



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 271 128**

51 Int. Cl.:
C08G 73/10 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **02001203 .5**
96 Fecha de presentación : **16.01.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1225193**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.07.2002**

54 Título: **Composiciones para la obtención de cuerpos moldeados a partir de materiales finamente divididos.**

30 Prioridad: **17.01.2001 DE 101 01 944**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.04.2007**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **11.01.2011**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **11.01.2011**

73 Titular/es: **BASF SE**
Patentanwalte Postfach 86 06 49
81633 München, DE

72 Inventor/es: **Kröner, Matthias;**
Reck, Bernhard y
Gerst, Matthias

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 271 128 T5

DESCRIPCIÓN

Composiciones para la obtención de cuerpos moldeados a partir de materiales finamente divididos.

5 La presente invención se refiere al empleo de composiciones que contienen productos de reacción de ácidos di- o tricarbónicos de bajo peso molecular con amoníaco, para la obtención de cuerpos moldeados a partir de materiales finamente divididos.

10 La obtención de cuerpos moldeados a partir de materiales finamente divididos, como placas de fibras o placas de viruta, etc., así como la obtención de productos planos a partir de materiales fibrosos, a modo de ejemplo vellones de fibras, esteras de fibras, se efectúa frecuentemente bajo empleo de un agente aglutinante polímero. Para el aumento de la resistencia, en especial de la estabilidad a la humedad y termodimensional, se emplean frecuentemente agentes aglutinantes que contienen reticulantes que disocian formaldehído. Los agentes aglutinantes a base de resinas de fenol-formaldehído son conocidos, a modo de ejemplo, por la US 4,612,224. La WO 94/20661 describe polvos en dispersión reticulables y su empleo como agentes aglutinantes para fibras, que presentan grupos N-metilolamida como componente reticulante. Estos grupos liberan formaldehído en el reticulado.

15 No obstante, las emisiones de formaldehído ocasionadas por el agente aglutinante no son problemáticas en último término por motivos higiénicos de trabajo. Para evitar las emisiones de formaldehído se propusieron ya numerosas alternativas. De este modo, por la US 4,076,917 son conocidos agentes aglutinantes que contienen polímeros que comprenden ácidos carboxílicos y anhídridos de ácidos carboxílicos y β -hidroxialquilamidas como reticulantes. Es desfavorable la obtención costosa de β -hidroxialquilamidas. Agentes aglutinantes similares son conocidos por la EP-A 583 086.

20 Por la EP-A 445 578 son conocidas placas constituidas por materiales finamente divididos, como fibras de vidrio, que contienen como agente aglutinante una composición constituida por ácidos policarbónicos de peso molecular elevado y alcoholes polivalentes, alcanolaminas y/o aminas polivalentes. No obstante, la resistencia al agua de las placas obtenidas no es satisfactoria.

25 La WO 99/09100 describe el empleo de composiciones acuosas termoendurecibles, que contienen al menos un polímero con fracción de grupos ácido reducida, un polímero rico en grupos ácidos, y al menos una alcanolamina con dos grupos hidroxilo, como agente aglutinante para cuerpos moldeados constituidos por materiales finamente divididos.

30 La WO 99/02591 describe composiciones termoendurecibles que contienen un polímero obtenido en presencia de un polímero rico en grupos carboxilo, con fracción en grupos ácidos reducida, y una amina tensioactiva, y su empleo como agentes aglutinantes para cuerpos moldeados constituidos por materiales finamente divididos.

35 En el caso de sistemas de agentes aglutinantes exentos de formaldehído del estado de la técnica se trata regularmente de sistemas polímeros. Por regla general, éstos presentan una viscosidad de elaboración elevada, lo que dificulta frecuentemente un mezclado uniforme de agentes aglutinantes en el substrato a formar en la obtención de cuerpos moldeados constituidos por materiales finamente divididos, y conduce a inhomogeneidades en el proceso de conformado, y con ello a una menor resistencia mecánica del cuerpo moldeado. Además, estos sistemas de agentes aglutinantes son relativamente costosos, ya que el componente polímero requiere por regla general un paso de obtención adicional.

40 Por la WO 94/15993 es conocida la obtención de polímeros de ácido aspártico mediante condensación térmica de semiamidas de ácido fumárico, de ácido maléico, o de sales amónicas de semiamidas de estos ácidos. Por la WO 95/02007 es sabido que las semiamidas requeridas para la obtención de polímeros de ácido aspártico, y sus sales amónicas, se pueden obtener *in situ* mediante reacción de anhídrido de ácido carboxílico con un componente que proporcione amoníaco.

45 La presente invención toma como base la tarea de poner a disposición un sistema de agentes aglutinantes para materiales finamente divididos, que no conduzca a emisiones de formaldehído en la elaboración, que sea económico, y con el que se puedan obtener cuerpos moldeados o productos planos solidificados a partir de materiales fibrosos.

50 Sorprendentemente, este problema se soluciona mediante composiciones que contienen un producto de reacción a partir de un ácido di- o tricarbónico o su anhídrido con amoníaco, y en caso dado una amina primaria y/o una amina o amida con al menos dos grupos hidroxil-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono, o bien precursor de este producto de reacción una mezcla de este ácido di- o tricarbónico o su anhídrido con una sustancia que libere amoníaco en el calentamiento.

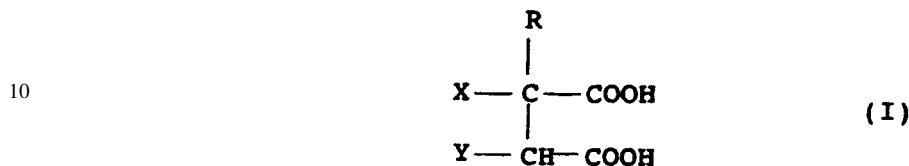
65

ES 2 271 128 T5

Por consiguiente, la presente invención se refiere al empleo de composiciones que contienen

- al menos un producto de reacción de

- 5 i. al menos un ácido policarboxílico de la fórmula general I:



15 donde

R representa hidrógeno o un grupo CH_2COOH ,

20 X representa OH o NH_2 , si Y representa hidrógeno,

Y significa OH o NH_2 , si X representa hidrógeno, o

X e Y representan conjuntamente un enlace π ,

25 y/o un anhídrido de ácido policarboxílico I con

- ii. amoníaco, y en caso dado con

30 iii. aminas primarias y/o aminas o amidas con al menos dos grupos hidroxil-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono;

y/o

35 - una mezcla constituida al menos por un ácido policarboxílico de la fórmula general I y/o su anhídrido, y al menos una sustancia que libera amoníaco en el calentamiento, y en caso dado aminas primarias y/o compuestos con al menos dos grupos hidroxilo;

como agente aglutinante termoendurecible para la obtención de cuerpos moldeados a partir de materiales finamente divididos, y para el endurecimiento de productos planos a partir de materiales fibrosos.

40

La invención se refiere también a un procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados a partir de materiales finamente divididos y de productos planos solidificados a partir de materiales fibrosos, bajo empleo de estas composiciones. La invención se refiere además a los cuerpos moldeados y productos planos obtenibles según estos procedimientos. La invención se refiere además a composiciones termoendurecibles que contienen, además de los componentes citados anteriormente, al menos otro componente, que es seleccionado entre polímeros filmógenos finamente divididos de monómeros con insaturación etilénica.

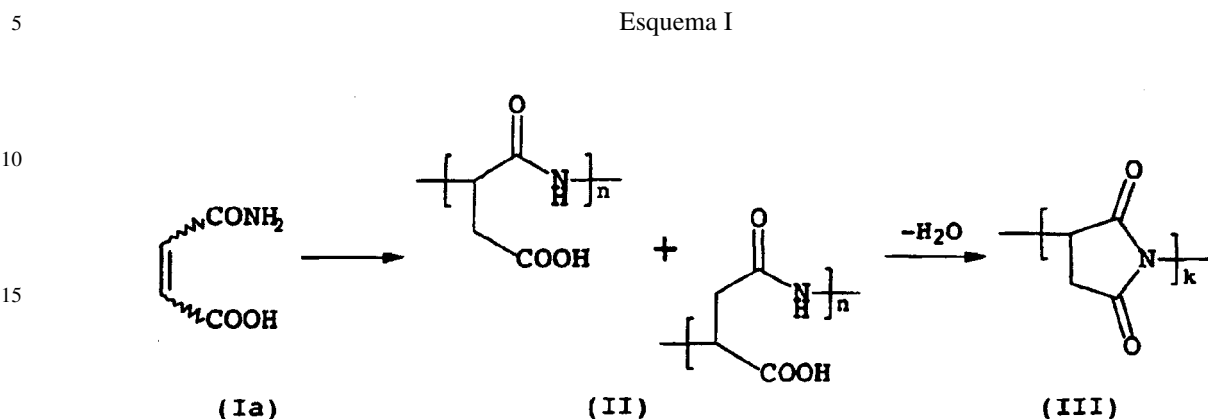
En principio, según la invención son apropiados todos los productos de reacción concebibles de ácidos policarboxílicos I o sus anhídridos con amoníaco. Entre estos productos de reacción cuentan tanto las mono-, bis y trisamidas de ácidos policarboxílicos I, en los que una (semiamida), dos o todos los grupos carboxilo se transforman en grupos carboxamida. Entre estos cuentan también las sales mono-, bis- y trisamónicas de ácidos policarboxílicos I, así como de sales mono- y bisamónicas de mono-, o bien bisamidas de I. Los ácidos policarboxílicos I apropiados son los ácidos di- y tricarboxílicos insaturados: ácido maléico, ácido fumárico y ácido aconítico; los ácidos di- y tricarboxílicos que portan grupos hidroxil: ácido málico y ácido cítrico; así como los ácidos dicarboxílicos que portan grupos amino: ácido aspártico. Los anhídridos apropiados son los anhídridos intramoleculares de I, a modo de ejemplo anhídrido de ácido maléico.

Sin querer limitar la invención mediante una teoría, se supone que las composiciones definidas anteriormente se condensan para dar oligómeros, o bien polímeros con grupos amida o imida cíclicos en el calentamiento, de modo análogo al esquema descrito en la EP-B 677 080, páginas 4 y 5. Presumiblemente, estos últimos son responsables de la solidez de cuerpos moldeados y productos planos. Se sospecha que en el calentamiento tiene lugar en primer lugar una polimerización de semiamidas de ácidos policarboxílicos con insaturación etilénica Ia (semiamida de ácidos policarboxílicos I, en los que X e Y representan conjuntamente un enlace π), en la que el nitrógeno del grupo amida se adiciona al doble enlace con insaturación etilénica de Ia. El oligómero con elementos estructurales de amida II producido en este caso en primer lugar reacciona en el caso de acción térmica prolongada y/o aumento de la temperatura bajo condensación intramolecular para dar un polímero con grupos imida cíclicos III. La condensación intramolecular comienza generalmente a temperaturas por encima de 120°C , preferentemente por encima de 130°C , y tiene lugar en

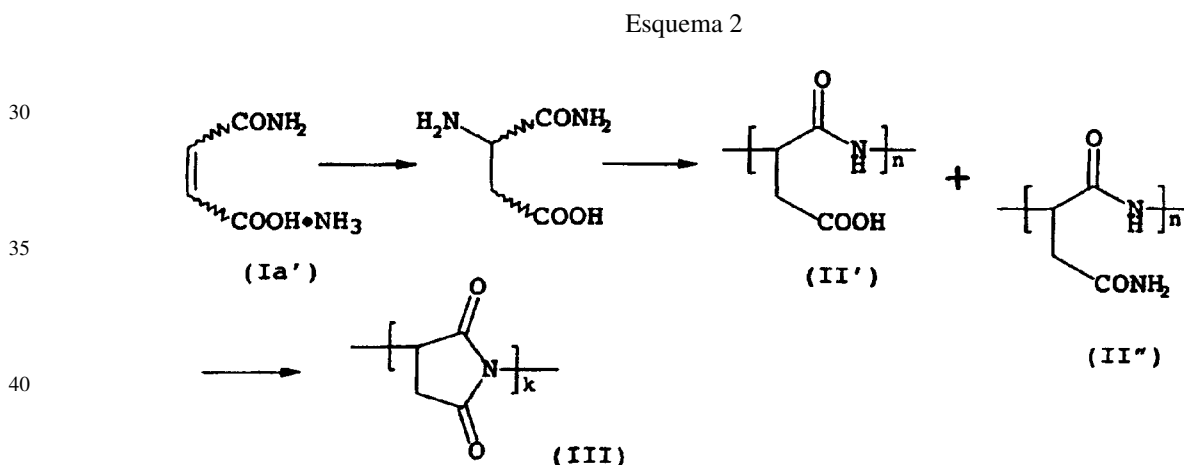
65

ES 2 271 128 T5

medida intensificada a temperatura a partir de 140°C, en especial a partir de 150°C, y de modo especialmente preferente a partir de 160°C. La reacción se ilustra en el esquema 1 en el ejemplo de reacción de una semiamida de ácido dicarboxílico con insaturación etilénica Ia.



De modo similar también polimerizan las sales amónicas de semiamidas, como se muestra en el esquema 2 en el ejemplo de sal amónica de semiamida Ia'. En el esquema 1 y 2, las variables n y k representan el número de unidades reiterativas en el oligómero, y en el caso de oligómeros con unidades estructurales de las fórmulas II', o bien II'' se sitúa preferentemente en el intervalo de 2 a 100.



Los polímeros que están constituidos esencialmente por las estructuras parciales de imida cíclicas (véase fórmula III), forman presumiblemente el verdadero agente aglutinante, siendo apropiados según fin de empleo también polímeros que estén constituidos predominantemente por elementos estructurales de la fórmula II, o bien II' y/o II'', y/o cuyas cadenas de polímero estén reticuladas a través de estos grupos ácido, o bien amida.

Además de las semiamidas y amidas de ácidos policarboxílicos con insaturación etilénica Ia, también son apropiados precursores de estas (semi)amidas, a partir de los cuales se liberan las semiamidas de ácidos policarboxílicos con insaturación etilénica Ia mediante eliminación de amoniaco o agua, a modo de ejemplo las sales diamónicas de ácidos policarboxílicos insaturados I, o las semiamidas, así como las sales (di)amónicas de ácidos policarboxílicos I con X o Y = OH o NH₂.

Por consiguiente, también son apropiadas mezclas de los ácidos policarboxílicos I citados anteriormente, preferentemente sus anhídridos, con sustancias que liberan amoniaco en el calentamiento, ya que los ácidos policarboxílicos I reaccionan con amoniaco para dar las semiamidas y sus sales amónicas.

Según la invención son preferentes las mono- y diamidas de ácido fumárico y de ácido maléico, las sales mono- y diamónicas de ácido fumárico y de ácido maléico, así como las sales amónicas de monoamida de ácido maléico y de ácido fumárico. Según la invención, también son preferentes mezclas de ácido fumárico y/o de ácido maléico con sustancias que desprenden amoniaco en el calentamiento.

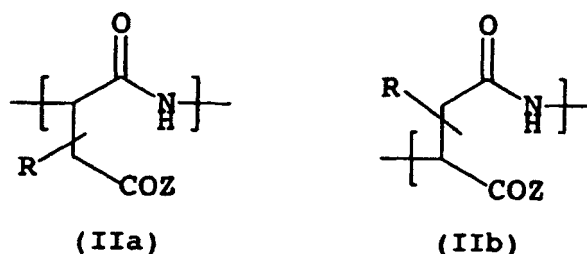
Las amidas, semiamidas y sales amónicas de ácidos policarboxílicos I son conocidas en principio por el especialista, y en parte adquiribles comercialmente, o se pueden obtener en analogía a procedimientos del estado de la técnica, como son conocidos, a modo de ejemplo, por la US 5292858, Liebigs Ann. Chem. 259, páginas 138, la JP-A 74/35325, la DE-A 4300020 o la DE-A 4427631, mediante reacción de I, preferentemente el anhídrido de I, con

ES 2 271 128 T5

amoniaco, seleccionándose por regla general, correspondientemente a la estequiometría de esta reacción una proporción molar de amoniaco respecto a ácido policarboxílico de al menos 1:1, en especial 1:1 a 2:1, en el caso de ácidos dicarboxílicos I y 1:1 a 3:1 en el caso de ácidos tricarboxílicos.

5 La obtención de semiamidas de I y sus sales amónicas se efectúa preferentemente mediante reacción de ácidos policarboxílicos I, o preferentemente los anhídridos de ácidos policarboxílicos I con amoniaco en un disolvente, en especial una cetona alifática, como acetona, etilmetilcetona, dietilcetona, ciclopentanona o ciclohexanona, o en mezclas de estas cetonas entre sí o con agua, según los datos de la DE-A 4427631, o mediante acción de amoniaco gaseoso sobre el ácido policarboxílico I sólido o fundido, o sobre su anhídrido según la enseñanza técnica de la DE-A 4300020.
10 En este caso se hace referencia a la manifestación de ambos documentos.

Como agente aglutinante termoendurecible en el sentido de la invención entran también en consideración el oligómero hidrosoluble descrito anteriormente, que es obtenible, por regla general, mediante calentamiento de una mono-
15 o diamida, una sal mono- o diamónica o una sal amónica de monoamida de un ácido policarboxílico de la fórmula I, preferentemente de una monoamida, en caso dado en presencia de una amina primaria y/o una amina o amida con al menos 2 grupos hidroxi-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. La temperatura necesaria para la obtención de estos oligómeros no sobrepasa generalmente 160°C, ya que en masa reforzada se presenta la formación de polímeros con estructuras imida cíclicas, que ya no son hidrosolubles. Preferentemente, tales oligómeros se pueden obtener a temperaturas en el intervalo de 120 a 160°C. Estos oligómeros presentan generalmente 2 a 120 unidades recurrentes de la
20 fórmula general IIa y/o IIb,



donde R tiene el significado citado anteriormente, y representa en especial hidrógeno, y Z es seleccionado entre
35 OH, OH-NH₂ y NH₂. Tales oligómeros presentan por regla general un grado de oligomerización promedio en número en el intervalo de 2 a 120, preferentemente 3 a 100, lo que corresponde a un peso molecular promedio en número en el intervalo de 250 a 15.000, preferentemente 350 a 11.000, y un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 500 a 100.000, preferentemente 60 a 20.000.

40 En tanto se emplee como agente aglutinante termoendurecible una mezcla de al menos un ácido policarboxílico de la fórmula general I (o bien el anhídrido de I) y al menos una sustancia que libera amoniaco en el calentamiento, esta se emplea generalmente en una proporción cuantitativa tal que la proporción molar de amoniaco liberado respecto a ácido policarboxílico I asciende al menos a 0,9:1, y como máximo a 3:1, en especial 1:1 a 2:1.

45 Las sustancias que emiten amoniaco en el calentamiento son igualmente conocidas por el especialista, por ejemplo por la WO 95/02007, a cuya manifestación se hace referencia. Entre las sustancias que emiten amoniaco en el calentamiento cuentan derivados de ácido de amoniaco, que contienen amoniaco en forma enlazada a modo de sal va unida mediante enlace covalente, así como agentes absorbentes cargados con amoniaco. Los derivados de ácido de amoniaco son las sales de adición de ácido con ácidos minerales, como cloruro amónico, sulfato amónico, hidrogenofosfato diamónico, sales de adición de ácido con ácidos débiles, como acetato amónico, formiato amónico, oxalato amónico, y en especial los derivados de amoniaco de ácido carbónico, como hidrogenocarbonato amónico, carbonato amónico y carbaminato amónico. Entre los derivados de ácido de amoniaco, cuentan además derivados de ácido carboxílico que contienen amoniaco en forma unida mediante enlace covalente, como urea, N-alquilurea, carbamatos de alquilo, carbamatos alcalinos y alcalinotérreos, carbamato amónico, ácido ciánico, ácido cianúrico, cianato amónico, biuret, acetilurea, guanidina, nitrato de guanidinio, hidrogenocarbonato de guanidinio, semicarbazida, cianamida, cianamida de calcio, dicianidamida, biguanida, nitroguanidina, aminoguanidina, alofanatos, melamina, amidinurea, cianurea y tiourea. Los agentes absorbentes apropiados son, a modo de ejemplo, carbón activo, óxido de aluminio, gel de sílice, cambiadores de iones ácidos, los cloruros de calcio, cobalto, cinc, Kieselgur, ácido silícico, vidrio soluble, hidróxido de hierro, hidróxido de aluminio, óxidos de aluminio, dióxido de titanio, óxido de hierro, zeolita y bentonita. Como compuestos que emiten amoniaco en el calentamiento son también apropiados compuestos
60 como urotropina, formamida y acetamida. Las sustancias preferentes son hidrogenocarbonato amónico, carbonato amónico, carbaminato amónico.

Los agentes absorbentes cargados con amoniaco se obtienen mediante paso de amoniaco a través de agentes absorbentes apropiados. A modo de ejemplo son apropiados carbón activo, zeolita, hidróxido de aluminio, óxido de aluminio, gel de sílice, Kieselgur, ácido silícico, gel de vidrio soluble, nitrato amónico como líquido de Divers, cambiadores de iones ácidos, cloruros de calcio, cinc y cobalto, además de hidróxido de hierro, óxido de hierro, óxidos de aluminio y dióxido de titanio.
65

ES 2 271 128 T5

Las composiciones de la presente invención se pueden emplear como polvo o como disolución, preferentemente como disolución acuosa. En este caso, la forma de formulación se ajusta en primer término al fin de aplicación. A modo de ejemplo, para la solidificación de productos fibrosos se emplean las composiciones según la invención preferentemente como disoluciones, en especial como disoluciones acuosas. En la obtención de cuerpos moldeados a partir de materiales finamente divididos se pueden emplear tanto como polvo, como también en forma de disoluciones.

Para aplicación como polvo, como composición según la invención son apropiadas en especial las amidas y las semiamidas de ácidos policarboxílicos I, así como mezclas de ácidos policarboxílicos y sustancias que liberan amoníaco. Para la aplicación en disolución, preferentemente en disoluciones acuosas, son preferentes las sales amónicas de ácidos policarboxílicos I y sus semiamidas, así como los oligómeros hidrosolubles con unidades recurrentes de las fórmulas IIa y IIb, preferentemente sus sales amónicas ($Z = OH \cdot NH_3$).

En la obtención de productos de reacción de ácido policarboxílico I con amoníaco puede estar presente también una amina primaria, es decir, un compuesto con al menos un grupo NH_2 . Del mismo modo, las composiciones según la invención pueden contener una amina primaria. No obstante, por regla general, la fracción molar de amina primaria no sobrepasará un 30% en peso, referido al ácido policarboxílico I. Son ejemplos de aminas primarias metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, n-butilamina, n-hexilamina, aminoetanol, aminopropanol, ciclohexilamina, etilendiamina, dietilendiamina y similares. Las formas de ejecución preferentes de las composiciones según la invención no contienen aminas primarias o sus productos de reacción con ácidos policarboxílicos I.

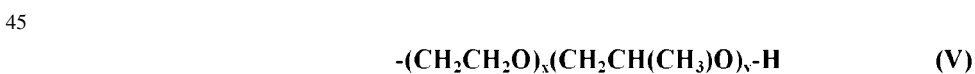
Las composiciones empleadas según la invención pueden contener, además de los productos de reacción de ácidos policarboxílicos con amoníaco citados anteriormente, también una amina o amida con dos o más grupos hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono y/o sus productos de reacción con ácidos policarboxílicos I.

Aminas y amidas con al menos dos, por ejemplo 2, 3, 4, 5 o 6 grupos hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono pueden estar contenidas en las composiciones según la invención habitualmente en una cantidad de hasta un 50% en peso, preferentemente hasta un 30% en peso, por ejemplo un 1 a un 50% en peso, preferentemente un 3 a un 30% en peso, referido al producto de reacción de amoníaco y ácido policarboxílico (o bien a la cantidad equivalente de ácido carboxílico y sustancia que libera amoníaco).

Son ejemplos de aminas con al menos 2 grupos hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono en especial alcanolaminas de la fórmula general IV



donde R^1 representa un átomo de H, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono, o un resto de la fórmula V



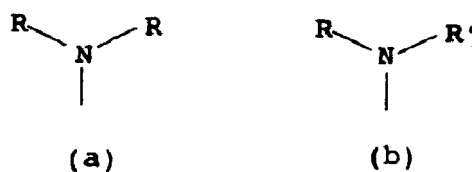
siendo arbitrario el orden de unidades óxido de alquileo en la fórmula V, y representando x e y, independientemente entre sí, un número entero de 0 a 100, representando la suma de x e y > 1 , y representando R^2 y R^3 , independientemente entre sí, un grupo hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono.

De modo especialmente preferente, R^2 y R^3 , de modo independiente entre sí, representan un grupo 2-hidroxietilo, 2- o 3-hidroxipropilo, o un grupo 2-, 3- o 4-hidroxibutilo, y R^1 representa un átomo de H, un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, en especial metilo, etilo, n- e iso-propilo, o un grupo hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono.

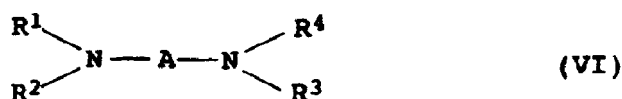
Los compuestos IV especialmente preferentes son dietanolamina, trietanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, metildietanolamina, butildietanolamina y metildiisopropanolamina, en especial trietanolamina, y los alcóxilatos de las mismas.

Otras aminas apropiadas con al menos dos grupos hidroxilo son las aminas dadas a conocer como componente A en la DE 196 21 573, a las que se hace referencia en este caso. En el caso de estos compuestos se trata de compuestos alifáticos lineales o ramificados, que presentan por molécula al menos dos grupos amino funcionales de tipo (a) y/o (b)

ES 2 271 128 T5



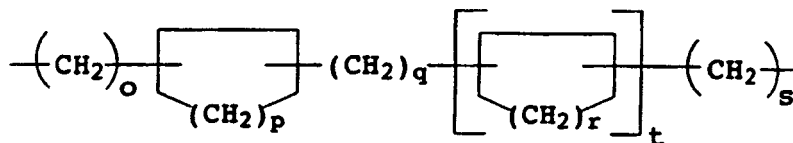
donde R representa hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono, y R' representa alquilo con 1 a 20 átomos de carbono. Preferentemente se trata de un compuesto de la fórmula VI



donde

A representa alquileno con 2 a 18 átomos de carbono, que está sustituido en caso dado por uno o varios grupos que son seleccionados, independientemente entre sí, entre alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 7 átomos de carbono, OH y NR⁶R⁷, representando R⁶ y R⁷, independientemente entre sí, H, hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y que está interrumpido en caso dado por uno o varios átomos de oxígeno y/o grupos NR⁵, representando R⁵ H, hidroxialquilo, (CH₂)_nNR⁶R⁷, representando n 2 a 5, y poseyendo R⁶ y R⁷ los significados indicados anteriormente, o alquilo, que puede estar interrumpido por su parte por uno o varios grupos NR⁵, poseyendo R⁵ los significados indicados anteriormente, y/o sustituidos por uno o varios grupos NR⁶R⁷, poseyendo R⁶ y R⁷ los significados indicados anteriormente;

o A representa un resto de la fórmula:



donde

o, q y s, independientemente entre sí, representan 0 o un número entero de 1 a 6,

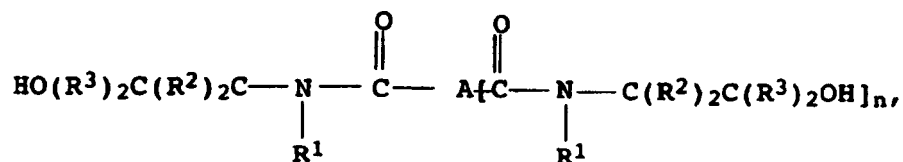
p y r, independientemente entre sí, representan 1 o 2, y

t representa 0, 1 o 2,

pudiendo estar sustituidos los restos cicloalifáticos también por 1, 2 o 3 restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y

representando R¹, R², R³ y R⁴, independientemente entre sí, H, hidroxialquilo, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o cicloalquilo con 3 a 7 átomos de carbono.

Entre las aminas o amidas con al menos dos grupos hidroxi-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono cuentan también las β-hidroxialquilamidas citadas en la US-5 143 582, de la fórmula



donde R¹ significa hidrógeno, un grupo alquilo de cadena corta o HO(R³)₂C(R²)₂C-, n representa 1, 2, 3 o 4, preferentemente 1, -A- representa un resto orgánico n+1-valente, preferentemente divalente, en especial un grupo -(CH₂)_m-, donde m representa un número entero de 0 a 8, preferentemente de 2 a 8, R² y R³, independientemente entre sí, significan hidrógeno o alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, representando preferentemente todos los grupos R² y R³ hidrógeno, o significando uno de los grupos R²/R³ alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, y los demás grupos R²/R³ hidrógeno. Es especialmente preferente amida de ácido bis[N,N-di(2-hidroxietil)]adípico.

ES 2 271 128 T5

Además, las composiciones según la invención pueden contener también un polímero filmógeno finamente dividido, a modo de ejemplo en forma de una dispersión acuosa o de un polvo polímero. En el caso del polímero finamente dividido se trata generalmente de un polímero en emulsión a través de radicales, o de un polvo obtenido a partir del mismo.

El polímero finamente dividido puede estar contenido en las composiciones según la invención habitualmente en una cantidad hasta un 500% en peso, preferentemente un 5 a un 500% en peso, referido al producto de reacción de amoniaco y ácido policarboxílico, o bien anhídrido (o bien a la cantidad equivalente de ácido carboxílico, o bien anhídrido y substancia que libera amoniaco).

En general, el polímero finamente dividido está constituido por

- un 80 a un 100% en peso, preferentemente un 85 a un 99,9% en peso, referido al peso total de monómeros que forman el polímero, de al menos un monómero principal con insaturación etilénica, así como
- un 0 a un 20% en peso, preferentemente un 0,1 a un 15% en peso, referido al peso total de monómeros que forman el polímero, de al menos un comonómero con insaturación etilénica.

En el caso del monómero principal se trata generalmente de un monómero con insaturación monoetilénica, o de diolefinas conjugadas con hidrosolubilidad limitada, que asciende generalmente a menos de 80 g/l, preferentemente menos de 50 g/l, por ejemplo se sitúa en el intervalo de 0,1 a 50 g/l (referido a 25°C y 1 bar).

Son ejemplos de monómeros principales:

- ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos con insaturación α,β -monoetilénica que presentan preferentemente 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcoholes con 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono. Son ejemplos de tales ésteres en especial acrilato de metilo, etilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo y 2-etilhexilo, y los correspondientes metacrilatos;
- compuestos aromáticos vinílicos, como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno, viniltoluenos, y mezclas de los mismos;
- ésteres vinílicos de ácidos mono- o dicarboxílicos con 1 a 18 átomos de carbono, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butilato de vinilo, laurato de vinilo y/o estearato de vinilo;
- dienos conjugados, como butadieno;
- 1-olefinas lineales o de cadena ramificada, u olefinas cíclicas, por ejemplo eteno, propeno, buteno, isobuteno, penteno, ciclopenteno, hexeno o ciclohexeno;
- acrilonitrilo, metacrilonitrilo: la fracción en monómeros principales, debido a la elevada solubilidad en agua de los nitrilos, no sobrepasará generalmente un 30% en peso, referido a la cantidad de monómeros total. En tanto se desee, los nitrilos constituyen generalmente un 1 a un 30, preferentemente un 2 a un 25, y en especial un 5 a un 20% en peso de la masa de monómeros total.
- éteres vinílicos y alilalquílicos con 1 a 20, preferentemente 2 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo, pudiendo portar el resto alquilo aun otros substituyentes, como uno o varios grupos hidroxilo, uno o varios grupos amino o diamino o uno o varios grupos alcoxilato, como por ejemplo metilviniléter, etilviniléter, propilviniléter y 2-etilhexilviniléter, isobutilviniléter, vinilciclohexiléter, vinil-4-hidroxibutiléter, decilviniléter, dodecilviniléter, octadecilviniléter, 2-(dietilamino)etilviniléter, 2-(di-n-butilamino)etilviniléter, metildiglicolviniléter, así como los correspondientes éteres alílicos, o bien sus mezclas.

Los monómeros principales especialmente preferentes son monómeros aromáticos vinílicos, en especial estireno, así como ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico con alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono, en especial metacrilato de metilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, además de acetato de vinilo, propionato de vinilo, eteno y butadieno.

Son ejemplos de comonómeros apropiados:

- ácidos mono- o dicarboxílicos con insaturación monoetilénica con 3 a 8 átomos de carbono o sus anhídridos, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido metacrílico, ácido maléico, anhídrido de ácido maléico, ácido fumárico y/o ácido itacónico;
- amidas y N-alquilamidas de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica citados anteriormente, como acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-alquilolamidas,

ES 2 271 128 T5

en especial N-hidroximetil- y N-hidroxietilamidas de ácidos monocarboxílicos con insaturación monoetilénica, como N-metilacrilamida y -metacrilamida.

- 5 - monómeros que contienen grupos sulfo, como por ejemplo ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, sus correspondientes sales alcalinas o amónicas, o bien sus mezclas, así como acrilato de sulfopropilo y/o metacrilato de sulfopropilo;
- 10 - ésteres de hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono de ácidos mono- o dicarboxílicos con 3 a 8 átomos de carbono, en especial de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maléico, o sus derivados alcoxilados con 2 a 50 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, o mezclas de los mismos, o ésteres de alcoholes con 1 a 18 átomos de carbono alcoxilados con 2 a 50 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, o mezclas de los mismos con los mencionados ácidos, como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, 1,4-monoacrilato de butanodiol, acrilato de etildiglicol, acrilato de metilpoliglicol (11 EO), (met) acrilatos de oxoalcohol con 13 a 15 átomos de carbono transformados con 3, 5, 7, 10 o 30 moles de óxido de etileno, o bien sus mezclas;
- 15 - ácidos fosfóricos y fosfónicos con insaturación etilénica, por ejemplo ácido vinilfosfónico y sus sales, dimetiléster de ácido vinilfosfónico, fosfato de acriloxietilo, fosfonato de acriloxietilo, fosfonato de 2-acrilamido-2-metilo y similares;
- 20 - (met)acrilatos de alquilaminoalquilo o (met)acrilamidas de alquilaminoalquilo o sus productos de cuaternizado, como por ejemplo (met)acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)-etilo o cloruro de metacrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)-etilo, (met)acrilato de 3-(N,N-dimetilamino)-propilo, 2-dimetilamino-etil(met)acrilamida, 3-dimetilaminopropil(met)acril-amida, cloruro de 3-trimetilamonio-propil(met)acrilamida, y mezclas de los mismos;
- ésteres alílicos de ácidos monocarboxílicos con 1 a 30 átomos de carbono;
- 30 - compuestos N-vinílicos, como N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol, 1-vinil-2-metilimidazol, 1-vinil-2-metilimidazolina, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-vinilcarbazol y/o N-caprolactama;
- cloruro de dialildimetilamonio, cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo, acroleína, metacroleína;
- 35 - monómeros que contienen grupos ceto, como (met)acrilato de acetoacetoxietilo o diacetonaacrilamida, monómeros que contienen grupos urea, como (met)acrilato de ureidoetilo, (N-(2-metacriloxietil)imidazolin-2-ona);
- monómeros que contienen grupos sililo, como metacrilato de trimetoxisililpropilo;
- 40 - monómeros que contienen grupos glicidilo, como metacrilato de glicidilo;
- monómeros con insaturación polietilénica, como acrilato de alilo, diacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, triacrilato de trietilolpropano, los correspondientes di- y trimetacrilatos, además de divinilbenceno, ftalato de dialilo, dialiléter de butanodiol, dialiléter de hexanodiol y similares. La fracción de monómeros con insaturación polietilénica asciende generalmente a no más de un 5% en peso, en especial, por ejemplo, a un 0,1 hasta un 5% en peso, referido a los monómeros que forman el polímero. En una forma de ejecución preferente, el polímero finamente dividido no contiene más de un 0,1% en peso, y preferentemente no contiene (es decir, contiene menos de un 0,01% en peso) monómeros con insaturación polietilénica.

50 Preferentemente, los comonómeros comprenden al menos uno de los ácidos carboxílicos con insaturación monoetilénica citados anteriormente, en especial uno de los ácidos monocarboxílicos que se incorporan por polimerización preferentemente en una cantidad hasta un 10% en peso, por ejemplo un 0,1 a un 10% en peso. Los comonómeros preferentes son además las amidas de ácidos monocarboxílicos con insaturación monoetilénica, por ejemplo acrilamida o metacrilamida. Estos constituyen generalmente, en tanto se desee, hasta un 10% en peso, por ejemplo un 0,1 a un 10% en peso, en especial un 0,1 a un 5% en peso de la cantidad de monómeros total.

60 Se entiende por polímeros finamente divididos polímeros en forma de partículas, cuyos tamaños de partícula presentan un diámetro de partícula promedio en peso $< 100 \mu\text{m}$. En tanto los polímeros se empleen como dispersión acuosa, el diámetro de partícula de polímero promedio en peso d_{50} no sobrepasará un valor de $5 \mu\text{m}$, y en especial $2 \mu\text{m}$. En especial, el diámetro de partícula promedio en peso d_{50} de las partículas de polímero se sitúa en la zona de 100 a 2.000 nm. Se entiende por diámetro de partícula promedio en peso d_{50} el diámetro de partícula que se sobrepasa por un 50% de las partículas de polímero. El diámetro de partícula promedio en peso de un polímero se puede determinar de modo conocido en una dispersión acuosa de partículas mediante fotodispersión casi elástica, o mediante medida en una ultracentrífuga. Las partículas de polvo de los polvos obtenidos a partir de las dispersiones presentan naturalmente diámetros de partículas mayores, ya que las partículas de polvo están constituidas generalmente por una pluralidad de partículas primarias aglomeradas. Los diámetros de polvo típicos se sitúan generalmente en el intervalo de 2 a $100 \mu\text{m}$.

ES 2 271 128 T5

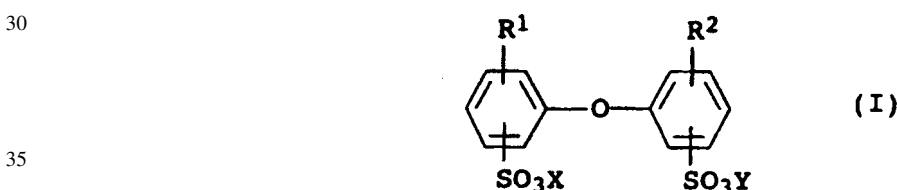
La composición de monómeros se selecciona en general de modo que para el polímero A1 resulta una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de -60°C a $+150^\circ\text{C}$.

La obtención de polímeros finamente divididos se efectúa por regla general mediante polimerización en emulsión a través de radicales en presencia de compuestos tensioactivos habituales a tal efecto según procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, D. Distler, *Wässrige Polymerdispersionen*, Wiley VCH, Weinheim 1999; H. Warson, *Synthetic Resin Emulsions*, Ernest Benn Ltd., London 1972, páginas 193-242). La obtención del polvo polímero a partir de estas dispersiones es igualmente común para el especialista, y se efectúa, por regla general, mediante secado por pulverizado de dispersiones acuosas de polímeros, preferentemente en presencia de agentes auxiliares de pulverizado habituales a tal efecto, como alcohol polivinílico, ácidos poliacrílicos, productos de condensación de ácido fenolsulfónico y ácido naftalinsulfónico-formaldehído. Tanto las dispersiones acuosas, como también los polvos obtenidos a partir de las mismas, son además adquiribles comercialmente, por ejemplo bajo las marcas ACRONAL[®], STYRONAL[®], BUTOFAN[®] Y STYROFAN[®] de BASF-Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Alemania.

Como sustancias tensioactivas entran en consideración los emulsionantes y coloides de protección empleados habitualmente para la polimerización en emulsión. Los emulsionantes preferentes son emulsionantes aniónicos y no iónicos, que, a diferencia de los coloides de protección, presentan por regla general un peso molecular por debajo de 2.000 g/mol, y se emplean en cantidades de hasta un 0,2 a un 10% en peso, preferentemente un 0,5 a un 5% en peso, referido al polímero en la dispersión, o bien a los monómeros a polimerizar M.

Entre los emulsionantes aniónicos cuentan sales alcalinas y amónicas de sulfatos de alquilo (resto alquilo: 8 a 20 átomos de carbono), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado de EO: 2 a 50, resto alquilo: 8 a 20 átomos de carbono) y alquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo: 4 a 20 átomos de carbono), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: 8 a 20 átomos de carbono) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: 4 a 20 átomos de carbono). Se encuentran otros emulsionantes aniónicos apropiados en Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, tomo XIV/1, *Makromolekulare Stoffe*, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192-208.

Entre las sustancias tensioactivas aniónicas cuentan también compuestos de la fórmula general I,



donde R^1 y R^2 significan hidrógeno o restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de carbono, y en especial con 6, 12 y 16 átomos de carbono, no siendo ambos R^1 y R^2 simultáneamente hidrógeno. X e Y son preferentemente sodio, potasio o amonio, siendo especialmente preferente sodio. Frecuentemente se emplean mezclas técnicas que presentan una fracción de un 50 a un 90% en peso de producto monoalquilado Dowfax[®] 2A1 (marca registrada de Dow Chemical Company). Los compuestos I son conocidos generalmente, por ejemplo por la US-A-4,269,749.

Los emulsionantes no iónicos apropiados son emulsionantes aralifáticos o alifáticos no iónicos, a modo de ejemplo mono-, di- y trialquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo: 4 a 9 átomos de carbono), etoxilatos de alcoholes de cadena larga (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo: 8 a 36 átomos de carbono), así como copolímeros en bloques de óxido de polietileno/óxido de polipropileno. Son preferentes etoxilatos de alcanos de cadena larga (resto alquilo: 10 a 22 átomos de carbono, grado de etoxilado medio: 3 a 50), y entre éstos son especialmente preferentes aquellos a base de oxoalcoholes y alcoholes nativos con un resto alquilo lineal o ramificado con 12 a 18 átomos de carbono y un grado de etoxilado de 8 a 50.

Preferentemente se emplean emulsionantes aniónicos, en especial emulsionantes de la fórmula general I, o combinaciones de al menos un emulsionante aniónico y un emulsionante no iónico.

Los coloides de protección apropiados son, a modo de ejemplo, alcoholes polivinílicos, derivados de almidón y celulosa, polímeros que contienen grupos carboxilo, como homo- y copolímeros de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico con comonómeros, como estireno, olefinas o ésteres de hidroxialquilo, u homo y copolímeros que contienen vinilpirrolidona. Una descripción detallada de otros coloides de protección apropiados se encuentra en Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, tomo XIV/1, *Makromolekulare Stoffe*, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. También se pueden emplear mezclas de emulsionantes y/o coloides de protección.

Estos compuestos tensioactivos, debido a la obtención, permanecen en las formas de empleo habituales de polímeros finamente divididos, y por consiguiente están contenidos también en las composiciones aplicadas según la invención, si éstas contienen un polímero finamente dividido.

ES 2 271 128 T5

Además, las composiciones según la invención pueden contener como componente adicional un ácido policarboxílico polímero, preferentemente un homo- o copolímero de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico.

En el caso de los ácidos policarboxílicos polímeros se trata generalmente de polímeros que están constituidos por ácidos mono- o dicarboxílicos con insaturación etilénica, preferentemente con 3 a 8 átomos de carbono, y en caso dado comonomeros diferentes de los mismos. En estos ácidos policarboxílicos, los ácidos carboxílicos con insaturación etilénica forman el componente principal, es decir, constituyen más de un 40% en peso, preferentemente más de un 50% en peso, y en especial más de un 60% en peso de monómeros, a partir de los cuales está constituido el ácido policarboxílico polímero.

Los ácidos mono- o dicarboxílicos con insaturación etilénica preferentes son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico y ácido fumárico, y de modo especialmente preferente ácido acrílico y ácido metacrílico, así como sus mezclas entre sí, y sus mezclas con ácido maléico.

Como comonomeros entran en consideración los monómeros indicados anteriormente en el caso de monómeros finamente divididos como monómeros principales, así como las amidas y los ésteres de hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono de los ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación etilénica citados anteriormente, ácidos fosfóricos o fosfónicos con insaturación etilénica, N-vinilamidas, y ácidos sulfónicos con insaturación etilénica (monómeros que portan grupos sulfo).

Son muy especialmente preferentes copolímeros de ácido acrílico con ácido maléico, como se describen en la EP-A 75820, así como homopolímeros de ácido acrílico.

Frecuentemente, los ácidos policarboxílicos polímeros presentan un peso molecular promedio en número en el intervalo de 1.000 a un millón. El valor de K de estos ácidos policarboxílicos (según Fikentscher) se sitúa generalmente en el intervalo de 10 a 150 (medido como disolución al 1% en peso en agua).

Los ácidos policarboxílicos polímeros y su obtención son conocidos por el estado de la técnica, a modo de ejemplo por la DE-A 196 21 573, la EP-A 75 820 y la DE-A 36 20 149.

En tanto se desee, los ácidos policarboxílicos polímeros se pueden emplear en las composiciones según la invención en una cantidad de un 5 a un 500% en peso, referido al producto de reacción de ácido policarboxílico I con amoniaco.

Los ácidos policarboxílicos polímeros se emplean preferentemente junto con una amina o amida que presenta al menos dos grupos hidroxi-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono, por ejemplo con los aminocompuestos que portan grupos hidroxilo de la fórmula IV y/o con las aminas de la fórmula VI. La proporción ponderal de ácido policarboxílico polímero respecto al compuesto que presenta grupos hidroxilo se sitúa entonces preferentemente en el intervalo de 100:1 a 1:1, y en especial en el intervalo de 50:1 a 2:1.

Además, las composiciones según la invención pueden contener sustancias auxiliares habituales en la tecnología de revestimiento e impregnado, componentes colorantes y cargas finamente divididas, inertes. Son ejemplos a tal efecto cargas inertes finamente divididas, como silicatos de aluminio, cuarzo, ácido silícico precipitado o pirógeno, espato ligero y pesado, talco, dolomita o carbonato de calcio; los pigmentos colorantes son, en especial, pigmentos como blanco de titanio, blanco de cinc, negro de óxido de hierro, etc. Son ejemplos de sustancias auxiliares sustancias tensioactivas para la mejora de la humectabilidad, agentes adhesivos, así como agentes conservantes.

El empleo según la invención de las composiciones definidas anteriormente posibilita la obtención de cuerpos moldeados y productos planos solidificados con excelentes propiedades mecánicas, en tiempos de endurecimiento relativamente cortos. El empleo según la invención de las composiciones definidas inicialmente permite en especial la obtención de cuerpos moldeados con una estabilidad mecánica elevada, que presentan también estabilidad dimensional bajo condiciones de clima húmedo. Además, las composiciones según la invención son apropiadas como resinas de encolado, o bien impregnado para papeles, en especial papeles decorativos, así como a modo de pegamento para la obtención de chapas y láminas.

Las composiciones según la invención están exentas de formaldehído. Exento de formaldehído significa que los cuerpos moldeados y productos planos obtenidos bajo empleo de las composiciones según la invención, debido al agente aglutinante empleado, no contienen cantidades esenciales de formaldehído enlazado o libre, además de las fuentes de formaldehído naturales contenidas posiblemente en el sustrato a unir. En la obtención de cuerpos moldeados y productos planos según la invención, por consiguiente, no se liberan cantidades esenciales de formaldehído, que se desprenderían a través de las cantidades que ocasionadas por el sustrato. En general, los cuerpos moldeados y productos planos contienen menos de 100 ppm de formaldehído, y tampoco emiten al ambiente formaldehído resultante del agente aglutinante.

Además, los cuerpos moldeados y productos planos obtenidos mediante el empleo de composiciones definidas anteriormente según la invención se pueden eliminar o reciclar de manera sencilla. A tal efecto se trata el cuerpo moldeado con álcali acuoso, por ejemplo con disoluciones acuosas de hidróxidos alcalinos, en especial hidróxido sódico o potásico, o carbonatos alcalinos. Las disoluciones alcalinas contienen, a modo de ejemplo, un 5 a un 50%

ES 2 271 128 T5

en peso, en especial un 10 a un 30% en peso de álcali. Por regla general, es suficiente un pulverizado o impregnado del cuerpo moldeado con el álcali acuoso, preferentemente a temperatura elevada, por ejemplo a temperaturas en el intervalo de 30 a 100°C. Las lejías obtenidas de este modo se pueden alimentar a una depuración biológica, ya que los componentes orgánicos contenidos en las mismas son biodegradables al menos en un 60%.

Para la obtención de cuerpos moldeados mediante empleo de la composición definida anteriormente según la invención se impregna o se mezcla un material finamente dividido, a continuación substrato, con una composición definida anteriormente, y la mezcla obtenida de este modo se somete a un procedimiento de conformado a temperaturas por encima de 120°C.

Se entiende por substratos finamente divididos en especial materiales substrato fibrosos o granulados, presentando los materiales granulados típicamente dimensiones promedio en el intervalo de 0,01 a 2 cm, y presentando los materiales fibrosos típicamente longitudes de fibra promedio de 0,1 a 10 cm. Son ejemplos de materiales substrato granulados materiales orgánicos naturales, como recortes de madera y serrín, así como recortes de corcho y materiales inorgánicos, como arena. Son ejemplos de materiales fibrosos fibras naturales, como fibras de madera, fibras de yute, fibras de lino, fibras de cáñamo, fibras de coco, fibras de algodón, fibras de celulosa, lana, fibras de hinojo o sisal, así como materiales fibrosos artificiales, como fibras sintéticas a base de polímeros orgánicos colorantes, fibras de vidrio y fibras minerales.

La puesta en práctica del procedimiento de conformado a temperaturas por encima de 120°C conduce a una solidificación de la mezcla a partir de la composición según la invención y el material finamente dividido para dar un cuerpo moldeado. Se supone que el endurecimiento mediante la transformación de la composición empleada en los polímeros insolubles en agua descritos anteriormente con estructuras imida cíclicas, por ejemplo unidades estructurales de la fórmula general III, se ocasiona provocándose un endurecimiento adicional mediante las aminas o amidas, empleadas en caso dado, con al menos dos grupos hidroxil-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono. Presumiblemente, esto se puede atribuir a reacciones de reticulado entre los polímeros formados. Los polímeros finamente divididos, empleados en caso dado, ocasionan presumiblemente un flexibilizado e hidrozobizado adicional de los cuerpos moldeados obtenibles conforme al procedimiento según la invención.

Las composiciones que se aplican según la invención se presentan como compuestos monomoleculares, o como oligómeros de bajo peso molecular, antes de aplicación. Por lo tanto, en el caso de calentamiento forman fusiones muy fluidas, o bien disoluciones de baja viscosidad, que conducen a una distribución especialmente buena del agente aglutinante en los substratos finamente divididos a solidificar.

Las temperaturas necesarias para la obtención del cuerpo moldeado ascienden preferentemente al menos a 130°C, en especial al menos a 140°C, de modo especialmente preferente por encima de 150°C, y de modo muy especialmente preferente por encima de 160°C, y por regla general no se sobrepasan 350°C. Preferentemente, éstos se sitúan en el intervalo de 130°C a 300°C, en especial 140°C a 280°C, de modo especialmente preferente 140°C a 250°C, y de modo muy especialmente preferente 160°C a 230°C. La temperatura respectiva se ajusta también al substrato seleccionado, pudiéndose controlar la medida de endurecimiento también a través del tiempo de endurecimiento, que puede ascender, según temperatura, al intervalo de pocos minutos, por ejemplo 1 minuto, a varias horas, por ejemplo hasta 3 horas.

El endurecimiento del substrato finamente dividido se puede efectuar tanto en una, como también en dos o más etapas. Por ejemplo, en un primer paso se puede seleccionar la temperatura y tiempo de endurecimiento de modo que en primer lugar se consiga sólo una distribución uniforme de los componentes de composición fundidos en el substrato finamente dividido, y a continuación se efectúa un endurecimiento sensiblemente completo en un segundo paso o paso adicional, mediante aumento de temperatura. Este paso adicional se puede efectuar separado del primer paso temporal y espacialmente. De este modo se posibilita, por ejemplo, el empleo de composiciones según la invención para la obtención de productos semiacabados impregnados con agente aglutinantes, que se pueden conformar y solidificar en otro punto.

El procedimiento de conformado se ajusta naturalmente al tipo y geometría de cuerpo moldeado a obtener. El conformado se efectúa generalmente mediante aplicación de presión elevada, por ejemplo en general de 2 a 1.000 bar, preferentemente 10 a 750 bar, de modo especialmente preferente 200 a 250 bar.

Para la obtención de cuerpos moldeados se empleará la composición definida anteriormente, en general en una cantidad de un 1 a un 100% en peso, en especial un 2 a un 50% en peso, de modo especialmente preferente un 5 a un 40% en peso, referido al substrato finamente dividido.

El mezclado, o bien impregnado del substrato finamente dividido con las composiciones que se aplican según la invención se puede llevar a cabo de modo habitual. Las composiciones pulverulentas se pueden pulverizar, dispersar, agitar sobre el material substrato, en caso dado solidificado previamente por vía mecánica, o mezclar directamente con el material fibroso. Por ejemplo, el material substrato se puede propagar superficialmente, y en caso dado compactar. Antes de la dispersión de la composición pulverulenta, el substrato se puede humedecer también con agua. El substrato finamente dividido se puede revestir también con una forma fluida de la composición definida anteriormente, por ejemplo una disolución acuosa, o mezclar con el agente aglutinante pulverulento.

ES 2 271 128 T5

La mezcla de fibras, recortes y/o virutas y de la composición definida con anterioridad se puede secar previamente, por ejemplo, a temperaturas de 30 a 120°C, y a continuación prensar para dar los cuerpos moldeados a las temperaturas citadas anteriormente.

5 El procedimiento según la invención es apropiado preferentemente para la obtención de placas y piezas moldeadas perfiladas. Su grosor asciende en general al menos a un 1 mm, preferentemente al menos 2 mm. En especial entran en consideración placas de fibras de madera y virutas, placas, bloques y moldes de corcho, placas y rodillos insonorizantes, por ejemplo constituidos por fibras naturales, minerales y de vidrio, para piezas internas de automóviles, por ejemplo revestimientos interiores de puertas, soportes de armaduras, bandejas para tuercas de rueda y similares.

10 El procedimiento según la invención es apropiado en especial para la obtención de materiales de madera, como placas de virutas de madera y placas de fibras de madera. La obtención de tales cuerpos moldeados mediante encolado de madera desmenuzada es conocida en principio (véase Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición 1976, tomo 12, páginas 709-727, así como H. J. Deppe, K. Ernst Taschenbuch der Spanplattentechnik, 2ª edición, editorial Leinfelden 1982).

15 Preferentemente se emplean virutas cuyo tamaño de viruta medio se sitúa entre 0,1 y 4 mm, en especial 0,2 y 2 mm, y que contienen menos de un 6% en peso de agua. No obstante, también se pueden emplear virutas de división claramente más grosera, y aquellas con contenido humedad más elevado. El agente aglutinante se aplica lo más uniformemente posible sobre las virutas de madera, ascendiendo la proporción agente aglutinante: virutas de madera, preferentemente a 0,02:1 a 0,4:1. Las virutas de madera encoladas se dispersan a continuación para dar una capa con superficie lo más uniforme posible, ajustándose al grosor de capa a la densidad deseada de placa de virutas acabada. La capa de dispersión se prensa a una temperatura, por ejemplo, de 180 a 230°C, mediante aplicación de presiones habitualmente de 10 a 750 bar, para dar una placa. Los tiempos de prensado requeridos pueden variar en un amplio intervalo, y se sitúan en general entre 15 segundos y 30 minutos.

20 Las fibras de madera de calidad apropiada requeridas para la obtención de placas de fibra de madera de densidad media (MDF) se pueden obtener a partir de recortes de madera exentos de corteza mediante molturado en molinos especiales, o los denominados refinadores, as temperaturas de aproximadamente 180°C.

30 Para el encolado se fluidizan generalmente las fibras de vidrio con una corriente de aire, y se introduce por tobera el agente aglutinante en la corriente de fibras generada de este modo (procedimiento "Blow-Line"). La proporción de fibras de madera respecto a agente aglutinante, referida al contenido seco, o bien contenido en producto sólido, asciende habitualmente a 40:1 a 2:1, preferentemente 20:1 a 4:1. Las fibras encoladas se secan en la corriente de fibras a temperaturas de, por ejemplo, 130 a 180°C, se dispersan para dar un vellón de fibras, y se prensan a presiones de 10 a 750 bar para dar placas o cuerpos moldeados.

35 También se pueden elaborar las fibras de madera encoladas como se describe, por ejemplo, en la DE-OS 2 417 243, para dar una estera fibrosa transportable. Este producto semiacabado se puede elaborar adicionalmente a continuación en un segundo paso, separado temporal y espacialmente, para dar placas o piezas moldeadas, como por ejemplo revestimientos internos de puertas de automóviles.

40 De modo similar se pueden obtener también piezas moldeadas a partir de corcho. Como substrato de corcho finamente dividido entra en consideración tanto corcho molturado con tamaños de partícula < 2 mm, como también corcho groseramente dividido con tamaños de partícula de 1 a 20 mm, preferentemente 1 a 10 mm. Respecto a las cantidades de agentes aglutinantes y a las temperaturas de elaboración vale lo dicho anteriormente.

45 Se sobreentiende que también se pueden elaborar otras fibras naturales, como sisal, yute, cáñamo, lino, fibras de coco y/o fibras de banana con los agentes aglutinantes según la invención para dar placas y cuerpos moldeados. Las fibras naturales se pueden emplear también en mezclas con fibras sintéticas, por ejemplo polipropileno, polietileno, poliéster, poliamida o poliacrilonitrilo. En este caso, estas fibras sintéticas pueden actuar también como agente coaglutinante, además del agente aglutinante según la invención. En este caso, la fracción de fibras sintéticas asciende preferentemente a de un 50% en peso, en especial menos de un 30% en peso, y de modo muy especialmente preferente menos de un 10% en peso, referido a todas las virutas, recortes o fibras.

50 Las composiciones definidas anteriormente son apropiadas además como agentes aglutinantes exentos de formaldehído para substratos minerales, como arena. Los cuerpos moldeados constituidos por substratos minerales, en especial arena, encuentran empleo, a modo de ejemplo, como moldes de fundición y núcleos de fundición para la fundición de metales, así como a modo de placas aislantes de coquilla (E. Flemming, W. Tilch, Formstoffe und Formverfahren, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 1993).

55 La obtención de cuerpos moldeados a partir de substratos minerales se efectúa del modo descrito anteriormente mediante mezclado del substrato con las composiciones definidas con anterioridad en las instalaciones habituales a tal efecto, y subsiguiente endurecimiento a las temperaturas indicadas anteriormente, de modo preferente en el intervalo de 160 a 230°C. la composición (calculada como producto de reacción de ácido policarboxílico I con amoniaco) se emplea preferentemente en una cantidad de un 2 a un 50% en peso, referido al substrato mineral. Con este fin son preferentes composiciones que contienen al menos uno de los compuestos citados anteriormente con al menos dos grupos hidroxilo, preferentemente en una cantidad de 20 a 50 partes en peso (GT), referido a 100 partes en peso de producto de reacción.

ES 2 271 128 T5

Las composiciones según la invención se pueden emplear también para el endurecimiento de productos planos constituidos por materiales fibrosos. Las composiciones según la invención actúan en este caso como agentes aglutinantes para las fibras en estado endurecido, es decir, tras el calentamiento a las temperaturas mencionadas anteriormente. Son preferentes vellones de fibras de vidrio. Los vellones de fibras no enlazados (vellones de fibras crudas), en especial constituidos por fibras de vidrio, se unen, es decir se solidifican mediante las composiciones endurecidas según la invención.

Son ejemplos de productos planos constituidos por materiales fibrosos, además de tejidos, en especial vellones fibrosos y esteras fibrosas. Cítense como vellones fibrosos vellones constituidos por los materiales fibrosos citados anteriormente, en especial vellones a partir de celulosa, acetato de celulosa, ésteres y éteres de celulosa, algodón, cáñamo, fibras animales, como algodón o cabellos, y en especial vellones de fibras sintéticas o inorgánicas, por ejemplo fibras de aramida, carbono, poliacrilonitrilo, poliéster, fibras minerales, fibras de PVC o de vidrio.

En el caso de empleo como agente aglutinante para vellones fibrosos, las composiciones según la invención pueden contener, por ejemplo, los siguientes aditivos: silicatos, siliconas, compuestos que contienen boro, agentes deslizantes, agentes humectantes.

Para el endurecimiento de productos fibrosos, la composición empleada según la invención se aplica preferentemente en proporción ponderal fibra/agente aglutinante de 10:1 a 1:1, de modo especialmente preferente de 6:1 a 3:1, sobre el vellón fibroso crudo del modo habitual a tal efecto, por ejemplo impregnado, extensión, estampado, o en el caso de polvo mediante insuflado con el material fibroso.

Tras la incorporación de la composición en el vellón fibroso crudo se efectúa en general un endurecimiento de la composición de agente aglutinante preferentemente a 120 hasta 350°C, en especial 130 a 280°C, de modo muy especialmente preferente 140 a 230°C, durante un intervalo de tiempo preferentemente de 10 segundos a 10 minutos, en especial de 10 segundos a 3 minutos.

El vellón fibroso unido obtenido presenta una alta resistencia en estado seco y húmedo. Los agentes aglutinantes según la invención permiten en especial tiempos de secado cortos, y también bajas temperaturas de secado. Los vellones fibrosos unidos, en especial vellones de fibras de vidrio, son apropiados para el empleo como, o bien en vigas, como materiales soporte para tapetes, o como Inliner, o bien material soporte para revestimientos de suelos, por ejemplo de PVC.

Además, son ejemplos de productos planos constituidos por materiales fibrosos las esteras fibrosas empleadas habitualmente como aislantes, que, según empleo, están constituidas por fibras inorgánicas, como fibras minerales y fibras de vidrio (esteras termoaislantes) o las fibras naturales citadas anteriormente.

Los materiales aislantes constituidos por fibras inorgánicas se obtienen técnicamente mediante hilatura de fusiones de las correspondientes materias primas minerales, véase la US-A-2,550,465, la US-A-2,604,427, la US-A-2,830,648, la EP-A-354 913 y la EP-A-567 480. Después se pulveriza la composición sobre las fibras inorgánicas recién obtenidas, aún calientes. En este caso, la composición se adhiere esencialmente sin endurecer como masa viscosa sobre las fibras. Una estera fibrosa sin fin, que contiene agentes aglutinantes, obtenida de este modo, se transporta de modo subsiguiente por bandas transportadoras apropiadas a través de un horno de endurecimiento. En éste se endurece la estera a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 100 a 200°C para dar una matriz rígida. Tras el endurecimiento se confeccionan las esteras de material aislante de modo apropiado.

La fracción predominante de fibras inorgánicas empleadas en los materiales aislante tiene un diámetro en el intervalo de 0,5 a 20 μm y una longitud en el intervalo de 0,5 a 10 cm.

Además se puede emplear la composición según la invención para la obtención de masas de revestimiento e impregnado para placas constituidas por fibras orgánicas y/o inorgánicas, cargas minerales no fibrosas, así como almidón y/o dispersiones de polímero acuosas. Las masas de revestimiento e impregnado a base de las composiciones definidas anteriormente conceden a las placas un módulo de flexión elevado. La obtención de tales placas es conocida en principio.

Habitualmente se emplean tales placas como placas insonorizadoras. El grosor de las placas se sitúa habitualmente en el intervalo de aproximadamente 5 a 30 mm, de modo preferente en el intervalo de 10 a 25 mm. La longitud de cantos de las placas cuadráticas o rectangulares se sitúa habitualmente en el intervalo de 200 a 2000 mm.

Los componentes de la composición según la invención están contenidos en la masa de revestimiento generalmente en una cantidad de un 1 a un 65% en peso. La fracción de cargas inertes se sitúa en general en un 0 a un 85% en peso. Por regla general, la fracción de agua asciende al menos a un 10% en peso.

La aplicación de las masas de revestimiento se efectúa de modo habitual mediante aplicación sobre un substrato, a modo de ejemplo mediante pulverizado, rodadura, colada o impregnado. Las cantidades aplicadas, referidas al peso seco de la composición, ascienden en general a 2 hasta 100 g/m^2 . el acabado del revestimiento se efectúa, en caso dado, tras secado previo mediante endurecimiento a las temperaturas indicadas anteriormente.

ES 2 271 128 T5

Las cantidades de aditivos a emplear son conocidas por el especialista, y se ajustan a las propiedades deseadas y al fin de aplicación en el caso particular.

Los siguientes ejemplos, no limitantes, explican la invención.

5

I. Control como agente aglutinante para fibras de madera (ejemplos 1 a 7)

Se cargaron x g de fibras de madera (madera de pino disgregada por vía termomecánica, longitud de fibra media aproximadamente 3 mm, humedad residual 7%) en un depósito de material sintético. A esto se añadieron y g de agente aglutinante (calculado como producto sólido) en forma de una disolución acuosa de agente aglutinante aproximadamente al 40% en peso por medio de una pistola de pulverizado. Las fibras encoladas de este modo se secaron a 60°C hasta una humedad residual de aproximadamente un 7%. Se introdujeron 180 g de esta mezcla en un molde de madera (30 x 30 cm), se compactaron con una placa de madera, se descortezaron, y se prensaron con una prensa hidráulica a una temperatura de prensado de 220°C durante 120 segundos entre 2 placas metálicas con distanciadores de 2 mm. A tal efecto se ajustó en primer lugar una presión de prensado de 50 bar durante 20 segundos. Después, tras una carga de presión de 10 segundos de duración se mantuvo aún una presión de 200 bar durante 90 segundos.

De modo análogo se obtuvieron placas de fibra de madera bajo empleo de composiciones pulverulentas. A tal efecto se mezclaron intensivamente x g de fibras de madera descritas anteriormente con y g de polvo en un saco de material sintético, y se prensaron para dar placas del modo descrito anteriormente.

Se sometieron a ensayo las siguientes composiciones:

25 ZV1 polvo de acetato de polivinilo autorreticulable, Vinnex LL 572 de Wacker Chemie, Burghausen (comparación).

ZV2 Anhídrido de ácido maléico (comparación).

30 Z1 Amida de ácido maléico como polvo.

Z2 Anhídrido de ácido maléico y carbonato amónico en proporción ponderal 1:1 como polvo.

35 Z3 Sal amónica de ácido maléico como disolución al 40% en peso.

Z4 Sal amónica de ácido maléico + trietanolamina en proporción ponderal 1:1 como disolución acuosa.

Para la determinación de las propiedades mecánicas se almacenaron las placas fibrosas obtenidas 24 horas, o bien 7 días en armario climático a 80°C y un 90% de humedad relativa del aire. A continuación se valoraron las muestras respecto a su resistencia según una escala de notas de 1 a 6, siendo 1 la mejor, y 6 la peor valoración. Además se determinó el hinchamiento de grosor (en % referido al grosor original) y la flexión de las placas. Para la determinación de la flexión de las placas se fijaron cuerpos de ensayo de 5 cm x 30 cm de tamaño sobre una base horizontal con una anchura de apoyo de 23 cm. Se midió la flexión referida a la horizontal después de 24 horas, o bien 7 días en armario climático a 80°C y un 90% de humedad relativa del aire.

Además se determinaron hinchamiento de grosor y absorción de agua en el caso de 2 horas, o bien 24 horas de almacenaje en agua desmineralizada, de modo análogo a la DIN 52351. La absorción de agua corresponde al aumento de peso en %, referido al peso original. El grosor de capa se indica como aumento relativo de grosor de 2 x 2 cm. Además se determinó la resistencia a la flexión y el módulo E de las placas en el ensayo de flexión según DIN EN 310 a 23°C y 120°C. Los datos se reúnen en la tabla 1.

55

60

65

Tabla 1:

	Ejemplo								
Composición	V1	V2	1	2	3	4	5	6	7
fibras de vidrio [g]	ZV1 170	ZV2* 160	Z1 180	Z1 170	Z1 160	Z2 180	Z3 180	Z3 160	Z4 180
composición de agente aglutinante [g] ¹⁾	30	40	20	30	40	20	20	40	25
ensayo de armario climático									
resistencia 24 horas	-	3	3	-	2	3	-	2	3
resistencia 7 días	-	5	3	-	3	4	-	3	3
flexión 24 horas [mm]	-	50	16	-	20	29	-	9	20
flexión 7 días [mm]	-	> 60	32	-	55	40	-	31	35
hinchamiento de grosor 7 días [%]	-	28	25	-	26	27	-	19	21
Almacenaje en agua									
absorción de agua 2 horas [%]	154	45	46	59	40	66	40	38	49
absorción de agua 24 horas [%]	176	54	54	67	46	75	47	48	64
hinchamiento de grosor 2 horas [%]	113	19	30	28	21	61	18	16	28
hinchamiento de grosor 24 horas [%]	126	22	33	31	23	66	21	18	33
Ensayo de flexión									
resistencia a la flexión 23°C [N/mm ²]	30,5	19	-**	42,8	43,2	29,6	39,4	40,8	37,8
resistencia a la flexión 120°C [N/mm ²]	11	17,2	31,9	31	23,2	29,9	33,9	28,5	26,5
módulo E 23°C [N/mm ²]	3050	3934	-**	4645	5416	3539	4340	5296	4023
módulo E 120°C [N/mm ²]	1112	3096	3387	3424	3225	3297	4430	3896	3323

ES 2 271 128 T5

1) calculado como producto sólido;

* en la apertura de la prensa se liberó un humo irritante

5 ** no se determinaron valores.

La placa fibrosa obtenida en el ejemplo 1 se trató 1,5 horas a 50°C con hidróxido sódico acuoso al 10% en peso. El cuerpo de ensayo se descompuso casi completamente, y las fibras de madera se recuperaron mediante filtración. La disolución acuosa obtenida de agente aglutinante (lejía) se puede alimentar a una instalación depuradora, ya que las sustancias de contenido orgánicas de esta disolución son biodegradables al menos en un 60%. De este modo es posible un reciclaje no complicado, o bien eliminación de placas de fibra de madera.

15 II. Control como agente aglutinante para esteras de fibras naturales (ejemplos 8 a 11)

Las composiciones indicadas a continuación se diluyeron con agua a un contenido en producto sólido de aproximadamente un 35% en peso. Se impregnaron esteras de yute/sisal de aproximadamente 1 cm, con un peso por superficie de 1200 g/m² (fabricante Braunschweiger Jute- und Flachs-Industriebetriebe GmbH), por medio de un rodillo de foudardado con el baño de agente aglutinante al 35%, de modo que, referido a 70 partes en peso de peso de fibra seco, se aplicaron aproximadamente 30 partes en peso de fracciones de agente aglutinante no volátil (véase tabla 1). Se secaron las esteras fibrosas impregnadas (35 x 30 cm) en un armario secador de aire circulante a 80°C a un contenido en humedad residual de aproximadamente un 5%, referido al peso total de la estera, y se prensaron con una prensa hidráulica a una temperatura de prensado de 200°C según el siguiente ciclo de prensado: 1º presión de prensado 0,75 N/mm², 30 sec; 2º descompresión, 3 sec; 3º presión de prensado 1,5 N/mm², 27 sec.

Z3 Sal amónica de ácido maléico como disolución acuosa al 40% en peso.

Z5 Sal amónica de ácido maléico + trietanolamina en proporción ponderal 5:1 como disolución acuosa.

Z6 Sal amónica de ácido maléico + polímero P1¹⁾ en proporción ponderal 3:1 como disolución acuosa.

Z7 Sal amónica de ácido maléico + Styrofan (BASF) + trietanolamina en proporción ponderal 5:1,33:1 como disolución acuosa.

1) El polímero P1 es un polímero finamente dividido a base de estireno/butadieno en forma de una dispersión acuosa de polímero comercial con un contenido en producto sólido de aproximadamente un 53% en peso, y una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 105°C.

La absorción de agua WA y el hinchamiento de grosor DQ de muestras almacenadas en agua, así como la resistencia a la flexión BF y el módulo E se determinaron como se describe en I. Los resultados se reúnen en la tabla 2.

TABLA 2

Ejemplo	8	9	10	11
agente aglutinante	Z3	Z5	Z6	Z7
Proporción ponderal fibra/agente aglutinante	7:3	7:3,6	7:3	7:3,45
grosor de placa [mm]	1,71	1,87	1,71	1,87
densidad [g/cm ³]	0,72	0,75	0,80	0,76
WA 2 horas [%]	52	65	36	58
WA 24 horas [%]	54	69	41	62
DQ 2 horas [%]	52	77	31	57
DQ 24 horas [%]	57	80	35	60
BF 23°C [N/mm ²]	34,2	25,1	27,9	34,4
BF 60°C [N/mm ²]	21,8	18,8	31,8	21,7
BF 120°C [N/mm ²]	19,6	14,8	15,1	7,6
módulo E 23°C [N/mm ²]	6467	5253	3593	5396
módulo E 60°C [N/mm ²]	4543	3718	4975	3690
módulo E 120°C [N/mm ²]	4543	3700	3707	1342

ES 2 271 128 T5

III. Control como agente aglutinante para granulado de corcho (ejemplos 12 a 19)

En un mezclador de laboratorio Kenwood se mezclaron intensivamente granulado de corcho desecado (corcho depurado y molturado, densidad aparente 60 g/l, tamaño de partícula medio 5 mm), y las composiciones de agentes aglutinantes indicadas a continuación en las proporciones ponderales indicadas en la tabla 3 (calculado respectivamente como producto sólido) (aproximadamente 2 minutos de agitación subsiguiente tras adición de agente aglutinante). Las partículas de corcho disgregadas con agente aglutinante se secaron (armario secador, 50°C). Se cargaron y se compactaron previamente 140 gramos de partículas de corcho desecadas en un molde metálico dividido en dos con 12,5 x 12,5 x 3 cm de dimensiones internas. Para la evacuación del vapor de agua liberado, fondo y émbolo del molde estaban perforados con orificios de ventilación. El molde metálico se mantuvo durante 2 horas a una presión de prensado de 50 bar (0,75 N/mm²).

Se obtuvo un bloque de corcho con un grosor de aproximadamente 3 cm. El hinchamiento de grosor y la absorción de agua se llevaron a cabo en cuerpos de ensayo con las dimensiones 5 x 5 x 3,3 cm, que se almacenaron en agua. Los resultados se indican en la tabla 3.

ZV1 Polvo de acetato de polivinilo autorreticulable, Vinnex LL 572 de Wacker Chemie, Burghausen (comparación).

Z1 Amida de ácido maléico como polvo.

Z2 Anhídrido de ácido maléico y carbonato amónico en proporción ponderal 1:1 como polvo.

Z3 Sal amónica de ácido maléico como disolución al 40% en peso.

TABLA 3

Ejemplo	V3	V4	12	13	14
agente aglutinante	ZV1	ZV1	Z1	Z1	Z1
proporción ponderal corcho/agente aglutinante	92,5:7,5	90:10	92,5:7,5	90:10	80:20
densidad [g/cm ³]	n.d.	n.d.	0,27	0,27	0,28
absorción de agua 2 horas [%]	n.d.	n.d.	46,9	47,3	36,4
absorción de agua 24 horas [%]	n.d.	n.d.	101,5	77,6	85,3
hinchamiento de grosor 2 horas [%]	n.d.	n.d.	4,4	5,2	5,1
hinchamiento de grosor 2 horas [%]	n.d.	n.d.	16,5	17,7	12,7

TABLA 3 (continuación)

Ejemplo	15	16	17	18	19
agente aglutinante	Z2	Z2	Z3	Z3	Z3
proporción ponderal corcho/agente aglutinante	92,5:7,5	90:10	92,5:7,5	90:10	80:20
densidad [g/cm ³]	0,29	0,29	0,27	0,27	0,26
absorción de agua 2 horas [%]	48,0	53,8	39,6	42,1	38,1
absorción de agua 24 horas [%]	95,6	114,8	87,0	80,9	84,0
hinchamiento de grosor 2 horas [%]	11,3	5,9	2,3	3,2	2,0
hinchamiento de grosor 2 horas [%]	24,2	16,5	4,3	6,6	3,3

ES 2 271 128 T5

IV. Control como agente aglutinante para materiales minerales finamente divididos (ejemplos M1 a M27)

5 Se mezclaron 600 g de arena de cuarzo F34 con las sustancias de empleo indicadas en las tablas 4 a 7. El
mezclado de disoluciones acuosas se efectuó en un mezclador de laboratorio Kenwood. El mezclado de polvo se
efectuó mediante carga de los componentes en una bolsa de plástico y agitación cuidadosa. A partir de las mezclas
húmedas se moldearon en un molde metálico cuerpos de ensayo (pastillas de Fischer) con las dimensiones 17 x 2,3 x
2,3 cm, se compactaron, y tras el desmoldeado se endurecieron 2 horas en horno de aire circulante a la temperatura
indicada en las tablas. Para el compactado se empleó un bastidor de tipo PRA de Georg Fischer AG.

10 La resistencia a la flexión de las pastillas de Fischer obtenidas de este modo se determinó inmediatamente tras
extracción del horno (BF caliente), en estado seco a 23°C (BF 23°C), así como en estado húmedo después de una
hora de almacenaje en agua desmineralizada a 23°C con una instalación de control de resistencia tipo PFG con el
dispositivo de ensayo PBV (firma Georg Fischer, Schaffhausen/CH). Los resultados se representan en las tablas 4 a 6.
Además se determinó la absorción de agua de las pastillas de Fischer tras almacenaje en agua de una hora.

15

(Tabla pasa a página siguiente)

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 271 128 T5

TABLA 4

Variación de la temperatura, cantidad de agente aglutinante y tipo de agente aglutinante

Ensayo	Substancia de empleo ¹⁾ [g]	T [°C] ²⁾	BF 23°C [N/cm ²] ⁴⁾	BF caliente [N/cm ²] ⁵⁾	
VM1 (comparación)	MSA	60	200	n.d. ³⁾	n.d.
M1	MHA	30	130	70	30
M2	MHA	30	150	130	30
M3	MHA	30	170	135	70
M4	MHA	30	200	140	70
M5	MHA	60	170	200	150
M6	MHA	90	170	115	90
M7	MHA	60	200	120	80
M8	MHA	90	200	90	70
M9	MSA + (NH ₄) ₂ CO ₃	19,8 10,2	200	20	20
M10	MSA + (NH ₄) ₂ CO ₃	39,6 20,4	200	40	40
M11	MSA + (NH ₄) ₂ CO ₃	59,4 30,6	200	60	50
M12	ácido málico + (NH ₄) ₂ CO ₃ + trietanolamina	44,4 7,8 6,0	200	1020	750
M13	ácido málico + (NH ₄) ₂ CO ₃ + trietanolamina	88,8 15,6 12,0	200	>1200	>1300
VM2 (comparación)	ácido cítrico + trietanolamina	120 12,0	200	n.d.	n.d.
M14	ácido cítrico + (NH ₄) ₂ CO ₃ + trietanolamina	48,0 6,0 6,0	200	1050	680
M15	ácido cítrico + (NH ₄) ₂ CO ₃ + trietanolamina	96,0 12,0 12,0	200	>1300	>1300
M16	MHA + trietanolamina	23,0 7,0	170	635	650

1) MSA = anhídrido de ácido maléico; MHA semiamida de ácido maléico.

2) Temperatura de horno.

3) n.d.: valor no determinable, ya que los cuerpos de ensayo se descomponen.

4) Resistencia a la flexión a 23°C.

5) Resistencia a la flexión en estado caliente tras extracción del horno.

ES 2 271 128 T5

TABLA 5

Ensayo	Agente aglutinante ¹⁾ [g]		T ² [°C]	WA ³⁾	BF _{húmedo} ⁴⁾	BF _{seco} ⁵⁾
				[%]	[N/cm ²]	[N/cm ²]
M17	Z6	69,1	170	23,7 23,6	730 710	1170
M18	Z5	72,6	170	23,3 23,4	390 370	380
M19	Z7	66,1	170	23,7 23,8	480 680	1300
M20	Z8	63,5	170	23,5 23,8	740 760	1240
M21	Z9	61,2	170	23,5 23,7	580 640	1290
M22	Z6	69,1	200	24,1 23,8	1040 970	1200
M23	Z5	72,6	200	25,4 25,2	850 880	900
M24	Z7	66,1	200	12,8 19,2	1160 1100	1300
M25	Z8	63,5	200	16,5 11,6	1160 1200	1300
M26	Z9	61,2	200	23,0 23,0	980 1000	1290
M27	Z6	69,1	150	25,8 25,6	220 230	460

- 1) Z5 Sal amónica de ácido maléico + trietanolamina en proporción ponderal 5:1 como disolución acuosa.
- Z6 Sal amónica de ácido maléico + trietanolamina en proporción ponderal 10:1 como disolución acuosa.
- Z7 Sal amónica de ácido maléico + trietanolamina en proporción ponderal 10:3 como disolución acuosa.
- Z8 Sal amónica de ácido maléico + trietanolamina en proporción ponderal 2,5:1 como disolución acuosa.
- Z9 Sal amónica de ácido maléico + trietanolamina en proporción ponderal 2:1 como disolución acuosa.
- 2) Temperatura de horno.
- 3) Absorción de agua después de 60 minutos.
- 4) Resistencia a la flexión en estado húmedo (determinación doble).
- 5) Resistencia a la flexión en estado seco a 23°C.

Además se obtuvieron los siguientes agentes aglutinantes oligómeros Z10 a Z14, y se sometieron a ensayo como agente aglutinante para arena de cuarzo.

ES 2 271 128 T5

Obtención de Z10

5 En un matraz de vidrio se fundió semiamida de ácido maléico por medio de un baño de aceite caliente a 150°C hasta el comienzo de una reacción exotérmica (identificable en una coloración naranja espontánea). El matraz se enfrió en nitrógeno líquido, se agitó, y el contenido del matraz se absorbió en agua. Se obtuvo una disolución acuosa de agente aglutinante al 50% en peso.

Obtención de Z11

10 La obtención se efectuó de modo similar al de Z12, pero se dejó reaccionar la semiamida de ácido maléico 30 minutos más a 150°C. Se obtuvo una disolución acuosa de agente aglutinante al 50% en peso.

Obtención de Z12

15 En un matraz de vidrio se fundió una mezcla de semiamida de ácido maléico y trietanolamina en proporción ponderal 5:1 por medio de un baño de aceite caliente a 150°C hasta el comienzo de una reacción exotérmica (véase anteriormente). El matraz se enfrió en nitrógeno líquido, se agitó, y el contenido del matraz se absorbió en agua. Se obtuvo una disolución acuosa de agente aglutinante al 50% en peso.

Obtención de Z13

25 En un matraz de vidrio se fundieron 5 partes en peso de semiamida de ácido maléico por medio de un baño de aceite caliente a 150°C hasta el comienzo de una reacción exotérmica (véase anteriormente). Después se añadió 1 parte en peso de trietanolamina, se enfrió bruscamente el matraz en nitrógeno líquido, se agitó el matraz, y se absorbió el contenido del matraz en agua. Se obtuvo una disolución acuosa de agente aglutinante al 50% en peso.

Obtención de Z14

30 La obtención se efectuó análogamente a la de Z13, pero se dejó reaccionar la semiamida de ácido maléico en primer lugar 30 minutos a 150°C tras la adición de trietanolamina. Se obtuvo una disolución acuosa de agente aglutinante al 50% en peso.

35 Los agentes aglutinantes Z10 a Z14 se mezclaron con 450 g de arena de cuarzo F34 en las proporciones cuantitativas indicadas en la tabla 6, y se elaboraron para dar pastillas de Fischer. Las propiedades de las pastillas obtenidas se indican igualmente en la tabla 6. Los métodos de medida corresponden a los métodos indicados en IV.

TABLA 6

Ensayo	Agente aglutinante ¹⁾ [g]		T ² [°C]	WA ³⁾ [%]	BF _{húmedo} ⁴⁾ [N/cm ²]	BF _{seco} ⁵⁾ [N/cm ²]
M28	Z10	90	200	n.d.	n.d. ⁶⁾	90
M29	Z12	90	200	21,5	110	560
M30	Z10 + Z13	30 450	200	15,1	640	810
M31	Z11 + Z14	72,6 450	170	11,8	990	1190

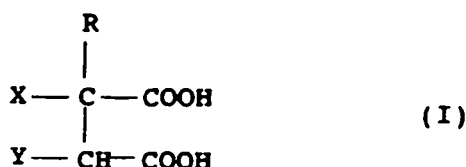
- 45
- 60
- 65
- 1) Tipo de agente aglutinante, véase ejemplos de obtención.
 - 2) Temperatura de horno.
 - 3) Absorción de agua después de 60 minutos.
 - 4) Resistencia a la flexión en estado húmedo (determinación doble).
 - 5) Resistencia a la flexión en estado seco a 23°C.

REIVINDICACIONES

1. Empleo de composiciones que contienen

- al menos un producto de reacción de

i. al menos un ácido policarboxílico de la fórmula general I:



donde

R representa hidrógeno o un grupo CH_2COOH ,

X representa OH o NH_2 , si Y representa hidrógeno,

Y significa OH o NH_2 , si X representa hidrógeno, o

X e Y representan conjuntamente un enlace π ,

y/o un anhídrido de ácido policarboxílico I con

ii. amoníaco, y en caso dado con

iii. aminas primarias y/o aminas o amidas con al menos dos grupos hidroxi-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono; y/o

- una mezcla constituida al menos por un ácido policarboxílico de la fórmula general I y/o su anhídrido, y al menos una sustancia que libera amoníaco en el calentamiento, y en caso dado aminas primarias y/o aminas o amidas con al menos dos grupos hidroxi-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono;

como agente aglutinante termoendurecible para la obtención de cuerpos moldeados a partir de materiales finamente divididos, y para el endurecimiento de productos planos a partir de materiales fibrosos.

2. Empleo según la reivindicación 1, siendo seleccionado el producto de reacción de los componentes i y ii entre las mono- y diamidas, las sales mono- y diamónicas, así como las sales amónicas de monoamida de ácido maléico y de ácido fumárico.

3. Empleo según la reivindicación 1 o 2, siendo el producto de reacción un oligómero hidrosoluble, que es obtenible mediante calentamiento de una mono- o diamida, de una sal de mono- o diamonio, o de una sal amónica de monoamida de un ácido policarboxílico de la fórmula I.

4. Empleo según una de las reivindicaciones precedentes, conteniendo la composición adicionalmente un polímero filmógeno finamente dividido de monómeros con insaturación etilénica.

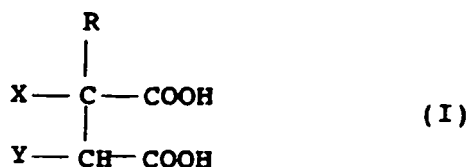
5. Empleo según una de las reivindicaciones precedentes, conteniendo la composición adicionalmente al menos una amina o amida con al menos dos grupos hidroxi-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono.

ES 2 271 128 T5

6. Composición termoendurecible, que contiene:

- al menos un producto de reacción de

5 i. al menos un ácido policarboxílico de la fórmula general I:



10 donde

15 R representa hidrógeno o un grupo CH_2COOH ,

X representa OH o NH_2 , si Y representa hidrógeno,

20 Y significa OH o NH_2 , si X representa hidrógeno, o

X e Y representan conjuntamente un enlace π ,

y/o un anhídrido de ácido policarboxílico I con

25 ii. amoníaco, y en caso dado con

iii. aminas primarias y/o aminas o amidas con al menos dos grupos hidroxi-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono;

30 y/o

- una mezcla constituida al menos por un ácido policarboxílico de la fórmula general I y/o su anhídrido, y al menos una sustancia que libera amoníaco en el calentamiento, y en caso dado aminas primarias y/o aminas o amidas con al menos dos grupos hidroxi-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono;

35 y además de los componentes citados anteriormente

40 - al menos un componente adicional, seleccionado entre polímeros filmógenos finamente divididos de monómeros con insaturación etilénica.

7. Composición según la reivindicación 6, siendo seleccionado el producto de reacción entre las mono- y diamidas, las sales mono- y diamónicas, así como las sales amónicas de monoamida de ácido maléico y de ácido fumárico.

45 8. Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados a partir de materiales finamente divididos, **caracterizado** porque el material finamente dividido se impregna o se mezcla con una composición, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 7, y la mezcla obtenida de este modo se moldea a temperaturas por encima de 120°C .

50 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el agente aglutinante se emplea en una cantidad de un 2% en peso a un 100% en peso, referido a un 100% en peso de material finamente dividido.

55 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado** porque el agente aglutinante se emplea como polvo.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado** porque el material finamente dividido se emplea en forma de fibras, virutas, recortes o materiales granulados.

60 12. Procedimiento para el endurecimiento de productos planos constituidos por materiales fibrosos, **caracterizado** porque se trata un producto plano no solidificado constituido por materiales fibrosos con una composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, y a continuación se calienta a temperaturas por encima de 120°C .

65 13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque la composición se emplea en forma de una disolución o dispersión acuosa.

14. Cuerpos moldeados obtenibles mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 11.

15. Productos planos, obtenibles mediante un procedimiento según la reivindicación 12.