

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 860**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/22**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2007 PCT/EP2007/053362**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.11.2007 WO07122089**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2007 E 07727830 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2013239**

54 Título: **Uso como aglutinante para sustratos fibrosos o granulares de una composición acuosa de polímero**

30 Prioridad:

**21.04.2006 DE 102006019184**

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

**30.01.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ELIZALDE, OIHANA y  
GERST, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 651 860 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**

Uso como aglutinante para sustratos fibrosos o granulares de una composición acuosa de polímero

Es objetivo de la presente invención el uso de una composición acuosa de polímero, como aglutinante para sustratos fibrosos o granulares, en la que la composición acuosa de polímeros es obtenible mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales, de una mezcla M de monómeros en un medio acuoso, en presencia de un polímero A, en la que el polímero A está constituido en forma de copolímero por

a) 80 a 100 % en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación etilénica [monómero A1] y

b) 0 a 20 % en peso de al menos otro monómero [monómero A2] con insaturación etilénica, que se diferencia del monómero A1,

y en la que la mezcla M de monómeros está compuesta por

i) 0,01 a 10 % en peso al menos un monómero M1 con insaturación etilénica, el cual contiene al menos un epóxido y/o al menos un grupo hidroxialquilo, y

ii) 90 a 99,99 % en peso de al menos otro monómero M2 con insaturación etilénica, el cual se diferencia del monómero M1,

y en el que como monómero M2 se usan aquellas mezclas de monómero, que contienen hasta

- 0,1 a 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe 3 a 6 átomos de C y/o su amida y

- 50 a 99,9 % en peso de al menos un éster del ácido acrílico y/o metacrílico con alcanales que exhiben 1 a 12 átomos de C, o

- 0,1 a 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe 3 a 6 átomos de C y/o su amida y

- 50 a 99,9 % en peso de estireno y/o butadieno, o

- 0,1 a 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe 3 a 6 átomos de C y/o su amida y

- 50 a 99,9 % en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o

- 0,1 a 5 % en peso al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe 3 a 6 átomos de C y/o su amida y

- 40 a 99,9 % en peso de vinilacetato, vinilpropionato y/o etileno.

Así mismo, es objetivo de la presente invención un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados, mediante el uso de sustratos fibrosos o granulares, así como los cuerpos moldeados en sí mismos.

La estabilización de sustratos fibrosos o granulares, en particular en productos planos, como por ejemplo fieltros fibrosos, placas de fibra o cartón madera, etc., ocurre frecuentemente por vía química usando un aglutinante polimérico. Para aumentar la resistencia, en particular la resistencia en húmedo y al calor, se usan múltiples aglutinantes, que contienen agente de entrecruzamiento que escinde formaldehído. Con ello existe también el peligro de emisiones indeseadas de formaldehído.

Para evitar las emisiones de formaldehído se propusieron ya numerosas alternativas a los aglutinantes conocidos hasta ahora. De este modo, a partir del documento US 4.076.917 se conocen aglutinantes que contienen como agentes de entrecruzamiento polimerizados que tienen ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácidos carboxílicos y  $\beta$ -hidroxialquilamidas. Es desventajosa la preparación relativamente costosa de las  $\beta$ -hidroxialquilamidas.

A partir del documento EP-A 445 578 se conocen placas de materiales finamente divididos, como por ejemplo fibras de vidrio, en los cuales mezclas de ácidos policarboxílicos de alto peso molecular y alcoholes polivalentes, alcanolaminas o aminas polivalentes, actúan como aglutinante. Sin embargo, la resistencia al agua de las placas obtenidas, no es satisfactoria.

A partir del documento EP-A 583 086 se conocen aglutinantes acuosos, libres de formaldehído, para la fabricación de fieltros de fibra, en particular fieltros de fibra de vidrio. Los aglutinantes contienen un ácido policarboxílico con

5 por lo menos dos grupos ácido carboxílico y dado el caso también grupos anhídrido así como un poliol. Estos aglutinantes requieren un acelerador de reacción que contiene fósforo, para alcanzar resistencias suficientes del fieltro de fibra de vidrio. Se advierte a partir de ello, que puede renunciarse a la presencia de un acelerador de reacción tal, sólo cuando se usa un poliol altamente reactivo. Como polioles altamente reactivos se mencionan  $\beta$ -hidroxialquilamidas.

El documento EP-A 651 088 describe los correspondientes aglutinantes para sustratos de fibra de celulosa. Estos aglutinantes contienen de manera obligatoria un acelerador de reacción que contiene fósforo.

10 El documento EP-A 672 920 describe aglutinantes, agentes de impregnación o agentes de recubrimiento libres de formaldehído, que contienen un polimerizado, que está constituido por hasta 2 a 100 % en peso de un ácido o un anhídrido con insaturación etilénica como comonomero, y por lo menos un poliol. Los polioles son derivados sustituidos de triazina, triazintriona, benceno o ciclohexilo, en los que el radical poliol se encuentra siempre en posición en 1,3,5 de los mencionados anillos. A pesar de una elevada temperatura de secado, con estos aglutinantes se alcanzan sobre fieltros de fibra de vidrio sólo bajas resistencias al rasgado en húmedo.

15 El documento DE-A 22 14 450 describe un copolimerizado, que está constituido por 80 a 99 % en peso de etileno y 1 a 20 % en peso de anhídrido maleico. El copolimerizado es usado, junto con un agente de entrecruzamiento, en forma de polvo o dispersión en un medio acuoso, para el recubrimiento de superficies. Como agente de entrecruzamiento se usa un polialcohol que tiene grupos amino. Sin embargo, para provocar un entrecruzamiento tiene que calentarse hasta 300 °C.

20 El documento EP-A 257 567 describe una composición de polímero que es obtenible mediante polimerización en emulsión de monómeros con insaturación etilénica, como olefinas, compuestos vinilaromáticos, ácidos carboxílicos con insaturación etilénica  $\alpha,\beta$  y sus ésteres, anhídridos de ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica y halogenuros de vinilo. Durante la polimerización se agrega una resina soluble o dispersable en agua o álcalis, con un promedio aritmético de peso molecular de aproximadamente 500 a aproximadamente 20.000, para influir en las propiedades de fluidez de la composición de polímero.

25 La resina está constituida por olefinas, compuestos vinilaromáticos, ácidos carboxílicos con insaturación etilénica  $\alpha,\beta$  y sus ésteres o anhídridos de ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica. La composición es adecuada para la fabricación de recubrimientos libres de formaldehído, de sustratos de madera.

30 El documento EP-A 576 128 describe composiciones de adhesivo que puede ser transformadas de nuevo en pulpa, que contienen un componente de polímero rico en ácido y un componente de polímero pobre en ácido. El componente de polímero pobre en ácido se basa en una mezcla de monómeros de 40 a 95 % de un alquilacrilato o metacrilato y 5 a 60 % de un ácido con insaturación etilénica, como ácido acrílico o ácido metacrílico. El componente de polímero pobre en ácido se basa en una mezcla de monómeros de 90 a 100 % de un alquilacrilato o alquilmecrilato y 0 a 10 % de un ácido con insaturación etilénica. La preparación de la composición ocurre por polimerización en emulsión acuosa, en la que el componente de polímero rico en ácido forma polímero en presencia del componente de polímero pobre en ácido o al revés. El pH de la composición es ajustado al valor deseado, mediante adición de hidróxido de amonio o hidróxido de sodio. La composición es adecuada como adhesivo sensible a la presión, adhesivo de laminación, adhesivo para tejidos textiles, baldosas y empaques y como cola para madera.

40 El documento US 5.314.943 describe una composición de agente aglutinante de baja viscosidad, de rápido curado, libre de formaldehído, para materiales textiles. La composición comprende un látex, el cual es un copolímero a base de un compuesto vinilaromático y un dieno conjugado, y un copolímero soluble en agua que es obtenido mediante copolimerización de una mezcla de al menos un ácido policarboxílico con insaturación etilénica y al menos un ácido monocarboxílico con insaturación olefinica.

45 El documento US 4.868.016 describe una composición a base de al menos un polímero termoplástico de látex, insoluble en medio alcalino acuoso y al menos un polímero soluble en álcali, que no es compatible con el polímero de látex. El polímero de látex es un polímero disperso en agua, que puede estar constituido por ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, compuestos vinilaromáticos y ésteres de vinilo y contiene adicionalmente 0,5 a 3 % en peso de un ácido carboxílico con insaturación etilénica. También el polímero soluble en álcalis está constituido por los monómeros mencionados, contiene sin embargo 10 a 60 % en peso de un ácido carboxílico con insaturación etilénica. Es útil para dotar sustratos con un recubrimiento.

50 Se sabe que pueden obtenerse dispersiones acuosas estables de (met)acrilato mediante polimerización por emulsión en presencia de coloides protectores, sólo cuando está copolimerizado al menos 50 % de vinilacetato, referido al monómero total. Para menos de 50 % de vinilacetato, ocurre aglomeración. El documento US 4.670.505 describe una dispersión de poli(acrilato) para resolver este problema, la cual es fabricada mediante polimerización por emulsión en presencia de 0,1 a 5 % en peso de al menos un aminoalcohol soluble en agua con 2 a 36 átomos

de carbono y 0,04 a 5 % en peso, referido en cada caso al monómero total, de un coloide protector.

A partir del documento EP-A 537 910 se conocen mezclas de polimerizados en emulsión, que están constituidos preferiblemente de estireno y n-butilacrilato, con polimerizados solubles en agua ricos en ácido, que en el uso como agentes aglutinantes para barnices debería conducir a recubrimientos con buena humectación del sustrato y elevada estabilidad a los solventes.

A partir del documento US 5.143.582 se conoce la fabricación de materiales de fieltro estables al calor, para uso de un aglutinante estable al calor, que cura por vía térmica. El aglutinante está libre de formaldehído y es obtenido mediante mezcla de un polímero que exhibe grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido carboxílico o grupos de sal de ácido carboxílico, y un agente de entrecruzamiento. El agente de entrecruzamiento es una  $\beta$ -hidroxialquilamida o un polímero o copolímero de ella. El polímero que puede ser entrecruzado con la  $\beta$ -hidroxialquilamida está constituido por ejemplo por ácidos mono o dicarboxílicos insaturados, sales de ácidos mono o dicarboxílicos insaturados o anhídridos insaturados. Los polímeros que tienen autocurado son obtenidos mediante copolimerización de las  $\beta$ -hidroxialquilamidas con monómeros que contienen grupos carboxilo.

El documento DE-A 197 29 161 describe dispersiones acuosas de polímero curable por vía térmica (polimerizado 1), fabricadas en presencia de un polimerizado (polimerizado 2) que tiene grupos carboxilo y una amina con actividad superficial. Adicionalmente, las dispersiones pueden contener opcionalmente aún una alcanolamina con por lo menos dos grupos hidroxilo. En este documento no se describe la fabricación de una dispersión de polímero a base de un polimerizado 1 mediante polimerización en presencia de un polimerizado 2, el cual contiene incorporado un producto de reacción de un anhídrido de ácido carboxílico con insaturación etilénica y al menos una alquilamina alcoxilada. Para el uso de las composiciones de acuerdo con el documento DE-A-197 29 161 como agente aglutinante curable por vía térmica para sustratos fibrosos y granulares, es ventajosa su baja viscosidad para elevado contenido de sólidos. Se obtienen partes moldeadas con buena resistencia mecánica, cuya estabilidad de forma en clima húmedo sin embargo merece aún mejoramiento. Además, la estabilidad coloidal de estas dispersiones de polímero es muy baja, por dilución con agua frecuentemente se observa ya una aglomeración o coagulación.

El documento alemán DE-A 199 00 459 divulga una dispersión de polímero similar, en la que las partículas dispersas de polimerizado poseen sin embargo un elevado contenido de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ .

El documento alemán DE-A 199 00 460 divulga una dispersión de polímero, que contiene i) partículas de polímero de unidades de monómeros con insaturación etilénica, dispersas en un medio acuoso, ii) un polielectrolito polimérico soluble en agua, que a lo largo de una columna vertebral de polímero porta una multiplicidad de grupos iónicos con carácter uniforme de carga o grupos que pueden ionizarse para ello, y iii) un tensioactivo iónico, que porta un grupo iónico con carácter de carga opuesto a los polielectrolitos poliméricos o un grupo que puede ionizarse para ello. El polielectrolito está constituido preferiblemente por unidades de monómeros con insaturación etilénica, por ejemplo ácidos mono o dicarboxílicos con insaturación etilénica y unidades de amidas de tales ácidos sustituidas en N, en la que no se divulga ninguna amida alcoxilada. La dispersión de polímero puede coagular mediante dilución simple con agua.

En el documento alemán no divulgado, con el número de referencia DE 10 2006 001 979.2 se manifiesta el uso de una composición acuosa de polímero, que contiene un poliácido y un polimerizado funcionalizado con grupo epoxi o grupo hidroxialquilo, para la impregnación del papel crudo. Sin embargo, no se encuentra un uso de la composición acuosa de polímero para otras aplicaciones.

Fue objetivo de la presente invención poner a disposición un sistema alternativo de aglutinante libre de formaldehído, para sustratos fibrosos o granulares. De acuerdo con ello, se encontró el uso definido al principio.

De acuerdo con ello, se usa una composición acuosa de polímero, la cual es obtenible mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales, de una mezcla de monómeros M en un medio acuoso en presencia de un polímero A, en la que el polímero A está constituido en forma de copolímero por

a) 80 a 100 % en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación etilénica [monómero A1] y

b) 0 a 20 % en peso al menos otro monómero [monómero A2] con insaturación etilénica, el cual se diferencia de los monómeros A1,

y en el que la mezcla de monómeros M está compuesta por

i) 0,01 a 10 % en peso de al menos un monómero M1 con insaturación etilénica, que contiene al menos un grupo epóxido y/o al menos un grupo hidroxialquilo, y

ii) 90 a 99,99 % en peso de al menos otro monómero M2 con insaturación etilénica, el cual se diferencia de los monómeros M1, y en la que como monómeros M2 se usan tales mezclas de monómeros, que contienen hasta

- 0,1 a 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe 3 a 6 átomos de C y/o su amida y

5 - 50 a 99,9 % en peso de al menos un éster del ácido acrílico y/o metacrílico con alcanales que exhiben 1 a 12 átomos de C, o

- 0,1 a 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe 3 a 6 átomos de C y/o su amida y

- 50 a 99,9 % en peso de estireno y/o butadieno, o

10 - 0,1 a 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe 3 a 6 átomos de C y/o su amida y

- 50 a 99,9 % en peso de cloruro de vinilo y/o de cloruro de vinilideno, o

- 0,1 a 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe 3 a 6 átomos de C y/o su amida y

15 - 40 a 99,9 % en peso de vinilacetato, vinilpropionato y/o etileno.

La ejecución de polimerizaciones en emulsión de monómeros con insaturación etilénica en un medio acuoso iniciadas por radicales, ha sido descrita previamente de modo frecuente y por ello es suficientemente conocida por los expertos [para ello véase Emulsionspolymerisation en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 8, páginas 659 ff. (1987); D.C. Blackley, en High Polymer Latices, vol. 1, páginas 35 ff. (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, capítulo 5, páginas 246 ff. (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, páginas 135 a 142 (1990); Emulsion polymerization, Interscience Publishers, Nueva York (1965); DE-A 40 03 422 y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, editorial Springer, Berlín (1969)]. Las reacciones de polimerización en emulsión acuosa iniciadas por radicales ocurren comúnmente, de tal modo que se distribuyen de modo disperso en forma de gotitas de monómero en el medio acuoso los monómeros con insaturación etilénica, usando sustancias auxiliares de dispersión, y se realiza la polimerización por medio de un iniciador de polimerización por radicales. La preparación de la composición acuosa de polímero de acuerdo con la invención se diferencia de la del estado de la técnica, en que se realiza la polimerización por radicales de una mezcla específica de monómeros M en presencia de un polímero A específico.

Para la preparación de la composición acuosa de polímero se usa agua, preferiblemente agua potable y en particular preferiblemente agua desionizada, cuya cantidad total es medida de modo que es 30 a 90 % en peso y ventajosamente 40 a 60 % en peso, referida en cada caso a la composición acuosa de polímero.

De acuerdo con la invención, se usa un polímero A el cual está constituido en forma de copolímero por

a) 80 a 100 % en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación etilénica [monómero A1] y

35 b) 0 a 20 % en peso de al menos otro monómero [monómero A2] con insaturación etilénica, el cual se diferencia de los monómeros A1.

Como monómeros A1 entran en consideración en particular ácidos mono y dicarboxílicos con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$  que exhiben 3 a 6 átomos de C, sus anhídridos posibles así como sus sales solubles en agua, en particular sus sales de metales alcalinos, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido tetrahidroftálico, o sus anhídridos, como por ejemplo anhídrido maleico así como las sales de sodio o potasio de los ácidos previamente mencionados. De modo particular se prefieren ácido acrílico, ácido metacrílico y/o anhídrido maleico, en los que se prefiere en particular ácido acrílico.

Para la preparación del polímero A usado de acuerdo con la invención, entran en consideración como al menos un monómero A2 en particular en compuestos con insaturación etilénica que pueden formar copolímeros por radicales, de modo sencillo con monómeros A1, como por ejemplo etileno, monómeros vinil aromáticos, como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, o-cloroestireno o viniltoluenos, halogenuros de vinilo, como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, ésteres de vinilalcohol y ácidos monocarboxílicos que exhiben 1 a 18 átomos de C, como vinilacetato, vinilpropionato, vinil-n-butirato, vinillaurato y vinilestearato, ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$  que exhiben preferiblemente 3 a 6 átomos de C, como en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcanoles que exhiben en general 1 a 12, preferiblemente 1 a 8 y en particular 1 a 4 átomos de C, como en particular metil-, -etil-, -n-butil-, -iso-butil-, pentil-,

-hexil-, -heptil-, -octil-, -nonil-, -decil- y -2-etilhexil ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico, dimetil o -di-n-butil ésteres de ácido fumárico y ácido maleico, nitrilos de ácidos carboxílicos con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, fumarildinitrilo, maleildinitrilo así como dienos conjugados  $C_{4-8}$ , como 1,3-butadieno (butadieno) e isopreno. Los monómeros mencionados forman por regla general los monómeros principales, que referidos a la cantidad total de monómeros A2, se juntan en una fracción de  $> 50\%$  en peso, preferiblemente  $> 80\%$  en peso y en particular preferiblemente  $> 90\%$  en peso o concretamente forman la cantidad total de los monómeros A2. En general estos monómeros exhiben a condiciones normales [ $20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $101,3\text{ kPa}$  (absoluta)] solamente una regular a baja solubilidad en agua.

Los monómeros A2, que bajo las condiciones mencionadas anteriormente exhiben una elevada solubilidad en agua, son aquellos que contienen al menos un grupo ácido sulfónico y/o su correspondiente anión o contienen al menos un grupo amino, amido, ureido o grupo heterocíclico con N y/o sus derivados de amonio con protón o grupo alquilo en el nitrógeno. A modo de ejemplo se mencionan acrilamida y metacrilamida, además ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico y sus sales solubles en agua así como N-vinilpirrolidona, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, 2-(N,N-dimetilamino)etilacrilato, 2-(N,N-dimetilamino)etilmetacrilato, 2-(N,N-dietilamino)etilacrilato, 2-(N,N-dietilamino)etilmetacrilato, 2-(N-tert.-butilamino)etilmetacrilato, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida y 2-(1-imidazolin-2-onil)etilmetacrilato. Normalmente los monómeros A2 solubles en agua mencionados anteriormente están presentes solamente como monómeros que modifican, en cantidades de  $\leq 10\%$  en peso, preferiblemente  $\leq 5\%$  en peso y en particular preferiblemente  $\leq 3\%$  en peso, referido a la cantidad total de monómeros A2.

Los monómeros A2, que comúnmente aumentan la resistencia interna de las películas de una matriz de polímero, exhiben normalmente al menos un grupo epoxi, hidroxil, N-metilol o carbonilo, o al menos dos enlaces dobles no conjugados con insaturación etilénica. Son ejemplos de ello monómeros que exhiben dos radicales vinilo, monómeros que exhiben dos radicales vinilideno así como monómeros que exhiben dos radicales alqueno. Al respecto, son particularmente ventajosos los diésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , entre los cuales se prefieren ácido acrílico y metacrílico. Son ejemplos de tales monómeros que exhiben dos enlaces dobles no conjugados con insaturación etilénica los alquilenglicoldiacrilatos y -dimetacrilatos, como etilenglicoldiacrilato, 1,2-propilenglicoldiacrilato, 1,3-propilenglicoldiacrilato, 1,3-butilenglicoldiacrilato, 1,4-butilenglicoldiacrilato y etilenglicoldimetacrilato, 1,2-propilenglicoldimetacrilato, 1,3-propilenglicoldimetacrilato, 1,3-butilenglicoldimetacrilato, 1,4-butilenglicoldimetacrilato así como divinilbenceno, vinilmetacrilato, vinilacrilato, almetacrilato, alilacrilato, dialilmaleato, dialilfumarato, metilbisacrilamida, ciclopentadienilacrilato, trialilcianurato o trialilisocianurato. En esta relación, son de particular importancia también los hidroxialquilésteres  $C_1-C_8$  de ácido metacrílico y acrílico como n-hidroxiethyl-, n-hidroxipropil- o n-hidroxibutilacrilato y -metacrilato así como compuestos, como diacetonaacrilamida y acetilacetoxietilacrilato o metacrilato. Frecuentemente los monómeros A2 que entrecruzan previamente mencionados son usados en cantidades de  $\leq 10\%$  hasta  $\leq 5\%$  en peso, preferiblemente sin embargo en cantidades de  $\leq 5\%$  en peso, referidas en cada caso a la cantidad total de monómeros A2. Sin embargo, preferiblemente no se usan en absoluto tales monómeros A2 que entrecruzan, para la preparación del polímero A.

De manera ventajosa, para la preparación del polímero A se usan como monómero A2 aquellas mezclas de monómeros, que contienen hasta

- 50 a 100 % en peso de ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico con alcoholes que exhiben 1 a 12 átomos de C, o
- 50 a 100 % en peso de estireno y/o butadieno, o
- 50 a 100 % en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o
- 40 a 100 % en peso de vinilacetato, vinilpropionato y/o etileno.

De acuerdo con la invención, de manera ventajosa la fracción copolimerizada de monómeros A2 en el polímero A es de  $\leq 10\%$  en peso o  $\leq 5\%$  en peso. En particular, de manera ventajosa el polímero A en ningún caso contiene copolimerizados monómeros A2.

La preparación de polímeros A es familiar para los expertos y ocurre en particular mediante polimerización en solución iniciada por radicales, por ejemplo en agua o en un solvente orgánico (véase por ejemplo A. Echte, Handbuch der Technischen Polymerchemie, capítulo 6, VCH, Weinheim, 1993 o B. Vollmert, Grundriss der Makromolekularen Chemie, volumen editorial 1, E. Vollmert, Karlsruhe, 1988). De manera ventajosa, el polímero A exhibe un promedio ponderado de peso molecular  $\geq 1.000\text{ g/mol}$  y  $\leq 100.000\text{ g/mol}$ . Es conveniente cuando el promedio ponderado de peso molecular del polímero A es  $\leq 50.000\text{ g/mol}$  o  $\leq 30.000\text{ g/mol}$ . En particular, de modo ventajoso el polímero A exhibe un promedio ponderado de peso molecular  $\geq 3.000\text{ g/mol}$  y  $\leq 20.000\text{ g/mol}$ . La modulación del promedio ponderado de peso molecular en la preparación del polímero A es familiar para los expertos y ocurre de manera ventajosa mediante polimerización en solución acuosa iniciada por radicales, en

presencia de compuestos que transfieren cadenas de radicales, los denominados reguladores de cadenas de radicales. También es familiar para los expertos la determinación del promedio ponderado de peso molecular, y ocurre por ejemplo por medio de cromatografía de permeación en gel.

5 En la fabricación de la composición acuosa de polímero es posible de acuerdo con la invención, colocar en el recipiente de polimerización previamente dado el caso una parte o la cantidad total de polímero A. Sin embargo, también es posible dosificar la cantidad total o la dado el caso cantidad remanente de polímero A, durante la reacción de polimerización. Al respecto, la cantidad total o la dado el caso cantidad remanente de polímero A puede ser dosificada al recipiente de polimerización, de manera discontinua en una o varias porciones, o continuamente con corrientes de cantidad constantes o variables. En particular, de manera ventajosa se coloca previamente en el  
10 recipiente de polimerización al menos una cantidad parcial de polímero A, antes del desencadenamiento de la reacción de polimerización.

Para la preparación de la composición acuosa de polímero es al respecto irrelevante si el polímero A es preparado "in-situ" en el recipiente de polimerización antes de la polimerización de la mezcla de monómeros M o es usado directamente como polímero obtenible en el mercado o bien preparado separadamente.

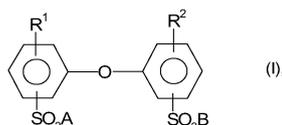
15 En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención, para la fabricación de la composición acuosa de polímeros se usan frecuentemente agentes dispersantes, que mantienen distribuidas en la fase acuosa tanto las gotitas de monómero como también las partículas de polímero obtenidas mediante la polimerización iniciada por radicales y garantizan de ese modo la estabilidad de la composición acuosa de polímeros generada. Como tales, entran en consideración tanto los coloides protectores usados comúnmente para la ejecución de las  
20 polimerizaciones en emulsión acuosa por radicales, como también emulsificantes.

Por ejemplo son coloides protectores adecuados los copolimerizados que contienen polivinil alcoholes, derivados de celulosa o vinilpirrolidona. En Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, páginas 411 a 420, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, se encuentra una descripción detallada de otros coloides protectores adecuados. Puesto que el polímero A usado de acuerdo con la invención puede actuar también  
25 como coloide protector, de modo ventajoso de acuerdo con la invención no se usan coloides protectores adicionales.

Evidentemente, pueden usarse también mezclas de emulsificantes y/o coloides protectores. Frecuentemente, como sustancias auxiliares dispersantes se usan exclusivamente emulsificantes, cuyo peso molecular relativo a diferencia de los coloides protectores, está comúnmente por debajo de 1.000. Pueden ser tanto de naturaleza aniónica, catiónica o no iónica. Evidentemente, en el caso de uso de sustancias con actividad superficial, los componentes individuales tienen que ser mutuamente compatibles, lo cual en caso de duda puede ser comprobado con base en pocos ensayos previos. En general, los emulsificantes aniónicos son compatibles mutuamente y con emulsificantes no iónicos. Lo mismo es válido también para emulsificantes catiónicos, mientras los emulsificantes aniónicos y catiónicos usualmente no son mutuamente compatibles.

35 Son por ejemplo emulsificantes convencionales mono-, di- y tri-alkilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>), alcoholes grasos etoxilados (grado EO: 3 a 50; radical alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>36</sub>) así como sales de metales alcalinos y amonio de alquilsulfatos (radical alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>), de semiésteres de ácido sulfúrico con alcanos etoxilados (grado EO: 3 a 30, radical alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y alquifenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquilo: C<sub>9</sub> a C<sub>18</sub>). En Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, páginas 192 a 208, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961 se encuentran otros emulsificantes adecuados.  
40

Como sustancias con actividad superficial, se han probado además compuestos de la fórmula general I



45 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son alquilo C<sub>4</sub> a C<sub>24</sub> y uno de los radicales R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> puede representar también hidrógeno, y A y B pueden ser iones de metales alcalinos y/o iones amonio. En la fórmula general I, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son preferiblemente radicales alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C, en particular con 6, 12 y 16 átomos de C o átomos de H, en los que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> no son ambos simultáneamente átomos de H. A y B son preferiblemente iones sodio, potasio o amonio, en los que se prefieren particularmente iones sodio. De modo particular se prefieren compuestos I, en los cuales A y B son iones sodio, R<sup>1</sup> es un radical alquilo ramificado con 12 átomos de C y R<sup>2</sup> es un átomo de H o R<sup>1</sup>. Frecuentemente se usan mezclas técnicas, que exhiben una fracción de 50 a 90 % en peso del producto  
50 con un grupo alquilo, por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de la compañía Dow Chemical Company). Los compuestos

I son conocidos en general, por ejemplo a partir del documento US-A 4.269.749, y están disponibles en el comercio.

Preferiblemente, para el procedimiento de acuerdo con la invención se usan emulsificantes no iónicos y/o aniónicos.

Por regla general, la cantidad de agentes dispersantes auxiliares usados adicionalmente, en particular emulsificantes, es de 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente 1 a 3 % en peso, referida en cada caso a la cantidad total de la mezcla de monómeros M.

De acuerdo con la invención, es posible colocar previamente en el recipiente de polimerización dado el caso una parte o la cantidad total del agente dispersante auxiliar. Sin embargo, también es posible dosificar durante la reacción de polimerización, la cantidad total o la cantidad residual dado el caso remanente de agente auxiliar dispersante. Al respecto, la cantidad total o la cantidad residual dado el caso remanente de agente auxiliar dispersante puede ser dosificada al recipiente de polimerización, de manera discontinua en una o varias porciones o de modo continuo, con corrientes de cantidad constantes o cambiantes. En particular, de manera ventajosa la dosificación del agente auxiliar dispersante durante la reacción de polimerización, ocurre de modo continuo con corrientes de cantidad constantes, en particular como componente de una emulsión acuosa de monómero.

La mezcla de monómeros M usada de acuerdo con la invención se compone de

i) 0,01 a 10 % en peso de al menos un monómero M1 con insaturación etilénica, el cual contiene al menos un epóxido y/o al menos un grupo hidroxialquilo, y

ii) 90 a 99,99 % en peso de al menos de otro monómero M2 con insaturación etilénica, el cual se diferencia de los monómeros M1.

Como monómeros M1 están en particular glicidilacrilato y/o glicidilmetacrilato así como hidroxialquilacrilatos y -metacrilatos con grupos hidroxialquilo C2 a C10, en particular grupos hidroxialquilo C2 a C4 y preferiblemente grupos hidroxialquilo C2 y C3. A modo de ejemplo se mencionan 2-hidroxiethylacrilato, 2-hidroxiethylmetacrilato, 3-hidroxiethylacrilato, 3-hidroxiethylmetacrilato, 4-hidroxiethylacrilato y/o 4-hidroxiethylmetacrilato. Sin embargo, como monómeros M1 de modo particularmente ventajoso se usan glicidilacrilato y/o glicidilmetacrilato, en los que se prefieren glicidilmetacrilato.

De acuerdo con la invención, es posible colocar previamente en el recipiente de polimerización, dado el caso una parte o la cantidad total de monómeros M1. Pero también es posible dosificar durante la reacción de polimerización la cantidad total o la cantidad dada el caso cantidad restante remanente de monómeros M1. Al respecto, la cantidad total o la cantidad dada el caso cantidad restante remanente de monómeros M1 puede ser dosificada al recipiente de polimerización de modo discontinuo en una o varias porciones o de modo continuo, con corrientes constantes o variables de cantidad. De modo en particular ventajoso, la dosificación de los monómeros M1 durante la reacción de polimerización ocurre de modo continuo con corrientes constantes de cantidades, en particular como componente de una emulsión acuosa de monómeros.

Para la fabricación de las composiciones acuosas de polímero de acuerdo con la invención, entran en consideración como al menos un monómero M2, de modo en particular simple compuestos con insaturación etilénica que pueden formar copolímeros por radicales con monómeros M1, como por ejemplo etileno, monómeros vinil aromáticos, como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, o-cloroestireno o viniltoluenos, halogenuros de vinilo, como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, ésteres de vinilalcohol y ácidos monocarboxílicos que exhiben 1 a 18 átomos de C, como vinilacetato, vinilpropionato, vinil-n-butirato, vinillaurato y vinilestearato, ésteres de ácidos mono y di carboxílicos con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$  que exhiben preferiblemente 3 a 6 átomos de C, como en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumarico y ácido itacónico, con alcoholes que exhiben en general 1 a 12, preferiblemente 1 a 8 y en particular 1 a 4 átomos de C, como en particular metil-, -etil-, -n-butil-, -iso-butil-, pentil-, -hexil-, -heptil-, -octil-, -nonil-, -decil- y -2-ethylhexilésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico, dimetilésteres o -di-n-butilésteres de ácido fumarico y ácido maleico, nitrilos de ácidos carboxílicos con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, fumarilodinitrilo, maleildinitrilo así como dienos C4-8 conjugados, como 1,3-butadieno (butadieno) e isopreno. Los monómeros mencionados forman por regla general los monómeros principales, que, referidos a la cantidad total de monómeros M2, combinan una cantidad de  $\geq 50$  % en peso, preferiblemente  $> 80$  % en peso y en particular  $> 90$  % en peso. Como regla, estos monómeros exhiben una solubilidad en agua a condiciones normales [20 °C, 101,3 kPa (absoluta)] solamente una solubilidad regular a baja.

Los monómeros M2, que bajo las condiciones mencionadas anteriormente exhiben una elevada solubilidad en agua, son aquellos que contienen al menos un grupo ácido sulfónico y/o su correspondiente anión o contienen al menos un grupo amino, amido, ureido o grupo heterocíclico con N y/o sus derivados de amonio con protón o grupo alquilo. A modo de ejemplo se mencionan ácidos mono y dicarboxílicos con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$  que exhiben 3 a 6 átomos de carbono y sus amidas, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumarico, ácido itacónico, acrilamida y metacrilamida, además ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-

metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico y sus sales solubles en agua así como N-vinilpirrolidona, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, 2-(N,N-dimetilamino)etilacrilato, 2-(N,N-dimetilamino)etilmetacrilato, 2-(N,N-dietilamino)etilacrilato, 2-(N,N-dietilamino)etilmetacrilato, 2-(N-tert.-butilamino)etilmetacrilato, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida y 2-(1-imidazolin-2-onil)etilmetacrilato. Normalmente los monómeros M2 solubles en agua mencionados anteriormente están presentes solamente como monómeros que modifican, en cantidades de  $\leq 10\%$  en peso, preferiblemente  $\leq 5\%$  en peso y en particular preferiblemente  $\leq 3\%$  en peso, referido a la cantidad total de monómeros M2.

Los monómeros M2, que comúnmente aumentan la resistencia interna de las películas de una matriz de polímero, exhiben normalmente al menos un grupo N-metilol o carbonilo, o al menos dos enlaces dobles no conjugados con insaturación etilénica. Son ejemplos de ello monómeros que exhiben dos radicales vinilo, monómeros que exhiben dos radicales vinilideno así como monómeros que exhiben dos radicales alquenilo. Al respecto, son particularmente ventajosos los diésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , entre los cuales se prefieren ácido acrílico y metacrílico. Son ejemplos de tales monómeros que exhiben dos enlaces dobles no conjugados con insaturación etilénica los alquilenglicoldiacrilatos y -dimetacrilatos, como etilenglicoldiacrilato, 1,2-propilenglicoldiacrilato, 1,3-propilenglicoldiacrilato, 1,3-butilenglicoldiacrilato, 1,4-butilenglicoldiacrilato y etilenglicoldimetacrilato, 1,2-propilenglicoldimetacrilato, 1,3-propilenglicoldimetacrilato, 1,3-butilenglicoldimetacrilato, 1,4-butilenglicoldimetacrilato así como divinilbenceno, vinilmetacrilato, vinilacrilato, almetacrilato, alilacrilato, dialilmaleato, dialilfumarato, metilénbisacrilamida, ciclopentadienilacrilato, trialilcianurato o trialilisocianurato. En esta relación, son de importancia también los compuestos, como diacetonaacrilamida y acetilacetoxietilacrilato o metacrilato. Frecuentemente los monómeros M2 que entrecruzan previamente mencionados son usados en cantidades de  $\leq 10\%$  hasta  $\%$  en peso, preferiblemente en cantidades de  $\leq 5\%$  en peso y en particular en cantidades de  $\leq 3\%$  en peso, referidas en cada caso a la cantidad total de monómeros M2. Sin embargo, frecuentemente no se usan en absoluto tales monómeros M2 que entrecruzan. Como monómeros M2 se usan de acuerdo con la invención aquellas mezclas de monómero las cuales contienen hasta

- 0,1 a 5 % en peso al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe 3 a 6 átomos de C y/o su amida y

- 50 a 99,9 % en peso de al menos un éster del ácido acrílico y/o metacrílico con alcanoles que exhiben 1 a 12 átomos de C, o

- 0,1 a 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe 3 a 6 átomos de C y/o de su amida y

50 a 99,9 % en peso de estireno y/o butadieno, o

- 0,1 a 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe 3 a 6 átomos de C y/o su amida y

50 a 99,9 % en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o

- 0,1 a 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe 3 a 6 átomos de C y/o su amida y

40 a 99,9 % en peso de vinilacetato, vinilpropionato y/o etileno.

De acuerdo con la invención, es posible colocar previamente en el recipiente de polimerización dado el caso una parte o la cantidad total de monómeros M2. Sin embargo, también es posible dosificar durante la reacción de polimerización, la cantidad total o la cantidad residual dado el caso remanente de monómero M2. Al respecto, la cantidad total o la cantidad residual dado el caso remanente de monómeros M2 puede ser dosificada al recipiente de polimerización, de manera discontinua en una o varias porciones o de modo continuo, con corrientes de cantidad constantes o cambiantes. En particular, de manera ventajosa la dosificación del monómero M2 durante la reacción de polimerización, ocurre de modo continuo con corrientes de cantidad constantes, en particular como componente de una emulsión acuosa de monómero.

Con ventaja, los monómeros M1 y M2 son usados conjuntamente con mezcla de monómeros M en forma de una emulsión acuosa de monómeros.

De acuerdo con la invención, de manera ventajosa se usan mezclas de monómeros M, cuya cantidad total de monómeros M1 es 0,1 % en peso a 5 % en peso y en particular 0,5 % en peso a 3 % en peso y de modo correspondiente la cantidad total de monómeros M2 es 95 % en peso a 99,9 % en peso y en particular es 97 % en peso a 99,5 % en peso.

El desencadenamiento de la reacción de polimerización iniciada por radicales, ocurre por medio de un iniciador de

polimerización por radicales, familiar para los expertos para la polimerización acuosa en emulsión. Al respecto, pueden ser en principio tanto peróxidos como también compuestos azo. Evidentemente, entran en consideración también iniciadores redox. Como peróxidos pueden usarse en principio peróxidos inorgánicos, como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, como las sales de mono- o dimetal alcalino o amonio del ácido peroxodisulfúrico, como por ejemplo sus sales de mono- y disodio, potasio o amonio o peróxidos orgánicos, como alquilhidroperóxidos, por ejemplo tert.-butil-, p-mentil- o cumenohidroperóxido, así como dialquil- o diarilperóxidos, como di-tert.-butil- o di-cumeno peróxido. Como compuestos azo encuentran aplicación esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (AIBA, que corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como agentes oxidantes para sistemas iniciadores redox entran en consideración esencialmente los peróxidos mencionados anteriormente. Como agentes reductores correspondientes pueden usarse compuestos de azufre con estados de oxidación bajos, como sulfitos alcalinos, por ejemplo sulfito de potasio y/o sodio, hidrogenosulfitos alcalinos, por ejemplo hidrogenosulfito de potasio y/o sodio, metabisulfitos alcalinos como por ejemplo metabisulfito de potasio y/o sodio, sulfoxilatos de formaldehído, por ejemplo sulfoxilatos de formaldehído de potasio y/o sodio, sales alcalinas, en especial sales de potasio y/o sodio de ácidos sulfínicos alifáticos e hidrogenosulfuros de metales alcalinos, como por ejemplo hidrogenosulfuro de potasio y/o sodio, sales de metales polivalentes, como sulfato de hierro (II), sulfato de amonio e hierro (II), fosfato de hierro (II), endioles, como ácido dihidroximaleico, benzoina y/o ácido ascórbico así como sacáridos reductores, como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Por regla general, la cantidad usada de iniciador por radicales, referida a la cantidad total de mezcla de monómeros M, es 0,01 a 5 % en peso, preferiblemente 0,1 a 3 % en peso y en particular preferiblemente 0,2 a 1,5 % en peso.

De acuerdo con la invención, es posible colocar previamente en el recipiente de polimerización dado el caso una parte o la cantidad total de iniciador por radicales. Sin embargo, también es posible dosificar durante la reacción de polimerización, la cantidad total o la cantidad residual dado el caso remanente de iniciador por radicales. Al respecto, la cantidad total o la cantidad residual dado el caso remanente de iniciador por radicales puede ser dosificada al recipiente de polimerización, de manera discontinua en una o varias porciones o de modo continuo, con corrientes de cantidad constantes o cambiantes. En particular, de manera ventajosa la dosificación del iniciador por radicales durante la reacción de polimerización, ocurre de modo continuo con corrientes de cantidad constantes, en particular en forma de una solución acuosa del iniciador por radicales.

Al respecto, la reacción de polimerización ocurre bajo condiciones de temperatura y presión, bajo las cuales la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales transcurre con suficiente velocidad de polimerización; al respecto, ella depende en particular del iniciador por radicales usado. De modo ventajoso, se eligen el tipo y cantidad del iniciador por radicales, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización, de modo que el iniciador por radicales exhibe una semivida < 3 horas, en particular de modo ventajoso < 1 hora y de modo muy particular ventajosamente < 30 minutos.

Dependiendo del iniciador por radicales elegido, entra en consideración como temperatura de reacción para la reacción de polimerización de la mezcla de monómeros M iniciada por radicales de acuerdo con la invención, el intervalo total de 0 a 170 °C. Al respecto, por regla general se aplican temperaturas de 50 a 120 °C, en particular 60 a 110 °C y de modo ventajoso 70 a 100 °C. La reacción de polimerización iniciada por radicales de acuerdo con la invención puede ser ejecutada a una presión inferior, igual o mayor a 1 atm (101 kPa absoluta), de modo que la temperatura de polimerización supera 100 °C y puede ser hasta 170 °C. Preferiblemente se realiza polimerización de monómeros fácilmente volátiles, como por ejemplo etileno, butadieno o cloruro de vinilo, bajo presión elevada. Al respecto, la presión puede tomar valores de 120, 150, 200, 500, 1.000, 1.500 kPa (absoluto) o aún mayores. Si las reacciones de polimerización son ejecutadas a baja presión, se ajustan presiones de 95 kPa, usualmente de 90 kPa y frecuentemente 85 kPa (absoluta). De modo ventajoso, se ejecuta la polimerización iniciada por radicales de acuerdo con la invención, a 101,3 kPa (absoluta) bajo atmósfera de gas inerte, como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

Por regla general, el procedimiento de acuerdo con la invención ocurre de modo que se colocan previamente en un recipiente de polimerización a 20 a 25 °C (temperatura ambiente) y presión atmosférica bajo atmósfera de gas inerte, al menos una cantidad parcial del agua desionizada usada, dado el caso una cantidad parcial del iniciador por radicales y de la mezcla de monómeros M y la cantidad total de polímero A, después de lo cual a continuación se calienta la mezcla del recipiente bajo agitación a la temperatura adecuada de polimerización y a continuación se dosifica a la mezcla de polimerización la cantidad residual dado el caso remanente o la cantidad total de iniciador por radicales y mezcla de monómeros M.

De acuerdo con la invención, de manera ventajosa la relación en peso de polímero A a mezcla de monómeros M (sólido/sólido) es de 10:90 a 90:10, en particular ventajosamente 20:80 a 80:20 y con particular ventaja 40:60 a 60:40.

El medio acuoso de reacción puede comprender en principio también aún pequeñas cantidades de solventes

orgánicos solubles en agua, como por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, pero también acetona, etc. Preferiblemente sin embargo, el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado en ausencia de tales solventes.

5 Mediante variación focalizada del tipo y cantidad de monómeros M1 y M2, de acuerdo con la invención es posible para el experto producir composiciones acuosas de polímero, cuyos polímeros M exhiben una temperatura de transición vítrea o un punto de fusión en el intervalo de -60 a 270 °C. Al respecto, en el marco de este documento, como temperatura de transición vítrea o punto de fusión del polímero M debería entenderse la temperatura de transición vítrea o el punto de fusión, que debería exhibir el polímero obtenido en la polimerización única de la mezcla de monómeros M, es decir polimerización en ausencia del polímero A. De acuerdo con la invención, de manera ventajosa la temperatura de transición vítrea del polímero M es  $\geq -20$  °C a  $\leq 105$  °C y preferiblemente es  $\geq 20$  °C a  $\leq 100$  °C.

10 Con la temperatura Tg de transición vítrea, se indica el valor límite de temperatura de transición vítrea, al cual tiende ésta según G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, vol 190, p. 1, igualdad 1) con peso molecular creciente. La temperatura de transición vítrea o el punto de fusión son determinados de acuerdo con el procedimiento DSC (Calorimetría de Barrido Diferencial, 20 K/min, medición de punto medio, DIN 53765).

15 De acuerdo con Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y de acuerdo con Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, vol. 19, página 18, 4ª edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980) con buena aproximación es válido para la temperatura de transición vítrea de polimerizado mixto con débil entrecruzamiento máximo:

$$20 \quad 1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

en la que  $x^1, x^2, \dots x^n$  son las fracciones molares de los monómeros 1, 2, ..., n y  $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$  son las temperaturas en grados Kelvin de transición vítrea de los polimerizados constituidos en cada caso sólo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n. Los valores Tg para los homopolimerizados de la mayoría de los monómeros son conocidos y se listan por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 5, vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992.; otras fuentes de temperaturas de transición vítrea de homopolimerizados son por ejemplo J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª ed., J. Wiley, Nueva York 1966, 2ª ed. J. Wiley, Nueva York 1975, y 3ª ed. J. Wiley, Nueva York 1989).

25 Las composiciones acuosas de polímero accesibles según el procedimiento de acuerdo con la invención exhiben frecuentemente composiciones de polímero (correspondientes a polímero A, polímero M así como polímero A injerto con polímero M), cuya temperatura mínima de formación de película MFT es  $\geq 10$  °C a  $\leq 70$  °C, frecuentemente  $\geq 20$  °C a  $\leq 60$  °C o preferiblemente  $\geq 25$  °C a  $\leq 50$  °C. Por debajo de 0 °C la MFT ya no es medible, pueden indicarse los límites inferiores de MFT sólo mediante los valores Tg. La determinación de la MFT ocurre de acuerdo con DIN 53787.

30 Las composiciones acuosas de polímero obtenibles de acuerdo con la invención exhiben comúnmente contenidos de sólidos de polímero (suma de la cantidad total de polímero A y cantidad total de mezcla de monómeros M) de  $\geq 10$  y  $\leq 70$  % en peso, usualmente  $\geq 20$  y  $\leq 65$  % en peso y frecuentemente  $\geq 40$  y  $\leq 60$  % en peso, referidos en cada caso a la composición acuosa de polímero. El promedio aritmético de diámetro de partícula determinado mediante dispersión cuasielástica de luz (norma ISO 13321) (promedio acumulado z) está por regla general entre 10 y 2.000 nm, usualmente entre 20 y 1.000 nm y frecuentemente entre 50 y 700 nm o 80 a 400 nm.

35 De acuerdo con la invención para la fabricación de composiciones acuosas de polímero pueden usarse también otras sustancias auxiliares opcionales familiares para los expertos, como por ejemplo los denominados espesantes, antiespumantes, neutralizantes, sustancias amortiguadoras, conservantes, compuestos de transferencia de cadena por radical y/o materiales inorgánicos de relleno.

40 Las composiciones acuosas de polímero fabricadas de acuerdo con los procedimientos mencionados anteriormente son adecuadas en particular como aglutinantes para sustratos fibrosos y granulares. De modo ventajoso, se usan las composiciones acuosas de polímero como aglutinantes para la fabricación de cuerpos moldeados de sustratos fibrosos y granulares.

45 Los sustratos fibrosos y granulares son familiares para los expertos. Por ejemplo para ello son cortes de madera, fibras de madera, fibras textiles, fibras de vidrio, fibras minerales o fibras naturales como yute, lino, cáñamo o sisal, pero también cortes de corcho o arena. Evidentemente el concepto sustrato debería comprender también los fieltros de fibra obtenibles a partir de las mencionadas fibras, por ejemplo los denominados fieltros de fibra en forma de aguja. En particular de modo ventajoso la composición acuosa de acuerdo con la invención es adecuada como sistema aglutinante libre de formaldehído, para las fibras naturales mencionadas anteriormente o los fieltros de fibra formados a partir de ellas.

- El procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado a partir de un sustrato fibroso o granular con una composición acuosa de polímero, ocurre de modo que primero se impregna el sustrato fibroso o granular con una composición acuosa de polímero que es obtenible mediante polimerización en emulsión de una mezcla de monómeros M iniciada por radicales, en un medio acuoso en presencia de un polímero A, en la que el polímero A está constituido en forma de copolímero por
- 5 a) 80 a 100 % en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación etilénica [monómero A1] y
- b) 0 a 20 % en peso de al menos otro monómero [monómero A2] con insaturación etilénica, el cual se diferencia de los monómeros A1,
- en la que la mezcla de monómeros M está compuesta por
- 10 i) 0,01 a 10 % en peso de al menos un monómero M1 con insaturación etilénica, el cual contiene al menos un epóxido y/o al menos un grupo hidroxialquilo, y
- ii) 90 a 99,99 % en peso de al menos otro monómero M2 con insaturación etilénica, el cual se diferencia de los monómeros M1,
- y en la que como monómero M2 se usan tales mezclas de monómero, que contienen hasta
- 15 - 0,1 a 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe 3 a 6 átomos de C y/o su amida y
- 50 a 99,9 % en peso de al menos un éster del ácido acrílico y/o metacrílico con alcanos que exhiben 1 a 12 átomos de C, o
- 20 - 0,1 a 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe 3 a 6 átomos de C y/o su amida y
- 50 a 99,9 % en peso de estireno y/o butadieno, o
- 0,1 a 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe 3 a 6 átomos de C y/o su amida y
- 50 a 99,9 % en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o
- 25 - 0,1 a 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe 3 a 6 átomos de C y/o su amida y
- 40 a 99,9 % en peso de vinilacetato, vinilpropionato y/o etileno,
- se lleva entonces hasta la forma deseada el sustrato fibroso o granular impregnado y esta forma es entonces a continuación secada o curada.
- 30 La impregnación del sustrato fibroso y granular ocurre por regla general de modo que la composición acuosa de polímero de acuerdo con la invención es aplicada homogéneamente sobre la superficie de los sustratos fibrosos y granulares. Al respecto, la cantidad de composición acuosa de polímero es elegida de modo que por cada 100 g de sustrato se usa  $\geq 1$  g de y  $\leq 100$  g, preferiblemente  $\geq 5$  g de y  $\leq 50$  g de y de modo particular preferiblemente  $\geq 10$  g de y  $\leq 30$  g de composición de polímero, calculada como materia sólida. La impregnación de sustratos fibrosos y
- 35 granulares es familiar para los expertos y ocurre por ejemplo mediante embebecimiento o mediante atomización del sustrato fibroso o granular. De modo ventajoso, la impregnación ocurre con una composición acuosa de polímero en forma de espuma.
- Después de la impregnación, se lleva el sustrato fibroso o granular hasta la forma deseada, por ejemplo mediante deposición en una prensa o molde que pueden ser calentados, y secado o curado de esta a continuación en un
- 40 modo y forma familiar para los expertos.
- Frecuentemente, el secado de la forma obtenida ocurre en dos etapas de secado, en el que la primera etapa de secado ocurre a una temperatura  $\leq 150$  °C, preferiblemente  $\geq 20$  °C y  $\leq 130$  °C y en particular preferiblemente  $\geq 40$  y  $\leq 100$  °C y la segunda etapa de secado ocurre a una temperatura  $\geq 130$  °C, preferiblemente  $\geq 150$  °C y  $\leq 250$  °C y en particular preferiblemente  $\geq 180$  °C y  $\leq 220$  °C.
- 45 Al respecto, la primera etapa de secado ocurre de manera ventajosa de modo que se seca a una temperatura de  $\leq 150$  °C por el tiempo necesario para que el cuerpo moldeado obtenido, el cual frecuentemente aún no exhibe su forma final (el denominado producto semiterminado) exhiba una humedad residual  $\leq 15$  % en peso, preferiblemente

5  $\leq 12$  % en peso y en particular preferiblemente  $\leq 10$  % en peso. Al respecto, se determina la humedad residual, pesando primero a temperatura ambiente el cuerpo moldeado obtenido, secando este luego a continuación por 2 minutos a  $130$  °C y a continuación de ello enfriándolo y pesándolo nuevamente a temperatura ambiente. Al respecto, la humedad residual corresponde a la diferencia de peso del cuerpo moldeado antes y después del procedimiento de secado, referido al peso del cuerpo moldeado antes del procedimiento de secado, multiplicado por el factor de 100.

El producto semiterminado así obtenido puede ser moldeado aún después del calentamiento, a una temperatura  $> 100$  y a esta temperatura puede ser llevado a la forma final del cuerpo moldeado deseado.

10 La subsiguiente segunda etapa de secado ocurre de modo ventajoso de modo que el producto semiterminado es calentado a una temperatura  $> 130$  °C por el tiempo necesario para que éste exhiba un humedad residual  $< 3$  % en peso, preferiblemente  $< 1$  % en peso y en particular preferiblemente  $< 0,5$  % en peso, en la cual el aglutinante cura frecuentemente como consecuencia de una reacción química.

Frecuentemente la fabricación del cuerpo moldeado ocurre llevando el producto semiterminado en una prensa de molde en los intervalos de temperatura mencionados previamente, a la forma final y curándolo.

15 Evidentemente, también es posible que la primera etapa de secado (secado) y la segunda etapa de secado (curado) del cuerpo moldeado, ocurra en un paso de trabajo, por ejemplo en una prensa de molde.

El cuerpo moldeado accesible según el procedimiento de acuerdo con la invención exhibe propiedades ventajosas, en particular un comportamiento mejorado de deflexión y de flexión por tensión, en comparación con el de los cuerpos moldeados del estado de la técnica.

20 La invención debería ser aclarada en virtud de los siguientes ejemplos que no son limitantes.

### Ejemplos

#### A. Preparación del polímero A

25 En un matraz de cuatro cuellos de 4 litros, dotado con un agitador de ancla, enfriador de reflujo y dos dispositivos de dosificación, se colocaron previamente a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno 235 g de isopropanol, 42 g de agua desionizada así como 12,7 g de una solución acuosa al 50 % en peso de peróxido de hidrógeno. A continuación de ello se calentó a  $85$  °C la solución de carga bajo agitación y simultáneamente al inicio se dosificó la Adición 1 en un período de 6 horas y Adición 2 en un período de 8 horas de modo continuo con corrientes de cantidad constantes. A continuación de ello se destinaron aproximadamente 400 g de una mezcla de isopropanol/agua, se añadieron 200 g de agua desionizada y se destiló isopropanol/agua hasta que se alcanzó una

30 temperatura de  $100$  °C en la solución de polímero. Después de ello a continuación se condujo vapor de agua a través de la solución acuosa de polímero, manteniendo la temperatura por aproximadamente 1 hora.

Adición 1 consistente en:

48,6 g de agua desionizada

650 g de ácido acrílico

35 276 g de isopropanol

Adición 2 consistente en:

25,9 g de una solución acuosa al 50% en peso de peróxido de hidrógeno

40 La solución acuosa de polímero así obtenida exhibía un contenido de sólidos de 50 % en peso, un valor de pH de 1,5 y una viscosidad de 118 mPas. El promedio ponderado de peso molecular determinado mediante cromatografía de permeación en gel fue de 6.600 g/mol, correspondiente a un valor K de 25,3.

Se determinó el contenido de materia sólida de modo general, secando una muestra de aproximadamente 1 g en una cabina de secado con circulación de aire, por dos horas a  $120$  °C. En cada caso se ejecutaron dos mediciones separadas. Los valores indicados en los ejemplos representan valores medios de los dos resultados de medición.

45 Se determinó la viscosidad de un modo general con un Rheomat de la compañía Physica a una velocidad de corte de  $250$  s<sup>-1</sup> de acuerdo con DIN 53019 a  $23$  °C.

Se determinó el valor de pH con un medidor manual 1 de pH de la compañía Schott.

El valor K del polímero A fue determinado según Fikentscher (ISO 1628-1).

5 La determinación del promedio ponderado de peso molecular del polímero A ocurrió mediante cromatografía de permeación en gel (columna lineal: Supremea M de la compañía PSS, eluyente: 0,08 mol/l de amortiguador TRIS pH 7,0, agua desionizada, corriente de líquido: 0,8 ml/min, detector: refractómetro diferencial ERC 7510 de la compañía ERC).

El promedio de diámetro de partícula de las partículas de polímero fue determinado mediante dispersión dinámica de luz en una dispersión acuosa de polímero al 0,005 a 0,01 por ciento ponderado a 23 °C por medio de un Autosizer IIC de la compañía Malvern Instruments, Inglaterra. Se indica el promedio de diámetro de la evaluación acumulada (promedio z acumulado) de la función de auto correlación medida (norma ISO 13321).

10 B. Fabricación de la composición acuosa de polímeros

**Ejemplo 1 (B1)**

15 En un matraz de cuatro cuellos de 5 litros, dotado con un agitador de ancla, enfriador de reflujo y dos dispositivos de dosificación, se colocaron previamente a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno 202 g de agua desionizada, 750 g de la solución acuosa de polímero A así como 18 g de una solución acuosa al 50 % en peso de hidróxido de sodio. A continuación de ello se calentó la solución de carga bajo agitación a 90 °C y se añadieron 10,7 g de Adición 2. Después de 5 minutos se dosificaron simultáneamente con el comienzo las adiciones 1 y 3 así como la cantidad restante de Adición 2 en un período de 2,5 horas, de modo continuo con corrientes de cantidad constante.

Adición 1 consistente en:

20 375 g de agua desionizada

26,8 g de una solución acuosa al 28 % en peso de un lauriléter sulfato de sodio (Texapon® NSO de la compañía Cognis)

22,5 g de glicidilmetacrilato

713 g de estireno

25 15,0 g de ácido acrílico

25,0 g de pirofosfato de sodio

Adición 2 consistente en:

39,9 g de agua desionizada

3,0 g de persulfato de sodio

30 Adición 3 consistente en:

75,0 g de agua desionizada

750 g de la solución acuosa del polímero A

18,0 g de una solución acuosa al 50 % en peso de hidróxido de sodio

35 Después de terminar la adición, se dejó enfriar a 75 °C la composición acuosa de polímero. A continuación de ello se añadió a la composición acuosa de polímero, para eliminar el monómero residual, simultáneamente con el inicio 15,0 g de una solución acuosa al 10 % en peso de tert.-butilhidroperóxido y 18,3 g de una solución acuosa al 13 % en peso de disulfito de acetona (producto de reacción molar de acetona con hidrogenosulfito de sodio (NaHSO<sub>3</sub>) en un período de 90 minutos de modo continuo con corrientes constantes de cantidad. A continuación se enfrió a temperatura ambiente la composición B1 acuosa de polímero obtenida. A continuación se filtró la composición acuosa de polímero sobre una red de 125 µm. Mediante ello se eliminó aproximadamente 0,01 g de coagulado.

40 La composición B1 acuosa de polímero obtenida exhibía un valor de pH de 3,1, el contenido de sólidos fue de 49,9 % en peso y la viscosidad fue de 93 mPas. Se determinó que el promedio de tamaño de partícula fue de 204 nm.

**Ejemplo 2 (B2)**

En un matraz de cuatro cuellos de 5 litros, dotado con un agitador de ancla, enfriador de reflujo y dos dispositivos

de dosificación, se colocaron previamente a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno 108 g de agua desionizada, 400 g de la solución acuosa de polímero A así como 9,6 g de una solución acuosa al 50 % en peso de hidróxido de sodio. A continuación de ello se calentó la solución de carga bajo agitación a 90 °C y se añadieron 5,7 g de Adición 2. Después de 5 minutos se dosificaron simultáneamente con el inicio las adiciones 1 y 3 así como la cantidad restante de Adición 2 en un período de 2,5 horas de modo continuo con corrientes constantes de cantidad.

Adición 1 consistente en:

200 g de agua desionizada

14,3 g de una solución acuosa al 28 % en peso de Texapon® NSO

12,0 g de glicidimetacrilato

10 208 g de estireno

172 g de n-butilacrilato

15,0 g de ácido acrílico

13,3 g de pirofosfato de sodio

Adición 2 consistente en:

15 21,3 g de agua desionizada

1,6 g de persulfato de sodio

Adición 3 consistente en:

40,0 g de agua desionizada

1467 g de la solución acuosa del polímero A

20 35,2 g de una solución acuosa al 50 % en peso de hidróxido de sodio.

Después de terminar la adición, se dejó enfriar a 75 °C la composición acuosa de polímero. A continuación, se añadió a la composición acuosa de polímero, para eliminar el monómero residual, simultáneamente con el comienzo 8,0 g de una solución acuosa al 10 % en peso de tert.-butilhidroperóxido y 9,7 g de una solución acuosa al 13 % en peso disulfito de acetona en un período de 90 minutos de modo continuo con corrientes constantes de cantidad. A continuación se enfrió a temperatura ambiente la composición B2 acuosa de polímero obtenida B2. A continuación se filtró la composición acuosa de polímero sobre una red de 125 µm. Mediante ello se eliminó aproximadamente 0,2 g de coagulado.

25 La composición acuosa de polímero obtenida B2 exhibía un valor de pH de 3,1, el contenido de sólidos fue de 49,5 % en peso y la viscosidad fue de 72 mPas. Se determinó el promedio de tamaño de partícula en 230 nm.

30 **Ejemplo de comparación 1 (V1)**

Bajo agitación se mezclaron de manera homogénea 500 g de la solución acuosa de polímero A con 75 g de trietanolamina.

**Ejemplo de comparación 2 (V2)**

35 En un matraz de cuatro cuellos de 2 litros, dotado con un agitador de ancla, enfriador de reflujo y dos dispositivos de dosificación, se colocaron previamente a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno 175,6 g de agua desionizada. A continuación, bajo agitación se calentó la carga a 90 °C y se añadieron primero 63,5 g de Adición 1 y después 5,7 g de Adición 2. Después de 5 minutos se dosificaron simultáneamente con el comienzo, las cantidades restantes de las adiciones 1 y 2 en un período de 2,5 horas de modo continuo con corrientes constantes de cantidad.

40 Adición 1 consistente en:

200 g de agua desionizada

14,3 g de una solución acuosa al 28 % en peso de Texapon® NSO

12,0 g de glicidilmetacrilato

208 g de estireno

172 g de n-butilacrilato

15,0 g de ácido acrílico

5 13,3 g de pirofosfato de sodio

Adición 2 consistente en:

21,3 g de agua desionizada

1,6 g de persulfato de sodio

10 Después de terminar la adición, se dejó enfriar a 75 °C la composición acuosa de polímero. A continuación se añadió a la composición acuosa de polímero, para eliminar el monómero residual, simultáneamente con el comienzo 8,0 g de una solución acuosa al 10 % en peso de tert.-butilhidroperóxido y 9,7 g de una solución acuosa al 13 % en peso disulfito de acetona en un período de 90 minutos, de modo continuo con corrientes constantes de cantidad. A continuación se enfrió a temperatura ambiente la composición V2 acuosa de polímero obtenida. A continuación se filtró la composición acuosa de polímero sobre una red de 125 µm. Mediante ello se eliminó  
15 aproximadamente 0,5 g de coagulado.

La composición V2 acuosa de polímero obtenida exhibía un valor de pH de 2,1, el contenido de sólidos fue de 50,3 % en peso y la viscosidad fue de 58 mPas. Se determinó el promedio de tamaño de partícula en 195 nm.

#### C. Investigaciones técnicas de aplicación

20 Se usaron esteras de fibra en agujas, de tamaño 30 x 30 cm (lino y cáñamo en la relación de peso 1:1) con un peso superficial de 1.050 g/m<sup>2</sup> de la compañía Ditrlich GmbH, Kaiserslautern.

25 Con un mezclador de laboratorio, mediante introducción de aire se transformaron en espuma (densidad de espuma de 300 a 460 g/l) las composiciones B1 y B2 así como V1 y V2 acuosas de polímero obtenidas en los ejemplos y ejemplos de comparación. A continuación, con un molino de cilindros (Foulard), se impregnaron las esteras de fibra con las composiciones acuosas de polímero transformadas en espuma. Mediante la densidad de la espuma y presión de los rodillos, pudo alcanzarse un completo embebecimiento de las esteras de fibras naturales. Se ajustó el contenido de composición acuosa de polímero (calculado como materia sólida) de modo que alcanzó 263 g/m<sup>2</sup>, correspondiente a 25 % en peso, referido al peso de la estera de fibra no impregnada.

30 Sin otro secado, se comprimieron las esteras de fibra impregnadas en una prensa caliente a 200 °C hasta un espesor de 1,8 mm. Al respecto, la compresión ocurrió de modo que se comprimó la estera de fibra impregnada por 15 segundos, a continuación se abrió la prensa por 10 segundos para dejar salir el aire y después de ello se comprimó por otros 45 segundos. Después del enfriamiento se cortaron, en la dirección longitudinal de la fibra, cuerpos de prueba con un tamaño de 50 x 280 mm o 50 x 140 mm. A continuación se almacenaron por 24 horas a 23 °C y 50 % de humedad relativa del aire en cámara climatizada los cuerpos de prueba obtenidos. Dependiendo de la composición de polímero usada, las esteras de fibra obtenidas son denominadas a continuación esteras de  
35 fibra B1, B2, V1 así como V2 impregnadas.

#### Determinación de estabilidad al moldeado en caliente

40 Para esta medición se almacenaron en la cámara climatizada cuerpos de prueba de tamaño 50 x 280 mm, a 80 °C y 90 % de humedad relativa del aire por 24 horas. A continuación se determinó la deflexión del cuerpo de prueba almacenado, con una brecha de circulación de 250 mm. En la tabla 1 se listan los resultados. Al respecto, los resultados de la prueba son tanto mejor evaluados, cuanto menor es la deflexión.

#### Determinación de la flexión por tensión (DIN EN ISO 14125)

45 La determinación de la flexión por tensión ocurrió en virtud de ensayos de 3 puntos de flexión sobre cuerpos de prueba de tamaño 50 x 140 mm. La separación del contrafuerte fue en esta medición de 90 mm. En total ocurrieron en cada caso 4 mediciones en 4 cuerpos de prueba. Los valores de flexión por tensión listados en la tabla 1 representan el valor medio de estas 4 mediciones. Al respecto, los resultados de la prueba son tanto mejor evaluados, cuanto menor es la flexión por tensión.

Tabla 1: compilación de los resultados

<b>Estera de fibra impregnada</b>	<b>Deflexión después de 24 horas [mm]</b>	<b>Flexión por tensión [N/mm<sup>2</sup>]</b>
B1	17	48
B2	27	38
V1	60	21
V2	60	5

A partir de los resultados es claramente evidente que los cuerpos de prueba obtenidos mediante el uso de las composiciones acuosas de polímero de acuerdo con la invención, exhiben un comportamiento claramente mejor de deflexión y flexión por tensión.

**REIVINDICACIONES**

1. Uso como aglutinante para sustratos fibrosos o granulares de una composición acuosa de polímero, en el que la composición acuosa de polímero es obtenible mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales de una mezcla de monómeros M en un medio acuoso en presencia de un polímero A, en donde el polímero A está constituido en forma polimerizada por
- 5 a) del 80 al 100 % en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación etilénica [monómero A1] y
- b) del 0 al 20 % en peso de al menos otro monómero [monómero A2] con insaturación etilénica, el cual se diferencia de los monómeros A1,
- 10 y en el que la mezcla de monómeros M está compuesta por
- i) del 0,01 al 10 % en peso de al menos un monómero M1 con insaturación etilénica, que contiene al menos un grupo epóxido y/o al menos un grupo hidroxialquilo, y
- ii) del 90 al 99,99 % en peso de al menos otro monómero M2 con insaturación etilénica, el cual se diferencia de los monómeros M1,
- 15 y en donde como monómeros M2 se usan aquellas mezclas de monómeros que contienen hasta
- del 0,1 al 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe de 3 a 6 átomos de C, y/o su amida y
- del 50 al 99,9 % en peso de al menos un éster del ácido acrílico y/o metacrílico con alcoholes que exhiben de 1 a 12 átomos de C, o
- 20 - del 0,1 al 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe de 3 a 6 átomos de C, y/o su amida y
- del 50 al 99,9 % en peso de estireno y/o butadieno, o
- del 0,1 al 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe de 3 a 6 átomos de C, y/o su amida y
- 25 - del 50 al 99,9 % en peso de cloruro de vinilo y/o de cloruro de vinilideno, o
- del 0,1 a 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe de 3 a 6 átomos de C, y/o su amida y
- del 40 al 99,9 % en peso de vinilacetato, vinilpropionato y/o etileno.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación de peso de polímero A a mezcla de monómeros M es de 10:90 a 90:10.
3. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el polímero A está constituido hasta en el 100 % en peso de un ácido mono carboxílico con insaturación etilénica.
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el ácido acrílico representa un ácido monocarboxílico con insaturación etilénica.
- 35 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el polímero A exhibe un promedio ponderado de peso molecular  $> 3.000 \text{ g/mol}$  y  $\leq 20.000 \text{ g/mol}$ , en donde el peso molecular es medido con cromatografía de permeación en gel.
6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que los monómeros M1 y M2 de la mezcla de monómeros M son elegidos de modo que el polímero M obtenido mediante polimerización de la mezcla de monómeros M exhibe una temperatura de transición vítrea  $\geq -20 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $\leq 105 \text{ }^\circ\text{C}$ , en donde la temperatura de transición vítrea es determinada de acuerdo con el procedimiento de DSC DIN 53765.
- 40 7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el monómero M1 es elegido de entre glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 3-hidroxipropilacrilato, 3-hidroxipropilmetacrilato, 4-hidroxibutilacrilato y/o 4-hidroxibutilmetacrilato.
- 45 8. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado a partir de un sustrato fibroso o granular con una

composición acuosa de polímero, **caracterizado porque** el sustrato fibroso o granular es impregnado con una composición acuosa de polímero que es obtenible mediante polimerización de una mezcla de monómeros M en emulsión iniciada por radicales, en un medio acuoso, en presencia de un polímero A, en donde el polímero A está constituido de manera polimerizada por

- 5 a) del 80 al 100 % en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación etilénica [monómero A1] y
- b) del 0 al 20 % en peso de al menos otro monómero [monómero A2] con insaturación etilénica, el cual se diferencia de los monómeros A1,
- y en donde la mezcla de monómeros M está compuesta por
- 10 i) del 0,01 al 10 % en peso de al menos un monómero M1 con insaturación etilénica, que contiene al menos un grupo epóxido y/o al menos un grupo hidroxialquilo, y
- ii) del 90 al 99,99 % en peso de al menos otro monómero M2 con insaturación etilénica, el cual se diferencia de los monómeros M1,
- y en donde como monómeros M2 se usan aquellas mezclas de monómeros que contienen hasta
- 15 - del 0,1 al 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe de 3 a 6 átomos de C, y/o su amida y
- del 50 al 99,9 % en peso de al menos un éster del ácido acrílico y/o metacrílico con alcoholes que exhiben de 1 a 12 átomos de C, o
- 20 - del 0,1 al 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe de 3 a 6 átomos de C, y/o su amida y
- del 50 al 99,9 % en peso de estireno y/o butadieno, o
- del 0,1 al 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe de 3 a 6 átomos de C, y/o su amida y
- del 50 al 99,9 % en peso de cloruro de vinilo y/o de cloruro de vinilideno, o
- 25 - del 0,1 al 5 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico con una insaturación etilénica  $\alpha,\beta$ , que exhibe de 3 a 6 átomos de C, y/o su amida y
- del 40 al 99,9 % en peso de vinilacetato, vinilpropionato y/o etileno,
- se lleva entonces el sustrato fibroso o granular impregnado a la forma deseada y esta forma es a continuación secada.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** los monómeros M1 y M2 de la mezcla de monómeros M son elegidos de modo que el polímero M obtenido mediante polimerización de la mezcla de monómeros M exhibe una temperatura de transición vítrea  $\geq -20$  °C y  $\leq 105$  °C, en donde la temperatura de transición vítrea es determinada de acuerdo con el procedimiento de DSC de la DIN 53765.
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado porque** la cantidad de composición acuosa de polímero es elegida de modo que por cada 100 g de sustrato fibroso o granular se usa  $\geq 1$  g y  $\leq 100$  g de composición de polímero, calculada como materia seca.
11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** el secado ocurre a una temperatura  $> 20$  °C y  $< 220$  °C.
12. Cuerpo moldeado obtenible según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11.