

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 562**

51 Int. Cl.:

B32B 21/08 (2006.01)

B27N 3/02 (2006.01)

B27N 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2009 E 09782816 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **27.07.2011 EP 2346682**

54 Título: **Cuerpos moldeados de múltiples capas que contienen lignocelulosa, con una emisión reducida de formaldehído**

30 Prioridad:

19.09.2008 EP 08164736

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

01.02.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**KÄSMAYR, DANIEL;
WEINKÖTZ, STEPHAN;
BEIL, CHRISTIAN;
SCHMIDT, MICHAEL y
FINKENAUER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 394 562 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

Cuerpos moldeados de múltiples capas que contienen lignocelulosa, con una emisión reducida de formaldehído

La presente invención hace referencia a un cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa, como se define en las reivindicaciones.

5 Además, la presente invención hace referencia a un método para la fabricación de un cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa, así como a la utilización de un cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa, para la fabricación de objetos de toda clase y en el área de la construcción, así como para la fabricación de muebles y piezas de muebles, de materiales de embalaje, en la construcción de casas o en la construcción de interiores, o en vehículos a motor.

10 Los materiales a base de lignocelulosa resultan conocidos. Algunos ejemplos importantes para materiales que contienen lignocelulosa consisten en las piezas de madera, como por ejemplo, placas de madera, láminas de madera, virutas de madera o fibras de madera, en donde las fibras de madera eventualmente pueden provenir de plantas que contienen fibras de madera, como lino, cáñamo, girasol, topinambo o colza. Las materias primas para esta clase de piezas de madera o partículas de madera, son convencionalmente madera de limpieza forestal, 15 madera de residuo industrial, y madera usada, así como plantas que contienen fibras de madera.

La preparación para los materiales deseados que contienen lignocelulosa, como por ejemplo, partículas de madera, se realiza de acuerdo con métodos conocidos, observar por ejemplo M. Dunky, P. Niemt, "Materiales a base de madera y pegamentos", pág. 91-156, editorial Springer Verlag Heidelberg, 2002.

20 Los cuerpos moldeados que contienen lignocelulosa, en el caso de la madera como lignocelulosa en este caso también se denominan materiales de madera, son una alternativa económica y que ahorra recursos, en lugar de utilizar la madera de uso masivo, y resultan particularmente de importancia en la construcción de muebles y como materiales de construcción. Como materias primas para los materiales a base de madera se utilizan generalmente placas de madera de diferentes grosores, láminas de madera, virutas de madera o fibras de madera de diferentes 25 clases de madera. Dichas piezas o partículas de madera se prensan convencionalmente a una temperatura elevada con sustancias aglutinantes naturales y/o sintéticas, y eventualmente añadiendo otros aditivos a los materiales a base de madera en forma de placas o de barras. Por ejemplo, para esta clase de cuerpos moldeados o materiales a base de madera que contienen lignocelulosa, se utilizan placas de fibras de densidad media (MDF), materiales a base de virutas de madera, como por ejemplo, placas de virutas y placas de viruta gruesa (OSB, tableros de virutas orientadas), madera contrachapeada, como chapa de madera, y madera laminada.

30 Como sustancias aglutinantes se utilizan generalmente sustancias aglutinantes que contienen formaldehído, por ejemplo, resinas de urea formaldehído, o resinas de urea formaldehído que contienen melamina. Las resinas se fabrican mediante una policondensación de formaldehído con urea y/o melamina. La utilización de esta clase de resinas de formaldehído puede conducir a que en el material a base de madera finalizado, se encuentre formaldehído libre. Mediante hidrólisis de los policondensados, se puede liberar formaldehído adicional. El 35 formaldehído libre que contiene el material a base de madera, y el formaldehído liberado mediante hidrólisis durante la vida útil del material a base de madera, pueden ser liberados al ambiente.

El formaldehído, excediendo determinados valores límites, puede generar en las personas alergias, irritaciones de la piel, de las vías respiratorias o de los ojos. Por consiguiente, la reducción de las emisiones de formaldehído en componentes, principalmente en zonas interiores, resulta un requisito importante.

40 A partir del estado del arte se conocen las siguientes medidas, para reducir o evitar la emisión de formaldehído desde materiales a base de madera:

La aplicación de colas aminoplásticas que se han fabricado con una cantidad reducida de formaldehído, el tratamiento posterior de los materiales a base de madera finalizados con los denominados captadores de formaldehído, como por ejemplo, compuestos que contienen grupos de aminas, y la aplicación de una capa 45 superficial sobre el material a base de madera, en donde la capa superficial se obtiene con una cola, al cual se han añadido grandes cantidades de melamina y/o de urea, como captadores de formaldehído.

Sin embargo, esta clase de medidas no resultan completamente satisfactorias. La fabricación de colas aminoplásticas con una cantidad reducida de formaldehído, o la adición de captadores de formaldehído en la cola aminoplástica, conduce a un endurecimiento más lento de la cola, hecho que prolonga los tiempos de espera en el 50 prensado en caliente y, de esta manera, se desmejora la rentabilidad en la fabricación del material a base de madera.

5 La patente DE-A 2 306771 (Deutsche Novopan GmbH) describe un método para la fabricación de placas de virutas compuestas, por ejemplo, por virutas de madera unidas con sustancias aglutinantes que se dispersan, al menos, en tres capas, y a continuación se prensan en caliente, en donde para la capa superficial se utiliza como sustancia aglutinante una resina fenólica determinada, y en la capa intermedia se utiliza, por ejemplo, isocianato como sustancia aglutinante.

La patente DE-A 2 306771 no revela las sustancias aglutinantes del tipo (b) de la presente invención.

La patente DE 28 32 509 B1 (Deutsche Novopan GmbH) describe placas de virutas con una capa intermedia que se ha fabricado con resina de urea formaldehído, isocianato y un aditivo de urea, y con una capa superior que se ha fabricado con resina de urea formaldehído y urea adicionada.

10 La patente DE 28 32 509 B1 no revela las sustancias aglutinantes del tipo (b) de la presente invención.

La patente EP 0 012 169 A1 (Fraunhofer-Gesellschaft) describe placas de virutas de tres capas, cuya capa superior ha sido encolada con resina de urea formaldehído, y cuya capa intermedia se ha fabricado con diisocianatos con o sin aditivo de urea.

La patente EP 0 012 169 A1 no revela las sustancias aglutinantes del tipo (b) de la presente invención.

15 A partir de la patente DE-U-74 40 894 se conocen placas de virutas con una pluralidad de capas, compuestas por virutas de madera, fibras de madera y otras materias primas que contienen lignocelulosa, unidas con sustancias aglutinantes.

20 A partir de la patente EP-A-699 510 se conocen placas de virutas de madera con una liberación de formaldehído reducida al mínimo, en las que los taninos condensados se añaden en primer lugar a las virutas de madera en cantidades relativamente reducidas, por ejemplo, 0,5% en relación con el peso de las virutas de madera, y después del proceso de prensado las placas se remojan, de una manera de por sí conocida, con una sustancia reactiva al formaldehído.

25 A partir de la patente EP-A-346 864 se conoce un método para la fabricación de placas de virutas con una pluralidad de capas, mediante el prensado en caliente de virutas de madera unidas con sustancias aglutinantes, utilizando isocianato como sustancia aglutinante en la capa central.

Las patentes DE-U-74 40 894, EP-A-699 510 y EP-A-346 864 no revelan las sustancias aglutinantes del tipo (b) de la presente invención.

30 El cuerpo moldeado de múltiples capas descrito en el estado del arte, aún presenta puntos por mejorar en lo que se refiere a la estabilidad mecánica (por ejemplo, resistencia al levantamiento de las capas de acuerdo con la norma de ensayo EN 311), así como a la reducción de las emisiones de formaldehído.

Por consiguiente, el objeto de la presente invención consiste en superar las desventajas evidenciadas en el estado del arte. En particular, se indican cuerpos moldeados de múltiples capas que contienen lignocelulosa, cuya emisión de formaldehído se reduce o prácticamente no existe, y en donde los cuerpos moldeados de múltiples capas que contienen lignocelulosa presentan propiedades mecánicas óptimas.

35 El objeto se resuelve mediante un cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa, compuesto por:

A) una capa intermedia o una pluralidad de capas intermedias, que contienen partículas con lignocelulosa, que se pueden obtener utilizando una sustancia aglutinante (a), y

B) una capa superficial o una pluralidad de capas superficiales, que contienen partículas con lignocelulosa, que se pueden obtener utilizando una sustancia aglutinante (b),

40 caracterizado porque la sustancia aglutinante (a) se selecciona del grupo compuesto por (a1) resinas de formaldehído y (a2) un isocianato orgánico con, al menos, dos grupos de isocianatos;

en donde la sustancia aglutinante (b) contiene los siguientes componentes:

Un componente acuoso (I) que contiene:

(i) un polímero A compuesto por los siguientes monómeros:

- a) 80 a 100 % en peso de, al menos, un ácido monocarboxílico y/o dicarboxílico etilénicamente insaturado (monómero/s A1), y
- b) 0 a 20 % en peso de, al menos, otro monómero etilénicamente insaturado, que se diferencia del monómero A1 (monómero/s A2), y eventualmente
- 5 (ii) un agente reticulador de bajo peso molecular con, al menos, dos grupos funcionales que se seleccionan del grupo hidroxí, ácido carboxílico y sus derivados, amina primaria, secundaria y terciaria, epoxi, aldehído,
- y eventualmente un componente (II) como una dispersión acuosa, que contiene uno o una pluralidad de polímeros M, compuesto por los siguientes monómeros:
- 10 a) 0 a 50 % en peso de, al menos, un monómero etilénicamente insaturado que contiene, al menos, un grupo epoxi y/o, al menos, un grupo hidroxialquilo (monómero/s M1), y
- b) 50 a 100 % en peso de, al menos, otro monómero etilénicamente insaturado, que se diferencia del monómero M1 (monómero/s M2),
- así como eventualmente aditivos convencionales como el componente (III)
- 15 y en donde la sustancia aglutinante (b) contiene captadores de formaldehído, para el caso en que la sustancia aglutinante (a) contenga una resina de formaldehído.
- El término lignocelulosa es conocido por el experto en el arte. Algunos ejemplos importantes para partículas que contienen lignocelulosa consisten en las piezas de madera, como por ejemplo, placas de madera, láminas de madera, virutas de madera o fibras de madera, en donde las fibras de madera eventualmente pueden provenir también de plantas que contienen fibras de madera, como lino, cáñamo, girasol, topinambo o colza.
- 20 Preferentemente, como partículas que contienen lignocelulosa se consideran las partículas de madera, particularmente fibras de madera o virutas de madera.
- La sustancia aglutinante (a) comprende una resina de formaldehído, preferentemente resina aminoplástica (a1) y/o un isocianato orgánico con, al menos, dos grupos de isocianatos (a2).
- 25 Cuando la sustancia aglutinante (a) comprende una resina aminoplástica, la sustancia aglutinante (a) comprende generalmente también las sustancias conocidas por el experto en el arte para aminoplásticos utilizados en general, e indicadas convencionalmente como endurecedoras, como por ejemplo, sulfato de amonio o nitrato de amonio, o ácidos orgánicos o inorgánicos, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fórmico o sustancias regeneradoras de ácido como cloruro de aluminio, sulfato de aluminio, respectivamente en las cantidades reducidas convencionales, por ejemplo, en el rango de 0,1 % en peso a 6 % en peso, en relación con la cantidad total de resina aminoplástica en la
- 30 sustancia aglutinante (a).
- Como resina de formaldehído se entienden en este caso los productos de policondensación conformados por compuestos con, al menos, un grupo carbamida, sustituido eventualmente de manera parcial con restos orgánicos (el grupo carbamida también se denomina grupo carboxamida), y un aldehído, preferentemente formaldehído. Dichas resinas también se denominan resinas aminoplásticas. En este caso, como resinas de formaldehído se
- 35 entienden también las resinas de fenol formaldehído.
- Como resina de formaldehído muy apropiada se pueden utilizar todas las resinas de formaldehído conocidas por el experto en el arte, preferentemente para la fabricación de materiales a base de madera. Esta clase de resinas así como su preparación, se describen, por ejemplo, en la Enciclopedia de Ullmann de Química Técnica, 4ª edición revisada y extendida, editorial Verlag Chemie, 1973, páginas 403 a 424 "Aminoplásticos", y la Enciclopedia de Ullmann de Química Industrial, vol. A2, editorial VCH Verlagsgesellschaft, 1985, páginas 115 a 141 "Resinas amínicas", así como en M. Dunky, P. Niernz, "materiales a base de madera y colas", editorial Springer 2002, páginas 251 a 259 (resinas UF) y páginas 303 a 313 (MUF y UF con una cantidad reducida de melamina).
- 40 Las resinas de formaldehído preferidas son productos de policondensación conformados por compuestos con, al menos, un grupo carbamida, también sustituido de manera parcial con restos orgánicos, y formaldehído.
- 45 Las resinas de formaldehído particularmente preferidas son las resinas de urea formaldehído (resinas UF), resinas de melamina formaldehído (resinas MF), o resinas de urea formaldehído que contienen melamina (resinas MUF), así como resinas de fenol formaldehído (resinas PF), y resinas de melamina-urea-fenol-formaldehído (resinas MUPF).

Las resinas de formaldehído que se prefieren muy particularmente son las resinas de urea formaldehído (resinas UF) y las resinas de melamina formaldehído (resinas MF), por ejemplo, los tipos de cola Kaurit® o Kauramin® de la empresa BASF SE.

5 Además de las resinas de formaldehído descritas convencionalmente, con un formaldehído de un peso molar convenientemente elevado : proporción de grupos aminos, se pueden utilizar también resinas de formaldehído con un formaldehído de bajo peso molar : proporción de grupos aminos.

10 Esta clase de resinas de formaldehído apropiadas, particularmente las resinas aminoplásticas, son productos de policondensación conformados por compuestos con, al menos, un grupo amino también sustituido de manera parcial con restos orgánicos, y aldehído, con lo cual la proporción molar de aldehído : eventualmente el grupo amino sustituido de manera parcial con restos orgánicos, se encuentra en el rango de 0,3 a 1,0, preferentemente de 0,3 a 0,60, de manera particularmente preferente de 0,3 a 0,45, y se prefiere muy particularmente de 0,30 a 0,40.

15 Otras resinas de formaldehído apropiadas de esta clase, particularmente resinas aminoplásticas, son los productos de policondensación conformados por compuestos con, al menos, un grupo amino -NH₂ y formaldehído, con lo cual la proporción molar de formaldehído : el grupo -NH₂ se encuentra en el rango de 0,3 a 1,0, preferentemente de 0,3 a 0,60, de manera particularmente preferente de 0,3 a 0,45, se prefiere muy particularmente de 0,30 a 0,40.

20 Otras resinas de formaldehído apropiadas de esta clase, particularmente resinas aminoplásticas, son las resinas de urea formaldehído (resinas UF), resinas de melamina formaldehído (resinas MF), o resinas de urea formaldehído que contienen melamina (resinas MUF), con lo cual la proporción molar de formaldehído : el grupo -NH₂ se encuentra en el rango de 0,3 a 1,0, preferentemente de 0,3 a 0,60, de manera particularmente preferente de 0,3 a 0,45, se prefiere muy particularmente de 0,30 a 0,40.

Otras resinas de formaldehído apropiadas de esta clase, particularmente resinas aminoplásticas, son las resinas de urea formaldehído (resinas UF), con lo cual la proporción molar de formaldehído : el grupo -NH₂ se encuentra en el rango de 0,3 a 1,0, preferentemente de 0,3 a 0,60, de manera particularmente preferente de 0,3 a 0,45, se prefiere muy particularmente de 0,30 a 0,40.

25 Las resinas de formaldehído convencionales mencionadas anteriormente y pobres en formaldehído, particularmente las resinas aminoplásticas, se utilizan convencionalmente en forma líquida, generalmente suspendidas en un agente de suspensión líquido, preferentemente en una suspensión acuosa, sin embargo, también se pueden utilizar como sustancia sólida.

30 El contenido de sólidos de las suspensiones de resina de formaldehído, preferentemente una suspensión acuosa, se encuentra convencionalmente entre 25 y 90 % en peso, preferentemente entre 50 y 70 % en peso.

35 El contenido de sólidos de una resina aminoplástica como sustituto de resinas de formaldehído en una suspensión acuosa, se puede determinar, por ejemplo, de acuerdo con Gunter Zeppenfeld, Dirk Grunwald, "Sustancias adhesivas en la industria de la madera y de muebles", 2^o edición, editorial DRWVerlag, página 268. Para determinar el contenido de sólidos de las colas aminoplásticas, se pesa con exactitud 1 g de cola aminoplástica en un platillo, se distribuye finamente en la base, y durante dos horas se seca a 120 °C en un armario de secado. Después de la igualación de la temperatura a la temperatura ambiente en un desecador, se pesan los residuos y se calcula como una fracción porcentual de la pesada.

40 Las resinas aminoplásticas se fabrican de acuerdo con métodos conocidos (observar la literatura de Ullmann indicada anteriormente "aminoplásticos" y "resinas amínicas", así como la literatura anteriormente mencionada de Dunky y otros) mediante la conversión de compuestos que contienen grupos carbamida, preferentemente urea y/o melamina, con los aldehídos, preferentemente formaldehído, en las fracciones molares deseadas de grupo carbamida : aldehído, preferentemente en agua como disolventes.

45 La preparación de las proporciones molares deseadas de aldehído, preferentemente formaldehído : el grupo amino sustituido eventualmente de manera parcial con restos orgánicos, se puede realizar también mediante la adición de monómeros que contienen grupos -NH₂, en resinas aminoplásticas ricas en formaldehído, preferentemente de uso comercial. Los monómeros que contienen grupos -NH₂ son preferentemente urea, melamina, de manera particularmente preferente urea.

Otro componente de la sustancia aglutinante (a) es un isocianato orgánico con, al menos, dos grupos de isocianatos (a2).

50 Como isocianatos orgánicos muy apropiados se pueden utilizar todos los isocianatos orgánicos conocidos por el experto en el arte, preferentemente para la fabricación de materiales a base de madera o de poliuretanos. Esta clase de isocianatos orgánicos así como su preparación y aplicación, se describen, por ejemplo, en Becker/Braun, "Manual

de materiales plásticos", 3ª edición revisada, tomo 7 "Poliuretanos", Hanser 1993, páginas 17 a 21, páginas 76 a 88 y páginas 665 a 671.

Los isocianatos orgánicos preferidos son los isocianatos oligoméricos con 2 a 10, preferentemente 2 a 8 unidades monoméricas, y en promedio, al menos, un grupo de isocianatos por unidad monomérica.

5 Un isocianato orgánico particularmente preferido, es el isocianato orgánico oligomérico PMDI ("metilendifenilendiisocianato polimérico") que se obtiene mediante la condensación de formaldehído con anilina, y la fosgeneación de los isómeros y oligómeros generados en la condensación (observar, por ejemplo, Becker/Braun, "Manual de materiales plásticos", 3ª edición revisada, tomo 7 "Poliuretanos", Hanser 1993, página 18 último párrafo hasta la página 19, segundo párrafo y página 76, quinto párrafo).

10 En el sentido de la presente invención, los productos PMDI apropiados son los productos de la serie de tipos LUPRANAT® de la empresa BASF SE, particularmente LUPRANAT® M 20 FB de BASF SE.

Se pueden utilizar también mezclas de los isocianatos orgánicos descritos, en donde la proporción de la mezcla no resulta crítica de acuerdo con el grado de conocimientos actual.

15 La sustancia aglutinante (a) puede contener los componentes (a1) y (a2) en todas las proporciones de mezclas posibles, o también individualmente.

En una forma de ejecución preferida, la sustancia aglutinante (a) contiene sólo el componente (a1), preferentemente una resina aminoplástica, de manera particularmente preferente una resina UF y/o una resina MUF y/o una resina MF.

20 En otra forma de ejecución preferida, la sustancia aglutinante (a) contiene sólo el componente (a2), preferentemente PMDI.

En otra forma de ejecución preferida, la sustancia aglutinante (a) contiene el componente (a1), preferentemente un aminoplástico, de manera particularmente preferente una resina UF y/o una resina MF y/o una resina MUF, en el rango de 70 a 99,9 % en peso, y el componente (a2), preferentemente PMDI en el rango de 0,1 a 30 % en peso, respectivamente en relación con la suma (a1) y (a2) de las sustancias puras sin diluir.

25 En una forma de ejecución que se prefiere muy particularmente, la sustancia aglutinante (a) contiene una resina UF en el rango de 70 a 99,9 % en peso, y PMDI en el rango de 0,1 a 30 % en peso, respectivamente en relación con la suma (a1) y (a2) de las sustancias puras sin diluir.

30 Las sustancias aglutinantes (a1) y (a2) se pueden aplicar previamente mezcladas, sin embargo, las sustancias aglutinantes (a1) y (a2), generalmente en primer lugar sin mezclar, también se pueden poner en contacto con las partículas que contienen lignocelulosa, de manera convencional en etapas separadas.

La cantidad total de sustancia aglutinante (a1), preferentemente de resina UF, como una sustancia pura sin diluir, en relación con la materia seca de las partículas que contienen lignocelulosa, preferentemente partículas de madera, se encuentra en el rango de 3 a 50 % en peso, preferentemente de 5 a 15 % en peso, de manera particularmente preferente de 6 a 12 % en peso.

35 La cantidad total de sustancia aglutinante (a2), preferentemente de PMDI, como una sustancia pura sin diluir, en relación con la materia seca de las partículas que contienen lignocelulosa, preferentemente partículas de madera, se encuentra en el rango de 0,5 a 30 % en peso, preferentemente de 1 a 10 % en peso, de manera particularmente preferente de 2 a 6 % en peso.

40 Para el caso en que la sustancia aglutinante (a) esté compuesta por (a1) y (a2), la cantidad total de sustancia aglutinante (a), como una sustancia pura sin diluir, en relación con la materia seca de las partículas que contienen lignocelulosa, preferentemente partículas de madera, se encuentra en el rango de 0,5 a 30 % en peso, preferentemente de 1 a 15 % en peso, de manera particularmente preferente de 2 a 12 % en peso.

La sustancia aglutinante (b) contiene:

Un componente acuoso (I) que contiene

45 (i) un polímero A compuesto por los siguientes monómeros:

a) 70 a 100 % en peso de, al menos, un ácido monocarboxílico y/o dicarboxílico etilénicamente insaturado (monómero/s A1), y

b) 0 a 30 % en peso de, al menos, otro monómero etilénicamente insaturado, que se diferencia del monómero A1 (monómero/s A2),

5 y eventualmente

(ii) un agente reticulador de bajo peso molecular con, al menos, dos grupos funcionales que se seleccionan del grupo hidroxí, ácido carboxílico y sus derivados, amina primaria, secundaria y terciaria, epoxi, aldehído,

y eventualmente un componente (II) como una dispersión acuosa, que contiene uno o una pluralidad de polímeros M, compuesto por los siguientes monómeros:

10 a) 0 a 50 % en peso de, al menos, un monómero etilénicamente insaturado que contiene, al menos, un grupo epoxi y/o, al menos, un grupo hidroxialquilo (monómero/s M1), y

b) 50 a 100 % en peso de, al menos, otro monómero etilénicamente insaturado, que se diferencia del monómero M1 (monómero/s M2),

así como eventualmente aditivos convencionales como el componente (III).

15 El polímero A está compuesto por los siguientes monómeros:

a) 70 a 100 % en peso de, al menos, un ácido monocarboxílico y/o dicarboxílico etilénicamente insaturado (monómero/s A1), y

b) 0 a 30 % en peso de, al menos, otro monómero etilénicamente insaturado, que se diferencia del monómero A1 (monómero/s A2).

20 La preparación de polímeros A resulta corriente para el experto en el arte, y se realiza particularmente mediante la polimerización de

Como monómeros A1 se consideran particularmente ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados α,β que presentan de 3 a 6 átomos C, sus anhídridos posibles, así como sus sales hidrosolubles, particularmente 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 de ácido maleico, así como las sales de sodio y potasio de los ácidos anteriormente mencionados. Se prefieren particularmente el ácido acrílico, el ácido metacrílico y/o el anhídrido de ácido maleico, en donde se prefieren particularmente el ácido acrílico y las combinaciones dobles compuestas por ácido acrílico y anhídrido de ácido maleico, o ácido acrílico y ácido maleico.

25

30 Como monómeros A2 se consideran los compuestos etilénicamente insaturados que se pueden copolimerizar de manera radical con los monómeros A1 de una manera simple, como por ejemplo, etileno; monómeros vinilaromáticos como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno, o viniltolueno, haluros de vinilo, como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno; éster de alcohol vinílico, y ácidos monocarboxílicos que presentan 1 a 18 átomos C, como vinilacetato, vinilpropionato, n-butarato de vinilo, laurato de vinilo y estereato de vinilo; éster de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados α,β que presentan preferentemente de 3 a 6 átomos C, particularmente como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcanoles que presentan en general 1 a 12, preferentemente 1 a 8, y particularmente 1 a 4 átomos C, como particularmente éster de ácido acrílico y de metacrilato de metilo, de etilo, de n-butilo, de isobutilo, de pentilo, de hexilo, heptílico, de octilo, nonílico, decílico y de 2-etilhexilo, dimetilester de ácido fumárico y de ácido maleico o di-n-butilester de dichos ácidos; nitrilos, ácidos carboxílicos monoéticamente insaturados α,β , como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dinitrilo de ácido fumárico, dinitrilo de ácido maleico, así como dienos conjugados C_{4-8} , como 1,3-butadieno (butadieno) e isopreno. Los monómeros mencionados conforman generalmente los monómeros principales que, en relación con la cantidad total de monómeros A2, conforman una fracción ≥ 50 % en peso, preferentemente ≥ 80 % en peso, y de manera particularmente preferente ≥ 90 % en peso, de los monómeros A2

35

40

45 unidos o incluso la cantidad total. Por regla general, dichos monómeros en agua, en el caso de condiciones normales (20 °C, 1 atm (absoluto)), presentan sólo una solubilidad reducida moderada.

Otros monómeros A2 que, sin embargo, bajo las condiciones anteriormente mencionadas, presentan una hidrosolubilidad incrementada, son aquellos que contienen ya sea, al menos, un grupo de ácido sulfónico y/o su anión correspondiente o bien, al menos, un grupo amino, amido, ureido, o N-heterocíclico, y/o sus derivados de

5 amonio protonizados en nitrógeno o alquilizados. A modo de ejemplo, se mencionan la acrilamida y la metacrilamida; además, ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, ácido estirenosulfónico, y sus sales hidrosolubles, así como N-vinilpirrolidona; 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina; 2-vinilimidazol; 2-(N,N-dimetil amino)etil acrilato, 2-(N,N-dimetil amino)etil metacrilato; 2-(N,N-dietil amino)etil acrilato; 2-(N,N-dietil amino) etil metacrilato, 2-(N-tert-butil amino)etil metacrilato, N-(3-N',N'-dimetil amino propil) metacrilamida y 2-(1-imidazolina- 2-onil)etil metacrilato.

Convencionalmente, los monómeros A2 hidrosolubles anteriormente mencionados, sólo como monómeros que modifican, contienen cantidades ≤ 10 % en peso, preferentemente ≤ 5 % en peso, y de manera particularmente preferente ≤ 3 % en peso, en relación con la cantidad total de monómeros A2.

10 Otros monómeros A2 que usualmente incrementan la solidez interna de las películas formadas en una matriz polimérica, presentan por lo general, al menos, un grupo epoxi, hidroxí, N-metilol o carbonilo, o al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados. Ejemplos de ello son dos monómeros que presentan restos de vinilo, dos monómeros que presentan restos de vinilideno, así como dos monómeros que presentan restos de alquenilo. Particularmente ventajosos resultan los di ésteres de alcoholes bivalentes con ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados α,β , entre los que se consideran preferentes los ácidos acrílicos y metacrílicos.

15 Ejemplos de enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados de esa clase que presentan monómeros son los diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, como el diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2 - propilenglicol, diacrilato de 1,3- propilenglicol, diacrilato de 1,3- butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, así como benceno divinílico, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de aliilo, acrilato de aliilo, maleato de dialiilo, fumarato de dialiilo, bisacrilamida de metileno, acrilato de ciclopentadieno, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. En este aspecto, se consideran de gran importancia también los ésteres alquílicos hidroxí C₁-C₈ del ácido acrílico y del ácido metacrílico como n-hidroxietilo, n-hidroxipropilo o acrilato y metacrilato de hidroxibutilo, así como compuestos tales como acrilamida de diacetona y acrilato o metacrilato de etilo acetoxi acetilo.

25

Frecuentemente, los monómeros A2 mencionados anteriormente que son reticulantes, se pueden utilizar en cantidades ≤ 10 % en peso, sin embargo, preferentemente en cantidades ≤ 5 % en peso, respectivamente en relación con la cantidad total de monómeros A2. Sin embargo, en particular preferentemente no se utiliza ningún monómero A2 reticulante de esta clase para la preparación del polímero.

30 Conforme a la presente invención, de manera ventajosa, la fracción polimerizada de monómeros A2 en el polímero A, es ≤ 10 % en peso, ó ≤ 5 % en peso.

En particular, de manera ventajosa, el polímero A no contiene ningún monómero A2 polimerizado.

Los polímeros preferidos A se pueden obtener mediante una polimerización en solución iniciada de manera radical, sólo de monómeros A1, ácido acrílico de manera particularmente preferente de 65 a 100 % en peso, de manera muy preferente de 70 a 90 % en peso, con ácido maleico o anhídrido de ácido maleico de manera particularmente preferente de 0 a 35 % en peso, de manera muy preferente de 10 a 30 % en peso.

35

De manera ventajosa, el polímero A presenta un peso molecular medio Mw en el rango de 1000 g/mol a 500000 g/mol, preferentemente de 10000 g/mol a 300000 g/mol, de manera particularmente preferente de 30000 g/mol a 120000 g/mol.

40 El ajuste del peso molecular medio Mw en la preparación del polímero A, resulta corriente para el experto en el arte, y se realiza de manera ventajosa mediante una polimerización en solución acuosa iniciada de manera radical, ante la presencia de compuestos que confieren cadenas radicales, los denominados reguladores de cadenas radicales. También la determinación del peso molecular medio Mw, resulta corriente para el experto en el arte, y se realiza, por ejemplo, mediante cromatografía por permeación del gel.

45 Los productos comerciales que resultan apropiados para los polímeros A son, por ejemplo, los productos Sokalan® de la empresa BASF SE, que se realizan, por ejemplo, a base de ácido acrílico y/o ácido maleico.

Eventualmente, el componente (I) contiene un agente reticulador de bajo peso molecular (ii) con, al menos, dos grupos funcionales que se seleccionan del grupo hidroxí, ácido carboxílico y sus derivados, amina primaria, secundaria y terciaria, epoxi, aldehído.

50 Los agentes reticuladores de esta clase que resultan apropiados, son aquellos que presentan un peso molecular en el rango de 30 a 500 g/mol. A modo de ejemplo, se mencionan: Alcanolamina, como trietanolamina; ácidos carboxílicos, como ácido cítrico, ácido tartárico, ácido tetracarboxílico butano; alcoholes, como glucosa, glicerina, glicol; epoxi, como bisfenol A o bisfenol F.

El polímero M está compuesto por los siguientes monómeros:

a) 0 a 50 % en peso de, al menos, un monómero etilénicamente insaturado que contiene, al menos, un grupo epoxi y/o, al menos, un grupo hidroxialquilo (monómero/s M1), y

5 b) 50 a 100 % en peso de, al menos, otro monómero etilénicamente insaturado, que se diferencia del monómero M1 (monómero/s M2).

El polímero M se puede obtener mediante una polimerización en emulsión iniciada de manera radical, en un medio acuoso de los monómeros correspondientes M1 y/o M2. El polímero M puede presentar una fase o una pluralidad de fases, y puede presentar una estructura de núcleo/cáscara.

10 La ejecución de polimerizaciones en emulsión iniciadas de manera radical, de monómeros etilénicamente insaturados, en un medio acuoso, se ha descrito anteriormente en repetidas oportunidades y, por lo tanto, resulta lo suficientemente conocida para el experto en el arte (observar, por ejemplo: "Polimerización en emulsión" en la enciclopedia de Ciencia e Ingeniería de Polímeros, vol. 8, páginas 659 y pág. sig. (1987); D.C. Blackley, en Látex de altos polímeros, vol. 1, páginas 35 y pág. sig. (1966); H. Warson, La aplicación de emulsiones de resina sintética, capítulo 5, páginas 246 y pág. sig. (1972); D. Diederich, Química de nuestros tiempos 24, páginas 135 a 142 (1990); Polimerización en emulsión, editorial Interscience Publishers, Nueva York (1965); DE-A 40 03 422 y Dispersiones de altos polímeros sintéticos, F. Holscher, editorial Springer-Verlag, Berlín (1969)).

15 Las reacciones de la polimerización en emulsión en fase acuosa, iniciadas de manera radical, se realizan convencionalmente de manera tal que los monómeros etilénicamente insaturados se dispersen utilizando agentes de dispersión, en un medio acuoso en forma de gotículas de monómeros, y se polimerizan mediante un iniciador radical de polimerización.

20 Como monómeros M1 se consideran principalmente el glicidil acrilato y/o glicidil metacrilato, así como hidroxi-alquilo acrilatos y metacrilatos con grupos hidroxialquilo C2 a C10, particularmente grupos hidroxialquilo C2 a C4, y preferentemente grupos hidroxialquilo C2 y C3, por ejemplo, 2-hidroxi-etil acrilato, 2-hidroxi-etil metacrilato, 3-hidroxi-propil acrilato, 3-hidroxi-propil metacrilato, 4-hidroxi-butil acrilato y/o 4-hidroxi-butil metacrilato. De manera particularmente ventajosa, se utilizan uno o una pluralidad, preferentemente uno o dos de los siguientes monómeros M1: 2-hidroxi-etil acrilato, 2-hidroxi-etil metacrilato, glicidil acrilato y/o glicidil metacrilato.

25 Conforme a la presente invención, en el recipiente de polimerización se puede colocar eventualmente una cantidad parcial o la cantidad total de monómeros M1. Sin embargo, durante la reacción de la polimerización también se puede adicionar de manera dosificada la cantidad total de monómeros M1 o la cantidad restante que resta eventualmente. La cantidad total o la cantidad restante que resta eventualmente de monómeros M1, se puede dosificar en el recipiente de polimerización de manera discontinua en una o una pluralidad de porciones, o de manera continua con caudales que permanecen estables o que varían. En particular, de manera ventajosa, la dosificación de monómeros M1 se realiza durante la reacción de la polimerización, de manera continua con caudales que permanecen estables, particularmente como componente de una emulsión acuosa de monómeros.

30 Como monómeros M2 se consideran particularmente los compuestos etilénicamente insaturados que se pueden copolimerizar de manera radical con los monómeros M1 de una manera simple, como por ejemplo, etileno; monómeros vinilaromáticos como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno, o viniltolueno, haluros de vinilo, como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno; éster de alcohol vinílico, y ácidos monocarboxílicos que presentan 1 a 18 átomos C, como vinilacetato, vinilpropionato, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estereato de vinilo; éster de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados α,β que presentan preferentemente de 3 a 6 átomos C, particularmente como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcanoles que presentan en general 1 a 12, preferentemente 1 a 8, y particularmente 1 a 4 átomos C, como particularmente éster de ácido acrílico y de metacrilato de metilo, de etilo, de n-butilo, de isobutilo, de pentilo, de hexilo, heptílico, de octilo, nonílico, decílico y de 2-etilhexilo, dimetilester de ácido fumárico y de ácido maleico o di-n-butilester de dichos ácidos; nitrilos, ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados α,β , como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dinitrilo de ácido fumárico, dinitrilo de ácido maleico, así como dienos conjugados C₄₋₈, como 1,3-butadieno (butadieno) e isopreno. Los monómeros mencionados conforman generalmente los monómeros principales que, en relación con la cantidad total de monómeros M2, conforman una fracción ≥ 50 % en peso, preferentemente ≥ 80 % en peso, y particularmente ≥ 90 % en peso, de los monómeros M2 unidos. Por regla general, dichos monómeros en agua, en el caso de condiciones normales (20 °C, 1 atm (absoluto)), presentan sólo una solubilidad reducida moderada.

35 Los monómeros M2 que bajo las condiciones anteriormente mencionadas, presentan una hidrosolubilidad incrementada, son aquellos que contienen ya sea, al menos, un grupo ácido y/o su anión correspondiente o bien, al menos, un grupo amino, amido, ureido, o N-heterocíclico, y/o sus derivados de amonio protonizados en nitrógeno o alquilizados. A modo de ejemplo, se mencionan ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos monoetilénicamente

insaturados α,β que presentan de 3 a 6 átomos C, y sus amidas, como por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, acrilamida y metacrilamida; además, ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, ácido estirenosulfónico, y sus sales hidrosolubles, así como N-vinilpirrolidona, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol; 2-(N,N-dimetil amino)etil acrilato, 2-(N,N-dimetil amino)etil metacrilato, 2-(N,N-dietil amino)etil acrilato, 2-(N,N-dietil amino) etil metacrilato, 2-(N-tert-butil amino)etil metacrilato, N-(3-N',N'-dimetil amino propil) metacrilamida, 2-(1-imidazolina- 2-onil)etil metacrilato y ureidometacrilato. En el caso normal, los monómeros M2 hidrosolubles anteriormente mencionados, sólo como monómeros que modifican, contienen cantidades $\leq 10\%$ en peso, preferentemente $\leq 5\%$ en peso, y de manera particularmente preferente $\leq 3\%$ en peso, en relación con la cantidad total de monómeros M2.

Los monómeros M2 que usualmente incrementan la solidez interna de las películas formadas en una matriz polimérica, presentan por lo general, al menos, un grupo N-metilol o carbonilo o, al menos, dos enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados. Ejemplos de ello son dos monómeros que presentan restos de vinilo, dos monómeros que presentan restos de vinilideno, así como dos monómeros que presentan restos de alqueno. Particularmente ventajosos resultan los di ésteres de alcoholes bivalentes con ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados α,β , entre los que se consideran preferentes los ácidos acrílicos y metacrílicos. Ejemplos de enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados de esa clase que presenten monómeros son los diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, como el diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2 - propilenglicol, diacrilato de 1,3- propilenglicol, diacrilato de 1,3- butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, así como benceno divinílico, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, bisacrilamida de metileno, acrilato de ciclopentadieno, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. En dicho contexto, también se consideran de gran importancia los compuestos tales como acrilamida de diacetona y acrilato o metacrilato de etilo acetoxi acetilo. Frecuentemente, los monómeros M2 mencionados anteriormente que son reticulantes, se pueden utilizar en cantidades $\leq 10\%$ en peso, preferentemente en cantidades $\leq 5\%$ en peso, y de manera particularmente preferente en cantidades $\leq 3\%$ en peso, respectivamente en relación con la cantidad total de monómeros M2. Sin embargo, generalmente no se utiliza ninguna de estas clases de monómeros M2 reticulantes.

Conforme a la presente invención, en el recipiente de polimerización se puede colocar eventualmente una cantidad parcial o la cantidad total de monómeros M2. Sin embargo, durante la reacción de la polimerización también se puede adicionar de manera dosificada la cantidad total de monómeros M2 o la cantidad restante que resta eventualmente. La cantidad total o la cantidad restante que resta eventualmente de monómeros M2, se puede dosificar en el recipiente de polimerización de manera discontinua en una o una pluralidad de porciones, o de manera continua con caudales que permanecen estables o que varían. En particular, de manera ventajosa, la dosificación de monómeros M2 se realiza durante la reacción de la polimerización, de manera continua con caudales que permanecen estables, particularmente como componente de una emulsión acuosa de monómeros.

Para la preparación de la dispersión acuosa del componente (II) se utilizan frecuentemente agentes auxiliares de dispersión, que distribuyen de manera dispersada en la fase acuosa, tanto las gotículas de monómeros como también las partículas de polímeros obtenidas mediante la polimerización iniciada de manera radical, y de esta manera se garantiza la estabilidad de la composición acuosa de polímeros generada. Como agentes de dispersión de esta clase, se consideran tanto los coloides protectores utilizados convencionalmente para realizar las polimerizaciones acuosas radicales en emulsión, así como emulsionantes.

Los coloides protectores apropiados son, por ejemplo, alcoholes polivinílicos, derivados de celulosa o copolímeros que contienen vinilpirrolidona. Una descripción completa de otros coloides protectores apropiados, se encuentra en la publicación de Houben-Weyl, "Métodos de la química orgánica", tomo XIV/1, Materiales macromoleculares, páginas 411 a 420, editorial Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961.

Naturalmente, también se pueden utilizar mezclas de emulsionantes y/o de coloides protectores. Generalmente, como agentes auxiliares de dispersión se utilizan exclusivamente emulsionantes cuyo peso molecular relativo se encuentra convencionalmente por debajo de 1000, en comparación con los coloides protectores. Su naturaleza puede ser tanto aniónica, catiónica o no iónica. Naturalmente, en el caso de utilizar mezclas de sustancias tensoactivas, cada componente individual debe ser compatible con los demás, hecho que se puede comprobar en caso de dudas mediante pocos ensayos previos. En general, los emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con los emulsionantes no iónicos. Lo mismo vale para el caso de los emulsionantes catiónicos, mientras que los emulsionantes aniónicos y catiónicos generalmente no resultan compatibles entre sí.

Los emulsionantes usuales son, por ejemplo, monoalquilfenol, dialquilfenol y trialquilfenol etoxilados (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₁₂), alcoholes grasos etoxilados (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo: C₈ a C₃₆), así como sales de metales alcalinos y sales de amonio de alquilsulfatos (resto alquilo: C₈ a C₁₂), de semiesteres de ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado de EO: 3 a 30, resto alquilo: C₁₂ a C₁₈), y alquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₁₂), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C₁₂ a C₁₈), y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C₉ a C₁₈). Otros emulsionantes apropiados se encuentran en la publicación de

Houben-Weyl, "Métodos de la química orgánica", tomo XIV/1, Materiales macromoleculares, páginas 192 a 208, editorial Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961.

Preferentemente, para el método conforme a la presente invención se utilizan emulsionantes no iónicos y/o aniónicos.

- 5 Generalmente, la cantidad de agente auxiliar de dispersión utilizado, particularmente emulsionantes, en relación con la cantidad total de la mezcla de monómeros M, asciende de 0,1 a 5 % en peso, preferentemente de 1 a 3 % en peso.

10 Conforme a la presente invención, en el recipiente de polimerización se puede colocar eventualmente una cantidad parcial o la cantidad total de agente auxiliar de dispersión. Sin embargo, durante la reacción de la polimerización también se puede adicionar de manera dosificada la cantidad total de agente auxiliar de dispersión o la cantidad restante que resta eventualmente. La cantidad total o la cantidad restante que resta eventualmente de agente auxiliar de dispersión, se puede dosificar en el recipiente de polimerización de manera discontinua en una o una pluralidad de porciones, o de manera continua con caudales que permanecen estables o que varían. En particular, de manera ventajosa, la dosificación del agente auxiliar de dispersión se realiza durante la reacción de la polimerización, de manera continua con caudales que permanecen estables, particularmente como componente de una emulsión acuosa de monómeros.

Los polímeros M preferidos contienen:

- a) 0,01 a 50 % en peso de, al menos, un monómero etilénicamente insaturado que contiene, al menos, un grupo epoxi y/o, al menos, un grupo hidroxialquilo (monómero/s M1), y
- 20 b) 50 a 99,99 % en peso de, al menos, otro monómero etilénicamente insaturado, que se diferencia del monómero M1 (monómero/s M2).

25 Los polímeros M de esta clase particularmente preferidos, se obtienen mediante una polimerización en solución iniciada de manera radical, de 10 a 30 % en peso, preferentemente 15 a 22 % en peso de estéres de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico con alcoholes C1-8, preferentemente metanol, n-butanol, 2-etilexanol, con 40 a 70 % en peso, preferentemente 55 a 65 % en peso de estireno, y de 5 a 50 % en peso, preferentemente 20 a 30 % en peso de 2-hidroxi-etil acrilato y/o 2-hidroxi-etil metacrilato y/o glicidil acrilato y/o glicidil metacrilato, en donde la suma de los componentes da como resultado el 100 % en peso.

30 Otros polímeros M preferidos no contienen monómeros M1, y se obtienen mediante una polimerización en solución iniciada de manera radical, de 80 a 99 % en peso, preferentemente 85 a 95 % en peso de estéres de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico con alcoholes de C1-8, preferentemente metanol, n-butanol, 2-etilexanol, con 0 a 5 % en peso, preferentemente 1 a 3 % en peso de ureidometacrilato, y de 0,5 a 5 % en peso, preferentemente 1 a 4 % en peso de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados α,β que presentan de 3 a 6 átomos C, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico, y/o amidas de dichos ácidos, en donde la suma de los componentes da como resultado el 100 % en peso.

35 Preferentemente, esta clase de polímeros presentan una estructura de núcleo/cáscara (distribución isotrópica de las fases, por ejemplo, en forma de cáscaras de cebolla) o una estructura Janus (distribución anisótropa de las fases).

Mediante la variación controlada de la clase y cantidad de monómeros M1 y M2, el experto en el arte puede preparar, conforme a la presente invención, composiciones acuosas de polímeros cuyos polímeros M presentan una temperatura de transición vítrea T_g o bien, un punto de fusión en el rango de -60 a 270 °C.

40 De manera ventajosa, la temperatura de transición vítrea T_g del polímero M, se encuentra en el rango de 10 °C a 120 °C, y preferentemente en el rango de 30 °C a 90 °C.

45 Con la temperatura de transición vítrea T_g , se hace referencia al valor límite de la temperatura de transición vítrea, el cual tiende a un peso molecular en incremento, de acuerdo con la publicación de G. Kanig (Revista de coloides & Revista de polímeros, tomo 190, pág. 1, ecuación 1). La temperatura de transición vítrea o bien, el punto de fusión, se determina de acuerdo con el método DSC (calorimetría diferencial de barrido, 20 K/min, medición media, DIN 53765).

50 Los valores T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros, se conocen y se indican, por ejemplo, en la enciclopedia de Ullmann de Química industrial, tomo 5, vol. A21, página 169, VCH, Weinheim, 1992; otras fuentes para las temperaturas de transición vítrea de homopolímeros son, por ejemplo, J. Brandrup, E. H. Immergut, Libro de bolsillo de polímeros, 1º Ed., J. Wiley, Nueva York, 1966; 2º Ed. J. Wiley, Nueva York, 1975 y 3º Ed. J. Wiley, Nueva York, 1989.

Los componentes (I) y (II) conforme a la presente invención, presentan convencionalmente contenidos sólidos de polímeros (cantidad total de polímeros A o cantidad total de polímeros M) ≥ 10 y ≤ 70 % en peso, frecuentemente ≥ 20 y ≤ 65 % en peso, y muy frecuentemente ≥ 40 y ≤ 60 % en peso, en relación con el respectivo componente acuoso (I) ó (II).

- 5 El diámetro de partícula de número medio (cumulante promedio z) del polímero M, determinado mediante la difusión casi elástica de la luz (norma ISO 13321), en el que el componente acuoso (II) se encuentra en general entre 10 y 2000 nm, frecuentemente entre 20 y 1000 nm, y muy frecuentemente entre 50 y 700 nm o bien, 80 a 400 nm.

10 La proporción en peso del polímero A : Polímero M se encuentra en el rango de 1 : 10 a 10 : 1, preferentemente en el rango de 3 : 1 a 1 : 3, de manera particularmente preferente en el rango de 3 : 2 a 2 : 3. Las indicaciones del peso hacen referencia respectivamente a las sustancias puras sin diluir o bien, a la sustancia sólida.

El valor del pH de la sustancia aglutinante (b) se encuentra en el rango de 0 a 4, preferentemente en el rango de 1,5 a 3. El valor del pH deseado de la sustancia aglutinante B se ajusta en general mediante la combinación de los componentes (I) y (II), y eventualmente del componente (III).

- 15 El valor del pH de la sustancia aglutinante (b) en el lugar de la acción, se puede ajustar de manera convencional en el valor deseado en el rango de 0 a 4, preferentemente en el rango de 1,5 a 3, mediante la adición de ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo, ácidos minerales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácidos sulfónicos orgánicos, ácidos carboxílicos, como ácido fórmico o ácido acético, o bases orgánicas o inorgánicas, por ejemplo, hidróxido de sodio (acuoso o en sustancia), óxido de calcio o carbonato de calcio (respectivamente acuoso o en sustancia) o amoníaco, acuoso o como sustancia.

- 20 En general, la sustancia aglutinante (b) mezclada y finalizada se puede utilizar con los rangos de valores del pH anteriormente mencionados. El valor del pH deseado, como se ha descrito anteriormente, se puede ajustar también, en tanto que los componentes individuales de la sustancia aglutinante (b) y los ácidos y bases descritos anteriormente, se pueden añadir por separado en el sustrato que contiene lignocelulosa. Mediante la selección de los valores del pH de los componentes de la sustancia aglutinante (b), y de los ácidos o las bases adicionadas, el experto en el arte puede combinar dichos componentes de manera tal que se ajuste el valor del pH deseado en el sustrato que contiene lignocelulosa.

- 30 Por el término aditivo como el componente (III) se entienden todos los aditivos conocidos por el experto en el arte, por ejemplo, cera, emulsión de parafina, aditivos piroretardantes, agentes tensioactivos, sales, aunque también ácidos inorgánicos u orgánicos y bases, por ejemplo, ácidos minerales como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácidos sulfónicos orgánicos, ácidos carboxílicos, como ácido fórmico o ácido acético, o bases orgánicas o inorgánicas, por ejemplo, hidróxido de sodio (acuoso o en sustancia), óxido de calcio o carbonato de calcio (respectivamente acuoso o en sustancia) o amoníaco, acuoso o como sustancia. Dichos aditivos se pueden añadir en una cantidad de 0 a 20 % en peso, preferentemente de 0 a 5 % en peso, particularmente de 0 a 1 % en peso, en relación con la masa seca de las partículas que contienen lignocelulosa, por ejemplo, madera completamente seca (deseccación completa).

- 35 Las partículas que contienen lignocelulosa, preferentemente partículas de madera, de manera particularmente preferente virutas o fibras de madera, se unen generalmente mediante la puesta en contacto con la sustancia aglutinante (a) o (b). Esta clase de métodos de encolado se conocen para la fabricación de materiales convencionales a base de madera, con resinas aminoplásticas convencionales, y se describen, por ejemplo, en el "Libro de bolsillo de la técnica para tableros de viruta" H.-J. Deppe, K. Ernst, 4^o edición, 2000, editorial DRW – Verlag Weinbrenner GmbH & Co., Leinfelden-Echterdingen, capítulo 3.3.

La sustancia aglutinante (a) o (b) se puede poner en contacto de diferentes maneras con las partículas que contienen lignocelulosa, preferentemente partículas de madera, de manera particularmente preferente virutas o fibras de madera, preferentemente mediante la pulverización de (a) o (b) sobre las partículas que contienen lignocelulosa.

- 45 Durante el encolado se utiliza convencionalmente la sustancia aglutinante (a) o (b) en aquellas cantidades que, en relación con la masa seca de las partículas que contienen lignocelulosa, por ejemplo, madera completamente seca (deseccación completa), se utilizan de 0,1 a 50 % en peso, preferentemente de 0,1 a 30 % en peso, de manera particularmente preferente de 0,5 a 15 % en peso, y particularmente de 3 a 10 % en peso, en relación con la sustancia aglutinante pura sin diluir.

- 50 Para el caso en que la sustancia aglutinante (a) contenga una resina de formaldehído como se ha descrito anteriormente, la sustancia aglutinante (b) contiene un captador de formaldehído.

Para ello, se consideran sustancias químicas que generalmente presentan un par de electrones libres, que reaccionan químicamente con el formaldehído, es decir, que enlazan químicamente el formaldehído, generalmente

de manera prácticamente irreversible. Esta clase de pares de electrones libres se encuentran, por ejemplo, en los siguientes grupos funcionales de compuestos orgánicos o inorgánicos: grupo amino primario, secundario y terciario, grupo hidroxilo, grupo sulfito, amidas, imidas.

5 Los captadores de formaldehído apropiados son, por ejemplo: amoníaco, urea, melamina, aminas C₁-C₁₀ orgánicas, polímeros que contienen, al menos, un grupo amino, como poliaminas, poliminas, poliureas, policarbamida, polilisinas, polivinilamina, polietilenimina.

10 La fracción del captador de formaldehído en la sustancia aglutinante (b) se encuentra en el rango de 0,1 a 10 % en peso, preferentemente de 0,5 a 7 % en peso, en relación con la masa seca de las partículas que contienen lignocelulosa, por ejemplo, madera completamente seca (deseccación completa), y los captadores de formaldehído puros sin diluir.

Los cuerpos moldeados de múltiples capas que contiene lignocelulosa, pueden adoptar una forma tridimensional regular o irregular. Como formas deseadas se consideran, a modo de ejemplo, las siguientes formas: todos los cuerpos moldeados de forma regular, como esferas, cilindros, cuadrados, placas; y todas las formas irregulares como cavidades, ornamentos.

15 Las formas deseadas que se prefieren son planas, de manera particularmente preferente, la forma de una placa.

Otros cuerpos moldeados preferidos de múltiples capas que contienen lignocelulosa, contienen más del 90 % en peso de partículas de madera, como partículas que contienen lignocelulosa.

Otros cuerpos moldeados preferidos de múltiples capas que contienen lignocelulosa, contienen más del 90 % en peso de fibras o virutas de madera, como partículas que contienen lignocelulosa.

20 El grosor medio del cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa, convencionalmente se encuentra en el rango de 300 Kg./m³ a 950 Kg./m³, preferentemente de 450 kg/m³ a 850 kg/m³.

25 Los cuerpos moldeados de múltiples capas que contienen lignocelulosa, conformes a la presente invención, presentan una capa intermedia o una pluralidad de capas intermedias A) que contienen partículas con lignocelulosa y una sustancia aglutinante (a), y una capa superficial o dos capas superficiales B) que contienen partículas con lignocelulosa y una sustancia aglutinante (b).

Una capa intermedia o las capas intermedias en el sentido de la presente invención, son todas aquellas capas que no son capas exteriores.

La capa exterior o las capas exteriores de los cuerpos moldeados de múltiples capas que contiene lignocelulosa, conformes a la presente invención, en este caso también se denominan capas superficiales.

30 Los cuerpos moldeados preferidos de múltiples capas que contiene lignocelulosa, conformes a la presente invención, son planos, preferentemente con forma de placa, y contienen partículas de madera, de manera particularmente preferente virutas o fibras de madera, como partículas que contienen lignocelulosa, y presentan tres capas: una capa intermedia A) y respectivamente sobre su lado superior y su lado inferior una capa superficial B).

35 Para la fabricación de los cuerpos moldeados de múltiples capas que contiene lignocelulosa, por ejemplo, de los cuerpos moldeados mencionados anteriormente de tres capas que contiene lignocelulosa, se utilizan preferentemente las siguientes sustancias aglutinantes para las respectivas capas:

En una forma de ejecución apropiada, la sustancia aglutinante (b) no contiene ningún agente reticulador de bajo peso molecular (ii), sin embargo, contiene un componente (II), como se describen a continuación a modo de ejemplo, la variante 1, variante 2 y variante 3.

40 Variante 1:

Para la capa intermedia A) o las capas intermedias A), la sustancia aglutinante (a) contiene sólo el componente (a1), preferentemente una resina aminoplástica, de manera particularmente preferente una resina UF y/o una resina MUF.

45 Para una capa superficial B) o ambas capas superficiales B), se utiliza la sustancia aglutinante (b), por ejemplo, la sustancia aglutinante (b) contiene una solución acuosa de un polímero A conforme a la presente invención, que se puede obtener mediante la polimerización en solución iniciada de manera radical, en agua con 70 % en peso de ácido acrílico, y 30 % en peso de anhídrido de ácido maleico. El componente (I) no contiene otros componentes reticulantes. El componente (II) de la sustancia aglutinante (b), es una dispersión acuosa de un polímero M conforme

a la presente invención, que se obtiene mediante la polimerización en emulsión iniciada de manera radical, en agua con 50 a 65 % en peso de estireno, y 5 a 15 % en peso de metilmetacrilato, 5 a 15 % en peso de n-butilacrilato, 10 a 30 % en peso de hidroxietilacrilato, y 2 a 20 % en peso de glicidil metacrilato, en donde la suma de los monómeros da como resultado 100 % en peso.

- 5 Además, la sustancia aglutinante (b) contiene un captador de formaldehído como se ha definido anteriormente, en las cantidades definidas.

Variante 2:

- 10 Para la capa intermedia A) o las capas intermedias A), la sustancia aglutinante (a) contiene el componente (a1), preferentemente un aminoplástico, de manera particularmente preferente una resina UF y/o una resina MUF, y el componente (a2), preferentemente PMDI en las cantidades definidas anteriormente para la combinación (a1) y (a2).

- 15 Para una capa superficial B) o ambas capas superficiales B), se utiliza la sustancia aglutinante (b), por ejemplo, la sustancia aglutinante (b) contiene una solución acuosa de un polímero A conforme a la presente invención, que se puede obtener mediante la polimerización en solución iniciada de manera radical, en agua con 70 % en peso de ácido acrílico, y 30 % en peso de anhídrido de ácido maleico. El componente (I) no contiene otros componentes reticulantes. El componente (II) de la sustancia aglutinante (b), es una dispersión acuosa de un polímero M conforme a la presente invención, que se obtiene mediante la polimerización en emulsión iniciada de manera radical, en agua con 50 a 65 % en peso de estireno, y 5 a 15 % en peso de metilmetacrilato, 5 a 15 % en peso de n-butilacrilato, 10 a 30 % en peso de hidroxietilacrilato, y 2 a 20 % en peso de glicidil metacrilato, en donde la suma de los monómeros da como resultado 100 % en peso.

- 20 Además, la sustancia aglutinante (b) contiene un captador de formaldehído como se ha definido anteriormente, en las cantidades definidas.

Variante 3:

Para la capa intermedia A) o las capas intermedias A), la sustancia aglutinante (a) contiene sólo el componente (a2), preferentemente PMDI.

- 25 Para una capa superficial B) o ambas capas superficiales B), se utiliza la sustancia aglutinante (b), por ejemplo, la sustancia aglutinante (b) contiene una solución acuosa de un polímero A conforme a la presente invención, que se puede obtener mediante la polimerización en solución iniciada de manera radical, en agua con 70 % en peso de ácido acrílico, y 30 % en peso de anhídrido de ácido maleico. El componente (I) no contiene otros componentes reticulantes. El componente (II) de la sustancia aglutinante (b), es una dispersión acuosa de un polímero M conforme a la presente invención, que se obtiene mediante la polimerización en emulsión iniciada de manera radical, en agua con 50 a 65 % en peso de estireno, y 5 a 15 % en peso de metilmetacrilato, 5 a 15 % en peso de n-butilacrilato, 10 a 30 % en peso de hidroxietilacrilato, y 2 a 20 % en peso de glicidil metacrilato, en donde la suma de los monómeros da como resultado 100 % en peso.

- 35 En otra forma de ejecución apropiada, la sustancia aglutinante (b) contiene un agente reticulador de bajo peso molecular (ii) y ningún componente (II), como se describe a continuación a modo de ejemplo en la variante 4 y en la variante 5.

Variante 4:

Para la capa intermedia A) o las capas intermedias A), la sustancia aglutinante (a) contiene sólo el componente (a1), preferentemente una resina aminoplástica, de manera particularmente preferente una resina UF y/o una resina MUF.

- 40 Para una capa superficial B) o ambas capas superficiales B), se utiliza la sustancia aglutinante (b), por ejemplo, la sustancia aglutinante (b) contiene una solución acuosa de un polímero A conforme a la presente invención, que se puede obtener mediante la polimerización en solución iniciada de manera radical, en agua con 70 % en peso de ácido acrílico, y 30 % en peso de anhídrido de ácido maleico. El componente (I) contiene adicionalmente un componente reticulante (ii), preferentemente con más de dos grupos funcionales por molécula reticulante, de manera particularmente preferente trietanolamina.

- 45 Además, la sustancia aglutinante (b) contiene un captador de formaldehído como se ha definido anteriormente, en las cantidades definidas.

Variante 5:

Para la capa intermedia A) o las capas intermedias A), la sustancia aglutinante (a) contiene sólo el componente (a2), preferentemente PMDI.

5 Para una capa superficial B) o ambas capas superficiales B), se utiliza la sustancia aglutinante (b), por ejemplo, la sustancia aglutinante (b) contiene una solución acuosa de un polímero A conforme a la presente invención, que se puede obtener mediante la polimerización en solución iniciada de manera radical, en agua con 70 % en peso de ácido acrílico, y 30 % en peso de anhídrido de ácido maleico. El componente (I) contiene adicionalmente un componente reticulante (ii), preferentemente con más de dos grupos funcionales por molécula reticulante, de manera particularmente preferente trietanolamina.

10 En otra forma de ejecución apropiada, la sustancia aglutinante (b) contiene un agente reticulador de bajo peso molecular (ii), así como un componente (II), como se describe a continuación a modo de ejemplo en la variante 6.

Variante 6:

Para la capa intermedia A) o las capas intermedias A), la sustancia aglutinante (a) contiene el componente (a1), preferentemente un aminoplástico, de manera particularmente preferente una resina UF y/o una resina MUF, y/o el componente (a2), preferentemente PMDI en las cantidades definidas anteriormente para la combinación (a1) y (a2).

15 Para una capa superficial B) o ambas capas superficiales B), se utiliza la sustancia aglutinante (b), por ejemplo, la sustancia aglutinante (b) contiene una solución acuosa de un polímero A conforme a la presente invención, que se puede obtener mediante la polimerización en solución iniciada de manera radical, en agua con 70 % en peso de ácido acrílico, y 30 % en peso de anhídrido de ácido maleico. El componente (I) contiene adicionalmente un componente reticulante (ii), preferentemente con más de dos grupos funcionales por molécula reticulante, de manera particularmente preferente trietanolamina. El componente (II) de la sustancia aglutinante (b), es una dispersión acuosa de un polímero M conforme a la presente invención, que se obtiene mediante la polimerización en emulsión iniciada de manera radical, en agua con 50 a 65 % en peso de estireno, y 5 a 15 % en peso de metilmetacrilato, 5 a 20 % en peso de n-butilacrilato, 10 a 30 % en peso de hidroxietil acrilato, y 2 a 20 % en peso de glicidil metacrilato, en donde la suma de los monómeros da como resultado 100 % en peso.

25 Además, la sustancia aglutinante (b) contiene un captador de formaldehído como se ha definido anteriormente, en las cantidades definidas.

30 El grosor de los cuerpos moldeados de múltiples capas que contienen lignocelulosa, conformes a la presente invención, preferentemente de los cuerpos moldeados en forma de placa, varía en relación con el área de aplicación, y generalmente se encuentra en el rango de 0,5 a 300 mm, preferentemente en el rango de 10 a 200 mm, particularmente de 12 a 100 mm.

Las proporciones del grosor de las capas de los cuerpos moldeados de múltiples capas que contienen lignocelulosa, conformes a la presente invención, preferentemente de los cuerpos moldeados en forma de placa, resultan variables. Convencionalmente, las capas exteriores A), también denominadas capas superficiales, se consideran más delgadas por sí mismas, o también en la suma, en comparación con la capa o las capas intermedias B).

35 La masa de una capa superficial individual se encuentra convencionalmente en el rango de 5 a 30 % en peso, preferentemente de 10 a 25 % en peso de la masa total del cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa, conforme a la presente invención.

40 En el cuerpo moldeado preferido de múltiples capas que contiene lignocelulosa, conforme a la presente invención, preferentemente el cuerpo moldeado en forma de placa, el grosor de las capas intermedias B) en relación con el grosor total del cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa, conforme a la presente invención, preferentemente del cuerpo moldeado en forma de placa, se encuentra en el rango de 20 % a 99 %, preferentemente de 50 % a 99 %, de manera particularmente preferente de 60% a 99 %.

45 La fabricación de los cuerpos moldeados de múltiples capas que contienen lignocelulosa, conforme a la presente invención, preferentemente aquellos en los que las partículas que contienen lignocelulosa son partículas de madera, de manera particularmente preferente virutas o fibras de madera, se realiza de la manera usual, como se describe en el "Libro de bolsillo de la técnica para tableros de viruta" H.-J. Deppe, K. Ernst, 4ª edición, 2000, editorial DRW – Verlag Weinbrenner GmbH & Co., Leinfelden-Echterdingen, capítulo 3.5.

50 Convencionalmente, en primer lugar se ponen en contacto las partículas que contienen lignocelulosa, para las capas intermedias A) y para las capas superficiales B), preferentemente en forma de fibras, virutas, chapas de madera o barras, como se ha descrito anteriormente, con la respectiva sustancia aglutinante (a) (para las capas intermedias A)) o (b) (para las capas superficiales B)), también se denomina "encolado".

Después, las partículas encoladas que contienen lignocelulosa, preferentemente madera, por ejemplo, en forma de fibras, virutas, chapas o barras de madera, se disponen en capas unas sobre otras de acuerdo con el orden deseado del cuerpo moldeado a fabricar de múltiples capas que contiene lignocelulosa, y de acuerdo con un método convencional, se prensan a una temperatura elevada obteniendo cuerpos moldeados de múltiples capas que contienen lignocelulosa, preferentemente aquellos en los que las partículas que contienen lignocelulosa son madera, por ejemplo, en forma de fibras, virutas, chapas o barras de madera.

Además, convencionalmente mediante el esparcimiento de las partículas encoladas de esta manera que contienen lignocelulosa, preferentemente madera, de manera particularmente preferente madera en forma de fibras o virutas, se genera sobre un apoyo una estera de fibras/virutas, y dicha estera se prensa convencionalmente a temperaturas de 80 °C a 250 °C, y con presiones de 5 a 50 bares, para obtener un cuerpo moldeado de múltiples capas que contienen lignocelulosa, conformes a la presente invención (observar, por ejemplo: el "Libro de bolsillo de la técnica para tableros de viruta" H.-J. Deppe, K. Ernst, 4ª edición, 2000, editorial DRW – Verlag Weinbrenner GmbH & Co., Leinfelden-Echterdingen, páginas 232 - 254. "Tableros de fibras de densidad media - MDF" H.-J. Deppe, K. Ernst, 1996, editorial DRW - Verlag Weinbrenner GmbH&Co., Leinfelden-Echterdingen, páginas 93 - 104).

Los tiempos de prensado requeridos para la fabricación de la placa, se indican convencionalmente en "segundos por mm de grosor de placa" o bien, s/mm (frecuentemente se denomina también factor de tiempo de prensado). Para el cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa, conforme a la presente invención, se requieren generalmente factores de tiempo de prensado como los que se conocen para las resinas de formaldehído rápidas: sobre una prensa de laboratorio Siempelkamp (dimensiones 520*520*mm²) se requieren generalmente para el cuerpo moldeado conforme a la presente invención, factores de tiempo de prensado de 8 a 10 s/mm, también para las placas que sólo se fabrican con sustancias aglutinantes que contienen aminoplásticos; los cuerpos moldeados fabricados con sustancias aglutinantes libres de formaldehído, por ejemplo, productos de la gama de productos Acrodur® de la empresa BASF SE, requieren de factores de tiempo de prensado de más de 25 s/mm.

Como cuerpos moldeados particularmente preferidos de múltiples capas que contienen lignocelulosa, conformes a la presente invención, se consideran todos aquellos que se fabrican con láminas de madera, por ejemplo, placas de chapa de madera o placas contrachapeadas, o cuerpos moldeados de múltiples capas que contienen lignocelulosa fabricados con virutas de madera, por ejemplo, placas de virutas o placas OSB, así como placas LDF, MDF y HDF.

De manera ventajosa, de acuerdo con el método conforme a la presente invención, se fabrican materiales a base de madera que contienen sustancias aglutinantes libres de formaldehído. Preferentemente se trata de placas OSB, placas de fibras de madera, y placas de virutas de madera, que presentan una pluralidad de capas.

Además, la presente invención hace referencia a la utilización de los cuerpos moldeados de múltiples capas que contienen lignocelulosa, conformes a la presente invención, preferentemente de cuerpos moldeados de múltiples capas que contienen madera, conformes a la presente invención, para la fabricación de muebles, de materiales de embalaje, en la construcción de casas, en trabajos exteriores en seco o en trabajos interiores, por ejemplo, como laminado, material aislante, elemento de pared o techo, o también en vehículos a motor.

Los cuerpos moldeados de múltiples capas que contienen lignocelulosa, conformes a la presente invención, en comparación con los cuerpos moldeados de múltiples capas que contienen lignocelulosa y que contienen resina de formaldehído en todas las capas, presentan una emisión considerablemente reducida de formaldehído o prácticamente ninguna emisión de formaldehído.

Las emisiones de formaldehído se han medido, por ejemplo, con los siguientes métodos de acuerdo con el método de ensayo para materiales a base de madera (Diario Oficial de la República Federal de Alemania 10/91, pág. 488/489). CEN prEN 717-1 ("desecador"); DIN EN 120 ("valor del perforador"); DIN 52368 (en correspondencia con CEN prEN 717-2; análisis de gas o valor en cámara en metros cúbicos).

Los cuerpos moldeados de múltiples capas que contienen lignocelulosa, conformes a la presente invención, presentan además una resistencia al levantamiento elevada para las capas superficiales, también en comparación con los cuerpos moldeados de múltiples capas que contienen lignocelulosa y que contienen resina de formaldehído en todas las capas, no conforme a la presente invención.

Ejemplos

1. Componentes (I) y (II)

El componente (I) es una solución acuosa usual en el comercio, de un polímero A conforme a la presente invención, que se puede obtener mediante la polimerización en solución iniciada de manera radical, en agua con 70 % en peso de ácido acrílico, y 30 % en peso de anhídrido de ácido maleico. El componente (I) no contiene ningún otro

componente reticulante, como alcanolaminas múltiples, por ejemplo, trietanolamina. El peso molecular medio Mw ha ascendido a 80.000 g/mol. El contenido de sólidos ha ascendido a 45 % en peso.

5 El componente (II) es una dispersión acuosa usual en el comercio, de un polímero M conforme a la presente invención, que se obtiene mediante la polimerización en emulsión iniciada de manera radical, en agua con 59 % en peso de estireno, y 12 % en peso de metilmetacrilato, 5 % en peso de n-butilacrilato, 16 % en peso de hidroxietilacrilato, y 8 % en peso de glicidil metacrilato. El tamaño de partículas ha ascendido en promedio a 140 nm. El valor del pH ha sido de 1,9. El contenido de sólidos ha ascendido a 46 % en peso.

2. Lista de las composiciones de sustancias aglutinantes utilizadas

10 BM1: Los componentes (I) y (II) descritos en el punto 1 en una mezcla de 1 : 1 (en relación con el respectivo contenido de sólidos).

BM2: 9 % de cola UF desecada completamente, en este caso KAURIT® KL 347 de la empresa BASF SE, más 4 % en peso de endurecedor de nitrato de amonio (en relación con el contenido de sólido de la cola).

BM3: 9 % de cola UF desecada completamente, en este caso KAURIT® KL 347 de la empresa BASF SE, más 1 % en peso de endurecedor de nitrato de amonio (en relación con el contenido de sólido de la cola).

15 BM4: El componente (I) descrito en el punto 1, sin embargo, con trietanolamina (30 partes sobre 100 partes (I)) como agente reticulador (ii).

BM5: Lupranat® M20 FB, una sustancia aglutinante a base de isocianato de la empresa BASF SE.

BM6: Una mezcla de 100 partes en peso de BM1, y 10 partes en peso de trietanolamina.

3. Métodos de medición y resultados de medición

20 La determinación de la emisión de formaldehído se ha realizado con los siguientes métodos de acuerdo con el método de ensayo para materiales a base de madera (Diario Oficial de la República Federal de Alemania 10/91, pág. 488/489):

CEN prEN 717-1 ("desecador"); DIN EN 120 ("valor del perforador"); DIN 52368 (en correspondencia con CEN prEN 717-2; análisis de gas o valor en cámara en metros cúbicos).

25 Los métodos para realizar la prueba de los cuerpos moldeados fabricados de esta manera, son:

30 resistencia al levantamiento (AF): EN311; resistencia a la flexión (BF) EN310; resistencia a la tracción transversal (QZ) EN319; densidad aparente EN323; porcentaje de humedad EN322; hinchazón en grosor (D24h) EN317, la información de las cantidades en los ejemplos se indica frecuentemente como "% desecado completamente": Dicha información hace referencia al porcentaje en peso siempre en la cantidad del sólido en la madera (desecación completa = secado absoluto, o en inglés O.D.). Además, la madera utilizada corresponde siempre al 100 % desecado completo. (Observar también Deppe y Ernst 2000, pág. 32).

Los resultados se encuentran agrupados en la tabla 2.

4. Fabricación y comprobación de los cuerpos moldeados de múltiples capas que contiene lignocelulosa

4.1 Fabricación

35 La cantidad de virutas de abeto rojo indicada en la tabla 1 (climatizada a 20 °C, 65 % de humedad atmosférica), se ha encolado con la cantidad correspondiente de sustancia aglutinante acuosa (observar la tabla 1, columna del contenido sólido de la sustancia aglutinante; se indican las cantidades de sólido de la sustancia aglutinante en relación con la madera completamente desecada) en el mezclador Lödige, y se ha medido la humedad. A continuación, se han dispersado las esteras para la capa intermedia y las capas superficiales, y se han prensado a 40 200 °C con un factor de tiempo de prensado de 10 s/mm de grosor de placa.

Los cuerpos moldeados fabricados en los ensayos, de múltiples capas que contienen lignocelulosa, se han comprobado en relación con sus propiedades indicadas en el punto 3, mediante los métodos allí indicados.

Los resultados de dichas pruebas se representan en la tabla 2.

ES 2 394 562 T3

Los ensayos y resultados muestran que los cuerpos moldeados de múltiples capas que contienen lignocelulosa conformes a la presente invención, según el método de medición, presentan una emisión de formaldehído reducida hasta 10 veces (método del valor en cámara en metros cúbicos; para aplicaciones en muebles más próximo al producto final) observar, por ejemplo, la serie A.

- 5 La serie A muestra la comparación directa de la placa de referencia convencional (capa superficial y capa intermedia con resina UF) con una placa conforme a la presente invención. Se pueden comparar las propiedades mecánicas; la resistencia al levantamiento de la placa 1 conforme a la presente invención (columna #) es, sin embargo, mayor que la de la placa de referencia. Las emisiones de formaldehído de la placa 1 conforme a la presente invención, son notablemente reducidas.
- 10 La serie B muestra la dependencia de la emisión de formaldehído con la clase de sustancia aglutinante en la capa superficial (placas 1, 4 y 5), así como la influencia de la cantidad de urea en la capa superficial (placas 1, 2 y 3).
- La urea en la capa superficial conduce claramente a una resistencia al levantamiento sorprendentemente mejor (adherencia de la capa superficial sobre la capa intermedia).
- 15 Ambos efectos, es decir, la reducción de formaldehído y el perfeccionamiento de la resistencia al levantamiento, que se han mostrado previamente en las series A y B, se confirman nuevamente en la serie C, ahora con los valores correspondientes en cámara en metros cúbicos (observar serie C, placas 1 a 3), en donde la comparación de la placa 4 en la serie B con la placa 4 en la serie C, también muestra que la urea conduce a una resistencia al levantamiento sorprendentemente mejor.
- 20 La serie D utiliza una sustancia aglutinante diferente para la capa intermedia, es decir, libre de formaldehído, como las series precedentes (observar preferentemente la variante 5). En la fabricación de la placa 1 no se ha requerido de un agente antiadherente entre la superficie de la capa superficial (superficie de la placa) y la chapa de prensado, que además evita la adherencia sobre la chapa de prensado, con sustancias aglutinantes que contienen isocianato.
- 25 La serie E muestra que no se puede fabricar una placa de virutas ante factores de tiempo de prensado reducidos, sólo con una sustancia aglutinante (b) libre de formaldehído, que en la presente invención se utiliza en la capa superficial. Justo con el doble de los factores de tiempo de prensado de esta magnitud (desde 25 s/mm), en comparación con los factores de tiempo de prensado conformes a la presente invención, se obtiene una placa estable.

Tabla 1: Parámetros de fabricación

Serie	#	Sustancia aglutinante	Capa	Encolado	Urea extra	Factor de tiempo de prensado	Grosor de capa	Densidad aparente	Masa madera	Contenido de sólido sustancia aglutinante	Humedad de viruta
				desecado completo	desecado completo	s/mm	mm	kg/m ³	g	g	desecado completo
A	Ref	BM3	DS	9,00%		10	6,4	650	1125	101	6,90%
		BM2	MS	9,00%			9,6		152	6,00%	
	1	BM1	DS	6,00%	5,00%		6,4		67	10,20%	
		BM2	MS	9,00%			9,6		152	6,70%	
B	Ref	BM3	DS	9,0%			6,4		101	6,9%	
		BM2	MS	9,0%			9,6		152	6,0%	
	1	BM1	DS	6,0%	5,0%		6,4		68	10,2%	
		BM2	MS	9,0%			9,6		152	6,0%	
	2	BM1	DS	6,0%	3,0%		6,4		68	7,3%	
		BM2	MS	9,0%			9,6		152	6,0%	
	3	BM1	DS	6,0%	1,0%		6,4		68	9,8%	
		BM2	MS	9,0%			9,6		152	6,0%	
	4	BM4	DS	6,0%	5,0%	6,4	68	7,7%			
		BM2	MS	9,0%		9,6	152	5,7%			
5	BM6	DS	6,0%	5,0%	6,4	68	7,7%				
	BM2	MS	9,0%		9,6	152	5,7%				
C	Ref	BM3	DS	9,0%		6,4	101	6,9%			
		BM2	MS	9,0%		9,6	152	6,0%			
	1	BM1	DS	6,0%		6,4	68	8,8%			
		BM2	MS	9,0%		9,6	152	7,1%			
	2	BM1	DS	6,0%	1,0%	6,4	68	9,0%			
		BM2	MS	9,0%		9,6	152	6,1%			

(continuación)

Serie	#	Sustancia aglutinante	Capa	Encolado	Urea extra	Factor de tiempo de prensado	Grosor de capa	Densidad aparente	Masa madera	Contenido de sólido sustancia aglutinante	Humedad de viruta		
				desecado completo	desecado completa	s/mm	mm	kg/m ³	g	g	desecado completa		
C	3	BM1	DS	6,0%	5,0%	10	6,4	650	1125	68	9,4%		
		BM2	MS	9,0%	9,6		1687		152	7,0%			
	4	BM4	DS	6,0%	6,4		1125		68	7,8%			
		BM2	MS	9,0%	9,6		1687		152	7,1%			
D	Ref	BM5	DS	3,2%		14	6,4	680	1125	36			
		BM5	MS	3,5%			1687		59				
	1	BM4	DS	6,0%			1125		68				
		BM5	MS	3,5%			1687		59				
	E	Ref	BM6	DS	6%				6,4		1125	68	
			BM6	MS	6%				9,6		1687	101	

Abreviaturas utilizadas:

DS: Capas superficiales; MS: Capa intermedia

#: Denominación / Número de placa

Tabla 2: Valores de medición

Serie	#	Capa superficial		Capa intermedia	Mecánica		Emisión de formaldehído		
		Sustancia aglutinante	Urea extra		Sustancia aglutinante	Resistencia a la tracción transversal	Resistencia al levantamiento	Perforador	Desecador
A			desechado completo		N/mm ²	N/mm ²	mg/l100g des. comp.	mg/l	ppm
	Ref	BM3	-	BM2	0,80	0,80	4,9	1,08	0,122
	1	BM1	5%	BM2	0,78	1,10	1,6	0,35	0,012
B	Ref	BM3	-	BM2	0,89	1,55	5,2	1,25	-
	1	BM1	5%	BM2	0,76	1,27	1,5	0,32	-
	2	BM1	3%	BM2	0,85	1,23	2,2	0,55	-
	3	BM1	1%	BM2	0,82	1,08	3,5	0,82	-
	4	BM4	5%	BM2	0,86	1,35	1,1	0,30	-
C	5	BM6	5%	BM2	0,93	1,50	1,0	0,28	-
			desechado completo		N/mm ²	N/mm ²	mg/l100g des. comp.	mg/l	ppm
	Ref	BM3	-	BM2	0,66	0,80	4,9	1,08	0,122
	1	BM1	-	BM2	0,52	0,56	4,9	1,15	0,165
	2	BM1	1%	BM2	0,83	0,72	3,6	0,79	0,101
	3	BM1	5%	BM2	0,78	1,06	1,6	0,35	0,012
D	4	BM4	-	BM2	0,36	0,38	4,8	1,05	0,150
	Ref	BM5	-	BM5	0,95	1,70	-	-	-
	1	BM4	-	BM5	0,75	1,60	-	-	-
E	Ref	BM6	-	BM6	*	*	*	*	*

*: Bajo las condiciones de prensado indicadas no se ha podido fabricar ninguna placa. Justo a partir de un factor de tiempo de prensado del doble, se han obtenido placas estables.

#: Denominación / Número de placa

REIVINDICACIONES

1. Cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa, compuesto por

A) una capa intermedia o una pluralidad de capas intermedias, que contienen partículas con lignocelulosa, que se pueden obtener utilizando una sustancia aglutinante (a), y

5 B) una capa superficial o una pluralidad de capas superficiales, que contienen partículas con lignocelulosa, que se pueden obtener utilizando una sustancia aglutinante (b),

en donde la sustancia aglutinante (a) se selecciona del grupo compuesto por (a1) resinas de formaldehído y (a2) un isocianato orgánico con, al menos, dos grupos de isocianatos;

caracterizado porque la sustancia aglutinante (b) contiene los siguientes componentes:

10 un componente acuoso (I) que contiene

(i) un polímero A compuesto por los siguientes monómeros:

a) 70 a 100 % en peso de, al menos, un ácido monocarboxílico y/o dicarboxílico etilénicamente insaturado (monómero/s A1), y

15 b) 0 a 30 % en peso de, al menos, otro monómero etilénicamente insaturado, que se diferencia del monómero A1 (monómero/s A2),

y eventualmente

(ii) un agente reticulador de bajo peso molecular con, al menos, dos grupos funcionales que se seleccionan del grupo hidroxilo, ácido carboxílico y sus derivados, amina primaria, secundaria y terciaria, epoxi, aldehído,

20 y eventualmente un componente (II) como una dispersión acuosa, que contiene uno o una pluralidad de polímeros M, compuesto por los siguientes monómeros:

a) 0 a 50 % en peso de, al menos, un monómero etilénicamente insaturado que contiene, al menos, un grupo epoxi y/o, al menos, un grupo hidroxialquilo (monómero/s M1), y

b) 50 a 100 % en peso de, al menos, otro monómero etilénicamente insaturado, que se diferencia del monómero M1 (monómero/s M2),

25 así como eventualmente aditivos convencionales como el componente (III)

y en donde la sustancia aglutinante (b) contiene captadores de formaldehído, para el caso en que la sustancia aglutinante (a) contenga una resina de formaldehído.

30 2. Cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la sustancia aglutinante (b) contiene un agente reticulador de bajo peso molecular (ii) y no contiene componentes (II).

3. Cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la sustancia aglutinante (b) no contiene ningún agente reticulador de bajo peso molecular (ii), sin embargo, contiene un componente (II).

35 4. Cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la sustancia aglutinante (b) contiene un agente reticulador de bajo peso molecular (ii), así como un componente (II).

5. Cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa de acuerdo con la reivindicación 1 a 4, **caracterizado porque** dicho cuerpo moldeado presenta 3 capas, con una capa intermedia A) y dos capas superficiales B).

40 6. Cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa de acuerdo con la reivindicación 1 a 5, **caracterizado porque** la sustancia aglutinante (a) es sólo una resina de formaldehído (a1).

7. Cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa de acuerdo con la reivindicación 1 a 6, **caracterizado porque** la sustancia aglutinante (a) es sólo un isocianato orgánico con, al menos, dos grupos de isocianatos (a1).
- 5 8. Cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa de acuerdo con la reivindicación 1 a 7, **caracterizado porque** la sustancia aglutinante (a) contiene el componente (a1), en el rango de 70 a 99,9 % en peso, y el componente (a2) en el rango de 0,1 a 30 % en peso, respectivamente en relación con la suma (a1) y (a2) de las sustancias puras sin diluir.
9. Cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa de acuerdo con la reivindicación 1 a 8, en forma de una placa.
- 10 10. Método para la fabricación de un cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa, como se define en las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** se ponen en contacto las partículas de lignocelulosa para la capa intermedia o las capas intermedias A) con la sustancia aglutinante (a), se ponen en contacto las partículas de lignocelulosa para la capa superficial o las capas superficiales B) con la sustancia aglutinante (b), se disponen en capas unas sobre otras de acuerdo con el orden deseado, y se prensan a una temperatura elevada.
- 15 11. Utilización de un cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa, como se define en las reivindicaciones 1 a 9, para la fabricación de objetos de toda clase y en el área de la construcción.
- 20 12. Utilización de un cuerpo moldeado de múltiples capas que contiene lignocelulosa de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizada porque** los objetos de toda clase son muebles, piezas de muebles, materiales de embalaje o vehículos a motor, y porque el área de construcción hace referencia a la construcción de casas y a la construcción de interiores.