



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 589 055

(51) Int. CI.:

C08F 220/04 (2006.01) C08F 220/08 (2006.01) C08F 251/00 (2006.01) (2006.01)

C08K 5/17

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

14.08.2012 PCT/EP2012/065857 (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional:

(87) Fecha y número de publicación internacional: 21.02.2013 WO13024084

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 14.08.2012 E 12745878 (4) (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 01.06.2016 EP 2744837

(54) Título: Procedimiento para preparar un sistema aglutinante acuoso

(30) Prioridad:

18.08.2011 EP 11177987

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 08.11.2016

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%) Carl-Bosch-Strasse 38 67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

MICHL, KATHRIN; SMIT, THEO y **SCHILLING, HOLGER**

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar un sistema aglutinante acuoso

30

35

50

Es objetivo de la presente invención un procedimiento para preparar un sistema de aglutinante acuoso el cual se caracteriza porque en una primera etapa del procedimiento se polimerizan por radicales libres en un medio acuoso

- 5 ≥ 50 y ≤ 100 partes en peso de al menos un ácido mono- o dicarboxílico, α,β-monoetilénicamente insaturado y/o su anhídrido (monómero A1), y
 - \geq 0 y \leq 50 partes en peso de al menos otro compuesto etilénicamente insaturado que puede copolimerizarse con los monómeros A1 (monómero A2).
- en donde las cantidades totales de los monómeros A1 y A2 suman 100 partes en peso [cantidad total de monómeros], en presencia de ≥ 0,1 y ≤ 150 % en peso, respecto de la cantidad total de monómeros, de al menos un compuesto sacárido B y después de esto, en una segunda etapa de procedimiento, a la mezcla de polimerización obtenida en la primera etapa del procedimiento se añade ≥ 0,1 y ≤ 70 % en peso, respecto de la cantidad total de monómeros, de al menos una alcanolamina con al menos dos grupos hidroxilo (alcanolamina C), en donde el compuesto de sacárido B tiene un peso molecular medio en peso ≥ 3000 y ≤ 10000 g/mol y en donde la cantidad total de compuesto de sacárido B ≥ 30 y ≤ 100 % en peso respecto de la cantidad total de monómeros.

También son objeto de la presente invención los sistemas aglutinantes acuosos que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de la invención, sus diferentes usos, un procedimiento para producir cuerpos moldeados usando el sistema aglutinante acuoso, así como los mismos cuerpos moldeados obtenidos.

- La consolidación de sustratos en forma de fibras o de granos, principalmente en estructuras laminares tales como, por ejemplo, fieltros de fibra, tableros de fibra o tableros de material aglomerado, etcétera, con frecuencia se efectúa de manera química usando un aglutinante polimérico. Para incrementar la resistencia, principalmente la resistencia en condición húmeda o al calor, con frecuencia se emplean aglutinantes que contienen agentes de reticulación que desprenden formaldehído. Pero con estos existe el riesgo de la emisión no deseada de formaldehído.
- Para impedir las emisiones de formaldehído se han propuesto ya numerosas alternativas a los aglutinantes conocidos hasta ahora. De esta manera, del documento US-A 4.076.917 se conocen aglutinantes que contienen polímeros que contienen ácidos carboxílicos o anhídridos de ácidos carboxílicos y β-hidroxialquilamidas en calidad de agente reticulador. La desventaja es la preparación relativamente complicada de las β-hidroxialquilamidas.
 - Del documento EP-A 445578 se conocen tableros de materiales en forma de partículas finas tales como, por ejemplo, fibras de vidrio, en los cuales mezclas de poli(ácidos carboxílicos) de alto peso molecular y alcoholes polihídricos, alcanolaminas o aminas polivalentes fungen como aglutinantes.

Del documento EP-A 583086 se conocen aglutinantes acuosos, desprovistos de formaldehído, para la preparación de fieltros de fibras, principalmente fieltros de fibra de vidrio. Los aglutinantes contienen un poli (ácido carboxílico) con al menos dos grupos de ácido carboxílico y opcionalmente también grupos de anhídrido, así como un poliol. Estos aglutinantes necesitan un acelerador de reacción que contiene fósforo con el fin de lograr resistencia suficiente en los fieltros de fibra de vidrio. Se advierte que puede prescindirse de la presencia de un acelerador de reacción de este tipo solamente cuando se usa un poliol reactivo. Como polioles altamente reactivos se mencionan β-hidroxialquilamidas.

- El documento EP-A 651088 describe aglutinantes correspondientes para sustratos hechos de fibras de celulosa. Estos aglutinantes contienen obligatoriamente un acelerador de reacción que contiene fósforo.
- El documento EP-A 672920 describe aglutinantes, agentes de impregnación o de revestimiento que contienen un polímero el cual está compuesto en 2 a 100 % en peso de un ácido insaturado o de un anhídrido de ácido en calidad de monómero, y al menos un poliol. Los polioles son derivados de triazina, triazintriona, benceno o ciclohexilo, y los residuos de poliol se encuentran siempre en la posición 1, 3, 5 de los anillos mencionados. A pesar de una alta temperatura de secado, con estos aglutinantes en los fieltros de fibra de vidrio se logran solamente bajas resistencias al desgarre en condiciones húmedas.

El documento DE-A 2214450 describe un copolímero que está compuesto de 80 a 99 % en peso de etileno y 1 a 20 % en peso de anhídrido de ácido maleico. El copolímero se usa, conjuntamente con un agente de reticulación, en forma de polvo o en dispersión en un medio acuoso, para el recubrimiento de superficies. Como agente de reticulación se usa un polialcohol que contiene grupos amino. Con el fin de provocar una reticulación tiene que calentarse, no obstante, hasta 300 °C.

Del documento US-A 5,143,582 se conoce la producción de materiales de fieltro resistentes al calor usando un aglutinante resistente al calor, de curado térmico. El aglutinante está libre de formaldehído y se obtiene mezclando

un polímero que tiene grupos de ácido carboxílico, grupos de anhídrido de ácido carboxílico o grupos de sal de ácido carboxílico, con un reticulador. El reticulador es una β -hidroxialquilamida o un polímero o un copolímero de la misma. El polímero que puede rearticularse con la β -hidroxialquilamida está compuesto, por ejemplo, de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados, sales de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados o anhídridos insaturados. Mediante copolimerización de las β -hidroxialquilamidas con monómeros que contienen grupos carboxilo se obtienen polímeros que curan solos.

5

10

40

En el documento US-A 2004/82689 se divulgan aglutinantes acuosos, desprovistos de formaldehído, para la producción de fieltros de fibras, principalmente fieltros de fibras de vidrio, que se componen esencialmente de poli(ácidos carboxílicos) poliméricos, un poliol y un derivado de imidazolina. Los fieltros de fibras aglutinados obtenidos deben presentar una absorción reducida de agua. De manera específica se divulgan tanto polioles que contienen nitrógeno como también polioles libres de nitrógeno, en donde, no obstante, se describe como preferida la trietanolamina que contiene nitrógeno. Como derivados específicos de imidazolina se mencionan productos de conversión de un ácido graso con aminoetiletanolamina o dietilentriamina. Las composiciones aglutinantes acuosas divulgadas contienen un acelerador de reacción que contiene fósforo.

- De acuerdo con el documento WO 99/09100 se divulgan composiciones que pueden curar térmicamente y su uso como aglutinantes desprovistos de formaldehído para la producción de cuerpos moldeados, las cuales contienen, además de una alcanolamina con al menos dos grupos OH, un polímero 1 que contiene ≤ 5 % en peso y otro polímero 2, que contienen ≥ 15 % en peso de un ácido mono- o dicarboxílico α,β-etilénicamente insaturado en forma copolimerizada.
- Además, el documento WO10/34645 divulga sistemas aglutinantes acuosos para sustratos en forma de gránulos y/o de fibras, los cuales contienen como componentes efectivos un polímero 1 que contiene ≥ 5,5 % en peso y ≤ 20 % en peso de un ácido mono- o dicarboxílico α,β-etilénicamente insaturado en forma copolimerizada, un polímero 2 que contiene ≥ 40 % en peso de un ácido mono- o dicarboxílico α,β-etilénicamente insaturado en forma copolimerizada y un compuesto de poliol con al menos dos grupos hidroxilo.
- En una solicitud de patente europea con prioridad reivindicada y no publicada, con número de solicitud 11154347.6 se divulgan aglutinantes acuosos para sustratos granulados y/o fibrosos, los cuales además de un polímero que contiene grupos de ácido carboxílico y un compuesto de poliol contienen un compuesto de sal. Estos líquidos de aglutinante que contiene sal actúan ventajosamente sobre el esfuerzo al desgarre en condiciones húmedas así como al esfuerzo al desgarre a 180 °C de los fieltros de fibras aglutinados con dicho aglutinante.
- Asimismo, en una solicitud de patente europea, con prioridad reivindicada y no publicada, con número de solicitud 11159420.6, se divulgan aglutinantes acuosos para sustratos granulados y/o fibrosos que contienen, además de un polímero que contiene grupos de ácido carboxílico y un compuesto de poliol sin nitrógeno, esencialmente un compuesto de nitrógeno orgánico sin grupos hidroxilo, con un valor de pK_B ≤ 7. El uso de estos líquidos aglutinantes tiene un efecto ventajoso en el esfuerzo al desgarre en condiciones húmedas, así como también en la solidez del color de los fieltros de fibras aglutinados con los mismos.

Al usar los sistemas aglutinantes previamente mencionados se logran propiedades ventajosas de los sustratos unidos con los mismos, principalmente fieltros de fibras. Sin embargo, el mercado exige de manera creciente sistemas aglutinantes más económicos o sistemas aglutinantes que se produzcan usando materias primas renovables. En tal caso, la presión del mercado por sistemas aglutinantes más económicos o sistemas aglutinantes que se produzcan usando materias primas renovables es tan acentuada que incluso se toleran propiedades un poco debilitadas de los sustratos unidos con estos aglutinantes.

Las composiciones aglutinantes acuosas que contienen polisacáridos se basan en el siguiente estado de la técnica.

En el documento EP-A 649 870 se divulgan mezclas de poli (ácidos carboxílicos) y compuestos sacáridos en proporción de peso de 95:5 a 20:80 para producir películas poliméricas con efecto bloqueador de gases.

- 45 El documento EP-A 911 361 divulga sistemas aglutinantes acuosos para sustratos granulados y/o fibrosos que contienen un polímero de policarboxilo con un peso molecular medio en peso de al menos 1000 g/mol, en donde sus cantidades se calculan de tal manera que la proporción de equivalencia de los grupos carboxilo a los grupos hidroxilo es de 3:1 a 1:20.
- Además, el documento EP-A 1 578 879 divulga composiciones aglutinantes acuosas para recubrir fibras de vidrio, las cuales comprenden un polímero de policarboxilo, un polialcohol con al menos dos grupos hidroxilo así como un, así llamado, agente extendedor hidrosoluble, en donde como agente extendedor hidrosoluble se proponen principalmente polisacáridos con un peso molecular medio de menos de 10000 g/mol.

El documento WO 2008/150647 divulga sistemas aglutinantes acuosos para producir mantas de fibras que comprenden una resina de urea/formaldehído y una dispersión acuosa de un copolímero, cuyo copolímero

esencialmente está compuesto de estireno, acrilatos o metacrilatos de alquilo, acrilonitrilo y una acrilamida opcionalmente sustituida. La dispersión acuosa de copolímero puede contener además, opcionalmente, almidón.

En el documento US-A 2005/215153 se divulgan sistemas aglutinantes acuosos para fibras de vidrio que se componen de una, así llamada, "composición pre-aglutinante" que contiene un polímero de policarboxilo y un reticulador, el cual se mezcla con una dextrina o un derivado correspondiente de dextrina.

5

15

20

40

45

50

55

El documento US-A 2009/170978 también divulga sistemas aglutinantes acuosos para fieltros de fibras que comprenden una dispersión acuosa de copolímero, cuyo copolímero contiene entre 5 y 40 % en peso de al menos un monómero que contiene grupos de ácido carboxílico en forma copolimerizada y un componente aglutinante natural seleccionado del grupo que comprende polisacáridos, proteínas vegetales, lignina y/o lignosulfonatos.

La desventaja de los sistemas aglutinantes del estado de la técnica es que al producir cuerpos moldeados a partir de sustratos granulados y/o fibrosos, estos no son siempre capaces de ofrecer satisfacción completa, principalmente tomando en cuenta sus propiedades mecánicas.

Por lo tanto, es objetivo de la presente invención proporcionar composiciones aglutinantes acuosas, por medio de las cuales puedan superarse las desventajas de las composiciones aglutinantes acuosas del estado de la técnica y puedan proporcionarse cuerpos moldeados con resistencia mejorada al desgarre y al desgarre en condiciones húmedas.

El objetivo se logró gracias a un sistema aglutinante acuoso que se proporciona mediante el procedimiento definido al principio.

De acuerdo con la invención, en la primera etapa del procedimiento se polimerizan por radicales libres en un medio acuoso ≥ 50 y ≤ 100 partes en peso, ventajosamente ≥ 85 y ≤ 100 partes en peso y de manera principalmente ventajosa 100 partes en peso de al menos un monómero A1 y ≥ 0 y ≤ 50 partes en peso, ventajosamente ≥ 0 y ≤ 15 partes en peso y de manera principalmente ventajosa 0 partes en peso de al menos un monómero A2, en donde las cantidades totales de los monómeros A1 y A2 suman 100 partes en peso [cantidad total de monómeros], en presencia de al menos un compuesto de sacárido B.

Los monómeros A1 son ácidos mono- o dicarboxílicos α,β-monoetilénicamente insaturados, principalmente de C₃ a C₆, preferiblemente de C₃ o C₄, así como sus sales hidrosolubles total o parcialmente neutralizadas, principalmente sus sales de metal alcalino o de amonio. A manera de ejemplo pueden mencionarse ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etilacrílico, ácido itacónico, ácido aliloacético, ácido crotónico, ácido viniloacético, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico, pero también semiésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, tales como ésteres monoalquílicos de ácido maleico de alcoholes de C₁ a C₈, así como las sales de amonio, sodio o potasio de los ácidos previamente mencionados. Pero los monómeros A1 comprenden los anhídridos de los correspondientes ácidos dicarboxílicos α,β-monoetilénicamente insaturados, por ejemplo anhídrido de ácido maleico o anhídrido de ácido 2-metilmaleico. Se prefiere el monómero A1 seleccionado del grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido 2-metilmaleico y ácido itacónico. Sin embargo, de acuerdo con la invención, con ventaja particular como monómero A1 se emplean ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y/o ácido itacónico.

Como monómeros A2 se consideran todos los monómeros etilénicamente insaturados que se distinguen de los monómeros A1 y son copolimerizables con estos. Como monómeros A2 pueden mencionarse a manera de ejemplo compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno, α-metilestireno, o-cloroestireno o vinilotolueno, haluros de vinilo como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que tienen 1 a 18 átomos de C, preferiblemente 2 a 12 átomos de C tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, éteres alquilovinílicos de C₁ a C₁₂ tales como éster metilvinílico, éter etilvinílico, éter n-propilvinílico, éter n-butilvinílico, éter n-pentilvinílico, éter n-hexilvinílico, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos, α,β-monoetilénicamente insaturados, que tienen preferiblemente 3 a 6 átomos de C, como principalmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcanoles que tienen en general 1 a 12, preferentemente 1 a 8 y principalmente 1 a 4 átomos de C, como particularmente ésteres metílicos, etílicos, n-butílicos, iso-butílicos, pentílicos, hexílicos, hexílicos, octílicos, nonílicos, decílicos y 2etilhexílicos de ácido acrílico y ácido metacrílico, ésteres dimetílicos o di-n-butílicos de ácido fumárico y ácido maleico, nitrilos de ácidos carboxílicos α,β-monoetilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dinitrilo de ácido fumárico, dinitrilo de ácido maleico, así como dienos conjugados de C4-8, como 1,3-butadieno (butadieno) e isopreno. Los monómeros previamente mencionados forman por lo regular ≥ 50 % en peso, preferiblemente ≥ 80 % en peso y principalmente preferible ≥ 90 % en peso de la cantidad total de todos los monómeros A2 y de esta manera representan los monómeros principales A2. De acuerdo con la invención, el polímero A contiene preferiblemente como monómero principal A2 ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con un alcohol de C₁ a C₁₂, principalmente acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo o metacrilato de metilo, un compuesto aromático de vinilo, principalmente estireno, un nitrilo de ácido carboxílico α,βmonoetilénicamente insaturado, principalmente acrilonitrilo y/o un éster vinilo de un ácido monocarboxílico de C2 a C₁₂ en forma copolimerizada.

Además, como monómeros A2, en una medida secundaria, se toman en consideración tales monómeros etilénicamente insaturados que contienen al menos un grupo de ácido sulfónico y/o su anión correspondiente, o al menos un grupo amino, amido, ureido o N-heterocíclico y/o sus derivados de amonio protonizados en el nitrógeno o alquilados. A manera de ejemplo pueden mencionarse acrilamida y metacrilamida, también ácido vinilosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico y sus sales hidrosolubles, así como N-vinilpirrolidona, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-di-etilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-ter.-butilamino)etilo, N-(3-N',N'-dimetilamino-propil)metacrilamida y metacrilato de 2-(1imidazolin-2-onil)etilo. Los monómeros A2 previamente mencionados se emplean por lo regular en cantidades \leq 10 % en peso, preferiblemente \leq 8 % en peso y principalmente \leq 5 % en peso, cada caso respecto de la cantidad total de monómeros A2. Como monómero preferido se emplean acrilamida y/o metacrilamida en una cantidad de \geq 0,5 y \leq 4 % en peso, respecto de la cantidad total de monómeros A2.

10

15

20

25

45

50

55

Los monómeros A2 que habitualmente incrementan la resistencia interna de las películas de una matriz polimérica normalmente tienen al menos un grupo epoxi, al menos un grupo carbonilo o al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados, no conjugados. Los ejemplos de estos son dos monómeros que tienen residuos de vinilo, monómeros que tienen dos residuos de vinilideno así como monómeros que tienen dos residuos alguenilo. Particularmente ventajosos son en este caso los diésteres de alcoholes dihídricos con ácidos monocarboxílicos α,βmonoetilénicamente insaturados entre los cuales se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico. Ejemplos de monómeros de este tipo que tienen dos enlaces dobles etilénicamente insaturados, no conjugados, son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1, 2-propilenglicol, diacrilato de 1,3propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4butilenglicol así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilenbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. Los monómeros A2 previamente mencionados se emplean por lo regular en cantidades ≤ 10 % en peso, preferible ≤ 5 % en peso y principalmente ≤ 2 % en peso, cada caso respecto de la cantidad total de monómeros A2. Como monómero A2 se prefieren, sin embargo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de nbutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo y/o estireno.

Para la polimerización preferiblemente se emplean ≥ 85 y ≤ 100 % en peso de al menos un monómero A1, y ≥ 0 y ≤ 15 % en peso de al menos un monómero A2. Con ventaja particular, para la polimerización se emplean ≥ 85 y ≤ 100 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y/o ácido itacónico, de manera principalmente ventajosa ácido acrílico así como ácido acrílico y anhídrido de ácido maleico, y ≥ 0 y ≤ 15 % en peso de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo y/o estireno.

De manera principalmente ventajosa, no obstante, se emplean para la polimerización exclusivamente monómeros A1 en donde se prefieren ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y/o ácido itacónico y particularmente se prefieren ácido acrílico o mezclas de ácido acrílico y anhídrido de ácido maleico.

Para el procedimiento según la invención es esencial que la polimerización por radicales libres de los monómeros A1 y A2 se efectúe en un medio acuoso en presencia de al menos un compuesto de sacárido B.

40 En el contexto de este documento, por un compuesto de sacárido B para el experto en la materia se entienden polisacáridos corrientes así como productos de sustitución y derivados de los compuestos mencionados.

Compuestos de sacárido que se componen de más de diez unidades estructurales de monosacárido, en el contexto de este documento se denominan compuestos de polisacárido. En tal caso, los compuestos de polisacárido pueden estar estructurados a partir de los elementos estructurales de un monosacárido (llamados homoglicanos) o los elementos estructurales de dos o más monosacáridos diferentes (llamados heteroglicanos). De acuerdo con la invención se prefieren homoglicanos.

Entre los homoglicanos principalmente se prefieren los almidones que están compuestos de unidades de α -D-glucosa. Los almidones se componen de los polisacáridos amilosa (unidades de D-glucosa que están unidos entre sí de modo α -1,4-glicosídico) y amilopectina (unidades de D-glucosa que están unidos entre sí de modo α -1,4-glicosídico y adicionalmente en aproximadamente 4 % de modo α -1,6- glicosídico). Habitualmente el almidón de procedencia natural contiene aproximadamente 20 a 30 % en peso de amilosa aproximadamente 70 a 80 % en peso de amilopectina. Sin embargo, por medio de cultivo y variando según el tipo de planta, puede modificarse la proporción entre amilosa y amilopectina. Como almidones son adecuados todos los almidones nativos tales como, por ejemplo, almidones de maíz, trigo, avena, cebada, arroz, mijo, patata, guisantes, tapioca, sorgo o sagú. Además, son de interés tales almidones naturales que tienen un alto contenido de amilopectina tales como almidones de maíz céreo y almidón de patata cérea. El contenido de amilopectina de estos almidones es \geq 90 % en peso, con frecuencia \geq 95 y \leq 100 % en peso.

Obviamente, el término compuesto de sacárido B también abarca los productos de sustitución y derivados de los compuestos mencionados de polisacárido.

En tal caso, por productos de sustitución de un compuesto de sacárido B se entienden aquellos en los que al menos un grupo hidroxilo del compuesto de sacárido B ha sido funcionalizado manteniendo la estructura de sacárido, por ejemplo mediante esterificación, eterificación, oxidación, etcétera. En este caso la esterificación se efectúa, por ejemplo, mediante conversión del compuesto de sacárido B con ácidos inorgánicos u orgánicos, sus anhídridos o haluros. De particular interés son los compuestos fosfatados y acetilados de sacárido. La esterificación se efectúa por lo regular mediante conversión de compuestos de sacárido con compuestos orgánicos de halógeno, epóxidos o sulfatos en solución alcalina acuosa. Éteres conocidos son éteres alquílicos, éteres hidroxialquílicos, éteres carboxialquílicos y éteres alílicos. La oxidación de al menos un grupo hidroxilo por medio de un agente de oxidación habitual en la química orgánica de los carbohidratos, como por ejemplo ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio, ácido peroxiacético, hipoclorito de sodio y/o 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) se origina el correspondiente compuesto ceto (en caso de oxidación de un grupo hidroxilo secundario) o el compuesto carboxilo (en caso de oxidación de un grupo hidroxilo primario).

5

10

30

35

40

45

- Por derivados de compuestos de sacárido B se entienden aquellos productos de reacción de polisacáridos que se obtienen por disociación de al menos un grupo acetal o cetal (es decir, de al menos un enlace glicosídico) y, por lo tanto, por descomposición de la estructura de sacárido final. Tales reacciones de descomposición son corrientes para el experto en la materia y se efectúan principalmente exponiendo un compuesto de oligosacárido o polisacárido a condiciones térmicas, microbiana, enzimáticas, de oxidación y/o hidrolíticas.
- Con ventaja, en calidad de compuestos de sacárido B, se usan almidón, celulosa, guaraná, xantano, arginato, pectina, quitosán, goma arábica, carragenano, agar, goma gellan, así como sus derivados y/o productos de sustitución.

Con ventaja particular, sin embargo, se usa almidón así como sus derivados y/o productos de sustitución, en donde particularmente se prefieren maltodextrina y/o jarabe de glucosa, o almidones descompuestos de modo hidrolítico.

Los compuestos de sacárido B tienen un peso molecular medio en peso en el intervalo ≥ 3000 y ≤ 10000 g/mol o ≥ 3000 y ≤ 8000 g/mol. En este caso, la determinación del peso molecular medio en peso se efectúa por medio de la cromatografía de permeación en gel, que es familiar para el experto en la materia, con estándares definidos.

Una magnitud muy corriente en la práctica industrial para caracterizar el grado de descomposición de los almidones es el valor DE. En este caso DE representa el equivalente de dextrosa y designa la fracción porcentual de los azúcares reducidores en la sustancia seca. El valor DE corresponde por lo tanto a la cantidad de glucosa (= dextrosa) en gramos, que tendrían la misma capacidad de reducción por cada 100 g de sustancia seca. El valor DE es una medida de qué tanto se ha efectuado la descomposición del polímero. Por lo tanto, los almidones con un bajo valor de DE tienen una alta fracción de polisacáridos y un bajo contenido de mono- y oligosacáridos de bajo peso molecular, mientras que los almidones con alto valor de DE se componen principalmente de mono- o disacáridos de bajo peso molecular. Un jarabe de glucosa preferido en el marco de la presente invención tiene valores de DE de 20 a 30 y pesos moleculares medios en peso en el intervalo de 3000 a 6000 g/mol. Estos productos se producen en forma de soluciones acuosas, dependiendo de la preparación, y por lo tanto se llevan al comercio como tales por lo regular. Soluciones adecuadas de jarabe de glucosa tienen contenido de sólidos de 70 a 95 % en peso.

Se prefiere cuando los compuestos de sacárido B, usados de acuerdo con la invención, tienen una solubilidad ≥ 10 g, ventajosamente ≥ 50 g y de modo principalmente ventajoso ≥ 100 g por litro de agua desionizada a 20 °C y presión atmosférica [1 atm = 1,013 bar (absolutos)]. Sin embargo, de acuerdo con la invención también pueden abarcarse modalidades en las que los compuestos de sacárido B tienen una solubilidad < 10 g por litro de agua desionizada a 20 °C y presión atmosférica. Dependiendo de la cantidad de estos compuestos de sacárido B usados, estos también pueden presentarse luego en forma de su suspensión acuosa. Si los compuestos de sacárido B de la invención se emplean de un modo y en una cantidad tal que se encuentren en suspensión acuosa, entonces es ventajoso si las partículas del compuesto de sacárido B suspendidas en el medio acuoso tienen un diámetro de partícula medio ≤ 5 μm, preferiblemente ≤ 3 μm y principalmente preferible ≤ 1 μm. La determinación de los diámetros de partícula medios se efectúa mediante el procedimiento de dispersión cuasielástica de luz (ISO-Norm 13 321).

En la invención es esencial que al menos una cantidad de un compuesto de sacárido B se cargue inicialmente en el medio acuoso antes de la iniciación de la reacción de polimerización y la cantidad parcial que quede opcionalmente del compuesto de sacárido B, al menos uno, se añada durante la reacción de polimerización de manera discontinua, en una o varias porciones, o continuamente con caudales variables o constantes. Con ventaja se cargan inicialmente en el medio acuoso ≥ 50 % en peso, con ventaja particular ≥ 90 % en peso de la cantidad total y de manera principalmente ventajosa de la cantidad total del compuesto de sacárido B, al menos uno.

De acuerdo con la invención, la cantidad del compuesto de sacárido B es ≥ 30 y ≤ 100 % en peso y ventajosamente ≥ 40 y ≤ 70 % en peso, cada caso respecto de la cantidad total de monómeros.

La polimerización por radicales libres de los monómeros A1 y A2 es familiar para el experto en la materia y se efectúa principalmente de acuerdo con el procedimiento de la polimerización por radicales libres en la emulsión, solución o suspensión. La polimerización por radicales libres se efectúa preferiblemente, no obstante, mediante polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales libres y mediante polimerización en solución, iniciada por radicales libres, en medio acuoso. En tal caso, la polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales libres, se efectúa principalmente si la mezcla de monómeros empleados para la polimerización contiene monómero A2 en tales cantidades que se forma una fase separada de monómero en el medio acuoso de polimerización.

La realización de polimerizaciones en emulsión, iniciadas por radicales libres, de monómeros etilénicamente insaturados, en un medio acuoso ha sido descrito previamente con frecuencia y por lo tanto es bastante conocido para el experto en la materia [compárese para este propósito la polimerización en emulsión en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, páginas 659 y siguientes (1987); D.C. Blackley, en High Polymer Latices, Vol. 1, páginas 35 y siguientes (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, capítulo 5, páginas 246 y siguientes (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, páginas 135 a 142 (1990); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, Nueva York (1965); DE-A 40 03 422 y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, editorial Springer-Verlag, Berlín (1969)]. Las reacciones de polimerización en emulsión acuosa, iniciadas por radicales libres, se efectúan habitualmente de tal manera que los monómeros etilénicamente insaturados estén distribuidos en el medio acuoso en forma de gotas de monómeros, de manera dispersa, usando conjuntamente agentes de dispersión y se polimerizan por medio de un iniciador de polimerización por radicales libres, en donde se forman dispersiones del polímero.

10

15

35

40

45

50

55

60

20 La polimerización en solución, iniciada por radicales libres también es familiar para el experto en la materia y se efectúa principalmente en agua o en una mezcla de agua/solvente (véase, por ejemplo, A. Echte, Handbuch der Technischen Polymerchemie, capítulo 6, VCH, Weinheim, 1993 o B. Vollmert, Grundriss der Makromolekularen Chemie, volumen 1, editorial E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, 1988; L. Kotzeva, J. Polym. Sci. A-27, 1989 (4), páginas 1325 y siguientes; C. Erbil et al., Polymer 41, 2000, páginas 1391 y siguientes; C. Yang, X. Lu Yun, J. Polym. Sci. 75(2), 2000, páginas 327 y siguientes; M. Sen et al., Polymer 40(9), 1999, páginas 913 y siguientes; F. Wang et al., 25 Anal. Chem. 68, 1996, páginas 2477 y siguientes; J. Velada et al., Macromol. Chem. and Phis. 196, 1995, páginas 3171 y siguientes; J.M. Cowie, C. Haq, Br. Polym. J. 9, 1977, páginas 241 y siguientes; J. Velada et al., Polymer Degradation and Stability 52, 1996, páginas 273 y siguientes; A. Horta et al., Makromol. Chem., Rapid Commun. 8, 1987, páginas 523 y siguientes; T. Hirano et al., J. Polym. Sci. A-38, 2000, páginas 2487 y siguientes; B.E. Tate, Adv. Polymer Sci. 5, 1967, páginas 214 y siguientes). En tal caso la polimerización se efectúa en una mezcla de 30 aqua/solvente de manera que por lo regular el solvente orgánico se retira después de terminada la polimerización al menos parcialmente, de manera ventajosa en ≥ 50 % en peso o ≥ 90 % en peso y de manera principalmente ventajosa completamente. Los procedimientos correspondientes son familiares para el experto en la materia.

Si se emplean solventes orgánicos, ventajosamente se seleccionan tales solventes que a 20 °C y presión atmosférica tienen una miscibilidad ilimitada con agua, tales como, por ejemplo, alcoholes alifáticos de C₁ a C₅, tales como principalmente metanol, etanol, n-propanol o isopropanol o cetonas alifáticas de C₁ a C₅, tales como principalmente acetona o butanona.

Con particular ventaja, la reacción de polimerización se efectúa mediante polimerización en solución, iniciada por radicales libres, en un medio acuoso libre de solventes, principalmente en agua desionizada. En tal caso, la cantidad de agua se selecciona de tal manera que sea \geq 40 y \leq 900 % en peso, ventajosamente \geq 60 y \leq 700 % en peso y de modo principalmente ventajoso \geq 80 y \leq 500 % en peso, cada caso respecto de la cantidad total de monómeros.

De manera correspondiente, en un recipiente de polimerización se dispone al menos una cantidad parcial del agua y al menos una cantidad parcial del compuesto de sacárido B, así como opcionalmente una cantidad parcial de los monómeros A1 y A2 antes de la iniciación de la reacción de polimerización y después de la iniciación de la reacción de polimerización las cantidades residuales de agua, que quedan opcionalmente, el compuesto de sacárido B así como la cantidad total o la cantidad residual de los monómeros A1 y A2, opcionalmente restante, se terminan de dosificar al medio acuoso de polimerización en condiciones de polimerización, de manera discontinua en una o varias porciones o de manera continua con caudales constantes o variables. Con ventaja particular, no obstante, al menos una cantidad parcial, ventajosamente ≥ 50 % en peso y de modo principalmente ventajoso ≥ 75 % en peso de los monómeros A1 y A2 se introduce continuamente al medio acuoso en condiciones de polimerización.

La iniciación de la polimerización por radicales libres se efectúa por medio de un iniciador de polimerización o radicales libres (iniciador de radicales libres). En tal caso este puede ser teóricamente un peróxido, como también un compuesto azoico. Obviamente también se toman en consideración sistemas iniciadores redox. Como peróxidos pueden emplearse teóricamente peróxidos inorgánicos como el peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos como las sales de mono- o di-metal alcalino del ácido peroxodisulfúrico, tales como, por ejemplo, sus sales mono- y disódicas, -potásicas o de amonio; o peróxidos orgánicos como hidroperóxidos de alquilo, por ejemplo hidroperóxido de ter.-butilo, p-mentilo o cumilo, así como peróxidos de dialquilo o de diario, tales como peróxidos de di-ter.-butilo o de di-cumilo. Como compuesto azoico esencialmente se usan 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(amidinopropil)diclorhidrato (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como agente de oxidación para sistemas iniciadores redox se toman en consideración esencialmente los peróxidos arriba

mencionados. Como agentes de reducción correspondientes pueden emplearse compuestos de azufre con un grados de oxidación bajo, tales como sulfitos de metal alcalino, por ejemplo sulfito de potasio y/o de sodio, hidrosulfitos de metal alcalino, por ejemplo hidrosulfito de potasio y/o de sodio, bisulfito de metal alcalino, por ejemplo bisulfito de potasio y/o de sodio, sales de metal alcalino, especialmente sales de potasio y/o de sodio de ácidos sulfínicos alifáticos e hidrosulfuros de metal alcalino, por ejemplo hidrosulfuro de potasio y/o sodio, sales de metales polivalentes como sulfato de hierro (II), fosfato de hierro (II)-amonio, fosfato de hierro (II), endioles, como ácido dihidroximaleico, benzoina y/o ácido ascórbico. Por lo regular, la cantidad del iniciador de radicales libres empleado, respecto de la cantidad total de monómeros, es de 0,01 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 3 % en peso y principalmente preferible de 0,2 a 1,5 % en peso.

De acuerdo con la invención, la cantidad total del iniciador de radicales libres se dispone en el medio acuoso de polimerización antes de la iniciación de la reacción de polimerización. Pero también es posible, opcionalmente, cargar inicialmente sólo una cantidad parcial del iniciador de radicales libres en el medio acuoso de polimerización antes del inicio de la reacción de polimerización y luego en condiciones de polimerización añadir la cantidad total o la cantidad residual que haya quedado opcionalmente a medida que se consume de manera discontinua en una o varias porciones o continuamente con caudales constantes o variables.

Por iniciación de la reacción de polimerización se entiende el comienzo de la reacción de polimerización de los monómeros presentes en el medio acuoso de polimerización después de la formación de radicales libres del iniciador de radicales libres. En tal caso, la iniciación de la reacción de polimerización puede efectuarse añadiendo iniciador de radicales libres al medio acuoso de polimerización en condiciones de polimerización. Pero también es posible que una cantidad parcial o total del iniciador de radicales libres se añadan al medio acuoso de polimerización que contiene el compuesto de sacárido B así como opcionalmente los monómeros A1 y A2, cargados inicialmente, en condiciones que no son adecuadas para provocar una reacción de polimerización, por ejemplo a temperatura baja, y después se ajusten las condiciones de polimerización en el medio acuoso de polimerización. Por condiciones de polimerización se entienden en este caso, de manera general, aquellas temperaturas y presiones en las cuales la polimerización iniciada por radicales libres transcurre con suficiente velocidad de polimerización. Estas dependen principalmente del iniciador de radicales libres usado. De manera ventajosa, el tipo y la cantidad del iniciador de radicales libres, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización se seleccionan de tal manera que siempre estén disponibles suficientes radicales de inicio con el fin de iniciar o mantener la reacción de polimerización.

Como temperatura de reacción para la polimerización iniciada por radicales libres de acuerdo con la invención, se toman en consideración todo el intervalo desde 0 hasta 170 °C. En tal caso, por lo regular se aplican temperaturas de 50 a 120 °C, con frecuencia 60 a 110 °C y con más frecuencia 70 a 100 °C. La polimerización iniciada por radicales libres de acuerdo con la invención puede realizarse a una presión menor, igual o mayor a 1 atmósfera (presión atmosférica), de modo que la temperatura de polimerización puede sobrepasar 100 °C y llegar a ser de hasta 170 °C. En tal caso, la presión puede asumir valores de 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar (absolutos) o valores a más altos. Si la reacción de polimerización se realiza a presión reducida, se establecen presiones de 950 mbar, con frecuencia de 900 mbar y con más frecuencia de 850 mbar (absolutos). De manera ventajosa, la polimerización iniciada por radicales libres de acuerdo con la invención se realiza a 1 atm o a una presión superior excluyendo oxígeno, por ejemplo en una atmósfera de gas inerte tal como, por ejemplo, en nitrógeno o argón.

Es esencial que en las reacciones de polimerización de la invención, además de las sustancias de partida previamente mencionadas, pueden emplearse otros componentes habituales tales como, por ejemplo, tensioactivos o coloides de protección en una polimerización en emulsión o los llamados compuestos de transferencia de cadena de radicales para controlar el peso molecular de los polímeros que pueden obtenerse por medio de la polimerización en emulsión y en el caso de polimerización en solución.

Como particular ventaja, el procedimiento de la invención se efectúa de tal manera que los monómeros A1 y A2 en la primera etapa del procedimiento se conviertan hasta un nivel de conversión ≥ 95 % en peso, ventajosamente ≥ 98 % en peso y de modo principalmente ventajoso ≥ 99 % en peso. Con frecuencia es ventajoso si la mezcla acuosa de polimerización obtenida después de terminada la reacción de polimerización se somete a un tratamiento posterior para reducir el contenido de monómeros residuales. En tal caso, el tratamiento posterior se efectúa de modo químico, por ejemplo completando la reacción de polimerización mediante el uso de un sistema iniciador de radicales libres más efectivo (la llamada polimerización posterior) y/o de modo físico, por ejemplo separando por arrastre la mezcla acuosa de polimerización por medio de vapor de agua o gas inerte. Los procedimientos químicos y/o físicos correspondientes son familiares para el experto en la materia [véanse, por ejemplo, los documentos EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 y 19847115]. En tal caso, la combinación de tratamiento posterior químico y físico ofrece la ventaja de que además de los monómeros A1 y A2 no convertidos, de la mezcla acuosa de polimerización también se retiran otros componentes orgánicos volátiles (los llamados VOCs [volatile organic compounds]) que estorben.

Después de terminada la reacción de polimerización y opcionalmente después de efectuado el tratamiento posterior, la mezcla acuosa de polimerización obtenida se ajusta a contenido de sólidos \geq 30 y \leq 60 % en peso añadiendo o sacando agua.

De acuerdo con la invención, a la mezcla de polimerización obtenida en la primera etapa de procedimiento se añaden $\ge 0,1$ y ≤ 70 % en peso, preferiblemente ≥ 10 y ≤ 50 % en peso y principalmente preferible ≥ 20 y ≤ 40 % en peso, cada caso respecto de los monómeros totales, de al menos una alcanolamina C.

Como alcanolaminas C se emplean principalmente compuestos de la fórmula general (I)

5

15

20

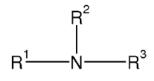
25

30

35

40

45



Fórmula I

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

De manera particularmente preferida, R^2 y R^3 representan independientemente entre sí un grupo hidroxialquilo de C_2 a C_5 y R^1 representa un átomo de H, un grupo alquilo de C_1 a C_5 o un grupo hidroxialquilo de C_2 a C_5 .

Como alcanolaminas C se emplean, sin embargo, de manera principalmente ventajosa dietanolamina, trietanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, metildietanolamina, butildietanolamina y/o metildiisopropanolamina, en donde principalmente se prefiere trietanolamina.

Por lo regular, la cantidad total de la alcanolaminas C, al menos una, se añade a la mezcla acuosa de polimerización obtenida en la primera etapa del procedimiento a una temperatura ≥ 0 y ≤ 70 °C y ventajosamente ≥ 10 y ≤ 50 °C de manera discontinua, en una o varias porciones, o de manera continua con caudales constantes o variables, y la mezcla obtenida se mezcla para que sea homogénea.

El sistema aglutinante acuoso de la invención pueden contener aceleradores de reacción que contienen fósforo, cuya cantidad total es preferentemente ≤ 5 % en peso, con frecuencia $\leq 1,0$ % en peso, más frecuentemente $\leq 0,5$ % en peso así como con frecuencia $\geq 0,1$ % en peso y más frecuentemente $\geq 0,3$ % en peso, respecto de la suma de las cantidades totales de monómero A1, monómero A2 y alcanolaminas C (sólidos/sólido). Los aceleradores de reacción que contienen fósforos se divulgan, por ejemplo, en los documentos EP-A 583086 y EP-A 651088. Estos son principalmente hipofosfitos, fosfitos, polifosfatos, dihidrofosfatos de metal alcalino, ácido polifosfórico, ácido hipofosfórico, ácido fosfórico, ácido alquilofosfínico u oligómeros o polímeros de estas sales y éstos ácidos.

No obstante, los sistemas aglutinantes acuosos de la invención preferiblemente no contienen aceleradores de reacción que contienen fósforo o no contienen cantidades efectivas de un compuesto que contiene fósforo para la aceleración de la reacción. Sin embargo, los sistemas aglutinantes de la invención pueden contener catalizadores de esterificación familiares para el experto en la materia, tales como un ejemplo ácido sulfúrico o ácido ptoluenosulfónico, o titanatos o circonatos.

Además, los sistemas aglutinantes acuosos de la invención también pueden contener otras sustancias auxiliares opcionales, de un tipo y en una cantidad que son familiares para el experto en la materia, tales como por ejemplo los llamados espesantes, antiespumantes, agentes de neutralización, sustancias reguladoras de pH, agentes conservantes, materiales de carga inertes, en forma de partículas finas, tales como silicato de aluminio, cuarzo, ácido silícico precipitado o pirogénico, sulfato calificó o barita, talco o dolomita, pigmentos colorantes tales como blanco de titanio, blanco de zinc o negro de óxido de hierro, agentes de acoplamiento y/o agentes ignífugos.

Si un sistema aglutinante acuoso de la invención va a usarse como aglutinante para fibras minerales y/o fibras de vidrio, o fieltros producidos a partir de las mismas, entonces al sistema aglutinante acuoso se añaden ventajosamente ≥ 0,001 y ≤ 5 % en peso y de manera principalmente ventajosa ≥ 0,05 y ≤ 2 % en peso, respecto de la suma de las cantidades totales de monómero A1, monómero A2 y alcanolaminas C (sólidos/sólido) de al menos un compuesto orgánico que contiene silicio (reticulador), por ejemplo de un alcoxisilano tal como metiltrimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, n-deciltrietoxisilano, n-hexadeciltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, trimetilmetoxisilano, 3-xcetoxipropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y/o feniltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilt

Los sistemas aglutinantes acuosos de la invención tienen habitualmente contenidos de sólidos (formados de la suma de la cantidad total de monómero A1, monómero A2, compuesto de sacárido B y alcanolaminas C que se calculan como sólidos) de \geq 1 y \leq 70 % en peso, con frecuencia \geq 5 y \leq 65 % en peso y más frecuentemente \geq 10 y \leq 55 % en peso, cada caso con respecto del sistema aglutinante acuoso.

Los sistemas aglutinantes acuosos de la invención tienen habitualmente valores de pH (medidos a 23 °C; diluidos con agua desionizada hasta un contenido de sólidos de 10 % en peso) en el intervalo de ≥ 1 y ≤ 10, ventajosamente ≥ 2 y ≤ 6 y de manera principalmente ventajosa ≥ 3 y ≤ 5. En tal caso, para ajustar el valor de pH pueden emplearse todos los compuestos básicos, familiares para el experto en la materia. Sin embargo, con frecuencia se usan compuestos básicos que no son volátiles a las temperaturas existentes durante el secado o el curado, tales como, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o carbonato de sodio.

Los sistemas aglutinantes acuosos previamente mencionados son adecuados de manera ventajosa para producir adhesivos, composiciones sellantes, enlucidos plásticos, composiciones para pintar papel, cuerpos moldeados, pinturas y modificadores de viscosidad así como para modificar aglutinantes minerales y plásticos.

Los sistemas aglutinantes acuosos previamente mencionados son adecuados, no obstante, de modo principalmente ventajoso como aglutinantes para sustratos fibrosos y/o granulados. Los sistemas aglutinantes acuosos mencionados pueden emplearse ventajosamente, por lo tanto, para producir cuerpos moldeados a partir de sustratos fibrosos y/o granulados.

20

25

30

35

40

45

50

55

Los sustratos granulados y/o fibrosos son familiares para el experto en la materia. A manera de ejemplo, estos son en este caso virutas de madera, fibras de madera, fibras de celulosa, fibras textiles, fibras plásticas, fibras de vidrio, fibras minerales o fibras naturales como yute, lino, cáñamo o sisal, aunque también virutas de corcho, arena así como otros compuestos granulados y/o fibrosos, naturales y/o sintéticos, orgánicos o inorgánicos, cuya extensión más larga en caso de sustratos granulados es ≤ 10 mm, preferiblemente ≤ 5 mm y principalmente ≤ 2 mm. Obviamente, el término sustrato también abarca fieltros de fibras que pueden obtenerse a partir de fibras, tales como, por ejemplo, los llamados fieltros de fibras solidificadas mecánicamente (por ejemplo punzonados) o aglutinadas químicamente, por ejemplo con resinas de melamina/formaldehído o alcohol polivinílico. Principalmente es ventajoso que el sistema aglutinante acuoso de la invención sea adecuado como aglutinante libre de formaldehído para las fibras previamente mencionadas o los fieltros de fibras formados a partir de las mismas.

El procedimiento para producir un cuerpo moldeado a partir de un sustrato granulado y/o fibroso y del sistema aglutinante acuoso según la invención se efectúa ventajosamente de tal manera que el sistema aglutinante acuoso de la invención se aplica de manera homogénea sobre los sustratos granulados y/o fibrosos o los sustratos granulados y/o fibrosos se impregnan con el sistema aglutinante acuoso de la invención, opcionalmente los sustratos granulados y/o fibrosos tratados con el sistema aglutinante acuoso se llevan a moldes y los sustratos granulados y/o fibrosos tratados se someten a continuación a un paso de tratamiento térmico a una temperatura ≥ 110 °C.

El tratamiento (impregnación) de los sustratos granulados y/o fibrosos con el sistema aglutinante acuoso de la invención se efectúa por lo regular de tal forma que el sistema aglutinante acuoso previamente mencionado se aplica de manera homogénea sobre la superficie de los sustratos granulados y/o fibrosos. En tal caso, la cantidad de sistema aglutinante acuoso se selecciona de tal manera que por 100 g de sustrato granulado y/o fibroso se usan \ge 0,1 g y \le 100 g, preferiblemente \ge 1 g y \le 50 g y de modo principalmente preferido \ge 5 g y \le 30 g de aglutinante (calculado como la suma de las cantidades totales de monómero A1, monómero A2, compuestos de sacárido B y alcanolaminas C con base en los sólidos). La impregnación de los sustratos granulados y/o fibrosos es familiar para el experto en la materia y se efectúa por ejemplo empapando o remojando los sustratos granulados y/o fibrosos.

Después de la aplicación del sistema aglutinante acuoso, el sustrato granulado y/o fibroso se lleva a la forma deseada, por ejemplo introduciendo en una prensa o molde capaz de calentarse. Después de esto, el sustrato granulado y/o fibroso impregnado, puesto en el molde, se seca y cura de un modo familiar para el experto en la materia.

Con frecuencia, el secado y el curado del sustrato granulado y/o fibroso impregnado se efectúan en dos etapas de temperatura, en donde la etapa de secado se efectúa a una temperatura < 110 °C, preferiblemente \geq 20 °C y \leq 100 °C y principalmente preferible \geq 40 y \leq 100 °C y la etapa de curado se efectúa a una temperatura \geq 110 °C, preferiblemente \geq 130 y \leq 250 °C o \geq 160 y \leq 220 °C y principalmente preferible \geq 170 °C y \leq 210 °C.

La etapa de secado se efectúa en tal caso preferiblemente de tal manera que a una temperatura < 100 °C se seque hasta que el sustrato granulado y/o fibroso impregnado puesto en el molde, el cual con frecuencia todavía no tiene su forma final (llamado producto semiacabado), tenga una humedad residual ≤ 30 % en peso, preferiblemente ≤ 15 % en peso y principalmente preferible ≤ 10 % en peso. En tal caso, la humedad residual se determina de modo general pesando a temperatura ambiente aproximadamente 1 g del producto semiacabado obtenido, después éste se seca a continuación durante 2 minutos a 110 °C y después de esto se enfría y se pesa nuevamente a temperatura ambiente. En este caso, la humedad residual corresponde a la diferencia de peso del producto

semiacabado antes y después de la operación de secado a 110 °C, respecto del peso del producto semiacabado antes de la operación de secado, multiplicado por el factor 100.

El producto semiacabado, obtenido de esta manera, todavía es moldeable (comportamiento termoplástico) mediante calentamiento a una temperatura aproximada de 100 °C y a esta temperatura puede llevarse a la forma final del cuerpo moldeado deseado.

La siguiente etapa de curado se efectúa ventajosamente de tal manera que el producto semiacabado se calienta a una temperatura ≥ 110 °C hasta que éste tenga una humedad residual ≤ 2 % en peso, preferiblemente ≤ 1 % en peso o ≤ 0,5 % en peso y de modo principalmente preferido ≤ 0,1 % en peso, en donde el aglutinante cura como consecuencia de una reacción química de esterificación (comportamiento duroplástico).

La producción de los cuerpos moldeados con frecuencia se efectúa llevando el producto semiacabado a la forma final en una prensa de molde en los intervalos de temperatura previamente mencionados y después de esto se deja curar

Pero obviamente también es posible que la etapa de secado y la etapa de curado de los cuerpos moldeados se efectúen en un paso de trabajo, por ejemplo en una prensa de molde.

Los cuerpos moldeados que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de la invención, principalmente fieltros de fibras, tienen propiedades ventajosas, principalmente una resistencia mejorada al desgarre y resistencia mejorada en condiciones húmedas, en comparación con los cuerpos moldeados del estado de la técnica.

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

Ejemplos

25

30

35

5

20 A) Preparación del sistema de polímero

Sistema de polímero 1

En un matraz de vidrio de 2 I, equipado con un agitador y dispositivos para dosificar, a 20 hasta 25 °C (temperatura ambiente y en una atmósfera de nitrógeno, se cargaron inicialmente 420 g de agua desionizada, 127 g de anhídrido maleico, 313 g de un almidón descompuesto hidrolíticamente con un valor de DE de 28 (al 96 % en peso; Maltosweet® 300 de la compañía Tate and Lile GmbH) así como 7 mg de sulfato de hierro (II) heptahidrato y se calentaron a 99 °C a presión atmosférica mientras se agitaba. Después de alcanzar esta temperatura, comenzando al mismo tiempo, se dosificaron 803 g de una solución acuosa al 56 % en peso de ácido acrílico durante 4 horas y 138 g de una solución acuosa al 16 % en peso de peróxido de hidrógeno durante 5 horas, de manera continua, con caudales constantes y agitando y manteniendo la temperatura previamente mencionada. A continuación, la mezcla de polimerización se dejó polimerizando durante otras 2 horas a la temperatura previamente mencionada y se enfrió a temperatura ambiente. La solución acuosa de polimerización obtenida tenía un contenido de sólidos de 49,5 % en peso. La viscosidad se determinó a 602 mPas (husillo 2, 30 revoluciones por minuto [rpm]).

Los contenidos de sólidos se determinaron de manera general secando una cantidad definida de la solución acuosa del polímero (aproximadamente 0,8 g) con ayuda del determinador de humedad HR73 de la compañía Mettler Toledo a una temperatura de 130 °C hasta peso constante (aproximadamente 2 horas) y se realizaron respectivamente dos mediciones. El valor indicado respectivamente representa el valor medio de estas mediciones.

Las viscosidades se determinaron por medio de un viscosímetro Brookfield, modelo LVF, a 25 °C según ISO 2555 (1989).

Sistema de polímero 2

La preparación del sistema de polímero 2 se efectuó de manera análoga a la preparación del sistema de polímero 1 con la diferencia de que se cargaron inicialmente 579 g en lugar de 420 g de agua desionizada y 417 g de una solución acuosa al 72 % en peso de un almidón descompuesto hidrolíticamente con un valor de DE de 26 a 32 (C*Sweet 01403 de la compañía Cargill GmbH); en lugar de 313 g de Maltosweet® y se añadieron 540 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 83 % en peso en lugar de 803 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 56 % en peso.

La solución acuosa de polímero obtenida tenía un contenido de sólidos de 50,2 % en peso. La viscosidad se determinó a 513 mPas (husillo 3, 30 rpm).

Sistema de polímero 3

La preparación del sistema de polímero 3 se efectuó de manera análoga a la preparación del sistema de polímero 1 con la diferencia de que se cargaron inicialmente 442 g en lugar de 420 g de agua desionizada, 95 g en lugar de 127 g anhídrido maleico y 469 g en lugar de 313 g de Maltosweet® y se añadieron 676 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 50 % en peso en lugar de 803 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 56 % en peso y 120 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 13,8 % en peso en lugar de 138 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 16 % en peso.

La solución acuosa de polímero obtenida tenía un contenido de sólidos de 50,2 % en peso. La viscosidad se determinó a 212 mPas (husillo 3, 60 rpm).

Sistema de polímero 4

5

20

25

30

La preparación del sistema de polímero 4 se efectuó de manera análoga a la preparación del sistema de polímero 2 con la diferencia de que se cargaron inicialmente 286 g en lugar de 579 g de agua desionizada, 95 g en lugar de 127 g de anhídrido maleico y 625 g en lugar de 417 g de C*Sweet 01403 y se dosificaron 676 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 50 % en peso en lugar de 803 g de una solución acuosa de ácido acrílico al 56 % en peso y se añadieron 120 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 13,8 % en peso en lugar de 138 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 16 % en peso.

La solución acuosa de polímero obtenida tenía un contenido de sólidos de 49,7 % en peso. La viscosidad se determinó a 190 mPas (husillo 2, 60 rpm).

Polímero de comparación V

Como polímero de comparación se usó una solución acuosa de polímero de ácido acrílico/ácido maleico (ácido acrílico/ácido maleico en proporción de peso 75:25) al 47 % en peso, con un peso molecular medio en peso de 87000 g/mol.

B) Estudios de aplicación industrial

Preparación de los líquidos de aglutinante

La preparación de los líquidos de aglutinante se efectuó de tal manera que los sistemas acuosos de polímeros 1 a 4 se ajustaron a un contenido de sólidos de 45 % en peso a temperatura ambiente diluyendo con agua desionizada. A continuación, se tomaron porciones de 100 g respectivamente de los sistemas acuosos diluidos de polímeros 1 a 4 y se mezclaron con las cantidades de dietanolamina, indicadas en la tabla 1, mientras se agitaban.

Para producir los líquidos de aglutinante de comparación, a cada 500 g del polímero de comparación V se añadieron 122 g o 244 g de Maltosweet® 300 o 163 g o 326 g de C*Sweet 01403 mientras se agitaba. Añadiendo a continuación agua desionizada, las soluciones obtenidas se ajustaron a un contenido de sólidos de 45 % en peso. Las soluciones diluidas obtenidas correspondientemente se denominan sistemas de polímeros V1 y V3 o V2 y V4. Después de esto, se tomaron porciones de 100 g respectivamente de los sistemas de polímeros V1 a V4 obtenidos y estas se mezclaron con las cantidades de trietanolamina indicadas en la tabla 1, mientras se agitaba.

Tabla 1: Cantidades añadidas de trietanolamina y sistemas de polímeros resultantes

Sistema de polímero empleado	Cantidad de trietanolamina	Sistema de polímero resultante
[No.]	[en g]	[No.]
1	3,0	1.1
1	6,0	1.2
1	9,0	1.3
1	12,0	1.4
2	6,0	2.1
2	9,0	2.2
3	4,5	3.1
3	6,8	3.2
4	4,5	4.1
4	6,8	4.2
V1	3,0	V1.1
V1	6,0	V1.2
V1	9,0	V1.3
V1	12,0	V1.4
V2	6,0	V2.1
V2	9,0	V2.2
V3	4,5	V3.1

Sistema de polímero empleado	Cantidad de trietanolamina	Sistema de polímero resultante
[No.]	[en g]	[No.]
V3	6,8	V3.2
V4	4,5	V4.1
V4	6,8	V4.2

Los sistemas de polímeros 1.1 a V4.2 se mezclaron a continuación, agitando todavía, cada uno con 0,16 g de 3-aminopropiltrietoxisilano (Silquest® A-1100® silano de la compañía Momentive Performace Materials GmbH). Después de esto, los sistemas de polímeros 1.1 a V4.2 resultantes se ajustaron a un contenido de sólidos de 5 % en peso diluyendo con agua desionizada y se denominaron a continuación como líquidos de aglutinante 1.1 a V4.2.

5 Preparación de los fieltros de fibras aglutinados

10

15

30

35

Para producir los fieltros de fibras aglutinados, como fieltro crudo se usó un fieltro de fibras de vidrio (28,5 cm de longitud, 27 cm de anchura) con un peso por metro cuadrado de 56 g/m² de la compañía Whatman International Ltd.

Para aplicar los líquidos de aglutinante (impregnación) los fieltros de fibra de vidrio se pasaron en dirección longitudinal sobre una criba corrediza–PES-sin fin con una velocidad de corrida de cinta de 200 cm/min respectivamente a través de los líquidos de aglutinante acuosos al 5 % en peso 1.1 a V4.2, previamente mencionados. Succionando a continuación los líquidos acuosos de aglutinante se ajustó la capa húmeda a 224 g/m² (correspondiente a 11,2 g/m² de aglutinante calculado como sólido). Los fieltros de fibra de vidrio impregnados, obtenido de esta manera, se secaron y curaron en una estufa Mathis, sobre una red plástica como soporte, durante 3 minutos a 180 °C con una corriente máxima de aire caliente. Después de enfriar a temperatura ambiente, se recortaron tiras de prueba con un tamaño de 240 x 50 mm en dirección longitudinal de las fibras. Las tiras de prueba obtenidas se almacenaron a continuación durante 24 horas a 23 °C y 50 % de humedad del aire relativa. Las tiras de prueba de fieltro de fibras de vidrio obtenidas en función de los líquidos aglutinantes 1.1 a V4.2 empleados se denominan a continuación tiras de prueba 1.1 a V4.2.

Determinación del esfuerzo al desgarre

La determinación del esfuerzo al desgarre se efectuó a temperatura ambiente en una máquina de ensayos de tracción de la compañía Zwick-Roell, tipo Z005. Las tiras de prueba 1.1 a V4.2 se pusieron en este caso verticalmente en un dispositivo tensor de tal manera que la longitud libre que sobresale de las mordazas fue de 200 mm. Después de esto, las tiras de prueba pensionadas se inspiraron con una velocidad de 25 mm/min en dirección opuesta hasta desgarrar las tiras de prueba. El dato del esfuerzo al desgarre se efectúa normalizando a 67 g/m² en Newtons por 50 mm. Cuanto mayor sea el esfuerzo hasta el desgarre de las tiras de prueba, tanto mejor se evalúa el esfuerzo el desgarre correspondiente. Se efectuaron respectivamente 5 mediciones. Los valores indicados en la tabla 2 representan respectivamente el valor medio de estas menciones.

Determinación del esfuerzo al desgarre en condiciones húmedas

Para determinar el esfuerzo al desgarre en condiciones húmedas se almacenaron las tiras de prueba durante 15 minutos a 80 °C en agua desionizada y después el agua excesiva se secó con un tejido de algodón. La determinación del esfuerzo al desgarre se efectuó en una máquina de ensayos de tracción de la compañía Zwick-Roell, tipo Z005. Las tiras de prueba 1.1 a V4.2 se pusieron en este caso verticalmente en un dispositivo tensor de modo que la longitud libre que sobresale de las mordazas fue de 200 mm. Después de esto, las tiras de prueba pensionadas se estiraron con una velocidad de 25 mm/min en dirección opuesta hasta el desgarre de las tiras de prueba. Cuanto mayor es el esfuerzo requerido hasta el desgarre de las tiras de prueba tanto mejor se evalúa el esfuerzo al desgarre correspondiente. Se efectuaron respectivamente 5 mediciones separadas. Los valores indicados en la tabla 2 representan respectivamente el valor medio de estas mediciones.

Tabla 2: Resultados del esfuerzo al desgarre y del esfuerzo al desgarre en condiciones húmedas a temperatura ambiente

Tiras de prueba	Esfuerzo al desgarre a temperatura	Esfuerzo al desgarre en condiciones húmedas a
	ambiente [en N/50 mm]	temperatura ambiente [en N/50 mm]
1.1	103	40
1.2	112	47
1.3	118	51
1.4	120	53
2.1	109	50
2.2	115	54
3.1	109	36
3.2	113	41
4.1	103	32
4.2	109	39

Tiras de prueba	Esfuerzo al desgarre a temperatura ambiente [en N/50 mm]	Esfuerzo al desgarre en condiciones húmedas a temperatura ambiente [en N/50 mm]
V1.1	84	33
V1.2	93	40
V1.3	97	44
V1.4	101	45
V2.1	101	38
V2.2	107	44
V3.1	94	29
V3.2	98	32
V4.1	99	29
V4.2	103	35

A partir de los resultados es claramente evidente que los fieltros de fibras producidos con los sistemas aglutinantes de la invención tienen a temperatura ambiente un esfuerzo al desgarre mejorado así como un esfuerzo al desgarre en condiciones húmedas mejorado.

5

REIVINDICACIONES

- 1. Procedimiento para preparar un sistema aglutinante acuoso caracterizado porque en una primera etapa del procedimiento se polimerizan por radicales libres en un medio acuoso
- ≥ 50 y ≤ 100 partes en peso de al menos un ácido mono- o dicarboxílico α,β-monoetilénicamente insaturado y/o su anhídrido (monómero A1), y

5

10

20

- ≥ 0 y ≤ 50 partes en peso de al menos otro compuesto etilénicamente insaturado que es copolimerizable (monómero A2) con el monómero A1,
- en donde las cantidades totales de los monómeros A1 y A2 suman 100 partes en peso [cantidad total de monómeros], en presencia de ≥ 0.1 y ≤ 150 % en peso, respecto de la cantidad total de monómeros, de al menos un compuesto de sacárido B, y después de esto, en una segunda etapa de procedimiento, a la mezcla de polimerización obtenida en la primera etapa del procedimiento se añade ≥ 0.1 y ≤ 70 % en peso, respecto de la cantidad total de monómeros, de al menos una alcanolamina con al menos dos grupos hidroxilo (alcanolamina C), en donde el compuesto de sacárido B tiene un peso molecular medio en peso ≥ 3000 y 10000 g/mol y la cantidad total de compuestos de sacárido B es ≥ 30 y ≤ 100 % en peso, respecto de la cantidad total de monómeros.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean ≥ 85 y ≤ 100 partes en peso de al menos un monómero A1 y ≥ 0 y ≤ 15 partes en peso de al menos un monómero A2.
 - 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque como monómero A1 se emplean ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y/o ácido itacónico, como monómero A2 se emplean acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo y/o estireno.
 - 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque al menos una cantidad parcial de los monómeros A1 y A2 se introduce continuamente al medio acuoso en condiciones de polimerización.
 - 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque al menos una cantidad parcial del compuesto de sacárido B se dispone en el medio acuoso.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la cantidad total del compuesto de sacárido B se dispone en el medio acuoso.
 - 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como compuesto de sacárido B se emplea almidón así como sus derivados y/o productos de sustitución.
- 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque como alcanolaminas C se emplea dietanolamina, trietanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, metildietanolamina, butildietanolamina y/o metildiisopropanolamina.
 - 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la cantidad total de alcanolaminas $C = 10 \text{ y} \le 50 \text{ w}$ en peso, respecto de la cantidad total de monómeros.
- 10. Sistema aglutinante acuoso que puede obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.
 - 11. Uso de un sistema aglutinante acuoso de acuerdo con la reivindicación 10 para preparar adhesivos, composiciones sellantes, enlucidos plásticos, composiciones de pintura para papel, cuerpos moldeados, pinturas y modificadores de viscosidad así como para la modificación de aglutinantes minerales y plásticos.
- 12. Procedimiento para la preparación de un cuerpo moldeado a partir de un sustrato granulado y/o fibroso, caracterizado porque se aplica un sistema aglutinante acuoso de acuerdo con la reivindicación 10 sobre el sustrato granulado y/o fibroso, dado el caso se da forma al sustrato granulado y/o fibroso tratado con el sistema aglutinante acuoso y a continuación el sustrato granulado y/o fibroso tratado se somete a una etapa de tratamiento térmico a una temperatura ≥ 110 °C.
- 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque por 100 g de sustrato granulado y/o fibroso se emplean ≥ 0,1 g y ≤ 100 g de sistema aglutinante acuoso (calculado como la suma de las cantidades totales de monómero A1, monómero A2, compuestos de sacárido B y alcanolaminas C con base en los sólidos).
 - 14. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, caracterizado porque antes de la etapa de tratamiento térmico se efectúa una etapa de secado.

15. Cuerpos moldeados que pueden obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14.