

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 502**

51 Int. Cl.:

C08L 57/04	(2006.01)	C08F 212/08	(2006.01)
C08L 101/12	(2006.01)		
C08L 97/00	(2006.01)		
D04H 1/64	(2012.01)		
D04H 1/587	(2012.01)		
D06N 5/00	(2006.01)		
C08L 51/06	(2006.01)		
C08F 2/22	(2006.01)		
C08F 257/02	(2006.01)		
C08F 8/44	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2013 PCT/EP2013/052380**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.08.2013 WO13120752**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2013 E 13704907 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 2814885**

54 Título: **Composición acuosa de aglutinante**

30 Prioridad:

14.02.2012 EP 12155409

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

26.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KRÜGER, CHRISTIAN;
SCHÜTZE, ULRICH;
MICHL, KATHRIN;
KALBE, MICHAEL;
PFAU, ANDREAS;
SCHILLING, HOLGER;
BRAND, CHRISTIAN y
SEIBERT, MARCUS**

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

ES 2 665 502 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

Composición acuosa de aglutinante

Es objetivo de la presente invención una composición acuosa de aglutinante, que contiene como componentes esenciales de aglutinante

5 a) por lo menos un polimerizado P, constituido por

$\geq 0,1$ y ≤ 10 % en peso de por lo menos un compuesto con una insaturación etilénica con por lo menos un grupo que tiene silicio, un grupo epoxi-, hidroxialquilo-, N-metilol- o carbonilo y/o por lo menos un compuesto que exhibe por lo menos dos grupos no conjugados con insaturación etilénica (monómeros A)

10 ≥ 0 y < 5 % en peso de por lo menos un ácido monocarboxílico C_3 a C_6 y/o dicarboxílico C_4 - C_6 con una insaturación etilénica así como sus sales y anhídridos (monómeros B), y

> 85 y $\leq 99,9$ % en peso de otros compuestos con insaturación etilénica, diferentes de los monómeros A y B, en los que estos son elegidos en tipo y cantidad, de modo que uno solo de estos compuestos con insaturación etilénica en polimerizado constituido en forma de copolímero, tendría una temperatura de transición vítrea en el intervalo ≥ 10 y ≤ 50 °C (monómero C),

15 en forma de copolímero, en el que las cantidades de los monómeros A a C totaliza 100 % en peso, y

b) por lo menos un compuesto L de lignina, en el que la cantidad es dimensionada de modo que es ≥ 10 y ≤ 60 partes en peso por 100 partes en peso de polimerizado P.

20 Además, la invención comprende el uso como aglutinante de la composición acuosa de aglutinante en sustratos granulares y/o fibrosos, un procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado a partir de sustratos granulares y/o fibrosos usando la composición acuosa de aglutinante, así como el uso del cuerpo moldeado obtenido para la fabricación de membranas a prueba de agua para techos.

25 La estabilización de sustratos fibrosos y/o granulares, en particular en telas planas, como por ejemplo fieltro de fibra, placas de fibra, cartón madera o partes moldeadas no planas más complejas etc., ocurre frecuentemente por vía química, usando un aglutinante polimérico. Para aumentar la resistencia, en particular la fuerza de desgarramiento así como la estabilidad al calor, se usan frecuentemente aglutinantes que contienen agentes de entrecruzamiento que escinden formaldehído. Con ello existe el peligro de emisión indeseada de formaldehído.

30 Para evitar las emisiones de formaldehído se han propuesto ya numerosas alternativas a los aglutinantes hasta ahora conocidos. De este modo, a partir del documento US-A 4.076.917 se conocen aglutinantes que contienen polimerizados que como agente de entrecruzamiento tienen ácidos carboxílicos o anhídridos de ácidos carboxílicos y β -hidroxialquilamidas. Es una desventaja la preparación relativamente costosa de las β -hidroxialquilamidas.

A partir del documento EP-A-445578 se conocen placas de materiales finamente divididos, como por ejemplo fibras de vidrio, en cuyas mezclas también actúan como aglutinantes ácidos policarboxílicos de alto peso molecular y alcoholes polivalentes, alcanolaminas o aminas polivalentes.

35 A partir del documento EP-A-583086 se conocen agentes 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 por lo menos dos grupos ácido carboxílico y dado el caso también grupos anhídrido así como un poliol. Estos aglutinantes requieren un acelerante de reacción que contenga fósforo, para alcanzar suficiente resistencia del fieltro de fibra de vidrio. De ello se sugiere que puede renunciarse a la presencia de un acelerante de reacción así, cuando se usa un poliol reactivo. Como polioles altamente reactivos se mencionan β -hidroxialquilamidas.

40 El documento EP-A-651088 describe aglutinantes correspondientes para sustratos de fibra de celulosa. Este aglutinante contiene obligatoriamente un acelerante de reacción que contiene fósforo.

45 El documento EP-A-672920 describe agentes aglutinantes, de impregnación o 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 de ácido con insaturación etilénica como comonómero, y por lo menos un poliol. Los polioles son triazina sustituida, triazintriona, derivados de benceno o de ciclohexilo, en los que el radical poliol se encuentra siempre en posición 1,3,5 del anillo mencionado. A pesar de una elevada temperatura de secado, con estos aglutinantes sobre fieltro de fibra de vidrio se alcanzan sólo bajas resistencias al desgarramiento en húmedo.

El documento DE-A-2214450 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 para el recubrimiento superficial, junto con un agente de entrecruzamiento, en forma de polvo o en dispersión en un medio acuoso. Como agente de entrecruzamiento se usa un polialcohol que contiene grupos amino. Sin embargo para ocasionar un entrecruzamiento, tiene que calentarse a 300 °C.

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

En el documento US-A 2004/82689 se divulgan aglutinantes acuosos libres de formaldehído, para la fabricación del fieltros de fibra, en particular fieltros de fibra de vidrio, que consisten esencialmente en un ácido policarboxílico polimérico, un poliol y un derivado de imidazolina. Los fieltros de fibra unida obtenidos deberían exhibir una absorción reducida de agua. Se divulgan de manera inespecífica tanto polioles que tienen nitrógeno como también libres de nitrógeno, en los que sin embargo se describe como preferida en particular trietanolamina que contiene nitrógeno. Como derivados específicos de imidazolina se mencionan productos de reacción de un ácido graso con aminoetiletanolamina o dietilentriammina. La composición acuosa de aglutinantes divulgada tiene acelerante de reacción que contiene fósforo.

Según el documento WO 99/09100 se divulgan composiciones curables térmicamente, y su uso como aglutinante libre de formaldehído, para la fabricación de cuerpos moldeados, el cual aparte de una alcanolamina con por lo menos dos grupos OH, contiene un polimerizado 1, que contiene ≤ 5 % en peso y otro polimerizado 2, el cual contiene como copolímero ≥ 15 % en peso de un ácido mono o dicarboxílico con insaturación etilénica α,β .

Además, el documento WO10/34645 divulga un sistema aglutinante acuoso para sustratos granulares y/o fibrosos, el cual como componente eficaz contiene un polimerizado 1, que contiene en forma de copolímero $\geq 5,5$ % en peso y ≤ 20 % en peso de un ácido mono o dicarboxílico con insaturación etilénica α,β , un polimerizado 2, que contiene en forma de copolímero ≥ 40 % en peso de un ácido mono o dicarboxílico con insaturación etilénica α,β y un compuesto de poliol con por lo menos dos grupos hidroxilo.

En un documento europeo que establece prioridad y no está divulgado, con número de inscripción 11154347.6 se divulgan aglutinantes acuosos para sustratos granulares y/o fibrosos, los cuales aparte de un polimerizado que tiene grupos ácido carboxílico y un compuesto de poliol, contienen esencialmente un compuesto de sal. Este licor de aglutinante que contiene sales tiene un impacto ventajoso en la fuerza de desgarramiento en húmedo así como la fuerza de desgarramiento a 180 °C del fieltro de fibra unida con él.

Así mismo, en un documento europeo que establece prioridad y no está divulgado, con número de inscripción 11159420.6 se manifiestan aglutinantes acuosos para sustratos granulares y/o fibrosos, los cuales como componentes esenciales contienen un ácido policarboxílico polimérico, un compuesto de poliol libre de nitrógeno con por lo menos dos grupos hidroxilo así como un compuesto orgánico de nitrógeno, libre de grupos hidroxilo con un valor pKB ≤ 7 .

Para sistemas aglutinantes que contienen lignina, se parte del siguiente estado de la técnica.

Así, el documento US-A 2009/170978 divulga sistemas aglutinantes a base de una mezcla de polisacáridos, proteínas vegetales o derivados de lignina con un polimerizado en emulsión, el cual contiene en forma de copolímero 5 a 40 % en peso de un ácido carboxílico con insaturación etilénica. Los polisacáridos y proteínas vegetales son usados de manera ventajosa como sistemas de partículas no disueltas. No se encuentran realizaciones más detalladas para el uso de derivados de lignina.

En el documento US-A 2011/159768 se divulgan sistemas acuosos de aglutinante, que comprenden derivados de lignina injertos con ácidos carboxílicos que tienen insaturación etilénica y polímeros que tienen grupos oxazolina.

Sin embargo, el documento EP-A 2199320 divulga sistemas aglutinantes a base de polimerizados en emulsión y harina de soja desengrasada así como su uso para la fabricación de materiales compuestos. En una forma específica de realización, los aglutinantes pueden contener adicionalmente también lignina o sulfonato de lignina.

Sin embargo, los cuerpos moldeados fabricados con las composiciones mencionadas anteriormente, en particular fieltro de fibra, no siempre son capaces de satisfacer completamente todas las propiedades mecánicas, como la

fuerza de desgarramiento o la resistencia al calor. Además, el mercado requiere sistemas aglutinantes alternativos reforzados, libres de o reducidos en el contenido de formaldehído, a base de materias primas renovables.

Un objetivo de la presente invención fue poner a disposición un sistema aglutinante acuoso alternativo, libre de formaldehído o reducido en formaldehído, a base de materias primas renovables, para sustratos fibrosos y/o granulares, mediante el cual con cuerpos moldeados, como por ejemplo fieltro de fibra, se tengan como resultado propiedades mecánicas equivalentes o mejoradas, como en particular la fuerza de desgarramiento así como la resistencia al calor.

De acuerdo con ello, se encontró el sistema aglutinante acuoso definido al principio.

Como componente aglutinante esencial se usa un polimerizado P, el cual está constituido por

- 10 $\geq 0,1$ y ≤ 10 % en peso de por lo menos un compuesto con una insaturación etilénica con por lo menos un grupo que tiene silicio, un grupo epoxi-, hidroxialquilo-, N-metilol- o carbonilo y/o por lo menos un compuesto que exhibe por lo menos dos grupos no conjugados con insaturación etilénica (monómeros A)
- 15 ≥ 0 y < 5 % en peso de por lo menos un ácido mono carboxílico C_3 a C_6 y/o di carboxílico C_4 - C_6 con una insaturación etilénica así como sus sales y anhídridos (monómeros B), y
- 20 > 85 y $\leq 99,9$ % en peso de otros compuestos con insaturación etilénica, diferentes de los monómeros A y B, en los que estos son elegidos en tipo y cantidad, de modo que uno solo de estos compuestos con insaturación etilénica en polimerizado constituido en forma de copolímero, tendría una temperatura de transición vítrea en el intervalo ≥ 10 y ≤ 50 °C (monómero C),

en forma de copolímero, en el que las cantidades de los monómeros A a C totalizan 100 % en peso.

Como monómeros A entran en consideración todos los compuestos con una insaturación etilénica, que exhiben por lo menos un grupo que contiene silicio. Con particular ventaja, los monómeros A exhiben un grupo que puede ser hidrolizado, que tiene silicio. De manera ventajosa, los grupos que pueden ser hidrolizados, que tienen silicio contienen por lo menos un grupo alcoxi o un átomo de halógeno, como por ejemplo cloro. En el documento WO 2008/150647, página 9, filas 5 a 25 se divulgan monómeros A utilizables de modo ventajoso de acuerdo con la invención. Por su referencia expresa, estos monómeros A que tienen grupos silicio deberían ser vistos como componente de la presente descripción. Sin embargo, con particular ventaja, el monómero A que tiene grupos silicio es elegido de entre el grupo que comprende viniltriacetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetilsilano y viniltriethoxisilano.

Además, como monómeros A entran en consideración todos los compuestos con una insaturación etilénica, que exhiben por lo menos un grupo epoxi, como por ejemplo viniloxirano, aliloxirano, glicidilacrilato y/o glicidilmetacrilato, en los que se prefieren particularmente glicidilacrilato y/o glicidilmetacrilato.

Como monómeros A pueden usarse además todos los hidroxialquil-, ventajosamente hidroxialquil- C_2 - C_{10} -, preferiblemente hidroxialquil- C_2 - C_4 - y de modo particularmente ventajoso hidroxialquil- C_2 - C_3 -acrilatos y/o -metacrilatos, en los que en el marco de este escrito también los hidroxialquilacrilatos y/o -metacrilatos alcoxilados, es decir los que reaccionaron con óxidos de alqueno (esencialmente óxido de etileno y óxido de propileno), deberían ser vistos como monómeros A. De manera ventajosa, el monómero A que tiene grupos hidroxialquilo es elegido de entre el grupo que comprende dietilenglicolmonoacrilato, 4-hidroxibutilacrilato, 3-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxiopropilacrilato, 2-hidroxietilacrilato, dietilenglicolmonometacrilato, 4-hidroxibutilmetacrilato, 3-hidroxipropilmetacrilato, 2-hidroxipropilmetacrilato y 2-hidroxietilmetacrilato. En particular ventajosamente se usa 2-hidroxietilacrilato y/o 2-hidroxietilmetacrilato, en el que se prefiere particularmente 2-hidroxietilacrilato.

Como monómeros A entran en consideración todos los compuestos con una insaturación etilénica, que exhiben por lo menos un grupo N-metilol, como por ejemplo compuestos de N-metilolamida a base de mono- o dicarboxamidas C_3 a C_6 con una insaturación etilénica α,β , como en particular N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida.

Como monómeros A pueden usarse también todos los compuestos con una insaturación etilénica, que exhiben por lo menos un grupo carbonilo, como por ejemplo compuestos de vinilcarbonilo, como por ejemplo fenilvinilcetona o compuestos de dicarbonilo, como en particular diacetonaacrilamida así como acetilacetoxietilacrilato y acetilacetoxietilmetacrilato.

A los monómeros A pertenecen además compuestos que exhiben por lo menos dos grupos no conjugados con insaturación etilénica, como grupos vinilo, vinilideno o alqueno. Al respecto, son particularmente ventajosos los di-

ésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos, entre los cuales se prefieren el ácido acrílico y ácido metacrílico. Son ejemplos de tales monómeros que exhiben dos enlaces dobles no conjugados con insaturación etilénica, 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, tri-ésteres de alcoholes trivalentes con ácidos monocarboxílicos con una insaturación etilénica α,β , como por ejemplo glicerintriacrilato, glicerintrimetacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, trimetilolpropanotrimetacrilato, así como divinilbenceno, vinilmetacrilato, vinilacrilato, alilmetacrilato, alilacrilato, dialilmaleato, dialilfumarato, metilénbisacrilamida, ciclopentadienilacrilato, trialilcianurato o trialilisocianurato. En particular se prefieren 1,4-butilenglicoldiacrilato, alilmetacrilato y/o divinilbenceno, en los que en el marco de este escrito se debería entender por divinilbenceno: 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y/o 1,4-divinilbenceno.

Con particular ventaja, el por lo menos un monómero A es elegido de entre el grupo que comprende N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, 2-hidroxiethylacrilato, 2-hidroxiethylmetacrilato, 1,4-butilenglicoldiacrilato, alilmetacrilato y/o divinilbenceno.

15 El polimerizado P contiene en forma de copolímero el por lo menos un monómero A en una cantidad de $\geq 0,1$ y ≤ 10 % en peso, preferiblemente $\geq 0,1$ y ≤ 5 % en peso y en particular preferiblemente $\geq 0,5$ y ≤ 3 % en peso.

Como monómeros B encuentran aplicación todos los ácidos monocarboxílicos C_3 a C_6 y/o dicarboxílicos C_4 - C_6 con una insaturación etilénica, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido itacónico, ácido alilacético, ácido crotónico, ácido vinilacético, ácido fumárico, ácido maleico o ácido 2-metilmaleico. Los monómeros B comprenden también los anhídridos de los correspondientes ácidos dicarboxílicos con una insaturación etilénica α,β , como por ejemplo anhídrido maleico o anhídrido 2-metilmaleico. Preferiblemente, el monómero B es elegido de entre el grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido 2-metilmaleico y ácido itacónico, en los que se prefieren de modo particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico y/o ácido itacónico. Evidentemente, los monómeros B comprenden también las sales solubles en agua, total o parcialmente neutralizadas, en particular las sales de metales alcalinos o de amonio, de los ácidos mencionados anteriormente.

El polimerizado P contiene en forma de copolímero el por lo menos un monómero B en una cantidad de ≥ 0 y < 5 % en peso y preferiblemente $\geq 0,1$ y ≤ 4 % en peso y en particular preferiblemente $\geq 0,1$ y ≤ 3 % en peso en.

30 Como monómeros C pueden usarse todos los compuestos con insaturación etilénica diferentes de los monómeros A y B, en los que sin embargo los monómeros C son elegidos en tipo y cantidad, de modo que uno sólo de estos compuestos con insaturación etilénica constituido como polimerizado en forma de copolímero exhibiría una temperatura de transición vítrea en el intervalo ≥ 10 y ≤ 50 °C.

35 Como monómeros C adecuados se usan por ejemplo compuestos alifáticos C_4 a C_9 de dieno conjugados, ésteres de vinilalcohol y un ácido monocarboxílico C_1 a C_{10} , alquil C_1 a C_{10} -acrilatos, alquil C_5 a C_{10} -metacrilatos, cicloalquil C_5 a C_{10} -acrilatos y -metacrilatos, dialquil C_1 a C_{10} -maleinatos, dialquil C_1 a C_{10} -fumaratos, viniléteres de alcanoles C_3 a C_{10} , olefinas C_3 a C_{10} ramificadas y no ramificadas, como en particular vinilacetato, etilacrilato, n-propilacrilato, n-butilacrilato, iso-butilacrilato, sec-butilacrilato, n-hexilacrilato, 2-etilhexilacrilato, n-hexilmetacrilato, 2-etilhexilmetacrilato, di-n-butilmaleinato, di-n-butilfumarato o tert.-butilviniléter, en los que se prefieren en particular 2-etilhexilacrilato, n-butilacrilato, 1,4-butadieno y/o etilacrilato.

40 A los monómeros C pertenecen sin embargo también monómeros vinilaromáticos, alquil C_1 a C_4 -metacrilatos y compuesto de nitrilo con insaturación etilénica. Se entienden por monómeros vinilaromáticos en particular derivados de estireno o del α -metilestireno, en los cuales el núcleo fenilo puede estar sustituido dado el caso por 1, 2 o 3 grupos alquilo C_1 - a C_4 , halógeno, en particular bromo o cloro y/o grupos metoxi, como por ejemplo estireno, α -metilestireno, o- o p-viniltolueno, p-acetoxiestireno, p-bromoestireno, p-tert.-butilestireno, o-, m- o p-cloroestireno. Los compuestos de nitrilo con insaturación etilénica son esencialmente nitrilos de ácidos monocarboxílicos C_3 a C_6 , preferiblemente C_3 o C_4 o nitrilos de ácidos dicarboxílicos C_4 - a C_6 , como por ejemplo acrilonitrilo, metacrilonitrilo, maleildinitrilo y/o fumarildinitrilo, en los que se prefieren particularmente acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo. Como alquil C_1 a C_4 -metacrilatos se mencionan a modo de ejemplo metilmetacrilato, tert.-butilacrilato, tert.-butilmetacrilato, etilmetacrilato o isobutilmetacrilato.

50 Son ventajosos los monómeros C elegidos de entre el grupo que comprende dienos conjugados C_4 a C_9 alifáticos, ésteres de vinilalcohol y un ácido monocarboxílico C_1 a C_{10} , alquil C_1 a C_{10} -acrilatos, alquil C_1 a C_{10} -metacrilatos, nitrilos de ácidos monocarboxílicos C_3 a C_6 con insaturación etilénica, nitrilos de ácidos dicarboxílicos C_4 a C_6 con insaturación etilénica, cicloalquil C_5 a C_{10} -acrilatos y -metacrilatos, dialquil C_1 a C_{10} -maleinatos y dialquil C_1 a C_{10} -fumaratos y monómeros vinilaromáticos.

55 Con particular ventaja, los monómeros C son elegidos de entre el grupo que comprende 2-etilhexilacrilato, n-

butilacrilato, acrilonitrilo, 1,4-butadieno, etilacrilato, vinilacetato, metilmetacrilato, estireno y tert.-butilestireno.

Es de importancia esencial que los monómeros C son elegidos en tipo y cantidad de modo que uno solo de estos monómeros con insaturación etilénica como polimerizado constituido en forma de copolímero, exhibiría una temperatura de transición vítrea en el intervalo ≥ 10 y ≤ 50 °C y preferiblemente ≥ 25 y ≤ 40 °C.

5 Con la temperatura Tg de transición vítrea se indica en el marco de este escrito, el valor límite de la temperatura de transición vítrea, al que se dirige ésta de acuerdo con G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, vol. 190, página 1, ecuación 1) con peso molecular creciente. En el marco de este escrito, el Tg es determinado de acuerdo con el procedimiento DSC (Calorimetría de Barrido Diferencial, 20 K/min, medición de punto medio, DIN 53 765). Los valores de Tg para los homopolimerizados de la mayoría de los monómeros son conocidos y se citan por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim, 1992, vol. 5, vol. A21, p. 169; otras fuentes de temperatura de transición vítrea de homopolimerizados forman 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).

15 Sin embargo, es esencial que las temperaturas de transición vítrea de polimerizados no entrecruzados o sólo débilmente entrecruzados 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, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) pueden estimarse con buena aproximación de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots x_n/T_{gn},$$

20 en la que $x_1, x_2, \dots x_n$ significan la fracción molar de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_{g1}, T_{g2}, \dots T_{gn}$ significan las temperaturas de transición vítrea de los polimerizados constituidos en cada caso sólo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n, en grados Kelvin.

De acuerdo con la invención, el polimerizado P contiene en forma de copolímero > 85 y $\leq 99,9$ % en peso, preferiblemente ≥ 91 y $\leq 99,8$ % en peso y en particular preferiblemente ≥ 94 y $\leq 99,4$ % en peso de monómero C.

25 En el marco de este escrito, debería entenderse por grupos alquilo C_1 a C_{10} radicales alquilo lineales o ramificados con 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, tert.-pentilo n-hexilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o n-decilo. Se entiende por grupos cicloalquilo C_5 a C_{10} preferiblemente grupos ciclopentilo o ciclohexilo, que pueden estar sustituidos dado el caso por 1, 2 o 3 grupos alquilo C_1 a C_4 .

De modo ventajoso se usa un polimerizado P, el cual contiene en forma de copolímero

30 $\geq 0,1$ y ≤ 5 % en peso de monómero A

$\geq 0,1$ y ≤ 4 % en peso de monómero B, y

≥ 91 y $\leq 99,8$ % en peso de monómero C

así como en particular ventajosamente

$\geq 0,5$ y ≤ 3 % en peso de monómero A

35 $\geq 0,1$ y ≤ 3 % en peso de monómero B, y

≥ 94 y $\leq 99,4$ % en peso de monómero C.

Con particular ventaja, el polimerizado P está constituido en forma de copolímero por

40 $\geq 0,5$ y ≤ 3 % en peso N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, 2-hidroxi-etilacrilato, 2-hidroxi-etilmetacrilato, 1,4-butilenglicoldiacrilato, alilmetacrilato y/o divinilbenceno

$\geq 0,1$ y ≤ 3 % en peso ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico y/o ácido cónico

≥ 94 y $\leq 99,4$ % en peso 2-etilhexilacrilato, n-butilacrilato, acrilonitrilo, 1,4-butadieno, etilacrilato, vinilacetato, metilmetacrilato, estireno y/o tert.-butilmetacrilato.

45 Es de importancia que en el marco de este escrito, la cantidad de los monómeros A a C presentes en forma de copolímero en los polímeros P, debería corresponder a las proporciones de cantidad de los monómeros A a C

usados para la preparación del polimerizado P.

Los polimerizados P de acuerdo con la invención pueden exhibir en principio temperaturas Tg de transición vítrea en el intervalo de ≥ 10 y ≤ 100 °C así como ventajosamente ≥ 15 y ≤ 70 °C y en particular ventajosamente ≥ 25 y ≤ 50 °C.

5 La preparación de los polimerizados P es en principio familiar para los expertos y ocurre por ejemplo mediante polimerización por radicales de los monómeros A a C de acuerdo con el método de la polimerización en ausencia de solvente, en emulsión, en solución, por precipitación o por suspensión, en los que sin embargo se prefiere de modo particular la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales. Por eso de acuerdo con la invención, de manera ventajosa se dispersa el polimerizado P en un medio acuoso, es decir se usa en forma de una dispersión acuosa de polimerizado.

10 La ejecución de polimerizaciones en emulsión en un medio acuoso iniciadas por radicales, de monómeros con insaturación etilénica tiene frecuentes descripciones previas y por ello es suficientemente conocida por los expertos [véase para ello 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 polymerisation, Interscience Publishers, Nueva York (1965); DE-A 40 03 422 y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, Springer-verlag, Berlín (1969)]. La polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales ocurre comúnmente de modo que se distribuyen de modo disperso en el medio acuoso los monómeros con insaturación etilénica, por regla general con uso de agentes auxiliares de dispersión, como emulsificantes y/o coloides protectores, y se realiza la polimerización por medio de por lo menos un iniciador de polimerización por radicales, soluble en agua. Frecuentemente, en las dispersiones acuosas de polimerizado obtenidas, se disminuyen los contenidos residuales de monómeros con insaturación etilénica que no reaccionaron, mediante métodos químicos y/o físicos conocidos así mismo por los expertos [véase por ejemplo 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], se ajusta hasta un valor deseado el contenido de sólidos del polimerizado mediante dilución o concentración o se añaden a la dispersión acuosa de polimerizado otros aditivos corrientes, como por ejemplo bactericidas, aditivos que modifican la espuma o la viscosidad. La fabricación de una dispersión acuosa del polimerizado P se diferencia de estas formas generales de proceder, solamente por el uso específico de los monómeros A a C mencionados anteriormente. Al respecto, es evidente que en el marco del presente escrito, para la preparación del polimerizado P también deberían incluirse los modos de operar de semilla, etapas y en gradiente, familiares para los expertos.

35 Para la preparación en forma de su dispersión acuosa de polimerizado (dispersión acuosa de polimerizado P) de los polimerizados P usados de acuerdo con la invención, puede colocarse previamente la cantidad total de los monómeros A a C (cantidad total de monómeros) en el medio acuoso de reacción, antes de iniciar la reacción de polimerización. Sin embargo, también es posible, dado el caso colocar con anterioridad solamente una cantidad parcial de los monómeros A a C en el medio acuoso de reacción, antes de iniciar la reacción de polimerización y entonces después de iniciar la polimerización bajo condiciones de polimerización, durante la polimerización en emulsión por radicales añadir la cantidad total o la cantidad residual dado el caso restante, de acuerdo con el consumo, de manera continua con corrientes de cantidades constantes o variables, o de modo discontinuo. Al respecto, la dosificación de los monómeros A a C puede ocurrir como corrientes individuales separadas, como mezclas (parciales) homogéneas o no homogéneas o como emulsión de monómeros. De manera ventajosa, los monómeros A a C son dosificados en forma de una mezcla de monómeros, en particular en forma de una emulsión acuosa de monómeros.

45 Para la fabricación de la dispersión acuosa de polimerizados P usados de acuerdo con la invención, se usan agentes auxiliares de dispersión que mantienen distribuidas de manera dispersa en el medio acuoso, tanto las gotas de monómeros, como también las partículas de polimerizado formado y de este modo garantizan la estabilidad de la dispersión acuosa de polimerizado generada. Como agentes auxiliares de dispersión entran en consideración tanto los coloides protectores como también los emulsificantes, usados comúnmente para la realización de polimerizaciones en emulsión acuosa por radicales.

50 Son coloides protectores adecuados por ejemplo polivinilalcoholes, polialquilenglicoles, sales de metales alcalinos de ácidos poliacrílicos y ácidos polimetacrílicos, derivados de gelatina o copolimerizados que contienen ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y/o ácido 4-estireno sulfónico y sus sales de metales alcalinos, pero también N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, acrilatos, metacrilatos que portan grupos amina, homo y copolimerizados que portan acrilamidas y/o metacrilamidas. En Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420 se encuentra una detallada descripción de otros coloides protectores adecuados.

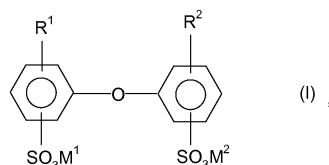
Evidentemente pueden usarse también mezclas de coloides protectores y/o emulsificantes. Frecuentemente se usan como agentes de dispersión, exclusivamente emulsificantes cuyo peso molecular relativo, a diferencia de los coloides protectores, está comúnmente por debajo de 1.000. Pueden ser de naturaleza tanto aniónica, catiónica o no iónica. Evidentemente, en el caso del uso de mezclas de sustancias con actividad superficial, los componentes individuales tienen que ser mutuamente compatibles, lo cual en caso de duda puede ser comprobado mediante unos pocos ensayos previos. En general, los emulsificantes aniónicos son compatibles entre sí y con emulsificantes no iónicos. Lo mismo es válido para los emulsificantes catiónicos, mientras usualmente los emulsificantes aniónicos y catiónicos no son mutuamente compatibles. En Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208 se encuentra un vistazo de emulsificantes adecuados.

Sin embargo, como agentes auxiliares de dispersión se usan en particular emulsificantes.

Son emulsificantes no iónicos o convencionales por ejemplo mono-, di- y tri-alkilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄ a C₁₂) así como alcoholes grasos etoxilados (grado EO: 3 a 80; radical alquilo: C₈ a C₃₆). Son ejemplos de ellos la marca Lutensol® A (etoxilatos de alcoholes grasos C₁₂C₁₄, grado EO: 3 a 8), marca Lutensol® AO (oxoalcoholetoxilatos C₁₃C₁₅, grado EO: 3 a 30), marca Lutensol® AT (etoxilatos de alcoholes grasos C₁₆C₁₈, grado EO: 11 a 80), marca Lutensol® ON (oxoalcoholetoxilatos C₁₀, grado EO: 3 a 11) y la marca Lutensol® TO (oxoalcoholetoxilatos C₁₃, grado EO: 3 a 20) de la compañía BASF SE.

Son emulsificantes aniónicos corrientes por ejemplo sales de metales alcalinos y de amonio de sulfatos de alquilo (radical alquilo: C₈ a C₁₂), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado EO: 4 a 30, radical alquilo: C₁₂ a C₁₈) y alquilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄ a C₁₂), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquilo: C₉ a C₁₈).

Como otros emulsificantes aniónicos, han probado ser adecuados además compuestos de la fórmula general (I)



en la que R¹ y R² son átomos de H o alquilo C₄ a C₂₄ y no son simultáneamente átomos de H, y M¹ y M² pueden ser iones de metal alcalino y/o iones amonio. En la fórmula general (I) R¹ y R² 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 hidrógeno, en la que R¹ y R² no son ambos simultáneamente átomos de H. M¹ y M² son preferiblemente sodio, potasio o amonio, en los que se prefiere particularmente sodio. Son particularmente ventajosos los compuestos (I), en los que M¹ y M² son sodio, R¹ es un radical alquilo ramificado con 12 átomos de C y R² es un átomo de H o R¹. Frecuentemente se usan mezclas técnicas, que exhiben una fracción de 50 a 90 % en peso del producto monoalquilado, como por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de la compañía Dow Chemical Company). Los compuestos (I) son conocidos en general, por ejemplo a partir del documento USA 4269749, y son obtenibles en el comercio.

Son emulsificantes activos catiónicos adecuados por regla general, sales de amonio, alcanolammonio, piridinio, imidazolinio, oxazolinio, morfolinio, tiazolinio primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios que exhiben un radical alquilo C₆ a C₁₈, alquilarilo o heterocíclico así como sales de óxidos de amina, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio. Como ejemplos se mencionan dodecilamonio acetato o el correspondiente sulfato, los sulfatos o acetatos de los diferentes ésteres de ácido 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilparafínico, N-cetilpiridinio sulfato, N-laurilpiridinio sulfato así como N-cetil-N,N,N-trimetilamonio sulfato, N-dodecil-N,N,N-trimetilamonio sulfato, N-octil-N,N,N-trimetilamonio sulfato, N,N-distearil-N,N-dimetilamonio sulfato así como el tensoactivo gemelo N,N'-(laurildimetil)etilendiamindisulfato, sulfato de grasa de sebo alquil-N-metilamonio etoxilado y oleilamina etoxilada (por ejemplo Uniperol® AC de la compañía BASF SE, aproximadamente 11 unidades de óxido de etileno). En H. Stache, Tensid-Taschenbuch, editorial Carl-Hanser, Munich, Viena, 1981 y en McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989 se encuentran otros numerosos ejemplos. Es conveniente cuando los grupos aniónicos contrarios son tan poco nucleófilos como sea posible, como por ejemplo perclorato, sulfato, fosfato, nitrato y carboxilato, como por ejemplo acetato, trifluoracetato, tricloroacetato, propionato, oxalato, citrato, benzoato, así como aniones conjugados de ácidos organosulfónicos, como por ejemplo metilsulfonato, trifluorometilsulfonato y para-tolueno además sulfonato, además tetrafluoroborato, tetrafenilborato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis[bis(3,5-trifluorometil)fenil]borato, hexafluorofosfato, hexafluoroarsenato o hexafluoroantimonato.

Los emulsificantes usados preferiblemente como agente auxiliar de dispersión son usados ventajosamente en una cantidad total $\geq 0,005$ y ≤ 10 % en peso, preferiblemente $\geq 0,01$ y ≤ 5 % en peso, en particular $\geq 0,1$ y ≤ 3 % en

peso, referida en cada caso a la cantidad total de monómeros.

La cantidad total de los coloides protectores usados como agente auxiliar de dispersión, adicionalmente o en lugar del emulsificante, es frecuentemente $\geq 0,1$ y ≤ 40 % en peso y frecuentemente $\geq 0,2$ y ≤ 25 % en peso, referida en cada caso a la cantidad total de monómeros.

- 5 Sin embargo, como agentes auxiliar de dispersión se usan preferiblemente emulsificantes aniónicos y/o no iónico y en particular preferiblemente emulsificantes aniónicos.

10 Para la preparación de la dispersión de polimerizados P usados de acuerdo con la invención puede colocarse previamente en el medio acuoso de reacción la cantidad total del agente auxiliar de dispersión, antes del inicio de la reacción de polimerización. Sin embargo también es posible, dado el caso, colocar en el medio acuoso previamente sólo una cantidad parcial del agente auxiliar de dispersión, antes del inicio de la reacción de polimerización y entonces añadir bajo condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión por radicales, la cantidad total o la dado el caso cantidad restante remanente del agente auxiliar de dispersión, continuamente o de modo discontinuo. Preferiblemente, la adición de la mayoría o la cantidad total del agente auxiliar de dispersión ocurre en forma de una emulsión acuosa de monómeros.

15 El desencadenamiento de la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, ocurre por medio de un iniciador de polimerización por radicales (iniciador por radicales). Al respecto, pueden ser en principio tanto peróxidos como también compuestos azo. Evidentemente entran en consideración también sistemas iniciadores redox. Como peróxidos pueden usarse en principio peróxidos inorgánicos, como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, como las sales de mono- o di-metales alcalinos o amonio del ácido peroxodisulfúrico, como por ejemplo sus sales de mono- y di-sodio, -potasio - o amonio o peróxidos orgánicos, como alquilhidroperóxidos, por ejemplo tert.-butil-, p-mentil- o cumilhidroperóxido, así como dialquil- o diarilperóxidos, como di-tert.-butil- o di-cumilperóxido. Como compuestos azo encuentran aplicación esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (AIBA, 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 bajos estados de oxidación, como sulfitos alcalinos, por ejemplo sulfito de potasio y/o sodio, hidrogenosulfitos alcalinos, por ejemplo hidrogenosulfito de potasio y/o sodio, metabisulfitos alcalinos, por ejemplo metabisulfito de potasio y/o sodio, sulfoxilatos de formaldehído, por ejemplo sulfoxilato de formaldehído de potasio y/o sodio, sales alcalinas, en especial sales de potasio y/o 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 hierro (II) y amonio, fosfato de hierro (II), enodiolos, 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 monómeros, 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.

20 Para la preparación de la dispersión de polimerizados P usados de acuerdo con la invención, puede colocarse previamente en el medio acuoso de reacción la cantidad total del iniciador por radicales, antes del inicio de la reacción de polimerización. Sin embargo también es posible, dado el caso, colocar en el medio acuoso de reacción previamente sólo una cantidad parcial del iniciador por radicales, antes del inicio de la reacción de polimerización y entonces añadir bajo condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión por radicales, la cantidad total o la dado el caso cantidad restante remanente, continuamente o de modo discontinuo, de acuerdo con el consumo.

25 Se entiende por inicio de la reacción de polimerización, el comienzo de la reacción de polimerización de los monómeros presentes en el recipiente de polimerización según formación de radicales del iniciador por radicales. Al respecto, el inicio de la reacción de polimerización puede ocurrir por adición de iniciador por radicales a la mezcla acuosa de polimerización en el recipiente de polimerización, bajo condiciones de polimerización. Sin embargo, también es posible que se añada una parte o la cantidad total del iniciador por radicales a la mezcla acuosa de polimerización que contiene los monómeros colocados previamente, en el recipiente de polimerización bajo condiciones de polimerización que no son adecuadas para desencadenar una reacción de polimerización, por ejemplo a baja temperatura, y después de ello ajustar condiciones de polimerización en la mezcla de polimerización. Al respecto, se entiende por condiciones de polimerización en general las temperaturas y presiones bajo las cuales la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, transcurre con suficiente velocidad de polimerización. En particular, dependen del iniciador por radicales utilizado. De manera ventajosa se eligen el tipo y cantidad de iniciador por radicales, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización, de modo que el iniciador por radicales exhibe un tiempo de semivida < 3 horas, en particular ventajosamente < 1 hora y de modo muy particularmente ventajoso < 30 minutos y al respecto ponen siempre a disposición suficientes radicales iniciadores, para iniciar y mantener la reacción de polimerización.

Como temperatura de reacción para la polimerización en emulsión acuosa por radicales, entra en consideración el intervalo total de 0 a 170 °C. Al respecto, por regla general se aplican temperaturas de 50 a 120 °C, preferiblemente 60 a 110 °C y en particular preferiblemente 70 a 100 °C. La polimerización en emulsión acuosa por radicales puede ser ejecutada a una presión inferior, igual o mayor a 1 atm [1,013 bar (absoluta), presión atmosférica] de modo que la temperatura de polimerización supera los 100 °C y puede llegar hasta 170 °C. En presencia de monómeros A a F con un punto de ebullición bajo, la polimerización en emulsión es ejecutada preferiblemente bajo presión elevada. Al respecto, la presión puede tomar valores de 120, 150, 200, 500, 1.000, 1.500 kPa (absoluta) o aún mayores. Si la polimerización en emulsión es ejecutada a baja presión, se ajustan presiones de 95 kPa, frecuentemente de 90 kPa y usualmente 85 kPa (absoluta). De manera ventajosa se realiza la polimerización en emulsión acuosa por radicales a 101,3 Pa bajo exclusión de oxígeno, en particular bajo atmósfera de gas inerte, como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

El medio acuoso de reacción puede comprender también en principio cantidades menores (< 5 % en peso) de solvente orgánico soluble en agua, como por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, pero también acetona, etc. Sin embargo, preferiblemente el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado en ausencia de tales solventes.

Aparte de los componentes mencionados anteriormente, durante la polimerización en emulsión pueden usarse opcionalmente también compuestos que transfieren radicales, para reducir o controlar el peso molecular de los polimerizados P accesibles mediante la polimerización. Al respecto, están para uso esencialmente compuestos alifáticos y/o aromáticos con halógenos, como por ejemplo cloruro de n-butilo, bromuro de n-butilo, yoduro de n-butilo, cloruro de metileno, cloruro de etileno, cloroformo, bromoformo, bromotriclorometano, dibromodichlorometano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, compuestos orgánicos de azufre, como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, como por ejemplo etanotiol, n-propanotiol, 2-propanotiol, n-butanotiol, 2-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol, n-pentanotiol, 2-pentanotiol, 3-pentanotiol, 2-metil-2-butanotiol, 3-metil-2-butanotiol, n-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metil-2-pentanotiol, 3-metil-2-pentanotiol, 4-metil-2-pentanotiol, 2-metil-3-pentanotiol, 3-metil-3-pentanotiol, 2-etilbutanotiol, 2-etil-2-butanotiol, n-heptanotiol y sus compuestos isoméricos, n-octanotiol y sus compuestos isoméricos, n-nonanotiol y sus compuestos isoméricos, n-decanotiol y sus compuestos isoméricos, n-undecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-dodecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-tridecanotiol y sus compuestos isoméricos, tioles sustituidos, como por ejemplo 2-hidroxietanotiol, tioles aromáticos, como bencenotiol, orto-, meta-, o para-metilbencenotiol, así como todos los otros compuestos de azufre descritos en el Polymerhandbook 3ª edición, 1989, J. Brandrup y E.H. Immergut, John Wiley & Sons, sección II, páginas 133 a 141, pero también aldehídos alifáticos y/o aromáticos, como acetaldehído, propionaldehído y/o benzaldehído, ácidos grasos insaturados como ácido oleico, dienos con enlaces dobles no conjugados, como divinilmetano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno que pueden ser retirados fácilmente, como por ejemplo tolueno. Sin embargo, también es posible usar mezclas de compuestos no disruptivos que transfieren cadenas de radicales mencionados previamente.

Las cantidades totales de compuestos que transfieren cadenas de radicales usadas opcionalmente durante la polimerización en emulsión, referidas a la cantidad total de monómeros, es por regla general $\leq 5\%$ en peso, frecuentemente $\leq 3\%$ en peso y usualmente $\leq 1\%$ en peso.

Es conveniente cuando antes del inicio de la polimerización por radicales, se alimenta al medio acuoso de reacción una parte o la cantidad total del compuesto que transfiere cadenas de radicales usado opcionalmente. Además, durante la polimerización puede alimentarse al medio acuoso de reacción una parte o la cantidad total del compuesto que transfiere cadenas de radicales, de manera ventajosa también conjuntamente con los monómeros A a F.

Es esencial que la polimerización acuosa en emulsión iniciada por radicales también pueda ser ejecutada en presencia de una semilla de polímero, por ejemplo en presencia de 0,01 a 3 % en peso, frecuentemente de 0,02 a 2 % en peso y usualmente de 0,04 a 1,5 % en peso de una semilla de polímero, referida en cada caso a la cantidad total de monómeros.

Se usa entonces una semilla de polímero en particular, cuando debiera ajustarse de modo focalizado el tamaño de la partícula de polímero que va a ser fabricada por medio de una polimerización en emulsión acuosa por radicales (véase para ello por ejemplo US-A 2520959 y US-A 3397165).

En particular se usa una semilla de polímero, cuya partícula de semilla de polímero exhibe una distribución estrecha de tamaño de partícula y promedio ponderado de diámetro $D_w \leq 100$ nm, frecuentemente ≥ 5 nm a ≤ 50 nm y usualmente ≥ 15 nm a ≤ 35 nm. La determinación del promedio ponderado de diámetro de partícula es conocida por los expertos y ocurre por ejemplo mediante el método de la ultracentrífuga analítica. En este escrito se entiende por promedio ponderado de diámetro de partícula el promedio ponderado del valor D_w50 determinado

de acuerdo con el método de la ultracentrífuga analítica (véase para ello S.E. Harding et al., *Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, gran Bretaña 1992, capítulo 10, *Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques*, W. Mächtle, páginas 147 a 175).

5 En el marco de este escrito, debería entenderse por distribución estrecha de tamaño de partículas, cuando la distribución del promedio ponderado de diámetro de partícula Dw_{50} y el promedio aritmético de diámetro de partícula DN_{50} [Dw_{50}/DN_{50}] determinado según el método de la ultracentrífuga analítica es $< 2,0$, preferiblemente $< 1,5$ y en particular preferiblemente $< 1,2$ o $< 1,1$.

10 Comúnmente se usa la semilla de polímero en forma de una dispersión acuosa de polimerizado. Los datos de cantidades mencionados anteriormente se refieren al respecto a la fracción sólida del polimerizado de la dispersión acuosa de semilla de polímero.

15 Si se usa una semilla de polímero, entonces ventajosamente se usa una semilla externa de polímero. A diferencia de una denominada semilla de polímero in situ, la cual es preparada en el recipiente de reacción antes del inicio de la verdadera polimerización en emulsión y la cual por regla general exhibe la misma composición de monómeros que el polimerizado preparado mediante la subsiguiente polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, se entiende por una semilla externa de polímero una semilla de polímero que fue preparada en una etapa separada de reacción y cuya composición de monómeros es diferente de la del polimerizado preparado mediante la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, lo cual sin embargo no significa nada diferente, que para
20 la preparación de la semilla externa de polímero y para la preparación de la dispersión acuosa de polimerizado se usan diferentes monómeros o mezclas de monómeros con diferente composición. La preparación de una semilla externa de polímero es familiar para los expertos y ocurre comúnmente de modo que se colocan previamente en un recipiente de reacción, una cantidad relativamente pequeña de monómeros así como una cantidad relativamente grande de emulsificantes y a temperatura de reacción se añade una cantidad suficiente de iniciador de polimerización.

25 De acuerdo con la invención, preferiblemente se usa una semilla externa de polímero con una temperatura de transición vítrea ≥ 50 °C, frecuentemente ≥ 60 °C o ≥ 70 °C y usualmente ≥ 80 °C o ≥ 90 °C. En particular se prefiere una semilla de polímero de poliestireno o una semilla de polímero de polimetilmetacrilato.

30 La cantidad total de la semilla externa de polímero puede ser colocada previamente en el recipiente de polimerización. Sin embargo, también es posible colocar con anterioridad en el recipiente de polimerización solamente una cantidad parcial de la semilla externa de polímero, y añadir la cantidad restante remanente durante la polimerización, conjuntamente con los monómeros A a C. En caso de ser necesario, también puede añadirse la cantidad total de semilla de polímero, en el curso de la polimerización. Preferiblemente se coloca previamente en el recipiente de polimerización, la totalidad de la cantidad de semilla externa de polímero, antes del inicio de la reacción de polimerización.

35 Las dispersiones acuosas de polimerizado P accesibles mediante polimerización en emulsión exhiben comúnmente un contenido de sólidos de polimerizado de ≥ 10 y ≤ 70 % en peso, frecuentemente ≥ 20 y ≤ 65 % en peso y usualmente ≥ 25 y ≤ 60 % en peso, referido en cada caso a la dispersión acuosa de polimerizado. El promedio aritmético de diámetro de partícula (promedio z acumulativo) determinado mediante dispersión cuasielástica de luz
40 (norma ISO 13 321) está por regla general en el intervalo ≥ 10 y ≤ 2.000 nm, frecuentemente en el intervalo ≥ 10 y ≤ 700 nm y usualmente en el intervalo ≥ 50 a ≤ 250 nm.

Evidentemente se preparan dispersiones acuosas de polimerizado P en principio también en forma de las denominadas dispersiones secundarias de polimerizado (para la preparación fundamental de dispersiones secundarias de polimerizado véase por ejemplo Eckersley et al., *Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chemistry*, 1977, 38(2), páginas 630, 631, US-A 3360599, US-A 3238173, US-A 3726824, US-A 3734686 o US-A 6207756). La
45 preparación de las dispersiones acuosas secundarias de polimerizado P ocurre al respecto por regla general de modo que los polimerizados P preparados según el método de polimerización en ausencia de solvente o en solución, son disueltos en un solvente orgánico adecuado y se dispersan en un medio acuoso mediante la formación de (mini)emulsiones acuosas de polímeros/solvente. La subsiguiente separación del solvente suministra las correspondientes dispersiones acuosas de polimerizado P.

50 De acuerdo con ello, las composiciones acuosas de aglutinante de acuerdo con la invención contienen dispersiones acuosas de polimerizados P, cuyo promedio aritmético de tamaño de partícula está en el intervalo ≥ 10 y ≤ 2.000 nm, ventajosamente en el intervalo ≥ 10 y ≤ 700 nm y de modo particularmente ventajoso en el intervalo ≥ 50 a ≤ 250 nm.

55 El componente esencial de la composición acuosa de aglutinante es, aparte del por lo menos un polimerizado P, aun por lo menos un compuesto L de lignina.

El experto entiende por ligninas un grupo de macromoléculas fenólicas, que están constituidas por diferentes elementos de monómero, como en particular p-cumarilalcohol, coniferilalcohol y sinapilalcohol, los cuales están unidos mutuamente esencialmente mediante grupos éter. Las ligninas son biopolímeros sólidos, que están almacenados en la pared celular de las plantas y por ello provocan la lignificación de una célula, la denominada lignificación. Puesto que la lignina ocurre en la naturaleza mediante una reacción enzimática por radicales, la composición y la cantidad de los elementos individuales son fuertemente variables y no existe una unión direccional según un esquema siempre igual. Además, es de importancia que la lignina de diferentes tipos de madera o de plantas, se diferencia por la fracción porcentual de los componentes principales mencionados anteriormente. De este modo, la lignina de madera de pino contiene predominantemente unidades de coniferilo, que exhibe un radical guayacilo (radical 3-metoxi-4-hidroxifenilo). Por el contrario, la lignina de madera de árboles de fronda contiene cantidades cambiantes de radicales guayacilo y unidades de sinapilo, que contienen un radical siringilo (radical 3,5-metoxi-4-hidroxifenilo). En la fabricación de papel y pulpa de celulosa, la lignina disruptiva tiene que ser disuelta de la lignocelulosa y eliminada del proceso de fabricación de papel y pulpa de celulosa. La degradación y separación de la lignina de la lignocelulosa ocurre esencialmente mediante dos procedimientos, es decir el procedimiento de sulfato, también denominado proceso Kraft, y el procedimiento de sulfito. Al respecto, la degradación y la separación de la lignina ocurre de acuerdo con el procedimiento de sulfato, a elevada temperatura (aproximadamente 170 °C) mediante reacción de la lignocelulosa (en la madera u otras plantas que contienen celulosa) con sulfuros de metales alcalinos en medio fuertemente alcalino, en el que se usan en particular sulfuro de sodio y soda cáustica. Después de la separación de la celulosa, la lejía residual del procedimiento de sulfato exhibe en sustancia sólida por uso de maderas de pino, de aproximadamente 45 % en peso y por uso de maderas de árboles de fronda aproximadamente 38 % en peso de la denominada lignina Kraft. En el procedimiento de sulfito, la degradación y separación de la lignina ocurre mediante reacción de la lignocelulosa con ácido sulfuroso y subsiguiente neutralización con una base, en la que como producto de reacción no definido químicamente de manera exacta, se forman los denominados sulfonatos de lignina. Después de la separación de la celulosa, la lejía residual del procedimiento de sulfito exhibe en sustancia seca, por uso de maderas de pino, aproximadamente 55 % en peso y por uso de maderas de árboles de fronda aproximadamente 42 % en peso de sulfonato de lignina.

Como compuestos L de lignina acuerdo con la invención pueden usarse todos los compuestos de lignina, productos de reacción de la lignina y/o productos de degradación de las lignina, que a 20 °C y 1 atm (1,013 bar absoluta) exhiben una solubilidad ≥ 10 g, ventajosamente ≥ 50 g y en particular ventajosamente ≥ 100 g por 100 g de agua desionizada. Sin embargo, de acuerdo con la invención están incluidas también aquellas formas de realización, cuyo compuesto L de lignina exhibe una solubilidad < 10 g por 100 g de agua desionizada a 20 °C y 101,3 Pa. Dependiendo de la cantidad de estos compuestos L de lignina usados, pueden estar presentes estos también en forma de su suspensión acuosa. Si se usan compuestos L de lignina de acuerdo con la invención en tipo y cantidad, de modo que están presentes en suspensión acuosa, entonces es ventajoso cuando las partículas de compuesto L de lignina suspendidas en medio acuoso exhiben un promedio de diámetro de partícula ≤ 5 μm , preferiblemente ≤ 3 μm y en particular preferiblemente ≤ 1 μm . La determinación del promedio de diámetro de partícula ocurre como para las dispersiones acuosas de polimerizado P mediante el método de la dispersión cuasielástica de luz (norma ISO 13 321). Sin embargo, en particular preferiblemente se usan compuestos L de lignina, que a 20 °C y 1 atm (1,013 bar absoluta) exhiben una solubilidad ≥ 10 g por 100 g de agua desionizada.

De acuerdo con la invención, de manera ventajosa se usan ligninas Kraft y sulfonatos de lignina, en los que se prefieren particularmente sulfonatos de lignina. Aunque en el marco de la invención pueden usarse todas las sales de ácido ligninosulfónico, se usan preferiblemente sulfonato de lignina-calcio (Nr. CAS 8061-52-7), sulfonato de lignina-sodio (Nr. CAS 8061-51-6), sulfonato de lignina-magnesio (Nr. CAS 8061-54-9) y/o sulfonato de lignina-amonio (Nr. CAS 8061-53-8). De modo particular se prefieren sulfonatos de lignina-sodio y -calcio, en los que en particular se prefiere sulfonato de lignina-sodio. Estos compuestos pueden ser obtenidos por ejemplo en el comercio bajo las denominaciones BORREMENT® CA 120, BORRESPERSE® NA 200 o BORRESPERSE® NA 220 de la compañía BORREGAARD DEUTSCHLAND GmbH o StarLig® Na 2420 de la compañía LignoStar Deutschland GmbH. De modo ventajoso se usan sulfonatos de lignina, que fueron obtenidos a partir de la denominada madera blanda. Se entiende por madera blanda aquella madera, que exhibe una densidad en seco $< 0,55$ g/cm³ (densidad bruta de madera a 0 % de humedad de la madera [DIN 52183]), como en particular la madera de los sauces, álamos, tilos de rápido crecimiento así como las maderas de árboles de pino, como en particular pinos, abetos, douglasias, alerces y píceas. Con particular ventaja se usan sulfonatos de lignina, que fueron obtenidos de madera de pino.

Es esencial que la cantidad total del compuesto L de lignina sea añadida al medio acuoso de polimerización, antes o durante la polimerización en emulsión de los monómeros A a C o, después de terminar la polimerización en emulsión, a la dispersión acuosa de polimerizado P. Evidentemente, también es posible añadir solamente una cantidad parcial del compuesto L de lignina al medio acuoso de polimerización antes o durante la polimerización en emulsión de los monómeros A a C y la cantidad restante remanente después de terminar la polimerización en emulsión, a la dispersión acuosa de polimerizado P. Si se añade una parte o la cantidad total del compuesto L de

lignina antes o durante la polimerización en emulsión de los monómeros A a C, este puede adoptar por regla general la función del coloide protector, mediante la cual puede reducirse la cantidad de otros coloides protectores y/o emulsificantes, o dado el caso puede renunciarse por completo a estos.

5 En una forma preferida de realización de acuerdo con la invención, la adición de la cantidad total de compuesto L de lignina ocurre después de la polimerización en emulsión de los monómeros A a C, hasta dar la dispersión acuosa de polimerizado P. De manera correspondiente, de acuerdo con la invención se incluye también un procedimiento que se caracteriza porque la cantidad total del compuesto L de lignina es agregada a la dispersión acuosa del polimerizado P.

10 De acuerdo con la invención, la cantidad de compuesto L de lignina es ≥ 10 y ≤ 60 partes en peso, de manera ventajosa ≥ 15 y ≤ 50 partes en peso y en particular ventajosamente ≥ 20 y ≤ 45 partes en peso por 100 partes en peso de polimerizado P (correspondiente a la cantidad total de monómeros A a C usados para la polimerización).

15 Es esencial que la composición acuosa de aglutinante de acuerdo con la invención, aparte del polimerizado P y el compuesto L de lignina, pueda contener adicionalmente aún otros componentes familiares en tipo y cantidad para el experto, como por ejemplo espesantes, distribuidores de pigmento, agentes dispersantes, emulsificantes, sustancias amortiguadoras, agentes de neutralización, biocidas, antiespumantes, compuestos de poliol con por lo menos 2 grupos hidroxilo y con un peso molecular ≤ 200 g/mol, agentes auxiliares de formación de película, solventes orgánicos, pigmentos o materiales de relleno, etc.

20 Sin embargo, de manera ventajosa, la composición acuosa de aglutinante contiene ≤ 1 % en peso, en particular ventajosamente $\leq 0,5$ % en peso de un compuesto de poliol con por lo menos 2 grupos hidroxilo y con un peso molecular ≤ 200 g/mol, en particular ≤ 150 g/mol, como por ejemplo etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2,3-propanotriol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2,3,4-butanotetrol, dietanolamina, trietanolamina etc., referida a la suma de las cantidades totales de polimerizado P y compuesto L de lignina.

25 Así mismo, es importante que la presente composición acuosa de aglutinante pueda contener harina de soja desengrasada con un tamaño de malla de ≤ 43 μm , en cantidades que sin embargo están por lo menos 20 % en peso por debajo de las cantidades que se divulgan en el documento EP-A 2199320, sección [0035]. Con particular ventaja la composición de aglutinante de acuerdo con la invención no contiene sin embargo en absoluto tal harina de soja desengrasada.

30 La composición acuosa de aglutinante de acuerdo con la invención es adecuada de manera ventajosa para el uso como aglutinante para sustratos granulares y/o fibrosos. Por ello, con ventaja las mencionadas composiciones acuosas de aglutinante son usadas en la fabricación de cuerpos moldeados de sustratos granulares y/o fibrosos. Además, las composiciones de agente aglutinante de acuerdo con la invención son adecuadas como aglutinantes en recubrimientos que no son de cemento, como por ejemplo recubrimientos flexibles para techos, recubrimientos para espacios húmedos o emplastes, masas obturadoras, como por ejemplo para sellar juntas y adhesivos, como por ejemplo adhesivos para ensambles, adhesivos para baldosas, adhesivos de contacto o adhesivos para
35 cobertura de pisos.

Los sustratos granulares y/o fibrosos son familiares para los expertos. Por ejemplo son astillas de madera, fibras de madera, fibras de celulosa, fibras textiles, fibras plásticas, fibras de vidrio, fibras minerales o fibras naturales como yute, lino, cáñamo o sisal, pero también corcho picado o arena, así como otros compuestos orgánicos o inorgánicos, naturales y/o sintéticos, granulares y/o fibrosos, cuya extensión más larga en el caso de sustratos
40 granulares es ≤ 10 mm, preferiblemente ≤ 5 mm y en particular ≤ 2 mm. Evidentemente, el concepto de sustrato debería comprender también los fieltros de fibra obtenibles a partir de fibras, como por ejemplo los denominados fieltros de fibra reforzados mecánicamente, por ejemplo punzonados o unidos previamente por vía química. En particular de manera ventajosa es adecuada la composición acuosa de aglutinante de acuerdo con la invención, como sistema aglutinante libre de formaldehído o con formaldehído reducido, para las fibras mencionadas
45 anteriormente y fieltro de fibra reforzados mecánicamente o unidos previamente por vía química.

El procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado a partir de un sustrato granular y/o fibroso y la composición acuosa de aglutinante mencionada anteriormente, ocurre ventajosamente de modo que la composición acuosa de aglutinante de acuerdo con la invención, es aplicada (impregnación) sobre un sustrato granular y/o fibroso, dado el caso se da forma al sustrato granular y/o fibroso tratado con la composición acuosa de aglutinante (impregnación) y a continuación el sustrato granular y/o fibroso impregnado es sometido a una
50 etapa de tratamiento térmico a una temperatura ≥ 110 °C, ventajosamente ≥ 130 °C y en particular ventajosamente ≥ 150 °C, en la que la composición de aglutinante forma una película y cura.

Es fundamental que los componentes esenciales de la composición acuosa de aglutinante, es decir la dispersión acuosa del polimerizado P y el compuesto L de lignina, puedan ser mezclados de manera homogénea en particular
55 en forma de su solución o suspensión, previamente a la aplicación sobre el sustrato granular y/o fibroso. Sin

embargo, también es posible mezclar estos dos componentes justo inmediatamente antes de la aplicación, por ejemplo con un dispositivo de mezcla estático y/o dinámico. Evidentemente, también es posible primero aplicar sobre el sustrato granular y/o fibroso la dispersión acuosa del polimerizado P y después de ello la solución o suspensión acuosa del compuesto L de lignina, en lo cual ocurre la mezcla sobre el sustrato granular y/o fibroso.

5 Sin embargo, de manera análoga puede también aplicarse sobre el sustrato granular y/o fibroso primero la solución o suspensión acuosa del compuesto L de lignina y después de ello la dispersión acuosa del polimerizado P. Evidentemente deberían incluirse de acuerdo con la invención, también formas mixtas de aplicación de los dos componentes esenciales.

10 La impregnación del sustrato granular y/o fibroso ocurre por regla general de modo que la composición acuosa de aglutinante es aplicada de manera uniforme sobre la superficie del sustrato granular y/o fibroso. Al respecto, se elige la cantidad de composición acuosa de aglutinante, de modo que por 100 g de sustrato granular y/o fibroso, se usa ≥ 1 g y ≤ 100 g, preferiblemente ≥ 2 g y ≤ 50 g y en particular preferiblemente ≥ 5 g y ≤ 30 g de aglutinante (calculado como la suma de cantidades totales de polimerizado P y compuesto L de lignina, sobre base de los sólidos). La impregnación del sustrato granular y/o fibroso es familiar para los expertos y ocurre por ejemplo por
15 impregnación o por aspersión del sustrato granular y/o fibroso.

Después de la impregnación, dado el caso se da la forma deseada al sustrato granular y/o fibroso, por ejemplo mediante introducción en una prensa o molde que pueden ser calentados. A continuación de ello, en un modo y forma familiar para los expertos, se seca y cura el sustrato granular y/o fibroso impregnado moldeado.

20 Frecuentemente, el secado o curado del sustrato granular y/o fibroso impregnado dado el caso moldeado ocurre en dos etapas de temperatura, en las que la etapa de secado ocurre a una temperatura < 100 °C, preferiblemente ≥ 20 °C y ≤ 90 °C y en particular preferiblemente ≥ 40 y ≤ 80 °C y la etapa de curado ocurre a una temperatura ≥ 110 °C, preferiblemente ≥ 130 y ≤ 150 °C y en particular preferiblemente ≥ 180 °C y ≤ 220 °C.

Sin embargo, evidentemente también es posible que la etapa de secado y la etapa de curado del cuerpo moldeado ocurran en una etapa de trabajo, por ejemplo en una prensa de moldeo.

25 Los cuerpos moldeados accesibles según el procedimiento de acuerdo con la invención exhiben propiedades ventajosas, en particular una mejorada fuerza de desgarramiento así como una mejorada estabilidad al calor, en comparación con los cuerpos moldeados del estado de la técnica. En consecuencia, se incluyen de acuerdo con la invención también los cuerpos moldeados accesibles según los procedimientos mencionados anteriormente.

30 Por ello, en particular de manera ventajosa la composición acuosa de aglutinante de acuerdo con la invención es adecuada para la fabricación de fieltro de fibra a base de fibra de poliéster y/o de vidrio, que por su lado se usan en particular para la fabricación de membranas a prueba de agua para techos. Al respecto, la fabricación de membranas a prueba de agua para techos es familiar para los expertos y ocurre en particular mediante aplicación de asfalto licuado, dado el caso modificado, sobre uno o ambos lados de un fieltro de poliéster y/o fibra de vidrio unido con una composición de aglutinante de acuerdo con la invención. En consecuencia, se incluyen de acuerdo
35 con la invención también las membranas a prueba de agua para techos mencionadas anteriormente.

La invención debería aclararse mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

I Preparación de los polimerizados P en forma de sus dispersiones acuosas

Dispersión 1 de polimerizado (P1)

40 En un matraz de vidrio de 2 litros, equipado con un agitador y 4 dispositivos de dosificación se colocaron a 20 a 25 °C (temperatura ambiente) y bajo atmósfera de nitrógeno 429 g de agua desionizada así como 19,5 g de una dispersión acuosa al 33 % en peso de semilla de poliestireno (promedio de diámetro de partícula 32 nm) y se calentó bajo agitación a 90 °C. De manera simultánea con el inicio, se dosificó ahora la Adición 1 en forma de una emulsión acuosa durante un período de tiempo de 3,5 horas y la Adición 2 en forma de una solución acuosa
45 durante un período de tiempo de 4 horas, con corrientes estables de cantidades continuas, manteniendo las temperaturas mencionadas anteriormente.

Adición 1:

17,0 g	ácido acrílico
85,0 g	acrilonitrilo
50 392 g	estireno

281 g	n-butilacrilato
73,0 g	una solución acuosa al 35 % en peso de N-metilolacrilamida
17,8 g	una solución acuosa al 45 % en peso de una mezcla de ácido alquilarilsulfónico (Dowfax® 2A1)
192 g	agua desionizada

5 Adición 2:

85,0 g	agua desionizada
6,4 g	persulfato de sodio

10 A continuación se dejó polimerizar adicionalmente la mezcla de polimerización por otros 30 minutos a 90 °C y se enfrió a temperatura ambiente. Por adición de soda cáustica acuosa al 25 % en peso se ajustó un valor de pH de 7,0. La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibía un contenido de sólidos de 49,4 % en peso referido al peso total de la dispersión acuosa. El promedio aritmético de diámetro de partícula fue determinado en 202 nm. Se calculó en 33 °C la temperatura de transición vítrea de un polimerizado formado exclusivamente por los monómeros C, de acuerdo con la igualdad de Fox; se usaron las temperaturas de transición vítrea es indicadas en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1992), vol. A21, página 169 para n-butilacrilato: 230 K (-43 °C),
 15 estireno: 380 K (107 °C) y acrilonitrilo: 378 K (105 °C).

Se determinó en general el contenido de sólidos, en lo cual se secó hasta peso constante una cantidad definida de la dispersión acuosa de polimerizado (aproximadamente 0,8 g) con ayuda del aparato HR73 para determinación de humedad de la compañía Mettler Toledo, a una temperatura de 130 °C (aproximadamente 2 horas). En cada caso se efectuaron dos mediciones. El valor indicado en cada caso representa el valor medio de estas mediciones.

20 El promedio aritmético de diámetro de partícula de polimerizado fue determinado en general mediante dispersión dinámica de luz, en una dispersión acuosa de polimerizado al 0,005 a 0,01 por ciento en peso, 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 autocorrelación medida (norma ISO 13321).

25 La determinación de las temperaturas de transición vítreas ocurrió en general de acuerdo con el procedimiento de DSC (Calorimetría de Barrido Diferencial, 20 K/min, medición de punto medio, DIN 53 765).

Dispersión 2 de polimerizado (P2)

La fabricación de la P2 ocurrió de manera análoga a la fabricación de la P1 siendo diferente que en la Adición 1 se usaron 239 g en lugar de 192 g de agua desionizada y 25,6 g de glicidilacrilato en lugar de 73 g de una solución acuosa al 35 % en peso de N-metilolacrilamida.

30 La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibió un contenido de sólidos de 49,7 % en peso referido al peso total de la dispersión acuosa. Se determinó en 171 nm el promedio aritmético de diámetro de partícula.

Dispersión 3 de polimerizado (P3)

La fabricación de la P3 ocurrió de manera análoga a la fabricación de la P2, siendo diferente que en la Adición 1 se usaron 25,6 g de 2-hidroxietilacrilato en lugar de 25,6 g de glicidilacrilato.

35 La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibió un contenido de sólidos de 49,6 % en peso referido al peso total de la dispersión acuosa. Se determinó en 194 nm el promedio aritmético de diámetro de partícula.

Dispersión 4 de polimerizado (P4)

La fabricación de la P4 ocurrió de manera análoga a la fabricación de la P2, siendo diferente que en la Adición 1 se usaron 25,6 g de 3-metacriloxipropiltrimetilsilano en lugar de 25,6 g de glicidilacrilato.

40 La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibió un contenido de sólidos de 49,9 % en peso referido al peso total de la dispersión acuosa. Se determinó en 187 nm el promedio aritmético de diámetro de partícula.

Dispersión 5 de polimerizado (P5)

45 La fabricación de la P5 ocurrió de manera análoga a la fabricación de la P2, siendo diferente que en la Adición 1 se usaron 8,6 g de alilmetacrilato en lugar de 25,6 g de glicidilacrilato así como 400 g de estireno en lugar de 392 y 290 g de n-butilacrilato en lugar de 281.

La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibió un contenido de sólidos de 49,4 % en peso, referido al peso total de la dispersión acuosa. Se determinó en 179 nm el promedio aritmético de diámetro de partícula.

Dispersión 6 de polimerizado (P6)

5 La fabricación de la P6 ocurrió de manera análoga a la fabricación de la P2 siendo diferente que en la Adición 1 se usaron 25,6 g de diacetonaacrilamida en lugar de 25,6 g de glicidilacrilato.

La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibió un contenido de sólidos de 49,8 % en peso referido al peso total de la dispersión acuosa. Se determinó en 189 nm el promedio aritmético de diámetro de partícula.

Dispersión 1 de comparación de polimerizado (V1)

10 La fabricación de la V1 ocurrió de manera análoga a la fabricación de la P1, siendo diferente que en la Adición 1 se usaron 265 g de agua desionizada en lugar de 192 g y no se usó solución acuosa al 35 % en peso de N-metilolacrilamida.

La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibió un contenido de sólidos de 49,0 % en peso referido al peso total de la dispersión acuosa. Se determinó en 185 nm el promedio aritmético de diámetro de partícula.

Dispersión 2 de comparación de polimerizado (V2)

15 La fabricación de la V2 ocurrió de manera análoga a la fabricación de la P1, siendo diferente que en la Adición 1 se usaron 170 g de n-butilacrilato en lugar de 281 g y 503 g de estireno en lugar de 392 g.

20 La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibió un contenido de sólidos de 49,4 % en peso referido al peso total de la dispersión acuosa. Se determinó en 175 nm el promedio aritmético de diámetro de partícula. Se calculó en 58 °C la temperatura de transición vítrea de un polimerizado hecho exclusivamente de los monómeros C, de acuerdo con la igualdad Fox.

II Fabricación de fieltro de fibra unida y estudios de técnicas de aplicación

Para la fabricación de los fieltros de fibra unida se usó como fieltro crudo un fieltro hilado punzonado de polietilentereftalato (40 cm de longitud, 37 cm de ancho) con una densidad de 125 g/m² de la compañía Freudenberg-Politex.

25 Para la fabricación del licor de impregnación se diluyeron primero las dispersiones acuosas P1 a P6 de polimerizado así como V1 y V2 con agua desionizada hasta un contenido de sólidos de 49 % en peso. A continuación de ello se añadieron en cada caso a 160 partes en peso de las dispersiones acuosas P1 a P6 de polimerizado así como V1 y V2 obtenidas, a temperatura ambiente 40 partes en peso de una solución acuosa de lignosulfonato de Na (StarLig® Na 2420 de la compañía LignoStar Deutschland GmbH) con un contenido de
30 sólidos de 50 % en peso y se mezcló homogéneamente. Las mezclas así obtenidas fueron diluidas a continuación mediante mezcla homogénea con agua desionizada, hasta un contenido de sólidos de 15 % en peso y se denominaron como licores IF1 a IF6 así como IFV1 y IFV2 de impregnación. Además, se diluyó con agua desionizada la dispersión P1 acuosa de polimerizado, sin adición de solución de lignosulfonato, hasta un
35 contenido de sólidos de 15 % en peso. La dispersión acuosa diluida de polimerizado obtenida es denominada como licor IFV3 de impregnación. Además, se mezcló la dispersión P1 acuosa de polimerizado con una solución acuosa común en el mercado al 70 % en peso de una resina de melamina-formaldehído que presenta entrecruzamiento propio (Saduren® 163 de la compañía BASF SE), de modo que la relación en peso de sólidos de la dispersión P1 acuosa de polimerizado a la solución acuosa de resina de melamina-formaldehído era 80:20. A continuación de ello, mediante la adición de agua desionizada se ajustó un contenido de sólidos de 15 % en peso.
40 La solución acuosa diluida obtenida es denominada como licor IFV4 de impregnación.

45 Para la fabricación de fieltro de fibra unida se empaparon los fieltros crudos en una instalación de impregnación HVF con foulard de la compañía Matis (rodillos de caucho Shore A = 85° /rodillos de acero) en dirección longitudinal con los respectivos licores IF1 a IF6 así como IFV1 a IFV4 de impregnación. Al respecto, se ajustó en cada caso la incorporación de humedad en 197 g de licor de impregnación por metro cuadrado (correspondiente a una fracción de sólidos de 29,6 g/m²). A continuación de ello, se curaron y secaron los fieltros de fibra impregnados obtenidos, en un secador de laboratorio LTV con marco de agujas de la compañía Matis (en operación con circulación de aire). Para ello se colocaron los respectivos fieltros de fibra impregnados en un marco de agujas expandido, se fijaron mediante pinzas y a continuación se curaron por 3 minutos a 200 °C en el secador de laboratorio. Los fieltros de fibra unida obtenidos al respecto son denominados, dependiendo del licor de
50 impregnación usado, como fieltros de fibra F1 a F6 así como FV1 a FV4.

Determinación de la fuerza de desgarramiento en dirección transversal

5 La determinación de la fuerza de desgarramiento en dirección transversal de los fieltros de fibra F1 a F6 así como FV1 a FV4 a temperatura ambiente, ocurrió de acuerdo con DIN 52123 con ayuda de una máquina de desgarramiento de la compañía Frank (modelo 71565). Se ejecutaron en cada caso 5 mediciones separadas. Los resultados de medición indicados en la tabla 1 en N/50 mm representan los respectivos valores medios de estas mediciones. Al respecto, la fuerza de desgarramiento en dirección transversal es tanto mejor evaluada, cuanto más altos sean los valores de medición obtenidos.

Determinación de la resistencia al calor

10 La determinación de la resistencia al calor de los fieltros de fibra F1 a F6 así como FV1 a FV4 ocurrió mediante mediciones de extensión por medio de una máquina de desgarramiento de la compañía Zwick (modelo Z10) con cámara de atemperación integrada. Para ello se cortaron en dirección longitudinal tiras de 50 x 210 mm de los fieltros de fibra F1 a F6 así como FV1 a FV4 y se sujetaron en el dispositivo de tracción con una longitud libre entre mordazas de 100 mm. Después de introducir en la cámara de atemperación, se atemperaron las respectivas tiras de prueba por 60 minutos a 180 °C y después de ello se extendieron a esta temperatura con una velocidad de tracción de 150 mm/min, con fuerza creciente de tracción. Al alcanzar una fuerza de tracción de 40 N/50 mm se determinó la extensión de las tiras de prueba, en porcentaje. Al respecto, la resistencia al calor se valora tanto mejor, cuanto más bajo cae la extensión. Se ejecutan en cada caso 5 mediciones separadas. Los valores indicados así mismo en la tabla representan los valores medios de estas mediciones.

20 Tabla 1: resultados de la fuerza de desgarramiento en dirección transversal y de la resistencia al calor de los fieltros de fibra F1 a F6 así como FV1 a FV4

Filtro de fibra	Fuerza de desgarramiento transversal a temperatura ambiente [en N/50 mm]	Extensión a 40 N/50 mm y 180 °C [en %]
F1	332	2,9
F2	324	3,0
F3	312	3,2
F4	317	3,1
F5	321	3,0
F6	314	3,2
FV1	294	3,7
FV2	298	3,8
FV3	301	3,6
FV4	311	3,0

A partir de los resultados es claramente evidente que los fieltros de fibra fabricados con las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención exhiben una mejor fuerza de desgarramiento transversal a temperatura ambiente y/o una menor extensión a 180 °C.

REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa de aglutinante que contiene como componente aglutinante esencial

a) por lo menos un polimerizado P, constituido por

5 $\geq 0,1$ y ≤ 10 % en peso de por lo menos un compuesto con insaturación etilénica con por lo menos un grupo que tiene silicio, un grupo epoxi, un grupo hidroxialquilo, un grupo N-metilol o un grupo carbonilo y/o por lo menos un compuesto que exhibe por lo menos dos grupos con insaturación etilénica no conjugados (monómeros A)

≥ 0 y < 5 % en peso de por lo menos un ácido monocarboxílico C_3 a C_6 y/o dicarboxílico C_4 - C_6 con insaturación etilénica así como sus sales y anhídridos (monómeros B), y

10 > 85 y $\leq 99,9$ % en peso de otros compuestos con insaturación etilénica, diferentes de los monómeros A y B, siendo elegidos en tipo y en cantidad de tal modo que un polimerizado constituido de forma polimerizada solo de estos compuestos con insaturación etilénica, presentaría una temperatura de transición vítrea en el intervalo ≥ 10 y ≤ 50 °C (monómero C),

en forma polimerizada, en el que las cantidades de los monómeros A a C totalizan el 100 % en peso, y

15 b) por lo menos un compuesto L de lignina, en el que su cantidad está dimensionada de modo que es ≥ 10 y ≤ 60 partes en peso por 100 partes en peso de polimerizado P.

20 2. Composición acuosa de aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el por lo menos un monómero A es elegido de entre el grupo que comprende N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 1,4-butilenglicoldiacrilato, alilmetacrilato y/o divinilbenceno.

25 3. Composición acuosa de aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en la que los monómeros C son elegidos de entre el grupo que comprende dienos conjugados C_4 a C_9 alifáticos, ésteres de vinilalcohol y un ácido monocarboxílico C_1 a C_{10} , alquil C_1 a C_{10} -acrilatos, alquil C_1 a C_{10} -metacrilatos, nitrilos de ácidos monocarboxílicos C_3 a C_6 con insaturación etilénica, nitrilos de ácidos dicarboxílicos C_4 a C_6 con insaturación etilénica, cicloalquil C_5 a C_{10} -acrilatos y -metacrilatos, dialquil C_1 a C_{10} -maleinatos y dialquil C_1 a C_{10} -fumaratos y monómeros vinilaromáticos.

4. Composición acuosa de aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el polimerizado P es usado en forma de una dispersión acuosa de polimerizado.

30 5. Composición acuosa de aglutinante de acuerdo con la reivindicación 4, en la que las partículas de polimerizado de la dispersión acuosa de polimerizado exhiben un promedio aritmético de diámetro de partícula ≥ 50 y ≤ 250 nm.

6. Composición acuosa de aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el polimerizado P está constituido por

$\geq 0,1$ y ≤ 5 % en peso de monómeros A

$\geq 0,1$ y ≤ 4 % en peso de monómeros B, y

35 ≥ 91 y $\leq 99,8$ % en peso de monómeros C.

7. Composición acuosa de aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el polimerizado P está constituido por

40 $\geq 0,5$ y ≤ 3 % en peso de N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 1,4-butilenglicoldiacrilato, alilmetacrilato y/o divinilbenceno

$\geq 0,1$ y ≤ 3 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico y/o ácido itacónico

≥ 94 y $\leq 99,4$ % en peso de 2-etilhexilacrilato, n-butilacrilato, acrilonitrilo, 1,4-butadieno, etilacrilato, vinilacetato, metilmetacrilato, estireno y/o tert. -butil metacrilato.

45 8. Composición acuosa de aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que como compuesto L de lignina se usa un sulfonato de lignina.

9. Composición acuosa de aglutinante de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el sulfonato de lignina fue obtenido de madera de coníferas.
10. Composición acuosa de aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en la que se usa ≥ 20 y ≤ 45 partes en peso de compuesto L de lignina por 100 partes en peso de polimerizado P.
- 5 11. Procedimiento para la preparación de una composición acuosa de aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 10, **caracterizado porque** se añade la cantidad total del compuesto L de lignina a la dispersión acuosa de polimerizado P.
12. Uso de una composición acuosa de aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 como aglutinante para sustratos granulares y/o fibrosos.
- 10 13. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado a partir de sustratos granulares y/o fibrosos, **caracterizado porque** se aplica una composición acuosa de aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 sobre el sustrato granular y/o fibroso, dado el caso se da forma al sustrato granular y/o fibroso así tratado y a continuación el sustrato granular y/o fibroso es sometido a una etapa de tratamiento térmico a una temperatura ≥ 110 °C.
- 15 14. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** la cantidad de composición acuosa de aglutinante es elegida de modo que por 100 g de sustrato granular y/o fibroso, se aplica ≥ 1 y ≤ 100 g de aglutinante (correspondiente a la suma de las cantidades totales de polimerizado P y compuesto L de lignina).
15. Cuerpo moldeado obtenible según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 o 14.
- 20 16. Uso de cuerpos moldeados de acuerdo con la reivindicación 15 para la fabricación de membranas a prueba de agua para techos.
17. Membranas a prueba de agua para techos fabricadas usando los cuerpos moldeados de acuerdo con la reivindicación 15.