



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

1 Número de publicación: $2\ 137\ 778$

(51) Int. Cl.:

CO8L 57/00 (2006.01)

COSF 8/30 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

B27N 1/02 (2006.01)

B05D 1/00 (2006.01)

(12)	,
(12)	TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
(12)	
()	

T5

- 96 Número de solicitud europea: 97905047 .3
- 96 Fecha de presentación : **19.02.1997**
- 97 Número de publicación de la solicitud: 0882093 97 Fecha de publicación de la solicitud: 09.12.1998
- (54) Título: Agentes aglutinantes exentos de formaldehído para cuerpos moldeados.
- (30) Prioridad: **21.02.1996 DE 196 06 393**

73 Titular/es: **BASF SE** 67056 Ludwigshafen, DE

- (45) Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: 16.12.1999
- (2) Inventor/es: **Reck, Bernd**; Wistuba, Eckehardt; Beckerle, Wilhelm, Friedrich; Kistenmacher, Axel; Rupaner, Robert y Hummerich, Rainer
- 45) Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: 01.12.2008
- (45) Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: 01.12.2008
- (74) Agente: Carvajal y Urquijo, Isabel

DESCRIPCIÓN

Agentes aglutinantes exentos de formaldehído para cuerpos moldeados.

La invención se refiere al empleo de agentes aglutinantes exentos de formaldehído destinados a la fabricación de cuerpos moldeados y de tableros a partir de materiales finamente divididos, nativos, por ejemplo virutas de madera, fibras de madera, fibras de sisal, fibras de yute, fibras de lino o recortes de corcho.

Para la fabricación de cuerpos moldeados, por ejemplo tableros, a partir de tales materias primas renovables se emplean, muchas veces, resinas de condensación de formaldehído como agentes aglutinantes. El inconveniente de estos agentes aglutinantes reside en la emisión de formaldehído tanto durante la fabricación de los tableros y de los cuerpos moldeados así como, también, durante su utilización ulterior.

Se conocen por la publicación EP 445 578 cuerpos moldeados constituidos por materiales finamente divididos (entre otros también fibras de madera), en los cuales se emplean, a título de agentes aglutinantes, productos de condensación constituidos por una mezcla que contiene, al menos, un ácido policarboxílico de elevado peso molecular y, al menos, una amina polivalente, una alcanolamina o un alcohol polivalente. Se describen como ácidos policarboxílicos de elevado peso molecular los ácidos poliacrílicos, los ácidos poli(metilmetacrilato-co-n-butilacrilato-co-metacrílico) y los ácidos poli(metilmetacrilato-co-metacrílico). Como alcoholes o bien alcanolaminas polivalentes se emplean el 2-hidroximetilbutanodiol-1,4-trimetilolpropano, la glicerina, el poli(metilmetacrilatoco-hidroxipropilacrilato), la dietanolamina y la trietanolamina. Se ha citado el ácido maleico a título de un posible comonómero para la obtención de los ácidos policarboxílicos de elevado peso molecular, sin embargo no se ha citado el empleo de copolímeros que contengan ácido maleico. De manera preferente se utilizan ácidos carboxílicos α , β -insaturados. Se ha citado ciertamente en un ejemplo el empleo de la trietanolamina a título de reticulante pero, únicamente, en combinación con una dispersión acuosa, que se obtiene por medio de una polimerización en emulsión, de un copolímero constituido por el metacrilato de metilo y por el ácido metacrílico.

Sin embargo, dejan mucho que desear las resistencias al agua de los cuerpos moldeados constituidos por fibras de madera, que han sido descritos en la publicación EP 445 578.

Se conocen por la publicación EP 583 086 agentes aglutinantes acuosos, exentos de formaldehído, para la fabricación de velos de fibra de vidrio, resistentes al agua, mecánicamente estables. Los agentes aglutinantes contienen ácidos policarboxílicos, polioles y un acelerador de la reacción que contiene fósforo. No ha sido citado el empleo del agente aglutinante para el aglutinamiento de materiales nativos, finamente divididos.

La publicación EP 651 088 se refiere al reforzamiento de substratos de celulosa, especialmente de velos de fibras, con composiciones acuosas constituidas por ácidos policarboxílicos, por polioles y por aceleradores que contienen fósforo. Los agentes aglutinantes contienen necesariamente compuestos fosforados tal como, por ejemplo, el monohidrato del hipofosfito de sodio, como aceleradores de la reacción.

Se ha citado como un posible empleo la fabricación de cuerpos moldeados, especialmente de tableros aglomerados; sin embargo no ha sido divulgado el empleo de los copolímeros, que contienen ácido maleico o bien anhídrido del ácido maleico, junto con alcanolaminas, para esta finalidad.

La tarea de la presente invención consistía en proporcionar agentes aglutinantes, exentos de formaldehído, para la fabricación de tableros y de cuerpos moldeados a partir de materiales nativos finamente divididos, que presentasen una elevada reactividad.

Los cuerpos moldeados y los tableros, fabricados con los mismos, deben presentar buenas propiedades mecánicas, especialmente deben presentar una baja tendencia al hinchamiento con agua.

Por lo tanto, se ha encontrado el empleo de un agente aglutinante acuoso, exento de formaldehído, que contiene

- A) un polímero, obtenido mediante polimerización por medio de radicales, que está constituido entre un 5 y un 100% por un anhídrido de ácido etilénicamente insaturado o por un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, cuyos grupos de ácido carboxílico pueden formar un grupo anhídrido, y
- B) una alcanolamina con, al menos, dos grupos hidroxilo, caracterizado porque el agente aglutinante tiene un contenido en gel mayor que el 50% en peso tras secado (a 50°C, duración 72 horas) para formar una película con un espesor comprendido entre 0,3 y 1 mm y a continuación endurecimiento durante 15 minutos a 130°C al aire y el agente aglutinante contiene una proporción menor que un 1,5% en peso (referido a A) + B)) de un acelerador de la reacción que contiene fósforo,

como agente aglutinante para materias primas renovables en forma de fibras, de trozos o de virutas, para la fabricación de cuerpos moldeados.

De la misma manera, se han encontrado cuerpos moldeados, que pueden ser obtenidos mediante el empleo precedente.

2

30

15

40

55

El agente aglutinante acuoso contiene un polímero A), que está constituido entre un 5 y un 100% en peso, de manera preferente entre un 5 y un 50% en peso, de manera especialmente preferente entre un 10 y un 40% en peso por un ahídrido de ácido etilénicamente insaturado o por un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, cuyos grupos de ácido carboxílico pueden formar un grupo anhídrido (denominado a continuación monómero a)).

5

Como anhídridos de ácido son preferentes los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos. Los ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, adecuados, son en general aquellos con grupos de ácidos carboxílicos sobre átomos de carbono contiguos. Los grupos de ácidos carboxílicos pueden presentarse, de la misma manera, en forma de sus sales.

1(

A título de monómeros a) serán preferentes el ácido maleico, el anhídrido del ácido maleico, el ácido itacónico, el ácido narbornenodicarboxílico, el ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico, el anhídrido del ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico, sus sales alcalinas y de amonio o mezclas de los mismos. Son especialmente preferentes el ácido maleico y el anhídrido del ácido maleico.

15

20

El polímero puede contener, además de los monómeros a), también los monómeros b).

Como monómeros b) pueden emplearse, por ejemplo:

Los ácidos monocarboxílicos con 3 hasta 10 átomos de carbono monoetilénicamente insaturados, (monómeros b₁), tales como por ejemplo el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido etilacrílico, el ácido alilacético, el ácido crotónico, el ácido vinilacético, los semiésteres del ácido maleico tal como el éster de monometilo del ácido maleico, sus mezclas o bien sus sales alcalinas o de amonio.

25

Las 1-olefinas lineales, las 1-olefinas de cadena ramificada o las olefinas cíclicas (monómeros b_2), tales como por ejemplo el eteno, el propeno, el buteno, isobuteno, el penteno, el ciclopenteno, el hexeno, el ciclohexeno, el octeno, el 2,4,4-trimetil-1-penteno, en caso dado en mezcla con el 2,4,4-trimetil-2-penteno, las olefinas con 8 hasta 10 átomos de carbono, el 1-dodeceno, las olefinas con 12 hasta 14 átomos de carbono, el octadeceno, el 1-eicoseno (con 20 átomos de carbono), las olefinas con 20 hasta 24 átomos de carbono; las oligoolefinas preparadas mediante catálisis con metalocenos, con el doble enlace situado en el extremo de la cadena, tales como por ejemplo el oligopropeno, el oligohexeno y el oligooctadeceno; las olefinas preparadas mediante polimerización catiónica con proporciones elevadas en α -olefinas, tal como por ejemplo el poliisobuteno.

35

Los viniléteres y los alilalquiléteres con 1 hasta 40 átomos de carbono en el resto alquilo, pudiendo portar el resto alquilo además otros substituyentes tales como un grupo hidroxilo, un grupo amino o un grupo dialquilamino o uno o varios grupos de alcoxilato (monómeros b₃), tales como por ejemplo el metilviniléter, el etilviniléter, el propilviniléter, el isobutilviniléter, el 2-etilhexilviniléter, el vinilciclohexiléter, el vinil-4-hidroxibutiléter, el decilviniléter, el dodecilviniléter, el octadecilviniléter, el 2-(dietilamino)etilviniléter, el 2-(di-n-butil-amino)etilviniléter, el metildiglicolviniléter así como los correspondientes aliléteres o bien sus mezclas.

40

Las acrilamidas y las acrilamidas substituidas por alquilo (monómeros b₄), tales como la acrilamida, la metacrilamida, la N-terc.-butilacrilamida, la N-metil(met)acrilamida.

45

Los monómeros que contienen grupos sulfo (monómeros b₅), tales como por ejemplo el ácido alilsulfónico, el ácido metalilsulfónico, el sulfonato de estireno, el ácido vinilsulfónico, el ácido aliloxibencenosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sus correspondientes sales alcalinas o de amonio o bien sus mezclas.

50

Los ésteres de alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono o los ésteres de hidroxialquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono del ácido acrílico, del ácido metacrílico o del ácido maleico o los ésteres de los alcoholes con 1 hasta 18 átomos de carbono alcoxilados con 2 hasta 50 moles de óxido de etileno, de óxido de propileno, de óxido de butileno o mezclas de los mismos, con el ácido acrílico, con el ácido metacrílico o con el ácido maleico (monómeros b₆), tales como por ejemplo el (met)acrilato de metilo, el (met)acrilato de etilo, el (met)acrilato de propilo, el (met)acrilato de isopropilo, el (met)acrilato de butilo, el (met)acrilato de hidroxietilo, el (met)acrilato de hidroxipropilo, el (met)acrilato de butilo, el (met)acrilato de butilo, el (met)acrilato de hidroxietilo, el (met)acrilato de hidroxietilo, el (met)acrilato de metilpoliglicol (11 EO), los ésteres del ácido (met)acrílico de los oxoalcoholes con 13/15 átomos de carbono transformados con 3, con 5, con 7, con 10 o con 30 moles de óxido de etileno, o bien sus mezclas.

60 (

Los (met)acrilatos de alquilaminoalquilo o las alquilaminoalquil(met)acrilamidas o los productos de cuaternización (monómeros b_7), tales como por ejemplo el (met)acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, el (met)acrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, el cloruro del (met)acrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo, la 2-dimetilaminoetil(met)acrilamida, la 3-dimetilaminopropil(met)acrilamida, el cloruro de la 3-trimetilamoniopropil(met)acrilamida.

65

Los ésteres de vinilo y de alilo de los ácidos monocarboxílicos con 1 hasta 30 átomos de carbono (monómeros b₈), tales como por ejemplo el formiato de vinilo, el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el butirato de vinilo, el valerato de vinilo, el hexanoato de vinilo, el nonoato de vinilo, el decanoato de vinilo, el pivalato de vinilo, el palmitato de vinilo, el estearato de vinilo, el laurato de vinilo.

Como otros monómeros b₉ pueden citarse, además:

15

50

60

La N-vinilformamida, la N-vinil-N-metilformamida, el estireno, el α -metilestireno, el 3-metilestireno, el butadieno, la N-vinilpirrolidona, el N-vinilimidazol, el 1-vinil-2-metilimidazol, la 1-vinil-2-metil-imidazolina, la N-vinilcaprolactama, el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, el alcohol aplico, la 2-vinilpiridina, la 4-vinilpiridina, el cloruro de dialildimetilamonio, el cloruro de vinilideno, el cloruro de vinilo, la acroleína, la metacroleína y el vinilcarbazol o bien mezclas de los mismos.

El polímero puede contener, además de los monómeros a), también desde 0 hasta un 95% en peso de monómeros b). De manera preferente, el polímero contiene, además de los monómeros a), también, los monómeros b) en cantidades comprendidas entre un 50 y un 95, de manera especialmente preferente comprendidas entre un 60 y un 90% en peso.

Los monómeros preferentes son el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el eteno, el propeno, el buteno, el isobuteno, el ciclopenteno, el metilviniléter, el etilviniléter, la acrilamida, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el acetato de vinilo, el estireno, el butadieno, el acrilonitrilo o bien mezclas de los mismos.

Son especialmente preferentes el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el eteno, la acrilamida, el estireno y el acrilonitrilo o bien mezclas de los mismos.

Son muy especialmente preferentes el ácido acrílico, el ácido metacrílico y la acrilamida o bien mezclas de los mismos.

Los polímeros pueden prepararse según procedimientos de polimerización usuales, por ejemplo mediante polimerización en substancia, en emulsión, en suspensión, en dispersión, por precipitación y en solución. En el caso de los procedimientos de polimerización citados se trabaja, de manera preferente, bajo exclusión del oxígeno, preferentemente en una corriente de nitrógeno. Se emplearán para todos los métodos de polimerización los aparatos usuales, por ejemplo cubas con agitación, cascadas de cubas con agitación, autoclaves, reactores tubulares y amasadores. De manera preferente, se trabaja según el método de la polimerización en solución, en emulsión, por precipitación o en suspensión. Son especialmente preferentes los métodos de la polimerización en solución y en emulsión. La polimerización puede llevarse a cabo en disolventes o en diluyentes tales como, por ejemplo, el tolueno, el o-xileno, el p-xileno, el cumol, el clorobenceno, el etilbenceno, las mezclas industriales de hidrocarburos alquilaromáticos, el ciclohexano, las mezclas industriales de hidrocarburos alifáticos, la acetona, la ciclohexanona, el tetrahidrofurano, el dioxano, los glicoles y los derivados de glicol, los polialquilenglicoles y sus derivados, el dietiléter, el terc.-butilmetiléter, el éster de metilo del ácido acético, el isopropanol, el etanol, el agua o mezclas tales como por ejemplo las mezclas formadas por isopropanol/agua. De manera preferente se emplea como disolvente o como diluyente el agua, en caso dado con proporciones de hasta 60% en peso, inclusive, de alcoholes o de glicoles. De manera especialmente preferente se emplea el agua.

La polimerización puede llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre 20 y 300, de manera preferente comprendidas entre 60 y 200°C. Según la elección de las condiciones para la polimerización, pueden establecerse pesos moleculares promedio en peso, por ejemplo comprendidos entre 800 y 5.000.000, de manera especial comprendidos entre 1.000 y 1.000.000. De manera preferente, los pesos moleculares, promedios en peso, M_W se encuentran en el intervalo comprendido entre 2.000 y 400.000. El M_W se determina mediante cromatografía de permeación de gel.

La polimerización se lleva a cabo, de manera preferente, en presencia de compuestos formadores de radicales. Se requiere hasta un 30% en peso inclusive, preferentemente entre un 0,05 y un 15, de manera especialmente preferente entre un 0,2 y un 8% en peso de estos compuestos, con relación a los monómeros, empleados en la polimerización. En el caso de sistemas iniciadores policomponentes (por ejemplo sistemas iniciadores Redox) las indicaciones en peso precedentes se refieren a la suma de los componentes.

Los iniciadores para la polimerización, adecuados, son, por ejemplo, los peróxidos, los hidroperóxidos, los peroxidisulfatos, los percarbonatos, los peroxiésteres, el peróxido de hidrógeno y los compuestos azoicos. Ejemplos de iniciadores, que pueden ser solubles en agua o también insolubles en agua, son el peróxido de hidrógeno, el peróxido de dibenzoilo, el peroxidicarbonato de diciclohexilo, el peróxido de dilauroilo, el peróxido de metiletilectona, el peróxido de di-terc.-butilo, el peróxido de acetilacetona, el hidroperóxido de terc.-butilo, el perporenta de terc.-butilo, el perpivalato de terc.-butilo, el perporenta de terc.-butilo, el perporenta de terc.-butilo, el peroxidisulfato de litio, de sodio, de potasio y de amonio, el azodiisobutironitrilo, el dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), el 2-(carbamoilazo) isobutironitrilo y el ácido 4,4-azobis(4-cianovaleriánico).

Los iniciadores pueden emplearse solos o en mezcla entre sí, por ejemplo mezclas formadas por peróxido de hidrógeno y por peroxidisulfato de sodio. Para la polimerización en medio acuoso se emplean de manera preferente iniciadores solubles en agua.

De la misma manera pueden emplearse como iniciadores de la polimerización los sistemas iniciadores Redox conocidos. Tales sistemas iniciadores Redox contienen, al menos, un compuesto que contiene peróxido en combinación con un coiniciador Redox, por ejemplo compuestos del azufre de acción reductora, por ejemplo los bisulfitos, los sulfitos, los tiosulfatos, los ditionitos y los tetrationatos de los metales alcalinos y de los compuestos de amonio. De este

modo, pueden emplearse combinaciones de peroxodisulfatos con hidrógenosulfitos de metales alcalinos o de amonio, por ejemplo el peroxidisulfato de amonio y el disulfito de amonio. La cantidad del compuesto que contiene peróxido con respecto al coiniciador Redox se encuentra comprendida en la proporción de 30:1 hasta 0,05:1.

En combinación con los iniciadores o bien con los sistemas iniciadores Redox pueden emplearse, adicionalmente, catalizadores de metales de transición, por ejemplo sales del hierro, del cobalto, del níquel, del cobre, del vanadio y del manganeso. Las sales adecuadas son, por ejemplo, el sulfato ferroso-II, el cloruro de cobalto-II, el sulfato de níquel-II, el cloruro cuproso-I. La sal del metal de transición, de acción reductora, se emplea en una concentración comprendida entre 0,1 ppm y 1.000 ppm con relación a los monómeros. De este modo pueden emplearse combinaciones de peróxido de hidrógeno con sales ferrosas-II, tal como por ejemplo desde un 0,5 hasta un 30% de peróxido de hidrógeno y desde 0,1 hasta 500 ppm de sal de Mohr.

De la misma manera, pueden emplearse de manera concomitante coiniciadores Redox y/o catalizadores de metales de transición en el caso de la polimerización en disolventes orgánicos, en combinación con los iniciadores que han sido citados precedentemente, por ejemplo la benzoína, la dimetilanilina, el ácido ascórbico así como complejos de los metales pesados solubles orgánicamente, tales coma por ejemplo el cobre, el cobalto, el hierro, el manganeso, el níquel y el cromo. Las cantidades empleadas de manera usual de coiniciadores Redox o bien de catalizadores de metales de transición se encuentran comprendidas, de manera usual, entre aproximadamente 0,1 y 1.000 ppm, referido a la cantidad total de los monómeros.

15

20

En el caso en que se inicie la polimerización de la mezcla de la reacción en el límite inferior del intervalo de temperaturas, que entra en consideración para la polimerización, y se concluya la polimerización, a continuación, a una temperatura más elevada, será conveniente emplear, al menos, dos iniciadores diferentes, que se descompongan a temperaturas diferentes de tal manera, que en cada intervalo de temperatura esté disponible una concentración suficiente de radicales.

Con el fin de preparar polímeros con un bajo peso molecular medio, es conveniente, con frecuencia, llevar a cabo la copolimerización en presencia de reguladores. A este respecto, pueden emplearse los reguladores usuales, tales como, por ejemplo, los compuestos orgánicos, que contengan grupos SH, tales como el 2-mercaptoetanol, el 2-mercaptopropanol, el ácido mercaptoacético, el terc.-butilmercaptano, el n-octilmercaptano, el n-dodecilmercaptano y el terc.-dodecilmercaptano, los aldehídos con 1 hasta 4 átomos de carbono, tales como el formaldehído, el acetaldehído, el propionaldehído, las sales de hidroxilamonio tal como el sulfato de hidroxilamonio, el ácido fórmico, el bisulfito de sodio o el isopropanol. Los reguladores de la polimerización se emplean, en general, en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 10% en peso, referido a los monómeros. De la misma manera, puede ejercerse un influjo sobre el peso molecular medio mediante la elección del disolvente adecuado. De esta manera, la polimerización en presencia de diluyentes con átomos de H de tipo bencílico, conduce a una reducción del peso molecular medio debido a la transferencia de las cadenas.

Con el fin de preparar copolímeros de elevado peso molecular es conveniente, de manera frecuente, trabajar a la hora de la polimerización en presencia de reticulantes. Tales reticulantes son compuestos con dos o varios grupos etilénicamente insaturados, tales como, por ejemplo, los diacrilatos o los dimetacrilatos de alcoholes saturados, al meno divalentes, tales como por ejemplo el diacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de etilenglicol, el diacrilato de 1,2-propilenglicol, el dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, el 1,4-diacrilato de butanodiol, el 1,4-dimetacrilato de butanodiol, el diacrilato de hexanodiol, el dimetacrilato de hexanodiol, el diacrilato de neopentilglicol, el dimetacrilato de neopentilglicol, el diacrilato de 3-metilpentanodiol y el dimetacrilato de 3-metilpentanodiol. De la misma manera pueden emplearse como reticulantes los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico de alcoholes con más de 2 grupos OH, por ejemplo el triacrilato de trimetilolpropano o el trimetacrilato de trimetilolpropano. Otra clase de reticulantes está constituida por los diacrilatos o los dimetacrilatos de los polietilenglicoles o de los polipropilenglicoles con pesos moleculares respectivamente comprendidos entre 200 y 9.000. Los polietilenglicoles o bien los polipropilenglicoles, que se utilizan para la obtención de los diacrilatos o de los dimetacrilatos tienen, de manera preferente, un peso molecular respectivamente comprendido entre 400 y 2.000. Además de los homopolímeros del óxido de etileno o bien del óxido de propileno pueden emplearse, también, copolímeros bloque constituidos por óxido de etileno y por óxido de propileno o copolímeros constituidos por óxido de etileno y óxido de propileno, que contengan distribuidas de manera estadística las unidades de óxido de etileno y de óxido de propileno. De la misma manera, son adecuados los oligómeros del óxido de etileno o bien del óxido de propileno para la obtención de los reticulantes, por ejemplo el diacrilato de dietilenglicol, el dimetacrilato de dietilenglicol, el diacrilato de trietilenglicol, el dimetacrilato de trietilenglicol, el diacrilato de tetraetilenglicol y/o el dimetacrilato de tetraetilenglicol.

De igual modo, son adecuados a título de reticulantes el acrilato de vinilo, el metacrilato de vinilo, el itaconato de vinilo, el éster de divinilo del ácido adípico, el butanodioldiviniléter, el trimetilolpropanotriviniléter, el acrilato de alilo, el metacrilato de alilo, el pentaeritritatrialiléter, la trialilsacarosa, la pentaalilsacarosa, la pentaalilsucrosa, la metilenbis(met)acrilamida, la diviniletilenurea, la divinilpropilenurea, el divinilbenceno, el divinildioxano, el cianurato de trialilo, el tetraarilsilano, el tetravinilsilano y el bisacrilsiloxano o el poliacrilsiloxano (por ejemplo Tegomere[®] de la firma Th. Goldschmidt AG). Los reticulantes se emplean, de manera preferente, en cantidades comprendidas entre 10 ppm y un 5% en peso, referido a los monómeros que deben ser polimerizados.

Cuando se trabaje según el método de la polimerización en emulsión, por precipitación, en suspensión o en dispersión, podrá ser ventajoso estabilizar las gotículas de polímero o bien las partículas de polímero con ayuda de productos

auxiliares tensioactivos. Con esta finalidad se emplean, de manera típica, emulsionantes o coloides protectores. Entran en consideración los emulsionantes amónicos, no fónicos, catiónicos y anfóteros. Los emulsionantes amónicos son, por ejemplo, los ácidos alquilbencenosulfónicos, los ácidos grasos sulfonados, los sulfosuccinatos, los sulfatos de alcoholes grasos, los sulfatos de alquilfenol y los étersulfatos de los alcoholes grasos. Como emulsionantes no fónicos pueden emplearse, por ejemplo, los alquilfenoletoxilatos, los etoxilatos de alcoholes primarios, los etoxilatos de los ácidos grasos, los etoxilatos de las alcanolamidas, los etoxilatos de las minas grasas, los copolímeros bloque de EO/PO y los alquilpoliglucósidos. Como emulsionantes catiónicos o bien anfóteros se emplean, por ejemplo: los aminoalcoxilatos cuaternizados, las alquilbetaínas, las alquilamidobetaínas y las sulfobetaínas.

Los coloides protectores típicos son, por ejemplo, los copolímeros, tales como los que se han descrito, por ejemplo en la publicación DE 2 501 123, que contengan derivados de la celulosa, polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros constituidos por etilenglicol y por propilenglicol, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, poliviniléter, almidones y derivados de los almidones, dextrano, polivinilpirrolidona, polivinilpiridina, polietilenimina, polivinilmidazol, polivinilsuccinimida, polivinil-2-metilsuccinimida, polivinil-1,3-oxazolidona-2, polivinil-2-metilimidazolina y ácido maleico o bien anhídrido del ácido maleico.

Los emulsionantes o los coloides protectores se emplearán, de manera usual, en concentraciones comprendidas entre un 0,05 y un 20% en peso, referido a los monómeros.

Cuando se lleve a cabo la polimerización en solución o dilución acuosa, podrán neutralizarse total o parcialmente por medio de bases los monómeros como paso previo a la polimerización o durante la polimerización. Como bases entran en consideración, por ejemplo, los compuestos alcalinos o alcalinotérreos tales como el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de calcio, el óxido de magnesio, el carbonato de sodio; el amoníaco; las aminas primarias, secundarias o terciarias tales como la etilamina, la propilamina, la monoisopropilamina, la monobutilamina, la hexilamina, la etanolamina, la dimetilamina, la dietilamina, la di-n-propilamina, la tributilamina, la trietanolamina, la dimetoxietilamina, la 2-etoxietilamina, la 3-etoxipropilamina, la dimetiletanolamina, la diisopropanolamina o la morfolina.

De la misma manera, pueden emplearse para la neutralización también aminas polibásicas, tales como por ejemplo la etilendiamina, la 2-dietilaminetilamina, el 2,3-diaminopropano, la 1,2-propilendiamina, la dimetilaminopropilamina, la neopentanodiamina, la hexametilendiamina, la 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, la polietilenimina o la polivinilamina.

De manera preferente se emplearán para la neutralización, parcial o total, de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, antes o durante la polimerización, el amoníaco, la trietanolamina y la dietanolamina.

De manera especialmente preferente, los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados no serán neutralizados antes ni durante la polimerización. De manera preferente, tampoco se aportarán a la polimerización agentes de neutralización, independientemente de la alcanolamina B). La realización de la polimerización puede llevarse a cabo según una pluralidad de variantes, de manera continua o de manera discontinua. De manera usual, se dispone de antemano una parte de los monómeros, en caso dado en un diluyente o disolvente adecuado y, en caso dado, se lleva a cabo una inertización previa en presencia de un emulsionante, de un coloide protector o de otros productos auxiliares y se aumenta la temperatura hasta alcanzar la temperatura deseada para la polimerización. Desde luego puede disponerse de antemano, también, únicamente un diluyente adecuado. El iniciador por medio de radicales, otros monómeros y otros productos auxiliares, tales como por ejemplo los reguladores o los reticulantes pueden dosificarse, en el transcurso de un período de tiempo definido, en caso dado, respectivamente, en un diluyente. Los tiempos necesarios para la aportación pueden elegirse de modo que sean diferentes entre sí. A título de ejemplo puede elegirse para la aportación del iniciador un período de tiempo mayor que para la aportación de los monómeros.

Cuando el polímero se obtenga según el procedimiento de una polimerización en solución, en agua, no se necesitará, usualmente, una separación del disolvente. Sin embargo, cuando exista el deseo de aislar el polímero, podrá llevarse a cabo, por ejemplo, un secado por pulverización.

Cuando se prepare el polímero según el método de una polimerización en solución, por precipitación o- en sus-5 pensión en un disolvente o en una mezcla de disolventes, volátiles al vapor de agua, podrá separarse el disolvente haciéndose pasar una corriente de vapor de agua para obtener de este modo una solución o dispersión acuosa. El polímero puede separarse también del diluyente orgánico mediante un proceso de secado.

De manera preferente, los polímeros A) se presentan en forma de una dispersión o solución acuosa con contenidos en materia sólida comprendidos, preferentemente, entre un 10 y un 80% en peso, de manera especial comprendidos entre un 40 y un 65% en peso.

El polímero A) puede obtenerse también mediante injerto del ácido maleico o bien del anhídrido del ácido maleico o bien de una mezcla de monómeros, que contenga ácido maleico o anhídrido de ácido maleico, sobre una base para el injerto. Las bases para el injerto adecuadas son, por ejemplo, los monosacáridos, los oligosacáridos, los polisacáridos modificados y los alquilpoliglicoléteres. Tales polímeros de injerto han sido descritos, por ejemplo, en las publicaciones DE 4 003 172 y EP 116 930.

Como componente B) se emplean las alcanolaminas con, al menos, dos grupos OH. Son preferentes las alcanolaminas de la fórmula

R¹—N—R³

en la que R¹ significa un átomo de H, un grupo alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono y R² y R³ significan un grupo hidroxialquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono.

De manera especialmente preferente, R² y R³ significan, de manera independiente entre sí, un grupo hidroxialquilo con 2 hasta 5 átomos de carbonó y R¹ significa un átomo de H, un grupo alquilo con 1 hasta 5 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo con 2 hasta 5 átomos de carbono.

Como compuestos de la fórmula I pueden citarse, por ejemplo, la dietanolamina, la trietanolamina, la diisopropanolamina, la triisopropanolamina, la metildietanolamina, la butildietanolamina y la metildiisopropanolamina. La trietanolamina es especialmente preferente.

15

20

35

50

Para la obtención de los agentes aglutinautes exantus de folinaldehído, se emplean el polímero A) y la alcanolamina B) preferentemente en una proporción mutua tal, que la relación entre los grupos carboxilo del componente A) y los grupos hidroxilo del componente B) se encuentre entre 20:1 y 1:1, de manera preferente entre 8:1 y 5:1 y, de manera especialmente preferente, entre 5:1 y 1,7:1 (en este caso se cuentan los grupos anhídrido como 2 grupos carboxilo).

La obtención de los agentes aglutinantes acuosos, exentos de formaldehído, se lleva a cabo, por ejemplo, mediante simple aportación de la alcanolamina a la dispersión o a la solución acuosa de los polímeros A).

Los agentes aglutinantes contienen una proporción menor que un 1,5% en peso, de manera especial menor que un 1,0% en peso, de manera especialmente preferente, menor que un 0,5% en peso y, de forma muy especialmente preferente, menor que un 0,3% en peso, en particular menor que un 0,1% en peso, referido a la suma formada por A) + B), de un acelerador de la reacción que contenga fósforo. Los aceleradores de la reacción, que contienen fósforo, han sido citados en las publicaciones US 651 088 y US 583 086. En este caso se trata, de manera especial, de hipofosfitos, fosfatos, polifosfatos, dihidrógenofosfatos de metales alcalinos, del ácido polifosfórico, del ácido hipofosfórico, del ácido fosfórico, de los ácidos alquilfosfinicos o de los oligómeros o bien de los polímeros de estas sales y de estos ácidos.

De manera preferente, los agentes aglutinantes no contienen aceleradores de la reacción, que contengan fósforo, o bien no contienen cantidades activad para la aceleración de la reacción, de un compuesto que contenga fósforo. Los agentes aglutinantes, de conformidad con la invención, pueden contener un catalizador para la esterificación, tal como, por ejemplo, el ácido sulfúrico o el ácido p-toluenosulfónico de los titanato o de los circonatos. Los agentes aglutinantes, de conformidad con la invención, pueden encontrar aplicación como agentes de impregnación o como agentes de recubrimiento. Los agentes aglutinantes, de conformidad con la invención, pueden ser el componente único de los agentes de impregnación o de los agentes de recubrimiento. Los agentes de impregnación o los agentes de recubrimiento pueden contener, sin embargo, también otros aditivos para la aplicación prevista en cada casa. A título de ejemplo, entran en consideración los colorantes, los pigmentos, los biocidas, los agentes de hidrofobación, los agentes humectantes, los agentes plastificantes, los agentes espesantes, los mejoradores de la adherencia, los agentes reductores y los catalizadores de transesterificación.

Los agentes aglutinantes, de conformidad con la invención, tienen un contenido en gel, tras secado (a 50°C, duración 72 horas) para dar una película con un espesor comprendido entre 0,3 y 1 mm y a continuación endurecimiento durante 15 minutos a 130°C al aire, por encima del 50% en peso, de manera especialmente preferente por encima del 60% en peso y, de forma muy especialmente preferente, por encima del 70% en peso.

Una vez concluido el endurecimiento se almacenan las películas endurecidas durante 48 horas en agua a 23°C. En este caso permanecen en el agua las partes solubles. La película se seca a continuación a 50°C hasta constancia de peso y se pesan. El peso corresponde al contenido en gel en% en peso, referido al peso antes de la separación de las partes volátiles. Se alcanza la constancia de peso cuando la disminución de peso sea menor que un 0,5, de manera especial menor que un 0,1% en peso durante un período de tiempo de 3 horas.

Los agentes aglutinantes se emplean para la fabricación de cuerpos moldeados constituidos por fibras, por trozos o por virutas y pueden contener otros aditivos, por ejemplo insecticidas, fungicidas o materiales de carga, agentes para la hidrofobación, tales como aceites de silicona, parafinas, ceras, jabones grasos, agentes para la retención del agua, agente humectantes, agentes protectores contra la llama, tales como los boratos y el hidróxido de aluminio. Los trozos, las virutas o las fibras pueden estar constituidos por aquellas que procedan de materias primas renovables o pueden estar constituidos por fibras sintéticas o naturales, por ejemplo procedentes de recortes de prendas de vestir. Como materias primas renovables pueden citarse, de manera especial, el sisal, yute, el lino, las fibras de coco, las fibras de platanera, el cáñamo y el corcho. Son especialmente preferentes las fibras de madera o las virutas de madera.

Los cuerpos moldeados tienen, de manera preferente, una densidad comprendida entre 0,4 y 1,0 g/cm³ a 23°C.

Como cuerpos moldeados entran en consideración los tableros. El espesor de los tableros supone, en general, al menos 1 mm, de manera preferente al menos 2 mm. También entran en consideración piezas para el automóvil, por ejemplo revestimientos internos para puertas, tableros de mandos, bandejas traseras.

La cantidad en peso del agente aglutinante empleado se encuentra comprendida, en general, entre un 0,5 y un 40% en peso, de manera preferente entre un 1 y un 15% en peso (agente aglutinante sólido, calculado como suma de A) + B)), referido a las fibras, a los trozos y a las virutas.

Las fibras, los trozos o las virutas pueden recubrirse directamente con el agente aglutinante o pueden mezclarse con el agente aglutinante acuoso. La viscosidad del agente aglutinante acuoso se ajustará de manera preferente (de manera especial en el caso de la fabricación de cuerpos moldeados a partir de fibras de madera o de virutas de madera) entre 10 y 10.000, de manera especialmente preferente entre 50 y 1.500 y, de manera muy especialmente preferente, entre 100 y 1.000 mPa·s (DIN 53019, viscosímetro de rotación a 41 seg⁻¹).

La mezcla formada por las fibras, los trozos y las virutas y por el agente aglutinante puede someterse a un secado previo por ejemplo a temperaturas comprendidas entre 10 y 150°C y, a continuación, puede prensarse para dar los cuerpos moldeados, por ejemplo a temperaturas comprendidas entre 50 y 300°C, de manera preferente comprendidas entre 100 y 250°C y, de forma especialmente preferentemente, comprendidas entre 140 y 225°C y a presiones comprendidas en general, entre 2 y 1.000 bares, de manera preferente comprendidas entre 10 y 750 bares, de manera especialmente preferente comprendidas entre 50 y 500 bares.

Los agentes aglutinantes son adecuados, de manera especial, para la fabricación de materiales de madera tales como tableros aglomerados de madera y tableros de fibras de madera (véase la publicación Ullmanns Encyclopddie der technischen Chemie, 4ª edición 1976, tomo 12, páginas 709-727), que pueden ser fabricadas mediante el encolado de madera desmenuzada tal como por ejemplo virutas de madera y fibras de madera. La resistencia al agua de los materiales de madera puede aumentarse si se aporta al agente aglutinante una dispersión acuosa de parafina, usual en el comercio, u otro agente para el hidrofobado, o bien si se aporta este agente para el hidrofobado a las fibras, a los trozos o a las virutas previamente o a continuación.

La fabricación de los tableros aglomerados es conocida en general y se describe, por ejemplo, en la publicación H.J. Deppe, K. Ernst Taschenbuch der Spanplattentechnik, 2ª edición, Verlag Leinfelden 1982.

De manera preferente, se emplearán virutas, cuyo espesor medio de la viruta se encuentre, en promedio, entre 0,1 y 2 mm, de manera especial entre 0,2 y 0,5 mm, y que contengan una proporción en agua menor que el 6% en peso. El agente aglutinante se aplica de la manera más homogénea posible sobre las virutas de madera, estando comprendida la proporción en peso entre el agente aglutinante: virutas de madera, referido a la materia sólida (calculada como A) + B)), de manera preferente entre 0,02:1 y 0,3:1. Puede conseguirse una distribución homogénea, por ejemplo, si se pulveriza superficialmente sobre las virutas el agente aglutinante en forma finamente dividida.

A continuación, se esparcen las virutas de madera encoladas para formar una capa con una superficie tan homogénea como sea posible, dependiendo el espesor de la capa del espesor deseado para el tablero aglomerado acabado. La capa esparcida se prensa a una temperatura comprendida, por ejemplo, entre 100 y 250°C, de manera preferente comprendida entre 140 y 225°C, mediante la aplicación de presiones comprendidas, de manera usual, entre 10 y 750 bares para formar un tablero con medidas exactas. Los tiempos necesarios para el prensado pueden variar dentro de un amplio intervalo y se encuentran comprendidos, en general, entre 15 segundos y 30 minutos.

Las fibras de madera de calidad adecuada, necesarias para la fabricación de tableros de fibras de madera de densidad media (MDF) a partir de los agentes aglutinantes, pueden fabricarse a partir de trozos de madera exentos de corteza mediante molienda en molinos especiales o los denominados refinadores, a temperaturas de 180°C aproximadamente.

Las fibras de madera se disponen, en general, en un lecho fluidificado con corriente de aire para el encolado y el agente aglutinante se introduce mediante toberas en la corriente de fibras, generada de este modo (procedimiento "Blow-Line"). La proporción entre las fibras de madera y el agente aglutinante, con relación al contenido en materia seca o bien al contenido en materia sólida, se encuentra usualmente entre 40:1 y 3:1, de manera preferente se encuentra entre 20:1 y 4:1. Las fibras encoladas se secan en la corriente de fibras a temperaturas comprendidas, por ejemplo, entre 130 y 180°C, se esparcen para formar un velo de fibras y se prensan a presiones comprendidas entre 20 y 40 bares para formar tableros o cuerpos moldeados.

Las fibras de madera encoladas pueden elaborarse también, como se ha descrito por ejemplo en la publicación DE-OS 2 417 243, para formar una manta de fibras transportable. Este producto semielaborado puede someterse a una elaboración ulterior en una segunda etapa, independiente en el tiempo y en el espacio, para formar tableros o piezas moldeadas, tales como, por ejemplo, revestimientos internos para puertas de vehículos automóviles.

60

Los agentes aglutinantes, de conformidad con la invención, son adecuados, de la misma manera, para la fabricación de tableros de contrachapado y tableros de madera estratificada según los procedimientos de fabricación conocidos en general.

De la misma manera pueden elaborarse otros productos fibrosos naturales tales como el sisal, el yute, el cáñamo, el lino, las fibras de coco, las fibras de platanera y otras fibras naturales con los agentes aglutinantes para formar tableros y cuerpos moldeados. Los productos fibrosos naturales pueden emplearse también en mezcla con fibras de materiales sintéticos, por ejemplo el polipropileno, el polietileno, los poliésteres, las poliamidas o el poliacrilonitrilos. Estas fibras de materiales sintéticos pueden actuar en este caso también como coagentes aglutinantes además de los agentes aglutinantes, de conformidad con la invención. La proporción de las fibras de materiales sintéticos toma en este caso preferentemente un valor menor que un 50% en peso, de manera especial menor que un 30% en peso y de forma muy especialmente preferente menor que un 10% en peso, referido a todas las virutas, los trozos o las fibras. La elaboración de las fibras puede llevarse a cabo según los procedimientos practicados en el caso de los tableros de fibras de madera. Sin embargo pueden impregnarse también con los agentes aglutinantes, de conformidad con la invención, mantas de fibras naturales, previamente moldeadas, en caso dado mediante el aporte de un agente auxiliar de humectación. Las mantas impregnadas se prensan a continuación en estado humedecido con el agente aglutinante o en estado sometido a un secado previo, por ejemplo a temperaturas comprendida entre 100 y 250°C y a presiones comprendidas entre 10 y 100 bares, para proporcionar tableros o cuerpos moldeados.

Los cuerpos moldeados, obtenidos de conformidad con la invención, tienen una baja absorción de agua, un bajo hinchamiento transversal tras almacenamiento en agua, una buena resistencia y están exentos de formaldehído.

0 Ejemplos

15

Abreviaturas

AS = ácido acrílico, MS = ácido maleico.

25 Agente aglutinante A

Se mezclan 200 g de una solución acuosa de un copolímero constituido por 80 AS/20 MS (contenido en materia sólida 44,5%, pH 0.8; M_W 160.000) con 27 g de trietanolamina,

Valor del pH: 3,4

Viscosidad: 9.000 mPa·s (a 250 seg⁻¹, en el dispositivo Contraves Rheomat, sistema de medición DIN108)

Componentes activos: 52,4% en peso (los componentes activos son todos los componentes con excepción del agua).

Proporción en gel

Se vierte una cantidad de la mezcla en un molde de silicona (15 x 7 x 0,5 cm) y se seca a 50°C (72 horas), de tal manera que el espesor de la película formada esté comprendido entre aproximadamente 0,3 y 0,7 mm.

Se endurece aproximadamente 1 g de la película, preparada de este modo, durante 15 minutos a 130°C al aire. La película endurecida se almacena durante 48 horas en agua destilada a 23°C.

Se calcula la proporción en gel a partir del peso de la película almacenada en agua, una vez secada de nuevo hasta constancia de peso, en relación con el peso original de la película. Este contenido en gel asciende en el ejemplo presente al 89%.

Agente aglutinante B

Se mezclan 200 g de una solución acuosa de un copolímero constituido por 80 AS/20 MS (contenido en materia sólida 44,5%, pH 0,8; M_w 160.000), con 18 g de trietanolamina,

Valor del pH: 3,0

Viscosidad: 7.900 mPa·s (a 250 seg⁻¹ en el dispositivo Contraves Rheomat, sistema de medición DIN 108)

Componentes activos: 49% en peso

Proporción en gel: 83%.

Agente aglutinante C

60

Se mezclan 200 g de una solución acuosa de un copolímero constituido por 55 AS/45 MS (contenido en materia sólida 50,0%, pH 0,8; M_w 3.000), con 30 g de trietanolamina,

Valor del pH: 3,4

Viscosidad: 580 mPas

Componentes activos: 58,8% en peso

Proporción en gel: 55%.

5 Agente aglutinante D

Se prepara una mezcla a partir de 8 g de ácido poliacrílico (valor K de la sal de Na en agua a 25°C = 110), 3 g de 2-hidroximetilbutanodiol-1,4 y 40 g de agua,

Valor del pH: 1,9

Viscosidad: 130 mPa·s

Componentes activos: 22% en peso.

15 Agente aglutinante E

Se prepara una solución acuosa al 40% a partir de 100 g de ácido poliacrílico (Mw = 10.000, grado de neutralización 25%, NaOH), 10 g de trietanolamina y 5 g de hipofosfito de sodio.

20 pH: 4,5

Viscosidad: 130 mPas

Componentes activos: 40% en peso

Proporción en gel: 0%.

Agente aglutinante F (corresponde al ejemplo 9 muestra 24 de la publicación EP 651 088)

Se prepara una solución acuosa a partir de 100 g de un copolímero de poli(ácido acrílico/ácido maleico) 55 AS/28 MS, preparado en presencia de un 17% en peso de hipofosfito de Na como propagador de las cadenas (neutralización con NaOH al 25% en moles) y 17 g de trietanolamina,

Valor del pH: 4,7

Viscosidad: 44 mPas

40

55

Componentes activos: 45% en peso

Proporción en gel: 0%.

Fabricación de tableros aglomerados

Se aporta en un mezclador oscilante a 100 g de virutas de madera, en el transcurso de 1 minuto, una cantidad de la solución del agente aglutinante indicado tal que la proporción en peso de los componentes activos del agente aglutinante sea del 10% con relación al peso seco de las virutas de madera.

Al cabo de un tiempo de mezcla de 2 minutos se esparcen las virutas de madera, impregnadas con el agente aglutinante, en un molde para prensa con unas dimensiones de 20 x 20 cm y se someten a una compactación previa. A continuación se prensan las virutas durante 10 minutos con una prensa de laboratorio con una fuerza de compresión de 50 bares y a una temperatura de compresión de 190°C para formar un tablero aglomerado con una densidad comprendida entre aproximadamente 0,6 y 0,9 g/cm³ y con un espesor comprendido entre 6 y 8 mm.

Ensayo de los tableros aglomerados

Se determina la resistencia a la flexión de los tableros aglomerados según la norma DIN 52362.

Absorción de agua

Se almacenan probetas con un tamaño de 2,5 x 2,5 cm durante 24 horas a 23°C en agua. Mediante pesada por diferencia de los tableros tras escurrido del agua adherida en la superficie, se determina la absorción de peso en porcentaje de los tableros.

Hinchamiento transversal

De la misma manera se determina el aumento en porcentaje del espesor de los tableros como consecuencia del almacenamiento en agua por medio de un pie de rey.

65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
Resultados d	Resultados de los ensayos	S(MANAGORAN CANAGORAN A SINTA CANAGORAN CANAGORA	rig yakakilijikidakiyi alijingaha ogooooomna oooooonna	o debagoirano, descolando debagos en encolandos por especiales de consequencia	***************************************	ON 18 Mail Michigan and connecessaries and conference of the Confe			um was agan di naman di naman andana and
Agente	Concentración de aplicación, componentes activos	ión de apl	icación, co	mponentes	activos	Resisten	Resistencia a la flexión Absorción de agua	ın Ab	sorción de a	-	Hinchamiento transversal	ransversal
aglutinante						******************************		1977 předmina materna, spoka nagyel skola				
	% en peso				Control of the Contro	N/mm ²	enrighest Will Diversify and the second engineering descriptions and the second engineering and the se	%		,	%	adologica de la companio de la comp
A	45	***************************************	Composition of the Composition o	Are proposed a strong proposed and the strong proposed	TOTAL PROPERTY AND	24	Origina (septembros professoro postalator sopratura professoro postalator sopratura professoro postalator professoro prof	38	indepression to the content of the same project of the content of	2	27	Addition company and the contract of the contr
В	45		Andrews of the Company of the Compan	ACCIONNO ACCIONACIONA CONTRACTOR	Avvanta and Av	22	- AND	33	A PRINCIPAL PAR ARRESTMENTS A ARRESTMENT (PAR A CARACTER PAR A PAR ARRESTMENT).	7	25	AND CONTRACTOR CONTRAC
D	45	N. (.) () demokrat do colonomo a respectação do la colonomia proportional de colonomia de colono		NACONO ANT	There are considerated by the second polycocky c	23	Annika ili salah dalah kalanda	46		2	25	PORTON PRINTED (MATERIAL PRINTED PRINT
*	22	The state of the s	erten all de Library de Labert	erent dell'institution	The contract of the security and the security and the security of the security	21	THE ADDRESS OF THE PROPERTY OF	<i>L</i> 9	orbanistrum kastrum ka	8	30	Anticological and the first of
*	20		and the control of th	1.	otinianima internativa, mana aa haadilaan	21	Andrews and the second	110		5	50	
ж	45	THE CONTRACTOR CONTRAC	VARRANA MATANANA ANTANANA ANTANANANA ANTANANA ANTANANANA ANTANANA ANTANANA ANTANANA ANTANANA ANTANANA ANTANANA ANTANANANA ANTANANA ANTANANA ANTANANA ANTANANA ANTANANA ANTANANA ANTANANANA ANTANANA ANTANANANA ANTANANANA ANTANANANA ANTANANANA ANTANANANA ANTANANANA ANTANANANAN	energy consistency control con	The state of the s	17	TOOL TOOLS TOOLS TOOLS TOOLS TO THE TOOLS TO	105		5	. 26	A CONTRACTOR OF THE CONTRACTOR
* comparativo	7.0		den vorderinistrationen blanskervorkeursterrorene proteste.	endón denos inicionos os cambanes os comenios.	incipressin energialisticoscocicios economisticos designa	denous medičina sensorija denous en literatura en la territoria de la terr	entropora accompanya na na mandrana na mandrana na sigo rina anticada cili.	virovidosamana anteconcimanos	in delite considerates interestrates reforms a confessor consi	The second secon		Macousticon of programment in action and action of the control of

REIVINDICACIONES

- 1. Empleo de un agente aglutinante acuoso, exento de formaldehído, que contiene
 - A) un polímero, obtenido mediante polimerización por medio de radicales, que está constituido entre un 5 y un 100% en peso por un anhídrido de ácido etilénicamente insaturado o por un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, cuyos grupos de ácido carboxílico pueden formar un grupo anhídrido, y
 - B) una alcanolamina con, al menos, dos grupos hidroxilo,

como agente aglutinante para fibras, trozos o virutas para la fabricación de cuerpos moldeados, **caracterizado** porque el agente aglutinante tiene un contenido en gel mayor que el 50% en peso, tras secado (a 50°C, duración 72 horas) para formar una película con un espesor comprendido entre 0,3 y un 1 mm y, a continuación, endurecimiento durante 15 minutos a 130°C al aire y el agente aglutinante contiene una proporción menor que un 1,5% en peso (referido a A) + B)) de un acelerador de la reacción, que contiene fósforo.

- 2. Empleo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las fibras, los trozos o las virutas están constituidos por materias primas renovables.
- 3. Empleo según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque las fibras están constituidas por fibras naturales o sintéticas.
- 4. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se trata de fibras de madera o de virutas de madera.
 - 5. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se trata de cuerpos moldeados con un espesor mínimo de 1 mm.
- 6. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se trata de tableros aglomerados de madera.
 - 7. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la cantidad en peso del agente aglutinante (calculada como suma en peso de A) y B)) está comprendida entre un 0,5 y un 40% en peso, referido a las fibras, a, los trozos o a las virutas.
 - 8. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el polímero A) está constituido por un 5 hasta un 100% en peso de ácido maleico o de anhídrido del ácido maleico.
- 9. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque la alcanolamina esta constituida por un compuesto

en el que R^1 significa un átomo de H, un grupo alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono y R^2 y R^3 significan un grupo hidroxialquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono.

- 10. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque la alcanolamina está constituida por la trietanolamina.
- 11. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque la proporción molar entre los grupos carboxilo y los grupos de anhídrido de ácido (1 grupo de anhídrido de ácido se calcula como 2 grupos carboxilo) de A) con respecto a los grupos hidroxilo de B) está comprendida entre 20:1 y 1:1.
- 12. Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados, **caracterizado** porque se emplea un agente aglutinante, según una de las reivindicaciones 1 a 11, como agente aglutinante para el moldeo de fibras, de trozos o de virutas.
- 13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque se recubren o se mezclan las fibras, los trozos o las virutas con el agente aglutinante y se prensan a temperaturas comprendidas entre 50 y 300°C y a presiones comprendidas entre 2 y 1.000 bares, para dar cuerpos moldeados.

65

60

5

10

20

35

45