

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 812 812**

51 Int. Cl.:

C08F 2/22 (2006.01)

B27N 3/00 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2017 PCT/EP2017/052488**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.08.2017 WO17140520**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2017 E 17702646 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 3416988**

54 Título: **Material compuesto termomaleable de polímero/fibra**

30 Prioridad:

15.02.2016 EP 16155723

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

18.03.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KALBE, MICHAEL;
MICHL, KATHRIN;
BRAEUER, JUDITH y
SCHEIDHAUER, RAINER**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 812 812 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material compuesto termomaleable de polímero/fibra

Es objetivo de la presente invención un procedimiento para la fabricación de un material compuesto termomaleable de polímero/fibra, usando un sustrato fibroso y un polímero P, en el que

- 5
 - el sustrato fibroso es incorporado en una corriente de gas, después de lo cual
 - el sustrato fibroso en la corriente de gas es puesto en contacto con una dispersión acuosa de un polímero P con una temperatura T_g de transición vítrea, después de lo cual
 - el sustrato fibroso puesto en contacto con la dispersión acuosa del polímero P es secado en la corriente de gas y a continuación es separado, después de lo cual
- 10
 - el sustrato fibroso separado obtenido es transformado en un velo de fibra, y después de ello
 - el velo de fibra obtenido es comprimido una temperatura $\geq T_g$ hasta dar un material compuesto termomaleable de polímero/fibra, en el cual la densidad del material compuesto de polímero/fibra aumenta, en comparación con el correspondiente velo de fibra, en un factor ≥ 3 ,

15 caracterizado porque la dispersión acuosa del polímero P ocurre mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales, de una mezcla de monómeros P [monómero P] con insaturación etilénica en un medio acuoso, en presencia de un polímero A, en el que el polímero A está constituido en forma de polímero por

- a) 80 a 100 % en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación etilénica [monómero A1] y
- b) 0 a 20 % en peso de al menos otro monómero [monómero A2] con insaturación etilénica, que se diferencia de los monómeros A1,

20 y en el que los monómeros P son elegidos en términos de cantidad y tipo, de modo que el polímero P obtenido exhibe una temperatura T_g de transición vítrea ≥ 20 °C medida de acuerdo con DIN EN ISO 11357-2 (2013-09), y en el que se entienden por un sustrato fibroso aquellas partículas cuya relación de su dimensión más larga a su dimensión más corta, es de al menos ≥ 5 .

25 Además, son objetivo de la presente invención los materiales compuestos de polímero/fibra en sí mismos, accesibles de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, así como su uso para la fabricación de partes moldeadas de polímero/fibra, como por ejemplo partes moldeadas para muebles o partes para decoración de paredes u hojas para puertas.

30 La fabricación de placas de fibra de madera ocurre esencialmente partiendo de madera redonda, pero también de chips de madera o las denominadas cortezas. Después de retirar la corteza de la madera redonda, se desmenuza ésta así como las cortezas en fragmentadores de tambor, hasta dar chips. Después de la separación de las impurezas, como arena o piedras, se someten los chips primero en un contenedor de vaporización previa a 100 °C, a un tratamiento hidrotérmico previo, por medio de vapor de agua. A continuación de ello se transforman los chips de madera sometidos a evaporación previa en el denominado caldero, donde se le deja por dos a cinco minutos en agua a una temperatura de 140 a 180 °C y una presión de 400 a 800 kPa (sobrepresión). Después de ello, los chips ablandados son transferidos al denominado refinador, donde así mismo son molidos, y al respecto son destrozados, a una presión de 400 a 800 kPa (sobrepresión) entre dos discos de molienda corrugados que rotan con una separación mutua de aproximadamente 3 a 0,1 mm. A continuación de ello se transfiere la pulpa de fibra de madera acuosa obtenida a la denominada línea de soplado, un tubo que exhibe una presión claramente menor, lo cual conduce a que el agua se evapore y así sirva como medio de transporte gaseoso para las fibras de madera a través de la línea de soplado (transporte hidroneumático). Insuflando adicionalmente aire caliente seco en la línea de soplado, se secan las fibras de madera y son transportadas adicionalmente por modo neumático. Para garantizar un recubrimiento sobre las fibras tan uniforme como sea posible del aglutinante acuoso que cura de modo duroplástico, necesario para la fabricación de las chapas de fibra de madera, como en particular resinas de formaldehído, como resinas de urea/formaldehído, de fenolformaldehído, de melaminaformaldehído, de melamina/urea /formaldehído o de melamina/fenol/formaldehído o isocianatos, como metilendiisocianato o toluidendiisocianato, se atomiza el aglutinante acuoso que cura de modo duroplástico, antes de insuflar el aire seco caliente en una o varias posiciones en la línea de soplado. Se separan las fibras "encoladas" que surgen después del secado y se las transforma en un velo de fibra (guata). esta guata es, dado el caso, comprimida por medio de un compactador previo "frío" y a continuación es comprimido bajo presión y temperatura elevada (150 a 230 °C) hasta un material de madera en forma de placa, con una densidad de 250 a 1.000 kg/m³. Mediante el uso de aglutinante que cura de modo duroplástico, las placas de madera así obtenidas sin embargo ya no son térmicamente maleables.

Para la fabricación térmica de cuerpos moldeados maleables, en particular placas de fibra de madera, el documento WO 2007/73218 divulga de modo muy general el uso de aglutinante termoplástico, en forma líquida o de partículas. En este contexto se mencionan también, entre otros, dispersiones acuosas de aglutinante. Sin embargo, como

- aglutinante termoplástico se divulgan de modo muy general polímeros adecuados, y al respecto se mencionan de manera no específica una multiplicidad de polímeros completamente diferentes como por ejemplo polímeros de acrilato, polímeros de uretano, cloruro de polivinilo, poliestireno, polivinilalcohol, poliamidas, poliésteres, pero también almidones y sus derivados, derivados de celulosa, proteínas, poliácidos, poliisocianatos así como sistemas reactivos de resina, como resinas de epoxi, poliésteres insaturados, resinas de uretano/isocianato o condensados previos de las más diversas resinas de formaldehído, etc.. En los ejemplos se usan, sin especificación más detallada, pellas, fibras, polvo o escamas de polipropileno, polipropileno modificado con ácido, fibras de ácido poliláctico, polivinilalcohol, dispersiones de copolímero de poliolefina, como dispersiones de copolímero de etileno/ácido acrílico o de etileno/anhídrido maleico.
- 5 Sin embargo, estudios prueban que no todas las dispersiones acuosas de polímeros termoplásticos son adecuadas como aglutinantes para la fabricación de cuerpos moldeados termomaleables, cuando debiera ocurrir la mezcla de un sustrato en forma de fibras con una dispersión acuosa de un polímero termoplástico en una corriente de gas, como ocurre en particular en una línea de soplado. Al respecto, es un problema en particular, que el aglutinante termoplástico no se adhiere a las fibras de madera y por ello en el secado o después de él se separan parcialmente de nuevo las
- 10 fibras de madera y el aglutinante termoplástico, por lo cual no pueden garantizarse una distribución homogénea y reproducible de aglutinante sobre las fibras de madera, y con ello propiedades homogéneas y reproducibles del cuerpo moldeado obtenido con ellas. Además, los cuerpos moldeados fabricados con una dispersión acuosa de un polímero termoplástico, exhiben problemas respecto a una indeseada deformación subsiguiente, por influencia de la temperatura.
- 15 Por ello, fue objetivo de la presente invención suministrar un procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado termomaleable, a partir de sustratos en forma de fibras y una dispersión acuosa de un polímero con eficacia adherente, que en el uso de exhibe una elevada resistencia a la temperatura y con ello resistencia al uso.
- 20 El objetivo fue logrado de manera sorprendente mediante el procedimiento definido al principio.
- Un rasgo distintivo del procedimiento de acuerdo con la invención es que se introduce un sustrato en forma de fibra en una corriente de gas. De acuerdo con la invención, pueden usarse todos los sustratos en forma de fibra. Al respecto, debería entenderse por un sustrato en forma de fibra a aquellas partículas cuya relación de su dimensión más larga a su dimensión más corta, es de al menos ≥ 5 , ventajosamente ≥ 10 y en particular ventajosamente ≥ 50 y su dimensión más corta es ≤ 2 mm, ventajosamente $\geq 0,001$ y $\leq 0,5$ mm y en particular ventajosamente $\geq 0,001$ y $\leq 0,1$ mm. Es esencial que la dimensión más corta sea determinada en un ángulo de 90° respecto a la línea de unión de su
- 25 dimensión más larga.
- Los sustratos en forma de fibra pueden ser fibras naturales, como fibras vegetales, animales y minerales o fibras químicas fabricadas artificialmente a partir de polímeros naturales o sintéticos. Son ejemplos de fibras vegetales las fibras de algodón, fibras de cáñamo, fibras de lino, fibras de kenaf, fibras de yute, fibras de madera o fibras de sisal, son ejemplos de fibras animales la lana u otros pelos de animales, un ejemplo de fibras minerales es lana mineral, un
- 30 ejemplo de fibras químicas de origen natural son las fibras de viscosa y ejemplos de fibras químicas a base de polímeros sintéticos son las fibras de poliéster, como fibras de politrimetilentereftalato, de polietilennafthalato, de polietilentereftalato o de polibutilentereftalato así como las diferentes fibras de policarbonato, fibras de poliolefina, como en particular fibras de polietileno o polipropileno, fibras de poliamida, como fibras de policaprolactama (Polyamid 6), fibras de poliamida de hexametildiamina y ácido adípico (Polyamid 6,6), fibras de poliamida de hexametildiamina y ácido tereftálico (Polyamid 6T), fibras de poliamida de para-fenilendiamina y ácido tereftálico (Aramid) así como fibras minerales, como fibras de vidrio, fibras de carbono o fibras de basalto. Con ventaja se usan sin embargo fibras naturales de acuerdo con la invención, en particular de origen vegetal y en particular ventajosamente fibras de madera, como se obtienen en particular de un refinador.
- 35 En el marco de la presente invención se entiende por una corriente de gas, el transporte dirigido de una sustancia gaseosa a lo largo de una caída de presión, por ejemplo en un recipiente o un tubo. En principio pueden usarse todas las sustancias que son gaseosas bajo las condiciones de transporte (en particular presión y temperatura). Por ejemplo se usan vapores de solventes orgánicos y/o inorgánicos, como en particular ventajosamente vapor de agua o mezclas gaseosas que tienen nitrógeno, como en particular aire. De acuerdo con la invención, se usan ventajosamente mezclas de vapor de agua/aire en amplia relación de mezcla.
- 40 De acuerdo con la invención, se pone en contacto el sustrato en forma de fibra en la corriente gaseosa con una dispersión acuosa de un polímero P con una temperatura T_g de transición vítrea. Si esta puesta en contacto ocurre en una línea de soplado, ventajosamente mediante una o varias boquillas de inyección, debe cuidarse que la puesta en contacto en la línea de soplado ocurra en la dirección de la corriente en una posición o varias posiciones, antes de que el aire seco caliente sea insuflado para el secado de las fibras de madera.
- 45 De acuerdo con la invención, se pone en contacto el sustrato en forma de fibra en la corriente gaseosa con una dispersión acuosa de un polímero P, y a continuación se separa. El secado del sustrato en forma de fibra obtenido ocurre por ejemplo mediante separación y condensación del vapor de agua o en una línea de soplado mediante introducción de tanto aire seco caliente, que la humedad relativa en la mezcla gaseosa resultante disminuye a $\leq 10\%$ o incluso a $\leq 5\%$. Mediante este paso ocurre el secado de la mezcla de sustrato en forma de fibra y polímero P. En el marco de esta memoria,
- 50
- 55

debería entenderse por secado, cuando el contenido de humedad residual de la mezcla de sustrato/polímero disminuye a $\leq 15\%$ en peso y ventajosamente a $\leq 10\%$ en peso. En el marco de esta memoria se entiende por contenido de humedad residual la diferencia porcentual en peso, referida a la mezcla usada de sustrato/polímero, que surge como resultado cuando se seca 1 g de mezcla de sustrato/polímero en la cámara de secado por una hora a 120 °C. La separación de la mezcla de sustrato/polímero ocurre de acuerdo con procedimientos conocidos para la separación de sólidos de mezclas gaseosas, como por ejemplo mediante cribas o aprovechando las fuerzas centrífugas en separadores de ciclón.

A continuación de ello se transforma la mezcla de sustrato/polímero obtenida separada, de acuerdo con la invención en un velo de fibra, por ejemplo espolvorearlo de manera correspondiente la mezcla separada de sustrato/polímero, sobre una superficie o en la operación continua en una banda de transporte. Este velo de fibra puede exhibir de acuerdo con la invención, dado el caso después de una compactación mecánica previa a una temperatura claramente inferior a la temperatura T_g de transición vítrea, un espesor de ≥ 1 y ≤ 50 cm, ventajosamente ≥ 1 y ≤ 30 cm y en particular ventajosamente ≥ 1 y ≤ 15 cm y una densidad de ≥ 20 y ≤ 700 g/l, frecuentemente ≥ 50 y ≤ 500 g/l y con frecuencia ≥ 100 y ≤ 350 g/l.

A continuación de ello, se compacta el velo de fibra así obtenido, a una temperatura $\geq T_g$ hasta dar un material compuesto termomaleable de polímero/fibra. Al respecto, se entiende por compactación, cuando el velo de fibra es comprimido a una temperatura $\geq T_g$ bajo presión, hasta dar un material compuesto termomaleable de polímero/fibra. Al respecto, la densidad del material compuesto de polímero/fibra aumenta, en comparación con el correspondiente velo de fibra, dependiendo del sustrato en forma de fibra usado, en un factor de ≥ 3 y ventajosamente en un factor de ≥ 6 . De manera correspondiente, se disminuye el espesor del material compuesto de polímero/fibra, en comparación con el correspondiente velo de fibra. En este contexto, es importante que el material compuesto de acuerdo con la invención de polímero/fibra exhiba ventajosamente una forma de superficie plana. Evidentemente, el material compuesto de acuerdo con la invención de polímero/fibra puede exhibir también - dependiendo de la forma de la prensa elegida - cualquier forma tridimensional no plana.

Es esencial para el procedimiento, que la dispersión acuosa de polímero P haya sido preparada mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales, de una mezcla de monómeros P [monómeros P] con insaturación etilénica en un medio acuoso en presencia de un polímero A, en el que el polímero A está constituido en forma de polímero por

80 a 100 % en peso al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación etilénica [monómeros A1] y

0 a 20 % en peso al menos otro monómero [monómeros A2] con insaturación etilénica, que se diferencia de los monómeros A1.

Como monómeros A1 entran en consideración ácidos mono- y dicarboxílicos con una insaturación α,β etilénica que exhiben en particular 3 a 6 átomos de C, sus anhídridos posibles así como sus sales solubles en agua, en particular sus sales de metales alcalinos, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido tetrahidroftálico, o sus anhídridos, como por ejemplo anhídrido maleico así como las sales de sodio y potasio de los ácidos mencionados. De modo particular se prefieren ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y/o anhídrido maleico, en los que se prefiere en particular el ácido acrílico.

Para la preparación de los polímeros A usados de acuerdo con la invención, como al menos un monómero A2 entran en consideración compuestos con insaturación etilénica que pueden formar copolímeros por radicales con monómeros A1, en particular de manera simple, como por ejemplo etileno, monómeros de compuestos vinil aromáticos, como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno o viniltoluenos, halogenuro de vinilo, como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, ésteres de vinilalcohol y ácidos monocarboxílicos que exhiben 1 a 18 átomos de C, como vinilacetato, vinilpropionato, vinil-n-butarato, vinillaurato y vinilestearato, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos con una insaturación α,β etilénica que exhiben preferiblemente 3 a 6 átomos de C, como en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcoholes que exhiben en general 1 a 12, preferiblemente 1 a 8 y en particular 1 a 4 átomos de C, como en particular metil-, etil-, n-butil-, iso-butil-, pentil-, hexil-, heptil-, octil-, nonil-, decil- y 2-etilhexil ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico, dimetil ésteres o di-n-butil ésteres de ácido fumárico y ácido maleico, nitrilos de ácidos carboxílicos con una insaturación α,β etilénica, como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dinitrilo de ácido fumárico, dinitrilo de ácido maleico así como dienos con conjugación C_{4-8} , como 1,3-butadieno (butadieno) e isopreno. Los monómeros mencionados forman por regla general los monómeros principales que, referidos a la cantidad total de monómeros A2, se combinan en una fracción de $\geq 50\%$ en peso, preferiblemente $\geq 80\%$ en peso y en particular preferiblemente $\geq 90\%$ en peso o incluso forman la cantidad total de los monómeros A2. Como regla, estos monómeros exhiben en agua, a condiciones normales [20 °C, 101,3 kPa (absoluta)], una solubilidad de solamente moderada a baja.

Los monómeros A2 que, bajo las condiciones mencionadas anteriormente, exhiben una elevada solubilidad en agua son aquellos que contienen al menos un grupo ácido sulfónico y/o su correspondiente anión o al menos un grupo amino, amido, ureido o heterocíclico con N y/o sus derivados de amonio protonados o alquilados en el nitrógeno. Como

ejemplos se mencionan acrilamida y metacrilamida, además ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico y sus sales solubles en agua así como N-vinilpirrolidona, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, 2-(N,N-dimetilamino)etilacrilato, 2-(N,N-dimetilamino)etilmetacrilato, 2-(N,N-dietilamino)etilacrilato, 2-(N,N-dietilamino)etilmetacrilato, 2-(N-tert.-butilamino)etilmetacrilato, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida y 2-(1-imidazolin-2-onil)etilmetacrilato. Normalmente, los monómeros A2 solubles en agua mencionados anteriormente están presentes solamente como monómeros modificadores, en cantidades de ≤ 10 % en peso, preferiblemente ≤ 5 % en peso y en particular preferiblemente ≤ 3 % en peso, referidas a la cantidad total de monómeros A2.

Los monómeros A2, que usualmente elevan la resistencia interior de las películas formadas de una matriz de polímero, exhiben normalmente al menos un grupo epoxi, hidroxilo, N-metilol o carbonilo, o al menos dos enlaces dobles con insaturación etilénica no conjugados. Son ejemplos de ello los monómeros que exhiben dos radicales vinilo, monómeros que exhiben dos radicales vinilideno así como monómeros que exhiben dos radicales alqueno. Al respecto, son ventajosos los diésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos con una insaturación α,β etilénica, entre los cuales se prefieren el ácido acrílico y ácido metacrílico. Son ejemplos de tales monómeros que exhiben dos enlaces dobles con insaturación etilénica no conjugados, alquilenglicoldiacrilatos y -dimetacrilatos, como etilenglicoldiacrilato, 1,2-propilenglicoldiacrilato, 1,3-propilenglicoldiacrilato, 1,3-butilenglicoldiacrilato, 1,4-butilenglicoldiacrilato y etilenglicoldimetacrilato, 1,2-propilenglicoldimetacrilato, 1,3-propilenglicoldimetacrilato, 1,3-butilenglicoldimetacrilato, 1,4-butilenglicoldimetacrilato así como divinilbenceno, vinilmetacrilato, vinilacrilato, alilmetacrilato, alilacrilato, dialilmaleato, dialilfumarato, metilénbisacrilamida, ciclopentadienilacrilato, trialilcianurato o trialilisocianurato. En este contexto, son de particular importancia también los hidroxialquil C₁-C₈ ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico como n-hidroxietil-, n-hidroxipropil- o n-hidroxibutilacrilato y -metacrilato así como compuestos, como diacetonaacrilamida y acetilacetoxietilacrilato o -metacrilato. Frecuentemente se usan los monómeros A2 que entrecruzan mencionados anteriormente, en cantidades de ≤ 10 a % en peso, sin embargo preferiblemente en cantidades de ≤ 5 % en peso, referidas en cada caso a la cantidad total de monómeros A2. Sin embargo, en particular preferiblemente en ningún caso se usan tales monómeros A2 que entrecruzan, para la preparación de los polímeros A.

Ventajosamente, para la preparación de los polímeros A se usan como monómeros A2 sólo tales mezclas de monómeros que contienen hasta

90 a 100 % en peso ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con alcoholes que exhiben 1 a 12 átomos de C, o

90 a 100 % en peso estireno y/o butadieno, o

90 a 100 % en peso cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o

90 a 100 % en peso vinilacetato, vinilpropionato y/o etileno.

De acuerdo con la invención, la fracción de monómeros A2 copolimerizados en el polímero A es de 0 a 20 % en peso, ventajosamente ≤ 10 % en peso o ≤ 5 % en peso y $\geq 0,1$ % en peso. En otra forma ventajosa de realización, el polímero A no contiene en ningún caso monómeros A2 copolimerizados. De acuerdo con ello, el polímero A está constituido hasta ≥ 80 % en peso, ventajosamente hasta ≥ 90 % en peso o ≥ 95 % en peso y en otra forma de realización hasta 100 % en peso, por monómeros A1 en forma de copolímeros, en los que como monómeros A1 se prefieren ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y/o anhídrido maleico.

Los polímeros A usados de acuerdo con la invención son preparados por regla general mediante polimerización de los monómeros A iniciada por radicales, en un medio acuoso. De manera ventajosa, la preparación de los polímeros A ocurre en presencia de al menos un regulador de cadena por radicales, en los que se prefieren de manera particular reguladores de cadena por radicales que contienen azufre, nitrógeno y/o fósforo, que a 20 °C y 101,3 kPa en agua desionizada exhiben una solubilidad > 5 g/100 g de agua.

La preparación básica de los polímeros A es familiar para los expertos (véase por ejemplo A. Echte, Handbuch der Technischen Polymerchemie, capítulo 6, VCH, Weinheim, 1993 o B. Vollmert, Grundriss der Makromolekularen Chemie, volumen 1, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, 1988).

Como reguladores que contienen azufre de cadena por radicales se usan por ejemplo mercaptoalcoholes, como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol o 3-mercaptopropanol, hidrogenosulfitos de metales alcalinos, como hidrogenosulfito de sodio o hidrogenosulfito de potasio, así como ácido tiosulfúrico y sus sales de metales alcalinos o ácido 3-mercapto-2-aminopropanoico (cisteína), como reguladores que contienen nitrógeno de cadena por radicales por ejemplo compuestos de hidroxilamin(amonio), como hidroxilamoniosulfato y como reguladores que contienen fósforo de cadena por radicales por ejemplo ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido metafosforoso, ácido ortofosfórico, ácido pirofosfórico o ácido polifosfórico y sus sales de metales alcalinos, en particular sus sales de sodio o de potasio, ventajosamente hipofosfito de sodio o dihidrogenofosfato de sodio.

En particular, ventajosamente el regulador de cadena por radicales es elegido de entre ácido hipofosforoso y sus sales de metales alcalinos, en particular hipofosfito de sodio, hidrogenosulfitos de metales alcalinos, en particular hidrogenosulfito de sodio, hidroxilamoniosulfato y/o 2-mercaptoetanol.

5 Para la preparación de los polímeros A es ventajoso cuando la cantidad de regulador de cadena por radicales es elegida de modo que el promedio aritmético de peso molecular de los polímeros es $A \geq 1.000$ y ≤ 30.000 g/mol, ventajosamente ≥ 2.000 y ≤ 20.000 g/mol y en particular ventajosamente ≥ 3.000 y ≤ 20.000 g/mol. El experto conoce la cantidad necesaria de regulador de cadena por radicales y las correspondientes condiciones de polimerización o puede determinarlas en ensayos simples de rutina.

10 El promedio ponderado de peso molecular de los polímeros A es determinado de una manera y forma familiares para el experto, de acuerdo con DIN 55672-1, por cromatografía de permeación en gel (por ejemplo columna lineal: Supremea M de la compañía. PSS, eluyente: 0,08 mol/l amortiguador de TRIS pH 7,0, agua desionizada, corriente de líquido: 0,8 ml/min, detector: refractómetro diferencial ERC 7510 de la compañía ERC, estándar interno/sustancia de calibración: sal de sodio de ácido poliacrílico).

15 En la preparación de los polímeros P usados de acuerdo con la invención, es posible colocar dado el caso una cantidad parcial o la cantidad total de polímeros A en el medio acuoso de polimerización. Sin embargo, también es posible dosificar la cantidad total o dado el caso la cantidad residual remanente de polímeros A, durante la reacción de polimerización, conjuntamente con los monómeros P. Al respecto, la cantidad total o la dado el caso cantidad residual remanente de polímeros A puede ser dosificada al medio acuoso de polimerización, de manera discontinua en una o varias porciones, o continuamente con flujos constantes o cambiantes. Ventajosamente se coloca previamente la
20 cantidad total de polímeros A, antes del desencadenamiento de la reacción de polimerización de los monómeros P en el medio acuoso de polimerización. En otra forma ventajosa de realización, el polímero A es preparado "in-situ" en el medio de polimerización para la polimerización de los monómeros P.

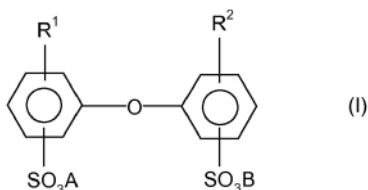
25 Es importante que el medio acuoso de polimerización para la preparación de los polímeros P pueda contener, aparte de los polímeros A, adicionalmente aún agentes auxiliares de dispersión, que mantienen distribuidas de manera dispersa en la fase acuosa tanto las gotas de monómeros, como también las partículas en dispersión de polímero P obtenidas mediante la polimerización iniciada por radicales de los monómeros P, y así garantizar la estabilidad de la composición acuosa de polímeros generada. Como tales, entran en consideración tanto los coloides protectores usados comúnmente para la ejecución de las polimerizaciones en emulsión acuosa por radicales, como también emulsificantes.

30 Son coloides protectores adecuados por ejemplo polivinilalcoholes, derivados de celulosa o copolimerizados que contienen vinilpirrolidona. En Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, páginas 411 a 420, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961 se encuentra una descripción detallada de otros coloides protectores adecuados. Puesto que el polímero A usado de acuerdo con la invención puede actuar también como coloide protector, ventajosamente de acuerdo con la invención no se usan coloides protectores adicionales.

35 Evidentemente pueden usarse también mezclas de emulsificantes y/o coloides protectores. Frecuentemente se usan como agentes auxiliares de dispersión exclusivamente emulsificantes, cuyos pesos moleculares relativos están, a diferencia de los coloides protectores, usualmente por debajo de 1.000 g/mol. Pueden ser de naturaleza tanto aniónica, catiónica o no iónica. Evidentemente, en el caso del uso de mezclas de sustancias con actividad de superficie, los componentes individuales tienen que ser mutuamente compatibles lo cual, en caso de duda, puede verificarse
40 mediante pocos ensayos previos. En general, los emulsificantes aniónicos son compatibles entre sí y con emulsificantes no iónicos. Lo mismo es válido también para emulsificantes catiónicos, mientras usualmente los emulsificantes aniónicos y catiónicos no son mutuamente compatibles.

45 Son emulsificantes convencionales por ejemplo mono-, di- y tri-alkilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, radical alquilo: C_4 a C_{12}), alcoholes grasos etoxilados (grado de EO: 3 a 50; radical alquilo: C_8 a C_{36}) así como sales de metales alcalinos y de amonio de sulfatos de alquilo (radical alquilo: C_8 a C_{12}), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes etoxilados (grado de EO: 3 a 30, radical alquilo: C_{12} a C_{18}) y alquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, radical alquilo: C_4 a C_{12}), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C_{12} a C_{18}) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquilo: C_9 a C_{18}). En Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, páginas 192 a 208, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961 se encuentran otros emulsificantes adecuados.

50 Las sustancias con actividad de superficie han mostrado además compuestos de la fórmula general



en la que R^1 y R^2 significan alquilo C_4 a C_{24} y uno de los radicales R^1 o R^2 puede representar también hidrógeno, y A y B pueden ser iones de metales alcalinos y/o iones amonio. En la fórmula general I, R^1 y R^2 significan preferiblemente radicales alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C, en particular con 6, 12 y 16 átomos de C o átomos de H, en la que R^1 y R^2 no son ambos simultáneamente átomos de H. A y B son preferiblemente iones de sodio, potasio o amonio, en los que se prefieren particularmente iones de sodio. Son particularmente ventajosos los compuestos I, en los cuales A y B son iones sodio, R^1 es un radical alquilo ramificado con 12 átomos de C y R^2 es un átomo de H o R^1 . Frecuentemente se usan mezclas técnicas que exhiben una fracción de 50 a 90 % en peso del producto monoalquilado, por ejemplo Dowfax[®] 2A1 (marca de la compañía Dow Chemical Company). Los compuestos I son conocidos en general, por ejemplo a partir del documento US-A 4 269 749, y son obtenibles en el comercio.

Si en la preparación de la dispersión acuosa de polímero P se usan agentes auxiliares dispersantes, entonces la cantidad total del agente auxiliar dispersante usado, en particular emulsificante, es de 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente 1 a 3 % en peso, referida en cada caso a la cantidad total de los monómeros P (cantidad total de los monómeros P). En una forma ventajosa de realización, se usan emulsificantes como único agente auxiliar dispersante.

Si en la preparación de la dispersión acuosa de polímero P se usan agentes auxiliares dispersantes, entonces es posible colocar, dado el caso, una cantidad parcial o la cantidad total del agente auxiliar dispersante, como componente del medio acuoso que contiene el polímero A. También es posible dosificar la cantidad total o la, dado el caso, cantidad residual remanente de agente auxiliar dispersante durante la reacción de polimerización, conjuntamente con los monómeros P. Al respecto, la cantidad total o la, dado el caso, cantidad residual remanente de agente auxiliar dispersante puede ser dosificada al medio acuoso de polimerización, de manera discontinua en una o varias porciones o de modo continuo con flujos constantes o cambiantes.

Es esencial para la invención que para la polimerización de los monómeros P en emulsión acuosa iniciada por radicales, este modo y forma haya sido elegido de modo que el polímero P obtenido exhibiera una temperatura T_g de transición vítrea ≥ 20 °C, ventajosamente ≥ 60 °C y en particular ventajosamente ≥ 90 °C, medida de acuerdo con DIN EN ISO 11357-2 (2013-09).

La ejecución de polimerizaciones en emulsión iniciadas por radicales de compuestos (monómeros) con insaturación etilénica, en un medio acuoso ha sido ampliamente descrita y por ello es suficientemente conocida por los expertos [para ello véase Emulsionspolymerisation in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 8, páginas 659 y siguientes (1987); D.C. Blackley, in High Polymer Latices, vol. 1, páginas 35 y siguientes, (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, capítulo 5, páginas 246 y siguientes, (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, páginas 135 a 142 (1990); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, Nueva York (1965); DE-A 40 03 422 y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, editorial Springer, Berlín (1969)]. La polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales ocurre usualmente de modo que se distribuyen de manera dispersa los monómeros en el medio acuoso, por regla general usando agentes auxiliares de dispersión, como emulsificantes y/o coloides protectores, y se realiza la polimerización por medio de al menos un iniciador de polimerización por radicales soluble en agua. Frecuentemente para las dispersiones del polimerizado acuoso obtenido, se disminuye el contenido residual de monómeros que no reaccionaron, mediante procedimientos químicos y/o físicos así mismo conocidos por los expertos [véase por ejemplo los documentos EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 y 19847115], se ajusta el contenido de sólidos del polimerizado por dilución o concentración hasta un valor deseado o se añaden a la dispersión acuosa de polimerizado otros aditivos comunes, como por ejemplo aditivos que modifican la espuma o la viscosidad. La preparación de una dispersión acuosa de polímero usada de acuerdo con la invención se diferencia de este modo de operación general, solamente porque los monómeros P forman polímeros en presencia de al menos un polímero A y al respecto se eligen en tipo y cantidad, de modo que los polímeros P formados exhiben una temperatura T_g de transición vítrea ≥ 20 °C, medida de acuerdo con DIN EN ISO 11357-2 (2013-09). Al respecto, es evidente que, en el marco de la presente memoria, para la preparación de los polímeros P también deberían incluirse los modos de operación de gradiente, en etapas y de semilla, familiares para los expertos. Si se usan polímeros de etapas, entonces al menos el polímero de una etapa exhibe una temperatura T_g de transición vítrea ≥ 20 °C. con ventaja, al menos 50 % en peso y con particular ventaja al menos 90 % en peso de polímero en etapas exhibe un polímero P con una temperatura T_g de transición vítrea ≥ 20 °C, ventajosamente ≥ 60 °C y en particular ventajosamente ≥ 90 °C. Sin embargo, ventajosamente de acuerdo con la invención, como polímeros P se usan polímeros de una etapa con una temperatura T_g de transición vítrea ≥ 20 °C, ventajosamente ≥ 60 °C y en particular ventajosamente ≥ 90 °C.

Como monómeros P entran en consideración en particular monómeros polimerizables por radicales de manera simple, como por ejemplo etileno, monómeros vinilaromáticos, como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno o viniltoluenos, halogenuro de vinilo, como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, ésteres de vinilalcohol y ácidos monocarboxílicos que exhiben 1 a 18 átomos de C, como vinilacetato, vinilpropionato, vinil-n-butirato, vinillaurato y vinilestearato, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos con una insaturación α,β etilénica que exhiben preferiblemente 3 a 6 átomos de C, como en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcanos que exhiben en general 1 a 12, preferiblemente 1 a 8 y en particular 1 a 4 átomos de C como en particular metil-, etil-, n-butil-, iso-butil-, pentil-, hexil-, heptil-, octil-, nonil-, decil- y -2-etilhexil ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico, dimetilésteres o -di-n-butilésteres de ácido fumárico o maleico, nitrilos de ácidos carboxílicos con una insaturación α,β etilénica, como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dinitrilo de ácido fumárico, dinitrilo de ácido maleico así como dienos con

conjugación C₄₋₈, como 1,3-butadieno e isopreno. Los monómeros mencionados forman por regla general los monómeros principales que, referidos a la cantidad de todos los monómeros P (cantidad total de monómeros P) usados para la preparación del polímero P, combinan una fracción ≥ 80 % en peso y preferiblemente ≥ 90 % en peso. Como regla, estos monómeros exhiben en agua bajo condiciones normales [20 °C, 1 atm (= 101,3 kPa absoluta)], una solubilidad solamente moderada a baja.

Los monómeros P, que bajo las condiciones mencionadas anteriormente exhiben una elevada solubilidad en agua, son aquellos que contienen al menos un grupo ácido y/o su correspondiente anión o al menos un grupo amino, amido, ureido o heterocíclico con N y/o sus derivados de amonio protonados o alquilados en el nitrógeno. A modo de ejemplo se mencionan ácidos mono- y dicarboxílicos con una insaturación α,β etilénica y sus amidas, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida y metacrilamida, además ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido estirenosulfónico y sus sales solubles en agua así como N-vinilpirrolidona, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, 2-aminoetilacrilato, 2-aminoetilmetacrilato, 2-aminopropilacrilato, 2-aminopropilmetacrilato, 3-aminopropilacrilato, 3-aminopropilmetacrilato, 2-(N,N-dimetilamino)etilacrilato, 2-(N,N-dimetilamino)etilmetacrilato, 2-(N,N-dietilamino)etilacrilato, 2-(N,N-dietilamino)etilmetacrilato, 2-(N-tert.-butilamino)etilmetacrilato, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida y 2-(1-imidazolin-2-onil)etilmetacrilato. Normalmente, los monómeros P mencionados anteriormente están presentes solamente como monómeros que modifican, en cantidades ≤ 10 % en peso y preferiblemente ≤ 5 % en peso, referidas a la cantidad de monómeros P.

Los monómeros P, que usualmente elevan la resistencia interior de las formaciones de películas de las matrices de polímeros, exhiben normalmente al menos un grupo epoxi-, hidroxil-, N-metilol o carbonilo, o al menos dos enlaces dobles con insaturación etilénica no conjugados. Son ejemplos de ello monómeros que exhiben dos radicales vinilo, monómeros que exhiben dos radicales vinilideno así como monómeros que exhiben dos radicales alqueno. Al respecto, de modo particularmente ventajoso se prefieren los diésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos con una insaturación α,β etilénica, entre los cuales se prefieren los ácidos acrílico y metacrílico. Ejemplos de tales monómeros que exhiben dos enlaces dobles con insaturación etilénica no conjugados son alquilenglicoldiacrilatos y -dimetacrilatos, como etilenglicoldiacrilato, 1,2-propilenglicoldiacrilato, 1,3-propilenglicoldiacrilato, 1,3-butilenglicoldiacrilato, 1,4-butilenglicoldiacrilato y etilenglicoldimetacrilato, 1,2-propilenglicoldimetacrilato, 1,3-propilenglicoldimetacrilato, 1,3-butilenglicoldimetacrilato, 1,4-butilenglicoldimetacrilato así como 1,2-, 1,3- o 1,4-divinilbenceno, vinilmetacrilato, vinilacrilato, alilmetacrilato, alilacrilato, dialilmaleato, dialilfumarato, metilbisacrilamida, ciclopentadienilacrilato, trialilcianurato o trialilisocianurato. En este contexto, son también de particular importancia los hidroxialquil C_{1-C₈} ésteres de ácido metacrílico y -acrílico como 2-hidroxietil-, 2-hidroxipropil-, 3-hidroxil- o 4-hidroxibutilacrilato y -metacrilato así como compuestos, como diacetonaacrilamida y acetilacetoxietilacrilato o -metacrilato. Frecuentemente los monómeros mencionados anteriormente son usados en cantidades ≤ 10 % en peso, sin embargo preferiblemente en cantidades ≤ 5 % en peso, referidas en cada caso a la cantidad total de monómeros P.

En una forma preferida de realización, los monómeros P para la preparación de los polímeros P son elegidos hasta ≥ 90 % en peso de entre el grupo que comprende olefinas, monómeros vinil aromáticos, halogenuros de vinilo, ésteres de vinilalcohol y ácidos monocarboxílicos que exhiben 1 a 18 átomos de C, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos con una insaturación α,β etilénica que exhiben 3 a 6 átomos de C con alcoholes que exhiben 1 a 12 átomos de C, nitrilos de ácidos carboxílicos con una insaturación α,β etilénica así como dienos con conjugación C₄₋₈ y son elegidos hasta ≤ 10 % en peso de entre el grupo que comprende ácidos mono- y dicarboxílicos con una insaturación α,β etilénica que exhiben 3 a 6 átomos de C y sus amidas, así como compuestos con una insaturación etilénica, que exhiben al menos un grupo amino, epoxi, hidroxil-, N-metilol o carbonilo y compuestos que exhiben al menos dos enlaces dobles con insaturación etilénica no conjugados.

En otra forma preferida de realización, para la preparación del polímero P se usan

≥ 90 y $\leq 99,9$ % en peso	de estireno y/o metilmetacrilato,
≥ 0 y $\leq 9,9$ % en peso	de n-butilacrilato y/o 2-Etilhexilacrilato, y
$\geq 0,1$ y $\leq 10,0$ % en peso	de ácido acrílico, ácido metacrílico, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, 2-hidroxietil-, 2-hidroxipropil- y 3-hidroxipropil-, 2-aminoetil-, 2-aminopropil- y 3-aminopropilacrilato y -metacrilato, 1,4-butilenglicoldiacrilato y -metacrilato, 1,2-, 1,3- y 1,4-divinilbenceno, alilacrilato y/o alilmetacrilato

en los cuales las cantidades totalizan 100 % en peso.

En otra forma preferida de realización, para la preparación de los polímeros P se usan

≥ 90 y $\leq 99,9$ % en peso	de estireno y/o metilmetacrilato,
-----------------------------------	-----------------------------------

≥ 0 y ≤ 9,9 % en peso	de n-butilacrilato y/o 2-etilhexilacrilato, y
≥ 0,1 y ≤ 2,0 % en peso	de 1,4-butilenglicoldiacrilato y -metacrilato, 1,2-, 1,3- y 1,4-divinilbenceno, alilacrilato y/o alilmetacrilato

en los que las cantidades totalizan 100 % en peso.

En una forma de realización particularmente preferida, para la preparación de los polímeros P se usan

≥ 90 y ≤ 99,7 % en peso	de estireno y/o metilmetacrilato,
≥ 0 y ≤ 9,9 % en peso	de n-butilacrilato y/o 2-etilhexilacrilato, y
≥ 0,1 y ≤ 5,0 % en peso	de ácido acrílico, ácido metacrílico, 2-hidroxietil-, 2-hidroxipropil- y 3-hidroxipropil-, 2-aminoetil-, 2-aminopropil- y 3-aminopropilacrilato y/o - metacrilato,
≥ 0,1 y ≤ 2,0 % en peso	de 1,4-butilenglicoldiacrilato y -metacrilato, 1,2-, 1,3- y 1,4-divinilbenceno, alilacrilato y/o alilmetacrilato, así como
≥ 0,1 y ≤ 3,0 % en peso	de glicidilacrilato y/o glicidilmetacrilato,

en los que las cantidades totalizan 100 % en peso.

- 5 La polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, para la preparación de los polímeros P es ejecutada por regla general en presencia de 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente 0,1 a 4 % en peso y en particular 0,1 a 3 % en peso, referida en cada caso a la cantidad total de monómeros P, de un iniciador de polimerización por radicales (iniciador por radicales). Como iniciadores por radicales entran en consideración todos los que están en capacidad de desencadenar una polimerización en emulsión acuosa por radicales. Al respecto, en principio puede tratarse de
- 10 peróxidos como también de compuestos azo. Evidentemente entran en consideración también sistemas de iniciador rédox. Como peróxidos pueden usarse en principio peróxidos inorgánicos, como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, como las sales de mono- o dimetal alcalino o de amonio del ácido peroxodisulfúrico, como por ejemplo sus sales de mono- y disodio, -potasio o -amonio o peróxidos orgánicos, como hidroperóxidos de alquilo, por ejemplo tert.-butil-, p-mentil- o cumilhidroperóxido, así como dialquil- o diarilperóxidos, como di-tert.-butil- o dicumilperóxido. Como compuestos azo encuentran aplicación esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-
- 15 azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Evidentemente, como iniciadores por radicales pueden usarse también los denominados sistemas de iniciadores rédox. Como agentes oxidantes para sistemas iniciadores rédox entran en consideración esencialmente los peróxidos mencionados anteriormente. Como agentes reductores correspondientes pueden usarse compuestos de azufre con bajos estados de oxidación, como sulfitos alcalinos, por ejemplo sulfito de potasio y/o de sodio, hidrogenosulfitos alcalinos, por ejemplo hidrogenosulfito de potasio y/o de sodio, metabisulfitos alcalinos, por ejemplo metabisulfito de potasio y/o de sodio, formaldehidosulfoxilatos, por ejemplo formaldehidosulfoxilato de potasio y/o de sodio, sales alcalinas, en especial sales de potasio y/o de sodio de ácidos sulfínicos alifáticos e hidrogenosulfuros de metales alcalinos, como por ejemplo hidrogenosulfuro de potasio y/o de sodio, sales de metales polivalentes, como sulfato de hierro (II), amoniosulfato de hierro (II), fosfato de hierro (II), enodios, como ácido dihidroximaleico, benzoina
- 20 y/o ácido ascórbico así como sacáridos reductores, como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona.
- 25

- Aparte de las formas de preparación libres de semilla, para el ajuste del tamaño de las partículas la polimerización en emulsión para la preparación de los polímeros P puede ocurrir de acuerdo con el procedimiento de látex de semilla o en presencia de un látex de semilla preparado in situ. Los procedimientos para ello son conocidos por los expertos y pueden ser tomados del estado de la técnica (véase por ejemplo los documentos EP-B 40 419, EP-A 567 812, EP-A 614 922 así como 'Encyclopedia of Polymer Science and Technology', vol. 5, página 847, John Wiley & Sons Inc., Nueva York, 1966). De este modo, el estado de la técnica recomienda, para el procedimiento de alimentación
- 30 semicontinua, colocar en el medio acuoso de polimerización una dispersión de semilla de polímero de partícula fina definida y entonces realizar la polimerización de los monómeros P en presencia de látex de semilla. Para ello las partículas de semilla de polímero actúan como "gérmenes de polimerización" y desacoplan la formación de partículas de polímero y el crecimiento de partículas de polímero. Durante la polimerización en emulsión puede añadirse en principio otro látex de semilla, directamente al medio acuoso de polimerización. Mediante ello se alcanzan amplias distribuciones de tamaño de las partículas de polímero, que en particular frecuentemente es deseado para dispersiones de polímero con elevado contenido de sólidos (para ello véase por ejemplo el documento DE-A 4213965). En lugar de la adición de un látex de semilla definido, éste puede ser generado también in situ. Para ello se coloca
- 35 previamente por ejemplo una cantidad parcial de los monómeros P usados para la polimerización y del iniciador por radicales junto con una cantidad parcial o la cantidad total de los polímeros A, así como dado el caso agentes auxiliares de dispersión adicionales y se calienta a temperatura de reacción, en lo cual surge una semilla de polímero de partícula relativamente fina. A continuación se ejecuta en el mismo medio acuoso de polimerización, la verdadera polimerización de acuerdo con el procedimiento de adición (véase también el documento DE-A 4213965).
- 40

Ventajosamente la preparación de los polímeros P ocurre por polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, a una temperatura de reacción en el intervalo de 0 a 170 °C, en el que sin embargo se prefieren particularmente temperaturas de 70 a 120 °C y en particular 80 a 100 °C. La polimerización en emulsión acuosa por radicales puede ser ejecutada a una presión inferior, igual o superior a 101,3 kPa (absoluta). Preferiblemente se realiza la polimerización de monómeros fácilmente volátiles como etileno, butadieno o cloruro de vinilo, bajo presión elevada. Al respecto, la presión puede adoptar valores de 120, 150, 200, 500, 1.000, 1.500 kPa (sobrepresión) o aún mayores. Si las polimerizaciones en emulsión son ejecutadas a presión baja, se ajustan presiones de 95 kPa, frecuentemente de 90 kPa y usualmente 85 kPa (absoluta). Ventajosamente la polimerización de los monómeros en emulsión acuosa por radicales es ejecutada a 1 atm (= presión atmosférica = 101,3 kPa absoluta) o bajo presión elevada bajo atmósfera de gas inerte, como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

En la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, el medio acuoso de polimerización puede comprender en principio también en cantidades menores (< 5 % en peso) de solventes orgánicos solubles en agua, como por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, pero también acetona. De manera preferible, la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales ocurre sin embargo en ausencia de tales solventes.

Los polímeros P usados de acuerdo con la invención exhiben una temperatura T_g de transición vítrea ≥ 20 °C medida de acuerdo con DIN EN ISO 11357-2 (2013-09). Con ventaja, la temperatura de transición vítrea de los polímeros P está en el intervalo ≥ 60 °C, en particular en el intervalo ≥ 60 y ≤ 150 °C y con ventaja particular en el intervalo ≥ 90 °C, en particular en el intervalo ≥ 90 y ≤ 120 °C.

Además, es de importancia que de acuerdo con Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y de acuerdo con Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, vol. 19, página 18, 4ª edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980) la temperatura de transición vítrea de polimerizados mixtos al máximo débilmente entrecruzados, puede ser estimada con buena aproximación de acuerdo con la siguiente ecuación

$$1/T_g = x_1/T_g^1 + x_2/T_g^2 + \dots x_n/T_g^n,$$

en la que X₁, X₂, ..., X_n significan la fracción en masa de los monómeros 1, 2, ..., n y T_g¹, T_g², ..., T_gⁿ significan las temperaturas de transición vítrea de los homopolimerizados constituidos en cada caso sólo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n, en grados Kelvin. Las temperatura de transición vítrea de estos homopolimerizados de la mayoría de los monómeros con insaturación etilénica son conocidas (o pueden ser determinadas de manera simple de por sí conocida, de forma experimental) y son citadas por ejemplo en J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 1ª ed. J. Wiley, Nueva York, 1966, 2ª ed. J. Wiley, Nueva York, 1975 y 3ª ed. J. Wiley, Nueva York, 1989, así como en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, página 169, editorial Chemie, Weinheim, 1992.

Las dispersiones acuosas de los polímeros P accesibles mediante polimerización en emulsión P exhiben usualmente un contenido de sólidos de ≥ 10 y ≤ 70 % en peso, frecuentemente ≥ 20 y ≤ 65 % en peso y usualmente ≥ 25 y ≤ 60 % en peso, referido en cada caso a la dispersión acuosa de polimerizado.

Con particular ventaja, los polímeros P están presentes en forma de partículas con un promedio de diámetro de partícula ≥ 10 y ≤ 1.000 nm, ventajosamente ≥ 30 y ≤ 600 nm y de modo particular ventajosamente ≥ 100 a ≤ 500 nm, determinado de acuerdo con el procedimiento de la dispersión cuasielástica de luz (norma ISO 13 321; promedio z acumulado).

De acuerdo con la invención, la relación en peso de polímeros P (calculada como cantidad total de monómeros P) a polímeros A está en el intervalo ≥ 1 y ≤ 10, ventajosamente en el intervalo ≥ 1,5 y ≤ 8 y en particular en el intervalo ≥ 2 y ≤ 6.

Para la fabricación del material compuesto de polímero/fibra se usan ventajosamente ≥ 1 y ≤ 50 g y con particular ventaja ≥ 5 y ≤ 25 g de polímeros P (calculado como la suma de polímeros A y la cantidad total de monómeros P), referida a 100 g de sustrato en forma de fibra.

Según el procedimiento de acuerdo con la invención son accesibles en particular materiales compuestos termomaleables de polímero/fibra, cuyo gramaje es ≥ 1.000 y ≤ 30.000 g/m², en particular ventajosamente ≥ 1.000 y ≤ 20.000 g/m² y con ventaja ≥ 1.000 y ≤ 10.000 g/m². Al respecto, en una forma preferida de realización, los materiales compuestos termomaleables de polímero/fibra obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención son laminares, mientras en otra forma preferida de realización exhiben una estructura tridimensional no laminar.

De acuerdo con la invención se incluyen también los materiales compuestos termomaleables de polímero/fibra, como son obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención.

De manera correspondiente, de acuerdo con la invención se incluye también el uso de un material compuesto termomaleable de acuerdo con la invención de polímero/fibra, para la fabricación de una parte moldeada de polímero/fibra, que se diferencia en su forma del material compuesto termomaleable de polímero/fibra usado.

En consecuencia, se incluye de acuerdo con la invención también un procedimiento para la fabricación de una parte

moldeada de polímero/fibra, que se caracteriza porque se calienta a una temperatura $\geq T_g$ un material compuesto termomaleable de acuerdo con la invención de polímero/fibra, el material compuesto de polímero/fibra así obtenido es aplicado a una temperatura $\geq T_g$ en la forma deseada de la parte moldeada de polímero/fibra y después de ello se enfría a una temperatura $< T_g$ la parte moldeada de polímero/fibra, manteniendo su forma.

- 5 De acuerdo con la invención, el calentamiento del material compuesto de polímero/fibra ocurre a una temperatura que corresponde al menos a la temperatura T_g de transición vítrea del polímero P. De manera ventajosa, el material compuesto de polímero/fibra es calentado a una temperatura $T_g + \geq 10^\circ\text{C}$ y con particular ventaja a $T_g + \geq 30^\circ\text{C}$.

- Además, en una forma de realización es importante que la fabricación de la parte moldeada de polímero/fibra ocurra por medio de una prensa de molde caliente, cuya superficie de contacto exhibe una temperatura $\geq T_g$ y cuya forma del molde negativo corresponde a la parte moldeada de polímero/fibra y cuyo enfriamiento ocurre por fuera de la prensa de molde. En esta forma de realización, el procedimiento de calentamiento y procedimiento de moldeo ocurren en la prensa de molde. Evidentemente, también es posible de acuerdo con la invención que el material compuesto de polímero/fibra sea calentado por fuera de la prensa de molde a una temperatura $\geq T_g$ y a continuación sea moldeado en la prensa de molde sin calentamiento adicional, hasta dar la parte moldeada de polímero/fibra. En esta forma de realización, el procedimiento de calentamiento y de moldeo ocurren por separado.

En una forma ventajosa de realización, el procedimiento de acuerdo con la invención ocurre de modo que antes o después del procedimiento de calentamiento, pero antes de la etapa de moldeo, se ejecuta aun una etapa intermedia del procedimiento, en la cual sobre la una y/o la otra superficie del material compuesto de polímero/fibra, se aplica un material decorativo laminar con un espesor $\leq 10\text{ mm}$.

- 20 El material decorativo utilizable de acuerdo con la invención es una tela textil laminar, como por ejemplo un fieltro, un tejido o una tela de punto de fibras naturales o sintéticas, una lámina plástica, como por ejemplo una lámina termoplástica de cloruro de polivinilo, de poliolefina o de poliéster, una tela laminar en espuma, como por ejemplo una tela laminar de una espuma de poliolefina o de poliuretano, una tela laminar en espuma que por su parte está recubierta (tapada) sobre la superficie que no entra en contacto con material compuesto de polímero/fibra calentado, con una tela textil laminar, una lámina plástica u otra tela laminar en espuma, o es una chapa de madera.

- 25 El material laminar de decoración exhibe por regla general un espesor $\leq 10\text{ mm}$. Si el material laminar de decoración es una tela textil laminar o una lámina plástica, entonces su espesor es por regla general $\leq 3\text{ mm}$, frecuentemente ventajosamente $\leq 2\text{ mm}$ y frecuentemente en particular ventajosamente $\leq 1\text{ mm}$. Sin embargo, si el material laminar de decoración es una tela laminar en espuma o una tela laminar en espuma recubierta (tapada), entonces su espesor es frecuentemente $\leq 8\text{ mm}$, usualmente $\leq 5\text{ mm}$ y en particular usualmente $\leq 3\text{ mm}$. Sin embargo, si el material laminar de decoración es una chapa de madera, entonces su espesor es por regla general $\leq 3\text{ mm}$, frecuentemente ventajosamente $\leq 2\text{ mm}$ y frecuentemente en particular ventajosamente $\leq 1\text{ mm}$.

Por ello, de acuerdo con la invención se incluyen también las partes moldeadas de polímero/fibra, accesibles de acuerdo con el procedimiento mencionado anteriormente.

- 35 Además, de acuerdo con la invención es importante que tanto el procedimiento para la fabricación del material compuesto termomaleable de polímero/fibra, como también el procedimiento para la fabricación de la parte moldeada de polímero/fibra, puedan ocurrir de manera continua o discontinua.

- Las partes moldeadas de polímero/fibra accesibles de acuerdo con la invención exhiben una buena estabilidad termodimensional y por ello son adecuadas ventajosamente como elementos de construcción en la construcción de automóviles, como por ejemplo como inserto de puerta, moldura de puerta, protector de rodillas, guantera, repisa para paquetes, visera solar, consola central, tapizado del maletero o tapizado el respaldo del asiento, en edificios, como por ejemplo como separador de ambientes, tabique, placa de techo o pieza de decoración de pared y en muebles como componente moldeado de muebles, como por ejemplo superficie del asiento o del respaldo, en los que de modo particular se prefieren los usos como partes de papeles de colgadura o componente moldeado de muebles.

- 45 La invención debería ser ilustrada mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Preparación de una dispersión acuosa de polímero P1 en presencia de un polímero A (dispersión 1)

- En un reactor técnico de 500 litros, equipado con un agitador, un enfriador de reflujo y dispositivos de dosificación se colocaron previamente a 20 a 25 °C (temperatura ambiente) y bajo atmósfera de nitrógeno 36,5 kg de agua desionizada y a presión atmosférica (101,3 kPa absoluta) se calentó bajo agitación a 95 °C. Una vez alcanzada esta temperatura se dosificaron continuamente bajo agitación en un periodo de 10 minutos 14,0 kg de una solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio. A continuación se dosificaron al recipiente de reacción, en cada caso iniciando simultáneamente, una mezcla de 61,6 kg de ácido acrílico, 3,2 kg de metilmetacrilato y 40,5 kg agua desionizada en un intervalo de 70 minutos, así como una mezcla de 14,0 kg de una solución acuosa al 40 % en peso de hidrogenosulfato de sodio y 1,4 kg de agua desionizada, así mismo en un intervalo de 70 minutos y 32,5 kg de una solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio en un intervalo de 75 minutos, continuamente con flujos

constantes de cantidades bajo agitación y manteniendo la temperatura mencionada anteriormente. A continuación se agitó la mezcla de polimerización por otros 5 minutos y entonces se enfrió a 93 °C. Después de ello se dosificaron bajo agitación en un intervalo de 10 minutos 13,9 kg de soda cáustica al 25 % en peso y con ello se ajustó un valor de pH de 3,3, seguido por agitación por otros 5 minutos. A continuación se dosificó la Alimentación 1 en un intervalo de 170 minutos, en lo cual se añadió primero 48 % en peso de Alimentación 1 en un intervalo de 20 minutos y luego 52 % en peso de Alimentación 1 en un intervalo de 150 minutos - en cada caso continuamente con flujos constantes de cantidades. La Alimentación 1 consistía en 21,8 kg de una solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio. 5 minutos después del inicio de la Alimentación 1 se dosificó la Alimentación 2 en un intervalo de 150 minutos, continuamente con flujos de cantidades constantes manteniendo la temperatura de polimerización mencionada anteriormente. La Alimentación 2 consistía en una emulsión homogénea, preparada a partir de 28,4 kg de agua desionizada, 3,86 kg de una solución acuosa al 28 % en peso de lauriletersulfato de sodio (Disponil[®] FES 27; producto de la compañía BASF SE), 2,88 kg de una solución acuosa al 15 % en peso de dodecilsulfato de sodio (Disponil[®] SDS 15; producto de la compañía BASF SE), 4,54 kg de glicidimetacrilato, 1,06 kg de 1,4-butanodioldiacrilato, 57,00 g de metilmetacrilato, 86,48 kg de estireno y 2,12 kg de ácido acrílico. Una vez terminada la adición de la Alimentación 1 se agitó por otros 10 minutos. A continuación se añadieron 108 g de un antiespumante (TEGO[®] Foamex 822; producto de la compañía Evonik Resource Efficiency GmbH). Después de ello se enfrió a 90 °C la mezcla de polimerización y se añadieron las Alimentaciones 3 y 4, continuamente iniciando simultáneamente, con flujos constantes de cantidades, en un intervalo de 30 minutos. La Alimentación 3 consistía en 650 g de una solución acuosa al 10 % en peso de tert.-butilhidroperóxido y la Alimentación 4 consistía en 820 g de una solución acuosa al 13,1 % en peso de acetónabisulfito (producto de adición 1:1 molar de acetona e hidrogenosulfito de sodio). Después de ello se enfrió a temperatura ambiente la mezcla de polimerización obtenida y se filtró sobre un filtro de 125 µm. La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibía un contenido de sólidos de 53,5 % en peso. Se determinó que el promedio aritmético de tamaño de partícula era de 347 nm y la temperatura de transición vítrea era 103 °C.

El contenido de sólidos fue determinado en general con un aparato para la determinación de humedad de la compañía Mettler Toledo, mediante secado hasta peso constante a 140 °C, de 0,5 a 1 g de una dispersión de polimerizado o solución de polimerizado obtenida.

La temperatura de transición vítrea fue determinada en general con ayuda de un calorímetro diferencial con Q 2000 de la compañía TA Instruments. La tasa de calentamiento puede 10 K por minuto.

El promedio aritmético del tamaño de partícula de las partículas de la dispersión fue determinado en general mediante dispersión dinámica de luz en una dispersión acuosa al 0,005 a 0,01 % en peso a 23 °C por medio del Autosizer IIC de la compañía Malvern Instruments, Inglaterra. Se indica el promedio de diámetro de la evaluación acumulada (promedio z acumulado) de la función de autocorrelación medida (norma ISO 13321).

Los valores de pH fueron determinados en general mediante medición de una muestra, con un electrodo de pH de la compañía Schott, a temperatura ambiente.

Preparación de una solución acuosa de polímero A (solución comparativa)

En un reactor técnico de 200 litros, equipado con un agitador, un enfriador de reflujo y dispositivos de dosificación, se colocaron previamente a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 36,5 kg de agua desionizada y a presión atmosférica se calentó bajo agitación a 95 °C. Después de alcanzar esta temperatura se dosificaron continuamente bajo agitación en un intervalo de 10 minutos 14,0 kg de una solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio. A continuación, comenzando simultáneamente se dosificaron al recipiente de reacción una mezcla de 61,6 kg de ácido acrílico, 3,2 kg de metilmetacrilato y 40,5 kg de agua desionizada en un intervalo de 70 minutos, así como una mezcla de 14,0 kg de una solución acuosa al 40 % en peso de hidrogenosulfito de sodio y 1,4 kg de agua desionizada, así mismo en un intervalo de 70 minutos y 32,5 kg de una solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio en un intervalo de 75 minutos, continuamente con flujos constantes de cantidades, bajo agitación y manteniendo la temperatura de polimerización mencionada anteriormente. A continuación se agitó la mezcla de polimerización por otros 5 minutos y luego se enfrió a temperatura ambiente. La solución de polímero obtenida tenía un valor de pH de 1,3 y exhibía un contenido de sólidos de 36,6 % en peso. Se determinó que la viscosidad era de 20 mPas. El promedio aritmético Mn de peso molecular del ácido policarboxílico obtenido fue de 2.560 g/mol y el promedio ponderado Mw de peso molecular fue de 6.150 g/mol.

La viscosidad fue determinada a 23 °C de acuerdo con el procedimiento Brookfield (ISO 2555, 1989).

La determinación de peso molecular ocurrió usando dos columnas de TSKgel G 3000 PWXL conectadas en serie de la compañía Tosoh a una temperatura de 35 °C, un agente eluyente (agua desionizada con amortiguador de fosfato 0,01 mol/l de valor de pH 7,4 y 0,01 mol/l de Na₃P), una velocidad de flujo transversal de 0,5 ml por minuto, una cantidad de inyección de 100 µl, una concentración de solución inyectada de 1 a 2 mg por ml, así como un detector DRI de la compañía Agilent Technologies GmbH.

Preparación de una dispersión acuosa de polímero P en ausencia de un polímero A (dispersión comparativa)

En un reactor técnico de 500 litros, equipado con un agitador, un enfriador de reflujo y dispositivos de dosificación se colocaron previamente a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno una mezcla consistente en 70,0 de kg

agua desionizada y 1,21 kg de un látex semilla acuoso de poliestireno (contenido de sólidos de 33 % en peso, promedio de diámetro de partícula 30 nm) y se calentó a 93 °C a presión atmosférica bajo agitación. A continuación se dosificó al recipiente 5 % en peso de Alimentación 1. Después de 5 minutos, comenzando simultáneamente se dosificó el resto de la Alimentación 1 así como la cantidad total de la Alimentación 2, continuamente con cantidades constantes, en lo cual se dosificaron el resto de la Alimentación 1 en un intervalo de 195 minutos y la cantidad total de la Alimentación 2 en un intervalo de 180 minutos. La Alimentación 1 consistía en 21,6 kg de una solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio. La Alimentación 2 consistía en una emulsión homogénea, preparada a partir de 65,9 kg de agua desionizada, 4,00 kg de una solución acuosa al 28 % en peso de lauriletersulfato de sodio, 3,20 kg de una solución acuosa al 15 % en peso de dodecilsulfato de sodio, 4,80 kg de glicidilmetacrilato, 1,12 kg de 1,4-butanodioldiacrilato, 60,32 kg de metilmetacrilato, 91,52 kg de estireno y 2,24 kg de ácido acrílico. Una vez terminada la adición de la Alimentación 1 se agitó a un por otros 15 minutos. A continuación se añadieron 110 g de antiespumante TEGO[®] Foamex 822. Después de ello se enfrió a 90 °C la dispersión acuosa de polimerizado obtenida, y después de ello se añadieron, comenzando simultáneamente, las Alimentaciones 3 y 4 en un intervalo de 30 minutos, continuamente con flujos constantes de cantidades. La Alimentación 3 consistía en 800 g de una solución acuosa al 10 % en peso de tert.-butilhidroperóxido y la Alimentación 4 consistía en 860 g de una solución acuosa al 13,1 % en peso de acetónabisulfito. Después de ello se enfrió a temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida y se filtró sobre un filtro de 125 µm. La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibía un contenido de sólidos de 50 % en peso. se determinó que el promedio aritmético de diámetro de partícula era de 353 nm y la temperatura de transición vítrea era de 107 °C.

Preparación de una dispersión acuosa de polímero P2 en presencia de un polímero A (dispersión 2)

La preparación de la dispersión 2 ocurrió de manera completamente análoga a la preparación de la dispersión 1 con la diferencia de que en la Alimentación 2 se usaron 4,54 kg de glicidilacrilato en lugar de glicidilmetacrilato, 1,06 kg de alilmetacrilato en lugar de 1,4-butanodioldiacrilato y 2,12 kg de 2-hidroxietilacrilato en lugar de ácido acrílico.

La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibía un contenido de sólidos de 52,7 % en peso. Se determinó que el promedio aritmético de tamaño de partícula era de 321 nm y la temperatura de transición vítrea era de 104 °C.

Estudios técnicos de aplicación

Los ensayos fueron ejecutados con un refinador de 12 pulgadas de la compañía Antriz y una línea de soplado conectada con ellos. Al respecto, los refinadores fueron operados a 160 a 170 °C y una presión interior de 500 a 600 kPa (sobrepresión). La separación entre las dos placas de molienda fue de 0,3 mm, en las que una de las placas de molienda fue operada con 3.000 rpm. La línea de soplado conectada con el refinador mediante un collarín (tubo de acero) exhibía un diámetro interior de 3 cm y una longitud de tubo de 30 m. Mediante una boquilla de 0,2 mm, que estaba incorporada en la pared de la línea de soplado con una separación de 50 cm de la salida del refinador/entrada de la línea de soplado, se inyectó luego el aglutinante acuoso con 200 kPa (sobrepresión) en la línea de soplado. Al final de la línea de soplado se encontraba un separador de ciclón, sobre el cual se secaron adicionalmente las fibras de madera recubiertas, se enfrió a una temperatura de aproximadamente 80 °C y se separaron en un recipiente abierto.

Para los estudios se usaron chips de madera de abeto rojo tratados previamente en un caldero con agua/vapor caliente a 160 a 170 °C, en lo cual se ajustó el flujo de masa de chips de madera en el refinador (o fibras de madera en la línea de soplado) a 30 kg por hora.

Como aglutinante se usaron las dispersiones 1 y 2 así como la solución comparativa y la dispersión comparativa. Al respecto, se inyectaron los aglutinantes mediante una bomba de tornillo excéntrico con una presión de 200 kPa (sobrepresión) mediante la boquilla de 0,2 mm en la línea de soplado, en lo cual se ajustaron los flujos de masa en cada caso a 4,8 kg de aglutinante (calculado como sólido) por hora. Para cada aglutinante ocurrió un ensayo durante 2 horas en el estado estacionario continuo, en lo cual durante este tiempo se agruparon en el recipiente abierto las fibras de madera atomizadas con el respectivo aglutinante.

Después de aproximadamente 1 hora en la operación estacionaria continua, insertando un papel negro se retiraron fibras de madera de las fibras de madera que caen en el recipiente abierto del separador de ciclón. Al respecto, se ejecutó a simple vista una primera evaluación visual respecto al aglutinante no unido a las fibras, el cual era reconocible como un polvo fino blanco sobre el papel negro. Además, se sometieron las fibras obtenidas a una evaluación microscópica con magnificación de 60 veces. En la siguiente tabla 1 se listan los resultados obtenidos al respecto con los diferentes aglutinantes.

Tabla 1: Resultados de la evaluación visual sobre el papel negro o bajo el microscopio, de las fibras recubiertas

Aglutinante	Fracción de polvo fino sobre papel negro	Evaluación microscópica
Dispersión 1	Ninguna fracción de polvo fino	Distribución homogénea sobre las fibras reconocible
Dispersión 2	Ninguna fracción de polvo fino	Distribución homogénea sobre las fibras reconocible
Solución comparativa	Ninguna fracción de polvo fino	Distribución homogénea sobre las fibras reconocible
Dispersión comparativa	Elevada fracción de polvo fino	Aglutinante escasamente reconocible sobre la fibra; polvo separado

Investigación de las propiedades mecánicas

Con las fibras obtenidas de la línea de soplado de acuerdo con la ejecución de ensayos mencionada anteriormente, se fabricaron placas de fibra de 2 mm espesor y 51x51cm, con una densidad de 0,95 g/cm³. Para ello se esparcieron homogéneamente 494 g de las fibras obtenidas, en un marco de madera colocado horizontalmente con las dimensiones interiores 51x51x30 cm (L/A/A). A continuación de ello, sobre el velo de fibra ubicado en el marco de madera se colocó horizontalmente una placa de madera de 51x51 cm y se comprimió previamente ésta con un sello centrado a una altura de 5 cm. A continuación, se retiró del marco de madera la torta así obtenida de fibras, se cubrió sobre ambas superficies cuadradas con un papel de separación y se comprimió entre dos capas horizontales de separación con espesor de 10 mm, a 200 °C bajo presión con una tasa de presión de 10 segundos por milímetro hasta un espesor de 2 mm, en lo cual en cada caso se colocó el lado inferior de la torta de fibra sobre la placa de separación horizontal inferior. A continuación se dejaron enfriar las placas de fibra obtenidas, fuera de la prensa de presión, a temperatura ambiente.

Las placas de fibra así obtenidas son denominadas, dependiendo del aglutinante usado, aglutinante FPD1 (placa de fibra con dispersión D1), FPD2 (placa de fibra con dispersión D2), FPVL (placa de fibra con solución comparativa) así como FPVD (placa de fibra con dispersión comparativa).

Se ejecutaron las siguientes pruebas con las placas de fibra obtenidas: evaluación visual del comportamiento de deposición y determinación del módulo E.

Al respecto, la prueba del comportamiento de deposición ocurrió de modo que se evaluaron visualmente los lados superior e inferior de las respectivas placas. cuando no ocurre deposición, sinónimo de buen comportamiento de fijación del aglutinante sobre las fibras, los lados superior e inferior de las placas obtenidas parecían iguales. Con mal comportamiento de fijación del aglutinante sobre las fibras, por el esparcimiento de las fibras obtenidas de la línea de soplado, en el lado inferior de la torta de fibra aumentó el desprendimiento de polvo fino en la caja de madera mencionada anteriormente. Después del procedimiento de compresión, las placas obtenidas mostraron entonces en el lado superior una estructura fibrosa gruesa y una mala adherencia mutua de las fibras, mientras en el lado inferior las fibras estaban incorporadas en el aglutinante y al respecto formaron superficies lisas. En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos al respecto con las respectivas placas.

La determinación del módulo E ocurrió de manera correspondiente con la norma ISO 14125W4. Así mismo, en la tabla 2 se listan los resultados obtenidos (valor promedio de 3 determinaciones en cada caso) al respecto con placas fabricadas con los diferentes aglutinantes.

Tabla 2: Resultados del comportamiento de deposición así como de la determinación del módulo E

Placas de fibra	Comportamiento de deposición	Módulo E [mPas]
FPD1	Ninguna deposición reconocible	3.370
FPD2	Ninguna deposición reconocible	3.420
FPVL	Ninguna deposición reconocible	3.190
FPVD	Clara deposición reconocible	980

Moldeo de los artículos de prueba

5 A partir de las placas de fibra FPD1, FPD2, FPVL y FPVD mencionadas anteriormente se cortaron con sierra a
 temperatura ambiente en cada caso tres artículos de prueba de 10x15 cm. Se colocaron estos artículos de prueba
 luego por 1 minuto en una cámara de secado calentada a 200 °C. A continuación de ello se introdujeron rápidamente
 los artículos de prueba calentados en un molde de presión frío, uno de cuyos lados exhibía una convexidad en forma
 de un semicilindro con un radio de 12,5 mm y cuyo otro lado exhibía una convexidad en forma de un semicilindro con
 un radio de 14,5 mm, y se intentó comprimir el artículo moldeado. Después de 2 minutos enfriaron los artículos de
 prueba a temperatura ambiente y pudo retirárseles del molde. A continuación se evaluaron visualmente los artículos
 10 de prueba obtenidos. Al respecto, se mostró que los artículos de prueba obtenidos a partir de las placas de fibra FPD1
 y FPD2 se dejaban ajustar fácilmente a las semicurvaturas del molde, en lo cual surgieron artículos de prueba
 semirredondos, cuya superficies interior y exterior no mostraban en ningún caso fisuras. También los artículos de
 prueba obtenidos a partir de las placas de fibra FPVD se dejaron ajustar a las superficies del molde semirredondo frío,
 en lo cual sin embargo los artículos de prueba semirredondos obtenidos después del enfriamiento mostraron
 claramente formación de fisuras en la superficie exterior, la cual ya por la presión planar exhibía la estructura fibrosa
 gruesa y mala adherencia. Los artículos de prueba obtenido a partir de la placa de fibra FPVL eran duros y
 15 quebradizos. En el intento de comprimir los correspondientes artículos de prueba en el molde, se presentó ruptura de
 los artículos de prueba en cada caso en los puntos vértice de los semirradios.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un material compuesto termomaleable de polímero/fibra, usando un sustrato fibroso y un polímero P, en el que

- el sustrato fibroso es incorporado en una corriente de gas, después de lo cual

5 • el sustrato fibroso en la corriente de gas es puesto en contacto con una dispersión acuosa de un polímero P con una temperatura T_g de transición vítrea, después de lo cual

- el sustrato fibroso puesto en contacto con la dispersión acuosa del polímero P es secado en la corriente de gas y a continuación es depositado, después de lo cual

- el sustrato fibroso depositado obtenido es transformado en un velo de fibra, y después de ello

10 • el velo de fibra obtenido es comprimido una temperatura $\geq T_g$ hasta dar un material compuesto termomaleable de polímero/fibra, en el cual la densidad del material compuesto de polímero/fibra aumenta, en comparación con el correspondiente velo de fibra, en un factor ≥ 3 ,

caracterizado porque la dispersión acuosa del polímero P ocurre mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales, de una mezcla de monómeros P [monómero P] con insaturación etilénica en un medio acuoso, en presencia de un polímero A, en el que el polímero A está constituido en forma de copolímero por

a) 80 a 100 % en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación etilénica [monómero A1] y

b) 0 a 20 % en peso de al menos otro monómero [monómero A2] con insaturación etilénica, que se diferencia de los monómeros A1,

20 y en el que los monómeros P son elegidos en términos de cantidad y tipo, de modo que el polímero P obtenido exhibe una temperatura T_g de transición vítrea ≥ 20 °C medida de acuerdo con DIN EN ISO 11357-2 (2013-09), y en el que se entiende por un sustrato fibroso aquellas partículas cuya relación de su dimensión más larga a su dimensión más corta, es de al menos ≥ 5 .

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la relación en peso de polímeros P a polímeros es $A \geq 1$ y ≤ 10 .

25 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el polímero A exhibe un promedio aritmético de peso molecular ≥ 2.000 y ≤ 20.000 g/mol.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el polímero A está constituido hasta ≥ 95 % en peso de monómeros A1.

30 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** como monómeros A1 se usan ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y/o anhídrido maleico.

35 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** los monómeros P son elegidos hasta en ≥ 90 % en peso de entre el grupo que comprende olefinas, monómeros vinilaromáticos, halogenuros de vinilo, ésteres de vinilalcohol y ácidos monocarboxílicos que exhiben 1 a 18 átomos de C, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos con una insaturación α, β etilénica que exhiben 3 a 6 átomos de C con alcanos que exhiben 1 a 12 átomos de C, nitrilos de ácidos carboxílicos con una insaturación α, β etilénica así como dienos con conjugación C_{4-8} y son elegidos hasta ≤ 10 % en peso de entre el grupo que comprende ácidos mono- y dicarboxílicos con una insaturación α, β etilénica que exhiben 3 a 6 átomos de C y sus amidas, así como compuestos con una insaturación etilénica, que exhiben al menos un grupo amino, epoxi, hidroxi, N-metilol o carbonilo y compuestos que exhiben al menos dos enlaces dobles con insaturación etilénica no conjugada.

40 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** para la preparación del polímero P se usan

≥ 90 y $\leq 99,9$ % en peso de estireno y/o metilmetacrilato,

≥ 0 y $\leq 9,9$ % en peso de n-butilacrilato y/o 2-etilhexilacrilato, y

$\geq 0,1$ y $\leq 10,0$ % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, 2-hidroxietil-, 2-hidroxipropil- y 3-hidroxipropil-, 2-aminoetil-, 2-aminopropil- y 3-aminopropilacrilato y -metacrilato, 1,4-butilenglicoldiacrilato y -metacrilato, 1,2-, 1,3- y 1,4-divinilbenceno, alilacrilato y/o alilmetacrilato

en los que las cantidades totalizan 100 % en peso.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** para la preparación del polímero P se usan

≥ 90 y ≤ 99,9 % en de estireno y/o metilmetacrilato, peso

≥ 0 y ≤ 9,9 % en peso de n-butilacrilato y/o 2-etilhexilacrilato, y

≥ 0,1 y ≤ 2,0 % en de 1,4-butilenglicoldiacrilato y -metacrilato, 1,2-, 1,3- y 1,4-divinilbenceno, alilacrilato y/o alilmetacrilato

en los que las cantidades totalizan 100 % en peso.

5 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** para la preparación del polímero P se usan

≥ 90 y ≤ 99,7 % en peso de estireno y/o metilmetacrilato,

≥ 0 y ≤ 9,9 % en peso de n-butilacrilato y/o 2-etilhexilacrilato, y

≥ 0,1 y ≤ 5,0 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico, 2-hidroxietil-, 2-hidroxipropil- y 3-hidroxipropil-, 2-aminoetil-, 2-aminopropil- y 3-aminopropilacrilato y/o - metacrilato,

≥ 0,1 y ≤ 2,0 % en peso de 1,4-butilenglicoldiacrilato y -metacrilato, 1,2-, 1,3- y 1,4-divinilbenceno, alilacrilato y/o alilmetacrilato, así como

≥ 0,1 y ≤ 3,0 % en peso de glicidilacrilato y/o glicidilmetacrilato,

en los que las cantidades totalizan 100 % en peso.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** como sustrato fibroso se usa una fibra natural.

10 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el material compuesto termomaleable de polímero/fibra obtenido exhibe un gramaje ≥ 1.000 y ≤ 30.000 g/m².

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el material compuesto termomaleable de polímero/fibra obtenido es laminar.

15 13. Material compuesto termomaleable de polímero/fibra obtenible según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12.

14. Uso de un material compuesto termomaleable de polímero/fibra de acuerdo con la reivindicación 13 para la fabricación de una parte moldeada de polímero/fibras, que se diferencia en su forma del material compuesto termomaleable de polímero/fibra usado.

20 15. Procedimiento para la fabricación de una parte moldeada de polímero/fibras, **caracterizado porque** se calienta un material compuesto termomaleable de polímero/fibra de acuerdo con la reivindicación 13, a una temperatura ≥ T_g, el material compuesto de polímero/fibra así obtenido es moldeado a una temperatura ≥ T_g a la forma deseada de la parte moldeada de polímero/fibras y después de ello la parte moldeada de polímero/fibra obtenida es enfriada a una temperatura < T_g reteniendo su forma.

25 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado porque** antes o después de la etapa de calentamiento sobre el material compuesto de polímero/fibra se aplica un material laminar de decoración.

17. Parte moldeada de polímero/fibra obtenible de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15 o 16.

18. Uso de una parte moldeada de polímero/fibras de acuerdo con la reivindicación 17 como componente moldeado de mueble o papeles de colgadura.