3-diisocianato, diisocianato de p-fenileno, tolieno-2,4,6-triisocianato y trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato. Se proporcionan isocianatos superiores por medio de los productos de reacción líquidos de (1) diisocianatos y (2) polioles o poliaminas y similares. Además, se pueden emplear isotiocianatos y mezclas de isocianatos. También se contemplan los múltiples poliisocianatos brutos o con impurezas que se encuentran comercialmente disponibles. Se prefieren especialmente para su uso en la invención los poli(poliisocianatos de arilo) que tienen la fórmula general:



en la que R está seleccionada entre el grupo que consiste en hidrógeno, cloro, bromo y grupos alquilo que tienen de 1 a 5 átomos de carbono; X está seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono y fenilo; y n tiene un valor medio de generalmente 0 a 3. El poliisocianato preferido puede variar con el sistema particular en el que se emplee el aglutinante.

En la práctica de la presente invención con uretanos, se pueden emplear agentes de acoplamiento. Dichos agentes de acoplamiento incluyen, por ejemplo, organo silanos que son agentes de acoplamiento conocidos. El uso de dichos materiales puede mejorar la adhesión entre el aglutinante y el sustrato. Ejemplos de agentes de acoplamiento útiles de este tipo incluyen amino silanos, epoxi silanos, mercapto silanos, hidroxil silanos y ureido silanos.

El isocianato anteriormente descrito y/o las composiciones de epoxi descritas a continuación se someten a curado por medio de un catalizador apropiado. Generalmente, el catalizador empleado es un catalizador volátil o un catalizador líquido. Al menos se emplea suficiente catalizador para provocar la reacción sustancialmente completa del componente de resina fenólica de polihidroxi y el componente de isocianato y/o someter a curado el epoxi.

Catalizadores de curado preferidos a modo de ejemplo son catalizadores volátiles básicos, por ejemplo, gases de amina terciaria, que se hacen pasar a través de una masa de partículas gruesas que se forman o se revisten, con un portador inerte tal como aire o dióxido de carbono. Catalizadores de amina terciaria volátil a modo de ejemplo que son el resultado de un curado rápido a temperatura ambiente que se pueden emplear en la práctica de la presente invención incluyen trimetil amina, trietilamina y dimetiletetilamina y similares.

Aminas terciarias líquidas a modo de ejemplo que son de naturaleza básica incluyen las que tienen un valor de  $pK_b$  dentro del intervalo de 4 a 11. El valor de  $pK_b$  es el logaritmo negativo de la constante de disociación de la base y es una medida bien conocida de la basicidad del material básico. Cuanto más elevado es el número, más débil es la base. Las bases que se encuentran dentro del mencionado intervalo son generalmente compuestos orgánicos que contienen uno o más átomos de nitrógeno. Entre dichos materiales, se prefieren compuestos heterocíclicos que contienen al menos un átomo de nitrógeno en la estructura de anillo. Ejemplos específicos de bases que tienen un valor de  $pK_b$  dentro del intervalo mencionado incluyen 4-alquil-piridinas en las que el grupo alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono, isoquinolina, arilpiridinas, tal como fenil piridina, acridina, 2-metoxipiridina, piridazinas, 3-cloropiridina y quinolina, N-metilimidazol, N-vinilimidazol, 4,4-dipiridina, fenilpropilpiridina, 1-metilbencimidazol y 1,4-tiazina. Catalizadores preferidos apropiados adicionales a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, catalizadores de amina terciaria tales como N,N-dimetilbencilamina, trietilamina, tribencilamina, N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, N,N-dimetiletanolamina y trietanolamina. Se entiende que se pueden utilizar diversos compuestos

orgánicos metálicos solos como catalizadores o en combinación con el catalizador previamente mencionado. Ejemplos de compuestos orgánicos metálicos útiles que se pueden emplear como materiales catalíticos añadidos son nafenato de cobalto, octato de cobalto, dilaurato de dibutilestaño, octato estannoso y nafenato de plomo y similares. Cuando se usa en combinaciones, dichos materiales catalíticos, que son los compuestos orgánicos metálicos y los catalizadores de amina, se pueden emplear en todas las proporciones unos con respecto a otros.

Los catalizadores de amina líquidos, si se desea, se pueden disolver en disolventes apropiados tales como, por ejemplo, los disolventes de hidrocarburos mencionados anteriormente. Generalmente, los catalizadores de amina líquidos se emplean en un intervalo de 0,5 % a 15 % en peso, basados en el peso del componente de resina fenólica presente en una composición de acuerdo con la invención.

Se puede controlar el tiempo de curado variando la cantidad de catalizador líquido añadido. En general, a medida que aumenta la cantidad de catalizador, el tiempo de curado disminuye. Además, el curado tiene lugar a temperatura ambiente sin necesidad de someter las composiciones a calor, o formación de gas o similares.

De igual forma, normalmente los aglutinantes de uretano tienen una exoterma de curado que aumenta su temperatura durante el curado. Esta temperatura elevada aumenta la velocidad de curado. Si se desea curado adicional, se puede añadir una pequeña cantidad (menos de 3 % en peso) de catalizador caliente o agente de endurecimiento durante la mezcla.

En una realización de la presente invención, el modificador de poliuretano puede ser un derivado de poliuretano. El modificador de poliuretano puede proceder, por ejemplo, de un isocianato aromático, un isocianato alifático o un precursor que tiene funcionalidad acrílica. Ejemplos representativos de poliuretanos aromáticos incluyen los derivados de diisocianato de tolueno o bis(4-isocianatofenil)metano. Ejemplos de poliuretanos clasificados generalmente como tipos alifáticos incluyen los derivados de diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, bis(4-isocianatociclohexil)metano; tipos aromáticos incluyen los derivados de diisocianato de tetrametil-m-xilideno e isocianato de isopropenildimetilbencilo. Poliuretanos derivados de poliéster basado en diol o polioliol e isocianatos aromáticos se denominan de forma general como poliuretanos aromáticos basados en poliéster, mientras que los derivados de un poliéter basado en diol o polioliol y un isocianato alifático se denominan como poliuretano alifáticos basados en poliéter.

Como resultará evidente para el experto en la técnica, el modificador de poliuretano puede estar comercialmente disponible. Sancure RTM 898, 20023, 2725 y 2720 son ejemplos de poliuretanos alifáticos, proporcionados comercialmente por Lubrizol, Wickliffe, Ohio. Hauthane L-2020 es un ejemplo de un poliuretano aromático, suministrado comercialmente por Hauthaway, Lynn, MA. Otros modificadores de poliuretano comerciales y no disponibles comercialmente se consideran dentro del alcance y espíritu de la presente invención.

En una realización de la presente invención, el modificador de uretano tiene una viscosidad de Brookfield dentro del intervalo de 100 cps a 300 cps, y una densidad específica dentro del intervalo de 1,02 a 1,06. Otros intervalos de viscosidad y densidad específica del modificador de uretano se consideran dentro del alcance y espíritu de la presente invención.

En una realización de la presente invención, se puede emplear ácido maleico con el modificador de uretano y puede activar el curado. El ácido maleico puede comprender una concentración de hasta 15 % en peso de ácido maleico con respecto al modificador de uretano.

#### **Formación del sistema de aglutinante**

Se mezclan la poli(resina de éster) apta para dispersión en agua y la resina UF apta para dispersión en agua en condiciones ambientales. Preferentemente, se diluyen con agua hasta la viscosidad de aplicación deseada o sólidos de aplicación en el sitio de fabricación del aglutinante o en el sitio de formación de la malla.

Normalmente, el aglutinante contiene de 0,05 a 50 % en peso de poliéster soluble en agua, preferentemente de 0,05 a 25 % en peso de poliéster soluble en agua, más preferentemente de 5 a 20 % en peso de poliéster soluble en agua, y del modo más preferido de 8 a 12 % en peso de poliéster soluble en agua, basado en el peso de resina de UF.

No obstante, los intervalos típicos de poliéster con respecto a las resinas varían de acuerdo con el uso final. Por ejemplo, 1-20 % de poliéster basado en el peso de resina de UF cuando se usa como aglutinante para malla de vidrio, 1-20 % de poliéster basado en el peso de resina de UF cuando se usa como aglutinante para abrasivos revestidos, o 50-90 % de poliéster basado en el peso de resina de UF cuando se usa como aglutinante para malla compuesta.

Se puede preparar la mezcla acuosa por medio de mezcla de agua, poliéster apto para dispersión en agua y polímero adicional apto para dispersión en agua, por ejemplo, una resina de urea-formaldehído, usando técnicas convencionales de mezcla o agitación para proporcionar una disolución homogénea. El aglutinante resultante es una mezcla de poli(resina de éster) apta para dispersión en agua con separación de fases que no han reaccionado y el

polímero adicional apto para dispersión en agua.

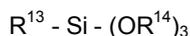
La mezcla acuosa puede contener, además, aditivos convencionales.

Con el fin de garantizar la estabilidad de almacenamiento de la composición de aglutinante modificada y el rendimiento apropiado durante el uso de la composición de aglutinante, es importante que el pH de la mezcla acuosa de los componentes de UF y aducto se encuentre dentro del intervalo de 6 a 9, y más preferentemente entre 7 y 8,5. Un pH demasiado bajo provoca el curado prematuro de la resina de UF y la incompatibilidad de los constituyentes; un pH demasiado elevado retarda el curado de la composición tras el calentamiento durante el uso.

Se usan aditivos para casos especiales con requisitos especiales. El sistema de aglutinante de la invención puede incluir una amplia variedad de materiales de aditivo. El revestimiento puede incluir también uno o más de otros aditivos tales como, por ejemplo, materiales de relleno, coadyuvantes anti-migración, agentes de curado, neutralizadores, coalescentes, agentes humectantes, biocidas, plastificantes, agentes anti-formación de espuma, colorantes, ceras, anti-oxidantes, un agente de acoplamiento (tal como un silano o un organosilano) para favorecer la adhesión del revestimiento al sustrato, un lubricante de silicona, colorantes, pigmentos, modificadores de flujo tal como agentes de control de flujo y mejoradores de flujo), refuerzos (tales como fibras) y/o agentes anti-estáticos. Otros aditivos incluyen aditivos resistentes a la humedad o aditivos de resistencia en caliente.

Aunque no se necesita un tensioactivo para la estabilización de la dispersión acuosa de la presente invención, el uso de un tensioactivo o una combinación de tensioactivos no queda excluido. Un listado de tensioactivos, incluyendo las aplicaciones sugeridas, está disponible en el tratado: McCutcheon's Emulsifiers & Detergents, Edición de Norte América y Edición Internacional, MC Publishing Co., Glen Rock, N.J., 1993. Los sulfopoliésteres de la presente invención sirven como agentes de estabilización satisfactorios para la preparación de polímeros apropiados de la presente invención. Los tensioactivos pueden ser aniónicos, no iónicos, catiónicos, anfóteros o sus mezclas. Diversos tensioactivos también operan como agentes de control de flujo. Los aditivos pueden añadirse en combinación o de forma individual.

Se pueden emplear los silanos organofuncionales como agentes de acoplamiento para mejorar la adhesión orgánica-inorgánica de la interfaz. Estos silanos organofuncionales se caracterizan por la siguiente fórmula:



en la que  $R^{13}$  representa una función orgánica reactiva y  $OR^{14}$  representa un grupo alcoxi fácilmente lábil tal como  $OCH_3$  o  $OC_2H_5$ . Particularmente útiles para el acoplamiento de resinas fenólicas o de furano a sílice son los silanos funcionales de los cuales Union Carbide A1100 (gamma aminopropiltietoxisilano), comercialmente disponible en Union Carbide, Bound Brook, NJ, constituye un ejemplo. El silano se puede pre-mezclar con la resina o se puede añadir al mezclador por separado.

#### Formación de aislamiento de fibra de vidrio

En una realización típica para la preparación de aislamiento de fibra de vidrio, se lleva a cabo el siguiente procedimiento. Se funde el vidrio y se procesa en un disco que gira rápidamente donde se extraen filamentos a partir de una hilera con fuerza centrífuga. En este momento, se pulveriza el aglutinante a una concentración de 10 a 20 %, por ejemplo, 13 % en sólidos. La vaporización del agua enfría el vidrio y cae sobre una cinta transportadora de tipo cadena en la que se acumula con vidrio procedente de otras cintas transportadoras. Una vez acumulado, el vidrio viaja a través de un horno en el que se somete a termoestabilización el aglutinante de resina. Se corta el vidrio que sale del horno al tamaño deseado de forma que se pueda colocar en una pared de entramado y se envasan varias piezas por medio de combinación en un haz, sometiendo el haz a compresión y enrollándolo. El aglutinante debe ser capaz de permitir que las mallas de vidrio se recuperen una vez que se han desenrollado. Este aglutinante apto para curado de la presente invención satisface este requisito. Cuando se almacenan los haces de fibra de vidrio de la presente invención en almacenes húmedos y cálidos, el producto que contiene el aglutinante apto para curado de la invención muestra una buena recuperación una vez que ha sido desenrollado. Normalmente, es necesario una buena recuperación para un buen valor de aislamiento.

#### Formación de mallas compuestas, especiales para cubiertas de tejado

Cuando se fabrican mallas de refuerzo, la malla resultante exhibe un elevado grado de integridad, que es un equilibrio de resistencia frente a la tracción y flexibilidad. El uso final o el posterior procesado de cualquier malla determina los objetivos de resistencia del producto, tanto si el objetivo es una resistencia frente a la tracción más elevada, flexibilidad como si se desea un equilibrio de propiedades. Normalmente, la resistencia frente a la tracción de la malla de los bienes en forma de capas se confirma por medio de un dispositivo de ensayo de tracción, tal como el producido por Instron Corp. o Thwing-Albert. Se mide la flexibilidad de la malla por diversos medios tales como Tenacidad de Taber, o % de Estiramiento (estiramiento de la muestra durante el ensayo de tracción). Dichas mallas incluyen las que son útiles en, pero sin limitarse a, aplicaciones tales como cubiertas para tejados, construcción, fabricación de herramientas, filtración, ingeniería civil o aplicaciones para automoción.

Mientras que se muchas aplicaciones usan comúnmente fibra de vidrio, se puede emplear cualquier número de fibras inorgánicas u orgánicas. Las fibras usadas incluyen, pero sin limitarse a, vidrio, celulosa, poliéster, polietileno, poliimida, aramida, nailon, rayón, carbono, algodón, etc. Con frecuencia, la selección de fibras se basa en el medio de exposición de producto de la aplicación final. Ejemplos de diversos medios posibles de uso son temperatura elevada, humedad elevada, corrosión, aplicaciones interiores-exteriores, etc.

Las fibras se pueden bien cortar en hebras o de forma continua. Las fibras continuas se pueden someter a extrusión a partir de manguitos en el punto de fabricación de la malla o alimentación al sistema a partir de bobinas, y algunas aplicaciones usan ambos de forma simultánea. En el caso de las fibras de vidrio, se pueden fijar o no (no tratadas). Las fibras fijadas se tratan químicamente, o se fijan, con una pluralidad de agentes encolantes para proporcionar la oportunidad de un procesado inicial mejorado, resistencia de unión de las mallas curadas, con el fin de contribuir al procesado posterior, o para modificar la flexibilidad o la resistencia del producto final. Se pueden formar dichas mallas por medio de procesos de "colocación en húmedo" o "colocación en seco". Estos procesos usan bien fibras cortadas o bien fibras continuas (o ambas).

Se hace referencia a las fibras de hebras cortadas comúnmente con longitudes de 0,5 a 3,5 cm (de 0,25 pulgadas a 1,25 pulgadas) así como diámetros de 5 a 16 micrómetros (de 0,2 a 0,6 milésimas de pulgada) comúnmente con las designaciones alfa de "D" a "M". También se puede emplear una mezcla de diversas fibras como en el caso de las mallas compuestas, tales como fibras de vidrio y poliéster en algunas mallas especiales. Las fibras que no son de vidrio, tal como las poli(fibras de éster), puede tener otras designaciones de aspecto para la longitud y diámetro tal como denier (diámetro). Además, las mallas compuestas especiales pueden incluir lo que se consideran microfibras, tales como las fibras con diámetro sub-micrónico.

Las mallas compuestas o especiales de fibra de vidrio se puede fabricar comercialmente por medio de un "proceso de colocación en húmedo", cuyas descripciones se pueden encontrar, por ejemplo en los documentos US 2.906.660, 3.012.929, 3.050.427, 3.103.461, 3.228.825, 3.760.458; 3.766.003, 3.838.995 y 3.905.067 y 5.804.254. Usos típicos de mallas de fibra de vidrio se divulgan en el documento US 5.698.302 de Brandon et al. (lámina de chapa de revestimiento), el documento US 5.698.304 de Brandon et al. (lámina de chapa de revestimiento) y el documento US 5.772.846 de Jaffee (chapa de revestimiento para tableros).

En el sistema de "colocación en húmedo", se introducen las fibras de hebras cortadas en una suspensión de pulpa acuosa como haces de fibras. Normalmente, los haces de fibras contienen 7.000-8.000 filamentos mientras que los haces de fibras alternativos pueden diferir ampliamente en cuanto a la cuenta y se conocen en la técnica. La suspensión de pulpa utiliza diversas sustancias químicas de formación de pulpa para crear la dispersión de fibras. En los procesos de formación de pulpa, se emplean normalmente espesantes, tensioactivos, des-espumantes y biocidas. Los espesantes típicos son, pero sin limitarse a, poli(acrilamida (tal como MAGNAFLOC 835A, comercialmente disponible en Cytec, West Paterson, NJ) o hidroxietilcelulosa (tal como la de calidades bajo el nombre comercial de Natrasol). Normalmente, se usan espesantes junto con varios tensioactivos para lograr la dispersión de las fibras. La dispersión también se puede obtener sin espesante, en algunos casos, usando retención de aire por medio de dosificación única de tensioactivo. Normalmente, se requiere una dispersión para completar la separación de fibras con el fin de lograr las propiedades finales de resistencia y flexibilidad del producto deseado.

En la formación de la malla por medio del proceso de "colocación en húmedo", se recogen las fibras sobre una pantalla de alambre en la sección de formación de la máquina, normalmente por medio de zonas de vacío seccionadas. Se forma una malla de fibra húmeda y se retira el exceso de agua por medio de vacío adicional de la manera común. La malla se transfiere a un alambre con aplicador en la que la retirada de humedad por vacío adicional prepara la malla para la saturación del aglutinante. Generalmente, se logra la saturación del aglutinante por medio de un dispositivo de revestimiento de cortina u otro diseño de aplicación conocido en la técnica. La malla está saturada en exceso de disolución de aglutinante para garantizar el revestimiento completo de las fibras y la retirada del aglutinante en exceso a vacío.

La cantidad de composición de aglutinante de la invención aplicada a la malla de fibra de vidrio es una cantidad suficiente para lograr el equilibrio deseado de resistencia y flexibilidad del producto final curado. La cantidad de aglutinante retenido, con frecuencia denominada como LOI (Pérdida Tras Ignición), es el % de aglutinante orgánico en peso determinado por medio de combustión a ~ 600 °C. El LOI puede variar en un intervalo amplio tal como cargas dentro del intervalo de 3 % a 45 %, y preferentemente de 10 % a 40 % basado en el peso seco de la malla unida.

Posteriormente se seca la malla tratada con aglutinante y preferentemente se somete la composición de aglutinante a curado en un horno a temperaturas elevadas de al menos 200 °C. Normalmente, los aglutinantes de Látex/UF de convención en proporciones de mezcla de 90/10 se someten a curado térmico y se secan a una temperatura de 200 a 250 °C al tiempo que los aglutinantes acrílicos y de látex (que se aproximan a 100 % de la mezcla de aglutinante) se someten a curado a temperaturas más bajas conocidas en la técnica. Preferentemente, se obtiene un elevado grado de curado de aglutinante de malla (~ 70 % de retención de tracción en húmedo tras 10 minutos de inmersión en húmedo a 82,2 °C (180 °F)) para retener la resistencia requerida por la malla y las características de procesado con el tiempo. El grado de curado de aglutinante de malla y la resistencia en húmedo a la degradación normalmente

se escogen para lograr una resistencia de malla final, propiedades de revestimiento de asfalto y propiedades de manipulación/instalación según se desee, con el fin de lograr patrones de industria para una malla especial particular. Las propiedades deseadas de resistencia frente a la humedad pueden variar dependiendo del uso pretendido de la malla.

- 5 Se pueden fabricar mallas compuestas, de especialidad o de fibra de vidrio por vía comercial por medio de un "proceso de colocación en seco". Los procesos de colocación en seco incluyen la unión por hilado, electro-hilado, procesos de hilado de islas en el mar, películas fibriladas, soplado en masa fundida y otros procesos de colocación en seco conocidos por el experto en la técnica. Un proceso de colocación en seco a modo de ejemplo comienza con fibras cortas, que se pueden separar por medio de cardado para dar lugar a fibras individuales y posteriormente se colocan juntas hasta un espesor deseado por medio de un proceso aerodinámico o hidrodinámico para formar una lámina de fibra no ligada. Posteriormente, se someten las fibras no ligadas a chorros hidráulicos por un lado para fibrilar y por otro para hidro-enredar las fibras. Se puede llevar a cabo un proceso similar en determinadas películas plásticas que cuando se exponen posteriormente a chorros de agua a presión elevada, se convierten en redes de fibras fibriladas.
- 10
- 15 En la formación de malla de "proceso seco", se logra el hidro-enredado de las fibras y la orientación deseada de fibras por medio de extrusión en manguito a partir de una masa fundida de vidrio o química alternativa, tal como un poliéster. Se puede aumentar la sección de conformación con fibras alternas pre-conformadas extraídas a partir de bobinas o rollos, tal como cañamazo de malla, conocido en la técnica. Se pueden conformar en seco diversas construcciones de mallas compuestas, de especialidad o de vidrio, incluyendo construcciones laminadas compuestas de paso individual.
- 20

Normalmente, se logra la aplicación de aglutinante a la malla conformada por medio de saturación de la malla conformada por medio de un dispositivo de revestimiento de cortina, pulverización o recipiente de inmersión. La aplicación de aglutinante de "proceso seco" refleja esencialmente la "colocación en húmedo", previamente descrita.

- 25 Posteriormente, se seca la malla tratada con aglutinante y preferentemente se somete a curado la composición de aglutinante en un horno a temperaturas elevadas de al menos 200 °C. El curado de la malla tratada con aglutinante de "proceso seco" también se parece mucho a la malla de "colocación en húmedo" previamente descrita.

#### **Conformación de artículo abrasivo revestido**

- 30 Generalmente, los artículos abrasivos revestidos contienen un material abrasivo, normalmente en forma de granos abrasivos, unido a un relleno por medio de una o más capas adhesivas. Normalmente, dichos artículos adoptan la forma de láminas, discos, cintas, bandas y similares, que se pueden adaptar para su montaje sobre capas, ruedas o tambores. Se pueden usar los artículos abrasivos para lijar, moler o pulir diversas superficies de, por ejemplo, acero y otros metales, madera, laminados de tipo madera, plástico, fibra de vidrio, cuero o materiales cerámicos.

- 35 Los rellenos usados en los artículos abrasivos revestidos están normalmente hechos de papel, materiales poliméricos, tela, fibra vulcanizada o combinaciones de estos materiales. Un tipo normal de sistema de enlace incluye un revestimiento modelo, un revestimiento dimensionado y opcionalmente un revestimiento super-dimensionado. Normalmente, el revestimiento modelo incluye un aglutinante polimérico resiliente tenaz que provoca la adhesión de las partículas abrasivas al relleno. El revestimiento dimensionado, que normalmente también incluye un aglutinante polimérico resiliente tenaz que puede ser igual o diferente del aglutinante de revestimiento modelo, se aplica sobre el revestimiento modelo y las partículas abrasivas para reforzar más las partículas. El revestimiento super-dimensionado, que incluye uno o más ingredientes anti-carga o quizás coadyuvantes de molienda, se puede aplicar posteriormente sobre el revestimiento dimensionado si se desea.
- 40

En un proceso de fabricación típico, se prepara el artículo abrasivo revestido en una forma de retícula continua y posteriormente se convierte en la construcción deseada, tal como una lámina, disco, cinta o similar.

- 45 El aglutinante puede estar presente como revestimiento modelo, revestimiento dimensionado y/o revestimiento super-dimensionado. Preferentemente, el aglutinante se usa como revestimiento dimensionado. El aglutinante se puede revestir por medio de cualesquiera técnicas convencionales conocidas en la técnica. Generalmente, el aglutinante se somete a curado a una temperatura dentro del intervalo de 75 a 140 °C. El curado a baja temperatura se puede llevar a efecto a una temperatura de 80 a 90 °C durante 20 a 40 minutos. Alternativamente, se pueden emplear temperaturas más elevadas (por ejemplo, de 115 a 125 °C) durante períodos de tiempo de curado más cortos (por ejemplo, menores de 10 minutos). Normalmente, se someten planchas de resina a pre-secado a temperaturas más bajas (por ejemplo, 50 °C) antes del curado.
- 50

- 55 Cuando se usa como revestimiento de super-dimensionado, la formulación de aglutinante puede comprender agentes anti-carga, materiales de relleno, agentes anti-estáticos, lubricantes, coadyuvantes de molienda, etc. Ejemplos de dichos aditivos incluyen sales y jabones de ácidos grasos tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido aráquico y ácido behénico, sales de estearato, en particular estearato de calcio, cinc y litio, compuestos fluorados, por ejemplo, un compuesto fluoroquímico seleccionado entre compuestos que comprenden un grupo alifático fluorado unido a un grupo polar o resto y compuestos que tienen un peso

molecular de al menos 750 y que comprenden una cadena principal polimérica no fluorada que tiene una pluralidad de grupos alifáticos fluorados colgantes que comprenden la parte más elevada de (a) un mínimo de tres enlaces C-F o (b) en los que 25 % de los enlaces C-H se han sustituido por enlaces C-F de manera que los compuestos fluoroquímicos comprenden al menos 15 % en peso de flúor, fluoroborato de potasio, fluorosilicato de sodio, fluoruro de potasio, sulfuro de hierro, fosfato de potasio, disulfuro de molibdeno e hidrogeno fosfato de calcio y el componente anti-carga descrito en el documento US 5.704.952 (Law et al.) incorporado por referencia en la presente memoria.

El sustrato de relleno usado en los artículos abrasivos revestidos puede estar seleccionado entre cualquiera de una amplia variedad de materiales incluyendo papel, materiales poliméricos, tela y sus combinaciones.

Los artículos abrasivos pueden contener un 100 % de una composición mineral de granos abrasivos individuales. Alternativamente, el artículo abrasivo puede comprender una mezcla de diferentes composiciones minerales de granos abrasivos. El mineral se puede revestir con mezclas de 1 % a 99 %, preferentemente de 50 a 95 %, para formar una construcción de revestimiento ya sea abierta o cerrada. Granos abrasivos convencionales útiles incluyen óxido de aluminio condensado, óxido de aluminio tratado con calor, óxido de aluminio condensado blanco, sílice, carburo de silicio, diboruro de titanio, carburo de boro, carburo de tungsteno, carburo de titanio, diamante, nitruro de boro cúbico, granate, circonia y alúmina condensadas, granos abrasivos de sol gel y similares. Se pueden encontrar granos abrasivos de sol gel en los documentos US 4.314.827 (Leitheiser, et al.); US 4.623.364 (Cottringer, et al.); US 4.744.802 (Schwabel); US 4.770.671 (Monroe, et al.) y US 4.881.951 (Wood, et al.). Los granos abrasivos de diamante y nitruro de boro cúbico pueden ser monocristalinos o policristalinos. El tamaño de partícula de estos granos abrasivos convencionales puede variar de 0,01 a 1500 micrómetros, normalmente entre 1 y 1000 micrómetros. Los granos abrasivos pueden también contener un revestimiento orgánico o inorgánico. Dichos revestimientos superficiales se describen, por ejemplo, en los documentos US 5.011.508 (Wald, et al.); US 1.910.444 (Nicholson); US 3.041.156 (Rowse, et al.); US 5.009.675 (Kunz, et al.), US 4.997.461 (Markhoff-Metheny); US 5.213.591 (Celikkaya et al.); US 5.085.671 (Martin, et al.) y US 5.042.991 (Kunz, et al.).

Cuando se usa para preparar abrasivos revestidos, el aglutinante puede comprender adicionalmente al menos uno de un material de relleno ácido o material de relleno neutro. Los materiales de relleno preferidos son de tipo plaqueta que tiene un tamaño de partícula de menos de 10 micrómetros. Los materiales de relleno preferidos incluyen mica y arcillas (por ejemplo, caolín y caolín tratado con silano). También se puede usar silicato de calcio, silicato de calcio y magnesio. Materiales específicos apropiados para su uso como materiales de relleno incluyen aquellos bajo la designación comercial: mica SX400, comercialmente disponible en Microfine Minerals Limited, Derby U.K., VANSIL EW20, comercialmente disponible en Microfine Minerals Limited, Derby Reino Unido (Volastonita, silicado de calcio), NYTAL 200, 400 y 7700 (silicato de calcio y magnesio, disponible comercialmente en Microfine Minerals Ltd., Derby, Reino Unido); POLARITE 102A, disponible comercialmente entre Imerys Performance Minerals, Roswell Georgia (caolín calcinado tratado con silano), POLESTAR 200R (caolín calcinado), disponible comercialmente en Imerys Performance Minerals, Roswell Georgia, E-silano tratado con calidad de caolín, Arcilla de China Supreme (Imerys Co., París, Francia).

Generalmente, se emplea el material de relleno en una cantidad de 5 a 50 % en peso del peso seco del aglutinante (que es el peso seco del precursor de aglutinante más el peso seco del catalizador de diamina), preferentemente de 15 a 30 %, más preferentemente 25 % en peso del peso seco del aglutinante. La presencia del material de relleno contribuye al módulo flexural del sistema de aglutinante curado.

Cuando se usa para preparar abrasivos revestidos, el aglutinante puede comprender un agente humectante para contribuir a la desfloculación y dispersión del material de relleno. La selección particular del agente humectante depende del material de relleno presente en la formulación de aglutinante. Los agentes humectantes apropiados incluyen ésteres de polietilen glicol, sal de amonio de poli(ácido acrílico) y un aducto de amina con funcionalidad de metacrilamida de titanato y piro-fosfato de neopentilo-dialilo-oxi-tridioctilo. Materiales apropiados para su uso como agentes humectantes para los materiales de relleno incluyen los que se encuentran disponibles con las designaciones comerciales: DISPEX A40 (sal de amonio de poli(ácido acrílico), Harcros Chemicals, Inc., Kansas City, Kans.), IRGASTAT 33 (éster de polietilen glicol, Ciba Specialty Chemicals, Basel, Suiza), LICA 38J (aducto de amina funcional de metacrilamida de titanato y piro-fosfato de neopentilo-dialilo-oxi-tridioctilo, Kenrich Petrochemicals Inc., Bayonne, N.J.). Generalmente, el agente humectante se usa en el intervalo de 0,1 a 1,0 % en peso basado en el peso total del material de relleno, aunque cantidades adicionales también pueden resultar útiles.

De igual forma, cuando se usa para preparar abrasivos revestidos, la formulación de aglutinante puede comprender otros adyuvantes, por ejemplo, un des-espumante y otros adyuvantes normalmente usados en las formulaciones de aglutinante abrasivo revestido.

## Ejemplos

Se seleccionó una resina de UF normal (SU-100, disponible comercialmente en Kolon Chemical, Fairfield, N.J.), una UF específicamente diseñada para un sistema de colocación en húmedo, y se usó como aglutinante de ensayo para todos los ejemplos que emplearon la resina UF.

Para todos los ejemplos, se prepararon hojas de prueba en un Dispositivo de Conformación WILLIAMS. Se formaron mallas de 27,84 x 27,94 cm (11"x11") usando fibra de vidrio OWENS CORNING ADVANTEX9501 de 2,54 cm (1 ") (disponible comercialmente en Owens Corning, Toledo, Ohio). El modificador de viscosidad usado, pero sin limitarse al mismo, fue MAGNAFLOC 835A (disponible comercialmente en Ciba Specialty Chemicals, Basel, Suiza). El dispersante usado, pero sin limitarse al mismo, fue dispersante KATAPOL VP532. En el caso de la mallas compuestas, se añadió fibra de poliéster a la fibra de vidrio. Se transfirió la lámina húmeda a una estación de vacío, se eliminó el agua y se saturó con aglutinante. Se preparó el aglutinante hasta 18 % de sólidos usando agua del grifo y se registró el pH de la mezcla. Se fijó un objetivo para el contenido residual de aglutinante curado en cada lámina de prueba o LOI (Pérdida tras Ignición) de 20 % usando un peso final de base de 0,08788 g/centímetro cuadrado (1,80 libras/100 pies cuadrados). Se sometió cada lámina de prueba a curado en un horno con aire forzado (Mathis LTE) durante 3 minutos a 176,6, 190,5, 204,4 y 218,3 °C (350, 375, 400 y 425 °F), a menos que se especifique lo contrario.

LOI representa el porcentaje de resina de UF o resina de UF modificada sobre la malla de fibra de vidrio. Se coloca una malla tratada con un peso conocido en un horno a una temperatura suficientemente elevada para quemar el aglutinante. Tras la ignición (600C durante 10 minutos), la fibra de vidrio permanece y se vuelve a medir el peso de la muestra. El % de diferencia entre estos pesos (la pérdida debida a ignición) proporciona el % de resina o aglutinante en la malla tratada. La Ecuación: % LOI = (peso antes de la combustión - peso después de la combustión) x 100 / peso antes de la combustión.

Se sometieron a ensayo las láminas de prueba en cada condición de curado para evaluar la tracción en seco con dimensiones de muestra de 10,16 x 3,81 cm (4" x 1,5").

Se evaluó el ensayo de tracción por medio de un ensayo de Tracción de INSTRON: unas mordazas de anchura de 3,81 cm (1,5") con una abertura de 5,08 cm (2") tiraron con una tasa de 1"/minuto hasta rotura (50 % de tasa de deformación). La carga máxima hasta rotura se consideró la resistencia de tracción de las muestras (libras-fuerza). Se acondicionaron las resistencias de tracción al menos 16 horas a una Humedad Relativa de 50 % y 25 °C antes del ensayo. Se sometieron a ensayo al menos catorce muestras por cada ciclo de calor.

#### **Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplo de la Invención 1**

En el Ejemplo Comparativo 1, se añadió la resina UF de 100 % como aglutinante para proporcionar resistencia de tracción sobre mallas de fibra de vidrio colocadas en húmedo.

En el Ejemplo 1 de la presente invención, se añadió una mezcla fría (que no había reaccionado) de una mezcla de resina de urea-formaldehído (resina UF) y poli(resina de éster) (TEXFILM 246NB) (proporción en peso de 10/90 en base de sólidos secos) como aglutinante para proporcionar una resistencia de tracción sobre las mallas de fibra de vidrio colocadas en húmedo. La TABLA 1 compara el ejemplo comparativo 1 con el ejemplo de la invención 1, las mallas de fibra formadas por resina UF con las formadas con resina UF y un poliéster de la invención. La adición de TEXFILM 246NB (10 %) sobre resina UF aumentó los valores de tracción en seco 25-35 % con respecto al aglutinante de resina UF.

#### **Ejemplo 2: TEXFILM 246 NB con resina acrílica AC-240 para malla de vidrio no tejida**

Este ejemplo investigó los efectos de emplear TEXFILM 246NB con una resina acrílica AC-240 de Hexion Specialty Chemicals, Inc. como una mezcla polimérica en aglutinante de urea-formaldehído (UF) para la malla de vidrio no tejida. La resina AC-240 acrílica es una emulsión acrílica de auto-reticulación de 45 % de sólidos copoliméricos y Tg de 40 °C.

Se añadió una mezcla fría (que no había reaccionado), formada por 95/5 peso/peso de mezcla de resina UF (65 % de sólidos)/resina acrílica AC-240 (45 % de sólidos), como aglutinante para proporcionar resistencia de tracción sobre mallas de fibra de vidrio colocadas.

Con fines de comparación, un aglutinante de mezcla fría (que no había reaccionado) estaba formada por una mezcla polimérica de 88/7/5 en peso/peso de resina de UF (65 % en sólidos)/TEXFILM 246 NB (30 % de sólidos)/resina acrílica AC-240 (45 % de sólidos) como aglutinante para proporcionar resistencia frente a la tensión sobre mallas de fibra de vidrio colocada en húmedo.

La Tabla 1 lista las resistencias frente a la tracción en seco resultantes. La mezcla de poliéster/acrílica y UF logró un rendimiento mejor con una resistencia de tracción sobre láminas de prueba preparadas en laboratorio más elevada que la resina UF sola, la resina de UF modificada 246NB Texfilma de 10 % y la resina UF acrílica.

#### **Ejemplo 3: TEXFILM 246NB y SBR para malla de vidrio no tejida**

Este ejemplo investigó los efectos del empleo de TEXFILM 246NB con caucho de estireno y butadieno DL-490 (SBR) como una mezcla polimérica en aglutinante de urea-formaldehído (UF) para malla de vidrio no tejida:

DL-490 SBR es una resina de SBR de Dow Reichhold Specialty Latex LLC, disponible comercialmente en Research Triangle Park, NC. La resina DL-490 SBR era una emulsión de 46 % de sólidos.

Se añadió un aglutinante de mezcla fría (que no había reaccionado), formado por una mezcla de 94/6 peso/peso de resina UF (65 % de sólidos)/DL-490 SBR (46 % de sólidos) como aglutinante para proporcionar resistencia de tracción a mallas de fibra de vidrio colocada en húmedo.

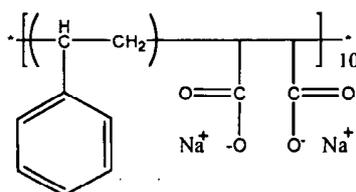
Con fines de comparación, se añadió un aglutinante de mezcla fría (que no había reaccionado), mezcla polimérica de 89/5/6 % en peso de resina CASCO FG-472X UF (65 % de sólidos) (disponible comercialmente en Hexion Specialty Chemicals, Inc., Columbus, Ohio)/TEXFILM 246 NB (30 % de sólidos)/resina DL-490 SBR (46 % de sólidos), como aglutinante para proporcionar resistencia frente a la tracción sobre mallas de fibra de vidrio colocadas en húmedo.

La Tabla 1 lista las resistencias frente a la tracción en seco resultantes. La mezcla de poliéster/SBR y UF logró una resistencia de tracción sobre láminas de prueba preparadas en laboratorio más elevada que la resina UF sola así como también la UF modificada Texfilm 246 NB de 10 %. La mezcla de UF/poliéster/SBR se comportó mejor que SBR/UF a ciclos de calentamiento más elevados.

#### Ejemplo 4: Sulfopoliéster TEXFILM 246NB y SMA para malla de vidrio no tejida

Este ejemplo investigó los efectos del empleo de sulfopoliéster TEXFILM 246NB con anhídrido maleico y estireno (SMA) como mezcla polimérica en el aglutinante de urea-formaldehído (UF) para la malla de vidrio no tejida.

IMPRESS SC-700 era una disolución copolimérica de SMA disponible comercialmente en Hercules, Wilmington, DE. IMPRESS SC-700 SMA es una disolución de sodio acuosa de 13 % de sólidos de copolímero de anhídrido maleico y estireno no esterificada. La proporción en moles de estireno:anhídrido maleico es de 1:1 y el peso molecular 350.000 (medio expresado en peso). Su fórmula estructural es la que se muestra a continuación.



Se añadió un aglutinante de mezcla fría (que no había reaccionado), formado por una mezcla de 95/5 peso/peso de resina UF (65 % de sólidos)/disolución copolimérica IMPRESS SC-700 SMA (13 % de sólidos) como aglutinante para proporcionar resistencia de tracción a mallas de fibra de vidrio colocadas en húmedo.

Con fines de comparación, se añadió una mezcla fría (que no había reaccionado), mezcla polimérica de 88/7/5 (65 % de sólidos)/TEXFILM 246 NB (30 % en sólidos)/disolución copolimérica IMPRESS SC-700 SMA (13 % de sólidos) como aglutinante para proporcionar resistencia frente a la tracción sobre mallas de fibra de vidrio colocadas en húmedo.

La Tabla 1 lista las resistencias frente a la tracción en seco resultantes. La mezcla de poliéster/SMA y UF logró una resistencia de tracción sobre láminas de prueba preparadas en laboratorio más elevada que la resina UF sola así como también la UF modificada TEXFILM 246 NB de 10 %. El poliéster/SMA y UF también se comportaron como la mezcla de SMA/UF.

#### Ejemplo 5: TEXFILM 246NB y Poliuretano dispersado en agua para malla de vidrio no tejida

Este ejemplo investigó los efectos del empleo de TEXFILM 246NB con una dispersión de poliuretano (PUD) como mezcla polimérica en aglutinante de urea-formaldehído (UF) para malla de vidrio no tejida.

La dispersión de poliuretano fue HAUTHANE L-2020 PUD de C.L. Hawthay & Sons Corporation, Lynn, MA. HAUTHANE L-2020 PUD es una dispersión de poliuretano, basada en poliéter, aromática, libre de co-disolvente de 40 % en sólidos.

Se añadió un aglutinante de mezcla (que no había reaccionado) de una mezcla de 95/5 en peso/peso de resina de UF (65 % en sólidos)/HAUTHANE L-2020 PUD (40 % en sólidos), como aglutinante para proporcionar resistencia frente a la tracción a mallas de fibra de vidrio colocadas en húmedo.

Con fines de comparación, se añadió una mezcla fría (que no había reaccionado), mezcla polimérica de 88/5/7 peso/peso de resina UF (65 % de sólidos)/HAUTHANE L-2020 PUD (40 % en sólidos)/TEXFILM 246NB (40 % de sólidos) como aglutinante para proporcionar resistencia frente a la tracción sobre mallas de fibra de vidrio colocadas en húmedo.

Se sometieron a ensayo catorce muestras por cada ciclo térmico.

La Tabla 1 lista las resistencias frente a la tracción en seco resultantes. La mezcla de poliéster/PUD y UF logró una resistencia de tracción sobre láminas de prueba preparadas en laboratorio más elevada que la resina UF sola o la mezcla PUD/UF.

#### 5 **Ejemplo 6: Efectos de la otra tecnología de tipo poliéster apta para dispersión en agua**

Se obtuvieron diversas muestras de poliéster dispersadas en agua y se compararon. La TABLA 1 lista los poliésteres y las propiedades de tracción en seco.

10 Se añadió 10 % de la disolución de TEXFILM 246NB (polímero de 30 %) a la resina UF (65 % de sólidos), dando como resultado una proporción de 95:5 basada en sólidos. Se añadieron los otros modificadores para dar como resultado una proporción aproximada de 95:5 basada en sólidos.

La Tabla 2 muestra otros tipos de poliéster aptos para dispersión en agua de los cuales se seleccionaron dos para estudio de comparación con TEXFILM 246 NB sobre malla de vidrio no tejida. Los dos modificadores fueron LB-30 y WD-30, ambos disponibles comercialmente en Eastman Chemical Company, Kingsport, TN.

15 A un nivel de confianza de 95 %, no hubo diferencias significativas entre las medias de 246 NB, WD-30 y LB-30, cuando se compararon datos a sus temperaturas equivalentes.

#### **Ejemplo 7: Efectos de poliéster acrílico modificado para malla de vidrio no tejida**

Se obtuvo la resina Sentesize ED (un poliéster acrílico modificado) de Hexion Specialty Chemicals, Inc.

En el Ejemplo Comparativo 1, se añadió resina UF de 100 % como aglutinante para proporcionar resistencia de tracción a las mallas de fibra de vidrio colocadas en húmedo.

20 En el ejemplo 7 de la presente invención, se añadió una mezcla fría (que no había reaccionado) de una mezcla de resina de urea-formaldehído y resina de poliéster acrílica modificada (Sentesize ED) (proporción en peso de 90/10 en base de sólidos secos) como aglutinante para proporcionar resistencia de tracción a las mallas de fibra de vidrio colocadas en húmedo. La TABLA 1 compara, el 100 % UF con las mallas de fibra formadas por resina de UF con las formadas por resina de UF y un poliéster modificado acrílico. La adición de Sentesize ED (10 %) a resina de UF aumentó los valores de tracción en seco 25-35 % con respecto al aglutinante de resina UF.

#### **Ejemplo 8: Efectos de híbrido acrílico de poliéster**

Se obtuvo ABCO RES 101, un híbrido acrílico de poliéster, a partir de Hexion Specialty Chemicals, Inc., Columbus, Ohio.

30 En el Ejemplo Comparativo 1, se añadió una resina de UF 100 % como aglutinante para proporcionar resistencia de tracción a mallas de fibra de vidrio colocadas en húmedo.

35 En el ejemplo 8 de la presente invención, se añadió una mezcla fría (que no había reaccionado) de una mezcla de resina de urea-formaldehído y resina híbrida de poliéster acrílica (ABCO RES 101) (proporción en peso de 90/10 en base de sólidos secos) como aglutinante para proporcionar resistencia de tracción a las mallas de fibra de vidrio colocadas en húmedo. La TABLA 1 compara, el 100 % UF con las mallas de fibra formadas por resina de UF con las formadas por resina de UF y un poliéster modificado acrílico. La adición de ABCO RES 101 (10 %) a resina de UF aumentó los valores de tracción en seco 25-35 % con respecto al aglutinante de resina UF.

#### **EJEMPLO COMPARATIVO 3: Efectos de poli(poliol de éter) de peso molecular para malla de vidrio no tejido**

Se obtuvo un poli(dioliol de éter) de polietileno glicol (peso molecular 400) a partir de Mallinckrodt Baker, Inc.

40 En el Ejemplo Comparativo 2, se añadió 100 % de resina de UF como aglutinante para proporcionar una resistencia de tracción a las mallas de fibra de vidrio colocadas en húmedo, con un LOI objetivo de 23 %.

45 En el ejemplo comparativo 3, se añadió una mezcla fría (que no había reaccionado) de una mezcla de resina de urea-formaldehído (resina de UF) y poli(dioliol de éter) líquido de 10 % como aglutinante, para investigar los poli(poliol de éter) de bajo peso molecular sobre la resistencia de tracción de mallas de fibra de vidrio colocadas en húmedo. La adición de poli(poliol de éter) de un peso molecular medio de aproximadamente 400 (10 %) de resina de UF no tuvo efecto alguno sobre los valores de tracción en seco con respecto al aglutinante de resina de UF del Ejemplo de Comparación 2.

**EJEMPLO COMPARATIVO 4 Y EJEMPLO DE LA INVENCION 9**

5 En el Ejemplo Comparativo 4, el aglutinante de control fue 100 % de una emulsión acrílica de auto-reticulación (GL618, disponible comercialmente en Rohm&Haas, Philadelphia, PA) y, aunque usado en este ejemplo, se piensa que diversos materiales acrílicos de auto-reticulación y acrilatos modificados disponibles comercialmente demostrarían una resistencia comparable sobre la malla compuesta, tal como los fabricados por H. B. Fuller, Dow Reichhold, Omnova, Parachem, Franklin and Hexion Speciatly Chemicals. Se añadió resina de látex de emulsión acrílica sintética GL618 como aglutinante para proporcionar resistencia de tracción sobre mallas compuestas de poliéster/fibra de vidrio colocadas en húmedo.

10 En el Ejemplo 9 de la presente invención, se añadió una mezcla fría (que no había reaccionado) de una mezcla de resina de urea-formaldehído (resina de UF) y poli(resina de éster) (TEXFILM 246NB) (proporción en peso de 50/50 en base de sólidos secos) como aglutinante para proporcionar resistencia de tracción a mallas compuestas de fibra de vidrio/poliéster colocadas en húmedo.

En todos los ejemplos, la lámina compuesta fue una fibra de poliéster/fibra de vidrio de mezcla 50/50.

15 La Tabla 1 muestra que la mezcla de resina UF y de poliéster TEXFILM 246NB logró una resistencia de tracción en láminas de prueba de laboratorio más elevada que la malla unida acrílica 100 % convencional. Estos resultados sugirieron que la tracción puede mejorar como mucho 10 % o más con respecto al aglutinante acrílico.

La Tabla 1 demuestra la capacidad de la mezcla de TEXFILM 246NB y resina UF para mantener la flexibilidad (estiramiento equivalente) cuando se compara con un patrón industrial, la malla unidad acrílica.

**EJEMPLO COMPARATIVO 5 Y EJEMPLO DE LA INVENCION 10**

20 En un Ejemplo Comparativo 10, el control, un aglutinante de mezcla fría (que no había reaccionado) estaba formado por una resina de UF plastificada (que contenía una mezcla patentada de 3 %, poli(ácido acrílico) de 1 %), en una mezcla de base de sólidos 50/50 con una emulsión acrílica de auto-reticulación. Se añadió el látex de emulsión acrílica sintética al aglutinante para proporcionar resistencia de tracción a las mallas compuestas de poliéster/fibra de vidrio colocadas en húmedo.

25 En el Ejemplo 10 de la presente invención, se añadió el aglutinante de mezcla fría (que no había reaccionado) que estaba formado por una resina UF plastificada (que contenía 3 % de mezcla patentada, 1 % de poli(ácido acrílico)), en una mezcla de base de 50/50 con una poli(resina de éster) (TEXFILM 246NB), a modo de aglutinante para proporcionar resistencia de tracción a las mallas compuestas de poliéster/fibra de vidrio colocadas en húmedo.

En todos estos ejemplos, la lámina compuesta fue una mezcla ~ 50/50 de fibra de vidrio/fibra de poliéster.

30 La Tabla 1 muestra que la mezcla 50/50 de poliéster TEXFILM 246NB y resina de UF plastificada logró una resistencia de tracción en láminas de prueba preparadas en laboratorio más elevada que la mezcla 50/50 de material acrílico y UF plastificada.

TABLA 1 (Resistencia de Tracción kg-f (lb-f))					
		curado de 3 minutos en grados C (F)			
Muestra		176,6 (350)	190,5 (375)	204,4 (400)	218,3 (425)
Ejemplo Comparativo 1	Resina UF	25,31 (55,80)	24,53 (54,10)	23,72 (52,30)	23,13 (51,00)
Ejemplo de la Invención 1	Resina UF + 10 % en peso de TEXFILM 246 NB	30,88 (68,10)	30,52 (67,30)	29,57 (65,20)	27,85 (61,40)
<b>Mezclas poliméricas con TEXFILM 246NB en resina de UF</b>					
Ejemplo 2	resina UF/ AC240	32,16 (70,92)	71,85	68,14	61,20
	resina UF/ AC-240/ TEXFILM 246NB	31,85 (70,22)	33,42 (73,70)	34,27 (75,56)	30,54 (67,33)
Ejemplo 3	resina UF / DL-490	77,79 (35,28)	30,40 (67,04)	30,79 (67,89)	27,53 (60,70)

ES 2 533 871 T3

	resina UF/ DL-490/ TEXTFILM 246NB	33,81 (74,56)	30,94 (68,23)	32,35 (71,32)	32,90 (72,54)
Ejemplo 4	resina UF / SC-700	30,76 (67,82)	31,12 (68,61)	33,09 (72,96)	29,16 (64,29)
	resina UF / Impress SC-700/ TEXTFILM 246NB	33,72 (74,36)	32,25 (71,12)	33,17 (73,13)	33,65 (74,19)
Ejemplo 5	resina UF / HAUTHANE IL- 2020	27,40 (60,42)	25,21 (55,60)	28,14 (62,05)	23,88 (52,65)
	resina UF / HAUTHANE L- 2020/TEXTFILM 246NB	28,35 (62,52)	28,32 (62,45)	30,02 (66,20)	28,46 (62,76)
<b>Poliésteres comparados con TEXTFILM 246NB</b>					
Ejemplo 6	Resina UF/TEXTFILM 246NB	30,24 (66,68)	31,08 (68,54)	27,95 (61,64)	27,02 (59,58)
	Resina UF/ WD-30	28,58 (63,01)	30,98 (68,30)	30,46 (67,17)	28,56 (62,97)
	Resina UF/ LB-30	30,60 (67,47)	30,84 (68,00)	30,52 (67,29)	27,24 (60,07)
<b>Poliéster Acrílico modificado</b>					
Ejemplo 7	resina UF/10 % Synthize ED	30,90 (68,14)	31,34 (69,11)	30,32 (66,86)	28 (61,75)
<b>Poliéster Acrílico "Híbrido"</b>					
Ejemplo 8	Resina UF/10 % abco res 101	32,61 (71,90)	29,72 (65,53)	29,72 (65,53)	30,54 (67,33)
<b>Poli(poliol de éter) (23 % LOI malla no tejida)</b>					
Ejemplo comparativo 2	resina de UF	30,07 (66,31)	29,50 (65,04)	27,65 (60,96)	23,84 (52,57)
Ejemplo comparativo 3	resina de UF/ 10 % de poli(poliol de éter)	29,74 (65,58)	28,02 (61,78)	23,69 (52,23)	25,55 (56,33)
<b>Malla compuesta</b>					
Ejemplo comparativo 4	100 % GL618	27,17 (59,90)		31,43 (69,30)	
Ejemplo de la invención 9	50/50 de % en peso TEXTFILM 246 NB y resina UF	33,47 (73,80)		33,56 (74,00)	
Ejemplo comparativo 4	UF (plastificado) 50/50 de % en peso GL-618	36,96 (81,50)		33,42 (73,70)	
Ejemplo de la invención 10	UF (plastificado) 50/50 de % en peso TEXTFILM 246NB	43,27 (95,40)		39,91 (88,00)	

La Tabla 1A demuestra la capacidad de la mezcla 50/50 de TEXTFILM 246NB y mezcla de resina UF plastificada para mantener la flexibilidad (estiramiento equivalente) cuando se compara la mezcla 50/50 de material acrílico y resina de UF plastificada.

TABLA 1A	
Malla compuesta	% de Estiramiento
Ejemplo Comparativo 4	3,10
Ejemplo de la Invención 9	3,10
Ejemplo Comparativo 4	3,30
Ejemplo de la Invención 10	3,40

TABLA 2			
Nombre de Producto	% de Sólidos	Tg* ° C de Polímero Seco	pH
EASTMAN WD-30	30	29	5,9
EASTMAN LB-30	30	35	5,0
EASTMAN ES-25	25	43	6,5
TEXFILM 246NB	30	52	5,6
NORPOL 9700	30	45	3,5
SYNTHESIZE ED	30	50	4,5
ABCO RES 101	20	17	7,5
*Tg = Temperatura de Transición Vítrea			

5 Las conclusiones basadas en estos datos indican que todos los modificadores de poliéster sometidos a ensayo mejoran el rendimiento de las resinas de UF.

Las formas de la invención mostradas y descritas en la presente memoria se consideran únicamente como ilustrativas. Resulta evidente para los expertos en la técnica que se pueden realizar numerosas modificaciones en la misma sin apartarse del espíritu de la invención y del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1.- Un aglutinante acuoso que comprende una mezcla de:

5 una resina de urea-formaldehído apta para dispersión en agua, y  
una poli(resina de éster) apta para dispersión en agua,

10 en el que dicha mezcla comprende de 0,05 a 95 % en peso, preferentemente de 0,1 a 95 % en peso de la poli(resina de éster) apta para dispersión en agua basada en el peso seco de la resina de urea-formaldehído, en el que el aglutinante tiene ausencia de grupos fosfato, en el que dicha poli(resina de éster) apta para dispersión en agua tiene un peso molecular medio expresado en peso de 10.000 a 500.000, preferentemente de 25.000 a 70.000, en el que el aglutinante no contiene sustancialmente agentes de reticulación, polímeros reticulados o epoxi que no han reaccionado, en el que la poli(resina de éster) está sulfonada.

15 2.- El aglutinante de la reivindicación 1, en el que el aglutinante comprende de 10 a 25 % en peso de dicha poli(resina de éster), basado en el peso seco de la resina de urea-formaldehído, en el que el sistema de aglutinante está esencialmente libre de látex, en el que el aglutinante acuoso no contiene sustancialmente isocianatos, polímero que contiene fosfato, epoxi, acrilto de hidroxietilo, ningún disolvente orgánico, ningún poli(poliol de éter) y ningún poli(poliéster de hidroxil) y partículas sólidas.

20 3.- El aglutinante de la reivindicación 1, en el que el aglutinante acuoso no contiene sustancialmente polímeros reticulados diferentes de la poli(resina de éster) opcional apta para dispersión en agua reticulada con síglo misma.

25 4.- El aglutinante de la reivindicación 1, en el que basado en el contenido total de polímero de la resina de urea-formaldehído y poli(resina de éster), el aglutinante contiene de 40 % en peso a 95 % en peso de la poli(resina de éster) y de 5 % en peso a 60 % en peso de resina de urea-formaldehído.

30 5.- El aglutinante de la reivindicación 1, en el que basado en el contenido total de polímero de la resina de urea-formaldehído y poli(resina de éster), el aglutinante contiene de 60 % en peso a 80 % en peso de poli(resina de éster) y de 20 % en peso a 40 % en peso de resina de urea-formaldehído.

6.- El aglutinante de la reivindicación 1, en el que la poli(resina de éster) es un sulfopoliéster formado como producto de policondensación de:

35 (1) una primera mezcla de reacción que comprende: (a) al menos un 70 % en moles de ácido dicarboxílico o uno de sus ésteres, y (b) 4-20 % en moles de un éster difuncional que forma un sulfomonómero que contiene al menos un grupo de sulfonato de metal unido a un núcleo aromático, y grupos funcionales seleccionados entre el grupo que consiste en hidroxilos, carboxilos y ésteres de alquilo para un total de 100 % en moles; y

40 (2) una segunda mezcla de reacción que comprende etilen glicol, dietilen glicol y opcionalmente trietilen glicol para un total de 100 % en moles.

7.- El aglutinante de la reivindicación 6,

45 en el que el sulfopoliéster tiene una viscosidad inherente de al menos 0,20 dl/g medida 250 °C en 60/40 partes en peso de un disolvente de fenol/tetracloroetano a una concentración de 0,25 g/dl, y

en el que la segunda mezcla de reacción que comprende etilen glicol, dietilen glicol y opcionalmente trietilen glicol, siendo al menos 20 % en moles de la segunda mezcla de reacción etilen glicol.

50 8.- El aglutinante de la reivindicación 6, en el que el ácido dicarboxílico o uno de sus ésteres comprende ácido tereftálico o uno de sus ésteres y al menos 20 % en moles de la segunda mezcla de reacción es etilen glicol.

55 9.- El aglutinante de la reivindicación 6, en el que la primera mezcla de reacción (A) (1) comprende además de 0,1 % en moles a 5 % en moles de un ácido dicarboxílico alifático saturado o alicíclico saturado uno de sus ésteres.

10.- El aglutinante de la reivindicación 6, en el que la primera mezcla de reacción contiene de 85 a 90 % en moles de ácido tereftálico y de 10 a 15 % en moles del éster difuncional que forma sulfomonómero, y en el que la segunda mezcla de reacción contiene de 40 a 60 % en moles de etilen glicol.

60 11.- El aglutinante de la reivindicación 6, en el que la mezcla además comprende un miembro del grupo que consiste en polímero acrílico, caucho de estireno y butadieno, anhídrido maleico y estireno y una dispersión de poliuretano, en el que el poliéster es un poliéster, un polímero híbrido acrílico de poliéster, un polímero injertado acrílico de poliéster o un poliéster extendido con al menos un miembro del grupo que consiste en polietilen glicol y poli(alcohol vinílico).

12.- El aglutinante de la reivindicación 6, en el que el éster difuncional que forma el sulfomonómero es ácido 5-sodiosulfoisoftálico o uno de sus ésteres, y la proporción molar de ácido tereftálico con respecto a ácido 5-sodiosulfoisoftálico es de 80-90/20-10.

5 13.- Una malla compuesta que comprende el sistema de aglutinante de la reivindicación 1, que comprende de 20 a 95 % en peso de poli(resina de éster), y que tiene un porcentaje de retención de al menos 50 %.

14.- Un abrasivo revestido que comprende un sustrato, un revestimiento sobre el sustrato que comprende partículas abrasivas y el sistema de aglutinante de la reivindicación 1.

10 15.- Un método de formación de un sistema de aglutinante de la reivindicación 1 que comprende combinar una resina de urea-formaldehído con una poli(resina de éster).