

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 975**

51 Int. Cl.:

C08L 5/00 (2006.01)

D06N 5/00 (2006.01)

D04H 1/64 (2012.01)

C08L 33/00 (2006.01)

C08L 25/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.02.2012 PCT/EP2012/053427**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2012 WO12117017**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.02.2012 E 12706059 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2681271**

54 Título: **Aglutinantes acuosos para sustratos granulares y/o en forma de fibra**

30 Prioridad:

02.03.2011 EP 11156636

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

26.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KRÜGER, CHRISTIAN;
CENTNER, ALEXANDER y
LABISCH, OLIVER**

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 2 673 975 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

Aglutinantes acuosos para sustratos granulares y/o en forma de fibra

Es objeto de la presente invención una composición de aglutinante acuosa que contiene a) al menos un polímero P constituido por

- $\geq 0,1$ y $\leq 2,5$ % en peso al menos de un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido (monómero A)
- ≥ 0 y $\leq 4,0$ % en peso al menos de un nitrilo o dinitrilo de ácido carboxílico etilénicamente insaturado (monómero B)
- ≥ 0 y $\leq 2,0$ % en peso al menos de un monómero de acción reticuladora con al menos dos grupos etilénicamente insaturados no conjugados (monómero C)
- ≥ 0 y ≤ 10 % en peso al menos de una amida de ácido mono- o dicarboxílico C_3 a C_6 α,β -monoetilénicamente insaturado (monómero D)
- ≥ 25 y $\leq 69,9$ % en peso al menos de un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea ≤ 30 °C y que se diferencia de los monómeros A a D (monómero E), y
- ≥ 30 y ≤ 70 % en peso al menos de un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea ≥ 50 °C y que se diferencia de los monómeros A a D (monómero F),

- 5 en forma polimerizada, sumándose las cantidades de los monómeros A a F hasta obtener el 100 % en peso y b) al menos un compuesto de sacárido S, estando dimensionada su cantidad de modo que asciende a ≥ 10 y ≤ 400 partes en peso por 100 partes en peso de polímero P.

10 Además, la presente invención se refiere al uso de la composición de aglutinante acuosa mencionada anteriormente como aglutinante para sustratos granulares y/o en forma de fibra, a procedimientos para la fabricación de cuerpos moldeados usando la composición de aglutinante acuosa así como a los cuerpos moldeados así fabricados, en particular materiales no tejidos de fibra unidos, que por su parte se usan para la fabricación de telas de cubierta bituminadas.

En el caso de las composiciones de aglutinante acuosas que contienen polisacárido ha de partirse del siguiente estado de la técnica.

- 15 En el documento EP-A 649 870 se divulgan mezclas de ácidos policarboxílicos y compuestos de sacárido en la relación en peso de 95:5 a 20:80 para la fabricación de películas de polímero con acción de bloqueo de gas.

20 El documento EP-A 911 361 divulga sistemas de aglutinante acuosos para sustratos granulares y/o en forma de fibra, que contienen un polímero de policarboxi con un peso molecular promediado en peso de al menos 1000 g/mol y un polisacárido con un peso molecular promediado en peso de al menos 10000 g/mol, dimensionándose sus cantidades de modo que la relación de equivalencia de grupos carboxilo con respecto a grupos hidroxilo ascienda a 3:1 a 1:20.

25 Además divulga el documento EP-A 1 578 879 composiciones de aglutinante acuosas para el revestimiento de fibras de vidrio, que comprenden un polímero de policarboxi, un polialcohol con al menos dos grupos hidroxilo así como un denominado agente diluyente soluble en agua, proponiéndose como agente diluyente soluble en agua en particular polisacáridos con un peso molecular promedio inferior a 10000 g/mol.

30 El documento WO 2008/150647 divulga sistemas de aglutinante acuosos para la fabricación de esteras de fibras, que comprenden una resina de urea/formaldehído y una dispersión de copolímero acuosa, cuyo copolímero está constituido esencialmente por estireno, acrilatos de alquilo o bien metacrilatos de alquilo, acrilonitrilo y una acrilamida eventualmente sustituida. Opcionalmente puede contener la dispersión de copolímero acuosa aún almidón.

35 También el documento US-A 2009/170978 divulga sistemas de aglutinante acuosos para materiales no tejidos de fibra, que comprenden una dispersión de copolímero acuosa, cuyo copolímero contiene entre el 5 y el 40 % en peso al menos de un monómero que contiene grupos ácido carboxílico en forma polimerizada y un componente de aglutinante natural, seleccionado del grupo que comprende polisacáridos, proteínas vegetales, ligninas y/o sulfonatos de lignina.

Es desventajoso en los sistemas de aglutinante del estado de la técnica que éstos en la fabricación de cuerpos moldeados a partir de sustratos granulares y/o en forma de fibras, no siempre son capaces de satisfacer completamente en particular en cuanto a sus propiedades mecánicas.

40 El objetivo de la presente invención era por tanto poner a disposición composiciones de aglutinante acuosas, mediante las cuales pudieran superarse los inconvenientes de las composiciones de aglutinante acuosas del estado de la técnica y mediante las cuales pudieran hacerse accesibles cuerpos moldeados con resistencia a la rotura transversal mejorada a temperatura ambiente y/o alargamiento reducido a temperatura elevada.

El objetivo se solucionó mediante la composición de aglutinante acuosa mencionada anteriormente.

Una parte constituyente esencial de la composición de aglutinantes acuosa es un polímero P, que está constituido en forma polimerizada por

- $\geq 0,1$ y $\leq 2,5$ % en peso al menos de un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido (monómero A)
- ≥ 0 y $\leq 4,0$ % en peso al menos de un nitrilo o dinitrilo de ácido carboxílico etilénicamente insaturado (monómero B)
- ≥ 0 y $\leq 2,0$ % en peso al menos de un monómero de acción reticuladora con al menos dos grupos etilénicamente insaturados no conjugados (monómero C)
- ≥ 0 y ≤ 10 % en peso al menos de una amida de ácido mono- o dicarboxílico C_3 a C_6 α,β -monoetilénicamente insaturado(monómero D),
- ≥ 25 y $\leq 69,9$ % en peso al menos de un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea ≤ 30 °C y que se diferencia de los monómeros A a D (monómero E), y
- ≥ 30 y ≤ 70 % en peso al menos de un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea ≥ 50 °C y que se diferencia de los monómeros A a D (monómero F).

5 Como monómero A se tienen en consideración todos los compuestos etilénicamente insaturados, que presenta al menos un grupo ácido [donador de protones], tal como por ejemplo un grupo ácido sulfónico, ácido fosfónico o ácido carboxílico, tal como por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, ácido estirenofosfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico. Ventajosamente se trata sin embargo en el caso de los monómeros A de ácidos mono- o dicarboxílicos en particular C_3 a C_6 , preferentemente C_3 o C_4 α,β -monoetilénicamente insaturados tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etilacrílico, ácido itacónico, ácido alilacético, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico. Los monómeros A comprenden sin embargo también los anhídridos de correspondientes ácidos dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, tal como por ejemplo anhídrido maleico o anhídrido 2-metilmaleico. Preferentemente, el monómero A se selecciona del grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido 2-metilmaleico y ácido itacónico, prefiriéndose especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido itacónico. Lógicamente comprenden los monómeros A también las sales solubles en agua completa o parcialmente neutralizadas, en particular las sales de metal alcalino o de amonio, de los ácidos mencionados anteriormente.

20 La cantidad de los monómeros A introducidos de manera polimerizada en el polímero P asciende a $\geq 0,1$ y $\leq 2,5$ % en peso, preferentemente a $\geq 0,5$ y $\leq 2,0$ % en peso y en particular preferentemente a $\geq 1,0$ y $\leq 2,0$ % en peso.

25 Como monómero B se tienen en consideración todos los compuestos etilénicamente insaturados, que presentan un grupo nitrilo. Ventajosamente se trata sin embargo en el caso de los monómeros B de los nitrilos que se derivan de los ácidos mono- o dicarboxílicos en particular C_3 a C_6 , preferentemente C_3 o C_4 α,β -monoetilénicamente insaturados mencionados anteriormente, tal como por ejemplo acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dinitrilo de ácido maleico y/o dinitrilo de ácido fumárico, prefiriéndose especialmente ácido acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo.

30 La cantidad de los monómeros B introducidos de manera polimerizada en el polímero P asciende en una forma de realización preferente a ≥ 0 y $\leq 4,0$ % en peso, preferentemente a ≥ 0 y $\leq 2,0$ % en peso y en particular preferentemente a ≥ 0 y $\leq 1,0$ % en peso. En otra forma de realización asciende la cantidad de los monómeros B introducidos de manera polimerizada en el polímero P a $\geq 0,5$ y $\leq 3,0$ % en peso y preferentemente a $\geq 1,0$ y $\leq 2,5$ % en peso.

35 Como monómero C se tienen en consideración todos los compuestos que presentan al menos dos grupos etilénicamente insaturados no conjugados. Ejemplos de ello son monómeros que presentan dos restos vinilo, monómeros que presentan dos restos vinilideno así como monómeros que presentan dos restos alqueno. Especialmente ventajosos son a este respecto los diésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados entre los que se prefieren el ácido acrílico y ácido metacrílico. Ejemplos de monómeros de este tipo que presentan dos dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tal como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, tri-ésteres de alcoholes trivalentes con ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, tal como por ejemplo triacrilato de glicerol, trimetacrilato de glicerol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilenoisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. En particular se prefieren diacrilato de 1,4-butilenglicol, metacrilato de alilo y/o divinilbenceno.

45 La cantidad de los monómeros C introducidos de manera polimerizada en el polímero P asciende a ≥ 0 y $\leq 2,0$ % en peso, preferentemente a $\geq 0,1$ y $\leq 1,5$ % en peso y en particular preferentemente a $\geq 0,3$ y $\leq 1,2$ % en peso.

Como monómeros D se tienen en consideración todas las amidas de ácidos mono- o dicarboxílicos C₃ a C₆ α,β-monoetilénicamente insaturados. Igualmente a los monómeros D pertenecen los compuestos mencionados anteriormente, cuyo grupo amida de ácido carboxílico estaba sustituido con un grupo alquilo o un grupo metilol. Ejemplos de monómeros D son las amidas o bien diamidas de los ácidos mono- o dicarboxílicos C₃ a C₆, preferentemente C₃ o C₄ α,β-monoetilénicamente insaturados tal como por ejemplo acrilamida, metacrilamida, amida de ácido etilacrílico, monoamida o diamida de ácido itacónico, amida de ácido alilacético, monoamida o diamida de ácido crotonico, amida de ácido vinilacético, monoamida o diamida de ácido fumárico, monoamida o diamida de ácido maleico así como monoamida o diamida de ácido 2-metilmaleico. Ejemplos de amidas de ácidos mono- o dicarboxílicos C₃ a C₆ α,β-monoetilénicamente insaturados, cuyo grupo amida de ácido carboxílico está sustituido con un grupo alquilo o un grupo metilol, son N-alquilacrilamidas y -metacrilamidas, tal como por ejemplo N-terc-butilacrilamida y - metacrilamida, N-metilacrilamida y -metacrilamida así como N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida. Los monómeros D preferentes son acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida y/o N-metilolmetacrilamida, prefiriéndose en particular metilolacrilamida y/o N-metilolmetacrilamida.

La cantidad de los monómeros D introducidos de manera polimerizada opcionalmente en el polímero P asciende en una forma de realización preferente a ≥ 0 y ≤ 10 % en peso, preferentemente a ≥ 0 y $\leq 4,0$ % en peso y en particular preferentemente al 0 % en peso. En otra forma de realización preferente asciende la cantidad de los monómeros D introducidos de manera polimerizada en el polímero P a $\geq 0,1$ y $\leq 5,0$ % en peso, ventajosamente a $\geq 0,5$ y $\leq 3,0$ % en peso y de manera especialmente ventajosa a $\geq 1,0$ y $\leq 2,5$ % en peso.

Como monómeros E se tienen en consideración todos los monómeros etilénicamente insaturados, cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea ≤ 30 °C y que se diferencian de los monómeros A a D. Los monómeros E adecuados son por ejemplo compuestos de dieno C₄ a C₉ alifáticos conjugados, ésteres de alcohol vinílico y un ácido monocarboxílico C₁ a C₁₀, acrilato de alquilo C₁ a C₁₀, metacrilato de alquilo C₅ a C₁₀, acrilato y metacrilato de cicloalquilo C₅ a C₁₀, maleinato de dialquilo C₁ a C₁₀ y/o fumarato de dialquilo C₁ a C₁₀, viniléteres de alcanoles C₃ a C₁₀, olefinas C₃ a C₁₀ ramificadas y no ramificadas. Ventajosamente se usan aquellos monómeros E cuyos homopolímeros presentan valores Tg < 0 °C. En particular ventajosamente se usan como monómero E acetato de vinilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, maleinato di-n-butilo, fumarato de di-n-butilo, prefiriéndose en particular acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-butilo, 1,4-butadieno y/o acrilato de etilo.

La cantidad de los monómeros E introducidos de manera polimerizada en el polímero P asciende a ≥ 25 y $\leq 69,9$ % en peso, preferentemente a ≥ 30 y ≤ 60 % en peso y en particular preferentemente a ≥ 30 y ≤ 50 % en peso.

Como monómeros F se tienen en consideración todos los monómeros etilénicamente insaturados, cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea ≥ 50 °C y que se diferencian de los monómeros A a D. Los monómeros F adecuados son por ejemplo monómeros aromáticos de vinilo y metacrilatos de alquilo C₁ a C₄. Por monómeros aromáticos de vinilo se entiende en particular derivados del estireno o del α-metilestireno, en los que los núcleos de fenilo están sustituidos eventualmente por 1, 2 o 3 grupos alquilo C₁ a C₄, halógeno, en particular grupos bromo o cloro y/o metoxi. Se prefieren aquellos monómeros, cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea ≥ 80 °C. Los monómeros especialmente preferentes son estireno, α-metilestireno, o- o p-viniltolueno, p-acetoxiestireno, p-bromoestireno, p-terc-butilestireno, o-, m- o p-cloroestireno, metacrilato de metilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de ciclohexilo, sin embargo por ejemplo también terc-butilviniléter o ciclohexilviniléter, prefiriéndose en particular sin embargo metacrilato de metilo, estireno y/o metacrilato de terc-butilo.

La cantidad de los monómeros F introducidos de manera polimerizada en el polímero P asciende a ≥ 30 y ≤ 70 % en peso, preferentemente a ≥ 40 y ≤ 70 % en peso y en particular preferentemente a ≥ 40 y ≤ 60 % en peso.

Con la temperatura de transición vítrea Tg se quiere decir el valor límite de la temperatura de transición vítrea, al que aspira ésta de acuerdo con G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, tomo 190, página 1, ecuación 1) con peso molecular creciente. La Tg se determina según el procedimiento DSC (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, medición de punto medio, DIN 53 765). Los valores Tg para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros se conocen y están expuestos por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim, 1992, tomo 5, vol. A21, pág. 169; otras fuentes para temperaturas de transición vítrea de homopolímeros la forman por ejemplo J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª ed., J. Wiley, New York 1966, 2ª ed. J. Wiley, New York 1975, y 3ª ed. J. Wiley, New York 1989).

Por grupos alquilo C₁ a C₁₀ debe entenderse en el contexto de este documento restos 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, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, terc-pentilo, n-hexilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o n-decilo. Por grupos cicloalquilo C₅ a C₁₀ ha de entenderse preferentemente grupos ciclopentilo o ciclohexilo, que pueden estar sustituidos eventualmente con 1, 2 o 3 grupos alquilo C₁ a C₄.

5 Ventajosamente, las composiciones de aglutinante acuosas presentan polímeros P, cuyo al menos un monómero E se selecciona del grupo que comprende compuestos de dieno C₄ a C₉ alifáticos conjugados, ésteres de alcohol vinílico y un ácido monocarboxílico C₁ a C₁₀, acrilato de alquilo C₁ a C₁₀, metacrilato de alquilo C₅ a C₁₀, acrilato y metacrilato de cicloalquilo C₅ a C₁₀, maleinato de dialquilo C₁ a C₁₀ y/o fumarato de dialquilo C₁ a C₁₀ y cuyo al menos un monómero F se selecciona del grupo que comprende monómero aromático de vinilo y/o metacrilato de alquilo C₁ a C₄.

Igualmente de manera ventajosa, las composiciones de aglutinante acuosas presentan polímeros P que contienen $\geq 0,1$ y $\leq 1,5$ % en peso al menos de un monómero C en forma polimerizada.

10 En una forma de realización preferente, la composición de aglutinante acuosa contiene un polímero P que está constituido en forma polimerizada por

$\geq 0,5$ y $\leq 2,0$ % en peso	al menos de un monómero A
$\geq 0,1$ y $\leq 1,5$ % en peso	al menos de un monómero C
≥ 0 y $\leq 4,0$ % en peso	al menos de un monómero D
≥ 30 y ≤ 60 % en peso	al menos de un monómero E, y
≥ 40 y ≤ 70 % en peso	al menos de un monómero F.

En una forma de realización especialmente preferente, la composición de aglutinante acuosa contiene un polímero P que está constituido en forma polimerizada por

$\geq 1,0$ y $\leq 2,0$ % en peso	de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido itacónico
$\geq 0,3$ y $\leq 1,2$ % en peso	de diacrilato de butanodiol, metacrilato de alilo y/o divinilbenceno
≥ 0 y $\leq 4,0$ % en peso	de acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida y/o N-metilolmetacrilamida
≥ 30 y ≤ 50 % en peso	de acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-butilo, 1,4-butadieno y/o acrilato de etilo, y
≥ 40 y ≤ 60 % en peso	de metacrilato de metilo, estireno y/o metacrilato de terc-butilo.

15 La preparación de los polímeros P es en principio familiar para el experto y se realiza por ejemplo mediante polimerización por radicales de los monómeros A a F según el procedimiento de la polimerización en sustancia, en emulsión, en solución, por precipitación o en suspensión, prefiriéndose en particular sin embargo la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales. De acuerdo con la invención ventajosamente se dispersa el polímero P por tanto en un medio acuoso, es decir se usa en forma de una dispersión de polímero acuosa.

20 La realización de polimerizaciones en emulsión iniciadas por radicales de monómeros etilénicamente insaturados en un medio acuoso se ha descrito anteriormente de manera reiterada y se conoce por tanto de manera suficiente por el experto [véase con respecto a esto polimerización en emulsión in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 8, páginas 659 y siguientes (1987); D.C. Blackley, in High Polymer Latices, vol. 1, páginas 35 y siguientes (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, capítulo 5, páginas 246 y siguientes (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, páginas 135 a 142 (1990); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, New 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 se realiza habitualmente de manera que se distribuyen de manera dispersa los monómeros etilénicamente insaturados, por regla general usando conjuntamente coadyuvantes dispersantes, tal como emulsionantes y/o coloides protectores, en medio acuoso y se polimerizan por medio al menos de un iniciador de la polimerización radicalario soluble en agua. Con frecuencia en las dispersiones de polímero acuosas obtenidas se reducen los contenidos residuales de monómeros etilénicamente insaturados que no han reaccionado mediante procedimientos químicos y/o físicos conocidos igualmente por el experto [véanse por ejemplo los documentos EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 y 19847115], se ajusta el contenido en sólidos del polímero mediante dilución o concentración hasta un valor deseado o se añade a la dispersión de polímero acuosa otros aditivos habituales, tal como por ejemplo aditivos bactericidas, aditivos modificadores de la espuma o viscosidad. De estos modos de procedimiento generales se distingue la preparación de una dispersión acuosa del polímero P únicamente mediante el uso específico de los monómeros mencionados anteriormente A a F. A este respecto es evidente que para la preparación del polímero P deban estar comprendidos conjuntamente en el contexto del presente documento también los modos de procedimiento de simiente, por etapas y por gradiente familiares para el experto.

40 De acuerdo con la invención se usan por tanto para la preparación de las composiciones de aglutinante acuosas ventajosamente dispersiones acuosas de un polímero P, que está constituido por

$\geq 0,1$ y $\leq 2,5$ % en peso	al menos de un monómero A
≥ 0 y $\leq 4,0$ % en peso	al menos de un monómero B
≥ 0 y $\leq 2,0$ % en peso	al menos de un monómero C
≥ 0 y ≤ 10 % en peso	al menos de un monómero D
≥ 25 y $\leq 69,9$ % en peso	al menos de un monómero E, y
≥ 30 y ≤ 70 % en peso	al menos de un monómero F,

ventajosamente por

$\geq 0,5$ y $\leq 2,0$ % en peso	al menos de un monómero A
$\geq 0,1$ y $\leq 1,5$ % en peso	al menos de un monómero C
≥ 0 y $\leq 4,0$ % en peso	al menos de un monómero D
≥ 30 y ≤ 60 % en peso	al menos de un monómero E, y
≥ 40 y ≤ 70 % en peso	al menos de un monómero F

y de manera especialmente ventajosa por

$\geq 1,0$ y $\leq 2,0$ % en peso	de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido itacónico
$\geq 0,3$ y $\leq 1,2$ % en peso	de diacrilato de butanodiol, metacrilato de alilo y/o divinilbenceno
≥ 0 y $\leq 4,0$ % en peso	de acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida y/o N-metilolmetacrilamida
≥ 30 y ≤ 50 % en peso	de acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-butilo, 1,4-butadieno y/o acrilato de etilo, y
≥ 40 y ≤ 60 % en peso	de metacrilato de metilo, estireno y/o metacrilato de terc-butilo

en forma polimerizada.

5 Para la preparación de los polímeros P usados de acuerdo con la invención en forma de su dispersión de polímero acuosa puede disponerse la cantidad total de los monómeros A a F en el medio de reacción acuoso antes de la iniciación de la reacción de polimerización. Sin embargo es también posible disponer eventualmente solo una cantidad parcial de los monómeros A a F en el medio de reacción acuoso antes de la iniciación de la reacción de polimerización y entonces tras la iniciación de la polimerización en condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión por radicales añadir la cantidad total o bien la cantidad residual que queda
10 eventualmente de acuerdo con el consumo de manera continua con flujos másicos constantes o variables o de manera discontinua. A este respecto puede realizarse la dosificación de los monómeros A a F como flujos individuales separados, como mezclas (parciales) no homogéneas u homogéneas o como emulsiones de monómeros. Ventajosamente se dosifican los monómeros A a F en forma de una mezcla de monómeros, en particular en forma de una emulsión de monómeros acuosa.

15 Para la preparación de los polímeros P usados de acuerdo con la invención en forma de su dispersión de polímero acuosa se usan conjuntamente coadyuvantes de dispersión, que mantienen distribuidas de manera dispersa en el medio acuoso tanto las gotas de monómero como también las partículas de polímero formadas y así garantizan la estabilidad de las dispersiones de polímero acuosas generadas. Como coadyuvantes de dispersión se tienen en consideración tanto los coloides protectores como también los emulsionantes usados habitualmente para la
20 realización de polimerizaciones en emulsión acuosa por radicales.

Los coloides protectores adecuados son por ejemplo poli(alcoholes vinílicos), polialquilenglicoles, sales de metal alcalino de poli(ácidos acrílicos) y poli(ácidos metacrílicos), derivados de gelatina o copolímeros que contienen ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y/o ácido 4-estirenosulfónico y sus sales de metal alcalino sin embargo también N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, homopolímeros y copolímeros que contienen acrilatos, metacrilatos, acrilamidas y/o metacrilamidas que llevan grupos amino. Una descripción detallada de otros coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420.

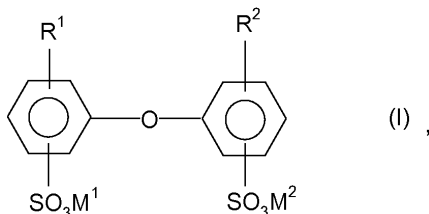
30 Evidentemente pueden usarse también mezclas de emulsionantes y/o coloides protectores. Con frecuencia se usan como agentes de dispersión exclusivamente emulsionantes, cuyos pesos moleculares relativos se encuentran a diferencia de los coloides protectores habitualmente por debajo de 1000. Éstos pueden ser tanto de naturaleza aniónica, catiónica o no iónica. Evidentemente, en el caso del uso de mezclas de sustancias de superficie límite activa deben ser los componentes individuales compatibles entre sí, lo que puede comprobarse en caso dudoso por
35 medio de pocos ensayos previos. En general, los emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con emulsionantes no iónicos. Lo mismo se aplica también para emulsionantes catiónicos, mientras que los emulsionantes aniónicos y catiónicos en la mayoría de los casos no son compatibles entre sí. Un resumen de emulsionantes adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

40 Como coadyuvantes de dispersión se usan sin embargo en particular emulsionantes.

Los emulsionantes no iónicos habituales son por ejemplo mono-, di- y tri-alkuilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₁₂) así como alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: 3 a 80; resto alquilo: C₈ a C₃₆). Ejemplos de esto son las marcas Lutensol[®] A (etoxilatos de alcohol graso C₁₂C₁₄, grado de OE: 3 a 8), marcas Lutensol[®] AO (etoxilatos de oxoalcoholes C₁₃C₁₅, grado de OE: 3 a 30), marcas Lutensol[®] AT (etoxilatos de alcohol graso C₁₆C₁₈, grado de OE: 11 a 80), marcas Lutensol[®] ON (etoxilatos de oxoalcohol C₁₀, grado de OE: 3 a 11) y las marcas Lutensol[®] TO (etoxilatos de oxoalcohol C₁₃, grado de OE: 3 a 20) de la empresa BASF SE.

Los emulsionantes aniónicos habituales son por ejemplo sales de metal alcalino y de amonio de alquilsulfatos (resto alquilo: C₈ a C₁₂), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes etoxilados (grado de OE: 4 a 30, resto alquilo: C₁₂ a C₁₈) y alquilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₁₂), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C₉ a C₁₈).

5 Como emulsionantes aniónicos adicionales han resultado además compuestos de fórmula genera (I)



en la que R¹ y R² significan 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) significan R¹ y R² preferentemente restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C, en particular con 6, 12 y 16 átomos de C o hidrógeno, no siendo R¹ y R² los dos al mismo tiempo átomos de H. M¹ y M² son preferentemente sodio, potasio o amonio, prefiriéndose especialmente sodio. Son especialmente ventajosos los compuestos (I), en los que M¹ y M² son sodio, R¹ es un resto alquilo ramificado con 12 átomos de C y R² es un átomo de H o R¹. Con frecuencia se usan mezclas técnicas que presentan una proporción del 50 % al 90 % en peso del producto monoalquilado, tal como por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de Dow Chemical Company). Los compuestos (I) se conocen en general, por ejemplo por el documento US-A 4 269 749, y pueden obtenerse en el comercio.

Los emulsionantes catiónicamente activos adecuados son por regla general sales de amonio primario, secundario, terciario o cuaternario que presentan un resto alquilo, aralquilo o heterocíclico C₆ a C₁₈, sales de alcanolamónio, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolinio así como sales de óxidos de amina, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio. A modo de ejemplo se mencionan acetato de dodecilamónio o el correspondiente sulfato, los sulfatos o acetatos de los distintos ésteres de ácido 2-(N,N,N-trimetilamónio)etilparafínico, sulfato de N-cetilpiridinio, sulfato de N-laurilpiridinio así como sulfato de N-cetil-N,N,N-trimetilamónio, sulfato de N-dodecil-N,N,N-trimetilamónio, sulfato de N-octil-N,N,N-trimetilamónio, sulfato de N,N-diestearil-N,N-di-metilamónio así como el tensioactivo gemini disulfato de N,N'-(laurildimetil)etilendiamino, sulfato de alquil-N-metilamónio de grasa de sebo etoxilado y oleilamina etoxilada (por ejemplo Uniperol® AC de la empresa BASF SE, aprox. 11 unidades de óxido de etileno). Numerosos otros ejemplos se encuentran en H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 1981 y en McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989. Es favorable cuando los contragrupos aniónicos tienen a ser posible baja nucleofilia, tal como por ejemplo perclorato, sulfato, fosfato, nitrato y carboxilatos, tal como por ejemplo acetato, trifluoroacetato, tricloroacetato, propionato, oxalato, citrato, benzoato, así como aniones conjugados de ácidos organosulfónicos, tal como por ejemplo sulfonato de metilo, sulfonato de trifluorometilo y sulfonato de para-tolueno, además tetrafluoroborato, tetrafenilborato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis[bis(3,5-trifluorometil)fenil]borato, hexafluorofosfato, hexafluoroarsenato o hexafluoroantimonato.

Los emulsionantes usados preferentemente como coadyuvantes de dispersión se usan ventajosamente en una cantidad total de $\geq 0,005$ y ≤ 10 % en peso, preferentemente de $\geq 0,01$ y ≤ 5 % en peso, en particular de $\geq 0,1$ y ≤ 3 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de los monómeros A a F (cantidad de monómeros total).

La cantidad total de los coloides protectores usados como coadyuvantes de dispersión adicionalmente o en lugar de los emulsionantes asciende con frecuencia a $\geq 0,1$ y ≤ 40 % en peso y con frecuencia a $\geq 0,2$ y ≤ 25 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad de monómeros total.

Preferentemente se usan sin embargo emulsionantes aniónicos y/o no iónicos y en particular preferentemente emulsionantes aniónicos como coadyuvante de dispersión.

Para la preparación de los polímeros P usados de acuerdo con la invención en forma de su dispersión de polímero acuosa puede disponerse la cantidad total del coadyuvante de dispersión en el medio de reacción acuoso antes de la iniciación de la reacción de polimerización. Sin embargo es también posible disponer eventualmente solo una cantidad parcial del coadyuvante de dispersión en el medio de reacción acuoso antes de la iniciación de la reacción de polimerización y entonces en condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión por radicales añadir la cantidad total o bien la cantidad residual que queda eventualmente del coadyuvante de dispersión de manera continua o discontinua. Preferentemente se realiza la adición de la cantidad principal o de la cantidad total de coadyuvantes de dispersión en forma de una emulsión de monómeros acuosa.

El desencadenamiento de la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales se realiza por medio de un iniciador de polimerización por radicales (iniciadores de radicales). A este respecto puede tratarse en principio tanto de peróxidos como también de compuestos azoicos. Lógicamente se tienen en consideración también sistemas de iniciador redox. Como peróxidos pueden usarse en principio peróxidos inorgánicos, tales como peróxido de

hidrógeno o peroxodisulfatos, tales como las sales de amonio o de mono- o dimetal alcalino del ácido peroxodisulfúrico, tales como por ejemplo sus sales de amonio o de mono- y di-sodio, mono- y di-potasio o peróxidos orgánicos, tales como hidroperóxidos de alquilo, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo, de p-mentilo o de cumilo, así como peróxidos de dialquilo o diarilo, tales como peróxido de di-terc-butilo o de di-cumilo. Como compuesto azoico se usan 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 agente de oxidación para sistemas de iniciador redox se tienen en consideración esencialmente los peróxidos mencionados anteriormente. Como agentes de reducción correspondientes pueden usarse compuestos de azufre con bajo estado de oxidación, tal como sulfitos alcalinos, por ejemplo sulfito de potasio y/o de sodio, hidrogenosulfitos alcalinos, por ejemplo hidrogenosulfito de potasio y/o de sodio, metabisulfitos alcalinos, por ejemplo metabisulfito de potasio y/o de sodio, formaldehído-sulfoxilatos, por ejemplo formaldehído-sulfoxilato de potasio y/o de sodio, sales alcalinas, especialmente sales de potasio y/o de sodio de ácidos sulfínicos alifáticos e hidrogenosulfuros de metal alcalino, tales como por ejemplo hidrogenosulfuro de potasio y/o de sodio, sales de metales polivalentes, tales como sulfato de hierro-(II), sulfato de amonio y hierro-(II), fosfato de hierro-(II), endioles, tales como ácido dihidroximaleico, benzoína y/o ácido ascórbico así como sacáridos reductores, tales como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Por regla general asciende la cantidad del iniciador de radicales usado, con respecto a la cantidad de monómeros total, a del 0,01 % al 5 % en peso, preferentemente a del 0,1 % al 3 % en peso y en particular preferentemente a del 0,2 % al 1,5 % en peso.

Para la preparación de los polímeros P usados de acuerdo con la invención en forma de su dispersión de polímero acuosa puede disponerse la cantidad total del iniciador de radicales en el medio de reacción acuoso antes de la iniciación de la reacción de polimerización. Sin embargo es también posible disponer eventualmente solo una cantidad parcial del iniciador de radicales en el medio de reacción acuoso antes de la iniciación de la reacción de polimerización y entonces en condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión por radicales añadir la cantidad total o bien la cantidad residual que queda eventualmente de acuerdo con el consumo de manera continua o discontinua.

Por iniciación de la reacción de polimerización se entiende el inicio de la reacción de polimerización de los monómeros existentes en el recipiente de polimerización tras la formación de radicales del iniciador de radicales. A este respecto puede realizarse la iniciación de la reacción de polimerización mediante adición de iniciador de radicales a la mezcla de polimerización acuosa en el recipiente de polimerización en condiciones de polimerización. Sin embargo es también posible que se añada una cantidad parcial o la cantidad total del iniciador de radicales a la mezcla de polimerización acuosa que contiene los monómeros dispuestos en el recipiente de polimerización en condiciones que no son adecuadas para desencadenar una reacción de polimerización, por ejemplo a baja temperatura, y después se ajusten condiciones de polimerización en la mezcla de polimerización acuosa. Por condiciones de polimerización ha de entenderse a este respecto generalmente aquellas temperaturas y presiones, con las que discurre la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales con suficiente velocidad de polimerización. Éstas dependen en particular del iniciador de radicales usado. Ventajosamente se seleccionan el tipo y la cantidad del iniciador por radicales, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización de modo que el iniciador de radicales presente un tiempo de vida medio < 3 horas, en particular ventajosamente < 1 hora y de manera muy especialmente ventajosa < 30 minutos y a este respecto estén a disposición siempre de manera suficiente radicales iniciadores para iniciar o mantener la reacción de polimerización.

Como temperatura de reacción para la polimerización en emulsión acuosa por radicales se tiene en consideración todo el intervalo de 0 a 170 °C. A este respecto se usan por regla general temperaturas de 50 a 120 °C, preferentemente de 60 a 110 °C y en particular preferentemente de 70 a 100 °C. La polimerización en emulsión acuosa por radicales puede realizarse con una presión inferior, igual o superior a 1 atm [101,3 kPa (absoluto), presión atmosférica], de modo que pueda superar la temperatura de polimerización 100 °C y pueda ascender a hasta 170 °C. En presencia de monómeros A a F con un punto de ebullición bajo se realiza la polimerización en emulsión preferentemente con presión elevada. A este respecto puede adoptar la presión valores de 120, 150, 200, 500, 1000, 1500 kPa (absoluto) o aún valores más altos. Si se realiza la polimerización en emulsión a vacío parcial, se ajustan presiones de 95 kPa, con frecuencia 90 kPa y frecuentemente 85 kPa (absoluta). Ventajosamente se realiza la polimerización en emulsión acuosa por radicales a 1 atm con exclusión de oxígeno, en particular bajo atmósfera de gas inerte, tal como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

El medio acuoso de reacción puede comprender en principio también en cantidades subordinadas (< 5 % en peso) disolventes orgánicos solubles en agua, como por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, sin embargo también acetona etc. Preferentemente se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención sin embargo en ausencia de tales disolventes.

Además de los componentes mencionados anteriormente pueden usarse durante la polimerización en emulsión opcionalmente también compuestos de transferencia de cadena de radicales para reducir o controlar el peso molecular de los polímeros P accesibles mediante la polimerización. A este respecto se usan esencialmente compuestos de halógeno alifáticos y/o aralifáticos, tales como por ejemplo cloruro de n-butilo, bromuro de n-butilo, yoduro de n-butilo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, bromoformo, bromotriclorometano, dibromodichlorometano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, tiocompuestos orgánicos, tales como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, como por ejemplo etanotiol,

5 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, tal como por ejemplo 2-hidroxietanotiol, tioles aromáticos, tal como bencenotiol, orto-, meta- o para-metilbencenotiol, así como todos los compuestos de azufre adicionales descritos en Polymerhandbook 3ª edición, 1989, J. Brandrup y E.H. Immergut, John Wiley & Sons, sección II, páginas 133 a 141, sin embargo también aldehídos alifáticos y/o aromáticos, tales como acetaldehído, propionaldehído y/o benzaldehído, ácidos grasos insaturados, como ácido oleico, dienos con dobles enlaces no conjugados, como divinilmetano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno que pueden abstraerse fácilmente, como por ejemplo tolueno. Es también posible usar mezclas de compuestos de transferencia de cadena de radicales mencionados anteriormente no interferentes.

10 La cantidad total usada opcionalmente durante la polimerización en emulsión de los compuestos de transferencia de cadena de radicales, con respecto a la cantidad de monómeros totales, es por regla general $\leq 5\%$ en peso, con frecuencia $\leq 3\%$ en peso y frecuentemente $\leq 1\%$ en peso.

15 Es favorable cuando se alimenta una cantidad parcial o la cantidad total del compuesto de transferencia de cadena de radicales usado opcionalmente al medio de reacción acuoso antes de la iniciación de la polimerización por radicales. Además puede alimentarse una cantidad parcial o la cantidad total del compuesto de transferencia de cadena de radicales al medio de reacción acuoso ventajosamente también de manera conjunta con los monómeros A a F durante la polimerización.

20 Los polímeros P accesibles mediante la polimerización en emulsión pueden presentar en principio temperaturas de transición vítrea T_g en el intervalo de ≥ -70 y ≤ 150 °C. Ventajosamente se seleccionan los monómeros A, B, D, E y F en tipo y cantidad de modo que los polímeros preparados únicamente a partir de éstos presentan una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de ≥ -10 y ≤ 70 °C y ventajosamente en el intervalo de ≥ 5 y ≤ 50 °C y en particular ventajosamente en el intervalo de ≥ 5 y ≤ 35 °C. Por temperatura de transición vítrea T_g se entiende en el contexto de este documento la temperatura del punto medio según ASTM D 3418-82, determinada mediante análisis térmico diferencial (DSC) [véase también Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, página 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992 y Zosel en Farbe und Lack, 82, páginas 125 a 134, 1976].

25 Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser.II] 1, página 123 y de acuerdo con Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, volumen 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) se aplica para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos débilmente reticulados como máximo en buena aproximación:

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

30 en la que x_1, x_2, \dots, x_n significan las fracciones másicas de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_{g1}, T_{g2}, \dots, T_{gn}$ las temperaturas de transición vítrea de los polímeros constituidos respectivamente solo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Las temperaturas de transición vítrea de estos homopolímeros de la mayor parte de los monómeros etilénicamente insaturados se conocen (o pueden determinarse experimentalmente de manera sencilla en sí conocida) y se mencionan por ejemplo en J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 1ª ed. J. Wiley, New York, 1966, 2ª ed. J. Wiley, New York, 1975 y 3ª ed. J. Wiley, New York, 1989, así como en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, página 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992.

35 Es esencial que la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales pueda realizarse también en presencia de una simiente de polímero, por ejemplo en presencia del 0,01 % al 3 % en peso, con frecuencia del 0,02 % al 2 % en peso y frecuentemente del 0,04 % al 1,5 % en peso de una simiente de polímero, en cada caso con respecto a la cantidad de monómeros total.

40 Una simiente de polímero se usa en particular entonces cuando debe ajustarse de manera dirigida el tamaño de partícula de las partículas de polímero que van a prepararse por medio de una polimerización en emulsión acuosa por radicales (véanse con respecto a esto por ejemplo los documentos US-A 2520959 y US-A 3397165).

45 En particular se usa una simiente de polímero, cuyas partículas de simiente de polímero presentan una distribución estrecha de tamaño de partícula y diámetros promediados en peso $D_w \leq 100$ nm, con frecuencia de ≥ 5 nm a ≤ 50 nm y frecuentemente de ≥ 15 nm a ≤ 35 nm. La determinación de los diámetros de partícula promediados en peso la conoce el experto y se realiza por ejemplo a través del procedimiento de la ultracentrifugación analítica. Por el diámetro de partícula promediado en peso se entiende en este documento el valor D_w50 promediado en peso determinado según el procedimiento de la ultracentrifugación analítica (véase para ello S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 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).

Por distribución de tamaño de partícula estrecha debe entenderse en el contexto de este documento cuando la relación de los diámetros de partícula promediados en peso Dw_{50} determinados según el procedimiento de la ultracentrifugación analítica y de los diámetros de partícula promediados en número DN_{50} [Dw_{50}/DN_{50}] es $< 2,0$, preferentemente $< 1,5$ y en particular preferentemente $< 1,2$ o $< 1,1$.

- 5 Habitualmente se usa la simiente de polímero en forma de una dispersión de polímero acuosa. Las indicaciones de cantidad mencionadas anteriormente se refieren a este respecto a la proporción de sólido del polímero de la dispersión acuosa de la simiente de polímero.

Si se usa una simiente de polímero, entonces se usa ventajosamente una simiente de polímero foránea. A diferencia de una denominada simiente de polímero *in situ*, que se prepara antes del inicio de la propia polimerización en emulsión en el recipiente de reacción y que presenta por regla general la misma composición de monómeros que el polímero preparado mediante la siguiente polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, se entiende una simiente de polímero foránea una simiente de polímero que se preparó en una etapa de reacción separada y cuya composición monomérica se diferencia del polímero preparado mediante la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, lo que sin embargo no significa otra cosa distinta de que se usan para la preparación de la simiente de polímero foránea y para la preparación de la dispersión de polímero acuosa distintos monómeros o bien mezclas de monómeros con distinta composición. La preparación de una simiente de polímero foránea es familiar para el experto y se realiza habitualmente de manera que se dispone una cantidad relativamente pequeña de monómeros así como una cantidad relativamente grande de emulsionantes en un recipiente de reacción y se añade a temperatura de reacción una cantidad suficiente de iniciador de la polimerización.

- 20 De acuerdo con la invención preferentemente se usa una simiente de polímero foránea con una temperatura de transición vítrea ≥ 50 °C, con frecuencia ≥ 60 °C o ≥ 70 °C y frecuentemente ≥ 80 °C o ≥ 90 °C. En particular se prefiere una simiente de polímero de poliestireno o una simiente de polímero de poli(metacrilato de metilo).

La cantidad total de simiente de polímero foránea puede disponerse en el recipiente de polimerización. Sin embargo es también posible disponer solo una cantidad parcial de la simiente de polímero foránea en el recipiente de polimerización y añadir la cantidad residual que queda durante la polimerización junto con los monómeros A a F. En caso necesario puede añadirse sin embargo también la cantidad de simiente de polímero total en el transcurso de la polimerización. Preferentemente se dispone la cantidad total de simiente de polímero foránea antes de la iniciación de la reacción de polimerización en el recipiente de polimerización.

- 30 Las dispersiones acuosas de polímero P accesibles mediante polimerización en emulsión presentan habitualmente un contenido en sólidos de polímero de ≥ 10 y ≤ 70 % en peso, con frecuencia ≥ 20 y ≤ 65 % en peso y frecuentemente ≥ 25 y ≤ 60 % en peso, en cada caso con respecto a la dispersión acuosa de polímero. El diámetro de partícula promediado en número ("*cumulant z-average*", promedio z cumulante), determinado por medio de la dispersión de luz cuasielástica (norma ISO 13321), se encuentra por regla general en el intervalo de ≥ 10 y ≤ 2000 nm, con frecuencia en el intervalo de ≥ 10 y ≤ 700 nm y frecuentemente en el intervalo de ≥ 50 a ≤ 400 nm.

35 Lógicamente pueden prepararse dispersiones acuosas de polímero P en principio también en forma de las denominadas dispersiones de polímero secundarias (con respecto a la preparación principal de las dispersiones de polímero secundarias véanse por ejemplo Eckersley *et al.*, Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chemistry, 1977, 38(2), páginas 630, 631, US-A3360599, US-A 3238173, US-A 3726824, US-A 3734686 o US-A 6207756). La preparación de las dispersiones acuosas de polímero P secundarias se realiza a este respecto por regla general de manera que los polímeros P preparados según el procedimiento de la polimerización en sustancia o en solución se disuelven en un disolvente orgánico adecuado y se dispersan con formación de (mini)emulsiones acuosas de polímero/disolvente en un medio acuoso. La separación del disolvente posterior proporciona las correspondientes dispersiones acuosas de polímero P.

- 45 De manera correspondiente a esto contienen las composiciones de aglutinante acuosas de acuerdo con la invención dispersiones acuosas de polímeros P, cuyos diámetros de partícula promediados en número se encuentran en el intervalo de ≥ 10 y ≤ 2000 nm, ventajosamente en el intervalo de ≥ 10 y ≤ 700 nm y de manera especialmente ventajosa en el intervalo de ≥ 50 a ≤ 400 nm.

La parte constituyente esencial de la composición de aglutinante acuosa es junto a al menos un polímero P, al menos un compuesto de sacárido S.

- 50 En el contexto de este documento se entiende por un compuesto de sacárido S monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos, alcoholes de azúcar así como productos de sustitución y derivados de los compuestos mencionados anteriormente.

A este respecto se trata en el caso de los monosacáridos de compuestos orgánicos de fórmula general $C_nH_{2n}O_n$, en la que n representa un número entero 5, 6, 7, 8 o 9. Estos monosacáridos se designan también como pentosas, hexosas, heptosas, octosas o nonosas, pudiéndose dividir estos compuestos en las correspondientes aldosas, que presentan un grupo aldehído, o bien cetosas que presentan un grupo ceto. De manera correspondiente comprenden los monosacáridos aldo- o cetopentosas, -hexosas, -heptosas, -octosas o -nonosas. Los compuestos de monosacárido preferentes de acuerdo con la invención son las pentosas y hexosas que se producen también en la

naturaleza, prefiriéndose en particular glucosa, manosa, galactosa y/o xilosa. Lógicamente están comprendidos de manera conjunta de acuerdo con la invención también todos los estereoisómeros de todos los monosacáridos mencionados anteriormente.

5 En el caso de los alcoholes de azúcar se trata de los productos de hidrogenación de las aldo- o cetopentosas, -hexosas, -heptosas, -octosas o -nonosas mencionadas anteriormente, que presentan la fórmula general $C_nH_{2n+2}O_n$, en la que n representa un número entero 5, 6, 7, 8 o 9. Los alcoholes de azúcar preferentes son manitol, lactitol, sorbitol y/o xilitol. Lógicamente estarán comprendidos de manera conjunta de acuerdo con la invención también todos los estereoisómeros de todos los alcoholes de azúcar mencionados anteriormente.

10 Se sabe que los monosacáridos mencionados anteriormente se encuentran en forma de sus hemiacetales o bien hemicetales, formados por un grupo hidroxilo y el grupo aldehído o bien ceto, formándose por regla general un anillo de cinco o seis miembros. Si ahora reacciona un grupo hidroxilo (del grupo hemiacetal o bien hemicetal o de la cadena de estructura de carbono) de una molécula de monosacárido con el grupo hemiacetal o bien hemicetal de otra molécula de monosacárido con disociación de agua y formación de un grupo acetal o bien cetal (un enlace de este tipo se denomina también enlace glicosídico), entonces se obtienen disacáridos (con la fórmula molecular general $C_nH_{2n-2}O_{n-1}$). Además puede reaccionar un disacárido de este tipo con otro monosacárido con disociación de agua para dar un trisacárido. Mediante reacciones adicionales con monosacáridos se obtienen tetrasacáridos, pentasacáridos, hexasacáridos, heptasacáridos, octasacáridos, nonasacáridos o decasacáridos. Los compuestos, que están constituidos por al menos dos sin embargo como máximo diez unidades estructurales de monosacárido a través de enlaces glicosídicos se designan como oligosacáridos. Los oligosacáridos preferentes son los disacáridos, entre los cuales se prefieren especialmente la lactosa, maltosa y/o sacarosa. Lógicamente estarán comprendidos de manera conjunta de acuerdo con la invención también todos los estereoisómeros de todos los oligosacáridos mencionados anteriormente.

25 Los compuestos de sacárido que están constituidos por más de diez unidades estructurales de monosacárido se designan en el contexto de este documento como compuestos polisacáridos. A este respecto pueden estar constituidos los compuestos polisacáridos de los elementos estructurales de un monosacárido (los denominados homoglicanos) o los elementos estructurales de dos o varios monosacáridos distintos (los denominados heteroglicanos). De acuerdo con la invención preferentemente se usan homoglicanos.

30 Entre los homoglicanos se prefieren en particular los almidones que están constituidos por unidades de α -D-glucosa. Los almidones están constituidos por los polisacáridos amilosa (unidades de D-glucosa, que están unidas entre sí de manera α -1,4-glicosídica) y amilopectina (unidades de D-glucosa, que están unidas entre sí de manera α -1,4- y adicionalmente hasta aprox. el 4 % de manera α -1,6-glicosídica). Habitualmente contiene el almidón que se produce de manera natural aprox. del 20 % al 30 % en peso de amilosa y aprox. del 70 % al 80 % en peso de amilopectina. Mediante cultivo y de manera diversificada según el tipo de planta puede modificarse sin embargo la relación entre amilosa y amilopectina. Como almidones son adecuados todos los almidones nativos, tal como por ejemplo 35 almidones de maíz, trigo, avena, cebada, arroz, mijo, patatas, guisantes, tapioca, sorgo o sago. Son interesantes además aquellos almidones naturales que presentan un alto contenido en amilopectina tal como almidón de maíz ceroso y almidón de patata ceroso. El contenido en amilopectina de estos almidones asciende a ≥ 90 % en peso, con frecuencia a ≥ 95 y ≤ 100 % en peso.

40 Lógicamente comprende el término compuesto de sacárido S también los productos de sustitución y derivados de los compuestos de mono-, oligo- y polisacárido mencionados anteriormente así como de los alcoholes de azúcar.

A este respecto se entiende por los productos de sustitución de un compuesto de sacárido S aquellos en los que al menos un grupo hidroxilo del compuesto de sacárido S se funcionalizó con mantenimiento de la estructura de sacárido, por ejemplo mediante esterificación, eterificación, oxidación etc. A este respecto se realiza la esterificación por ejemplo mediante reacción del compuesto de sacárido S con ácidos inorgánicos u orgánicos, sus anhídridos o 45 haluros. Son especialmente interesantes los compuestos de sacárido fosfatados y acetilados. La eterificación se realiza por regla general mediante reacción de los compuestos de sacárido con compuestos halogenados orgánicos, epóxidos o sulfatos en solución alcalina acuosa. Los éteres conocidos son alquiléter, hidroxialquiléter, carboxialquiléter y aliléter. La oxidación al menos de un grupo hidroxilo por medio de un agente de oxidación habitual en la química de hidratos de carbono orgánicos, tal como por ejemplo ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio, ácido peroxiacético, hipoclorito de sodio y/o 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO), produce el correspondiente compuesto ceto (en caso de oxidación de un grupo hidroxilo secundario), o bien 50 compuesto carboxilo (en caso de oxidación de un grupo hidroxilo primario).

Por derivados de compuestos de sacárido S se entiende aquellos productos de reacción de oligo- y polisacáridos, que se obtienen con disociación al menos de un grupo acetal o bien cetal (al menos un enlace glicosídico) y por tanto con degradación de la estructura de sacárido original. Tales reacciones de degradación son familiares para el 55 experto y se realizan en particular debido a que se expone un compuestos de oligo- o polisacárido a condiciones térmicas, enzimáticas, oxidativas y/o hidrolíticas.

Con ventaja se usan como compuesto de sacárido S almidón, celulosa, goma guar, goma xantana, alginato, pectina, quitosano, goma arábica, carragenano, agar y/o goma gellan así como productos de sustitución o derivados de los mismos.

5 En particular se prefieren sin embargo almidones y/o derivados de almidón o bien sus productos de sustitución, tal como ventajosamente maltodextrina y/o jarabe de glucosa.

Un parámetro muy corriente en la práctica empresarial para la caracterización del grado de degradación de almidones es el valor ED. A este respecto, ED representa equivalente de dextrosa y designa la proporción porcentual de azúcares reductores en la sustancia seca. El valor ED corresponde por tanto a la cantidad de glucosa (= dextrosa) en gramo, que por 100 g de sustancia seca tendría la misma capacidad de reducción. El valor ED es una medida de en qué extensión se realiza la degradación de polímero. Por tanto, los almidones con bajo valor ED obtienen una alta proporción de polisacáridos y un bajo contenido en mono- y oligosacáridos de bajo peso molecular, mientras que los almidones con alto valor ED están constituidos principalmente por mono- o disacáridos de bajo peso molecular. Las maltodextrinas preferentes en el contexto de la presente invención presentan valores ED en el intervalo de 3 a 20 y pesos moleculares propiedades en peso de 15000 a 30000 g/mol. Un jarabe de glucosa igualmente preferente en el contexto de la presente invención presenta valores ED de 20 a 30 y pesos moleculares promediados en peso en el intervalo de 3000 a 9000 g/mol. De manera condicionada por la preparación se producen estos productos en forma de soluciones acuosas y se comercializan por tanto por regla general también como tales. Las soluciones adecuadas de maltodextrinas presentan contenidos en sólidos del 50 % al 70 % en peso, las soluciones adecuadas de jarabe de glucosa presentan contenidos en sólidos del 70 % al 95 % en peso. En particular, las maltodextrinas pueden obtenerse sin embargo también en forma secada por pulverización como polvo. De acuerdo con la invención se prefieren también almidones degradados modificados, que presentan valores ED de 1 a 3 y pesos moleculares promediados en peso Mw de 100000 a 1000000 g/mol y habitualmente pueden obtenerse como sólido.

25 El compuesto de sacárido S presenta por regla general un peso molecular promediado en peso en el intervalo de ≥ 1000 y ≤ 5000000 g/mol, ventajosamente en el intervalo de ≥ 1000 y ≤ 500000 g/mol, preferentemente en el intervalo de ≥ 3000 y ≤ 50000 g/mol y en particular preferentemente en el intervalo de ≥ 5000 y ≤ 25000 g/mol. A este respecto se realiza la determinación del peso molecular promediado en peso por medio de la cromatografía de permeación en gel familiar para el experto con patrones definidos. Se prefiere cuando el compuesto de sacárido S usado de acuerdo con la invención presenta una solubilidad de ≥ 10 g, ventajosamente ≥ 50 g y en particular ventajosamente ≥ 100 g por litro de agua desionizada a 20 °C y presión atmosférica. De acuerdo con la invención están comprendidas de manera conjunta sin embargo también formas de realización cuyo compuesto de sacárido S presenta una solubilidad < 10 g por litro de agua desionizada a 20 °C y presión atmosférica. Dependiendo de la cantidad de estos compuestos de sacárido S usados, pueden encontrarse éstos entonces también en forma de sus suspensión acuosa. Si se usan los compuestos de sacárido S de acuerdo con la invención en tipo y cantidad de modo que éstos se encuentren en suspensión acuosa, entonces es ventajoso cuando las partículas del compuesto de sacárido S suspendidas en medio acuoso presentan un diámetro de partícula promedio ≤ 5 μm , preferentemente ≤ 3 μm y en particular preferentemente ≤ 1 μm . La determinación de los diámetros de partícula promedio se realiza como en las dispersiones de polímero P acuosas por medio del procedimiento de la dispersión de luz cuasielástica (norma ISO 13 321). Es esencial de la invención que la cantidad total del compuesto de sacárido S se añada al medio acuoso de polimerización tras finalizar la polimerización en emulsión de la dispersión acuosa del polímero P. La cantidad de compuesto de sacárido S asciende por regla general a ≥ 10 y ≤ 400 partes en peso, ventajosamente a ≥ 25 y ≤ 250 partes en peso y en particular ventajosamente a ≥ 40 y ≤ 150 partes en peso de compuesto de sacárido S por 100 partes en peso de polímero P.

45 Es esencial que la composición de aglutinante acuosa de acuerdo con la invención pueda contener además del polímero P y del compuesto de sacárido S adicionalmente aún otros componentes familiares para el experto en tipo y cantidad, tal como por ejemplo agentes espesantes, agentes distribuidores de pigmentos, agentes dispersantes, emulsionantes, sustancias tampón, agentes de neutralización, biocidas, agentes desespumantes, compuestos de poliol con al menos 2 grupos hidroxilo y con un peso molecular ≤ 200 g/mol, coadyuvantes de formación de película, disolventes orgánicos, pigmentos o cargas etc.

50 Ventajosamente contiene la composición de aglutinante acuosa sin embargo ≤ 1 % en peso, en particular ventajosamente $\leq 0,5$ % en peso de un compuesto de poliol con al menos 2 grupos hidroxilo y con un peso molecular ≤ 200 g/mol, en particular ≤ 150 g/mol, tal 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., con respecto a la suma de las cantidades totales de polímero P y compuesto de sacárido S.

55 La composición de aglutinante acuosa de acuerdo con la invención es adecuada ventajosamente para su uso como aglutinante para sustratos granulares y/o en forma de fibra. Ventajosamente pueden usarse las composiciones de aglutinante acuosas mencionadas por tanto en la fabricación de cuerpos moldeados a partir de sustratos granulares y/o en forma de fibra. Además son adecuadas las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención como aglutinante en revestimientos no cementosos, tal como por ejemplo revestimientos de techo flexibles, revestimientos para espacios húmedos o masillas, masas obturadoras, tal como por ejemplo sellantes de juntas y adhesivos, tal como por ejemplo adhesivos de montaje, adhesivos de azulejos, adhesivos de contacto o adhesivos de pavimento.

60

Los sustratos granulares y/o en forma de fibra son familiares para el experto. Por ejemplo se trata según esto de recortes de madera, fibras de madera, fibras de celulosa, fibras de material textil, fibras de plástico, fibras de vidrio, fibras minerales o fibras naturales tales como yute, lino, cáñamo o sisal, sin embargo también recortes de corcho o arena así como otros compuestos orgánicos o inorgánicos naturales y/o sintéticos granulares y/o en forma de fibra, cuya extensión más larga en el caso de sustratos granulares asciende a $\leq 10 \mu\text{m}$, preferentemente a $\leq 5 \mu\text{m}$ y en particular a $\leq 2 \mu\text{m}$. Lógicamente, el término sustrato debe comprender conjuntamente también los materiales no tejidos de fibras que pueden obtenerse a partir de fibras, tales como por ejemplo los denominados materiales no tejidos de fibras mecánicamente reforzados, por ejemplo punzonados o unidos previamente de manera química. En particular es ventajosa la composición de aglutinante acuosa de acuerdo con la invención como sistema de aglutinante libre de formaldehído para las fibras mencionadas anteriormente y materiales no tejidos de fibras mecánicamente reforzados o unidos previamente de manera química.

El procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado a partir de un sustrato granular y/o en forma de fibra y la composición de aglutinante acuosa mencionada anteriormente se realiza ventajosamente de manera que la composición de aglutinante acuosa de acuerdo con la invención se aplique sobre un sustrato granular y/o en forma de fibra (impregnación), eventualmente el sustrato granular y/o en forma de fibra tratado (impregnado) con la composición de aglutinante acuosa se moldea y a continuación el sustrato granular y/o en forma de fibra así obtenido se somete a una etapa de tratamiento térmico a una temperatura $\geq 110 \text{ }^\circ\text{C}$, ventajosamente $\geq 130 \text{ }^\circ\text{C}$ y en particular ventajosamente $\geq 150 \text{ }^\circ\text{C}$, formándose una película con la composición de aglutinante y curándose.

Es esencial que los componentes esenciales de la composición de aglutinante acuosa, es decir la dispersión acuosa del polímero P y el compuesto de sacárido S, en particular en forma de su solución o suspensión, puedan mezclarse de manera homogénea previamente a la aplicación sobre el sustrato granular y/o en forma de fibra. Sin embargo también es posible mezclar estos dos componentes solo inmediatamente antes de la aplicación, por ejemplo con un dispositivo de mezclado estático y/o dinámico. Lógicamente es también posible aplicar en primer lugar la dispersión acuosa del polímero P y después la solución o suspensión acuosa del compuesto de sacárido S sobre el sustrato granular y/o en forma de fibra, realizándose el mezclado sobre el sustrato granular y/o en forma de fibra. De manera análoga puede aplicarse sin embargo también en primer lugar la solución o suspensión acuosa del compuesto de sacárido S y después la dispersión acuosa del polímero P sobre el sustrato granular y/o en forma de fibra. Lógicamente deben estar comprendidas de acuerdo con la invención también formas mixtas de la aplicación de los dos componentes esenciales.

La impregnación del sustrato granular y/o en forma de fibra se realiza por regla general de manera que la composición de aglutinante acuosa se aplique de manera uniforme sobre la superficie del sustrato en forma de fibra y/o granular. A este respecto se selecciona la cantidad de composición de aglutinante acuosa de modo que por 100 g de sustrato granular y/o en forma de fibra se usen $\geq 1 \text{ g}$ y $\leq 100 \text{ g}$, preferentemente $\geq 2 \text{ g}$ y $\leq 50 \text{ g}$ y en particular preferentemente $\geq 5 \text{ g}$ y $\leq 30 \text{ g}$ de aglutinante (calculado como suma de las cantidades totales de polímero P y compuesto de sacárido S en base sólida). La impregnación del sustrato granular y/o en forma de fibra es familiar para el experto y se realiza por ejemplo mediante empapamiento o mediante pulverización del sustrato granular y/o en forma de fibra.

Tras la impregnación se lleva el sustrato granular y/o en forma de fibra eventualmente a la forma deseada, por ejemplo mediante introducción en una prensa o molde que puede calentarse. A continuación de esto se seca y se cura el sustrato granular y/o en forma de fibra impregnado moldeado de manera familiar para el experto.

Con frecuencia se realiza el secado o bien curado del sustrato granular y/o en forma de fibra impregnado eventualmente moldeado en dos etapas de temperatura, realizándose la etapa de secado a una temperatura $< 100 \text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente $\geq 20 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\leq 90 \text{ }^\circ\text{C}$ y en particular preferentemente ≥ 40 y $\leq 80 \text{ }^\circ\text{C}$ y la etapa de curado a una temperatura $\geq 110 \text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente ≥ 130 y $\leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ y en particular preferentemente $\geq 180 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\leq 220 \text{ }^\circ\text{C}$.

Lógicamente es sin embargo también posible que la etapa de secado y la etapa de curado de los cuerpos moldeados se realicen en una etapa de trabajo, por ejemplo en una prensa de moldeo.

Los cuerpos moldeados accesibles según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan propiedades ventajosas, en particular una resistencia a la rotura transversal mejorada así como un alargamiento claramente más bajo a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ en comparación con los cuerpos moldeados del estado de la técnica.

En particular ventajosamente es adecuada la composición de aglutinante acuosa de acuerdo con la invención por tanto para la fabricación de materiales no tejidos de fibras a base de fibras de poliéster y/o de fibras de vidrio, que son adecuados por su parte en particular para la fabricación de telas de cubiertas bituminadas.

A este respecto es familiar para el experto la fabricación de telas de cubierta bituminadas y se realiza en particular mediante aplicación de betún fluidificado, eventualmente modificado en uno o los dos lados de un material no tejido de fibras de poliéster y/o de fibras de vidrio unido con una composición de aglutinante de acuerdo con la invención.

La invención se explicará por medio de los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

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

5 Dispersión de comparación de polímero V1

En un matraz de vidrio de 2 l, equipado con un agitador y 4 dispositivos de dosificación se dispusieron a de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) y bajo atmósfera de nitrógeno 429 g de agua desionizada así como 19,5 g de una dispersión de simiente de poliestireno acuosa al 33 % en peso (diámetro de partícula promedio 32 nm) y se calentaron con agitación hasta 90 °C. Comenzando al mismo tiempo se dosificaron ahora la alimentación 1 en forma de una emulsión acuosa durante un espacio de tiempo de 3,5 horas y la alimentación 2 en forma de una solución acuosa durante un espacio de tiempo de 4 horas con flujos máxicos continuamente constantes con mantenimiento de la temperatura mencionada anteriormente.

Alimentación 1:

16,0 g	de ácido acrílico
4,0 g	de metacrilato de alilo
622 g	de estireno
142 g	de acrilato de n-butilo
45,7 g	de una solución acuosa al 35 % en peso de N-metilacrilamida
17,8 g	de una solución acuosa al 45 % en peso de una mezcla de ácido alquilarilsulfónico (Dowfax® 2A1)
192 g	de agua desionizada

Alimentación 2:

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

15 A continuación se dejó polimerizar posteriormente la mezcla de polimerización aún durante 30 minutos a 90 °C y se enfrió ésta hasta temperatura ambiente. Mediante adición de solución acuosa de hidróxido de sodio al 25 % en peso se ajustó un valor de pH de 7,0. La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido en sólidos del 49,4 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. El diámetro de partícula promediado en número se determina en 149 nm.

20 Los contenidos en sólidos se determinaron generalmente, secándose una cantidad definida de la dispersión de polímero acuosa (aprox. 0,8 g) con ayuda del dispositivo de determinación de humedad HR73 de la empresa Mettler Toledo a una temperatura de 130 °C hasta obtener un peso constante (aprox. 2 horas). Se realizaron en cada caso dos mediciones. El valor indicado en cada caso representa el valor medio de estas mediciones.

25 Los diámetros de partícula promediados en número de las partículas de polímero se determinaron generalmente mediante dispersión de luz dinámica en una dispersión acuosa de polímero a del 0,005 al 0,01 por ciento en peso a 23 °C por medio de un Autosizers IIC de la empresa Malvern Instruments, Inglaterra. Se indica el diámetro promedio de la determinación cumulante (*cumulant z average*) de la función de autocorrelación medida (norma ISO 13321).

Dispersión de comparación de polímero V2

30 La preparación de la dispersión de comparación de polímero V2 se realizó de manera análoga a la preparación de la dispersión de comparación de polímero V1 con la diferencia de que en la alimentación 1 se usaron se usaron 622 g en lugar de 142 g de acrilato de n-butilo y 142 g en lugar de 622 g de estireno.

La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido en sólidos del 49,4 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. El diámetro de partícula promediado en número se determina en 162 nm.

Dispersión de comparación de polímero V3

35 La preparación de la dispersión de comparación de polímero V3 se realizó de manera análoga a la preparación de la dispersión de comparación de polímero V1 con la diferencia de que en la alimentación 1 se usaron se usaron 366 g en lugar de 142 g de acrilato de n-butilo, 378 g en lugar de 622 g de estireno y 24,0 g en lugar de 4,0 g de metacrilato de alilo.

40 La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido en sólidos del 49,6 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. El diámetro de partícula promediado en número se determina en 129 nm.

Dispersión de comparación de polímero V4

La preparación de la dispersión de comparación de polímero V4 se realizó de manera análoga a la preparación de la dispersión de comparación de polímero V1 con la diferencia de que en la alimentación 1 se usaron 606 g en lugar de 622 g de estireno y 32,0 g en lugar de 16,0 g de ácido acrílico.

- 5 La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido en sólidos del 49,1 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. El diámetro de partícula promediado en número se determina en 155 nm.

Dispersión de comparación de polímero V5

- 10 La preparación de la dispersión de comparación de polímero V5 se realizó de manera análoga a la preparación de la dispersión de comparación de polímero V1 con la diferencia de que en la alimentación 1 se usaron 133 en lugar de 142 g de acrilato de n-butilo, 583 g en lugar de 622 g de estireno y adicionalmente 48,0 de acrilonitrilo.

La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido en sólidos del 49,8 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. El diámetro de partícula promediado en número se determina en 165 nm.

Dispersión de polímero K1

- 15 La preparación de la dispersión de polímero K1 se realizó de manera análoga a la preparación de la dispersión de comparación de polímero V1 con la diferencia de que en la alimentación 1 se usaron 376 g en lugar de 142 g de acrilato de n-butilo y 388 g en lugar de 622 g de estireno.

La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido en sólidos del 49,6 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. El diámetro de partícula promediado en número se determina en 156 nm.

Dispersión de polímero K2

- 20 En un aparato a presión de acero inoxidable de 6 l, equipado con un agitador y dispositivos de dosificación se dispusieron a de temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 890 g de agua desionizada, 74,1 g de una dispersión de simiente de poliestireno acuosa al 33 % en peso (diámetro de partícula promedio 32 nm) así como 145,7 g de una solución de ácido itacónico acuosa al 7 % en peso y se calentaron con agitación hasta 90 °C. Tras alcanzar la temperatura mencionada anteriormente se añadieron 58,3 g de una solución de persulfato de sodio acuosa al 7 % en peso de un golpe. Después se mezclaron comenzando al mismo tiempo la alimentación 1 y la alimentación 2 a través de una mezcladora en línea y se dosificaron en forma de una emulsión acuosa durante un espacio de tiempo de 3,5 horas y la alimentación 3 en forma de una solución acuosa durante un espacio de tiempo de 4 horas con flujos máxicos continuamente constantes con mantenimiento de la temperatura mencionada anteriormente.

- 30 Alimentación 1:

1334 g de estireno
 4,1 g de terc-dodecilmercaptano
 110 g de una solución acuosa al 35 % en peso de N-metilacrilamida
 45,3 g de una solución acuosa al 45 % en peso de una mezcla de ácido alquilarilsulfónico (Dowfax® 2A1)
 570 de agua desionizada

Alimentación 2:

634 g de 1,4-butadieno

Alimentación 3:

133 g de agua desionizada
 10,0 g de persulfato de sodio

- 35 A continuación se dejó polimerizar posteriormente la mezcla de polimerización aún durante 30 minutos a 90 °C, se enfrió ésta hasta temperatura ambiente y se realizó una compensación de presión con la presión ambiente (1 atm absoluta). Mediante adición de solución acuosa de hidróxido de sodio al 25 % en peso se ajustó un valor de pH de 7,5. La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido en sólidos del 49,8 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. El diámetro de partícula promediado en número se determina en 125 nm.

Dispersión de polímero K3

- 40 La preparación de la dispersión de polímero K3 se realizó de manera análoga a la preparación de la dispersión de comparación de polímero V1 con la diferencia de que en la alimentación 1 se usaron 368 g en lugar de 142 g de acrilato de n-butilo, 380 g en lugar de 622 g de estireno así como adicionalmente 16,0 g de acrilonitrilo.

La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido en sólidos del 48,9 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. El diámetro de partícula promediado en número se determina en 155 nm.

Dispersión de polímero K4

- 5 La preparación de la dispersión de polímero K4 se realizó de manera análoga a la preparación de la dispersión de comparación de polímero V1 con la diferencia de que en la alimentación 1 se usaron 384 g en lugar de 142 g de acrilato de n-butilo, 396 g en lugar de 622 g de estireno y 222 g en lugar de 192 g de agua desionizada, sin embargo para ello se prescindió del uso de 45,7 g de una solución acuosa al 35 % en peso de N-metilolacrilamida.

La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido en sólidos del 50,3 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. El diámetro de partícula promediado en número se determina en 149 nm.

10 Dispersión de polímero K5

- 15 En un matraz de vidrio de 2 l, equipado con un agitador y 4 dispositivos de dosificación se dispusieron a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 464 g de agua desionizada, 29,6 g de una dispersión de simiente de poliestireno acuosa al 33 % en peso (diámetro de partícula promedio 32 nm) así como 393 g de una solución de maltodextrina acuosa al 50 % en peso (Roclys® C1967S; peso molecular promediado en peso de 26700 g/mol así como un valor ED de 19) y se calentaron con agitación hasta 90 °C. Comenzando al mismo tiempo se dosificaron ahora la alimentación 1 durante un espacio de tiempo de 3,5 horas y la alimentación 2 en forma de una solución acuosa durante un espacio de tiempo de 4 horas con flujos máxicos continuamente constantes con mantenimiento de la temperatura mencionada anteriormente.

Alimentación 1:

9,7 g de ácido acrílico
 3,3 g de metacrilato de alilo
 319 g de estireno
 306 g de acrilato de n-butilo
 37,2 g de una solución acuosa al 35 % en peso de N-metilolacrilamida

20

Alimentación 2:

69,1 g de agua desionizada
 5,2 g de persulfato de sodio

- 25 A continuación se dejó polimerizar posteriormente la mezcla de polimerización aún durante 30 minutos a 90 °C y se enfrió ésta hasta temperatura ambiente. Mediante adición de solución acuosa de hidróxido de sodio al 25 % en peso se ajustó un valor de pH de 7,0. La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido en sólidos del 51,9 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. El diámetro de partícula promediado en número se determina en 150 nm.

Dispersión de polímero K6

- 30 En un matraz de vidrio de 2 l, equipado con un agitador y 4 dispositivos de dosificación se dispusieron a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 462 g de agua desionizada, 29,6 g de una dispersión de simiente de poliestireno acuosa al 33 % en peso (diámetro de partícula promedio 32 nm) así como 395 g de una solución de maltodextrina acuosa al 50 % en peso (Roclys® C1967S) y se calentaron con agitación hasta 90 °C. Comenzando al mismo tiempo se dosificaron ahora la alimentación 1 durante un espacio de tiempo de 3,5 horas y la alimentación 2 en forma de una solución acuosa durante un espacio de tiempo de 4 horas con flujos máxicos continuamente constantes con mantenimiento de la temperatura mencionada anteriormente.

Alimentación 1:

9,7 g de ácido acrílico
 3,3 g de metacrilato de alilo
 195 g de estireno
 442 g de acrilato de n-butilo

agua desionizada

35

Alimentación 2:

69,1 g de agua desionizada
 5,2 g de persulfato de sodio

A continuación se dejó polimerizar posteriormente la mezcla de polimerización aún durante 30 minutos a 90 °C y se enfrió ésta hasta temperatura ambiente. Mediante adición de solución acuosa de hidróxido de sodio al 25 % en peso se ajustó un valor de pH de 7,0. La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido en sólidos del 52,9 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. El diámetro de partícula promediado en número se determina en 149 nm.

II Estudios técnicos de aplicación

Preparación de los baños de impregnación

Para la preparación de los baños de impregnación se usó el almidón de patata hidroxipropilado Emsol® K55 de la empresa Emsland Stärke GmbH en forma de una solución acuosa al 20 % en peso.

La preparación de los baños de impregnación se realizó de manera que las dispersiones de polímero acuosas K1 a K4 así como las dispersiones de comparación de polímero V1 a V5 se mezclaran de manera homogénea con la solución acuosa del almidón de patata hidroxilado Emsol® K55 de manera que ascendiera la relación en peso de las respectivas proporciones de sólido de las dispersiones de polímero acuosas con respecto al almidón de patata hidroxilado a 7:3 (que corresponde a 42,9 partes en peso de almidón por 100 partes en peso de sólido de las dispersiones de polímero acuosas). A continuación se ajustaron las mezclas homogéneas de polímero/almidón obtenidas mediante diluciones con agua desionizada hasta obtener un contenido en sólidos del 15 % en peso. Las dispersiones acuosas obtenidas de manera correspondiente se designan como baños de impregnación FK1 a FK4 así como FV1 a FV5. Además, las dispersiones de polímero acuosas K1, K4, K5 y K6 sin adición de almidón de patata se ajustaron mediante adición de agua desionizada hasta obtener un contenido en sólidos del 15 % en peso. Las dispersiones acuosas obtenidas de manera correspondiente a partir de las dispersiones de polímero acuosas K1 y K4 se designan como baños de impregnación FV6 y FV7, mientras que las dispersiones acuosas obtenidas a partir de las dispersiones de polímero acuosas K5 y K6 se designan como baños de impregnación FK5 y FK6.

Fabricación de los materiales no tejidos de fibra unidos

Para la fabricación de los materiales no tejidos de fibra unidos se usó como material no tejido bruto un material no tejido de hilatura de poli(tereftalato de etileno) punzonado (40 cm de longitud, 37 cm de ancho) con una densidad de 125 g/m² de la empresa Freudenberg-Politex.

Para la fabricación de los materiales no tejidos de fibra unidos se empapó el material no tejido bruto en dirección longitudinal en una instalación de impregnación HVF con foulard de la empresa Mathis (cilindro de caucho Shore A = 85 ° / cilindro de acero) con los respectivos baños de impregnación FK1 a FK6 así como FV1 a FV7. A este respecto se ajustó en cada caso la entrada de humedad hasta 162,5 g de baño de impregnación (que corresponde a una proporción de sólidos de 24,4 g). A continuación de esto se secaron y se curaron los materiales no tejidos de fibra obtenidos en una secadora de laboratorio LTV con cuadro de agujas de la empresa Mathis (en funcionamiento de aire circulante). Para ello se colocaron los respectivos materiales no tejidos de fibra impregnados sobre un cuadro de agujas abierto, se fijaron mediante cierre y a continuación se curaron durante 3 minutos a 200 °C en la secadora de laboratorio. Los materiales no tejidos de fibra unidos obtenidos a este respecto se designan dependiendo de los baños de impregnación usados como materiales no tejidos de fibra FK1 a FK6 así como FV1 a FV7.

Determinación de la resistencia a la rotura en dirección transversal

La determinación de la resistencia a la rotura en dirección transversal de los materiales no tejidos de fibra FK1 a FK6 así como FV1 a FV7 a temperatura ambiente se realizó según la norma DIN 52123 con ayuda de una máquina de desgarramiento de la empresa Frank (modelo 71565). Se realizaron 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. A este respecto puede evaluarse tanto mejor la resistencia a la rotura en dirección transversal cuanto más altos resultan los valores de medición obtenidos.

Determinación de la resistencia térmica

La determinación de la resistencia térmica de los materiales no tejidos de fibra FK1 a FK6 así como FV1 a FV7 se realizó mediante mediciones de alargamiento por medio de una máquina de desgarramiento de la empresa Zwick (modelo Z10) con cámara de regulación de la temperatura integrada. Para ello se punzonaron de los materiales no tejidos de fibra FK1 a FK6 así como FV1 a FV7 en dirección longitudinal tiras de 50 x 210 mm (dirección longitudinal) y se tesaron en el dispositivo de tracción con una longitud de tensión de 100 mm. Tras la introducción en la cámara de regulación de la temperatura se reguló la temperatura de las respectivas tiras de prueba durante 60 minutos a 180 °C y después se alargó a esta temperatura con una velocidad de extracción de 150 mm/min con velocidad de tracción creciente. Al conseguir una fuerza de tracción de 40 N/50 mm se determinó el alargamiento de las tiras de prueba en porcentaje. A este respecto puede evaluarse tanto mejor la resistencia térmica cuanto más bajo resulta el alargamiento obtenido. Se realizaron en cada caso 5 mediciones separadas. Los valores indicados igualmente en la tabla representan los valores medios de estas mediciones.

ES 2 673 975 T3

Tabla 1: Resultados de la resistencia a la rotura en dirección transversal y de la resistencia térmica de los materiales no tejidos de fibra FK1 a FK6 y FV1 a FV7

Material no tejido de fibra	Resistencia a la rotura transversal a temperatura ambiente [en N/50 mm]	Alargamiento a 40 N/50 mm y 180 °C [en %]
FK1	312	2,7
FK2	304	2,8
FK3	325	2,9
FK4	304	2,8
FK5	302	2,7
FK6	299	2,9
FV1	254	3,3
FV2	240	3,4
FV3	282	3,3
FV4	231	3,4
FV5	232	3,6
FV6	310	4,5
FV7	301	4,2

- 5 De los resultados es claramente evidente que los materiales no tejidos de fibra fabricados con las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención presentan una resistencia a la rotura transversal mejorada a temperatura ambiente y/o un alargamiento más bajo a 180 °C.

REIVINDICACIONES

1. Composición de aglutinante acuosa que contiene
 - 5 a) al menos un polímero P, constituido por

$\geq 0,1$ y $\leq 2,5$ % en peso	al menos de un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido (monómero A)
≥ 0 y $\leq 4,0$ % en peso	al menos de un nitrilo o dinitrilo de ácido carboxílico etilénicamente insaturado (monómero B)
≥ 0 y $\leq 2,0$ % en peso	al menos de un monómero de acción reticuladora con al menos dos grupos etilénicamente insaturados no conjugados (monómero C)
≥ 0 y ≤ 10 % en peso	al menos de una amida de ácido mono- o dicarboxílico C ₃ a C ₆ α,β -monoetilénicamente insaturado (monómero D)
≥ 25 y $\leq 69,9$ % en peso	al menos de un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea ≤ 30 °C y que se diferencia de los monómeros A a D (monómero E), y
≥ 30 y ≤ 70 % en peso	al menos de un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea ≥ 50 °C y que se diferencia de los monómeros A a D (monómero F),

en forma polimerizada, sumándose las cantidades de los monómeros A a F hasta obtener el 100 % en peso, y
 - 20 b) al menos un compuesto de sacárido S, estando dimensionada su cantidad de modo que asciende a ≥ 10 y ≤ 400 partes en peso por 100 partes en peso de polímero P, usándose el polímero P en forma de una dispersión de polímero acuosa, y añadiéndose la cantidad total de los compuestos de sacárido S tras finalizar la polimerización en emulsión de la dispersión acuosa del polímero P.
2. Composición de aglutinante acuosa según la reivindicación 1, en donde el al menos un monómero E se selecciona del grupo que comprende compuestos de dieno C₄ a C₉ alifáticos conjugados, ésteres de alcohol vinílico y un ácido monocarboxílico C₁ a C₁₀, acrilato de alquilo C₁ a C₁₀, metacrilato de alquilo C₅ a C₁₀, acrilato y metacrilato de cicloalquilo C₅ a C₁₀, maleinato de dialquilo C₁ a C₁₀ y/o fumarato de dialquilo C₁ a C₁₀ y el al menos un monómero F se selecciona del grupo que comprende monómero aromático de vinilo y/o metacrilato de alquilo C₁ a C₄.
- 25 3. Composición de aglutinante acuosa según las reivindicaciones 1 o 2, en donde el polímero P contiene $\geq 0,1$ y $\leq 1,5$ % en peso al menos de un monómero C en forma polimerizada.
- 30 4. Composición de aglutinante acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde las partículas de polímero de la dispersión de polímero acuosa presentan un diámetro de partícula promediado en número ≥ 50 y ≤ 400 nm.
5. Composición de aglutinante acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el polímero P está constituido por

$\geq 0,5$ y $\leq 2,0$ % en peso	al menos de un monómero A
$\geq 0,1$ y $\leq 1,5$ % en peso	al menos de un monómero C
≥ 0 y $\leq 4,0$ % en peso	al menos de un monómero D
≥ 30 y ≤ 60 % en peso	al menos de un monómero E y
≥ 40 y ≤ 70 % en peso	al menos de un monómero F.
- 35 6. Composición de aglutinante acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el polímero P está constituido por

$\geq 1,0$ y $\leq 2,0$ % en peso	de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido itacónico
$\geq 0,3$ y $\leq 1,2$ % en peso	de diacrilato de 1,4-butilenglicol, metacrilato de alilo y/o divinilbenceno
≥ 0 y $\leq 4,0$ % en peso	de acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida y/o N-metilolmetacrilamida
≥ 30 y ≤ 50 % en peso	de acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-butilo, 1,4-butadieno y/o acrilato de etilo, y
≥ 40 y ≤ 60 % en peso	de metacrilato de metilo, estireno y/o metacrilato de terc-butilo.
- 45 7. Composición de aglutinante acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el tipo y la cantidad de los monómeros A, B, D, E y F se seleccionan de modo que un polímero preparado a partir de los mismos presente una temperatura de transición vítrea ≥ 5 y ≤ 35 °C.
- 50 8. Composición de aglutinante acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde como al menos un compuesto de sacárido S se usa almidón, celulosa, goma guar, goma xantana, alginato, pectina, quitosano, goma arábica y/o goma gellan.
- 55 9. Composición de aglutinante acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde como compuesto de sacárido S se usa almidón, un derivado de almidón y/o sus productos de sustitución.

10. Composición de aglutinante acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el compuesto de sacárido S presenta un peso molecular promediado en peso ≥ 5000 y ≤ 25000 g/mol.
11. Composición de aglutinante acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde se usan ≥ 10 y ≤ 70 partes en peso de compuesto de sacárido S por 100 partes en peso de polímero P.
- 5 12. Composición de aglutinante acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 11, que contiene $\leq 1\%$ en peso de un compuesto de poliol con un peso molecular ≤ 200 g/mol con al menos 2 grupos hidroxilo, con respecto a la suma de las cantidades totales de polímero P y compuesto de sacárido S.
- 10 13. Uso de una composición de aglutinante acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 como aglutinante para sustratos granulares y/o en forma de fibra así como revestimientos no cementosos, masas obturadoras y adhesivos.
- 15 14. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado a partir de sustratos granulares y/o en forma de fibra, **caracterizado porque** una composición de aglutinante acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 se aplica sobre el sustrato granular y/o en forma de fibra, eventualmente el sustrato granular y/o en forma de fibra así tratado se conforma y a continuación el sustrato granular y/o en forma de fibra así obtenido se somete a una etapa de tratamiento térmico a una temperatura ≥ 110 °C.
- 20 15. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado porque** la cantidad de composición de aglutinante acuoso se selecciona de modo que por 100 g de sustrato granular y/o en forma de fibra se aplican ≥ 1 y ≤ 100 g de aglutinante (que corresponde a la suma de las cantidades totales de polímero P y de compuesto de polisacárido S).
16. Cuerpo moldeado que puede obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 14 o 15.
17. Uso de cuerpos moldeados de acuerdo con la reivindicación 16 para la fabricación de telas de cubierta bituminadas.