



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 138 858**

51 Int. Cl.:

C08F 8/30 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

D04H 1/64 (2006.01)

D06M 15/263 (2006.01)

D06N 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

86 Número de solicitud europea: **97903320 .6**

86 Fecha de presentación : **19.02.1997**

87 Número de publicación de la solicitud: **0882074**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.12.1998**

54 Título: **Agentes aglutinantes acuosos, exentos de formaldehído.**

30 Prioridad: **21.02.1996 DE 196 06 394**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.01.2000**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.02.2008**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.02.2008**

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

72 Inventor/es: **Hummerich, Rainer;
Kistenmacher, Axel;
Denzinger, Walter;
Schornick, Gunnar;
Reck, Bernd y
Weber, Manfred**

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

ES 2 138 858 T5

ES 2 138 858 T5

DESCRIPCIÓN

Agentes aglutinantes acuosos, exentos de formaldehído.

5 La invención se refiere al empleo de agentes aglutinantes acuosos, exentos de formaldehído, que contienen

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 dicarboxílico etilénicamente insaturado o por un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, cuyos grupos de ácido carboxílico pueden formar un grupo anhídrido y

10 B) una alcanolamina con, al menos, dos grupos hidroxilo, conteniendo el agente aglutinante acuoso una proporción menor que un 1,5% en peso, referido a la suma de A) + B), de un acelerador de la reacción que contiene fósforo, como agentes aglutinantes para napa de fibras no tejidas.

15 Además, la invención se refiere a agentes aglutinantes acuosos, exentos de formaldehído, que contienen

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 dicarboxílico etilénicamente insaturado o por un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, cuyos grupos de ácido carboxílico pueden formar un grupo anhídrido y que se presenta como solución acuosa y

20 B) una alcanolamina con, al menos, dos grupos hidroxilo, conteniendo el agente aglutinante acuoso una proporción menor que un 1,5% en peso, referido a la suma de A) + B), de un acelerador de la reacción que contiene fósforo y

25 teniendo los agentes aglutinantes un contenido en gel mayor que el 50% en peso tras secado (a 50°C, durante 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.

30 La rigidificación de formaciones fibrosas de forma plana, denominadas napas de fibras no tejidas se lleva a cabo, por ejemplo, de una manera puramente mecánica mediante punzonado o mediante rigidificación con chorro de agua de una napa de fibras no tejidas húmeda o aireada o mediante rigidificación química de la napa de fibras no tejidas con un aglutinante polímero. La aplicación del agente aglutinante se lleva a cabo, por regla general, mediante impregnación, pulverización o recubrimiento. Para aumentar la resistencia a la humedad y al calor de la napa de fibras no tejidas se emplean muchas veces agentes aglutinantes, que contienen reticulantes que desprenden formaldehído. Para evitar las emisiones de formaldehído, el técnico en la materia ha buscado proporcionar alternativas a los agentes aglutinantes, conocidos hasta ahora.

35 Se conocen por la publicación US 4 076 917 agentes aglutinantes, que contienen como reticulantes polímeros, que contienen ácidos carboxílicos o que contienen anhídridos y β -hidroxialquilamidas. La relación molar entre los grupos carboxilo y los grupos hidroxilo es, preferentemente, de 1:1. El inconveniente consiste en la fabricación relativamente complicada de las β -hidroxialquilamidas. Se conoce un agente aglutinante correspondiente por la publicación US-A 5 340 868.

45 Se conocen por la publicación EP 445 578 placas constituidas por materiales finamente divididos, tales como por ejemplo fibras de vidrio, en las que actúan como agentes aglutinantes mezclas constituidas por ácidos policarboxílicos de elevado peso molecular y por alcoholes polivalentes, alcanolaminas o aminas polivalentes. Como ácidos policarboxílicos de elevado peso molecular se han descrito el ácido poliacrílico, los copolímeros constituidos por el metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo/ácido metacrílico y constituidos por metacrilato de metilo/ácido metacrílico. Como alcoholes o bien alcanolaminas polivalentes se emplean el 2-hidroximetilbutanodiol-1,4, el trimetilolpropano, la glicerina, el poli(metacrilato de metilo-co-acrilato de hidroxipropilo), la dietanolamina y la trietanolamina. El ácido maleico ha sido citado como un posible comonomero para la obtención de los ácidos policarboxílicos de elevado peso molecular.

50 Se conocen por la publicación EP 583 086 agentes aglutinantes acuosos, exentos de formaldehído, para la fabricación de napas de fibras no tejidas, especialmente de napas no tejidas de fibra de vidrio. Estos agentes aglutinantes requieren un acelerador de la reacción que contenga fósforo para conseguir resistencias suficientes de la napa no tejida de fibra de vidrio. Los agentes aglutinantes contienen un ácido policarboxílico con, al menos, dos grupos de ácido carboxílico y, en caso dado, también grupos anhídrido. Especialmente encuentran aplicación el ácido poliacrílico, habiéndose citado también los copolímeros del ácido acrílico con el anhídrido del ácido maleico. El agente aglutinante contiene, además, un poliol, por ejemplo la glicerina, la bis-[N,N-di(β -hidroxietil)adipamida, la pentaeritrita, el dietilenglicol, el etilenglicol, el ácido glucónico, la β -D-lactosa, la sucrosa, el alcohol polivinílico, la diisopropanolamina, el 2-(2-aminoetilamino)etanol, la trietanolamina, el tris(hidroximetilamino)metano y la dietanolamina. Debe indicarse que únicamente puede desistirse de la presencia de un acelerador de la reacción, que contenga fósforo, cuando se utilice un poliol altamente reactivo. Como polioles altamente reactivos se citan las β -hidroxialquilamidas.

65 En la publicación EP-A 651 088 se describen agentes aglutinantes correspondientes para sustratos constituidos por fibras de celulosa. Estos agentes aglutinantes contienen obligatoriamente un acelerador de la reacción, que contiene fósforo.

ES 2 138 858 T5

Se conocen por la publicación DE 4 408 688 agentes aglutinantes, exentos de formaldehído, para estructuras planas fibrosas. Como agente aglutinante se emplea una mezcla constituida por un ácido policarboxílico y por polioles aromáticos o cicloalifáticos. A pesar de una temperatura muy elevada para el secado (230°C) únicamente se consiguen bajas resistencias a la rotura en húmedo con este agente aglutinante sobre napas no tejidas de fibra de vidrio.

Además de los agentes aglutinantes exentos de formaldehído, ya conocidos, existe el deseo de otros agentes aglutinantes exentos de formaldehído. Por motivos económicos se busca la posibilidad de llevar a cabo la rigidificación de las formaciones fibrosas de forma plana a temperaturas que sean tan bajas como sea posible, en un tiempo tan corto como sea posible y, al mismo tiempo, para obtener buenas propiedades mecánicas. Los agentes aglutinantes adecuados deben ser en sí mismos inocuos desde el punto de vista toxicológico y no deben generar productos de reacción tóxicos o perjudiciales para el medio ambiente durante su utilización.

Además, los agentes aglutinantes adecuados deben estar constituidos por componentes fácilmente accesibles y económicos.

La tarea de la presente invención consistía, por lo tanto, en proporcionar tales agentes aglutinantes.

Por lo tanto, se encontró el empleo, precedentemente descrito, como agentes aglutinantes para napas de fibras no tejidas, especialmente para napas no tejidas de fibra de vidrio.

El agente aglutinante acuoso contiene un polímero A), que está constituido desde un 5 hasta un 100% en peso, preferentemente desde un 5 hasta un 50% en peso, de forma especialmente preferente desde un 10 hasta un 40% en peso por un anhídrido de ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, cuyos grupos de ácido carboxílico puedan formar un grupo anhídrido (a continuación monómero a)).

Los ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, adecuados, son, en general, aquellos con grupos de ácido carboxílico sobre átomos de carbono contiguos. Estos grupos de ácido carboxílico pueden estar presentes en forma de sus sales.

Como monómeros a) son preferentes el ácido maleico, el anhídrido del ácido maleico, el ácido itacónico, el ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico, el anhídrido del ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico, sus sales alcalinas o de amonio o sus mezclas. Son especialmente preferentes el ácido maleico y el anhídrido del ácido maleico.

Además de los monómeros a), el polímero puede contener también monómeros b).

Como monómeros b) pueden emplearse, por ejemplo:

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 tales como el éster de monometilo del ácido maleico, sus mezclas o bien sus sales alcalinas y de amonio.

Las 1-olefinas lineales, preferentemente las 1-olefinas de cadena ramificada o las olefinas cíclicas (monómeros b₂), tales como por ejemplo el eteno, el propeno, el buteno, el 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-icoseno (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 una elevada proporción en α -olefina, tal como por ejemplo el poliisobuteno.

Los vinilalquiléteres 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 bien varios grupos alcoxilato (monómeros b₃), tales como, por ejemplo, el metilviniléter, el etilviniléter, el propilviniléter, el isobutilviniléter, el 2-etilhexilviniléter, el vinilciclohexiléter, el vinil-4-hidroxi-butiléter, 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.

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

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.

Los ésteres de alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono o bien 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

ES 2 138 858 T5

átomos de carbono alcoxilados con 2 hasta 50 moles de óxido de etileno, de óxido de propileno, de óxido de butileno o de 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 etilo, el (met)acrilato de propilo, el (met)acrilato de isopropilo, el (met)acrilato de butilo, el (met)acrilato de hexilo, el (met)acrilato de 2-etilhexilo, el (met)acrilato de hidroxietilo, el (met)acrilato de hidroxipropilo, el monoacrilato de butanodiol-1,4, el éster de dibutilo del ácido maleico, el acrilato de etildiglicol, el 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.

Los (met)acrilatos de alquilaminoalquilo o las alquilaminoalquil(met)-acrilamidas o los productos de cuaternización (monómeros b₇), tales como por ejemplo el acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, el (met)acrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, el cloruro de (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.

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 vinil-2-etilo, 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 también:

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-metilimidazolina, la N-vinilcaprolactama, el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, el alcohol alílico, la 2-vinilpiridina, la 4-vinilpiridina, el cloruro de dialildimetilamonio, el cloruro de vinilideno, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilo, la acroleína, la metacroleína y el vinilcarbazol o bien sus mezclas.

El polímero puede contener, además de los monómeros a) también desde 0 hasta un 95% en peso de monómeros b. Preferentemente el polímero contiene, además de los monómeros a) también los monómeros b en cantidades comprendidas entre un 50 y un 95, de forma 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 sus mezclas.

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

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

Los polímeros pueden prepararse según procedimientos usuales de polimerización, por ejemplo mediante polimerización en masa, en emulsión, suspensión, en dispersión, por precipitación o en solución. En el caso de los procedimientos de polimerización citados se trabajará, preferentemente, con exclusión del oxígeno, preferentemente en una corriente de nitrógeno. Para los métodos de polimerización se emplearán los aparatos usuales, por ejemplo las cubas con agitador, las cascadas de cubas con agitador, los autoclaves, los reactores tubulares y los amasadores. Preferentemente se trabajará 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 de la polimerización en emulsión. La polimerización puede llevarse a cabo en disolventes o en agentes diluyentes tales como por ejemplo el tolueno, el o-xileno, el p-xileno, el cumol, el clorobenceno, el etilbenceno, mezclas industriales de hidrocarburos alquilaromáticos, el ciclohexano, mezclas industriales de hidrocarburos alifáticos, la acetona, la ciclohexanona, el tetrahidrofurano, el dioxano, los glicoles y los derivados del glicol, los polialquilenglicoles y sus derivados, el dietiléter, el terc.-butilmetiléter, el acetato de metilo, el isopropanol, el etanol, el agua o mezclas tales como por ejemplo mezclas de isopropanol/agua. Preferentemente se empleará como disolvente o como diluyente agua en caso dado con proporciones de hasta un 60% en peso de alcoholes o de glicoles. De forma especialmente preferente se empleará el agua.

La polimerización puede llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre 20 y 300, preferentemente comprendidas entre 60 y 200°C. De acuerdo con la elección de las condiciones para la polimerización pueden establecerse pesos moleculares, promedio en peso comprendidos, por ejemplo, entre 800 y 5.000.000, especialmente comprendidos entre 1.000 y 1.000.000. Preferentemente los pesos moleculares, promedios en peso, M_w se encuentran por encima de 15.000. Son especialmente preferentes los pesos moleculares, en promedio en peso, comprendidos entre 15.000 y 600.000. El M_w se determina mediante cromatografía de permeación de gel (descripción detallada en los ejemplos).

La polimerización se lleva a cabo preferentemente en presencia de compuestos formadores de radicales. Se necesita de estos compuestos hasta un 30 inclusive, preferentemente desde un 0,05 hasta un 15, de forma especialmente preferente desde un 0,2 hasta un 8% en peso, referido a los monómeros a ser empleados en la polimerización. En el caso de sistemas iniciadores policomponentes (por ejemplo sistemas iniciadores Redox) las indicaciones en peso anteriormente indicadas se refieren a la suma de los componentes.

ES 2 138 858 T5

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 incluso insolubles en agua son el peróxido de hidrógeno, el peróxido de dibenzoilo, el peroxidicarbonato de dicitlohexilo, el peróxido de dilauroilo, el peróxido de metiletilcetona, el peróxido de di-terc.-butilo, el peróxido de acetilacetona, el hidroperóxido de terc.-butilo, el hidroperóxido de cumol, el perneodecanoato de terc.-butilo, el perpivalato de terc.-amilo, el perpivalato de terc.-butilo, el perneohexanoato de terc.-butilo, el per-2-etilhexanoato de terc.-butilo, el perbenzoato 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 emplearán preferentemente iniciadores solubles en agua.

También pueden emplearse como iniciadores de la polimerización los conocidos sistemas iniciadores Redox. Tales sistemas iniciadores Redox contienen, al menos, un compuesto que contiene peróxido en combinación con un co-iniciador Redox, por ejemplo compuestos del azufre de acción reductora, por ejemplo los bisulfitos, los sulfitos, los tiosulfatos, los ditionitos y los tetratiónatos de los metales alcalinos y de los compuestos de amonio. De este modo pueden emplearse combinaciones de peroxidisulfatos 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 co-iniciador Redox está comprendida entre 30:1 y 0,05:1.

En combinación con los iniciadores o bien con los sistemas iniciadores Redox pueden emplearse, además, 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. Con relación a los monómeros se empleará la sal del metal de transición, de acción reductora, en una concentración comprendida entre 0,1 ppm hasta 1.000 ppm. 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.

También pueden emplearse conjuntamente en el caso de la polimerización en disolventes orgánicos, en combinación con los iniciadores anteriormente citados, co-iniciadores Redox y/o catalizadores de metales de transición, por ejemplo la benzoína, la dimetilnilina, el ácido ascórbico así como complejos orgánicos solubles de los metales pesados tales como el cobre, el cobalto, el hierro, el manganeso, el níquel y el cromo. Las cantidades usualmente empleadas de co-iniciadores Redox o bien de catalizadores de metales de transición están comprendidas usualmente desde aproximadamente 0,1 hasta 1.000 ppm, referido a las cantidades empleadas de los monómeros.

Cuando el inicio de la polimerización de la mezcla de la reacción se lleve a cabo en los límites inferiores del intervalo de temperaturas, que entran en consideración para la polimerización, y a continuación se lleve a cabo la polimerización final a una temperatura mayor, es conveniente emplear, al menos, dos iniciadores diferentes, que se descompongan a temperaturas diferentes de tal manera que se disponga en cada intervalo de temperaturas de una concentración suficiente en radicales.

Para la preparación de polímeros con pesos moleculares medios bajos, es conveniente frecuentemente llevar a cabo la copolimerización en presencia de reguladores. En este caso pueden emplearse los reguladores usuales, tales como por ejemplo los compuestos que contengan grupos SH orgánicos 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 emplearán, en general, en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 10% en peso, referido a los monómeros. También puede influenciarse el peso molecular medio a través de la elección del disolvente adecuado. De este modo se lleva a cabo la polimerización en presencia de diluyentes con átomos de H benéficos para obtener una reducción del peso molecular medio mediante la transferencia de cadenas.

Para la obtención de copolímeros de elevado peso molecular es frecuentemente conveniente trabajar durante 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 menos 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 diacrilato de butanodiol-1,4, el dimetacrilato de butanodiol-1,4, 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. También 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 por los dimetacrilatos de polietilenglicoles o de 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, preferentemente, 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,

ES 2 138 858 T5

también, copolímeros bloque constituidos por óxido de etileno y por óxido de propileno o copolímeros constituidos por óxido de etileno y por óxido de propileno, que tengan distribuidas estadísticamente las unidades de óxido de etileno y de óxido de propileno. También son adecuados para la obtención de los reticulantes los oligómeros del óxido de etileno o bien del óxido de propileno, 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.

Además, son adecuados como reticulantes el acrilato de vinilo, el metacrilato de vinilo, el itaconato de vinilo, el éster de divinilo del ácido adípico, el butanodiolviniléter, el trimetilolpropanotriviniléter, el acrilato de alilo, el metacrilato de alilo, el pentaeritritatrilaliléter, la trialilsacarosa, la pentaalilsacarosa, la pentaalilsucrosa, la metilbis(met)acrilamida, la diviniletenurea, la divinilpropilurea, el divinilbenceno, el divinildioxano, el cianurato de trialilo, el tetraalilsilano, el tetraalilsilano y los bisacrililoxanos o los poli(acrilil)oxanos (por ejemplo Tegomere® de la firma Th. Goldschmidt AG). Los reticulantes se emplean preferentemente en cantidades de 10 ppm hasta un 5% en peso, referido a los monómeros a 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 mediante productos auxiliares con actividad tensioactiva. De manera típica se emplearán a este respecto emulsionantes o coloides protectores. Entran en consideración los emulsionantes aniónicos, no iónicos, catiónicos y anfóteros. Los emulsionantes aniónicos 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 alcoholes grasos. Como emulsionantes no iónicos pueden emplearse, por ejemplo, los etoxilatos de alquilfenol, los etoxilatos de alcoholes primarios, los etoxilatos de ácidos grasos, los etoxilatos de alcanolamidas, los etoxilatos de aminas grasas, los copolímeros bloque de EO/PO y los alquilpoliglucósidos. Como emulsionantes catiónicos o bien anfóteros se emplearán, por ejemplo: aminoalcoxilatos cuaternizados, alquilbetaínas, alquilamidobetaínas y sulfobetaínas.

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

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

Cuando se polimerice en solución o dilución acuosa, los monómeros podrán neutralizarse total o parcialmente con bases antes 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 y terciarias, tales como la etilenamina, 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.

Además, pueden emplearse para la neutralización, también, aminas polibásicas tales como, por ejemplo, la etilendiamina, la 2-dietileaminoetilamina, 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.

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

De manera especialmente preferente no se neutralizarán los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados antes ni durante la polimerización. Del mismo modo no se añadirá preferentemente, tampoco, tras la polimerización un agente de neutralización, aparte 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. Usualmente se dispone una parte de los monómeros, en caso dado en un diluyente o disolvente adecuados y, en caso dado, en presencia de un emulsionante, de un coloide protector o de otros productos auxiliares, se efectúa la inertización y se aumenta la temperatura hasta que se alcance la temperatura deseada para la polimerización. Desde luego puede disponerse de antemano únicamente, también, un diluyente adecuado. En el transcurso de un período de tiempo definido se dosificará el iniciador por medio de radicales, otros monómeros y otros productos auxiliares tales como, por ejemplo, los reguladores o los reticulantes respectivamente en caso dado en un diluyente. Los tiempos de alimentación pueden elegirse con duraciones diferentes. A modo de ejemplo puede elegirse para la alimentación del iniciador un período de tiempo mayor que para la alimentación de los monómeros.

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

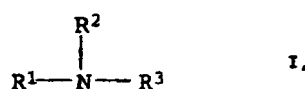
ES 2 138 858 T5

Cuando el polímero se prepare según el método de una polimerización en solución, por precipitación o en suspensión en un disolvente o mezcla de disolventes volátiles al vapor de agua, podrá separarse el disolvente mediante introducción 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.

Preferentemente, 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, especialmente comprendidos entre un 40 y un 65% en peso.

El polímero A) puede obtenerse también mediante injerto de ácido maleico o bien de 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 emplearán alcanolaminas con, al menos, dos grupos OH. Son preferentes las alcanolaminas de la fórmula



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, independientemente entre sí, un grupo hidroxialquilo con 2 hasta 5 átomos de carbono 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.

Para la obtención de los agentes aglutinantes exentos de formaldehído se emplearán el polímero A) y la alcanolamina B) preferentemente en una relación mutua tal que la relación molar entre los grupos carboxilo del componente A) y los grupos hidroxilo del componente B) esté comprendida entre 20:1 y 1:1, preferentemente comprendida entre 8:1 y 5:1 y de manera especialmente preferente comprendida entre 5:1 y 1,7:1 (los grupos anhídrido se calculan en este caso como 2 grupos carboxilo).

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

Los agentes aglutinantes contienen preferentemente menos de un 1,0% en peso, de forma especialmente preferente menos de un 0,5% en peso y, de forma muy especialmente preferente, menor de un 0,3% en peso, en particular menos de 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 EP 651 088 y 583 086. En este caso se trata especialmente de hipofosfitos, de fosfitos, de polifosfatos, de dihidrógenofosfatos de metales alcalinos, del ácido polifosfórico, del ácido hipofosfórico, del ácido fosfórico, de los ácidos alquilfosfínicos o de los oligómeros o bien de los polímeros de estas sales y ácidos.

Preferentemente, los agentes aglutinantes no contienen aceleradores de la reacción que contengan fósforo o bien no contienen cantidades con actividad aceleradora de la reacción de un compuesto que contenga fósforo. Los agentes aglutinantes según la invención pueden contener un catalizador para la esterificación, tales como por ejemplo el ácido sulfúrico o el ácido p-toluenosulfónico. Los agentes aglutinantes, según la invención, pueden encontrar aplicación como agentes de impregnación o como agentes de recubrimiento. Los agentes aglutinantes según la invención pueden ser el único componente de los agentes de impregnación o de los agentes para el recubrimiento. Los agentes de impregnación o los agentes para el recubrimiento pueden contener, sin embargo, también otros aditivos adecuados para el correspondiente empleo previsto. A modo de ejemplo entran en consideración, por ejemplo, los colorantes, los pigmentos, los biocidas, los agentes plastificantes, los agentes espesantes, los mejoradores de la adherencia, los agentes reductores y los catalizadores de transesterificación.

Los agentes aglutinantes según la invención tienen, tras secado (a 50°C, durante 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, un contenido en gel mayor que el 50% en peso, preferentemente mayor que el 60% en peso, de forma especialmente preferente mayor que el 70% en peso y, en particular, mayor que el 75% en peso.

ES 2 138 858 T5

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

Especialmente, los agentes aglutinantes son adecuados como agentes aglutinantes para napas de fibras no tejidas. Como napas de fibras no tejidas pueden citarse, por ejemplo, napas de fibras no tejidas constituidas por celulosa, por acetato de celulosa, por ésteres y por éteres de la celulosa, por algodón, por cáñamo, por fibras animales tales como la lana o cabellos y especialmente napas no tejidas de fibras sintéticas o inorgánicas, por ejemplo fibras de aramida, de carbono, de poliacrilonitrilo, de poliéster, minerales, de PVC o de vidrio.

Cuando se utilicen como agentes aglutinantes para napas de fibras no tejidas, los agentes aglutinantes podrán contener, por ejemplo, los siguientes aditivos: silicatos, siliconas, compuestos que contengan boro, agentes lubricantes, agentes humectantes.

Son preferentes las napas no tejidas de fibra de vidrio. Las napas de fibras no tejidas no aglutinadas (napas brutas de fibras no tejidas), especialmente constituidas por fibra de vidrio, se enlazan mediante el agentes aglutinante según la invención, es decir se rigidifican.

Para ello se aplicará el agente aglutinante preferentemente en la relación en peso entre fibras/polímero A (sólido) comprendida entre 10:1 y 1:1, de forma especialmente preferente comprendida entre 6:1 y 3:1, sobre la napa bruta de fibras no tejidas, por ejemplo mediante recubrimiento, impregnación, empapado.

El agente aglutinante se empleará en este caso preferentemente en forma de una preparación acuosa diluida con un 95 hasta un 40% en peso de agua.

Tras la aplicación del agente aglutinante sobre la napa bruta de fibras no tejidas se lleva a cabo, en general, un secado, preferentemente a una temperatura comprendida entre 100 y 400, especialmente comprendida entre 130 y 280°C, de manera muy especialmente preferente comprendida entre 130 y 230°C durante un período de tiempo comprendido, preferentemente, entre 10 segundos y 10 minutos, especialmente comprendido entre 10 segundos y 3 minutos.

La napa de fibras no tejidas, aglutinada, obtenida, presenta una elevada resistencia en estado seco y en estado húmedo. Tras el secado no se observa o bien apenas se observa un amarilleamiento de la napa de fibras no tejidas, aglutinada. Los agentes aglutinantes según la invención permiten especialmente cortos tiempos de secado e incluso bajas temperaturas para el secado. Las napas de fibras no tejidas, aglutinadas, especialmente las napas no tejidas de fibra de vidrio son adecuadas para el empleo como o bien en bandas para el tejado, como materiales de soporte para papeles pintados o como forros o bien como material de soporte para recubrimientos del suelo, por ejemplo de PVC. Los recubrimientos para el suelo de PVC, que se fabrican mediante el empleo de napas no tejidas de fibra de vidrio y los plastisoles de PVC rigidificados con los agentes aglutinantes según la invención, presentan sólo una ligera tendencia al amarilleamiento.

Cuando se utilizan como bandas para el tejado se recubrirán las napas de fibras no tejidas, aglutinadas, en general, con betún.

Los agentes aglutinantes pueden emplearse también en mezcla con otros agentes aglutinantes tales como, por ejemplo, agentes aglutinantes que contengan formaldehído tales como resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído o resinas de fenol-formaldehído.

Los agentes aglutinantes pueden emplearse, además, como agentes aglutinantes para materiales amortiguadores constituidos por las fibras anteriormente citadas, especialmente fibras inorgánicas tales como fibras minerales y fibras de vidrio.

Los agentes aglutinantes usuales hasta ahora en la práctica a base de resinas de condensación de fenol-formaldehído tienen el inconveniente de que se volatilizan fenol, formaldehído así como productos de condensación de bajo peso molecular en cantidades no despreciables durante la fabricación de los productos amortiguadores. La retención de estos productos nocivos para el medio ambiente está relacionada con un elevado coste. Además puede producirse la liberación de formaldehído a partir de los materiales amortiguadores acabados, lo cual no es deseable especialmente cuando se efectúe el empleo en edificios de viviendas.

Las fibras para los materiales amortiguadores se fabricarán industrialmente en gran medida mediante hilatura de fusiones de las materias primas minerales correspondientes (véase por ejemplo la publicación EP 567 480).

La solución acuosa del agente aglutinante se pulverizará superficialmente, en el momento de la fabricación de los materiales amortiguadores, preferentemente ya sobre las fibras todavía calientes, recién fabricadas. El agua se evapora preponderantemente y la resina permanece esencialmente en estado no endurecido como material viscoso "high-solid", adherido sobre las fibras. A partir de las fibras se fabricarán así mantas de fibras que contengan agentes aglutinantes y éstas serán transportadas adicionalmente a través de un horno para el endurecimiento por cintas transportadoras

ES 2 138 858 T5

adecuadas. La resina se endurece en el horno a temperaturas comprendidas entre 150 aproximadamente y 350°C para dar una matriz rígida, duroplástica. Las mantas de material amortiguador se confeccionan de manera adecuada tras el horno para el endurecimiento, es decir que se trocea en una forma adecuada para el usuario final.

5 Los agentes aglutinantes pueden contener productos auxiliares y aditivos usuales en la práctica para la fabricación de los materiales amortiguadores. Ejemplos a este respecto son los agentes para la hidrofobación tales como por ejemplo los aceites de silicona, los alcoxisilanos tal como por ejemplo el 3-aminopropiltriethoxisilano como agente de copulación, aceites solubles o emulsionables como agentes lubricantes y agentes captadores del polvo así como agentes auxiliares para la humectación.

10 La parte preponderante de las fibras minerales o de las fibras de vidrio empleadas en los materiales amortiguadores tiene un diámetro comprendido entre 0,5 y 20 μm y una longitud comprendida entre 0,5 y 10 cm.

15 Las formas usuales de aplicación de los materiales amortiguadores son placas de materiales amortiguadores rectangulares o triangulares así como bandas de material amortiguador enrolladas. El espesor y la densidad de los materiales amortiguadores pueden variar dentro de amplios límites, con lo cual pueden fabricarse productos con el efecto aislante deseado. Los espesores usuales están comprendidos entre 1 y 20 cm, encontrándose las densidades usuales en el intervalo comprendido entre 20 y 300 kg/m^3 . El efecto aislante se caracteriza por medio de la conductibilidad térmica λ (en $\text{mW/m}^\circ\text{K}$). Las placas amortiguadoras tienen una elevada resistencia en seco y en húmedo.

20 Los agentes aglutinantes son adecuados también para la fabricación de limpiadores para ollas o bien estropajos para ollas a base de napas de fibras no tejidas, aglutinadas. Como fibras entran en consideración fibras naturales y fibras sintéticas, especialmente las fibras minerales o las fibras de vidrio. Preferentemente, en el caso de los limpiadores o bien de los estropajos para ollas se lleva a cabo la rigidificación de la napa de fibras no tejidas en el procedimiento de pulverización.

Ejemplos

30 *Obtención de los agentes aglutinantes acuosos*

Se mezclaron las soluciones de polímero según la tabla 1 en las cantidades indicadas respectivamente, con las cantidades indicadas de trietanolamina (TEA). También se ha dado el contenido en materia sólida del agente aglutinante, el valor del pH y la viscosidad.

35

(Tabla pasa a página siguiente)

40

45

50

55

60

65

ES 2 138 858 T5

TABLA 1

Agente aglutinante	Polímero [g]	TEA [g]	Contenido en materia sólida [%]	pH	Viscosidad [mPas]
A	882,0	117,2	49,4	2,9	7.100
	copolímero AS/MS ¹ 80:20				
B	875,0	125,0	46,8	3,2	5.400
	copolímero AS/MS ² 85:15				
C	882,0	118,0	49,4	2,9	3.700
	copolímero AS/MS ³ 75:25				
D	891,9	108,1	45,1	3,3	4.900
	copolímero AS/MS ⁴ 90:10				
E	894,8	105,2	44,0	2,8	2.800
	copolímero AS/MS ⁵ 70:30				
F	884,3	115,7	48,5	2,3	800
	copolímero AS/MS ⁶ 60:40				
G	881,5	118,5	50,8	3,0	2.400
	copolímero AS/MS ⁷ 80:20				
H	880,1	119,9	50,2	2,9	900
	copolímero AS/MS ⁸ 70:30				
I	886,7	113,3	46,4	2,5	440
	copolímero AS/MS ⁹ 60:40				
K	928,2	71,8	29,9	3,3	10.800

ES 2 138 858 T5

Agente aglutinante	Polímero [g]	TEA [g]	Contenido en materia sólida [%]	pH	Viscosidad [mPas]
	EMA ¹⁰				
L	925,3	74,7	30,8	3,2	14.200
	MSA/VI ¹¹				
M	924,7	75,3	43,7	3,7	2700
	copolímero AS/MS ¹² 70:30				
N	891,2	108,8	45,4	2,9	2.400
	copolímero AS/MS ¹³ 70:30				
O	860,3	139,7	47,5	2,4	2.300
	copolímero AS/MS ¹⁴ 70:30				
P	905,0	95,0	40,4	3,5	2.100
	Poly-AS ¹⁵				
Q	928,2	71,8	29,9	3,0	280
	copolímero MAS/AS ¹⁶				

Abreviaturas

S: ácido acrílico

MA: copolímero de etileno/ácido maleico

FG: contenido en materia sólida

MAS: ácido metacrílico

MS: ácido maleico

M_w: peso molecular promedio en peso

TEA: trietanolamina

VI: metilviniléter

¹: Copolímero de ácido acrílico/ácido maleico 80:20 % en peso, M_w 160.000, polimerizado a 110°C con peróxido de hidrógeno como iniciador por medio de radicales, que corresponde a la publicación EP 75 820. FG: 44,5 %, pH: 0,8

²: Obtención de manera análoga a la del copolímero 1, FG: 40,5 %, pH: 1,1, M_w: 240.000

³: Obtención de manera análoga a la del copolímero 1, FG: 44,6 %, pH: 0,7, M_w: 90.000

⁴: Obtención de manera análoga a la del copolímero 1, FG: 40,4 %, pH: 1,1, M_w: 205.000

⁵: Obtención de manera análoga a la del copolímero 1, FG: 39,2 %, pH: 2,7, M_w: 84.000

⁶: Obtención de manera análoga a la del copolímero 1, Mw: FG: 43,6 %, pH: 1,0,

Agente aglutinante	Polímero [g]	TEA [g]	Contenido en materia sólida [%]	pH	Viscosidad [mPas]
<p>M_w: 25.000</p> <p>⁷: Polimerizado a 130°C con peróxido de hidrógeno como iniciador por medio de radicales que corresponde a la publicación EP 75 820. FG: 44,8 %, pH: 0,8, M_w: 80.000</p> <p>⁸: Polimerizado a 130°C con peróxido de hidrógeno como iniciador por medio de radicales que corresponde a la publicación EP 75 820. FG: 45,4 %, pH: 1,4, M_w: 27.000</p> <p>⁹: Polimerizado a 130°C con peróxido de hidrógeno como iniciador por medio de radicales que corresponde a la publicación EP 75 820. FG: 42,6 %, pH: 0,7, M_w: 15.000</p> <p>¹⁰: M_w: 820.000, FG: 21,6, pH: 4,6</p> <p>¹¹: M_w: 1000.000, FG: 23,5, pH: 5,1</p> <p>¹²: Obtención de manera análoga a la del copolímero 5, FG: 40,7 %, pH: 2,5, M_w: 80.000</p> <p>¹³: Obtención de manera análoga a la del copolímero 5, FG: 40,7 %, pH: 2,5, M_w: 80.000</p> <p>¹⁴: Obtención de manera análoga a la del copolímero 5, FG: 40,7 %, pH: 2,5, M_w: 80.000</p> <p>¹⁵: Ácido poliacrílico, M_w: 100.000, FG: 35,0 %, pH: 1,0, con fines comparativos</p> <p>¹⁶: Copolímero de ácido acrílico/ácido metacrílico 30:70 % en peso, M_w: 22.000, FG: 25,8 %, pH: 1,4, con fines comparativos.</p>					

Determinación del peso molecular medio

La determinación del peso molecular medio se llevó a cabo mediante cromatografía por permeación de gel (GPC) con agentes eluyentes acuosos. La calibración se llevó a cabo con una mezcla, ampliamente distribuida, de poliacrilato de Na, cuya curva integral de distribución de los pesos moleculares se determinó mediante combinación de GPC-difracción de la luz láser, según el procedimiento de calibración de M.J.R. Cantow *et al.* (J. Polym. Sci., A-1,5 (1967) 1391-1394), desde luego sin la corrección de concentración allí propuesta. Como agente eluyente se empleó una solución tampón de tris(hidroximetil)aminometano (TRIS) (0,8 molar). Las columnas para la cromatografía estaban cargadas con TSK PW-XL 3000 y TSK PW-XL 5000 (firma TosoHaas) como fase estacionaria. Para la detección se empleó un refractómetro diferencial.

Determinación del contenido en materia sólida

Se pesa inicialmente una cantidad definida de la prueba en cápsulas de aluminio (pesada inicial). La muestra se seca en el armario para el secado a 50°C durante 72 horas. A continuación se determina de nuevo la masa de la muestra (pesada final). El contenido en materia sólida en porcentaje FG se calcula de la manera siguiente: $FG = \text{pesada final} \times 100 / \text{pesada inicial} [\%]$.

Determinación de la viscosidad

La viscosidad en solución se determinó con un viscosímetro LVF de la firma Brookfield. Las muestras se termotataron previamente a 23°C.

ES 2 138 858 T5

Ensayos de aplicación industrial

Napas no tejidas de fibra de vidrio

5 Se diluyeron las soluciones de los agentes aglutinantes A hasta Q con agua hasta una proporción total en materia
sólida del 15% en peso y se cargaron en una tina de impregnación. Como napas brutas de fibras no tejidas se emplearon
napas no tejidas de fibra de vidrio ligeramente preaglutinadas con resina de melaminaformaldehído (aproximadamente
un 7% de aplicación de agente aglutinante, peso superficial aproximado 50 g/m²) con el formato de 26,5 x 32,5 cm.
10 Al cabo de 2 x 20 segundos de inmersión en el baño de impregnación se eliminó por aspiración en el exceso del
agente aglutinante hasta que se alcanzó una proporción de agente aglutinante del 20% (referido al peso total) y la
napa no tejida de fibra de vidrio, impregnada, se secó en un horno Mathis durante un tiempo predeterminado (t)
a la temperatura establecida (T) (véase la tabla 2). A partir de los pliegos de fibra de vidrio se cortaron tiras con
una anchura de 50 mm y se estiraron en una máquina para el ensayo de tracción con 50 mm/minuto hasta rotura
15 correspondientes se dispusieron, como paso previo al ensayo, durante 15 minutos en agua a 25 o bien a 80°C para medir
la resistencia en húmedo y se rasgaron en estado húmedo a la temperatura indicada (RK, húmedo). Los resultados de
las medidas (valor medio de 5 probetas) se han dado en Newton (N) y se refieren a una anchura de las tiras de ensayo de
50 mm.

20 Para determinar la pérdida por ebullición (KV) se determinó la disminución del peso de la napa de fibras no tejidas
al cabo de 15 minutos de ebullición en agua destilada.

Se evaluó cualitativamente el amarilleamiento.

25 Los resultados se han indicado en la tabla 2.

30 (Tabla pasa a página siguiente)

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 2

Ejemplo Nr.	Agente aglutinante	Temperatura secado [°C]	Duración del secado [seg.]	RK, seco a 25°C [N]	RK, húmedo a 25°C [N]	RK, húmedo a 80°C [N]	RK, seco a 180°C [N]	KV [%]	Amarilleado
17	A	180	25	188	78	45	143	3,9	ausente
18	A	180	30	184	88	46	139	2,5	ausente
19	A	180	60	207	165	89	159	1,4	ausente
20	A	180	90	210	176	114	130	1,1	ausente
21	A	180	120	202	186	130	154	0,5	ausente
22	B	180	120	197	187	119	153	1,1	ausente
23	C	180	120	189	180	125	157	0,8	ausente
24	D	180	120	202	168	122	152	0,9	ausente
25	E	180	120	205	185	135	149	1,5	ausente
26	F	180	120	188	184	127	139	1,9	ausente
27	G	180	120	207	168	116	160	1,2	ausente
28	G	200	120	181	181	140	146	0,6	sí
29	H	180	120	197	165	128	131	2,7	ausente
30	H	200	120	198	175	145	129	0,8	sí
31	I	180	120	188	155	101	132	1,8	ausente
32	K	180	120	220	186	130	150	0,5	ausente
33	L	180	120	223	194	74	142	1,3	sí

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Ejemplo Nr.	Agente aglutinante	Temperatura secado [°C]	Duración del secado [seg.]	RK, seco a 25°C [N]	RK, húmedo a 25°C [N]	RK, húmedo a 80°C [N]	RK, seco a 180°C [N]	KV [%]	Amarilleado
34	M	180	120	196	187	89	152	1,2	ausente
35	N	180	120	195	194	132	146	1,4	ausente
36	O	180	120	199	174	114	141	1,5	ausente
37	P	180	120	191	108	62	127	2,6	ausente
38	Q	180	20	147	61	48	158	16,0	ausente
39	Q	180	30	145	63	46	166	17,0	ausente
40	Q	180	60	162	88	61	162	2,8	ausente
41	Q	180	90	170	105	74	161	1,5	ausente
42	Q	180	120	176	126	80	156	2,0	ausente
43	Q	200	120	187	167	144	158	1,3	sí

ES 2 138 858 T5

Ejemplos 37 hasta 43 comparativos

Determinación el contenido en gel

5 *Agente aglutinante R*

Se combinaron

10 150 g	de un copolímero constituido por 80AS/20 MS (copolímero 1) y
30 g	de trietanolamina.

15 La mezcla se cuele en un molde de silicona y se seca a 50°C en el horno con ventilación de aire. El espesor de la película formada está comprendido entre 0,5 y 1 mm.

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

Se calcula como relación el contenido en gel a partir del peso de la película almacenada en agua tras resecado hasta constancia de peso en relación con el peso original de la película.

25 *Porcentaje en gel: 83%.*

Materiales amortiguadores

Ejemplo 44

30 *Obtención de una probeta a partir de perlas de fusión de basalto con el agente aglutinante R*

35 Se mezclan 300 g de perlas de fusión de harina de basalto con 30,6 g del agente aglutinante R. A partir de la mezcla se forma una probeta (barreta de Fischer) con unas dimensiones de 17 x 2,3 x 2,3 cm y se endurece durante 2 horas a 200°C.

40 Se ensaya una barreta de Fischer, preparada de este modo, en estado seco, a 23°C en el ensayo de flexión en tres puntos. En este ensayo de flexión la probeta está apoyada sobre 2 puntos y se ejerce en el centro una fuerza hasta que se rompa la probeta (resistencia a la flexión aproximadamente igual \cong fuerza en el momento de la rotura, con relación a la superficie en sección transversal). Resistencia a la flexión en seco: 740 N/mm².

Otra barreta de Fischer se almacena durante una hora en agua destilada a 23°C. Se determina la absorción de agua de la probeta y su resistencia a la flexión en estado húmedo a 23°C.

45 Absorción de agua	21,7 % en peso
Resistencia a la flexión en húmedo	620 N/mm ²

50 Ejemplo 45

(Comparativo)

55 Se repitió el ejemplo 44 con la excepción de que se intercambié el agente aglutinante R por una resina de fenol-formaldehído usual en el comercio (Kauresin® 259 cola líquida)

60 Resistencia a la flexión en seco	850 N/mm ²
Absorción de agua	22 % en peso
65 Resistencia a la flexión en húmedo	690 N/mm ²

REIVINDICACIONES

1. Empleo de agentes aglutinantes acuosos, exentos de formaldehído, que contienen

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 dicarboxílico etilénicamente insaturado o por un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, cuyos grupos de ácido carboxílico pueden formar un grupo anhídrido y

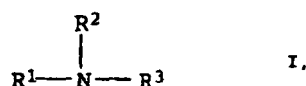
B) una alcanolamina con, al menos, dos grupos hidroxilo, conteniendo el agente aglutinante acuoso una proporción menor que un 1,5% en peso, referido a la suma de A) + B), de un acelerador de la reacción que contiene fósforo, como agente aglutinante para napas de fibras no tejidas.

2. Empleo según la reivindicación 1, en el que el agente aglutinante contiene menos de un 0,3% en peso de un acelerador de la reacción, que contenga fósforo.

3. Empleo según la reivindicación 1, en el que el agente aglutinante tiene, tras secado (a 50°C, durante 72 horas) para dar una película con un espesor de 0,3 hasta 1 mm y a continuación endurecimiento durante 15 minutos a 130°C al aire, un contenido en gel mayor que el 50% en peso.

4. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el polímero está constituido por un 5 hasta un 100% en peso de ácido maleico o de anhídrido del ácido maleico.

5. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la alcanolamina está constituida por un compuesto



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.

6. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la alcanolamina está constituida por la trietanolamina.

7. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la relación molar entre los grupos carboxilo y los grupos de anhídrido de ácido (1 grupo de anhídrido de ácido calculado como 2 grupos carboxilo) de A) y los grupos hidroxilo de B), se encuentra comprendida entre 20:1 y 1:1.

8. Empleo de agentes aglutinantes acuosos, exentos de formaldehído según una de las reivindicaciones 1 a 7 como agentes aglutinantes para napas no tejidas de fibra de vidrio.

9. Procedimiento para la obtención de napas de fibras no tejidas, aglutinadas, **caracterizado** porque las napas de fibras no tejidas se recubren o se impregnan con un agente aglutinante acuoso, según una de las reivindicaciones 1 a 7 y, a continuación, se secan.

10. Procedimiento según la reivindicación 9 para la obtención de napas no tejidas de fibra de vidrio, aglutinadas.

11. Napas de fibras no tejidas, aglutinadas, que pueden obtenerse mediante el empleo de un agente aglutinante acuoso, exento de formaldehído, según una de las reivindicaciones 1 a 7.

12. Napas no tejidas de fibra de vidrio, aglutinadas, que pueden obtenerse mediante el empleo de un agente aglutinante acuoso, exento de formaldehído, según una de las reivindicaciones 1 a 7.

13. Bandas para tejados, que contienen napas de fibras no tejidas, aglutinadas, según la reivindicación 11.

14. Bandas para tejados, que contienen napas no tejidas de fibra de vidrio, aglutinadas según la reivindicación 12.

15. Materiales amortiguadores, que contienen napas de fibras no tejidas, aglutinadas, según la reivindicación 11.

16. Materiales amortiguadores, que contienen napas no tejidas de fibra de vidrio, aglutinadas, según la reivindicación 12.

17. Recubrimientos para el suelo, que contienen napas de fibras no tejidas, aglutinadas, según la reivindicación 11.

18. Recubrimientos para el suelo, que contienen napas no tejidas de fibra de vidrio, aglutinadas, según la reivindicación 12.

ES 2 138 858 T5

19. Empleo de napas de fibras no tejidas, aglutinadas, según la reivindicación 11 en o como limpiadores de ollas.

20. Agentes aglutinantes acuosos, exentos de formaldehído, que contienen

- 5 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 dicarboxílico etilénicamente insaturado o por un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, cuyos grupos de ácido carboxílico pueden formar un grupo anhídrido y que se presenta como solución acuosa y
- 10 B) una alcanolamina con, al menos, dos grupos hidroxilo, conteniendo el agente aglutinante acuoso una proporción menor que un 1,5% en peso, referido a la suma de A) + B), de un acelerador de la reacción que contiene fósforo y teniendo los agentes aglutinantes un contenido en gel mayor que el 50% en peso tras secado (a 50°C, durante 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.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65